



UNIVERSIDAD DE JAÉN

**FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA Y
ANALÍTICA**

TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO VIBRACIONAL DE LA MOLÉCULA
DE PIRIDINA Y DE SUS DERIVADOS
MONOÁCIDOS Y SUS SALES**

**PRESENTADA POR:
FRANCISCO PARTAL UREÑA**

**DIRIGIDA POR:
DR. D. MANUEL FERNÁNDEZ GÓMEZ
DR. D. JUAN JESÚS LÓPEZ GONZÁLEZ**

JAÉN, 5 DE DICIEMBRE DE 2001

ISBN 84-8439-163-9



ESTUDIO VIBRACIONAL DE LA MOLÉCULA DE PIRIDINA Y DE SUS DERIVADOS MONOÁCIDOS Y SUS SALES

Partal Ureña

Francisco

I.S.B.N 84-8439-163-9

Centro Facultad de Ciencias Experimentales

Departamento Química Física y Analítica





Nombre y apellidos del autor/a

Apellidos **PARTAL UREÑA**

Nombre **FRANCISCO**

Título de la Tesis Doctoral

**ESTUDIO VIBRACIONAL DE LA MOLÉCULA DE PIRIDINA Y DE
SUS DERIVADOS MONOÁCIDOS Y SUS SALES**

Fecha de lectura

5 DICIEMBRE 2001

Centro y Departamento en que fue realizada la lectura

Centro **Facultad de Ciencias Experimentales**

Departamento **Química Física y Analítica**

Composición del Tribunal / Dirección de la tesis

Dirección de la Tesis **Dr. D. Manuel Fernández Gómez y Dr. D. Juan Jesús López González**

Presidente/a del Tribunal **Dra. D^a. Juana Bellanato Fontecha**

Vocales

Dr. D. Rafael Escribano Torres

Dr. D. Juan Carlos Otero Fernández de Molina

Dr. D. Fernando Márquez López

Secretario/a **Dra. D^a. M^a. Paz Fernández Liencres de la Torre**

Calificación obtenida

SOBRESALIENTE "CUM LAUDE"

RESUMEN

En el presente trabajo se realiza un estudio vibracional de la molécula de piridina y de sus derivados monocarboxílicos, el ácido picolínico, el ácido nicotínico y el ácido isonicotínico, así como de sus sales de sodio. Estas moléculas tienen un gran interés tanto biológico como industrial, ya que muchos derivados de estas moléculas forman parte de herbicidas, insecticidas, funguicidas, disolventes, compuestos farmacéuticos, y uno de ellos, el ácido nicotínico, está presente en las células vivas y actúa como coenzima en diversos procesos biológicos.

Para llevar a cabo este estudio se registraron para estos compuestos los espectros experimentales IR y Raman, así como los espectros de Dispersión Inelástica de Neutrones (INS) para la molécula de piridina, de la cual se estudian también sus isotómeros $-d_5$ y $-N^{15}$. Posteriormente se llevaron a cabo cálculos químico-cuánticos *ab initio* (HF y MP2) y DFT con el funcional híbrido B3LYP y diferentes conjuntos de bases, así como también cálculos semiempíricos AM1 y PM3 en el caso de los ácidos y sus sales.

Con los datos obtenidos tanto experimental como teóricamente se lleva a cabo un refinamiento del campo de fuerzas para la molécula de piridina, partiendo de diferentes métodos de cálculo teórico y a partir de una transferencia de constantes de fuerza en coordenadas internas de valencia simple desde la molécula de benceno, lo que nos permite reasignar algunas bandas experimentales y reafirmar para otras que permanecían dudosas las asignaciones propuestas en trabajos anteriores. En el caso de los ácidos y sus sales se lleva a cabo una propuesta de asignación para sus espectros vibracionales.



*Universidad de Jaén
Facultad de Ciencias Experimentales
Departamento de Química-Física y Analítica*

**ESTUDIO VIBRACIONAL
DE LA MOLÉCULA DE PIRIDINA Y DE
SUS DERIVADOS MONOÁCIDOS Y SUS SALES.**

Tesis Doctoral Presentada Por:
Francisco Partal Ureña

Jaén, 21 de Septiembre de 2001

ESTUDIO VIBRACIONAL DE LA MOLÉCULA DE PIRIDINA Y DE SUS DERIVADOS MONOÁCIDOS Y SUS SALES.

Visado en Jaén, a 21 de Septiembre de 2001

DIRECTORES DEL TRABAJO

Memoria presentada para aspirar al
grado de Doctor en Ciencias

Fdo.: Manuel Fernández Gómez
Profesor Titular de Universidad.
Departamento de Química-Física y
Analítica. Universidad de Jaén.

Francisco Partal Ureña

Fdo.: Juan Jesús López González
Profesor Titular de Universidad.
Departamento de Química Física y
Analítica. Universidad de Jaén.

*A Laura, mi pequeño lucero,
y a Silvia, su madre.*

*A Paco y Juani, mis padres,
a Tere, mi hermana
y a Maite, mi sobrina*

*A los que quiero,
presentes y ausentes
(que no olvidados)*

Este trabajo, que no representa el fin sino el principio de un largo camino, no hubiera podido ser realizado sin la intervención de muchas personas, y no solo de quien lo presenta. Unas hicieron posible, no sin muchos sacrificios, el permitir que se pusieran los cimientos para poder acometerlo. Otras, invirtiendo mucho tiempo y esfuerzo, supieron dirigirlo y se propusieron enseñar sus conocimientos a un alumno que, aunque rebelde en ocasiones, espera haber estado a la altura que se merecen. Otras, en fin, dieron toda su amistad, apoyo y cariño, así como su ayuda desinteresada, sin lo cual este trabajo no hubiera visto la luz.

A todas ellas, que han contribuido a que se cumpliera un sueño de infancia, mi agradecimiento más sincero.

*Aquí sobre la mesa ha levantado
otro castillo sus almenas, Kafka
te ha alargado la mano, su ademán
muy triste y muy cansado, y otra vez
ha emprendido su espera, su espantoso
oficio de aguardar a que lo llame
el señor, el señor que lo ha llamado.*

*Y te has quedado solo. Y se oyen risas
detrás de las paredes. Deben ser
los que con el señor hoy se divierten.*

*Pasan vehículos
nocturnos muy celosos de su inútil
prisa. ¿De qué les sirve llegar antes
si más larga ha de ser luego la espera?
¡El camino, el camino es lo que importa!*

*Viertes los ojos sobre la espesura
de los muros y tocas su firmeza
desolada.*

*Mas vuelves a las hojas
del libro, del cuaderno, de los árboles,
a derramar tu voz como un consuelo
aquí, sobre la mesa, mientras...*

Es

*el modo de aguantar a que te llamen
por tu nombre... ¡Espacio y buena letra!*

Rafael Alfaro, MÚSICA CALLADA (1981)

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
BIBLIOGRAFÍA	5
CAPÍTULO 2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA A LAS VIBRACIONES MOLECULARES	9
2.1. TRATAMIENTO CLÁSICO DE LAS VIBRACIONES MOLECULARES	9
2.2.1. Tratamiento elemental de vibraciones pequeñas	12
2.1.2. Coordenadas normales	15
2.2. TRATAMIENTO CUÁNTICO DE LAS VIBRACIONES MOLECULARES	17
2.2.1. La aproximación Born-Oppenheimer	17
2.2.2. Ecuación de onda vibracional	19
2.2.3. Los niveles de energía de una molécula poliatómica	20
2.3. INTERACCIÓN ROTACIÓN-VIBRACIÓN	21
2.3.1. Clasificación de las moléculas de acuerdo con la relación entre los momentos de inercia	21
2.3.2. Aspectos generales sobre la interacción rotacional-vibracional	24
2.3.2.1. CONSTANTES DE DISTORSIÓN CENTRÍFUGA	25
2.3.2.2. CONSTANTES DE CORIOLIS	26
2.4. ANARMONICIDAD	28
2.4.1. Resonancia Fermi	29
2.5. ESPECTROS DE ROTACIÓN-VIBRACIÓN EN FASE GAS DE MOLÉCULAS POLIATÓMICAS	31
BIBLIOGRAFÍA	32

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE MODOS NORMALES. FUNCIONES POTENCIALES	35
3.1. COORDENADAS INTERNAS	35
3.1.1. La ecuación secular en coordenadas internas	38
3.2. CARACTERIZACIÓN DE MODOS NORMALES	40
3.3. COORDENADAS DE SIMETRÍA	42
3.4. COORDENADAS REDUNDANTES. COORDENADAS DE SIMETRÍA INDEPENDIENTES	43
3.5. TIPOS DE FUNCIONES POTENCIALES	46
3.6. CAMPO DE FUERZA CANÓNICO	48
3.7. MÉTODO A SEGUIR PARA LLEVAR A CABO EL ESTUDIO VIBRACIONAL	50
BIBLIOGRAFÍA	51
CAPÍTULO 4. ESTUDIO VIBRACIONAL DE LA MOLÉCULA DE PIRIDINA	53
4.1. ANTECEDENTES VIBRACIONALES SOBRE LA MOLÉCULA DE PIRIDINA	53
4.2. OBTENCIÓN EXPERIMENTAL DE LOS ESPECTROS DE VIBRACIÓN	66
4.2.1. Frecuencias experimentales de la piridina-d ₀	66
4.2.2. Frecuencias experimentales de la piridina-d ₅	72
4.2.3. Frecuencias experimentales de la piridina-N15	76
4.3. ANÁLISIS VIBRACIONAL DE LA MOLÉCULA DE PIRIDINA	81
4.3.1. Definición de las coordenadas internas y geometría	81
4.3.2. Coordenadas de simetría independientes	84
4.3.3. Análisis espectral y descripción de los modos normales	87
4.3.4. Campo de fuerza para la molécula de piridina	96
BIBLIOGRAFÍA	116
CAPÍTULO 5. GRUPOS CARBOXÍLICO Y CARBOXILATO. ENLACES DE HIDRÓGENO	119
5.1. INTRODUCCIÓN	119
5.2. VIBRACIONES CARACTERÍSTICAS DEL GRUPO CARBOXILATO	119
5.3. VIBRACIONES CARACTERÍSTICAS DEL GRUPO CARBOXÍLICO	122
5.4. ENLACES DE HIDRÓGENO	125
5.4.1. Geometría de los enlaces de hidrógeno normales	127
5.4.2. Características de los espectros infrarrojos	129

5.5. DÍMEROS DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS	132
BIBLIOGRAFÍA	135
CAPÍTULO 6. ESTUDIO VIBRACIONAL DE LOS MONOÁCIDOS Y SUS SALES SÓDICAS	137
6.1. ANTECEDENTES SOBRE LOS MONOÁCIDOS PIRIDÍNICOS Y SUS CARBOXILATOS	137
6.2. OBTENCIÓN EXPERIMENTAL DE LOS ESPECTROS DE VIBRACIÓN Y CÁLCULOS TEÓRICOS REALIZADOS	141
6.2.1. Predicción del espectro mediante factores de escala	142
6.3. ESTUDIO VIBRACIONAL DEL PICOLINATO SÓDICO	143
6.3.1. Frecuencias experimentales del picolinato sódico	143
6.3.2. Definición de las coordenadas internas y geometría	148
6.3.3. Coordenadas de simetría independientes	151
6.3.4. Análisis espectral y descripción de los modos normales	154
6.4. ESTUDIO VIBRACIONAL DEL ÁCIDO PICOLÍNICO	160
6.4.1. Frecuencias experimentales del ácido picolínico	160
6.4.2. Definición de coordenadas internas y geometría	168
6.4.3. Coordenadas de simetría independientes	173
6.4.4. Análisis espectral y descripción de los modos normales	175
6.5. ESTUDIO VIBRACIONAL DEL NICOTINATO SÓDICO	185
6.5.1. Frecuencias experimentales del nicotinato sódico	185
6.5.2. Definición de las coordenadas internas y geometría	189
6.5.3. Coordenadas de simetría independientes	194
6.5.4. Análisis espectral y descripción de los modos normales	196
6.6. ESTUDIO VIBRACIONAL DEL ÁCIDO NICOTÍNICO	201
6.6.1. Frecuencias experimentales del ácido nicotínico	201
6.6.2. Definición de coordenadas internas y geometría	206
6.6.3. Coordenadas de simetría independientes	210
6.6.4. Análisis espectral y descripción de los modos normales	211
6.7. ESTUDIO VIBRACIONAL DEL ISONICOTINATO SÓDICO	216
6.7.1. Frecuencias experimentales del isonicotinato sódico	216
6.7.2. Definición de las coordenadas internas y geometría	221
6.7.3. Coordenadas de simetría independientes	224
6.7.4. Análisis espectral y descripción de los modos normales	227
6.8. ESTUDIO VIBRACIONAL DEL ÁCIDO ISONICOTÍNICO	236
6.8.1. Frecuencias experimentales del ácido isonicotínico	236
6.8.2. Definición de coordenadas internas y geometría	240
6.8.3. Coordenadas de simetría independientes	242
6.8.4. Análisis espectral y descripción de los modos normales	244
BIBLIOGRAFÍA	251

APÉNDICES	253
APÉNDICE A. ESTUDIO DE LAS CURVAS DE ESCALONAMIENTO PARA LA PIRIDINA	253
APÉNDICE B. PROGRAMA PARA LA ASIGNACIÓN DE SOBRETonos Y BANDAS DE COMBINACIÓN	263

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.3.1. Identificación de los ejes a, b y c con los ejes x, y y z	22
Tabla 4.1.1. Asignaciones previas de los modos normales de la piridina-d ₀	57
Tabla 4.1.2. Asignaciones previas de los modos normales de la piridina-d ₅	62
Tabla 4.2.1. Frecuencias observadas (en cm ⁻¹) para la piridina-d ₀	67
Tabla 4.2.2. Frecuencias observadas (en cm ⁻¹) para la piridina-d ₅	72
Tabla 4.2.3. Frecuencias observadas (en cm ⁻¹) para la piridina-N15	76
Tabla 4.3.1. Valor de los parámetros estructurales para la molécula de piridina (en angstrom y grados)	83
Tabla 4.3.2. Coordenadas de simetría primitivas redundantes	85
Tabla 4.3.3. Coordenadas de simetría no redundantes y redundancias	86
Tabla 4.3.4. Modos normales fundamentales para los isotopómeros -d ₀ , -d ₅ y -N15 de la piridina	91
Tabla 4.3.5. Asignación de las bandas de combinación y sobretonos para la piridina-d ₀	93
Tabla 4.3.6. Asignación de las bandas de combinación y sobretonos para la piridina-d ₅	94
Tabla 4.3.7. Asignación de las bandas de combinación y sobretonos de la piridina-N15	95
Tabla 4.3.8. Frecuencias observadas, calculadas y refinadas para la piridina-d ₀	97

Tabla 4.3.9. Frecuencias observadas, calculadas y refinadas para la piridina-d ₅	99
Tabla 4.3.10. Frecuencias observadas, calculadas y refinadas para la piridina-N15	101
Tabla 4.3.11. Constantes de distorsión centrífuga para la piridina-d ₀	103
Tabla 4.3.12. Constantes de distorsión centrífuga para la piridina-d ₅	103
Tabla 4.3.13. Constantes de distorsión centrífuga para la piridina-N15	104
Tabla 4.3.14. Constantes de fuerza obtenidas tras el refinamiento	105
Tabla 4.3.15. Constantes de fuerza de valencia simple transferidas desde el benceno	111
Tabla 4.3.16. Constantes de fuerza en coordenadas de simetría refinadas, espectro INS	116
Tabla 6.1.1. Asignación del espectro del ácido isonicotínico	140
Tabla 6.3.1. Frecuencias observadas (en cm ⁻¹) para el picolinato sódico . . .	144
Tabla 6.3.2. Valor de los parámetros estructurales para la molécula de picolinato (en angstrom y grados)	150
Tabla 6.3.3. Coordenadas de simetría no redundantes y redundancias	152
Tabla 6.3.4. Frecuencias calculadas para el ion picolinato	154
Tabla 6.3.5. Modos normales fundamentales del ion picolinato	156
Tabla 6.3.6. Coeficientes de la curva de escalamiento	159
Tabla 6.3.7. Asignación de las bandas de combinación y sobretonos	159
Tabla 6.4.1. Frecuencias IR observadas (en cm ⁻¹) para el ácido picolínico	160
Tabla 6.4.2. Frecuencias Raman observadas (en cm ⁻¹) para el ácido picolínico	163
Tabla 6.4.3. Valor de los parámetros estructurales para la molécula de ácido picolínico (en angstrom y grados)	170
Tabla 6.4.4. Valor de los parámetros estructurales para la molécula de ácido picolínico (en angstrom y grados)	172
Tabla 6.4.5. Coordenadas de simetría independientes y redundancias	174

Tabla 6.4.6. Frecuencias calculadas para el ácido picolínico	176
Tabla 6.4.7. Modos normales fundamentales del ácido picolínico	178
Tabla 6.4.8. Valores optimizados (angstrom y grados) para las coordenadas internas de las que dependerá el estudio de la superficie de energía potencial	182
Tabla 6.5.1. Frecuencias observadas (en cm^{-1}) para el nicotinato sódico . . .	185
Tabla 6.5.2. Valor de los parámetros estructurales para la molécula de nicotinato (en angstrom y grados)	190
Tabla 6.5.3. Valor de los parámetros estructurales para la molécula de nicotinato (en angstrom y grados)	192
Tabla 6.5.4. Coordenadas de simetría no redundantes y redundancias	194
Tabla 6.5.5. Frecuencias calculadas para el ion nicotinato	196
Tabla 6.5.6. Modos normales fundamentales del ion nicotinato	198
Tabla 6.5.7. Coeficientes de la curva de escalamiento	200
Tabla 6.5.8. Asignación de las bandas de combinación y sobretonos	200
Tabla 6.6.1. Frecuencias IR y Raman observadas (en cm^{-1}) para el ácido nicotínico	201
Tabla 6.6.2. Frecuencias (en cm^{-1}) IR en cloroformo y en fase gas	204
Tabla 6.6.3. Valor de los parámetros estructurales para la molécula de ácido nicotínico (en angstrom y grados)	208
Tabla 6.6.4. Coordenadas de simetría independientes y redundancias	210
Tabla 6.6.5. Frecuencias calculadas para el ácido nicotínico	212
Tabla 6.6.6. Modos normales fundamentales del ácido nicotínico	214
Tabla 6.7.1. Frecuencias observadas (en cm^{-1}) para el isonicotinato sódico	216
Tabla 6.7.2. Valor de los parámetros estructurales para la molécula de isonicotinato (en angstrom y grados)	222
Tabla 6.7.3. Valor de los parámetros estructurales para la molécula de isonicotinato (en angstrom y grados)	223
Tabla 6.7.4. Coordenadas de simetría primitivas redundantes para el isonicotinato	224

Tabla 6.7.5. Coordenadas de simetría no redundantes y redundancias	226
Tabla 6.7.6. Frecuencias calculadas para el ion isonicotinato	228
Tabla 6.7.7. Frecuencias calculadas para el ion isonicotinato	230
Tabla 6.7.8. Modos normales fundamentales del ion isonicotinato	232
Tabla 6.7.9. Coeficientes de las curvas de escalamiento	234
Tabla 6.7.10. Asignación de las bandas de combinación y sobretonos	235
Tabla 6.8.1. Frecuencias observadas (en cm^{-1}) para el ácido isonicotínico . .	236
Tabla 6.8.2. Valor de los parámetros estructurales para la molécula de ácido isonicotínico (en angstrom y grados)	241
Tabla 6.8.3. Coordenadas de simetría independientes y redundancias	243
Tabla 6.8.4. Frecuencias calculadas para el ácido isonicotínico	245
Tabla 6.8.5. Modos normales fundamentales del ácido isonicotínico	247
Tabla A.1.1. Coeficientes de las curvas de escalamiento, orden uno	255
Tabla A.1.2. Coeficientes de las curvas de escalamiento, orden dos	257
Tabla A.1.3. Coeficientes de las curvas de escalamiento, orden tres	259
Tabla A.1.4. Coeficientes de las curvas de escalamiento, orden cuatro	261

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.1. Elección de los sistemas de referencia fijo (X,Y,Z) y en rotación (x,y,z)	10
Figura 2.5.1. Contornos de banda típicos para una molécula trompoasimétrica	32
Figura 3.1.1. Tipos de coordenadas internas básicas utilizadas en el problema vibracional	36
Figura 4.2.1. Espectros experimentales de la piridina-d ₀	71
Figura 4.2.2. Espectros experimentales de la piridina-d ₅	75
Figura 4.2.3. Espectros experimentales de la piridina-N15	80
Figura 4.3.1. Geometría, numeración atómica y elección de ejes cartesianos para la molécula de piridina	81
Figura 4.3.2. Coordenadas internas para la molécula de piridina	82
Figura 4.3.3. Error relativo cometido en la optimización de la longitud de los enlaces	83
Figura 4.3.4. Error relativo cometido en la optimización de los ángulos	84
Figura 4.3.3. Región del espectro INS comprendida entre 800 y 1300 cm ⁻¹ ..	88
Figura 5.2.1. Orientación de los ejes cartesianos para el grupo carboxilato ..	120
Figura 5.2.2. Formas resonantes del grupo carboxilato	120
Figura 5.2.3. Vibraciones características del grupo carboxilato	121
Figura 5.2.4. Nuevas vibraciones características que aparecen cuando el carboxilato está unido a un anillo aromático	122

Figura 5.3.1. Orientación de los ejes cartesianos en el grupo carboxílico . . .	122
Figura 5.3.2. Vibraciones características del grupo carboxílico	123
Figura 5.3.3. Nuevos modos normales de vibración del grupo carboxílico unido a un anillo aromático	124
Figura 5.4.1. Curvas de energía potencial para distintos tipos de enlaces de hidrógeno	127
Figura 5.4.2. Distribución de los niveles de energía sin perturbación entre los dos y espectro de absorción que se observa bajo estas condiciones	131
Figura 5.4.3. Representación esquemática de los espectros resultantes de la perturbación mutua entre una transición estrecha y una transición ancha e intensa	132
Figura 5.5.1. Dímero cíclico característico que forman los ácidos carboxílicos	132
Figura 5.5.2. Descripción de los modos normales vibracionales de los dímeros	133
Figura 6.1.1. Enlaces de hidrógeno presentes en los ácidos piridínicos: a) ácido picolínico; b) ácido nicotínico; c) ácido isonicotínico	138
Figura 6.3.1. Espectros experimentales del picolinato sódico	147
Figura 6.3.2. Geometría, numeración atómica y elección de ejes cartesianos para la molécula de picolinato	148
Figura 6.3.3. Coordenadas internas para la molécula de picolinato	149
Figura 6.3.4. Posición en el espectro Raman del fundamental 10 y de la banda de combinación que interaccionan produciendo una resonancia Fermi	158
Figura 6.4.1. Espectros IR experimentales del ácido picolínico	166
Figura 6.4.2. Espectros Raman experimentales para el ácido picolínico	167
Figura 6.4.3. Geometría, numeración atómica y elección de ejes cartesianos para la molécula de ácido picolínico	168
Figura 6.4.4. Coordenadas internas para la molécula de ácido picolínico	169
Figura 6.4.5. Zona del espectro IR del ácido picolínico comprendida entre 1900-3600 cm ⁻¹	180
Figura 6.4.6. Equilibrio tautomérico en el ácido picolínico	181

Figura 6.4.7. Bandas pertenecientes al picolinato sódico que se observan también en el espectro del ácido picolínico	181
Figura 6.4.8. Superficie de energía potencial tridimensional desde tres puntos de vista diferentes	183
Figura 6.4.9. Mapa de contorno de la superficie de energía potencial del enlace de hidrógeno	184
Figura 6.5.1. Espectros experimentales del nicotinato sódico	188
Figura 6.5.2. Geometría, numeración atómica y elección de ejes cartesianos para la molécula de nicotinato	189
Figura 6.5.3. Coordenadas internas para la molécula de nicotinato	189
Figura 6.6.1. Espectros IR y Raman del ácido nicotínico	205
Figura 6.6.2. Geometría, numeración atómica y elección de ejes cartesianos para la molécula de ácido nicotínico	206
Figura 6.6.3. Coordenadas internas para la molécula de ácido nicotínico	207
Figura 6.7.1. Espectros experimentales del isonicotinato sódico	220
Figura 6.7.2. Geometría, numeración atómica y elección de ejes cartesianos para la molécula de isonicotinato	221
Figura 6.7.3. Coordenadas internas para la molécula de isonicotinato	221
Figura 6.8.1. Espectros IR y Raman del ácido isonicotínico	239
Figura 6.8.2. Geometría, numeración atómica y elección de ejes cartesianos para la molécula de ácido isonicotínico	240
Figura 6.8.3. Coordenadas internas para la molécula de ácido isonicotínico	240
Figura 6.8.4. Ventana de transmisión en el espectro Raman del ácido isonicotínico	249
Figura 6.8.5. Nueva ventana de transmisión en el espectro IR del ácido isonicotínico	250
Figura 6.8.6. Región del espectro IR del ácido isonicotínico centrada en 941 cm^{-1}	251
Figura A.1.1. Curvas de escalamiento para la piridina, orden uno	254
Figura A.1.2. Curvas de escalamiento para la piridina, orden dos	256
Figura A.1.3. Curvas de escalamiento para la piridina, orden tres	258

Figura A.1.4. Curvas de escalamiento para la piridina, orden cuatro 260

Figura A.1.5. Proceso iterativo para la predicción de frecuencias
mediante curvas de escalamiento 262

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

La piridina no aparece en la naturaleza en su forma libre. Sin embargo, sus derivados se encuentran abundantemente como productos naturales, algunos de los cuales tienen una importancia fundamental para los sistemas vivos^[1,2]. Derivados suyos están presentes en los alimentos, el tabaco y en aceites esenciales, entre los cuales podemos citar la nicotinamida, la piridoxina o vitamina B₆, la nicotina, y sistemas más complejos, como nicotín adenín dinucleótido (NAD), y los alcaloides quinina (agente antimalaria) y papaverina (alcaloide del opio).

La piridina es muy usada también como disolvente y como catalizador, especialmente en reacciones de condensación, deshalogenación y acilación. Derivados suyos se utilizan en la síntesis de bi-arilos, derivados bencénicos, lactonas, dienos conjugados, esteroides, polímeros (algunos de los cuales se utilizan como resinas de intercambio iónico) y tintes para el pelo y para tejidos de diferente naturaleza. También se utilizan derivados suyos en la síntesis de aditivos para diversos procesos, que actúan como agentes antiestáticos, antioxidantes, inhibidores de la corrosión, surfactantes, germicidas, y aromas y fragancias, entre otros.

En la industria farmacéutica son también importantes estos derivados, ya que aparecen como analgésicos y anestésicos, medicamentos psicofarmacológicos como agentes ansiolíticos, antidepresivos y tranquilizantes, agentes psicotrópicos y sedantes e hipnóticos. También están presentes en agentes antitusivos, antihistaminas, agentes antialérgicos y antiasmáticos, medicamentos cardiovasculares como antiarrítmicos y antihipertensivos, diuréticos, medicamentos gastrointestinales, y agentes antibacterianos, antibióticos, antifúngicos, medicamentos para el tratamiento del SIDA, agentes antiprotozoos, agentes antiparasitarios, estimulantes de diversos procesos como el crecimiento del cabello, medicamentos contra la psoriasis, agentes anticancerígenos, antiinflamatorios y diversos medicamentos utilizados en veterinaria, entre otros.

Como productos agroquímicos, muchos derivados de la piridina presentan una importante bioactividad, siendo utilizados como herbicidas, insecticidas y fungicidas, reguladores del crecimiento de las plantas y como veneno para roedores.

Todo esto, además de ser el primer miembro de la familia de los azabencenos y el más próximo, estructuralmente hablando, al benceno, la hacen interesante desde un punto de vista espectroscópico, y justifican el abordar un estudio lo más completo posible tanto sobre la propia molécula de piridina como sobre derivados suyos, entre los cuales se encuentran los derivados monocarboxílicos, y dentro de ellos el ácido nicotínico (ácido 3-piridín-carboxílico).

El ácido nicotínico está presente a nivel de trazas en todas las células vivas, y cantidades apreciables de él se encuentran en el hígado, en la levadura, la leche, las glándulas suprarrenales, la carne blanca, la alfalfa, las legumbres, los cereales enteros y en el maíz. Además actúa como coenzima en diversos procesos biológicos y es un medicamento utilizado en la prevención y el tratamiento de una enfermedad canina parecida a la pelagra. Además, está comprobado^[3] que dosis farmacológicas reducen los niveles de colesterol en el suero humano, y su uso tanto solo como combinado con otros agentes tiene efectos favorables sobre la regulación de las lipoproteínas en el suero sanguíneo y sobre enfermedades cardiovasculares.

En este trabajo se lleva a cabo un estudio vibracional de la molécula de piridina y de sus tres derivados monocarboxílicos, el ácido picolínico (ácido 2-piridín-carboxílico o ácido α -picolínico), el ácido nicotínico (ácido 3-piridín-carboxílico o ácido β -picolínico) y el ácido isonicotínico (ácido 4-piridín-carboxílico o ácido γ -picolínico).

Desde un punto de vista vibracional, la molécula de piridina se empezó a estudiar de una forma sistemática a partir de los años 40 tanto desde un punto de vista experimental como teórico^[4-47]. A pesar de todo, quedan algunos modos normales cuya asignación presenta cierta controversia, y para alguno de ellos todavía no se ha dado una asignación definitiva. Entre estos modos están uno correspondiente a una tensión de enlace C-H de simetría A_1 , que se asigna a 3072 cm^{-1} ; un modo que no puede ser observado ni en IR ni en Raman, de simetría B_2 , y que se sitúa a 1227 cm^{-1} ; un modo de simetría A_1 , que se asigna a 1216 cm^{-1} pero que aparece despolarizado en el espectro Raman; un modo de simetría B_1 , que no ha sido observado y que se sitúa a 1007 cm^{-1} , lo que hace que haya sido asignado a otras frecuencias debido a su valor un poco alto para ser una vibración no planar; y un modo de simetría A_2 que se asigna a una banda situada a 980 cm^{-1} y que se observa en el espectro IR, aunque por la simetría de la piridina sólo se debería observar en el espectro Raman.

Nuestro estudio comienza con el registro de los espectros IR y Raman de las especies isotópicas $-d_0$, $-d_5$ y $-N^{15}$ de la piridina, tanto en fase líquida como en fase gaseosa, y de los espectros Raman polarizados. Además, para la piridina- d_0 se obtiene también el espectro de Dispersión Inelástica de Neutrones (INS), técnica que nos va a resultar muy útil debido a que, al carecer de reglas de selección, con ella pueden observarse los modos no observados mediante las técnicas ópticas. Cabe resaltar que para la piridina- N^{15} aquí se presentan los primeros espectros registrados, así como la primera asignación de su espectro.

Con los datos obtenidos a partir de los espectros experimentales y la ayuda de un análisis en modos normales, se propone una nueva asignación para el espectro vibracional tanto de la piridina- d_0 como de la piridina- d_5 , reordenándose los modos correspondientes a las tensiones de enlace C-H (C-D en el caso de la piridina- d_5), llevándose a cabo una firme propuesta de asignación para el resto de las bandas cuya asignación permanecía dudosa.

Para el análisis en modos normales citado, se lleva a cabo un estudio del campo de fuerzas de la piridina en coordenadas de simetría no redundantes. Este campo de fuerzas se obtiene mediante un proceso de refinamiento de un campo de fuerzas inicial, teniendo como base los datos experimentales disponibles, en el cual han podido refinarse tanto las constantes de fuerza diagonales como el mayor número posible de constantes de fuerza no diagonales para cada bloque de simetría, usando el programa informático ASYM40^[48,49]. En este refinamiento se incluyen como datos experimentales las frecuencias vibracionales de los tres isotómeros y las constantes de distorsión centrífuga del isotómero -d₀^[32], que es el único para el que tales parámetros rotacionales son conocidos desde la literatura científica. Los campos de fuerza de partida provienen de cálculos químico-cuánticos realizados a nivel HF/6-311G**, B3LYP/6-311G** y MP2/6-31G** haciendo uso del paquete de programas GAUSSIAN94^[50] y a partir de una transferencia directa del campo de fuerzas del benceno en su forma vibracional pura^[51-57], que es una transferencia de las constantes de fuerza moleculares en coordenadas internas de valencia simple.

Se realiza un análisis comparativo de los resultados obtenidos con los diferentes puntos de partida y los campos de fuerzas así obtenidos nos predicen unas frecuencias experimentales con un error cuadrático medio próximo a 2,5 cm⁻¹ para los que provienen de los cálculos teóricos, y próximo a 5 cm⁻¹ para el que proviene del benceno. El que mejores resultados ofrecía hasta ahora era el campo de fuerzas debido a Wong y col.^[31], que da un error cuadrático medio de 6,6 cm⁻¹, aunque éste es un campo de fuerza escalado. Los errores cometidos para el isotómero -d₅ son próximos a 3,5 cm⁻¹ y 6 cm⁻¹ respectivamente, y para el isotómero -N15 son próximos a 3,5 cm⁻¹ y 5 cm⁻¹ respectivamente. Con la obtención de nuestro campo de fuerzas se permite hacer una predicción de los valores de las constantes de distorsión centrífuga para los isotómeros -d₅ y -N15 para los cuales no se conocen actualmente valores experimentales.

Paralelamente se obtiene también de una manera independiente el campo de fuerzas a partir del espectro INS para la molécula de piridina. En este caso el proceso de refinamiento se realiza mediante el programa CLIMAX^[58], donde se tienen en cuenta no sólo las frecuencias experimentales sino también la intensidad de cada banda. Ahora, el refinamiento consiste básicamente en reproducir el espectro INS completo, y los resultados ya han sido publicados^[59, 60].

Una vez concluido el estudio sobre la molécula de piridina, se procedió al estudio de los espectros vibracionales de sus tres derivados monocarboxílicos y sus sales sódicas correspondientes, sobre los cuales los datos de la literatura son bastante escasos e incompletos^[64-79]. En cada caso se procede a obtener en un primer momento la asignación del espectro vibracional de la sal, para posteriormente obtener la del ácido correspondiente.

Para el caso de las sales, se llevan a cabo estudios teóricos a nivel AM1, PM3, HF/6-311G**, HF/6-311++G**, B3LYP/6-311G**, B3LYP/6-311++G** y MP2/6-31G**. Los cálculos B3LYP no nos dan en todos los casos una superficie de energía potencial adecuada, lo que nos impide una factorización correcta de la matriz de constantes de fuerza en coordenadas de simetría y por lo tanto no nos permite una descripción de los modos normales desde la Matriz de Distribución de Energía Potencial (PEDM). Además, los cálculos semiempíricos sólo excepcionalmente nos dan una estructura plana para la molécula; en la mayor parte de los casos el grupo carboxilato está formando un ángulo con el plano definido por el anillo piridínico con valor distinto de cero. Los espectros experimentales que se obtienen son los IR en pastilla de KBr y los Raman en estado sólido.

Para realizar la asignación nos hemos ayudado de un proceso basado en el método del escalamiento en frecuencias^[61-63]. Este método consiste en multiplicar las frecuencias obtenidas a partir de un cálculo teórico, a un nivel definido, por un factor de escala obtenido específicamente para dicho nivel de cálculo, o bien utilizar una función lineal en lugar de un factor simple. En nuestro caso, inicialmente se realiza la predicción de los modos de anillo a partir de un ajuste para la piridina (Apéndice A), y así obtenemos la primera función de escalamiento, pero se introducen algunas variantes en el método:

- 1.- Se aplica el método a moléculas que tengan una parte común y en las que las partes diferentes puedan considerarse como sustituyentes.
- 2.- No se limita la función a una forma lineal o bien a un factor de escala simple, sino que el grado de la función de escalamiento dependerá de la molécula que se adopte como base. En nuestro caso se han obtenido buenos resultados con una función de escalamiento de orden dos.
- 3.- En el caso de los monoácidos de la piridina y de sus sales se obtienen dos curvas de escalamiento distintas, una para los modos de anillo y para los modos mixtos, y otra para los modos propios de los grupos carboxílico o carboxilato, según el caso. La clasificación de los modos en uno u otro grupo se realiza de acuerdo con la PEDM.

Una vez que se tiene una propuesta de asignación para las sales, se procede a proponer una asignación para sus ácidos correspondientes. Para los ácidos se obtienen el espectro IR en pastilla de KBr, en disolución de cloroformo, en fase gas, y el Raman sólido. Además, se llevan a cabo estudios a los niveles de cálculo AM1, PM3, HF/6-311G**, B3LYP/6-311G** y MP2/6-31G**. Como en el caso de las sales, el método B3LYP no describe bien la superficie de energía potencial en el caso del ácido picolínico, y el cálculo MP2 no se ha podido llevar a cabo para los ácidos nicotínico e isonicotínico debido a insuficiencias computacionales. Además, en el caso del ácido picolínico también se realizan cálculos a nivel HF/6-311++G** y B3LYP/6-311++G**.

Estos ácidos presentan enlaces de hidrógeno del tipo OH...N, lo que hace que su espectro IR difiera sensiblemente del espectro que presentarían los dímeros de ácidos carboxílicos. El ácido picolínico presenta unos espectros que inducen a pensar que el enlace de hidrógeno que presenta es intramolecular, realizándose un estudio de la superficie de energía potencial que presenta a nivel HF/6-311++G**, para dar explicación a las características espectrales observadas. La superficie de energía potencial obtenida presenta un doble mínimo asimétrico y, de forma distinta a los estudios realizados usualmente sobre el potencial en los enlaces de hidrógeno, la representación se hace dependiendo de dos variables, que son la distancia O-H y el ángulo C-O-H del grupo carboxílico.

El espectro IR del ácido isonicotínico fue el primero en clasificarse como *anómalo*, ya que en él la tensión de O-H aparece desplazada a frecuencias bajas, alrededor de 1000 cm⁻¹, y es una banda muy ancha, lo que da lugar a la aparición de las llamadas *ventanas de transmisión* o *agujeros de Evans*^[72-74], que son bandas de absorción invertidas, además de bandas muy anchas, por debajo de 1500 cm⁻¹. Estas bandas invertidas también se observan en su espectro Raman. Esto es debido a que el enlace de hidrógeno que presenta esta molécula es muy fuerte, con una longitud de 2,58 Å.

La tensión de O-H en el caso del ácido nicotínico no está tan desplazada, y su espectro no presenta estas anomalías, salvo cuando el espectro se realiza a altas presiones. Se considera su espectro a medio camino entre un espectro *normal* y uno *anómalo*.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] "Comprehensive Heterocyclic Chemistry II". A Review of the literature 1982-1995. Vol. 5 y 6. Ed.-in-chef: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, Ed. Pergamon (1996).
- [2] The Merck Index, 11th Edition. Ed. S. Budavari, Merck and Co, Inc. (1989).
- [3] MEDLINE® Database, National Library of Medicine, <http://www.chemweb.com/databases/medline>.
- [4] J. Turkevich, P. C. Stevenson, *J. Chem. Phys.*, **11** (7), 328-329 (1943).
- [5] C. H. Kline, Jr., J. Turkevich, *J. Chem. Phys.*, **12** (7), 300-309 (1944).
- [6] L. Corrsin, B. J. Fax, R. C. Lord, *J. Chem. Phys.*, **21** (7), 1170-1176 (1953).
- [7] J. P. McCullough, D. R. Doustin, J. F. Messerly, I. A. Hossenlopp, T. C. Kincheloe, G. Waddington, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4289-4295 (1957).
- [8] J. K. Wilmshurst, H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.*, **35**, 1183-1194 (1957).
- [9] G. L. Cook, F. M. Church, *J. Phys. Chem.*, **61**, 458-462 (1957).
- [10] M. A. Kovner, Yu. S. Korostelev, V. I. Berezin, *Opt. Spectrosc.*, **9**, 233-237 (1960).
- [11] V. I. Berezin, *Opt. Spectrosc.*, **15**, 167-169 (1963).
- [12] G. Zerbi, B. Crawford, Jr., J. Overend, *J. Chem. Phys.*, **38** (1), 127-133 (1963).
- [13] D. A. Long, F. S. Murfin, E. L. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 12-24 (1963).
- [14] D. A. Long, E. L. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 783-791 (1963).
- [15] J. Loisel, V. Lorenzelli, *J. Mol. Struct.*, **1**, 157-171 (1967-68).
- [16] E. Castellucci, G. Sbrana, F. D. Verderame, *J. Chem. Phys.*, **51** (9), 3762-3770 (1969).
- [17] Y. Kakiuti, M. Akiyama, N. Saito, H. Saito, *J. Mol. Spectrosc.*, **61**, 164-176 (1976).
- [18] S. Suzuki, W. J. Orville-Thomas, *J. Mol. Struct.*, **37**, 321-327 (1977).
- [19] H. D. Stidham, D. P. DiLella, *J. Raman Spectrosc.*, **8** (3), 180-184 (1979).
- [20] D. P. DiLella, H. D. Stidham, *J. Raman Spectrosc.*, **9** (2), 90-106 (1980).
- [21] D. P. DiLella, *J. Raman Spectrosc.*, **9** (4), 238-246 (1980).
- [22] H. D. Stidham, D. P. DiLella, *J. Raman Spectrosc.*, **9** (4), 247-256 (1980).
- [23] L. Harsányi, F. Kilár, *J. Mol. Struct.*, **65**, 141-152 (1980).
- [24] M. S. Afifi, A. A. Shabana, *Analisis*, **10** (5), 239-244 (1982).
- [25] K. N. Wong, S. D. Colson, *J. Phys. Chem.*, **87**, 2102-2109 (1983).
- [26] G. Pongor, P. Pulay, G. Fogarasi, J. E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2765-2769 (1984).
- [27] K. N. Wong, S. D. Colson, *J. Mol. Spectrosc.*, **104**, 129-151 (1984).
- [28] K. B. Wiberg, V. A. Walters, K. N. Wong, S. D. Colson, *J. Phys. Chem.*, **88**, 6067-6065 (1984).
- [29] Y. Ozono, M. Maehara, Y. Nibu, H. Shimada, R. Shimada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 1617-1619 (1986).
- [30] Y. Yamamoto, R. Mitsunashi, M. Akiyama, Y. Kakiuti, *J. Mol. Spectrosc.*, **117**, 30-37 (1986).
- [31] V. A. Walters, D. L. Snavely, S. D. Colson, K. B. Wiberg, K. N. Wong, *J. Phys. Chem.*, **90**, 592-597 (1986).
- [32] G. Wlodarczak, L. Martinache, J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.*, **127**, 200-208 (1988).

- [33] R. D. Chirico, W. V. Steele, A. Nguyen, T. D. Klots, S. E. Knipmeyer, *J. Chem. Thermodynamics*, **28**, 797-818 (1996).
- [34] T. D. Klots, *Spectrochim. Acta, Part A*, **54**, 1481-1498 (1998).
- [35] M. Sundbom, *Acta Chem. Scand.*, **25** (2), 487-511 (1971).
- [36] J. Ridley, M. Zerner, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **32**, 111-134 (1973).
- [37] B. Dick, B. Nickel, *Chem. Phys.*, **78**, 1-16 (1983).
- [38] G. W. Pukanic, D. R. Forshey, Br. J. D. Wegener, J. B. Greenshields, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **10**, 240-246 (1968).
- [39] J. Almlöf, B. Roos, U. Wahlgren, H. Johansen, *J. Elect. Spectrosc. Rel. Phen.*, **2**, 51-74 (1973).
- [40] J. Leclercq, P. Yvan, J. M. Leclercq, *Chem. Phys.*, **22**, 233-243 (1977).
- [41] F. Mulder, G. Van Dijk, C. Huiszoon, *Mol. Phys.*, **38** (2), 577-603 (1979).
- [42] W. Von Niessen, W. P. Kraemer, G. H. F. Diercksen, *Chem. Phys.*, **41**, 113-132 (1979).
- [43] K. B. Wiberg, *J. Mol. Struct.*, **244**, 61-71 (1990).
- [44] E. F. Archibong, A. J. Thakkar, *Mol. Phys.*, **81** (3), 557-567 (1994).
- [45] J. M. L. Martin, C. Van Alsenoy, *J. Phys. Chem.*, **100** (17), 6973-6983 (1996).
- [46] J. P. Byrne, I. G. Roos, *J. Mol. Spectrosc.*, **22**, 125-147 (1967).
- [47] K. K. Innes, I. G. Ross, W. R. Moomaw, *J. Mol. Spectrosc.*, **132**, 492-544 (1988).
- [48] L. Hedberg, I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.*, **160**, 117-142 (1993).
- [49] L. Hedberg, I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.*, **203**, 82-95 (2000).
- [50] GAUSSIAN 94, Revision D.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [51] K. Kuczera, R. Czermiński, *J. Mol. Struct.*, **105**, 269-280 (1983).
- [52] K. Kuczera, *J. Mol. Struct.*, **117**, 11-18 (1984).
- [53] K. Kuczera, *J. Mol. Struct.*, **160**, 159-177 (1987).
- [54] E. Martínez Torres, J. J. López González, M. Fernández Gómez, *J. Chem. Phys.*, **110** (7), 3302-3308 (1999), y referencias citadas.
- [55] J. J. López González, M. Fernández Gómez, A. Cardenete Espinosa, *Opt. Pur. Apl.*, **21** (2), 227-232 (1988).
- [56] L. Goodman, A. G. Ozkabak, S. N. Thakur; *J. Phys. Chem.*, **95** (23), 9044-9058 (1991).
- [57] R. A. Kydd, *Spectrochim. Acta, Part A*, **27**, 2067-2072 (1971).
- [58] G. Kearley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **82**, 41 (1984).
- [59] A. Navarro, M. Fernández Gómez, J. J. López González, F. Partal, J. Tomkinson, G. Kearley, *Neutrons and Numerical Methods*, Ed. M. R. Johnson, G. J. Kearley, H. G. Büttner, The American Institute of Physics (1999).
- [60] F. Partal, M. Fernández Gómez, J. J. López González, A. Navarro, G. J. Kearley, *Chem. Phys.*, **261**, 239-247 (2000).
- [61] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.*, **100** (41), 16502-16513 (1996).
- [62] M. Alcolea Palafox, *Recent Res. Devel. in Physical Chem.*, **2**, 213-232 (1998).
- [63] M. Alcolea Palafox, *Int. J. Quantum Chem.*, **77** (3), 661-684 (2000).
- [64] S. Yoshida, M. Asai, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **7**, 162-171 (1959).
- [65] W. B. Wright, G. S. D. King, *Acta Cryst.*, **3**, 31-33 (1950).
- [66] W. B. Wright, G. S. D. King, *Acta Cryst.*, **6**, 305-317 (1953).
- [67] F. Takusagawa, A. Shimada, *Acta Cryst.*, **B32**, 1925-1927 (1976).
- [68] M. Pâris, G. Thomas, J. C. Merlin, *Bull. Soc. Chim. France*, 707-719 (1961).
- [69] A. S. Shahawy, M. M. Seleim, M. S. Saleh, *Proc. Pakistan Acad. Sci.*, **25** (1), 81-90 (1988).
- [70] R. Sabbah, S. Ider, *Can. J. Chem.*, **77**, 249-257 (1999).
- [71] F. Takusagawa, A. Shimada, *Chem. Lett.*, 1089-1090 (1973).
- [72] E. Spinner, *Aust. J. Chem.*, **27**, 1149-1160 (1974).

- [73] S. D. Hamann, *Aust. J. Chem.*, **30**, 71-79 (1977).
[74] E. Spinner, *J. Phys. Chem.*, **92** (12), 3379-3386 (1988).
[75] M. S. Afifi, A. A. Shabana, *Analisis*, **10** (5), 239-244 (1982).
[76] Y. Imai, Y. Kurokawa, M. Hara, M. Fukushima, *Spectrochim. Acta Part A*, **53**, 1697-1700 (1994).
[77] S. M. Park, K. Kim, M. S. Kim, *J. Mol. Struct.*, **328**, 169-178 (1994).
[78] H. Kiyono, R. Tatsunami, T. Kurai, H. Takeuchi, T. Egawa, S. Konaka, *J. Phys. Chem. A*, **102** (8), 1405-1411 (1998).
[79] P. Carmona, *Spectrochim. Acta*, **36 A**, 705-712 (1980).

CAPÍTULO 2

INTRODUCCIÓN TEÓRICA A LAS VIBRACIONES MOLECULARES

2.1. TRATAMIENTO CLÁSICO DE LAS VIBRACIONES MOLECULARES.

Los átomos en una molécula nunca están estacionarios, cualquiera que sea la temperatura. De hecho, incluso en un sólido cerca del cero absoluto los átomos están constantemente oscilando alrededor de una posición de equilibrio.

Si la molécula posee N átomos que pueden moverse en las tres dimensiones del espacio, el sistema poseerá $3N$ grados de libertad, de los cuales tres grados pertenecen a la traslación del centro de masas de la molécula, y otros tres grados pertenecen a la rotación del conjunto molecular (dos grados si la molécula es lineal). Si se asume que existen sólo estos tres tipos de movimiento, tenemos que el número de grados de libertad vibracionales son $3N-6$ ($3N-5$ en el caso de una molécula lineal).

El estudio del movimiento de una molécula poliatómica en el espacio se hace, por lo tanto, muy complejo. Por ello necesitamos construir un modelo adecuado que nos permita resolver el problema de la dinámica molecular. Este modelo debe contemplar simultáneamente los movimientos de traslación, rotación y vibración moleculares, y debe describirlos en todos sus detalles. Sin embargo, para estudiar sólo las vibraciones, que son los movimientos que nos interesan, debemos encontrar la manera de separar, tanto como sea posible, el conjunto de movimientos en traslaciones, rotaciones y vibraciones. Este problema fue tratado por Casimir, Eckart y más generalmente por Sayvetz ^[1], y su estudio consistió en elegir un conjunto de coordenadas propias con las cuales realizar la separación lo más extensa posible.

Consideremos una molécula genérica, en la cual la posición del núcleo atómico α -ésimo en el sistema en rotación viene definida por el vector de posición \mathbf{r}_α , de componentes x_α , y_α y z_α , y la posición de equilibrio por el vector \mathbf{r}_α^0 de componentes x_α^0 , y_α^0 y z_α^0 . El desplazamiento instantáneo del núcleo α -ésimo a partir de la posición de equilibrio en el sistema en rotación se define por el vector

$$\rho_{\alpha} = r_{\alpha} - r_{\alpha}^0 \quad [2.1.1]$$

con los componentes $\Delta x_{\alpha} = x_{\alpha} - x_{\alpha}^0$, $\Delta y_{\alpha} = y_{\alpha} - y_{\alpha}^0$, $\Delta z_{\alpha} = z_{\alpha} - z_{\alpha}^0$ (Figura [2.1.1]).

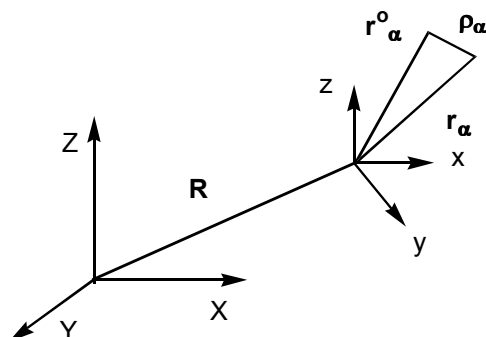


Figura 2.1.1. Elección de los sistemas de referencia fijo (X,Y,Z) y en rotación (x,y,z)

La velocidad total V_{α} del núcleo α -ésimo será entonces

$$V_{\alpha} = \dot{R} + \omega \times r_{\alpha} + \dot{\rho}_{\alpha} \quad [2.1.2]$$

donde ω es la velocidad angular del sistema de ejes en rotación.

La energía cinética es, por tanto,

$$\begin{aligned} 2T = \sum_{\alpha} m_{\alpha} V_{\alpha} \cdot V_{\alpha} = \dot{R}^2 \sum_{\alpha} m_{\alpha} + \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\omega \times r_{\alpha}) \cdot (\omega \times r_{\alpha}) + \sum_{\alpha} m_{\alpha} \dot{\rho}_{\alpha}^2 \\ + 2\dot{R} \cdot \omega \times \sum_{\alpha} m_{\alpha} r_{\alpha} + 2\dot{R} \cdot \sum_{\alpha} m_{\alpha} \dot{\rho}_{\alpha} + 2 \sum_{\alpha} m_{\alpha} \omega \times r_{\alpha} \cdot \dot{\rho}_{\alpha} \quad [2.1.3] \end{aligned}$$

Los tres primeros términos de la ecuación [2.1.3] representan las energías cinéticas traslacional, rotacional y vibracional puras, mientras que los tres últimos términos representan las energías de interacción correspondientes. Debemos eliminar o reducir al máximo los tres términos de interacción de [2.1.3], y para ello deben elegirse cuidadosamente e imponerse ciertas condiciones, conocidas como condiciones de Sayvetz:

a) *Primera condición de Sayvetz*: Esta condición especifica que durante una vibración molecular el centro de masas de la molécula no debe sufrir ningún tipo

de desplazamiento.

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} = \mathbf{0} \Rightarrow \sum_{\alpha} m_{\alpha} \dot{\mathbf{r}}_{\alpha} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} \dot{\boldsymbol{\rho}}_{\alpha} = \mathbf{0} \quad [2.1.4]$$

b) *Segunda condición de Sayvetz*: Físicamente esta condición expresa que durante una vibración molecular no debe existir un momento angular vibracional de orden cero.

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha}^{\circ} \times \mathbf{r}_{\alpha} = \mathbf{0} \Rightarrow \sum_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha}^{\circ} \times \dot{\boldsymbol{\rho}}_{\alpha} = \mathbf{0} \quad [2.1.5]$$

Sustituyendo estas ecuaciones en la ecuación [2.1.3] y aplicando el producto escalar triple, la expresión de la energía cinética total queda de la forma

$$2T = \dot{\mathbf{R}}^2 \sum_{\alpha} m_{\alpha} + \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\alpha}) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\alpha}) + \sum_{\alpha} m_{\alpha} \dot{\boldsymbol{\rho}}_{\alpha}^2 + 2\boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{\alpha} m_{\alpha} \boldsymbol{\rho}_{\alpha} \times \dot{\boldsymbol{\rho}}_{\alpha} \quad [2.1.6]$$

La separación de la energía cinética en sus términos traslacional, rotacional y vibracional puros es posible sólo si el último término de [2.1.6], denominado *energía de Coriolis*, puede ser despreciado. Es fácil ver que este término es pequeño si lo comparamos con el término vibracional puro, ya que depende de las coordenadas de desplazamiento $\boldsymbol{\rho}_{\alpha}$ y de la velocidad angular $\boldsymbol{\omega}$, que son cantidades pequeñas comparadas con las velocidades vibracionales $\dot{\boldsymbol{\rho}}_{\alpha}$. Se puede incluir la energía de Coriolis en la parte rotacional y tratar los otros dos términos separadamente. Además, podemos ignorar la energía cinética traslacional debido a que está completamente desacoplada con los otros términos.

2.1.1. Tratamiento elemental de vibraciones pequeñas.

Para escribir la ecuación de movimiento vibracional de una molécula, se necesitan las expresiones para la energía cinética, T , y para la energía potencial, V . Empleando como coordenadas las componentes cartesianas del vector ρ_{α} , definido anteriormente, la energía cinética vibracional toma la forma

$$2T = \sum_{i=1}^{3n} m_i \dot{x}_i^2 \quad [2.1.7]$$

donde la sumatoria es desde 1 hasta $3n$. Por x_i se indica la coordenada de desplazamiento cartesiana genérica, y m_i toma los valores m_1 para $i= 1, 2$ y 3 , m_2 para $i= 4, 5$ y 6 y así sucesivamente. A menudo es conveniente utilizar un conjunto de *coordenadas cartesianas ponderadas en masa*, q_i , definidas por la relación

$$q_i = \sqrt{m_i} x_i \quad [2.1.8]$$

Teniendo en cuenta estas nuevas coordenadas la expresión para la energía cinética toma la forma más simplificada

$$2T = \sum_{i=1}^{3n} \dot{q}_i^2 \quad [2.1.9]$$

La forma analítica de la energía potencial del sistema es desconocida. Sólo sabemos que debe ser una función de las coordenadas de desplazamiento. Teniendo en cuenta esto, para pequeños desplazamientos podemos expandir la energía potencial en una serie de potencias de las coordenadas de desplazamiento de la forma

$$2V = 2V_o + 2 \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_o q_i + \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_o q_i q_j + \dots \quad [2.1.10]$$

En nuestro estudio no estamos interesados en el valor absoluto de la energía potencial, sino en su variación con las coordenadas q_i , con lo cual podemos fijar el cero de la escala de energía en la posición de equilibrio, y así tenemos $V_o = 0$. Además, como la posición de equilibrio es, por definición, el mínimo de energía potencial y todas las q_i son independientes entre sí, se cumple que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_o = 0 \quad [2.1.11]$$

Para pequeños desplazamientos de los átomos alrededor de la posición de equilibrio, los términos más elevados que el término cuadrático de la ecuación [2.1.10] pueden despreciarse y nos queda la expresión para la energía potencial de la forma

$$2V = \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j = \sum_{i,j} f_{ij} q_i q_j \quad [2.1.12]$$

En esta ecuación, los términos f_{ij} son constantes denominadas normalmente *constantes de fuerza* ya que representan los factores de proporcionalidad entre el desplazamiento de los núcleos y las fuerzas restauradoras que actúan sobre ellos durante una vibración. Como V es una función continua, el orden de diferenciación en [2.1.10] es indiferente y tenemos que $f_{ij} = f_{ji}$, por ello el número de constantes de fuerza distintas, en principio, es $[3n(3n + 1)] / 2$.

Una vez obtenidas las expresiones para T y V , se puede escribir la ecuación de movimiento de Newton para la molécula en vibración en su forma lagrangiana, que adopta la forma

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) + \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, 3n \quad [2.1.13]$$

y sustituyendo las ecuaciones [2.1.9] y [2.1.12] en la expresión anterior nos queda

$$\ddot{q}_i + \sum_j f_{ij} q_j = 0 \quad [2.1.14]$$

Este es un sistema de ecuaciones diferenciales de segundo orden simultáneas, y las soluciones son las funciones del oscilador armónico de la mecánica clásica

$$q_i = A_i \cos(2\pi \nu t + \phi) \quad [2.1.15]$$

donde c es la velocidad de la luz, ν es la frecuencia de vibración en cm^{-1} , ϕ es un factor de fase y A_i es el desplazamiento máximo del átomo.

Por sustitución de [2.1.15] en [2.1.14] se obtiene

$$\sum_j f_{ij} A_j - 4\pi^2 c^2 \nu^2 A_i = 0 \quad [2.1.16]$$

la cual puede reescribirse de la forma

$$\sum_j (f_{ij} - \lambda \delta_{ij}) A_j = 0 \quad [2.1.17]$$

donde $\lambda = 4 \pi^2 v^2 c^2$ y δ_{ij} es la función delta de Kronecker.

La ecuación [2.1.17] es un sistema homogéneo de $3n$ ecuaciones lineales simultáneas en los $3n$ A_j desconocidos, el cual tiene soluciones diferentes de la trivial, $A_j = 0$ ($j = 1, 2, \dots, 3n$), sólo si el determinante de los coeficientes es igual a cero.

$$\begin{bmatrix} f_{1,1} - \lambda & f_{1,2} & f_{1,3} & \dots & f_{1,3n} \\ f_{1,2} & f_{2,2} - \lambda & f_{2,3} & \dots & f_{2,3n} \\ f_{1,3} & f_{2,3} & f_{3,3} - \lambda & \dots & f_{3,3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{1,3n} & f_{2,3n} & f_{3,3n} & \dots & f_{3n,3n} - \lambda \end{bmatrix} = 0 \quad [2.1.18]$$

Este es el llamado *determinante secular*, el cual nos da una ecuación algebraica de orden $3n$ en λ cuando se expande denominada *ecuación secular*. Existen, por lo tanto, $3n$ valores de λ , es decir, $3n$ frecuencias armónicas ν_k , para las cuales el determinante se hace cero. Seis de tales frecuencias armónicas son cero, y corresponden a las traslaciones y rotaciones moleculares (cinco si la molécula es lineal); por lo tanto, en general, existen sólo $3n - m$ raíces distintas de cero de la ecuación secular. Si el valor de una de estas raíces, λ_k , se sustituye en la ecuación [2.1.17], obtenemos una solución para la incógnita A_j .

A partir de la teoría para la resolución de los sistemas de ecuaciones [2] sabemos que no es posible determinar los $3n$ valores de A_{jk} desconocidos de la ecuación [2.1.17], sino que sólo podemos conocer sus relaciones: un conjunto arbitrario de soluciones A'_{jk} puede obtenerse dando el valor uno a la incógnita A_{1k} . Una solución matemática única y conveniente podría ser la representada por las cantidades I_{jk} , las cuales se definen en términos de una solución arbitraria A'_{jk} por la fórmula [3]:

$$I_{jk} = \frac{A'_{jk}}{[\sum_i (A'_{jk})^2]^{\frac{1}{2}}} \quad [2.1.19]$$

Se comprueba fácilmente, sin más que sustituir A'_{jk} por CA'_{jk} , donde C es una constante arbitraria cualquiera, que el valor de I_{jk} no depende del valor que asumamos para A_{1k} . Estas amplitudes están normalizadas, en el sentido de que

$$\sum_i I_{jk}^2 = 1 \quad [2.1.20]$$

2.1.2. Coordenadas normales.

Las expresiones [2.1.9] y [2.1.12] para T y V pueden reescribirse de una forma muy simple y compacta utilizando la notación matricial. Si denominamos \mathbf{q} a un vector columna, cuyos componentes vienen dadas por los desplazamientos cartesianos q_i ponderados en masa de los átomos, la ecuación [2.1.9] queda

$$2T = \dot{\mathbf{q}}^t \dot{\mathbf{q}} \quad [2.1.21]$$

y la ecuación [2.1.12] queda

$$2V = \mathbf{q}^t \mathbf{f} \mathbf{q} \quad [2.1.22]$$

donde el superíndice t indica el vector traspuesto y \mathbf{f} es una matriz cuadrada de orden $3n \times 3n$ simétrica, cuyos elementos son las constantes de fuerza f_{ij} de la ecuación [2.1.12].

La matriz \mathbf{f} no es diagonal, con lo cual la resolución del problema vibracional se hace imposible. Las coordenadas cartesianas son muy convenientes para visualizar el problema gráficamente, pero, desde el punto de vista de encontrar una solución analítica, es una mala elección. Por ello, debemos buscar un conjunto mejor de coordenadas que nos hagan diagonales las matrices energía potencial y energía cinética y que al mismo tiempo satisfagan las condiciones de Sayvetz. Estas nuevas coordenadas se denominan *coordenadas normales* y definen un nuevo vector columna \mathbf{Q} de componentes dados por las $3n$ coordenadas normales Q_k . La transformación desde coordenadas cartesianas ponderadas en masa a coordenadas normales debe ser una transformación lineal del tipo

$$Q_k = \sum_i l'_{ki} q_i \quad [2.1.23]$$

lo cual significa que cada coordenada normal Q_k es una combinación lineal de las $3n$ coordenadas cartesianas q_i con coeficientes l'_{ki} que deberán determinarse. En notación matricial esta transformación se escribe

$$\mathbf{Q} = \mathcal{L}^{-1} \mathbf{q} \quad [2.1.24]$$

donde hemos utilizado el símbolo \mathcal{L}^{-1} para indicar la matriz de transformación de coordenadas cartesianas ponderadas en masa a coordenadas normales, y cuyos elementos son los coeficientes l'_{ki} de la ecuación [2.1.23]. La transformación inversa de coordenadas normales a coordenadas cartesianas se escribiría

$$\mathbf{q} = \mathcal{L} \mathbf{Q} \quad [2.1.25]$$

donde \mathcal{L} es la inversa de la matriz \mathcal{L}^{-1} , es decir, $\mathcal{L} \mathcal{L}^{-1} = \mathbf{E}$, donde \mathbf{E} es la matriz unidad de dimensión $3n \times 3n$.

Como ya se ha indicado, se requiere que Q_k cumpla las condiciones de Sayvetz y que además nos expresen las energías potencial y cinética en forma diagonal, es decir, queremos que la energía cinética y la energía potencial tengan, respectivamente, la forma

$$2T = \dot{Q}^t \dot{Q} \quad [2.1.26]$$

$$2V = Q^t \Lambda Q \quad [2.1.27]$$

donde Λ es una matriz diagonal cuyos elementos son los λ_k de la expresión [2.1.17] para cada modo normal de vibración.

Las ecuaciones [2.1.26] y [2.1.27] imponen severas restricciones sobre la matriz \mathcal{Q} . Para que se cumplan las mismas la matriz \mathcal{Q} debe ser ortogonal, es decir, que $\mathcal{Q}^t \mathcal{Q} = \mathbf{E}$, lo que implica que $\mathcal{Q}^t = \mathcal{Q}^{-1}$. Además, la matriz \mathcal{Q} debe diagonalizar a la matriz \mathbf{f} de constantes de fuerza, es decir, que se debe cumplir que

$$\mathcal{Q}^t \mathbf{f} \mathcal{Q} = \Lambda \quad [2.1.28]$$

Ya que \mathcal{Q} es ortogonal, podemos escribir la expresión [2.1.28] de la forma

$$\mathbf{f} \mathcal{Q} = \mathcal{Q} \Lambda \quad [2.1.29]$$

que es una ecuación de autovalores. Podemos considerar la matriz \mathbf{f} como un operador que actúa sobre una columna \mathcal{Q}_k de la matriz \mathcal{Q} y que nos da como resultado la misma columna \mathcal{Q}_k multiplicada por un factor λ_k , que es el correspondiente elemento diagonal de la matriz Λ . Por ello se denomina a las columnas de la matriz \mathcal{Q} *autovectores* y a los elementos de Λ *autovalores* de la matriz \mathbf{f} . Esto nos lleva a una forma alternativa de escribir el determinante secular [2.1.18] correspondiente al sistema de ecuaciones homogéneas simultáneas [2.1.17],

$$|\mathbf{f} - \mathbf{E}\lambda_k| = 0 \quad [2.1.30]$$

En la representación gráfica de una coordenada normal es más conveniente utilizar las coordenadas de desplazamiento cartesianas. Así, si \mathbf{M} es una matriz diagonal cuyos elementos son las masas atómicas, podemos reescribir la ecuación [2.1.24] de la forma

$$\mathbf{Q} = \mathcal{Q}^{-1} \mathbf{q} = \mathcal{Q}^t \mathbf{q} = \mathcal{Q}^t \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{x} = \mathcal{Q}_x^t \mathbf{x} \quad [2.1.31]$$

teniendo en cuenta para ello la relación entre las coordenadas ponderadas en masa y las coordenadas de desplazamiento cartesianas,

$$\mathbf{q} = \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{x} \quad [2.1.32]$$

Si utilizamos las coordenadas de desplazamiento cartesianas las energías cinética y potencial adquieren la forma

$$\begin{aligned} 2T &= \dot{\mathbf{x}}^t \mathbf{M} \dot{\mathbf{x}} \\ 2V &= \mathbf{x}^t \mathbf{f}_x \mathbf{x} \end{aligned} \quad [2.1.33]$$

donde \mathbf{f}_x tiene por expresión

$$\mathbf{f}_x = \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{f} \mathbf{M}^{1/2} \quad [2.1.34]$$

y la ecuación secular [2.1.29] toma la forma

$$\mathbf{M}^{-1} \mathbf{f}_x \mathcal{Q}_x = \mathcal{Q}_x \Lambda \quad [2.1.35]$$

2.2. TRATAMIENTO CUÁNTICO DE LAS VIBRACIONES MOLECULARES.

2.2.1. La aproximación Born-Oppenheimer.

Si suponemos que los núcleos y los electrones son masas puntuales y despreciamos las interacciones spin-órbita, así como otras interacciones relativistas, el Hamiltoniano molecular puede escribirse de la forma:

$$\mathcal{H} = T_n + T_e + V_{en} + V_{nn} + V_{ee} \quad [2.2.1]$$

donde el primer término es el operador correspondiente a la energía cinética de los núcleos, el segundo término es el operador para la energía cinética de los electrones, el tercero representa las atracciones entre los núcleos y los electrones, el cuarto representa las repulsiones entre los núcleos y el quinto las repulsiones entre los electrones^[4,5].

Las funciones de onda y las energías de una molécula se calculan a partir de la ecuación de Schrödinger,

$$\mathcal{H} \Psi(q_i, q_\alpha) = E \Psi(q_i, q_\alpha) \quad [2.2.2]$$

donde q_i y q_α simbolizan las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente. El Hamiltoniano es muy complejo de resolver, pero afortunadamente hay aproximaciones altamente precisas que lo simplifican. La clave reside en el hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones; por ello, los electrones se mueven mucho más rápidamente que los núcleos y una buena aproximación, en lo que al movimiento de los

electrones se refiere, es considerar el núcleo como fijo, mientras que ellos llevan a cabo tales movimientos. Cuando los núcleos cambian ligeramente su configuración, los electrones se ajustan inmediatamente al cambio. Esta aproximación es conocida como la *aproximación de Born-Oppenheimer*, y corresponde en mecánica cuántica a la aceptación de que la función de onda molecular, $\Psi(q_i, q_\alpha)$ puede factorizarse como producto de dos funciones,

$$\Psi(q_i, q_\alpha) = \psi_n(q_\alpha) \psi_e(q_i, q_\alpha) \quad [2.2.3]$$

la primera denominada *función de onda nuclear*, dependiente de las coordenadas nucleares, y la segunda denominada *función de onda electrónica*, que es función de las coordenadas electrónicas para un sistema nuclear rígido dado.

Eligiendo un sistema de referencia molecular cuyo origen sea el centro de masas de la molécula, el cual satisfaga la primera condición de Sayvetz [2.1.4] y factorice la energía traslacional, podemos escribir el Hamiltoniano de la forma^[1]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_n \quad [2.2.4]$$

donde el \mathcal{H}_e corresponde al Hamiltoniano electrónico y \mathcal{H}_n al Hamiltoniano nuclear. Teniendo en cuenta [2.2.3] y [2.2.4] podemos escribir la expresión [2.2.2] de la forma

$$(\mathcal{H}_n + E_e)\psi_n = E\psi_n \quad [2.2.5]$$

En nuestro estudio sólo nos interesan los autovalores y las autofunciones del Hamiltoniano nuclear; E_e se introduce como un parámetro cuya variación con la distancia internuclear puede tratarse como la energía potencial de los núcleos.

Si introducimos un sistema de referencia adecuado, que rote junto con la molécula y que satisfaga la segunda condición de Sayvetz [2.1.5], la función de onda nuclear puede descomponerse como producto de una función de onda rotacional, ψ_r , y una función de onda vibracional, ψ_v ,

$$\psi_n = \psi_v \psi_r \quad [2.2.6]$$

y el Hamiltoniano nuclear puede escribirse como suma de un Hamiltoniano vibracional, \mathcal{H}_v , y un Hamiltoniano rotacional, \mathcal{H}_r ,^[6,7]

$$\mathcal{H}_n = \mathcal{H}_v + \mathcal{H}_r \quad [2.2.7]$$

2.2.2. Ecuación de ondas vibracional.

Para resolver la ecuación de Schrödinger vibracional, es conveniente elegir un sistema de coordenadas adecuado, que nos haga sencilla su resolución. Este sistema de coordenadas es el formado por las coordenadas normales, ya que cada coordenada normal corresponde a un modo simple de vibración de la molécula en estudio. En el estudio de las vibraciones de una molécula poliatómica, podemos encontrarnos tanto con vibraciones no degeneradas, como doble, triple, cuádruple y quintuplemente degeneradas, y la solución para cada caso es diferente^[8].

La ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico isótropo en n dimensiones tiene la forma

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Q_i^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left[E - \frac{\lambda}{2} \sum_{i=1}^n Q_i^2 \right] \Psi = 0 \quad [2.2.8]$$

factorizable, cuando no hay interacción de vibraciones, según

$$\Psi = \prod_{i=1}^n \psi_i \quad y \quad E = \sum_{i=1}^n E_i \quad [2.2.9]$$

lo que conduce a n ecuaciones del tipo de las del oscilador armónico isótropo monodimensional,

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial Q_i^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left[E_i - \frac{\lambda}{2} Q_i^2 \right] \Psi = 0 \quad [2.2.10]$$

cuyos autovalores son de la forma

$$E_i = h\nu \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \quad [2.2.11]$$

Haciendo el cambio adecuado a coordenadas polares en n dimensiones, la autofunción Ψ permite su factorización según

$$\Psi = R(r) \prod_{i=1}^{n-1} \Theta_i(\theta_i) \quad [2.2.12]$$

donde tenemos una parte puramente radial, $R(r)$, y otra sólo angular. Operando

convenientemente^[4,5] las autofunciones angulares completas se podrán escribir como

$$Y(l_{n-1}, l_{n-2}, \dots, l_2, l_1) = (2\pi)^{\frac{1}{2}} e^{\pm i l_1^2 \theta_1} \prod_{k=2}^{n-1} \theta_k(l_k, l_{k-1}) \quad [2.2.13]$$

y son conocidas como armónicos esféricos generalizados en una hiperesfera de $n-1$ dimensiones.

2.2.3. Los niveles de energía de una molécula poliatómica.

De acuerdo con la expresión [2.2.11], la energía vibracional de una molécula poliatómica en la aproximación armónica es

$$E_i = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(u_i + \frac{1}{2} \right) h c \nu_i \quad [2.2.14]$$

El estado vibracional más bajo se denomina *nivel cero* y corresponde a una situación vibracional en la cual todas las coordenadas normales poseen un valor de su correspondiente número cuántico vibracional igual a cero. La energía de este estado, sin embargo, no es cero, sino que su valor es

$$E_0 = \frac{1}{2} h c \sum_i \nu_i \quad [2.2.15]$$

el cual puede ser relativamente alto en el caso de una molécula poliatómica. Esta energía se denomina *energía del punto cero* y es de vital importancia en una gran multitud de procesos físicos y químicos.

Si todos los números cuánticos tiene el valor cero excepto uno, que toma el valor unidad, el nivel de energía correspondiente se denomina *nivel fundamental*, que se corresponde con la excitación por un cuanto de un modo normal.

Si todos los números cuánticos tienen valor cero, excepto uno que lo tiene distinto de cero y de la unidad, el nivel de energía se denomina *nivel sobretono*. Si dos o más números cuánticos son distintos de cero los niveles se denominan *niveles de combinación*.

Las transiciones entre los distintos niveles de energía vienen gobernadas por la regla de Bohr,

$$\nu_{U''U'} = \frac{E_{U''} - E_{U'}}{h c} \quad [2.2.16]$$

donde $E_{U''}$ es la energía del nivel superior y $E_{U'}$ la energía del nivel inferior. Las transiciones más importantes en los espectros de absorción son las que se dan entre el nivel cero y los niveles fundamentales. Las energías asociadas con estas transiciones son las frecuencias normales y a estas transiciones se les denomina *transiciones fundamentales*, *bandas*

fundamentales o simplemente *fundamentales*. De la misma forma, las transiciones entre el nivel cero y los niveles sobretonos se denominan *sobretonos* y las transiciones entre el nivel cero y los niveles de combinación *bandas de combinación*.

En la aproximación armónica, y admitiendo que fueran posibles las transiciones que involucren $\Delta v_i = \pm 2, \pm 3, \dots$, los niveles fundamentales y los sobretonos de un modo de vibración dado v_k están igualmente espaciados. Las transiciones desde el nivel cero al fundamental $v_k = 1$ tiene la misma frecuencia que una transición desde el nivel sobretono $v_k = m$ hasta el nivel $v_k = m + 1$. Tales transiciones entre dos niveles excitados del mismo modo normal de vibración se denominan *transiciones calientes*.

Pueden darse transiciones entre dos estados excitados correspondientes a dos modos normales de números cuánticos diferentes v_k y v_l . La frecuencia asociada a esta transición se denomina *frecuencia de diferencia*, y es exactamente la diferencia que existe entre las frecuencias v_k y v_l , como se puede comprobar fácilmente a partir de la ecuación [2.3.3].

2.3. INTERACCIÓN ROTACIÓN-VIBRACIÓN.

2.3.1. Clasificación de las moléculas de acuerdo con la relación entre los momentos de inercia.

Considerando la aproximación del rotor rígido, el operador Hamiltoniano, que sólo considera la parte rotacional de la energía cinética molecular, se escribe de la forma^[7]

$$H_r^0 = \frac{1}{2} \left(\frac{J_x^2}{I_{xx}^0} + \frac{J_y^2}{I_{yy}^0} + \frac{J_z^2}{I_{zz}^0} \right) \quad [2.3.1]$$

donde J_x , J_y y J_z son las componentes del momento angular rotacional a lo largo de los ejes moleculares x , y y z e I_{xx}^0 , I_{yy}^0 e I_{zz}^0 son los momentos de inercia de la configuración de referencia de los núcleos atómicos a lo largo de estos ejes, que se identifican con los ejes principales de inercia a , b y c . Existen seis maneras diferentes de identificar x , y y z con los ejes a , b y c , que vienen recogidas en la tabla 2.3.1. Aunque la elección es arbitraria, una identificación puede ser más conveniente que otra en ciertos casos. La orientación se basa en la correspondiente identificación de uno de los ejes principales de inercia con el eje z y los superíndices r y l denotan las orientaciones de los ejes a , b y c a derechas y a izquierdas, respectivamente.

Tabla 2.3.1. Identificación de los ejes a , b y c con los ejes x , y y z .

	I ^r	II ^r	III ^r	I ^l	II ^l	III ^l
x	b	c	a	c	a	b
y	c	a	b	b	c	a
z	a	b	c	a	b	c

Los momentos de inercia de la configuración de referencia con respecto a a , b y c se denominan I_A , I_B e I_C , y de acuerdo con la convención aceptada en Espectroscopía, $I_A < I_B < I_C$.

Las moléculas pueden ser clasificadas dentro de cuatro tipos de acuerdo con la relación entre I_{xx}^0 , I_{yy}^0 e I_{zz}^0 e I_A , I_B e I_C [7,9,10]:

a) *Moléculas trompoesféricas*: En este caso $I_{xx}^0 = I_{yy}^0 = I_{zz}^0$, y la identificación usual es $I_{xx}^0 = I_B$. La expresión del Hamiltoniano rotacional, [2.3.1], queda

$$H_r^0 = \frac{J^2}{2I_B} \quad [2.3.2]$$

donde J^2 es el operador *momento angular total*, que se define como

$$J^2 = J_A^2 + J_B^2 + J_C^2 \quad [2.3.3]$$

y que conmuta con cada una de las componentes y con el Hamiltoniano total.

La energía rotacional tiene por expresión

$$E = BJ(J + 1) \quad [2.3.4]$$

donde B , denominada *constante rotacional*, está referida al eje principal de inercia b y viene dada por la expresión, expresada en ergios,

$$B = \frac{\hbar^2}{2I_B} \quad [2.3.5]$$

b) *Moléculas lineales*: En este caso $I_{xx}^0 = I_{yy}^0$, e $I_{zz}^0 = 0$ y la identificación usual es $I_{xx}^0 = I_B$. Debido a la simetría que presentan este tipo de moléculas, sólo tienen un momento de inercia, ya que se asume que el momento de inercia a lo largo de la molécula es cero, y los momentos con respecto a otro conjunto de ejes perpendiculares son iguales. Por lo tanto, la energía total rotacional es idéntica a la del caso de un trompo esférico, [2.3.4].

c) *Moléculas tromposimétricas* : Este tipo de moléculas se clasifican en dos grupos:

(i) Tromposimétrica prolato (en las que el elipsoide de inercia tiene forma de cilindro). En este caso $I_{xx}^0 = I_{yy}^0 > I_{zz}^0$ y la identificación usual es $I_{xx}^0 = I_B$ e $I_{zz}^0 = I_A$. El Hamiltoniano rotacional tiene la forma

$$H = \frac{J^2}{2I_B} + J_A^2 \left(\frac{1}{2I_A} - \frac{1}{2I_B} \right) \quad [2.3.6]$$

y la energía rotacional viene dada por la expresión

$$E = BJ(J + 1) + K^2(A - B) \quad [2.3.7]$$

donde K es un segundo número cuántico rotacional asociado a la componente del momento angular total a lo largo del eje de simetría molecular, y toma los valores $-J, -J + 1, \dots, J - 1, J$. A es una nueva constante rotacional referida al eje principal de inercia a y su valor viene dado por una expresión similar a la [2.3.5]. Como la misma energía rotacional corresponde a estados con números cuánticos $\{J, K\}$ y $\{J, -K\}$, todos los niveles rotacionales con $K \neq 0$ están doblemente degenerados.

(ii) Troposimétrica oblató (en las que el elipsoide de inercia tiene forma de tarta). En este caso $I_{xx}^0 = I_{yy}^0 < I_{zz}^0$ y la identificación más usual es $I_{xx}^0 = I_B$ e $I_{zz}^0 = I_C$. El Hamiltoniano rotacional tiene la forma

$$H = \frac{J^2}{2I_B} + J_C^2 \left(\frac{1}{2I_C} - \frac{1}{2I_B} \right) \quad [2.3.8]$$

y la energía rotacional viene dada por la expresión

$$E = BJ(J + 1) + K^2(C - B) \quad [2.3.9]$$

En esta expresión C es una nueva constante rotacional referida al eje principal de inercia c y su valor viene descrito también por una expresión similar a [2.3.5].

d) *Moléculas trompoasimétricas*: Pertenecen a este grupo las moléculas en las cuales se cumple que $I_{xx}^0 \neq I_{yy}^0 \neq I_{zz}^0$ y ninguno tiene por valor cero. La expresión del Hamiltoniano viene dada por la forma general [2.3.1] y para su estudio se considera que la molécula tiene un elipsoide de inercia situado entre una prolato y una oblató. Entonces los niveles de energía estarán situados entre los niveles de una prolato y de una oblató. Se han llevado a cabo una gran variedad de tratamientos de las moléculas tromposimétricas. De entre estos tratamientos, una de las ecuaciones obtenidas para la energía rotacional se debe a Wang^[9], el cual obtuvo la siguiente expresión:

$$E_r = \frac{h^2}{16\pi^2} \left(\frac{1}{I_B} + \frac{1}{I_C} \right) J(J + 1) + \left[\frac{h^2}{8\pi^2 I_A} - \frac{h^2}{16\pi^2} \left(\frac{1}{I_B} + \frac{1}{I_C} \right) \right] W_T \quad [2.3.10]$$

donde W_T es una función complicada de los momentos de inercia.

2.3.2. Aspectos generales sobre la interacción rotacional-vibracional.

Los aspectos más generales de los espectros de rotación-vibración moleculares pueden ser descritos con base en los modelos del oscilador armónico y el rotor rígido comentados brevemente en apartados anteriores. Sin embargo, un examen más profundo de estos espectros muestran la necesidad de realizar correcciones a estos modelos para así predecir con más exactitud las características de las bandas que aparecen en ellos. Una de las correcciones más estudiadas es la modificación del modelo del rotor rígido debido a la distorsión molecular producida por fuerzas centrífugas. Esto se pone de manifiesto en la aparición de términos de grado cuatro, seis y posiblemente mayores en las componentes del momento angular total del Hamiltoniano Rotacional Efectivo. Tales efectos centrífugos son observados más fácilmente en espectros rotacionales puros, pero pueden ser de gran importancia en los espectros de alta resolución. Las constantes centrífugas de orden cuatro son muy útiles como datos iniciales en el cálculo de funciones potenciales armónicas moleculares, como veremos en el capítulo siguiente. Las constantes centrífugas de orden seis son de importancia en la determinación de potenciales anarmónicos cúbicos moleculares^[7].

Existen básicamente dos caminos para tratar el problema de las correcciones de alto orden a los niveles de energía rotacionales-vibracionales^[6,7,12]. Siguiendo un tratamiento perturbativo el Hamiltoniano rotacional-vibracional se expande en términos de las coordenadas normales, sus momentos conjugados y los momentos rotacionales. Las funciones de ondas del oscilador armónico y del rotor rígido son utilizadas como funciones base. Usando estas funciones se pueden obtener fórmulas para los niveles rotacionales-vibracionales corregidos hasta el orden cuatro. Estos son los Hamiltonianos que se utilizan en Espectroscopía vibracional para cada estado vibracional individual.

Sin embargo, la teoría de perturbaciones es más complicada cuando existen degeneraciones entre los niveles energéticos correspondientes al Hamiltoniano. Además, la teoría de perturbaciones es menos efectiva cuando los términos de alto orden son importantes en la superficie de energía potencial. En estos casos, un método variacional lineal es superior al método de perturbaciones. En esta aproximación vibracional se trabaja con una representación matricial del Hamiltoniano rotacional-vibracional, usualmente en la base de funciones de onda oscilador armónico-rotor rígido. Los niveles de energía se obtienen como autovalores de esta matriz, las funciones de ondas se obtienen como combinaciones lineales de las funciones base y los coeficientes de la combinación son los elementos de los correspondientes autovectores.

2.3.2.1. CONSTANTES DE DISTORSIÓN CENTRÍFUGA.

El Hamiltoniano rotacional-vibracional debe poseer dos propiedades de simetría válidas para cualquier modelo molecular. Estas propiedades fueron formuladas de una manera explícita por Watson^[11-13]. El Hamiltoniano es invariante a las operaciones de conjugación hermítica e inversión temporal (esta inversión temporal consiste en un cambio de signo del tiempo seguido de una conjugación compleja). Además, el Hamiltoniano debe pertenecer a la especie totalmente simétrica del grupo puntual de simetría al que pertenezca la molécula. Esto hace que para cada tipo de molécula de las descritas en el apartado anterior obtengamos una expresión propia del Hamiltoniano. Así, por ejemplo, en el caso de una molécula lineal el Hamiltoniano tiene la forma

$$H_{rot} = B_v(J_x^2 + J_y^2) - D_v(J_x^2 + J_y^2)^2 + H_v(J_x^2 + J_y^2)^3 - \dots \quad [2.3.11]$$

donde B_v es la constante rotacional y D_v y H_v son constantes centrífugas para el estado vibrónico particular. Las energías rotacionales se obtienen reemplazando $J_x^2 + J_y^2$ por su autovalor $J(J+1)$ ^[13].

En el caso de moléculas trompoasimétricas la forma de expresar el Hamiltoniano es más compleja y para trabajar con él primero se expresa en forma de un tensor en coordenadas cilíndricas y después se procede a una reducción para así disminuir el número de parámetros de los cuales depende. El Hamiltoniano rotacional reducido obtenido tiene los mismos autovalores pero un número menor de parámetros, que son combinaciones algebraicas de los parámetros de la ecuación primitiva. Esta reducción se hace mediante una transformación denominada de contacto, que consiste en una transformación unitaria del tipo

$$H_{rot}^{red} = U^{-1} H_{rot} U \quad [2.3.12]$$

donde U es un operador unitario construido a través de la ecuación

$$U = e^{iS} \quad [2.3.13]$$

y S es hermítico, cambia de signo bajo la inversión temporal para que U sea invariante y debe ser totalmente simétrico en el grupo puntual de simetría molecular. Esta reducción no sólo se aplica a las moléculas trompoasimétricas, sino a cualquier molécula poliatómica.

Las reducciones son de dos tipos. En la primera, denominada *Reducción trompoasimétrica* o *Reducción A* el Hamiltoniano viene expresado en función de las constantes rotacionales B referidas a cada eje cartesiano, de las constantes de distorsión centrífuga de orden cuatro $\Delta_J, \Delta_K, \Delta_{JK}, \delta_J$ y δ_K y de las constantes de distorsión centrífuga de orden seis $\Phi_J, \Phi_{JK}, \Phi_{KJ}, \Phi_K, \phi_J, \phi_{JK}$ y ϕ_K . Todas estas constantes vienen expresadas en función de los coeficientes del Hamiltoniano en coordenadas cilíndricas^[13]. Esta reducción no es aplicable a moléculas trompoasimétricas debido a que algunos de los parámetros del Hamiltoniano se hace infinito.

La segunda reducción se denomina *Reducción trompoasimétrica* o *Reducción S*. En ella el Hamiltoniano rotacional aparece en función de las constantes rotacionales B

referidas a cada eje cartesiano, de las constantes de distorsión centrífuga de orden cuatro D_J, D_{JK}, D_K, d_1 y d_2 , y de las constantes de distorsión centrífuga de orden seis $H_J, H_{JK}, H_{KJ}, H_K, h_1, h_2$ y h_3 . Al igual que en el caso anterior, estas constantes vienen expresadas en función de los coeficientes del Hamiltoniano, y a su vez, las constantes en las reducciones A y S están relacionadas mediante relaciones algebraicas.

Existen otros estudios sobre los defectos centrífugos realizados por otros autores. En los trabajos de Nielsen^[7] las constantes de distorsión centrífuga de orden cuatro se denominan $D_J, D_{JK}, D_K, \delta_J, R_5$ y R_6 . Estas constantes están relacionadas con las constantes descritas para las reducciones A o S mediante combinaciones algebraicas y con los coeficientes del Hamiltoniano.

Otro tratamiento ya clásico sobre las constantes de distorsión centrífuga se debe a Kivelson y Wilson^[1,3,6,14]. Estos autores expresan las constantes de distorsión centrífugas, denominadas $T_{\alpha\beta\gamma\delta}$, en términos de las inversas de las constantes de fuerza y de las derivadas del tensor de inercia con respecto a parámetros interatómicos. Estas constantes de distorsión vienen dadas por la expresión general

$$T_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{\sum_{v'} \langle v | \mu_{\alpha\beta} | v' \rangle \langle v' | \mu_{\gamma\delta} | v \rangle}{h\nu_{vv'}} \quad [2.3.14]$$

en la cual la suma se realiza sobre los estados vibracionales v' , excluyendo el estado v que estamos considerando. Los términos μ son componentes de la inversa del tensor de inercia instantáneo, y $h\nu_{vv'}$ es la diferencia de energía entre los dos estados vibracionales indicados; $\langle v | \mu_{\alpha\beta} | v' \rangle$ es el elemento de matriz de $\mu_{\alpha\beta}$. Esta ecuación se reduce a una expresión más explícita y conveniente en función de las coordenadas que estemos utilizando para estudiar el problema de la molécula en cuestión, coordenadas que describiremos en más detalle en el siguiente capítulo. En la bibliografía referenciada se puede encontrar la relación entre estas constantes de distorsión y las otras mencionadas a lo largo de este apartado.

2.3.2.2. CONSTANTES DE CORIOLIS.

En la sección 2.1 hemos descrito como la energía vibracional de una molécula está acoplada con la energía rotacional mediante un término de interacción, que denominamos *energía de Coriolis*, y que correspondía al último término de la expresión [2.1.6]. Esta energía puede ser ignorada en el estudio de las vibraciones moleculares debido a que su valor es muy pequeño en comparación con la energía vibracional. Sin embargo, los términos de acoplamiento de Coriolis dependen de los modos normales de vibración, ya que por definición dependen para una vibración dada de las masas de los átomos, de la geometría molecular y de la función potencial vibracional^[1,6]. Por esto su estudio puede sernos de gran ayuda para obtener información sobre las constantes de fuerza.

La relación existente entre los términos de acoplamiento de Coriolis y los modos normales se puede estudiar desde diferentes puntos de vista. La teoría desarrollada por Meal y Polo^[1] es la más conveniente desde el punto de vista que nos ocupa, y es la más utilizada actualmente. En ella, el último término de la expresión [2.1.6] puede reescribirse de la forma

$$T_{Coriolis} = \Omega_x \omega_x + \Omega_y \omega_y + \Omega_z \omega_z \quad [2.3.15]$$

donde ω_i denota a las componentes de la velocidad angular con respecto al sistema en rotación y

$$\Omega_\sigma = \sum_\alpha m_\alpha (\rho_\alpha \times \dot{\rho}_\alpha) \cdot \mathbf{e}_\sigma \quad \sigma = x, y, z \quad [2.3.16]$$

donde \mathbf{e}_σ es un vector unitario en la dirección del eje σ . Para facilitar nuestro estudio, esta expresión se puede escribir en forma matricial de la forma

$$\Omega_\sigma = \mathbf{q}^t \mathbf{M}^\sigma \dot{\mathbf{q}} \quad [2.3.17]$$

donde \mathbf{q} es el vector columna de las coordenadas cartesianas ponderadas en masa (definidas mediante la ecuación [2.1.8]) y $\dot{\mathbf{q}}$ es la correspondiente derivada con respecto del tiempo. Las matrices \mathbf{M}^σ se definen de manera que consistan en N bloques idénticos de dimensiones 3 x 3, uno para cada átomo, a lo largo de la diagonal principal, y cada bloque tiene la forma

$$\mathbf{M}^x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{M}^y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{M}^z = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad [2.3.18]$$

Las coordenadas ponderadas en masa están relacionadas con las coordenadas normales mediante la ecuación [2.1.25]. Sustituyendo esta expresión en la ecuación [2.3.17], ésta última se puede escribir de la forma

$$\Omega_\sigma = \mathbf{Q}^t \mathcal{Q}^t \mathbf{M}^\sigma \mathcal{Q} \dot{\mathbf{Q}} = \mathbf{Q}^t \boldsymbol{\zeta}^\sigma \dot{\mathbf{Q}} \quad [2.3.19]$$

donde se han definido tres matrices $\boldsymbol{\zeta}^\sigma$, una para cada coordenada cartesiana, en una base de coordenadas normales de la forma

$$\boldsymbol{\zeta}^\sigma = \mathcal{Q}^t \mathbf{M}^\sigma \mathcal{Q} \quad [2.3.20]$$

En la sección 2.1.2 vimos que el vector de las coordenadas normales \mathbf{Q} tiene $3N - 6$ componentes Q_v ($3N - 5$ en el caso de moléculas lineales) que describen los modos normales de vibración asociados con las raíces no nulas de la ecuación secular, y seis componentes Q_r que describen los tres movimientos de traslación y los tres movimientos de rotación de la molécula. Teniendo esto en cuenta se puede deducir fácilmente que la matriz $\boldsymbol{\zeta}^\sigma$ se puede particionar en submatrices para las vibraciones y los movimientos moleculares rígidos de la forma

$$\boldsymbol{\zeta}^\sigma = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\zeta}_v^\sigma & \boldsymbol{\zeta}_{vr}^\sigma \\ \boldsymbol{\zeta}_{vr}^\sigma & \boldsymbol{\zeta}_r^\sigma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{Q}_v^t \mathbf{M}^\sigma \mathcal{Q}_v & \mathcal{Q}_v^t \mathbf{M}^\sigma \mathcal{Q}_r \\ \mathcal{Q}_r^t \mathbf{M}^\sigma \mathcal{Q}_v & \mathcal{Q}_r^t \mathbf{M}^\sigma \mathcal{Q}_r \end{pmatrix} \quad [2.3.21]$$

donde \mathcal{G}_v y \mathcal{G}_r son las dos partes en las se divide la matriz \mathcal{G} . De las cuatro submatrices en las que se divide la matriz ζ^σ , la matriz ζ_v^σ es la de mayor interés en la mayoría de los estudios rotovibratoriales.

Las matrices ζ^σ poseen importantes propiedades que se pueden resumir en una serie de reglas, las cuales han sido ampliamente estudiadas por varios autores^[1,6].

2.4. ANARMONICIDAD.

El espectro vibracional de sistemas moleculares muestra desviaciones con respecto a las predicciones del modelo del oscilador armónico visto anteriormente. Las más importantes son:

1.- Las reglas de selección para el oscilador armónico predicen que, para desplazamientos infinitesimales de los núcleos durante una vibración, los sobretonos y las bandas de combinación están prohibidas en el espectro infrarrojo.

2.- En el modelo del oscilador armónico los sobretonos deben aparecer, de estar permitidos, exactamente a frecuencias que son dos veces, tres veces, y así sucesivamente, la frecuencia a la que aparece el fundamental. Sin embargo, las frecuencias a las que aparecen estos sobretonos son realmente algo menores que las que corresponderían a estos múltiplos enteros del fundamental. Esta misma discrepancia se observa en las bandas de combinación y en las bandas calientes.

3.- La regla del producto de Teller-Redlich, que veremos en el capítulo siguiente, no la satisfacen exactamente las frecuencias vibracionales experimentales de moléculas isotópicas, y se observa cierto porcentaje de discrepancia con los valores que corresponderían a frecuencias armónicas.

Para poder dar una explicación satisfactoria de todos estos hechos experimentales se hace necesario, por tanto, dejar a un lado la asunción de desplazamientos infinitesimales de los núcleos atómicos durante la vibración y utilizar un modelo más complejo en el cual se tengan en cuenta términos de orden más elevado que los cuadráticos en la función potencial.

La principal dificultad que está asociada al modelo anarmónico es que no puede ser tratado como una extensión del modelo armónico, debido a que los términos de mayor orden hacen imposible la resolución exacta de la ecuación de Schrödinger. Además, se debe elegir otro sistema de coordenadas distinto al usado hasta ahora para poder llevar el estudio a cabo.

La teoría mecano-cuántica del oscilador anarmónico fue desarrollada de una forma general por Nielsen^[1], que utilizó para ello la Teoría de Perturbaciones. Este autor obtuvo una expresión general para la función potencial de una molécula poliatómica en función de las coordenadas normales de vibración Q , y para que todas las constantes anarmónicas estuvieran expresadas en el mismo sistema de unidades que el término armónico que aparece en la expresión, reescribió este potencial en función de unas coordenadas normales adimensionales q , definidas mediante la ecuación

$$Q_i = \left(\frac{\hbar^2}{\lambda_i} \right)^{\frac{1}{2}} q_i \quad [2.4.1]$$

donde $\lambda_i = (2\pi c \omega_i)^2$, y ω_i es la frecuencia armónica de la vibración en cm^{-1} .

De esta forma la expresión general de la función potencial anarmónica y la energía, si limitamos el estudio a vibraciones no degeneradas, se escribe de la forma

$$\begin{aligned} V &= V^{(0)} + \lambda V^{(1)} + \lambda^2 V^{(2)} \\ E &= \sum_i hc\omega_i \left(u_i + \frac{1}{2}\right) + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} \end{aligned} \quad [2.4.2]$$

donde λ es un parámetro que define el orden de magnitud de los términos, y las expresiones para los términos de la función potencial tienen la forma

$$\begin{aligned} V^{(0)} &= \frac{1}{2} hc \sum_i \omega_i q_i^2 \\ V^{(1)} &= hc \sum_{ijk}^* K_{ijk} q_i q_j q_k \\ V^{(2)} &= hc \sum_{ijkl}^* k_{ijkl} q_i q_j q_k q_l \end{aligned} \quad [2.4.3]$$

En estas expresiones \sum^* significa que $i \leq j \leq k \leq l$, estos subíndices nombran los distintos modos normales de vibración y la suma está restringida para evitar que los términos cruzados aparezcan más de una vez.

Por Teoría de Perturbaciones sabemos que la corrección a la energía de primer orden es cero, con lo cual sólo nos queda evaluar la corrección de segundo orden. Operando de forma adecuada^[1] nos queda que la expresión para la energía, expresada en la ecuación [2.4.2], queda de la forma

$$E = E_0 + hc \sum_i \omega_i \left(u_i + \frac{1}{2}\right) + hc \sum_{ij}^* x_{ij} \left(u_i + \frac{1}{2}\right) \left(u_j + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad [2.4.4]$$

donde los términos x_{ij} son los términos anarmónicos y pueden ser determinados experimentalmente a partir de los sobretonos y las bandas de combinación. Estos coeficientes vienen expresados en unidades de cm^{-1} .

2.4.1. Resonancia Fermi.

En las moléculas poliatómicas puede suceder que el nivel asociado con una vibración fundamental dada o con una banda de combinación tenga la misma energía que otro nivel asociado con un sobretono de otra vibración o banda de combinación diferente. Cuando esto sucede, y si los dos estados pertenecen a la misma especie de simetría, se perturban mutuamente y los dos niveles se repelen como resultado de ello. Las funciones de onda que describen los estados perturbados son combinaciones lineales de las funciones de onda originales y los estados resultantes adquieren un carácter mixto, lo que conlleva una redistribución de la intensidad entre la transición desde el estado fundamental a los dos estados perturbados. Esta interacción recibe el nombre de *resonancia Fermi* y es un concepto que es muy utilizado en Espectroscopía a la hora de interpretar los espectros vibracionales^[1, 16].

La resonancia Fermi es una perturbación puramente vibracional, ya que el Hamiltoniano vibracional es el responsable de la interacción, y para estudiarla se pueden seguir varios métodos equivalentes, como son la Teoría de Perturbaciones y los métodos de las transformaciones de contacto. Si seguimos el estudio mediante la Teoría de Perturbaciones, y admitimos correcciones a la energía sólo hasta segundo orden, la energía que posee cada nivel una vez perturbado viene dada por la expresión

$$E = \frac{1}{2}(E_m^o + E_p^o) \pm \left[\frac{(E_m^o - E_p^o)^2}{4} + \langle m | H^{(1)} | p \rangle^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad [2.4.5]$$

donde los subíndices m y p se refieren a los estados que se perturban mutuamente, y $H^{(1)}$ es el Hamiltoniano de perturbación de primer orden. Para conocer la energía de cada estado después de perturbar, debemos, pues, evaluar los elementos de matriz del Hamiltoniano de acoplamiento de primer orden para los dos estados diferentes. Si ninguno de los dos estados es degenerado, la resolución es sencilla y viene tabulada^[1]. Si alguno es degenerado, entonces el problema se hace más complejo.

Siguiendo con el estudio mediante el método de perturbaciones, se puede comprobar que sólo se producirá resonancia entre una banda de combinación binaria y un fundamental, o un sobretono y un fundamental. Para el primer caso tenemos que las frecuencias perturbadas las obtendríamos de las ecuaciones

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \omega_a + \omega_b + \frac{1}{2}(\Delta_0 + \Delta) \\ \omega_2 &= \omega_c - \frac{1}{2}(\Delta_0 + \Delta) \end{aligned} \quad [2.4.6]$$

donde los subíndices a y b se refieren a los modos normales armónicos que dan lugar a la combinación, c se refiere al fundamental, Δ_0 es la diferencia en frecuencia entre el fundamental y la banda de combinación y Δ es un parámetro que depende de Δ_0 .

En el segundo caso, donde la interacción se produce entre un sobretono y un fundamental, las frecuencias perturbadas vienen dadas por las ecuaciones

$$\begin{aligned}\omega_1 &= 2\omega_a + \frac{1}{2}(\Delta_0 + \Delta') \\ \omega_2 &= \omega_b - \frac{1}{2}(\Delta_0 + \Delta')\end{aligned}\quad [2.4.7]$$

donde a se refiere a la frecuencia armónica del nivel que da el sobretono, b se refiere a la frecuencia armónica del fundamental y Δ' es un nuevo parámetro dependiente también de Δ_0 .

Si admitimos que el sobretono o la banda de combinación tiene una intensidad relativa de absorción despreciable frente a la del fundamental, podemos utilizar una expresión alternativa para calcular las frecuencias a las que aparecerán las bandas perturbadas^[17]

$$\tilde{\nu} = \frac{\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2}{2} \pm \frac{\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2}{2} \left(\frac{\rho - 1}{\rho + 1} \right) \quad [2.4.8]$$

donde $\tilde{\nu}$ es un número de ondas corregido, las $\tilde{\nu}_i$ son los números de onda de las frecuencias observadas, y ρ es la razón entre las intensidades de absorción observadas para las dos bandas.

2.5. ESPECTROS EN FASE GAS DE ROTACIÓN-VIBRACIÓN DE MOLÉCULAS POLIATÓMICAS.

Si las energía vibracional y rotacional de una molécula se consideran aditivas, entonces la energía total de vibración-rotación de una molécula cualquiera vendrá dada por la suma de sus energías vibracional, ecuación [2.4.4], y rotacional, de manera que para su cálculo se deberá tener en cuenta no sólo qué tipo de rotor que es sino también todo lo visto en el apartado 2.3.

Los cambios rotacionales asociados a las vibraciones moleculares dan lugar a una estructura fina de las bandas vibracionales que, en el caso de moléculas poliatómicas, generalmente es bastante compleja. Sólo en el caso de moléculas pequeñas se puede resolver la estructura rotacional de una banda vibracional completamente. En el caso de moléculas de gran tamaño, lo más que podemos conseguir es el contorno de la banda en cuestión^[9, 16].

La regla de selección de radiación de dipolo para las transiciones rotacionales, en el modelo del rotor rígido, es $\Delta J = 0, \pm 1$. Esto da lugar a que en una banda vibracional aparezcan tres ramas distintas, denominadas *rama P* ($\Delta J = -1$), *rama Q* ($\Delta J = 0$) y *rama R* ($\Delta J = +1$). La forma e intensidad de estas ramas va a depender de diferentes factores:

a) De si el cambio del momento dipolar eléctrico es paralelo o perpendicular a un eje de simetría de la molécula. En el primer caso hablaremos de una *vibración paralela* y viene representada por el símbolo \parallel , y en el segundo caso hablaremos de una *vibración perpendicular* y se representa por el símbolo \perp . Todas las bandas, sean fundamentales o sobretonos, pueden ser clasificadas dentro de uno de estos tipos.

b) De la magnitud del cambio del momento dipolar eléctrico durante la vibración, que tiene relación con la intensidad de la banda.

c) De los valores relativos de los tres momentos principales de inercia de la molécula en estudio.

Los distintos contornos de las bandas vibracionales que aparecen en el espectro en fase gas de una molécula poliatómica tromposimétrica se representan por las letras A, B, y C, nomenclatura que tiene relación con los valores relativos de los momentos principales de inercia moleculares. Los contornos de banda típicos vienen reflejados en la figura 2.5.1., y aunque no es posible determinar momentos de inercia a partir de estos contornos de banda, pueden ser de ayuda a la hora de confirmar la asignación espectral propuesta o en la determinación de la simetría de una vibración en particular.

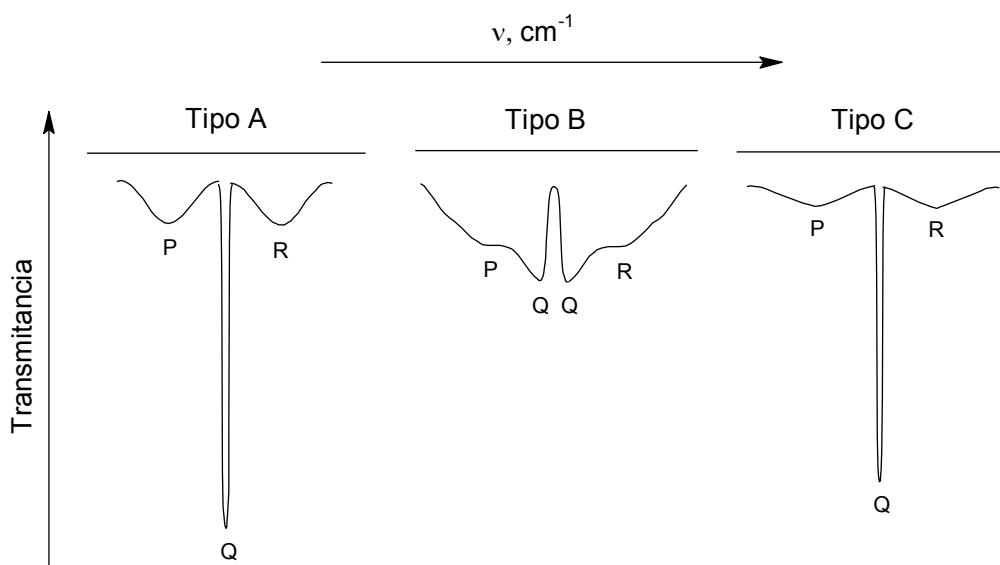


Figura 2.5.1. Contornos de banda típicos para una molécula tromposimétrica.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Califano, *Vibrational States*, Ed. John Wiley and Sons (1976).
- [2] A. W. Joshi, *Matrices and Tensors in Physics*, 2ª Edición, Ed. John Wiley and Sons (1983).
- [3] E. B. Wilson Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Ed. Dover (1955).
- [4] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, Ed. Prentice Hall (2000).
- [5] J. Simons, J. Nichols, *Quantum Mechanics in Chemistry*, Ed. Oxford University Press (1997).
- [6] H. C. Allen, Jr., P. C. Cross, *Molecular Vib-rotors*, Ed. John Wiley and Sons (1963).
- [7] D. Papoušek, M. R. Aliev, *Molecular Vibrational-Rotational Spectra*, Ed. Elsevier (1982).
- [8] M. Fernández Gómez, *Tesis Doctoral*, Universidad de Granada (1983).

- [9] B. P. Straughan, S. Walker, Ed., *Spectroscopy, Vol. 2*, Ed. Chapman and Hall (1976).
- [10] M. Diem, *Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy*, Ed. John Wiley and Sons (1993).
- [11] H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, Ed. Dover (1992).
- [12] J. K. Watson, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1360-1361 (1967).
- [13] J. K. Watson, *J. Chem. Phys.*, **46** (5), 1935-1949 (1967).
- [14] J. K. Watson, en *Vibrational Spectra and Structure*, Vol 6, Cap. 1, pág. 1-89, James. R. Durig Editor, Ed. Elsevier (1976).
- [15] D. Kivelson, E. B. Wilson, Jr., *J. Chem. Phys.*, **21** (7), 1229-1236 (1953).
- [16] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. Vol. II: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Ed. Krieger Publishing Company (1989).
- [17] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd Edition, Ed. Academic Press (1990).

CAPÍTULO 3 ANÁLISIS DE MODOS NORMALES. FUNCIONES POTENCIALES.

3.1. COORDENADAS INTERNAS.

En el capítulo anterior, conjuntamente con las coordenadas cartesianas, definimos un nuevo conjunto de coordenadas, denominadas coordenadas normales, cada una asociada con un modo normal de vibración molecular. En un sistema formado por estas coordenadas las ecuaciones de movimiento toman una forma muy simple y no existen términos de entrecruzamiento entre las energías cinética y potencial. Sin embargo, estas coordenadas se conocen realmente cuando se resuelve el determinante secular, ya que son coordenadas sólo en el sentido de que describen el movimiento molecular, pero no se pueden utilizar para el estudio del problema vibracional y el cálculo de las frecuencias vibracionales de una forma teórica, previa al análisis experimental.

A partir del estudio del espectro vibracional se pretende obtener información de la estructura molecular y derivar parámetros relacionados con tal estructura. Si trabajamos con coordenadas cartesianas obtendríamos valores de los cuales no podríamos sacar nada útil para este fin. Por esto, se hace necesario definir un nuevo conjunto de coordenadas que tenga relación con las características de la estructura molecular, coordenadas que se definan en función de los cambios en las longitudes de enlace y en la variación en los ángulos existentes entre dos o más enlaces. A este nuevo conjunto de coordenadas se le denomina *coordenadas internas*, ya que describen los movimientos internos de la molécula, es decir, las vibraciones moleculares.

Los tipos básicos de coordenadas internas que se utilizan en los problemas vibracionales son^[1,2]:

1.- *Coordenada de tensión de enlace*. Se define como la variación en la longitud de un enlace químico durante una vibración molecular. Esta coordenada interna viene representada generalmente por r y el símbolo ν se utiliza normalmente para representar la vibración caracterizada por un movimiento de tensión.

2.- *Coordenada de deformación de ángulo.* Se define como la variación en el valor del ángulo definido entre dos enlaces químicos que poseen un átomo en común. Esta coordenada se representa normalmente por α , β , ϕ , etc. y a la vibración molecular caracterizada por una deformación de ángulo se representa por δ .

3.- *Coordenada de deformación de ángulo fuera del plano o aleteo.* Se define como la variación del ángulo situado entre el plano definido por dos enlaces con un átomo en común y un tercer enlace conectado por este átomo común. Esta coordenada viene representada por las letras h o γ y el movimiento de vibración caracterizado por esta coordenada se representan por γ .

4.- *Coordenada de torsión.* Se define como la variación en el ángulo diedro entre dos planos determinados por tres enlaces consecutivos conectados por cuatro o más átomos. Generalmente tanto esta coordenada como la vibración asociada a ella se representan por τ .

Una representación gráfica de dichas coordenadas internas se recoge en la figura 3.1.1.

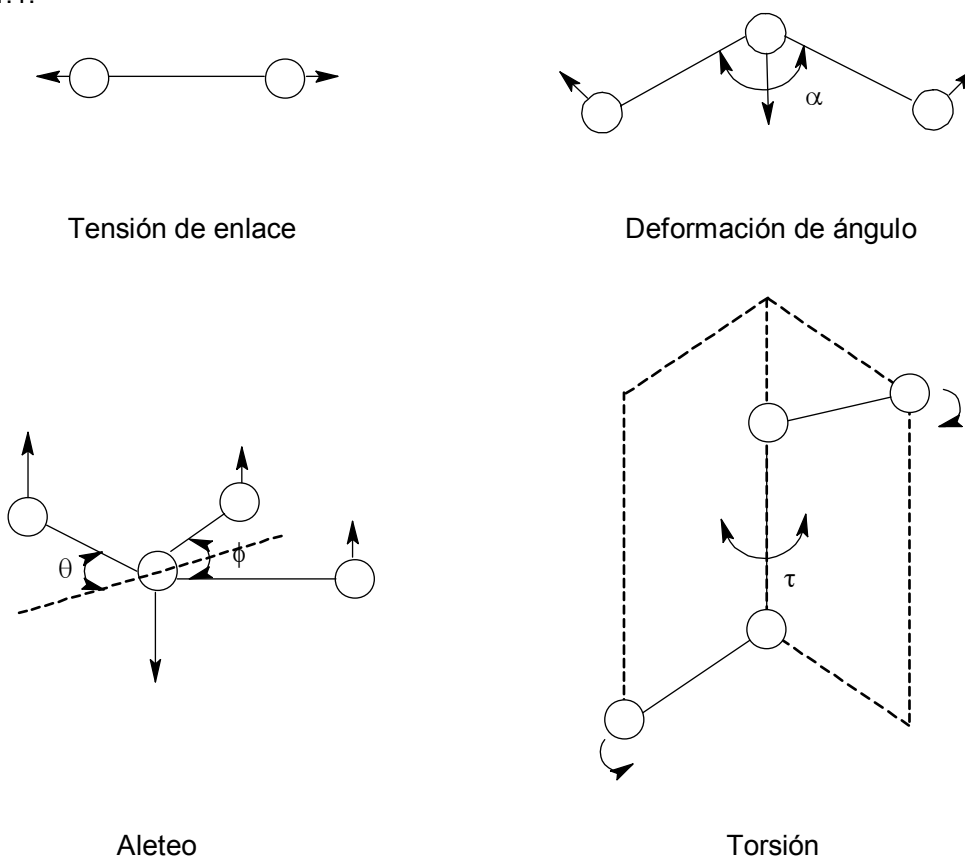


Figura 3.1.1. Tipos de coordenadas internas básicas utilizadas en el problema vibracional.

Como estas coordenadas pueden describirse en términos de la variación de las coordenadas cartesianas de los átomos, podemos escribir la forma explícita de la transformación desde coordenadas internas a coordenadas cartesianas, y viceversa. Para ello, si denominamos de forma genérica R a las coordenadas internas, éstas se pueden expresar en función de las coordenadas de desplazamiento cartesianas de los átomos mediante un desarrollo en serie de la forma:

$$R_i = \sum_j^{3n} \frac{\partial R_i}{\partial x_j} x_j + \frac{1}{2} \sum_{k,l}^{3n} \frac{\partial^2 R_i}{\partial x_k \partial x_l} x_k x_l + \dots \quad [3.1.1]$$

Si trabajamos con amplitudes de vibración infinitesimales, la expresión [3.1.1] se simplifica drásticamente, ya que los términos de orden mayor que uno se pueden ignorar, con lo cual trabajamos con una relación lineal entre las coordenadas internas y las cartesianas. Si denominamos \mathbf{R} y \mathbf{x} a las matrices columna que representan a las coordenadas internas y a las coordenadas cartesianas respectivamente, la expresión [3.1.1] podemos escribirla en forma matricial,

$$\mathbf{R} = \mathbf{B}\mathbf{x} \quad [3.1.2]$$

donde la matriz \mathbf{B} es una matriz en general no cuadrada que está compuesta por los coeficientes

$$B_{ij} = \frac{\partial R_i}{\partial x_j} \quad [3.1.3]$$

y estos coeficientes dependen exclusivamente de la geometría molecular.

Al no ser la matriz \mathbf{B} cuadrada, no puede ser invertida en la forma usual. Sin embargo, podemos añadir en \mathbf{R} seis coordenadas adicionales que describan las rotaciones y las traslaciones moleculares, con lo cual la matriz \mathbf{B} sería cuadrada y no singular, y podrá ser invertida. Entonces podremos definir la transformación inversa de coordenadas internas a coordenadas cartesianas de la forma

$$\mathbf{x} = \mathbf{B}^{-1}\mathbf{R} \quad [3.1.4]$$

donde \mathbf{B}^{-1} es la inversa de \mathbf{B} . Si no se quieren incluir las rotaciones y las traslaciones en nuestro estudio, una manera alternativa de invertir la matriz \mathbf{B} sería utilizar el concepto de *inversa generalizada de Moore-Penrose*, como viene descrito en el artículo de Martínez Torres y col^[3].

La construcción de la matriz \mathbf{B} es un proceso directo si se conoce la geometría molecular, y el método más comúnmente utilizado es el *método del vector s* descrito por Wilson^[1,2]. En este método se introduce para cada átomo α de la molécula un vector \mathbf{p}_α cuyas componentes son los tres desplazamientos cartesianos del átomo, y un vector $\mathbf{s}_{t,\alpha}$ cuyas componentes son los tres elementos $B_{t,\alpha}$ correspondientes. De esta manera cada coordenada interna vendrá descrita por la expresión

$$R_i = \sum_{\alpha=1}^n s_{i\alpha} \cdot \rho_{\alpha} \quad [3.1.5]$$

Esta forma de definir las coordenadas internas tiene la ventaja de que es independiente de la elección de los ejes cartesianos. La dirección del vector $s_{i\alpha}$ es aquella en la cual un desplazamiento dado ρ_{α} del átomo α produce el mayor incremento de R_i y su magnitud es igual al incremento de R_i por unidad de desplazamiento del átomo α . Estos vectores s , para cumplir con las condiciones de Sayvetz (ecuaciones [2.1.4] y [2.1.5]) deben obedecer las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} s_{i\alpha} &= 0 \\ \sum_{\alpha} R_{\alpha} \times s_{i\alpha} &= 0 \end{aligned} \quad [3.1.6]$$

donde R_{α} es un vector que define la posición de equilibrio del átomo α con respecto a un origen arbitrario.

El cálculo de los vectores s viene descrito ampliamente en la literatura referenciada, con lo cual no profundizaremos en su obtención. Si cabe resaltar que a la hora del cálculo de las coordenadas internas de torsión se puede diferenciar entre *torsiones simples o de Wilson*^[1] o *torsiones de Hilderbrandt*^[4], que tienen una forma más general que las de Wilson y que son las que se utilizan en este trabajo.

3.1.1. La ecuación secular en coordenadas internas.

Las expresiones para las energías cinética y potencial en coordenadas internas se obtienen fácilmente sin más que sustituir la expresión [3.1.4] en las expresiones [2.1.33], con lo cual tenemos

$$\begin{aligned} 2T &= \dot{x}^t M \dot{x} = \dot{R}^t (B^{-1})^t M B^{-1} \dot{R} = \dot{R}^t G^{-1} \dot{R} \\ 2V &= x^t f_x x = R^t (B^{-1})^t f_x B^{-1} R = R^t F_R R \end{aligned} \quad [3.1.7]$$

donde

$$G^{-1} = (B^{-1})^t M B^{-1} \quad [3.1.8]$$

es la matriz de energía cinética en términos de coordenadas internas y

$$F_R = (B^{-1})^t f_x B^{-1} \quad [3.1.9]$$

es la matriz de constantes de fuerza en la misma base de coordenadas.

La matriz de transformación entre coordenadas internas y coordenadas normales también es fácil de obtener, sin más que combinar las expresiones [2.1.32] y [3.1.2]

$$\mathbf{R} = \mathbf{B}\mathbf{x} = \mathbf{B}\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{q} = \mathbf{B}\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{Q} = \mathbf{L}\mathbf{Q} \quad [3.1.10]$$

Sustituyendo esta expresión en las expresiones [3.1.7] nos queda

$$\begin{aligned} 2T &= \dot{\mathbf{Q}}^t \mathbf{L}^t \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L} \dot{\mathbf{Q}} \\ 2V &= \mathbf{Q}^t \mathbf{L}^t \mathbf{F} \mathbf{L} \mathbf{Q} \end{aligned} \quad [3.1.11]$$

y si comparamos estas expresiones con [2.1.26] y [2.1.27] tenemos que

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^t \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L} &= \mathbf{E} \quad \text{a)} \\ \mathbf{L}^t \mathbf{F} \mathbf{L} &= \mathbf{\Lambda} \quad \text{b)} \end{aligned} \quad [3.1.12]$$

Mediante el uso del álgebra matricial simple, podemos obtener una expresión para la matriz energía cinética en función de la matriz de transformación \mathbf{L} ,

$$\mathbf{G} = \mathbf{L}\mathbf{L}^t \quad [3.1.13]$$

de donde se obtiene que la propiedad de ortogonalidad de la matriz de transformación \mathbf{Q} en la base de coordenadas cartesianas vista en el apartado 2.1.2 es un caso especial de esta expresión, en la cual la matriz energía cinética inversa es la matriz unidad.

Si seguimos operando con la expresión [3.1.12 b] multiplicando a izquierdas por \mathbf{L} y teniendo en cuenta la expresión [3.1.13], llegamos a obtener la forma más general de expresar la ecuación secular para el problema vibracional en la aproximación armónica,

$$\mathbf{G}\mathbf{F}\mathbf{L} = \mathbf{L}\mathbf{\Lambda} \quad [3.1.14]$$

donde la matriz \mathbf{L} es la matriz de los autovectores de la matriz $\mathbf{G}\mathbf{F}$ y $\mathbf{\Lambda}$ es la matriz de sus correspondientes autovalores. Puede comprobarse que la expresión [2.1.29] es un caso particular de esta expresión, en la cual la matriz \mathbf{G} expresada en coordenadas cartesianas ponderadas en masa es la matriz unidad.

Se puede comprobar que los autovalores de $\mathbf{G}\mathbf{F}$ y de $\mathbf{F}\mathbf{G}$ son los mismos, sin más que operar en la expresión [3.1.14]. Además, siguiendo un tratamiento similar al seguido para las coordenadas cartesianas, podemos llegar a la expresión de la ecuación secular de la forma

$$\begin{aligned} |\mathbf{G}\mathbf{F} - \mathbf{E}\lambda| &= 0 \\ |\mathbf{F}\mathbf{G} - \mathbf{E}\lambda| &= 0 \end{aligned} \quad [3.1.15]$$

donde a cada una de estas ecuaciones se las denomina *determinante secular*. Para cada solución λ_k de la ecuación secular, es decir, para cada coordenada normal Q_k , la molécula realiza un movimiento en el cual todos los núcleos se mueven en fase con la misma frecuencia ν_k , pero con diferentes amplitudes. Un movimiento de este tipo se denomina *modo normal de vibración* y la frecuencia que lleva asociada se llama *frecuencia normal o fundamental de vibración*.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE MODOS NORMALES.

Una vez resuelto el determinante secular, el siguiente paso sería visualizar los diferentes modos normales, para así poder conocer los átomos que están involucrados en ellos. Para llevar este estudio a cabo podemos seguir diferentes caminos.

Una primera forma de visualizarlos sería trabajando en coordenadas cartesianas. Como vimos en el apartado 2.1.2, existe una relación, la ecuación [2.1.31], entre los desplazamientos atómicos y los modos normales. Operando sobre esta ecuación obtenemos que

$$\mathbf{x} = \mathcal{G}_x \mathbf{Q} \quad [3.2.1]$$

donde \mathcal{G}_x es la matriz de desplazamientos atómicos en coordenadas cartesianas. Esta ecuación muestra que la columna i de \mathcal{G}_x da los desplazamientos atómicos por unidad de desplazamiento de Q_i . Los elementos del vector \mathcal{G}_x^i tomados en grupos de tres nos dan las componentes cartesianas del vector de desplazamiento de cada uno de los átomos.

Otra forma sería trabajar en coordenadas internas, obteniendo una expresión similar a la [3.2.1]. Dichas expresiones equivalentes en esta base de coordenadas serían

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= \mathbf{L}_k \mathbf{Q}_k \\ \mathbf{R}_j &= \mathbf{L}_{jk} \mathbf{Q}_k \end{aligned} \quad [3.2.2]$$

donde L_k representa los desplazamientos en coordenadas internas para el modo k y L_{jk} los desplazamientos para una sola coordenada interna R_j .

Si queremos visualizar los modos normales determinando los desplazamientos cartesianos a partir de las coordenadas internas, debemos encontrar una expresión para \mathcal{G}_x en la base de estas coordenadas. Operando en [3.2.1] teniendo en cuenta las expresiones [3.1.2] y [3.1.10], se deduce que

$$\mathbf{x} = \mathbf{B}^{-1} \mathbf{L} \mathbf{Q} \quad [3.2.3]$$

Como se dijo en el apartado 3.1, la matriz \mathbf{B} , en general, no se puede invertir por el procedimiento usual, por lo tanto debemos operar en la expresión anterior para obtener otra en la que no aparezca. Para ello, podemos escribir

$$\mathbf{x} = \mathbf{B}^{-1} \mathbf{L} \mathbf{L}' (\mathbf{L}')^{-1} \mathbf{Q} = \mathbf{B}^{-1} \mathbf{G} (\mathbf{L}')^{-1} \mathbf{Q} \quad [3.2.4]$$

la cual nos queda, teniendo en cuenta el valor de \mathbf{G} ,

$$\mathbf{x} = \mathbf{B}^{-1} \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}' (\mathbf{L}')^{-1} \mathbf{Q} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}' (\mathbf{L}')^{-1} \mathbf{Q} \quad [3.2.5]$$

y comparando con la expresión [3.2.1] obtenemos una expresión para \mathcal{L}_x ,

$$\mathcal{L}_x = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}' (\mathbf{L}')^{-1} \quad [3.2.6]$$

La matriz $(\mathbf{L}')^{-1}$ se obtiene simplemente operando en la expresión [3.1.12 b]

$$(\mathbf{L}')^{-1} = \mathbf{F} \mathbf{L} \mathbf{A}^{-1} \quad [3.2.7]$$

Un tercer método para caracterizar los modos normales es a partir de la *Matriz de Distribución de Energía Potencial, PEDM* o simplemente *PED*. Es este un método muy difundido y el que normalmente se utiliza a la hora de caracterizar un modo normal. La energía potencial en coordenadas normales viene dada por la expresión [2.1.27]. Esta expresión, desarrollada en forma de suma, quedaría

$$2V = \sum_j \lambda_j \mathbf{Q}_j^2 \quad [3.2.8]$$

pudiendo considerarse que λ_j es una medida de la energía por unidad de desplazamiento de la coordenada normal \mathbf{Q}_j quedando las demás inalteradas. Esta energía potencial por unidad de desplazamiento para un modo normal dado puede expresarse de la forma

$$2V_k = \sum_{ij} F_{ij} R_i^k R_j^k \quad [3.2.9]$$

donde R_i^k y R_j^k son las amplitudes de las coordenadas internas i y j en el modo normal k . Si tenemos en cuenta la relación que existe entre \mathbf{L} y \mathbf{Q} llegamos a

$$2V_k = \sum_{ij} F_{ij} L_{ik} L_{jk} \mathbf{Q}_k^2 \quad [3.2.10]$$

de donde obtenemos, comparando con la expresión [3.2.8] para un modo normal dado

$$\frac{\sum_{ij} F_{ij} L_{ik} L_{jk}}{\lambda_k} = 1 \quad [3.2.11]$$

expresión que nos dice que la suma de las contribuciones de los elementos fuera de la diagonal y los elementos diagonales de la matriz F , o lo que es igual, de los desplazamientos de coordenadas R_i , R_j y R_i^2 , a la energía potencial de todos los modos normales vale 1.

Para un modo normal determinado k , las contribuciones de los elementos diagonales y fuera de la diagonal son, respectivamente,

$$\frac{F_{ii} L_{ik}^2}{\lambda_k} \quad [3.2.12]$$

$$\frac{2F_{ij} L_{ik} L_{jk}}{\lambda_k}$$

Otros autores definen la Matriz de Distribución de Energía Potencial sólo en función de las constantes de fuerza diagonales. Para los elementos de dicha matriz los valores serían

$$PEDM_{ij} = \frac{F_{ii} L_{ij}^2}{\sum_i F_{ii} L_{ij}^2} \quad [3.2.13]$$

3.3. COORDENADAS DE SIMETRÍA.

La solución de la ecuación secular [3.1.14] puede involucrar, incluso para moléculas de medio tamaño, la diagonalización de matrices muy grandes. Es por ello conveniente definir una nueva base de coordenadas en la cual las matrices energía potencial y cinética se factoricen en bloques lo máximo permitido por la simetría molecular. Por teoría de grupos sabemos que cualquier base de coordenadas que contenga una representación unitaria completamente reducida del grupo molecular factorizará estas matrices en forma de bloques. Estas nuevas coordenadas se denominan *coordenadas de simetría* y están relacionadas con las coordenadas internas mediante la transformación unitaria

$$\mathbf{S} = \mathbf{U}\mathbf{R} \quad [3.3.1]$$

donde \mathbf{S} es el vector formado por estas coordenadas de simetría. Estas coordenadas se obtienen aplicando los conceptos de la Teoría de Grupos^[6]. Si suponemos que la matriz \mathbf{U} es ortonormal, las expresiones [3.1.7] para las energías cinética y potencial en coordenadas internas, haciendo uso de [3.3.1], quedaría

$$\begin{aligned} 2T &= \dot{\mathbf{S}}^t \mathbf{G}_s^{-1} \dot{\mathbf{S}} \\ 2V &= \mathbf{S}^t \mathbf{F}_s \mathbf{S} \end{aligned} \quad [3.3.2]$$

donde tenemos que

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_s^{-1} &= \mathbf{U} \mathbf{G}^{-1} \mathbf{U}^t \\ \mathbf{F}_s &= \mathbf{U} \mathbf{F}_R \mathbf{U}^t \end{aligned} \quad [3.3.3]$$

donde las matrices \mathbf{G}_s^{-1} y \mathbf{F}_s son las matrices energía cinética y energía potencial respectivamente en función de las coordenadas de simetría. Estas matrices tienen la propiedad de ser invariantes bajo las operaciones de simetría del grupo puntual al que pertenezca la molécula^[2]. El que las matrices \mathbf{F}_s y \mathbf{G}_s aparezcan divididas en bloques significa que sólo tienen elementos fuera de la diagonal entre vectores bases correspondientes de representación idénticas, es decir, cada bloque corresponde a una representación irreducible del grupo puntual de simetría.

El uso de coordenadas de simetría factoriza por bloques las matrices energía cinética y energía potencial, quedando la ecuación secular asimismo factorizada por bloques, lo que hace que pueda resolverse cada bloque por separado, con lo cual se reduce enormemente el cálculo a realizar. Sin embargo, estas coordenadas no reducen estas matrices, ni por ello la ecuación secular, a una forma diagonal.

La ecuación secular escrita en coordenadas de simetría queda

$$\mathbf{G}_s \mathbf{F}_s \mathbf{L}_s = \mathbf{L}_s \mathbf{\Lambda}_s \quad [3.3.4]$$

y utilizando las expresiones [3.3.3] se obtiene que

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_s &= \mathbf{U} \mathbf{L} \\ \mathbf{\Lambda}_s &= \mathbf{\Lambda} \end{aligned} \quad [3.3.5]$$

La PEDM en la base de coordenadas de simetría se obtiene a partir de \mathbf{F}_s y \mathbf{G}_s usando las expresiones análogas a [3.2.12] ó [3.2.13].

3.4. COORDENADAS REDUNDANTES. COORDENADAS DE SIMETRÍA INDEPENDIENTES.

Como se dijo en la sección 3.1, conviene utilizar coordenadas internas para la descripción de las vibraciones moleculares debido a que las constantes de fuerza en dicha serie de coordenadas tienen una interpretación física más simple y existe una mayor posibilidad de transferirlas a compuestos químicos semejantes.

Sin embargo, para sacar provecho de la simetría molecular, en la mayoría de los casos se suele definir un número de coordenadas internas mayor que el de grados de libertad vibracionales, con lo cual ya no son independientes entre sí, constituyendo una serie de coordenadas denominadas *coordenadas redundantes*. Esta dependencia se puede expresar a través de *condiciones de redundancia* definidas de la forma $y(R)=0$. Si se eligen M coordenadas internas, el número de coordenadas redundantes, y por lo tanto de condiciones de redundancia, será $m = M - N$, donde N es el número de grados de libertad vibracionales. Si trabajamos dentro de la aproximación armónica las relaciones de redundancia son lineales, debido a que en este caso las coordenadas internas son coordenadas rectilíneas, denominación que obedece al hecho de que en la expresión que las relaciona con las coordenadas cartesianas, ecuación [3.1.1], solamente se conserva el primer término, con lo que las coordenadas internas definen un espacio de configuración lineal.

El trabajar con coordenadas redundantes conlleva una serie de consecuencias que se pueden enumerar en los siguientes puntos:

1.- La matriz \mathbf{G} es singular. El único efecto que esto va a producir es introducir autovalores nulos en la ecuación secular, en número igual a m .

2.- Va a tener influencia sobre el término lineal del desarrollo en serie de la energía potencial. Como vimos en el apartado 2.1.1, ecuación [2.1.11], el término lineal del potencial se hacía igual a cero, lo que quería decir que las coordenadas elegidas eran independientes una de otra. Si existieran relaciones de redundancia, esto último ya no sería cierto, ya que las coordenadas internas serían interdependientes.

3.- La matriz de constantes de fuerza en coordenadas redundantes, en principio, está indeterminada. Cuando la energía potencial está expresada en términos de coordenadas redundantes, la matriz de constantes de fuerza \mathbf{F} que se obtiene no es única, resultando que podemos encontrar diferentes series de constantes de fuerza que reproducen igualmente las propiedades físicas de la molécula, es decir, que son físicamente equivalentes. Recientemente, Martínez Torres y col.^[3,6] han desarrollado una formulación inambigua de la teoría de pequeñas vibraciones que es válida cuando se utilizan coordenadas redundantes, haciendo uso para ello del concepto de inversa generalizada de una matriz y generalizando el concepto y uso de matrices canónicas en el análisis vibracional.

4.- Cuando se trabaja con coordenadas redundantes tenemos un mayor número de constantes de fuerza a determinar, con lo cual el problema es mayor que si utilizamos coordenadas independientes.

Por lo visto hasta ahora, conviene disponer tanto de una serie de coordenadas independientes, como de las correspondientes redundancias que existieran en la base de coordenadas elegida para describir las vibraciones moleculares. En un primer momento se podría pensar en eliminar las redundancias que pudieran existir entre las coordenadas internas simplemente ignorando algunas de ellas, pero esto no es nada aconsejable debido a que sólo las series completas de coordenadas forman una base de la representación reducible del grupo puntual de simetría de la molécula y además la falta de dichas coordenadas da una descripción de la energía potencial en términos de parámetros que son difícilmente transferibles a otras moléculas, debido a que contienen también las contribuciones de las coordenadas excluidas.

Es por ello conveniente identificar las coordenadas redundantes con coordenadas de simetría nulas y construir las *coordenadas de simetría independientes* ortogonales a ellas, para así dar una visión más global del movimiento molecular. Cuando dichas coordenadas redundantes no se pueden obtener fácilmente por simple inspección visual es aconsejable utilizar un procedimiento numérico para obtenerlas. Uno de estos métodos fue el descrito inicialmente por Gussoni y Zerbi y utilizado con ciertas modificaciones por otros autores^[7]. Este es el método seguido en este trabajo, y consiste en definir una matriz \mathbf{B}_s de la forma

$$\mathbf{B}_s = \mathbf{UB} \quad [3.4.1]$$

donde las matrices \mathbf{U} y \mathbf{B} tienen el significado ya visto anteriormente. Los autovectores nulos de la matriz $\mathbf{B}_s \cdot \mathbf{B}_s^t$ corresponden a las redundancias, en tanto que aquellos cuyo autovalor es distinto de cero conforman un conjunto ortonormal de coordenadas de simetría no redundantes.

Debido a que algunas de las coordenadas de simetría primitivas (y con ello las coordenadas internas de las que son combinaciones lineales) no van a aparecer en las redundancias, podría ser conveniente definir éstas como coordenadas de simetría independientes, y calcular las restantes mediante un proceso denominado *ortonormalización de Gram-Schmidt*, con el cual se cumpliría que las coordenadas de simetría independientes son ortogonales entre sí y con las redundancias y a la vez estarían normalizadas. Este proceso consiste en resolver el sistema de ecuaciones que en términos generales podría representarse por

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S}_i^o | \mathbf{S}_j^o \rangle &= 0 \\ \langle \mathbf{S}_i^o | \mathbb{R}_k \rangle &= 0 \\ \langle \mathbf{S}_i^o | \mathbf{S}_i^o \rangle &= 1 \end{aligned} \quad [3.4.2]$$

donde por \mathbf{S}_m^o se representan las coordenadas de simetría libres de redundancias y por \mathbb{R}_k las redundancias que se obtienen en el proceso de diagonalización. Una vez terminado este proceso habremos obtenido las coordenadas de simetría libres de redundancias o independientes, que estarán relacionadas con el conjunto de las coordenadas de simetría redundantes y con las internas mediante las expresiones

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^o &= \mathbf{TS} \\ \mathbf{S}^o &= \mathbf{WR} \end{aligned} \quad [3.4.3]$$

donde los elementos de la matriz \mathbf{T} son los coeficientes que se van obteniendo a partir de la ortonormalización y la matriz \mathbf{W} se define como

$$\mathbf{W} = \mathbf{TU} \quad [3.4.4]$$

3.5. TIPOS DE FUNCIONES POTENCIALES.

Como vimos en el capítulo 2, la energía potencial de una molécula es expresada normalmente como un desarrollo en serie de Taylor en términos de un conjunto de coordenadas de desplazamiento de la forma

$$V = V_o + \sum_i f_i s_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} f_{ij} s_i s_j + \frac{1}{6} \sum_{ijk} f_{ijk} s_i s_j s_k + \dots \quad [3.5.1]$$

donde las constantes

$$f_i = \left(\frac{\partial V}{\partial s_i} \right)_o \quad f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial s_i \partial s_j} \right)_o \quad f_{ijk} = \left(\frac{\partial^3 V}{\partial s_i \partial s_j \partial s_k} \right)_o \quad [3.5.2]$$

se llaman constantes de fuerza lineal, cuadrática, cúbica, etc., en la base de coordenadas s_i y las s_i designan cualquier conjunto de coordenadas de desplazamiento, ya sean cartesianas, internas o de simetría.

Si el cero de energía lo tomamos de manera que V_o sea cero, las coordenadas que utilizamos son independientes unas de otras, y no tenemos en cuenta los términos de orden mayor que dos, estaríamos en la aproximación armónica y la expresión del potencial V queda de la forma

$$2V = \sum_{ij} f_{ij} s_i s_j \quad [3.5.3]$$

El número de constantes de fuerza a determinar en el caso de moléculas de tamaño medio y de gran tamaño es siempre mayor que el número de frecuencias vibracionales experimentales y la única forma de llegar a conocer la función potencial es introducir unas simplificaciones más o menos drásticas en la función, hasta mantener el número de constantes de fuerza dentro de un límite aceptable. Una forma de hacerlo, y a la vez la más popular, es construir un campo de fuerza modelo considerando un sistema específico como un conjunto de muelles acoplados o bien mediante la correlación de una forma cualitativa con la distribución electrónica molecular.

Si tomamos la primera simplificación, las funciones potenciales más usuales son:

1.- *Campo de Fuerza de Valencia* (VFF). En él se tienen sólo en cuenta las constantes de fuerza diagonales que se corresponden con tensiones de enlace, deformaciones de ángulo y torsiones de enlaces químicos. Su forma general es

$$2V = \sum_i K_i \Delta r_i^2 + \sum_j H_j \Delta \alpha_j^2 + \sum_l Y_l \Delta \tau_l^2 \quad [3.5.4]$$

y en él se asume implícitamente que la variación en una coordenada interna no causa redistribución de los electrones en la molécula.

2.- *Campo de Fuerza de Valencia General Simplificado* (SGVFF). En él se asume que la interacción entre dos coordenadas de valencia es importante sólo si son vecinas en la molécula. Esta función potencial es más flexible que la anterior y en ella aparecen constantes diagonales y un número reducido de constantes fuera de la diagonal.

Este campo de fuerza es mucho más realista y para moléculas de gran tamaño puede incluir un número apreciable de términos de interacción. Por esta razón posee un grado considerable de flexibilidad y puede arrojar un buen ajuste a las frecuencias vibracionales para moléculas con enlaces relativamente localizados. Para moléculas con enlaces π deslocalizados se deben introducir interacciones entre coordenadas no adyacentes.

3.- *Campo de Fuerza Central* (CFF). En él sólo se utilizan coordenadas de tensión de enlace, con lo cual su forma es

$$2V = \sum_i K_i \Delta s_i^2 + \sum_{i < j} F_{ij} \Delta q_{ij}^2 \quad [3.5.5]$$

Las coordenadas Δs_i son las coordenadas usuales que describen la tensión y las coordenadas Δq_{ij}^2 son variaciones de distancias interatómicas que no representan ningún enlace atómico directo.

4.- *Campo de Fuerza Urey-Bradley* (UBFF). Básicamente es la suma del Campo de Fuerza de Valencia y del Campo de Fuerza Central. En él, las constantes diagonales son las usuales del VFF, mientras que las constantes de fuerza de interacción se expresan en términos de interacciones de no enlace. La forma de este campo de fuerza es

$$2V = \sum_i K_i \Delta r_i^2 + \sum_j H_j \Delta \alpha_j^2 + \sum_i Y_i \Delta \tau_i^2 + \sum_{i < j} F_{ij} \Delta q_{ij}^2 \quad [3.5.6]$$

Normalmente sólo son consideradas las constantes de interacción que involucran coordenadas entre dos átomos conectados a un tercero común.

Para sistemas π - enlazados es necesario introducir nuevas constantes de interacción, al igual que en el caso del SGVFF. Esta versión se refiere comúnmente como *Campo de Fuerza Urey - Bradley Modificado* (MUBFF).

5.- *Campo de Fuerza de Valencia General* (GVFF). En él se tiene en cuenta el campo de fuerza armónico al completo.

Si tenemos en cuenta la segunda simplificación a la que hemos hecho referencia anteriormente, los nuevos campos de fuerza consisten en interpretar las constantes de fuerza en términos de la estructura electrónica. En algunos casos estas interpretaciones se encuadran dentro de campos de fuerza modelo en el sentido en que pueden ayudar en la elección de importantes términos de interacción, en la determinación del signo de tales términos y en la búsqueda de relaciones entre ellos. Ejemplos de estos modelos son el llamado *Campo de Fuerza Resultante del Orbital* (OFFF) debido a Heath y Linnett, el *Campo de Fuerza Orbital Enlace Híbrido* (HOFF) debido a Mills y el *Potencial Kekulé* para hidrocarburos aromáticos desarrollado por Scherer y Overend^[2].

3.6. CAMPO DE FUERZA CANÓNICO.

En general, las constantes de fuerza de simetría carecen de las propiedades que se apuntaban para las constantes de fuerza en coordenadas internas de valencia simple en lo referente a la interpretación física y a la posibilidad de transferencia a moléculas similares. Interesa, por lo tanto, obtener a partir de las constantes de fuerza en coordenadas de simetría unos valores de las constantes de fuerza en coordenadas internas.

Debido a que el número de parámetros en F_R es mayor que en F_S^0 , cualquier intento de pasar desde esta última a la primera lleva implícito una arbitrariedad manifiesta. Un procedimiento mediante el cual se elimina dicha arbitrariedad es el propuesto por Kuczera y Czerniński^[8-10] y refrendado mediante un tratamiento más formal por Martínez Torres y col.^[3,6]. Los valores que se obtienen de las constantes de fuerza en coordenadas internas integran el llamado *Campo de Fuerza Vibracional Puro* o *Campo de Fuerza Canónico*. Este campo de fuerza ha sido estudiado y aplicado a sistemas concretos por otros autores^[13].

Teniendo en cuenta la relación [3.4.3 b] y que la matriz W es ortonormal, podemos definir un campo de fuerza F_R^* en coordenadas internas dependientes, R , a través de la relación

$$F_R^* = W^t F_S^0 W \quad [3.6.1]$$

La energía potencial en forma canónica vendría expresada por

$$2V = (S^0)^t F_S^0 S^0 = R^{*t} W^t F_S^0 W R^* = R^{*t} F_R^* R^* \quad [3.6.2]$$

La relación entre F_S^0 y F_R^* viene dada por la expresión

$$F_S^0 = W F_R^* W^t \quad [3.6.3]$$

Las propiedades más importantes de F_R^* son las siguientes:

- 1.- Está unívocamente definido a través de la expresión [3.6.1].
- 2.- De los diferentes campos de fuerza F_R que se pueden obtener a partir de F_S^0 , él corresponde a valores nulos de las constantes de fuerza asociadas a las coordenadas nulas.
- 3.- Es el único campo de fuerza en coordenadas internas dependientes que cumple con la regla de la suma, la cual tiene la forma

$$\sum_j^M C_{kj} F_{ij} = 0 \quad \begin{matrix} k = 1, \dots, m \\ i = 1, \dots, M \end{matrix} \quad [3.6.4]$$

donde C_{kj} son los coeficientes ortonormalizados de las expresiones de las coordenadas redundantes en función de las coordenadas internas y F_{ij} son los valores de las constantes de fuerza en coordenadas internas que involucran a las coordenadas R_i y R_j . La cantidad

de relaciones que aparecen en la regla de la suma es igual a la diferencia entre el número de parámetros distintos que aparecen en F_S^0 y F_R .

4.- Depende del mismo número de parámetros que el campo de fuerza en coordenadas independientes debido a que para su cálculo es suficiente conocer éste, además de W . Esto es así debido a las relaciones impuestas por la regla de la suma entre las distintas coordenadas internas.

5.- Puede obtenerse sin necesidad de conocer previamente F_S^0 a partir de otro campo de fuerza en coordenadas internas, mediante la expresión

$$F_R^* = W^t W F_R W^t W \quad [3.6.5]$$

Algunas de las ventajas que presenta el trabajar con F_R^* sobre los demás campos de fuerza en coordenadas internas son:

1.- La condición necesaria para la comparación de diferentes campos de fuerza es que estén expresados en las mismas coordenadas. Si además estas coordenadas son independientes, esta condición es también suficiente. Sin embargo, si son dependientes es conveniente expresar el campo de fuerzas en forma canónica, ya que así se eliminan las ambigüedades que surgen al intentar obtener todos los campos de fuerza en coordenadas internas equivalentes.

2.- A veces se utilizan constantes de fuerza de moléculas similares para reducir el número de parámetros que forman el campo de fuerza de la molécula a estudiar. Cabe pensar que esta transferencia como mejor podrá hacerse es a partir de F_R , es decir, en coordenadas internas dependientes. La parte de las constantes de fuerza en coordenadas internas correspondientes a las coordenadas R_i que tienen los coeficientes C_{kj} distintos de cero en la expresión [3.6.4] están definidas ambiguamente. Si empleamos un campo de fuerza en la forma canónica estos problemas se eliminan, ya que los fragmentos a comparar de los campos de fuerza no contienen elementos de los que no dependan las propiedades de las moléculas.

3.- La última ventaja se presenta a la hora de elaborar campos de fuerza modelo. Estos constan de matrices de constantes de fuerza en las que se le han impuesto ciertas restricciones, basándonos en la intuición y en el conocimiento de campos de fuerza de moléculas similares. La ventaja de crear un campo de fuerzas modelo en forma canónica surge de tener en consideración que éste depende de menos parámetros que cualquier otro campo en coordenadas internas y, por lo tanto, habrá que imponerle menos restricciones.

3.7. MÉTODO A SEGUIR PARA LLEVAR A CABO EL ESTUDIO VIBRACIONAL.

Llegados a este punto, se hace conveniente describir brevemente cuál es el proceso a seguir a la hora de obtener el campo de fuerza que mejor reproduzca el espectro de la molécula en estudio y la asignación de dicho espectro. El proceso seguido en este trabajo es el siguiente:

1.- Determinación del número de vibraciones moleculares posibles atendiendo al número de átomos, y agrupamiento en las diferentes representaciones irreducibles según el grupo puntual de simetría al que pertenezca la molécula. Esto último se puede hacer

mediante el *método de la representación molecular* o bien mediante el *método de los núcleos equivalentes*, que están recogidos ampliamente en la literatura^[14].

2.- Elección de una base de coordenadas internas. Estas coordenadas internas deben constituir una base completa, y rara vez su número es igual al de grados de libertad vibracionales de la molécula.

3.- Obtención de las coordenadas de simetría redundantes mediante el proceso descrito en el apartado 3.3, haciendo para ello uso de las técnicas que nos proporciona la Teoría de Grupos^[5]. Una vez hecho esto, por diferencia entre el número de coordenadas de simetría y las vibraciones moleculares pertenecientes a cada bloque obtenemos el número de redundancias.

4.- Obtención de la matriz **B** mediante el método de los *vectores s* de Wilson, descritos en el apartado 3.1.

5.- Obtención de un conjunto de coordenadas de simetría independientes y de las relaciones de redundancia mediante el proceso descrito en el apartado 3.4.

6.- Obtención de un campo de fuerza que reproduzca las propiedades moleculares. Para ello partiremos de campos de fuerza obtenidos mediante cálculo teórico a distintos niveles de teoría o bien transfiriendo en forma vibracional pura las constantes de fuerza necesarias para describir el problema a partir de moléculas similares. Posteriormente estos campos de fuerza se transforman a nuestra base de coordenadas de simetría independientes y se siguen dos procesos principalmente para operar con estos campos y poder reproducir las propiedades moleculares.

Uno de ellos sería seguir un proceso de *refinamiento*, que fue el primer método desarrollado y que está ampliamente recogido en la literatura^[2, 15, 16]. El método de refinamiento es un método de ajuste por mínimos cuadrados en el cual se trata de minimizar la suma de los cuadrados ponderados de los errores en los datos experimentales observados. Los datos experimentales que se deben introducir en el proceso de refinamiento son las frecuencias de las vibraciones moleculares de la molécula en estudio y las de cuantas especies isotópicas se conozcan, constantes de Coriolis, constantes de distorsión centrífuga y amplitudes medias, si es que se conocen.

El otro proceso se debe a Pulay y col. y está siendo ampliamente utilizado en la actualidad^[17 - 27]. El método se denomina *Procedimiento del Campo de Fuerza Mecano-Cuántico Escalado* (SQM) y consiste en la obtención de un conjunto de coordenadas internas naturales no redundantes para cada molécula y, con base en la intuición química, agruparlas en grupos que posean un factor de escala común. Los valores de las constantes de fuerza se obtienen a partir de la expresión

$$F_{ij}(\text{escalado}) = (s_i s_j)^{\frac{1}{2}} F_{ij} \quad [3.7.1]$$

donde los s_m son los factores de escala para las coordenadas internas naturales m .

BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. B. Wilson, Jr., J. D. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Ed. Dover Publications (1980).
- [2] S. Califano, *Vibrational States*, Ed. John Wiley & Sons (1976).
- [3] E. Martínez Torres, J. J. López González, M. Fernández Gómez, *J. Chem. Phys.*, **110** (7), 3302-3308 (1999).
- [4] R. L. Hilderbrandt, *J. Mol. Spectrosc.*, **44**, 599-600 (1972).
- [5] F. A. Cotton, *La Teoría de Grupos Aplicada a la Química*, 2ª edición, Ed. Limusa (1977).
- [6] E. Martínez Torres, *J. Mol. Struct.*, **520**, 53-61 (2000).
- [7] T. C. Cheam, *Ph. D. Thesis*, Universidad de Michigan (1982).
- [8] K. Kuczera, R. Czermiński, *J. Mol. Struct.*, **105**, 269-280 (1983).
- [9] K. Kuczera, *J. Mol. Struct.*, **117**, 11-18 (1984).
- [10] K. Kuczera, *J. Mol. Struct.*, **160**, 159-177 (1987).
- [11] V. I. Pupyshev, S. V. Krasnoshchiokov, Y. N. Panchenko, *J. Mol. Struct.*, **131**, 347-356 (1985).
- [12] V. I. Pupyshev, Y. N. Panchenko, G. R. De Maré, C. W. Bock, *J. Mol. Struct.*, **272**, 145-159 (1992).
- [13] J. J. López González, M. Fernández Gómez, A. Cardenete Espinosa, *Opt. Pur. Apl.*, **21** (2), 227-232 (1988).
- [14] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, 2ª Ed., Ed. Krieger Publishing Company (1989).
- [15] L. Hedberg, I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.*, **160**, 117-142 (1993).
- [16] L. Hedberg, I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.*, **203**, 82-95 (2000).
- [17] G. Rauhut, P. Pulay, *J. Phys. Chem.*, **99**, 3093-3100 (1995) y referencias citadas.
- [18] V. I. Pupyshev, Y. N. Panchenko, C. W. Bock, G. Pongor, *J. Chem. Phys.*, **94** (2), 1247-1252 (1991).
- [19] Y. Panchenko, N. F. Stepanov, *Russian J. Phys. Chem.*, **69** (4), 535-543 (1995).
- [20] Y. Panchenko, G. R. De Maré, V. I. Pupyshev, *J. Phys. Chem.*, **99** (49), 17544-17550 (1995).
- [21] N. F. Stepanov, G. R. De Maré, Y. N. Panchenko, *J. Mol. Struct. TEOCHEM*, **342**, 9-14 (1995).
- [22] V. I. Pupyshev, N. F. Stepanov, S. V. Krasnoshchiokov, G. R. De Maré, Y. N. Panchenko, *J. Mol. Struct.*, **376**, 363-368 (1996).
- [23] Y. N. Panchenko, *Russian Chem. Bull.*, **45** (4), 753-760 (1996).
- [24] J. Grunenberg, R. Herges, *J. Comp. Chem.*, **18** (16), 2050-2059 (1997).
- [25] Y. N. Panchenko, *J. Mol. Struct.*, **410-411**, 327-329 (1997).
- [26] J. Baker, P. Pulay, *J. Comp. Chem.*, **19** (10), 1187-1204 (1998).
- [27] J. Baker, A. A. Jarzecki, P. Pulay, *J. Phys. Chem. A*, **102** (8), 1412-1424 (1998).

CAPÍTULO 4

ESTUDIO VIBRACIONAL DE LA MOLÉCULA DE PIRIDINA

4.1. ANTECEDENTES VIBRACIONALES SOBRE LA MOLÉCULA DE PIRIDINA.

La molécula de piridina, debido a que posee un solo átomo de nitrógeno en su anillo, y, por lo tanto, ser la más parecida al benceno de la familia de los azabencenos, y a su presencia en la estructura molecular de diversas sustancias de interés tanto biológico como farmacológico e industrial^[1], ha sido ampliamente estudiada, bajo un punto de vista espectroscópico, tanto experimental como teóricamente, desde las primeras décadas del siglo XX. Es, sin embargo, a partir de la década de los años 40 cuando su estudio se hace más intenso y sistemático. En estos años, Turkevich y col.^[2,3] registran el espectro IR en fase gas de la molécula de piridina, recogen asignaciones anteriores realizadas mediante las técnicas IR, Raman y UV y proponen una asignación vibracional basándose en la similitud del espectro de la piridina con el del benceno. A partir de esta asignación calculan sus propiedades termodinámicas.

Posteriormente, Corrsin y col.^[4] registran y analizan nuevos espectros IR y Raman de las especies -d₀ y -d₅ y corrigen algunas de las asignaciones anteriores, entre ellas la del modo a 669 cm⁻¹, la cual relacionan con contaminaciones de benceno y / o CO₂.

McCullough y col.^[5] llevan a cabo un estudio de las propiedades termodinámicas tanto de la especie -d₀ como de otras especies isotópómeras deuteradas, y de este estudio obtienen una nueva asignación vibracional. Esta asignación es simultánea a la realizada por Wilmshurst y col.^[6]. Estos autores registran y analizan los espectros IR en fase líquida y vapor y Raman en fase líquida de la especie -d₀ y de otras especies isotópómeras deuteradas, confirmando las asignaciones realizadas por Corrsin y col. en detrimento de las realizadas por McCullough y col.; también reasignan algunas frecuencias para llegar a reproducir las propiedades termodinámicas.

Con todas estas asignaciones, y con las de 33 piridinas sustituidas, Cook y col.^[7] llevan a cabo un estudio comparativo y realizan una correlación entre las bandas de absorción infrarrojas y la estructura molecular de estos compuestos. En este trabajo se pone de manifiesto que las bandas debidas a los mismos sustituyentes aparecen en regiones bien localizadas del espectro.

Llegados a este punto, Berezin y col.^[8, 9] llevan a cabo un estudio del campo de fuerzas en coordenadas internas tanto para las vibraciones en el plano como para las de fuera del plano, teniendo en cuenta tanto el isotópomo $-d_0$ como otros isotómeros deuterados, incluyendo el $-d_5$. Los resultados de este cálculo están de acuerdo con las asignaciones propuestas hasta la fecha.

En las mismas fechas Zerbi y col.^[10] obtienen un campo de fuerzas Urey - Bradley para las vibraciones en el plano refinando 13 constantes de fuerza con 95 frecuencias experimentales pertenecientes a la piridina y a varios de sus isotómeros deuterados. Este campo de fuerza da lugar a una leve reasignación de algunos de los modos normales propuestos en trabajos anteriores. Simultáneamente, Long y col.^[11, 12] llevan a cabo un estudio del campo de fuerzas en el plano y fuera del plano en coordenadas internas, basándose en el campo de fuerza del benceno, teniendo en cuenta los modos normales de la piridina $-d_0$ y otros isotómeros deuterados. Sus resultados están de acuerdo con el estudio realizado por Berezin y col.

Loisel y col.^[13] estudian los espectros IR y Raman de la piridina cristalizada a 77K, y proponen una nueva asignación con respecto a los trabajos anteriores. La piridina en estas condiciones puede existir bajo dos formas cristalinas diferentes, por lo cual se obtienen dos tipos de espectros. Posteriormente, Castellucci y col.^[14] también estudian el espectro IR y Raman de la piridina cristalizada y del isotópomo $-d_5$. Su trabajo concluye con una asignación que trata de clarificar algunas de las asignaciones anteriores.

Kakiuti y col.^[15] obtienen el espectro en CS_2 de la piridina y diversos isotómeros deuterados y realizan un estudio del campo de fuerzas para los modos normales fuera del plano trabajando con el modelo del Campo General Cuadrático. Un año después, Suzuki y col.^[16] obtienen un campo de fuerzas Urey-Bradley para las vibraciones en el plano. En total ajustan 16 constantes de fuerza teniendo en cuenta 92 frecuencias asociadas a cinco especies deuteradas isotómeras.

En una serie de cuatro trabajos y a finales de la década de los 70, DiLella y col.^[17-20] llevan a cabo un estudio completo del espectro vibracional de la piridina y de varios de sus derivados deuterados, tanto en IR en fase líquida y vapor como en Raman en fase líquida. Se indica que la zona alrededor de 1580 cm^{-1} se encuentra fuertemente afectada por resonancias Fermi, aunque no se logre hacer una corrección de las frecuencias que aquí aparecen. Llevan a cabo una descripción exhaustiva de las bandas de combinación y de sobretonos que aparecen en los espectros y aplican tanto la regla del producto como la regla de la suma para proponer la asignación del espectro de cada una de las especies que estudian. Cabe destacar en estas asignaciones que, en el caso de la piridina- d_0 , a los tres modos de tensión C-H de simetría A_1 le asignan la misma frecuencia, 3054 cm^{-1} ; el modo de simetría A_2 a 980 cm^{-1} , activo sólo en Raman, aparece también en IR, lo que explican asumiendo que es muy débil y además está cubierto por una banda de combinación; finalmente, el modo de simetría B_1 a 1007 cm^{-1} no se observa directamente, pero su asignación a esta frecuencia permite explicar no sólo bandas de combinación y sobretonos sino también obtener propiedades termodinámicas concordantes con la experiencia. La clarificación de estos tres puntos principalmente será el motivo para muchos de los posteriores estudios sobre la piridina y sus derivados deuterados.

En 1980, Harsányi y col.^[21] llevan a cabo un estudio CNDO/2 para las vibraciones en el plano y obtienen un campo de fuerza escalado. Para ello utilizan coordenadas internas de Pulay con el fin de trabajar con una representación no redundante. El campo de fuerzas que obtienen no es, en general, transferible. Este campo de fuerzas difiere del calculado

por Long y col.^[11, 12] en que en este caso los autores tienen en cuenta la influencia del nitrógeno en el anillo, con lo cual no consideran los enlaces C-C y C-N iguales.

Afifi y col.^[22] realizan un estudio IR de la piridina-d₀ y otros derivados aminados y carboxilados. Con este estudio proponen una asignación, tanto de fundamentales como de bandas de combinación y sobretonos, en la cual no se tiene en cuenta la propuesta por DiLella y col. anteriormente.

Wong y col.^[23] realizan un estudio IR de alta resolución de la banda 6a de la piridina-d₅, que aparece alrededor de 600 cm⁻¹. Esta banda de simetría A₁ debería presentar un contorno de banda del tipo B; sin embargo, presenta un contorno tipo A. En este trabajo se pone de manifiesto que el contorno que presenta la banda no debe ser criterio único para reconocer de qué modo se trata, debido a que el contorno puede no ser el esperado.

En 1984, Pongor y col.^[24] llevan a cabo una predicción teórica del espectro vibracional en el plano para la molécula de piridina y para varios de sus isotómeros deuterados. Para ello calculan el campo de fuerzas vibracional armónico completo mediante el método SQM, partiendo de factores de escala obtenidos para el benceno.

Wong y col.^[25, 26] llevan a cabo el estudio completo del espectro IR de alta resolución de la molécula de piridina y de su isotómero -d₅, para clarificar las asignaciones dudosas que existían hasta la fecha. Toman como base la asignación de DiLella y col. fundamentalmente, aunque toman valores de asignaciones anteriores cuando es necesario. Mantienen la asignación del modo B₁ a 1007 cm⁻¹ y la asignación del modo A₂ a 980 cm⁻¹, además de realizar una reasignación de los fundamentales correspondientes a las tensiones C-H. Posteriormente, llevan a cabo un estudio del campo de fuerza, teniendo en cuenta esta asignación y la de varias especies parcialmente deuteradas. Para ello utilizan el método SQM y corrigen algunas asignaciones suyas anteriores resultando el error cuadrático medio entre los valores experimentales y los valores calculados de 6,6 cm⁻¹.

Posteriormente, Ozono y col.^[27] realizan un estudio de los modos fuera del plano mediante las técnicas IR y Raman, y atendiendo a la polarización de las bandas Raman y a un estudio en coordenadas normales llevan a cabo una reasignación, destacando la de las bandas a 980 y 1007 cm⁻¹. Paralelamente, Yamamoto y col.^[28] realizan un estudio de las bandas de combinación infrarrojas de los aleteos de C-H para la piridina y sus derivados deuterados en disolución de CS₂.

También simultáneamente, Wong y col.^[29] llevan a cabo un nuevo estudio del espectro IR de alta resolución está vez centrado en la región de las tensiones de C-H. Se lleva a cabo para clarificar la asignación que propusieron previamente, pero sigue sin resolverse el fundamental que relacionan con la banda a 3072 cm⁻¹ en la piridina-d₀. Sólo se puede afirmar que no es una banda caliente, ya que también se observa en el espectro realizado en una matriz de nitrógeno a 5K.

Un estudio de microondas de la molécula de piridina-d₀ es llevado a cabo en 1988 por Wlodarczak y col.^[30]. En este trabajo se obtienen las constantes de distorsión centrífugas de orden cuatro.

Posteriormente, Chirico y col.^[31] llevan a cabo un estudio de las propiedades termodinámicas de la piridina. En su estudio llevan a cabo una nueva reasignación que proviene del estudio del espectro Raman en fases gas y líquida^[32] con la cual, entre otras,

reemplazan la banda a 1007 cm^{-1} por una a 991 cm^{-1} .

Todas estas asignaciones previas tanto para la piridina- d_0 como para la especie $-d_5$ vienen recogidas en las tablas 4.1.1 y 4.1.2 respectivamente.

Con el desarrollo de los métodos de cálculo teóricos y las mejoras computacionales, también se han llevado a cabo estudios teóricos de la molécula de piridina y de sus derivados deuterados tanto de su estado electrónico fundamental como de diversos estados electrónicos excitados, y se han evaluado tanto el espectro vibracional como otras propiedades tales como la estructura molecular, el momento dipolar, momentos multipolares, polarizabilidades, etc. Estos cálculos son tanto semiempíricos^[33 - 35] como *ab initio*^[36 - 42] y cálculos mediante la Teoría del Funcional de Densidad^[43].

Además, se realizaron en su día dos trabajos que reunían todo lo conocido hasta aquellas fechas, tanto experimental como teóricamente, sobre frecuencias vibracionales, estructura molecular, momentos multipolares, etc. tanto del estado fundamental como de diversos estados electrónicos excitados^[44 - 45].

Tabla 4.1.1. Asignaciones previas de los modos normales de la piridina-d₀.

Modo	Simetría	Kline y col.	Corrsin y col.	McCullough y col.
1 (v ₂)		3054	3054	3055
2 (v ₁₃)		3054	3054	3055
3 (v _{20a})		3075	3036	3035
4 (v _{8a})		1580	1580	1583
5 (v _{19a})	A ₁	1485	1482	1483
6 (v _{9a})		1139	1218	1218
7 (v _{18a})		884	1068	1068
8 (v ₁₂)		1028	1029	1030
9 (v ₁)		990	992	992
10 (v _{6a})		604	605	720
11 (v _{17a})		1061	981	1030
12 (v _{10a})	A ₂	747	886	885
13 (v _{16a})		404	374	374
14 (v ₅)		941	942	981
15 (v _{10b})		710	749	940
16 (v ₄)	B ₁	652	675	675
17 (v ₁₁)		669	703	605
18 (v _{16b})		374	405	405
19 (v _{20b})		3075	3083	3080
20 (v _{7b})		3054	3054	3055
21 (v _{8b})		1570	1572	1571
22 (v _{19b})		1440	1439	1440
23 (v ₁₄)	B ₂	1723	1375	1377
24 (v ₃)		1210	1217	1200
25 (v ₁₅)		1139	1148	1146
26 (v _{18b})		1037	1068	1085
27 (v _{6b})		604	652	653

Tabla 4.1.1. Continuación

Modo	Simetría	Wilmshurst y col.	Long y col.	Loisel y col.
1 (v_2)		3054	3075	3054
2 (v_{13})		3054	3069	3058
3 (v_{20a})		3036	3053	3034
4 (v_{8a})		1583	1597	1598
5 (v_{19a})	A_1	1482	1486	1482
6 (v_{9a})		1218	1178	1205
7 (v_{18a})		1068	1030	1057
8 (v_{12})		1030	1007	1030
9 (v_1)		992	984	990
10 (v_{6a})		605	605	604
11 (v_{17a})		981	962	1026
12 (v_{10a})	A_2	886	852	984
13 (v_{16a})		374	403	380
14 (v_5)		942	985	943
15 (v_{10b})		886	899	887
16 (v_4)	B_1	749	763	747
17 (v_{11})		700	713	700
18 (v_{16b})		405	440	404
19 (v_{20b})		3083	3078	3080
20 (v_{7b})		3036	3044	3023
21 (v_{8b})		1572	1575	1580
22 (v_{19b})		1439	1420	1438
23 (v_{14})	B_2	1375	1311	1355
24 (v_3)		1218	1249	1217
25 (v_{15})		1148	1154	1146
26 (v_{18b})		1085	1056	1068
27 (v_{6b})		652	615	652

Tabla 4.1.1. Continuación

Modo	Simetría	Castellucci y col	Kakiuti y col.	DiLella y col.
1 (v_2)		3055		3057
2 (v_{13})		3033		3057
3 (v_{20a})		3026		3057
4 (v_{8a})		1582		1581
5 (v_{19a})	A_1	1482		1483
6 (v_{9a})		1207		1217
7 (v_{18a})		1068		1069
8 (v_{12})		1030		1030
9 (v_1)		991		991
10 (v_{6a})		604		603
11 (v_{17a})		980	979	980
12 (v_{10a})	A_2	896	873	884
13 (v_{16a})		379	374	380
14 (v_5)		948	988	1007
15 (v_{10b})		890	931	941
16 (v_4)	B_1	751	744	747
17 (v_{11})		706	700	703
18 (v_{16b})		407	405	406
19 (v_{20b})		3076		3079
20 (v_{7b})		3025		3034
21 (v_{8b})		1571		1574
22 (v_{19b})		1438		1437
23 (v_{14})	B_2	1357		1355
24 (v_3)		1217		1227
25 (v_{15})		1146		1146
26 (v_{18b})		1055		1069
27 (v_{6b})		650		654

Tabla 4.1.1. Continuación.

Modo	Simetría	Afifi y col.	Wong y col. (I)	Wong y col. (II)
1 (V_2)		3055	3094	3094
2 (V_{13})			3073	
3 (V_{20a})		3030	3030	3030
4 (V_{8a})		1583	1584	1584
5 (V_{19a})	A ₁	1441	1483	1483
6 (V_{9a})		1218	1218	1218
7 (V_{18a})		1070	1072	1072
8 (V_{12})		1033	1032	1032
9 (V_1)		990	991	991
10 (V_{6a})		605	601	601
11 (V_{17a})		980	980	966
12 (V_{10a})	A ₂		880	871
13 (V_{16a})		374	373	373
14 (V_5)		940	1007	1007
15 (V_{10b})		884	937	937
16 (V_4)	B ₁	747	744	744
17 (V_{11})		704	700	700
18 (V_{16b})		405	403	403
19 (V_{20b})		3080	3087	3087
20 (V_{7b})		3030	3042	3042
21 (V_{8b})		1575	1580	1580
22 (V_{19b})		1482	1442	1442
23 (V_{14})	B ₂	1375	1362	1362
24 (V_3)				1227
25 (V_{15})			1143	1143
26 (V_{18b})			1079	1079
27 (V_{6b})			652	652

Tabla 4.1.1. Continuación.

Modo	Simetría	Ozono y col.	Klots
1 (v_2)			3094
2 (v_{13})			3067
3 (v_{20a})			3030
4 (v_{8a})			1590
5 (v_{19a})	A ₁		1483
6 (v_{9a})			1218
7 (v_{18a})			1072
8 (v_{12})			1032
9 (v_1)			991
10 (v_{6a})			601
11 (v_{17a})		975	982
12 (v_{10a})	A ₂	882	875
13 (v_{16a})		377	371
14 (v_5)		952	991
15 (v_{10b})		878	937
16 (v_4)	B ₁	755	744
17 (v_{11})		715	700
18 (v_{16b})		408	403
19 (v_{20b})			3087
20 (v_{7b})			3042
21 (v_{8b})			1580
22 (v_{19b})			1442
23 (v_{14})	B ₂		1355
24 (v_3)			1225
25 (v_{15})			1143
26 (v_{18b})			1052
27 (v_{6b})			654

Tabla 4.1.2. Asignaciones previas de los modos normales de la piridina-d₅.

Modo	Simetría	Corrsin y col.	McCullough y col.	Wilmshurst y col.
1 (V ₂)		2293	2293	2293
2 (V ₁₃)		2270	2270	2270
3 (V _{20 a})		2254	2254	2254
4 (V _{8 a})		1530	1530	1530
5 (V _{19 a})	A ₁	1340	1340	1340
6 (V _{9 a})		887	887	886
7 (V _{18 a})		823	823	823
8 (V ₁₂)		1006	1006	1006
9 (V ₁)		962	962	962
10 (V _{6 a})		582	690	582
11 (V _{17 a})		798	798	798
12 (V _{10 a})	A ₂	690	713	690
13 (V _{16 a})		329	329	329
14 (V ₅)		942	690	823
15 (V _{10 b})		567	762	762
16 (V ₄)	B ₁	625	582	567
17 (V ₁₁)		530	530	530
18 (V _{16 b})		371	371	371
19 (V _{20 b})		2293	2293	2293
20 (V _{7 b})		2285	2285	2285
21 (V _{8 b})		1542	1542	1542
22 (V _{19 b})		1301	1301	1301
23 (V ₁₄)	B ₂	1322	1322	1322
24 (V ₃)		908	908	908
25 (V ₁₅)		887	887	887
26 (V _{18 b})		833	833	833
27 (V _{6 b})		625	625	625

Tabla 4.1.2. Continuación.

Modo	Simetría	Zerbi y col.	Castellucci y col.	Kakiuti y col.
1 (V_2)		2293	2278	
2 (V_{13})		2270	2262	
3 (V_{20a})		2254	2272	
4 (V_{8a})		1530	1530	
5 (V_{19a})	A ₁	1340	1340	
6 (V_{9a})		887	887	
7 (V_{18a})		823	823	
8 (V_{12})		1006	1006	
9 (V_1)		962	962	
10 (V_{6a})		582	582	
11 (V_{17a})				798
12 (V_{10a})	A ₂			690
13 (V_{16a})				329
14 (V_5)				822
15 (V_{10b})				763
16 (V_4)	B ₁			626
17 (V_{11})				526
18 (V_{16b})				366
19 (V_{20b})		2293	2285	
20 (V_{7b})		2285	2249	
21 (V_{8b})		1542	1542	
22 (V_{19b})		1228	1228	
23 (V_{14})	B ₂	1301	1301	
24 (V_3)		1043	1043	
25 (V_{15})		887	887	
26 (V_{18b})		833	833	
27 (V_{6b})		625	625	

Tabla 4.1.2. Continuación.

Modo	Simetría	DiLella y col.	Wong y col. (I)	Wong y col. (II)
1 (V_2)		2252	2277	2302
2 (V_{13})		2294	2269	2277
3 (V_{20a})		2271	2234	2269
4 (V_{8a})		1550	1554	1554
5 (V_{19a})	A ₁	1339	1340	1340
6 (V_{9a})		888	882	882
7 (V_{18a})		824	824	824
8 (V_{12})		1009	1014	1014
9 (V_1)		963	964	964
10 (V_{6a})		581	579	579
11 (V_{17a})		815	815	815
12 (V_{10a})	A ₂	690	690	690
13 (V_{16a})		328	318	318
14 (V_5)		824	828	828
15 (V_{10b})		768	765	765
16 (V_4)	B ₁	633	631	631
17 (V_{11})		536	526	526
18 (V_{16b})		368	368	368
19 (V_{20b})		2281	2289	2289
20 (V_{7b})		2248	2257	2257
21 (V_{8b})		1537	1546	1546
22 (V_{19b})		1298	1303	1303
23 (V_{14})	B ₂	1228	1226	1046
24 (V_3)		1041	1046	1226
25 (V_{15})		867	856	856
26 (V_{18b})		835	835	835
27 (V_{6b})		624	626	626

Tabla 4.1.2. Continuación.

Modo	Simetría	Ozono y col.
1 (ν_2)		
2 (ν_{13})		
3 (ν_{20a})		
4 (ν_{8a})		
5 (ν_{19a})	A ₁	
6 (ν_{9a})		
7 (ν_{18a})		
8 (ν_{12})		
9 (ν_1)		
10 (ν_{6a})		
11 (ν_{17a})		813
12 (ν_{10a})	A ₂	688
13 (ν_{16a})		323
14 (ν_5)		820
15 (ν_{10b})		763
16 (ν_4)	B ₁	627
17 (ν_{11})		528
18 (ν_{16b})		362
19 (ν_{20b})		
20 (ν_{7b})		
21 (ν_{8b})		
22 (ν_{19b})		
23 (ν_{14})	B ₂	
24 (ν_3)		
25 (ν_{15})		
26 (ν_{18b})		
27 (ν_{6b})		

En las tablas 4.1.1. y 4.2.2., la elección de la orientación de los ejes cartesianos de la molécula se hizo siguiendo el criterio adoptado por la Comisión Conjunta de Espectroscopía^[46]. Para la numeración de los modos normales se ha seguido el criterio de Herzberg, numerando los modos normales vibracionales siguiendo los bloques de simetría según aparezcan en la tabla de caracteres y comenzando de mayor a menor frecuencia. En estas tablas se da también la numeración según el criterio de Wilson para el benceno, ya que, en los trabajos previos antes descritos, es la nomenclatura que se utiliza comúnmente, con lo cual se hace más fácil la comparación entre nuestro trabajo y estos trabajos previos. Además, las columnas denominadas Wong y col. (I) y (II) se refieren a la asignación a partir de los estudios experimentales de alta resolución^[23, 25] y a la asignación tras las obtención del campo de fuerzas^[26, 29], respectivamente.

4.2. OBTENCIÓN EXPERIMENTAL DE LOS ESPECTROS DE VIBRACIÓN.

Las muestras de piridina-d₀ y piridina-d₅ (99% D) se obtuvieron de la casa Sigma-Aldrich. La piridina-N15 (99% N¹⁵) se obtuvo de la casa ABCR GmbH&Co. Previamente a su utilización, la piridina-d₀ fue purificada mediante destilación simple a vacío (144-200 mmHg, 63-65 °C) para eliminar posibles componentes fluorescentes tipo quinonas que pudieran afectar al espectro Raman.

Los espectros infrarrojos en fase líquida y en fase gas de las tres especies isotópicas fueron obtenidos en un FT-IR Bruker Vector 22 utilizando para ello una célula de líquido estándar con ventanas de KBr y una célula de gases de 10 cm también con ventanas de KBr. En la obtención de los espectros en fase gas, la célula de gases se dejó saturar a temperatura ambiente un promedio de cuatro horas y media para obtener así el completo desarrollo del contorno debido a las bandas de rotación. Todos los espectros se realizaron con una resolución de 0,5-1 cm⁻¹ y un promedio de 50-100 barridos, dependiendo de la fase en que se realiza el espectro.

Los espectros Raman se obtuvieron en un espectrómetro FT-Raman Bruker RF100/S utilizando para ello un láser Nd/Yag de línea excitatriz a 1064 nm, y se trabajó con una potencia del láser de 80 y 400 mW. Los espectros se obtuvieron en fase líquida.

En el caso de la piridina-d₀ también se obtuvo el espectro de Dispersión Inelástica de Neutrones (INS). Este espectro se obtuvo utilizando el espectrómetro TFXA de la fuente de neutrones del ISIS, situado en el Laboratorio Rutherford Appleton (Chilton, Didcot, Reino Unido). Este espectrómetro tiene una resolución en energía <2%, el tiempo de conteo de la muestra fue de 24h, la muestra se introdujo en una célula de aluminio y ésta a su vez se introdujo en un criostato estándar de helio líquido para controlar la temperatura por debajo de 20K.

4.2.1. Frecuencias experimentales de la piridina-d₀.

Las bandas observadas en los espectros de la piridina-d₀ vienen reflejadas en la tabla 4.2.1. En esta tabla se señala la intensidad de la banda, el contorno de la misma y si es o no polarizada en Raman, siempre que fue posible distinguir estos dos últimos. En la figura 4.2.1 quedan recogidos estos espectros.

Tabla 4.2.1. Frecuencias observadas (en cm^{-1}) para la piridina- d_0 .

IR (liq.)		IR (gas)			Raman (liq.)			INS
v	l	v	l	Cont.	v	l	Pol.	v
					3175	d	p	
3166	md	3159	d		3157	mmd		
3145	d				3146	d	p	
					3090	d	p	3090
3078	m	3077	i		3072	h	p	3078
		3061	d					
3052	m				3057	i	p	3052
3033	m	3031	f	B	3037	h	dp	3033
3025	m				3025	h	dp	3025
3000	m	3007	md					
					2900	d	p	
2954	d	2958	mmd		2955	d	p	
2931	d	2926	d					
2918	md				2919	d	dp	
2909	d				2911	d	dp	
2873	mmd				2872	d		
2827	md				2827	md		
					2795	md		
2786	mmd							
2707	mmd				2707	md		
					2661	md		
2626	mmd							
2599	md							
					2581	mmd		
					2551	mmd		
					2510	mmd		

Tabla 4.2.1. Continuación.

IR (liq.)		IR (gas)			Raman (liq.)			INS
v	l	v	l	Cont.	v	l	Pol.	v
2488	mmd							
2453	md				2453	md		
2425	mmd							
					2376	md		
2294	md				2295	md		
2269	mmd							
					2225	mmd		
2212	md							
1987	d							
1921	d							
1870	mmd							
1869	md							
1633	d							
1597	i	1599	i	A/C	1599	d	dp	
		1587	i					
1581	mi	1583	i		1582	d	p	1581
1574	i	1576	i		1574	d	dp	1574
		1496	d					
1482	i	1483	d	A/C	1483	d	p	1482
		1473	d					
		1456	d					
		1441	i					
1437	mi	1436	i	B				1437
		1419	d					
1374	d							
1355	d				1356	mmd		1350

Tabla 4.2.1. Continuación.

IR (liq.)		IR (gas)			Raman (liq.)			INS
v	l	v	l	Cont.	v	l	Pol.	v
1292	d							
1216	m	1218	m	A/C	1218	d	dp	1210
1204	h							
1146	m	1143	m	B	1147	md		1138
		1069	d					
1068	m	1072	m	A/C	1069	md		1058
1030	i	1031	i	A/C	1031	i	p	1030
1023	h	1025	m		1023	h	p	
					1016	mmd		
991	i	991	m	A/C	991	mi	p	991
980	mmd	982	d		980	d	p	984
942	d							948
		934	md					
884	d				881	mmd		895
849	mmd	852	md					
809	mmd				811	mmd		
		814	md					
		795	md					
		772	md					
748	i	746	i	A/C	750	mmd		748
		744	i	A/C				
		709	mi	A/C				
704	mi	706	mi	A/C				
701	mi	700	mi	A/C				710
676	d	679	m	A/C				
		673	m					

Tabla 4.2.1. Continuación.

IR (liq.)		IR (gas)			Raman (liq.)			INS
v	I	v	I	Cont.	v	I	Pol.	v
		665	m	A/C				
653	mmd				654	d	dp	653
603	i	600	m	A/C	604	d	dp	603
406	i	403	i	C	407	md		406
					374	mmd		

Nomenclatura: v=frecuencia; I=intensidad relativa: mi=muy intensa, i=intensa, m=media, d=débil, md=muy débil, mmd=muy muy débil, h=hombro; cont.= contorno de la banda; pol.=polarización: p=polarizada, dp=despolarizada.

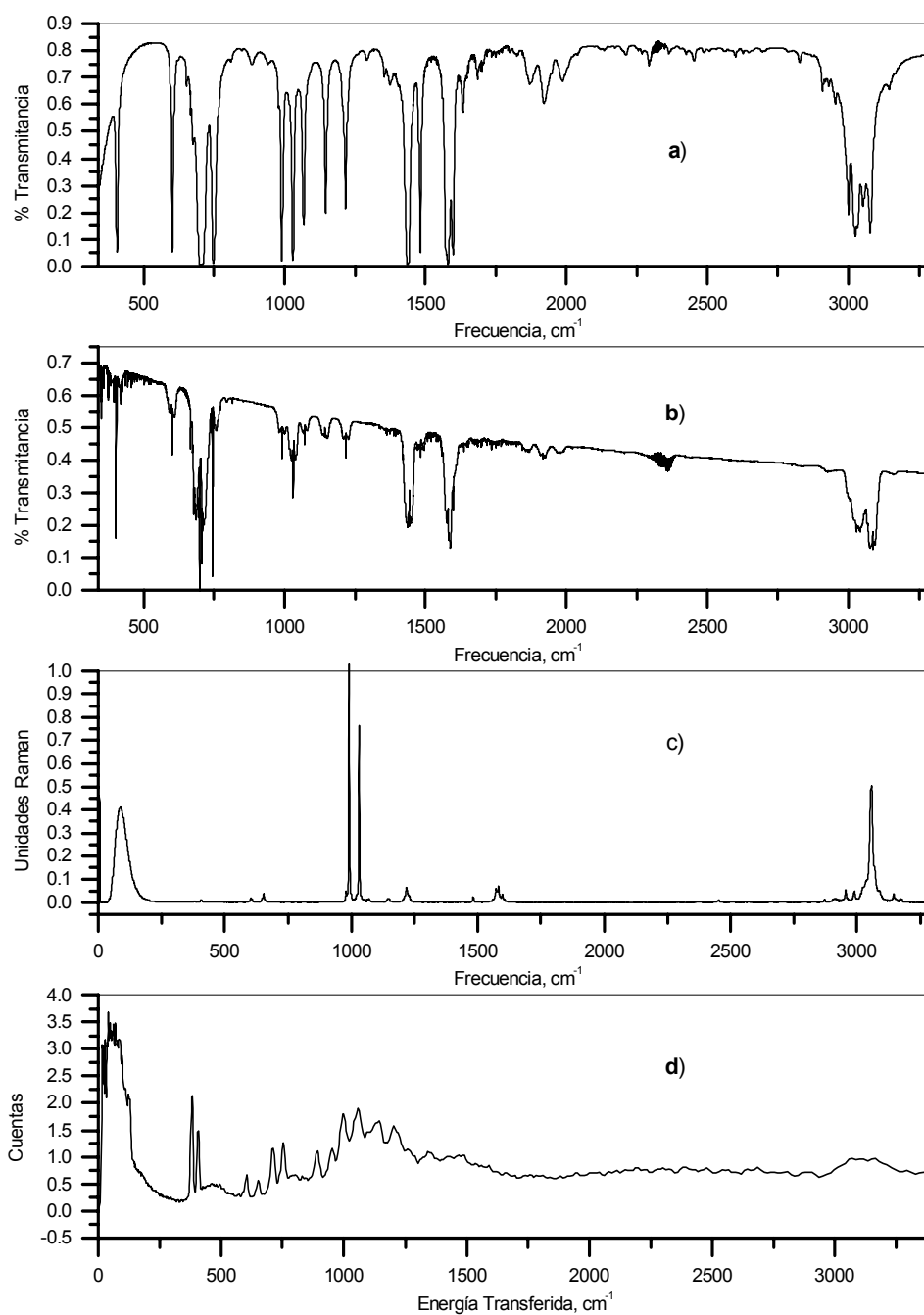


Figura 4.2.1. Espectros experimentales de la piridina-d₀ : a) IR, fase líquida; b) IR, fase vapor; c) Raman, fase líquida; d) INS.

4.2.2. Frecuencias experimentales de la piridina-d₅.

Las frecuencias experimentales de la piridina-d₅ quedan recogidas en la tabla 4.2.2, y los espectros en la figura 4.2.2.

Tabla 4.2.2. Frecuencias observadas (en cm⁻¹) para la piridina-d₅.

IR (liq.)		IR (gas)			Raman (liq.)		
v	I	v	I	Cont.	v	I	Pol.
2092	md						
2773	md						
					2676	mmd	
2671	md						
					2598	mmd	
					2528	mmd	
2564	d						
2494	d						
2459	d				2460	mmd	
					2425	mmd	
2382	d						
					2373	d	p
2359	mmd						
2341	mmd				2344	mmd	
		2294	m		2295	m	p
		2288	m				
2282	m				2283	h	
		2276	m				
		2275	d				
2269	m				2271	d	p
2264	m	2267	m				
		2256	m	A/C	2257	md	
					2251	d	dp

Tabla 4.2.2. Continuación.

IR (liq.)		IR (gas)			Raman (liq.)		
v	l	v	l	Cont.	v	l	Pol.
2249	m				2247	d	dp
					2231	md	
2218	mmd				2220	d	p
2182	md				2187	mmd	
2165	md						
					2159	d	p
					2150	mmd	
					2134	mmd	
2118	md				2114	mmd	
					2080	mmd	
					1923	mmd	
1653	d				1671	d	dp
1647	d				1627	d	dp
					1588	d	
1550	i	1550	m		1551	d	p
1537	i	1545	m		1537	d	dp
1507	d	1505	d				
1490	md				1492	mmd	
1339	md	1340	mmd		1340	d	p
1300	i	1300	m	A/C	1298	d	dp
					1269	d	
1228	d	varias bandas≈1225			1230	d	dp
					1139	d	p
					1063	md	
1041	d				1041	md	
		1014	d	B	1016	d	p

Tabla 4.2.2. Continuación.

IR (liq.)		IR (gas)			Raman (liq.)		
v	l	v	l	Cont.	v	l	Pol.
1009	d				1008	d	p
					1001	d	p
962	m	963	d	B	963	mi	p
					955	h	p
		946	md				
907	d				909	d	p
		901	md				
886	m	890	d		887	d	p
		881	md		861	md	
832	h				837	d	dp
823	m	823	m	B	824	d	dp
768	d	768	d	A/C	769	d	dp
690	md				690	d	dp
632	mmd						
625	d				625	d	dp
581	m	580	m	A/C	582	d	dp
531	i	varias bandas≈530			534	mmd	
		525	i	C			
		varias bandas≈520					
458	mmd						
419	d						
397	d						
373	d						
368	m				370	mmd	
					327	mmd	

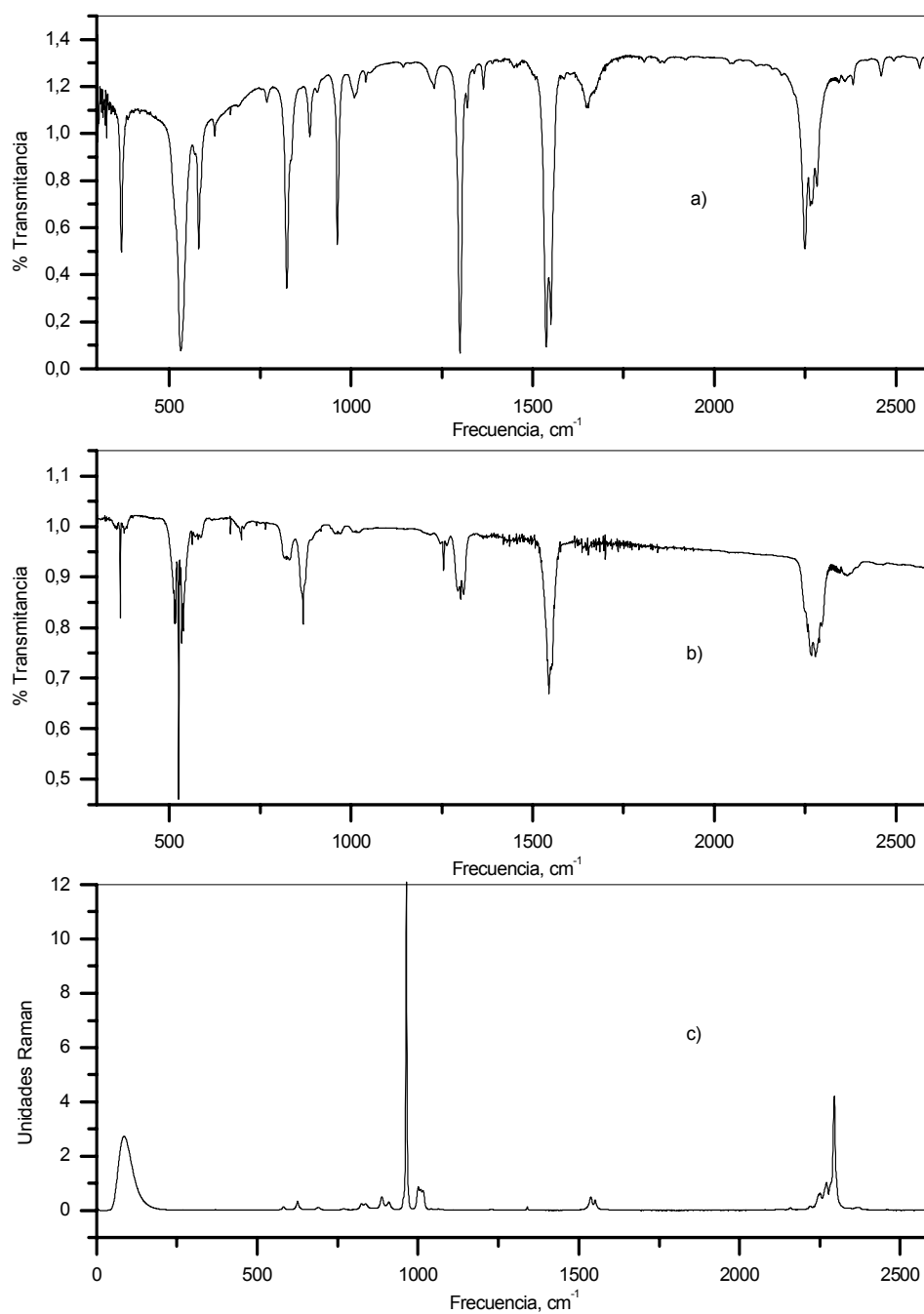


Figura 4.2.2. Espectros experimentales de la piridina-d₅ : a) IR, fase líquida; b) IR, fase vapor; c) Raman, fase líquida.

4.2.3. Frecuencias experimentales de la piridina-N15.

Las frecuencias experimentales observadas para la piridina-N15 vienen recogidas en la tabla 4.2.3., y los espectros experimentales en la figura 4.2.3.

Tabla 4.2.3. Frecuencias observadas (en cm^{-1}) para la piridina-N15.

IR (liq.)		IR (gas)			Raman (liq.)		
v	I	v	I	Cont.	v	I	Pol.
3154	d	3150	d	A/C	3156	md	
3136	d				3138	d	p
		3090	m	A/C			
		3082	m		3085	d	p
3076	i						
		3059	m	A/C	3058	i	p
3048	i	3045	m	A/C	3050	h	p
3026	i	3030	m	B	3029	d	dp
					3020	d	p
3006	m						
2992	m				2994	mmd	
					2984	d	p
2950	d				2951	d	p
2934	d						
2912	d				2912	d	dp
					2906	d	dp
2902	d						
					2860	d	
2823	d				2826	mmd	
2776	d				2774	mmd	
2692	d						
2652	d						
					2644	mmd	

Tabla 4.2.3. Continuación.

IR (liq.)		IR (gas)			Raman (liq.)		
v	l	v	l	Cont.	v	l	Pol.
2624	d						
2593	d				2600	mmd	
2565	d						
2480	d						
					2455	md	
2432	d						
2362	d				2367	md	
2294	d				2292	mmd	
2265	d						
2190	d						
1988	m						
1921	m						
1869	m						
1684	d						
1625	m				1625	md	
1587	mi	1590	m	A/C	1588	d	p
1569	mi	1569	m	A/C	1570	d	dp
1480	i				1481	d	p
1465	d						
1456	d						
1432	mi	1435	m	B	1434	mmd	
		1429	m				
1399	mmd						
1387	mmd						
1374	m						
1353	m				1358	mmd	

Tabla 4.2.3. Continuación.

IR (liq.)		IR (gas)			Raman (liq.)		
v	l	v	l	Cont.	v	l	Pol.
1319	mmd						
1287	d						
1216	i	1217	m	A/C	1218	d	dp
1193	i						
1146	i	1143	m	B	1147	md	
					1108	mmd	
1068	i	1071	m	A/C	1068	md	
		1068	m				
1029	i	1030	m	A/C	1030	mi	p
		1024	m		1020	d	p
					1013	mmd	
					992	mmd	
978	mi	979	m	A/C	979	mi	p
		970	m		968	d	p
942	d				941	mmd	
		936	md				
884	d				881	mmd	
813	d	818	md				
					805	mmd	
744	mi	745	m	A/C			
		742	m				
		740	m				
		737	m				
		708	i	A/C			
		705	i	A/C			
702	mi						

Tabla 4.2.3. Continuación.

IR (liq.)		IR (gas)			Raman (liq.)		
v	I	v	I	Cont.	v	I	Pol.
699	md	699	mi	C			
		677	i				
673	m	672	i				
653	m				653	d	dp
627	md						
596	i	595	m	A/C	597	d	dp
526	mmd						
502	mmd						
472	mmd						
458	mmd						
419	d						
402	i	399	i	C	403	d	dp
387	d				389	mmd	
375	d						
370	mmd						

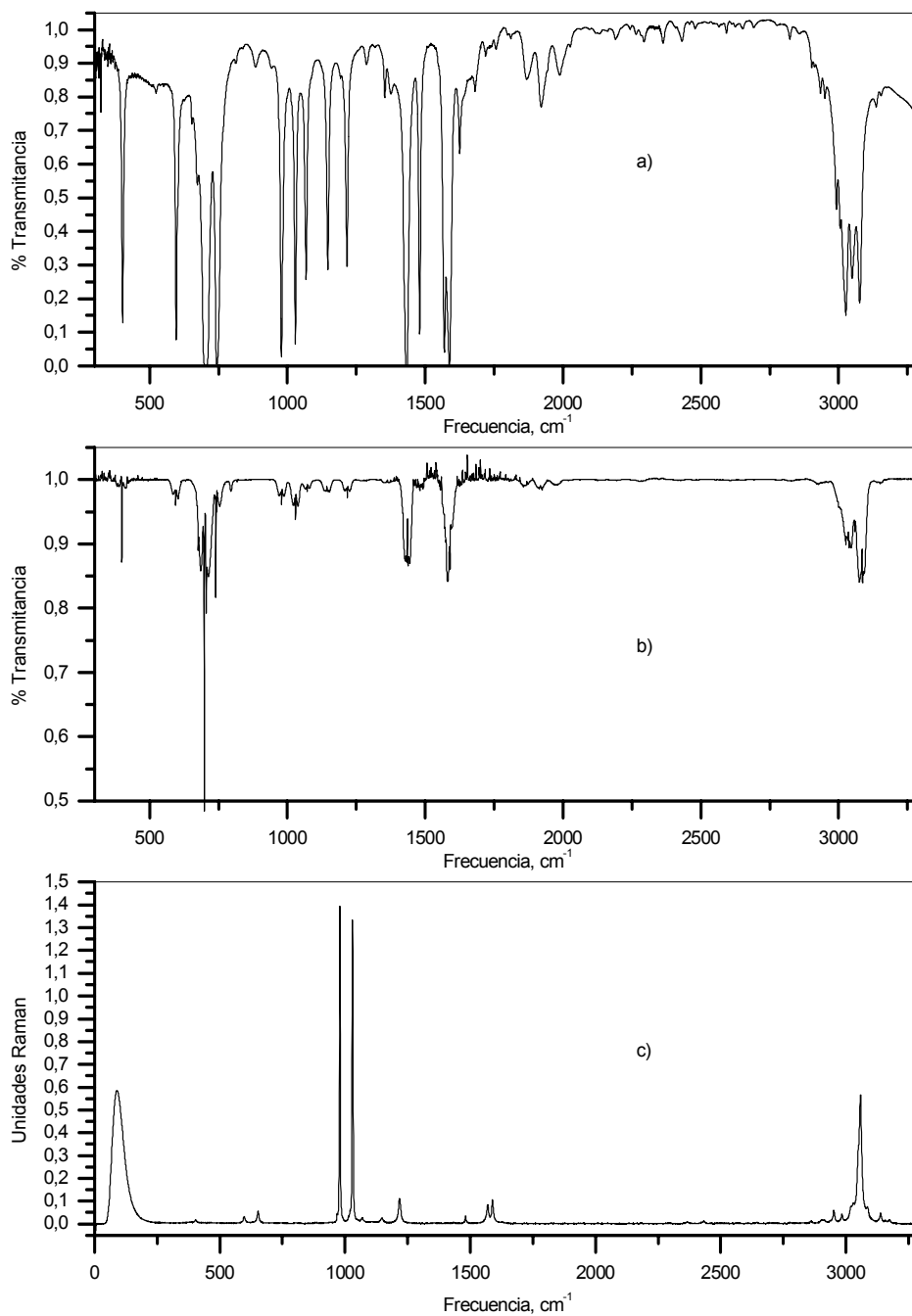


Figura 4.2.3. Espectros experimentales de la piridina-N15: a) IR, fase líquida; b) IR, fase vapor; c) Raman, fase líquida.

4.3. ANÁLISIS VIBRACIONAL DE LA MOLÉCULA DE PIRIDINA.

4.3.1. Definición de las coordenadas internas y geometría.

La molécula de piridina pertenece al grupo puntual de simetría C_{2v} . Posee 27 modos normales de vibración que se distribuyen dentro de las especies de simetría propias del grupo de la forma $10A_1 + 9B_2$ modos normales planares y $3A_2 + 5B_1$ modos normales no planares. La numeración atómica y la elección de ejes cartesianos vienen descritas en la figura 4.3.1.

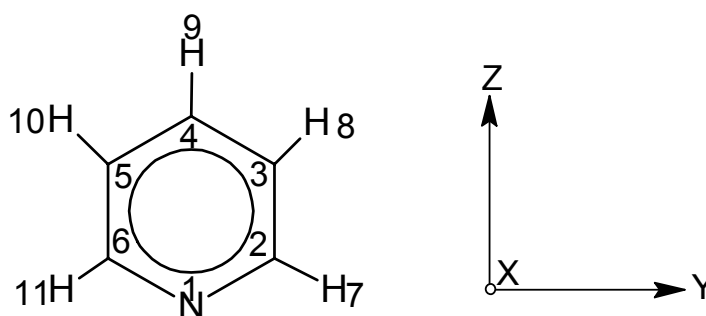


Figura 4.3.1. Geometría, numeración atómica y elección de ejes cartesianos para la molécula de piridina.

Como se describió en el capítulo anterior, el primer paso en el estudio vibracional molecular es la definición de un conjunto de coordenadas internas a partir de las cuales, si fuera necesario, se obtendrían las coordenadas de simetría independientes con las que trabajaremos a la hora de obtener el campo de fuerzas. Estas coordenadas internas, además, hacen más fácil la descripción de la geometría molecular y la comparación entre la geometría experimental y la calculada a partir de diferentes métodos de cálculo. Asimismo, también la discusión acerca de las constantes de fuerza y su significación fisicoquímica es más plausible. Para la molécula de piridina se definen un total de 27 coordenadas internas para los modos del plano, que se distribuyen entre los enlaces C-C, los enlaces C-H, los ángulos C-C-C y los ángulos C-C-H, y 11 coordenadas internas para los modos no planares, que se distribuyen en 6 coordenadas de torsión de los enlaces C-C y 5 coordenadas de aleteo de los enlaces C-H. Estas coordenadas internas vienen descritas en la figura 4.3.2. Como puede apreciarse, el número total de coordenadas internas excede el número de modos normales, lo que nos dice que este conjunto de coordenadas es redundante.

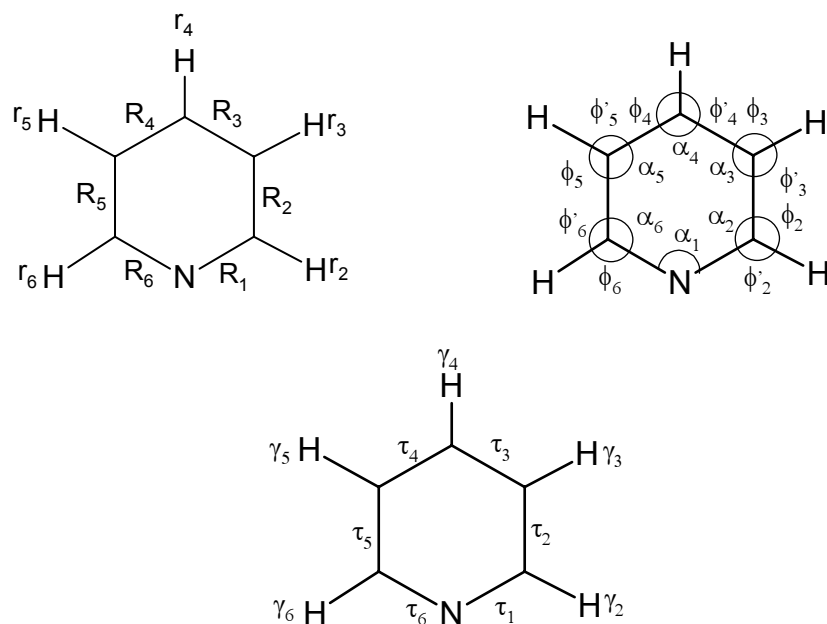


Figura 4.3.2. Coordenadas internas para la molécula de piridina: R_i para los enlaces $C_i - C_{i+1}$ y $N - C$; r_i para los enlaces $C_i - H$; α_i para los ángulos $C_{i-1} - C_i - C_{i+1}$; ϕ_i para los ángulos $H - C_i - C_{i+1}$ y $H - C_i - N$; ϕ'_i para los ángulos $C_{i-1} - C_i - H$ y $N - C_i - H$; γ_i para los aleteos $C_i - H$; τ_i para la torsión de los enlaces $C_i - C_{i+1}$, $N - C_{i+1}$ y $C_i - N$.

A la hora de comparar diversos métodos de cálculo teóricos para conocer cuál predice mejor la estructura molecular, se ha realizado un cálculo HF/6-311G**, un cálculo B3LYP/6-311G** y un cálculo MP2/6-31G**. Esta elección se debe al hecho de procurar no repetir estudios presentes en la literatura. La estructura experimental con la cual se va a trabajar de ahora en adelante proviene del estudio del espectro de microondas^[45].

Los resultados obtenidos quedan reflejados en la tabla 4.3.1, donde los parámetros estructurales vienen descritos por las coordenadas internas correspondientes. Una vez conocidos estos parámetros, se lleva a cabo un estudio del error relativo que se comete a la hora de elegir uno u otro método de cálculo, error que se define de la forma

$$\%Error = \frac{|valor\ teórico - valor\ experimental|}{valor\ experimental} \cdot 100 \quad [4.3.1]$$

Este error relativo viene reflejado en las figuras 4.3.3, para las distancias de enlace, y 4.3.4, para los ángulos.

Tabla 4.3.1. Valor de los parámetros estructurales para la molécula de piridina (en angstrom y grados).

Coordenada	Experimental	HF/6-311G**	B3LYP/6-311G**	MP2/6-31G**
R_1, R_6	1,3376	1,3198	1,3366	1,3450
R_2, R_5	1,3938	1,3844	1,3935	1,3952
R_3, R_4	1,3916	1,3830	1,3917	1,3940
r_2, r_6	1,0865	1,0766	1,0867	1,0842
r_3, r_5	1,0826	1,0744	1,0838	1,0818
r_4	1,0818	1,0757	1,0843	1,0824
α_1	116,94	117,74	117,21	116,71
α_2, α_6	123,80	123,59	123,67	123,79
α_3, α_5	118,53	118,23	118,46	118,68
α_4	118,40	118,62	118,53	118,37
ϕ'_2, ϕ_6	116,01	116,18	116,02	115,82
ϕ'_3, ϕ_5	120,12	120,31	120,25	120,13
ϕ'_4, ϕ_4	120,80	120,69	120,74	120,82

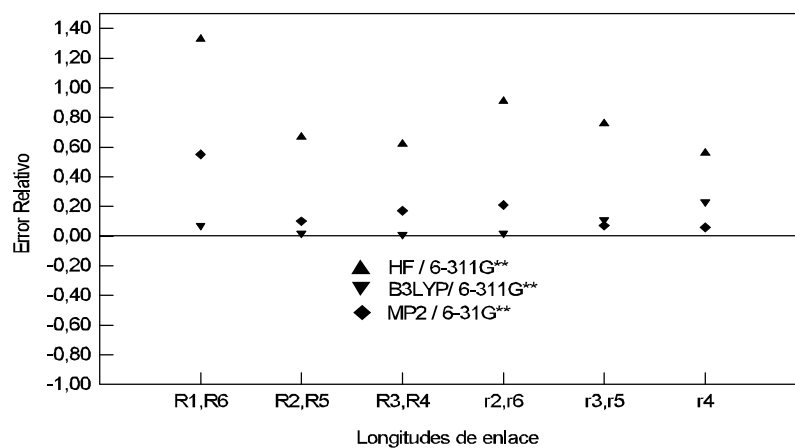


Figura 4.3.3. Error relativo cometido en la optimización de la longitud de los enlaces.

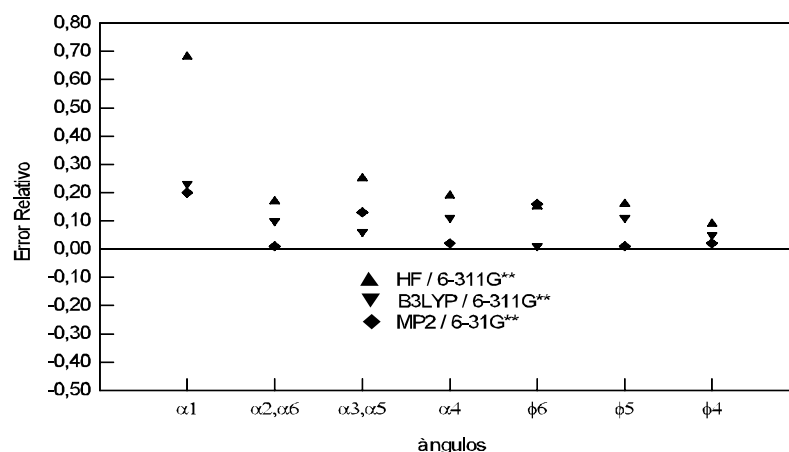


Figura 4.3.4. Error relativo cometido en la optimización de los ángulos.

Como puede apreciarse en la figura 4.3.1, el método HF es el que más error comete a la hora de optimizar la longitud de los enlace, destacando el error cometido en los enlaces C-N, donde el error que se comete es casi tres veces el error cometido por MP2 y trece veces el error cometido por B3LYP. El que mejor optimiza las longitudes de los enlaces es B3LYP, cuyo error relativo está muy próximo a cero en los enlaces R_2 , R_3 y r_1 y además es el único que mantiene cierta tendencia en el error cometido.

De la figura 4.3.2 se desprende que vuelve a ser HF quién vuelve a cometer mayor error a la hora de optimizar el valor de los ángulos. Sin embargo, ahora B3LYP y MP2 cometen un error relativo similar, y además siguen una tendencia similar en la evolución de este error. Esto nos dice que es el método B3LYP con la base 6-311G** el que mejor nos describe la geometría de la molécula de piridina en su conjunto. No hay que perder de vista, sin embargo, que en la optimización de las longitudes de enlace y en la de los ángulos el error relativo máximo cometido es 1,33% y 0,68% respectivamente.

4.3.2. Coordenadas de simetría independientes.

Como hemos visto en el apartado anterior, el número de coordenadas internas definidas es mayor que el número de modos normales de la molécula de piridina. Esto nos dice que el conjunto definido es redundante, y para continuar con nuestro estudio es necesario eliminar estas redundancias. Para ello, y siguiendo el proceso descrito en el capítulo anterior, primeramente definiremos un conjunto de coordenadas primitivas adaptadas en simetría, que serán redundantes, a partir de nuestras coordenadas internas. Estas coordenadas de simetría quedan descritas en la tabla 4.3.2. Para reducir el número de coordenadas internas, se define una nueva coordenada de la forma $\beta_i = 1/\sqrt{2} (\phi_i - \phi'_i)$.

Tabla 4.3.2. Coordenadas de simetría primitivas redundantes^{a)}.

Bloque	Coordenadas de simetría
A ₁	$S_1 = 1/\sqrt{2} (r_2 + r_6)$ $S_2 = 1/\sqrt{2} (r_3 + r_5)$ $S_3 = r_4$ $S_4 = 1/\sqrt{2} (R_1 + R_6)$ $S_5 = 1/\sqrt{2} (R_2 + R_5)$ $S_6 = 1/\sqrt{2} (R_3 + R_4)$ $S_7 = \alpha_1$ $S_8 = 1/\sqrt{2} (\alpha_2 + \alpha_6)$ $S_9 = 1/\sqrt{2} (\alpha_3 + \alpha_5)$ $S_{10} = \alpha_4$ $S_{11} = 1/\sqrt{2} (\beta_2 - \beta_6)$ $S_{12} = 1/\sqrt{2} (\beta_3 - \beta_5)$
B ₂	$S_{13} = 1/\sqrt{2} (r_2 - r_6)$ $S_{14} = 1/\sqrt{2} (r_3 - r_5)$ $S_{15} = 1/\sqrt{2} (R_1 - R_6)$ $S_{16} = 1/\sqrt{2} (R_2 - R_5)$ $S_{17} = 1/\sqrt{2} (R_3 - R_4)$ $S_{18} = 1/\sqrt{2} (\alpha_2 - \alpha_6)$ $S_{19} = 1/\sqrt{2} (\alpha_3 - \alpha_5)$ $S_{20} = 1/\sqrt{2} (\beta_2 + \beta_6)$ $S_{21} = 1/\sqrt{2} (\beta_3 + \beta_5)$ $S_{22} = \beta_4$
A ₂	$S_{23} = 1/\sqrt{2} (Y_2 - Y_6)$ $S_{24} = 1/\sqrt{2} (Y_3 - Y_5)$ $S_{25} = 1/\sqrt{2} (T_1 + T_6)$ $S_{26} = 1/\sqrt{2} (T_2 + T_5)$ $S_{27} = 1/\sqrt{2} (T_3 + T_4)$
B ₁	$S_{28} = 1/\sqrt{2} (Y_2 + Y_6)$ $S_{29} = 1/\sqrt{2} (Y_3 + Y_5)$ $S_{30} = Y_4$ $S_{31} = 1/\sqrt{2} (T_1 - T_6)$ $S_{32} = 1/\sqrt{2} (T_2 - T_5)$ $S_{33} = 1/\sqrt{2} (T_3 - T_4)$

^{a)} Ver texto

El número de coordenadas de simetría primitivas redundantes es de 33, con lo cual tenemos 6 relaciones de redundancia que se distribuyen de la forma $2A_1 + 1B_2 + 2A_2 + 1B_1$. Estas relaciones de redundancia, y por consiguiente las coordenadas de simetría no redundantes, se van a obtener mediante la diagonalización de $B \cdot B^t$, como se describió en el capítulo anterior, seguida de una ortonormalización de Gramm-Schmidt, para obtener estas coordenadas de simetría en una forma adecuada para nuestro estudio. En la tabla 4.3.3. vienen recogidas tanto las redundancias de cada bloque de simetría como las coordenadas de simetría independientes.

Tabla 4.3.3. Coordenadas de simetría no redundantes (S_i^0) y redundancias (\mathbb{R}_i).

Bloque	Coordenadas de simetría
A ₁	$S_1^0 = S_1$
	$S_2^0 = S_2$
	$S_3^0 = S_3$
	$S_4^0 = S_5$
	$S_5^0 = -0,708197S_4 - 0,706012S_6 + 0,000009S_7$
	$S_6^0 = 0,237646S_8 - 0,707939S_9 + 0,665092S_{10}$
	$S_7^0 = 0,000009S_6 + 0,704917S_7 - 0,667797S_8 + 0,000399S_9 + 0,239037S_{10}$
	$S_8^0 = 0,498801S_4 - 0,500349S_6 - 0,290517S_7 - 0,202950S_8 + 0,203749S_9 + 0,289392S_{10}$
	$S_9^0 = S_{11}$
	$S_{10}^0 = S_{12}$
	$\mathbb{R}_1 = -0,304793S_4 + 0,305730S_6 - 0,624918S_7 - 0,630919S_8 - 0,136446S_9 + 0,0801997S_{10} \equiv 0$
	$\mathbb{R}_2 = -0,271698S_4 + 0,272539S_6 - 0,0101568S_7 + 0,211026S_8 + 0,651808S_9 + 0,618397S_{10}$
B ₂	$S_{11}^0 = S_{13}$
	$S_{12}^0 = S_{14}$
	$S_{13}^0 = -0,700185S_{15} + 0,713961S_{17}$
	$S_{14}^0 = -0,707106S_{18} + 0,707108S_{19}$
	$S_{15}^0 = -0,860682S_{16} + 0,360018S_{18} + 0,360017S_{19}$
	$S_{16}^0 = 0,669797S_{15} - 0,176291S_{16} + 0,656873S_{17} - 0,210727S_{18} - 0,210726S_{19}$
	$S_{17}^0 = S_{20}$
	$S_{18}^0 = S_{21}$
	$S_{19}^0 = S_{22}$
	$\mathbb{R}_3 = -0,247370S_{15} - 0,477957S_{16} - 0,242597S_{17} - 0,571319S_{18} - 0,571317S_{19} \equiv 0$
A ₂	$S_{20}^0 = 0,704041S_{23} - 0,708996S_{24} + 0,040627S_{26}$
	$S_{21}^0 = 0,047212S_{23} + 0,392385S_{25} - 0,818157S_{26} + 0,417641S_{27}$
	$S_{22}^0 = 0,618012S_{23} + 0,615297S_{24} - 0,363461S_{25} + 0,028000S_{26} + 0,326470S_{27}$
	$\mathbb{R}_4 = 0,346579S_{23} + 0,342344S_{24} + 0,583304S_{25} - 0,031636S_{26} - 0,649184S_{27} \equiv 0$
	$\mathbb{R}_5 = -0,006440S_{23} - 0,039172S_{24} - 0,611299S_{25} - 0,572000S_{26} - 0,545485S_{27} \equiv 0$
B ₁	$S_{23}^0 = 0,724104S_{28} + 0,689691S_{29}$
	$S_{24}^0 = -0,703999S_{31} + 0,710201S_{33}$
	$S_{25}^0 = -0,923114S_{30} + 0,384526S_{32}$
	$S_{26}^0 = 0,589652S_{28} - 0,619073S_{29} + 0,368388S_{31} + 0,365171S_{33}$
	$S_{27}^0 = -0,28238S_{28} + 0,296470S_{29} - 0,236206S_{30} + 0,479073S_{31} - 0,567048S_{32} + 0,474889S_{33}$
	$\mathbb{R}_6 = 0,219757S_{28} - 0,230722S_{29} - 0,303426S_{30} - 0,372981S_{31} - 0,728420S_{32} - 0,369724S_{33} \equiv 0$

4.3.3. Análisis espectral y descripción de los modos normales.

El análisis espectral del isotópomo $-d_0$ coincide básicamente con los propuestos en los trabajos realizados por DiLella y col.^[17 - 20], Wong y col.^[23, 25, 26, 29], y Klots^[32]. Sin embargo, existen algunas asignaciones que presentan cierta controversia y que son en las que se centrará nuestro estudio.

Comenzando en la región de las tensiones C-H, 3000-3100 cm^{-1} , aquí DiLella y col. daban el mismo valor para todos los modos de simetría A_1 . En los trabajos de Wong y col. se propone una asignación donde cada modo normal se relaciona con una banda distinta, pero quedaba la asignación de la banda ν_2 como dudosa, y esta asignación de los cinco modos normales la mantiene Klots en su trabajo. Atendiendo sólo al estudio de los espectros IR en fase líquida y gas y al estudio de los espectros Raman en fase líquida normal y polarizado, aquí se propone una nueva asignación de los modos normales de las tensiones C-H, que trata de aunar todas las características observadas. Las tensiones de simetría A_1 serían ahora las relacionadas con las bandas a 3090 (ν_1), 3078 (ν_2) y 3052 (ν_3) cm^{-1} , debido a que son las que aparecen polarizadas en el espectro Raman. Las tensiones de simetría B_2 serían las relacionadas con las bandas a 3033 (ν_{19}) y 3025 (ν_{20}) cm^{-1} , que aparecen despolarizadas.

La banda a 1227 cm^{-1} (ν_{24} , B_2), no aparece en nuestros espectros, al igual que en los trabajos anteriormente mencionados. Sin embargo, en el estudio en estado cristalino de Loisel y col.^[13] la banda a 1217 cm^{-1} aparece desdoblada en varias, estando situada una de ellas a 1227 cm^{-1} . El análisis del espectro INS revela que efectivamente hay una banda situada a 1227 cm^{-1} .

La banda a 1216 cm^{-1} (ν_6 , A_1) aparece despolarizada en el Raman, en contra de lo que cabría esperar atendiendo a su simetría. En el estudio en estado cristalino esta banda se desdobra en varias otras, como hemos visto en el párrafo anterior. Probablemente a este valor de frecuencia la intensidad que predomine no sea la de este fundamental, por ello aparece despolarizada. El análisis INS revela una banda situada a 1210 cm^{-1} .

Una de las asignaciones más cuestionadas es la del fundamental ν_{14} de simetría B_1 a 1007 cm^{-1} , entre otras razones porque no se observa en los espectros y porque fue argumentado que es un valor un poco alto para una vibración no planar en este tipo de compuestos. Si bien DiLella y col. y Wong y col. la asignan a esta frecuencia, Klots la asigna a 991 cm^{-1} , a la misma frecuencia que el fundamental ν_9 de simetría A_1 , y Ozono y col.^[27] la asignan a 952 cm^{-1} . En nuestros espectros ópticos tampoco se observa, pero en el espectro INS sí se observa esta banda, situada a 1005 cm^{-1} .

Por último, otra de las bandas que presentaba alguna controversia era el fundamental ν_{11} , de simetría A_2 , situado a 980 cm^{-1} . Este fundamental debería ser activo sólo en Raman, sin embargo se observa en IR, aunque con escasa intensidad. La explicación de este hecho es que en esta zona coincidían este fundamental y una banda de combinación, que sería la más intensa y predominante. Ozono y col. situaban esta banda a 975 cm^{-1} y a partir del estudio del campo de fuerza Wong y col. la situaban a 966 cm^{-1} . En el espectro en estado cristalino esta banda aparece desdoblada, siendo la banda más intensa la situada a 984 cm^{-1} . El análisis INS también revela la presencia a 984 cm^{-1} de este fundamental. En la figura 4.3.3 viene representada la ampliación de la zona del espectro INS donde quedan recogidas todas estas bandas.

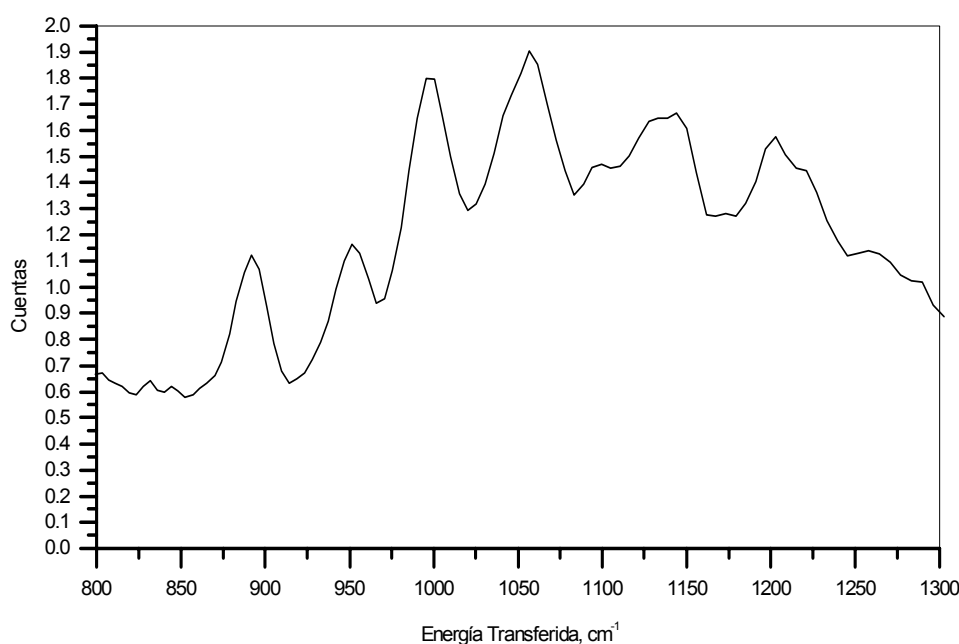


Figura 4.3.3. Región del espectro INS comprendida entre 800 y 1300 cm^{-1} .

La asignación completa de cada uno de los modos normales da una explicación razonable de todas las demás bandas de combinación y de los sobretonos que aparecen en el espectro.

El hecho de realizar una reasignación de algunos de los fundamentales del isotópomo - d_0 , hace que esto quede reflejado en la asignación del isotópomo - d_5 a su vez, aunque como en el caso anterior, la asignación coincide básicamente con las asignaciones propuestas en los trabajos anteriores y que quedan recogidos en la tabla 4.1.2. Para realizar la propuesta de asignación, además de los trabajos previos y de poder explicar de forma coherente las bandas de combinación y los sobretonos, también se ha tenido en cuenta que se cumpla la *Regla del Producto* o *Regla de Teller - Redlich*. Esta regla nos dice que las frecuencias armónicas de una especie molecular y de cada una de sus especies isotópomas están relacionadas por una expresión que tiene la forma general

$$\frac{\omega_1 \cdot \omega_2 \cdots \omega_{3N-6}}{\omega_1^i \cdot \omega_2^i \cdots \omega_{3N-6}^i} = \left(\frac{m_1^i \cdot m_2^i \cdots m_{3N}^i}{m_1 \cdot m_2 \cdots m_{3N}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M}{M^i} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{I_x \cdot I_y \cdot I_z}{I_x^i \cdot I_y^i \cdot I_z^i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [4.3.2]$$

donde con i se quiere denotar una cualquiera de las especies isotópomas, para distinguirla de la otra, ω denota las frecuencias armónicas de los modos normales, m denota las masas atómicas, M representa la masa de la molécula en su conjunto, e I representa los momentos de inercia con respecto a cada uno de los ejes principales de inercia.

Para un bloque de simetría Γ determinado de dimensión n , la expresión [4.3.2] se escribe de la forma

$$\frac{\omega_1 \cdot \omega_2 \cdots \omega_n}{\omega_1^i \cdot \omega_2^i \cdots \omega_n^i} = \left[\left(\frac{m_1^i}{m_1} \right)^{n_{st}} \cdots \left(\frac{m_r^i}{m_r} \right)^{n_{sr}} \cdot \left(\frac{M}{M^i} \right)^t \cdot \left(\frac{l_x}{l_x^i} \right)^{dx} \left(\frac{l_y}{l_y^i} \right)^{dy} \left(\frac{l_z}{l_z^i} \right)^{dz} \right]^{\frac{1}{2}} \quad [4.3.3]$$

donde n_{si} es el número de vibraciones con el que el conjunto r de núcleos equivalentes contribuye a la especie de simetría Γ , m_i son las masas de los átomos representativos del conjunto de núcleos equivalentes, t es el número de traslaciones de la representación irreducible Γ y d_i vale 0 ó 1, según si las rotaciones pertenecen o no a Γ .

Las tensiones C-D aparecen en el espectro en la región 2300-2200 cm^{-1} . Debido a la reasignación del isotópomo -d₀, ahora para la piridina-d₅ los fundamentales de simetría A₁ serían 2295 (ν_1), 2283 (ν_2) y 2269 (ν_3), y los fundamentales de simetría B₂ serían 2251 (ν_{19}) y 2249 (ν_{20}).

En el caso de las tensiones C-D se ha podido comprobar que la relación ω_D / ω_H en el caso del benceno tiene un valor medio de 0,747. En el caso de la piridina, si tenemos en cuenta nuestra asignación de las tensiones C-H y C-D, el valor medio de esta relación es 0,743, valor muy próximo y que tiene sentido ya que la piridina es la primera especie molecular de la familia de los azabencenos y es, por lo tanto, la que debe presentar mayores similitudes con el benceno.

Otra banda que presenta ciertas dudas es la ν_{11} , de simetría A₂, que los trabajos anteriores situaban a 815 cm^{-1} . Esta banda no se observa en el espectro Raman. Para que se cumpla con la regla del producto, debería haber una banda alrededor de los 790 cm^{-1} , y además la banda que aparece a 1588 cm^{-1} podría ser explicada como sobretono de un fundamental a 794 cm^{-1} . Si mantenemos la asignación de este fundamental a esta frecuencia, es posible además explicar otras bandas presentes en el espectro como bandas de combinación en las que toma parte, como la situada a 1653 cm^{-1} ($\nu_{11} + \nu_{25}$) y la situada a 2134 cm^{-1} ($\nu_5 + \nu_{11}$).

Con respecto al isotópomo -N15, hasta donde se ha podido revisar en la bibliografía, no existe ningún trabajo referente a su espectro vibracional, con lo cual esta sería la primera vez que se estudia y que se incluye en el estudio del campo de fuerza piridínico. Debido a la poca diferencia en masa entre los isótopos ¹⁴N y ¹⁵N, los desplazamientos de las bandas de absorción en el espectro son mínimos, dándose los valores mayores en los fundamentales ν_9 , 13 cm^{-1} , y ν_{24} , 11 cm^{-1} .

Dentro de la asignación propuesta para este isotópomo caben destacar algunos hechos relacionados con varios fundamentales. El fundamental ν_{21} de simetría B₂, a 1569 cm^{-1} , debería ser de simetría B₁ si atendemos al contorno de bandas, aunque esto no sea definitivo según se extrae del trabajo de Wong y col.^[23, 25, 26]. Sin embargo, por esta zona debería existir un fundamental que cumpliera además con la regla de producto. Además, asignando este fundamental a esta frecuencia se puede explicar una banda situada a 3136 cm^{-1} como un sobretono, $2\nu_{21}$, y una banda situada a 1456 cm^{-1} como una banda de diferencia, $\nu_{19} - \nu_{21}$, entre otras.

Al igual que en la piridina- d_0 , el fundamental ν_{14} no se observa en el espectro, aunque sí se observaba en el espectro INS. Para que se cumpla la regla del producto este fundamental debe estar situado a 1009 cm^{-1} , y es necesario para explicar distintas bandas de combinación, como la situada a 2994 cm^{-1} , $\nu_9 + 2\nu_{14}$, entre otras.

Los fundamentales ν_6 y ν_{10} , situados respectivamente a 1216 y 596 cm^{-1} , son de simetría A_1 , y sin embargo aparecen despolarizados en el espectro Raman. En el caso de ν_{10} , en el espectro en fase gaseosa se observan dos bandas en esta posición que están solapando. Probablemente la de simetría B_1 predomine en el espectro Raman y por ello no aparece despolarizada. Para el caso de ν_6 la explicación es similar a la dada para esta banda en el caso del isotópomo $-d_0$.

El fundamental ν_{24} situado a 1212 cm^{-1} no se observa en los espectros. Al estar muy próxima al fundamental ν_6 , situado a 1216 cm^{-1} , puede que estén solapando. Esta podría ser la explicación del por qué no se observa y otra explicación al hecho de que ν_6 no sea polarizada. Esta asignación hace que se cumpla la regla del producto y permite dar explicación como bandas de combinación, entre otras, a la situada a 2692 cm^{-1} ($\nu_5 + \nu_{24}$).

Por otro lado, los modos normales de simetría A_2 no se observan en los espectros. Los cálculos teóricos indican que no hay ningún desplazamiento con respecto a los modos normales de la especie $-d_0$, y esto es corroborado al obtener el campo de fuerzas, como veremos más adelante. Por ello, la asignación propuesta es la misma que para la especie $-d_0$.

En la tabla 4.3.4 está recogida la asignación de cada fundamental para cada uno de los isotómeros de la piridina, así como su descripción atendiendo a la matriz de distribución de energía potencial y el valor de la regla del producto para cada bloque de simetría.

En las tablas 4.3.5, 4.3.6 y 4.3.7 se recogen asimismo la descripción de los sobretonos y de las bandas de combinación y diferencia para la piridina- d_0 , $-d_5$ y $-N15$ respectivamente.

Tabla 4.3.4. Modos normales fundamentales para los isotopómeros -d₀, -d₅ y -N15 de la piridina.

Modo	Simetría	Piridina-d ₀	Piridina-d ₅	Piridina-N15	Descripción
1		3090	2295	3090	vCH
2		3078	2283	3076	vCH
3		3052	2269	3048	vCH
4		1581	1550	1587	v anillo+ δCH
5	A ₁	1482	1339	1480	v anillo + δCH
6		1216	886	1216	v anillo + δCH
7		1072	823	1071	v anillo + δCH
8		1030	1009	1029	v anillo
9		991	962	978	v anillo
10		603	576	596	v anillo
Regla del producto:					
Calculado:			0.182	0.972	
Observado:			0.184	0.974	
11		984	794	984	γCH
12	A ₂	881	690	881	γCH
13		374	327	374	τ anillo
Regla del producto:					
Calculado:			0.551	1.001	
Observado:			0.553	1.000	

Tabla 4.3.4. Continuación.

Modo	Simetría	Piridina-d ₀	Piridina-d ₅	Piridina-N15	Descripción
14		1007	828	1009	γCH
15		942	768	942	γCH
16	B ₁	748	632	744	γCH + T anillo
17		701	531	699	γCH + T anillo
18		406	368	402	T anillo
Regla del producto:					
Calculado:			0.390	0.984	
Observado:			0.389	0.984	
19		3033	2251	3030	vCH
20		3025	2249	3026	vCH
21		1574	1537	1569	v anillo + δCH
22		1437	1300	1432	v anillo
23	B ₂	1355	1228	1353	v anillo + δCH
24		1227	1041	1212	v anillo + δCH
25		1146	861	1146	v anillo + δCH
26		1068	832	1068	v anillo + δCH
27		653	625	653	v anillo
Regla del producto:					
Calculado:			0.198	0.979	
Observado:			0.210	0.979	

v = tensión de enlace; v anillo = vibración planar del anillo en su conjunto; δ = deformación de enlace; γ = aleteo; T anillo = deformación no planar del anillo en su conjunto.

Tabla 4.3.5. Asignación de las bandas de combinación y sobretonos para la piridina-d₀.

Banda	Asignación	Banda	Asignación	Banda	Asignación
3166	2V ₄	2376	V ₁₉ - V ₂₇	1385	V ₁₁ + V ₁₈
3157	V ₄ + V ₂₁	2294	V ₇ + V ₂₄	1374	V ₆ + V ₂₄ - V ₂₆
3145	2V ₂₁	2269	V ₁₁ + V ₁₂ + V ₁₈	1355	V ₁₁ + V ₁₃
3175	V ₄ + V ₉ + V ₁₀	2225	V ₅ + V ₁₆	1292	V ₁₂ + V ₁₈
3061	V ₄ + V ₅	2212	V ₂₅ + V ₂₆	1204	2 V ₁₀
3000	V ₂₁ + V ₂₂	2204	V ₆ + V ₉	1023	V ₂₆ - V ₁₉ - V ₂
2990	V ₄ + V ₁₄ + V ₁₈	2179	V ₁₀ + V ₂₁	1016	V ₂ - V ₇ - V ₉
2954	V ₇ + 2 V ₁₅	2166	V ₁₅ + V ₂₄	980	V ₄ - V ₁₀
2931	V ₅ + V ₁₆ + V ₁₇	2110	V ₃ - V ₁₅	934	V ₂ + V ₁₂ - V ₂₀
2926	V ₂₁ + V ₂₃	2039	V ₁₀ + V ₂₂	849	V ₂₄ - V ₁₃
2918	V ₅ + V ₂₂	2021	V ₈ + V ₉	814	2V ₁₈
2909	2 V ₁₁ + V ₁₅	1987	V ₄ + V ₁₈	809	V ₆ - V ₁₈
2873	2 V ₂₂	1963	V ₆ + V ₂₇	795	2V ₁₆ - V ₁₇
2827	V ₆ + V ₁₀ + V ₁₄	1921	V ₁₁ + V ₁₅	772	V ₂₅ - V ₁₃
2795	V ₄ + V ₆	1879	V ₂₄ + V ₂₇	709	V ₁₇ + V ₁₉ - V ₂₀
2786	V ₆ + V ₂₁	1869	V ₆ + V ₂₇	704	V ₂₃ - V ₂₇
2707	V ₅ + V ₂₄	1825	V ₃ - V ₂₄	676	V ₁₂ + V ₁₅ - V ₂₅
2661	V ₂₂ + V ₂₄	1806	V ₁₃ + V ₂₂	673	V ₆ + V ₁₀ - V ₂₅
2626	V ₅ + V ₂₅	1764	2 V ₁₂	665	V ₇ - V ₁₈
2599	V ₈ + V ₂₁	1684	V ₁₁ + V ₁₇		
2581	V ₁₄ + V ₂₁	1633	V ₈ + V ₁₀		
2551	V ₅ + V ₂₆	1597	V ₁₃ + V ₂₄		
2510	V ₇ + V ₂₂	1497	2 V ₁₆		
2488	V ₅ + V ₁₄	1473	V ₃ - V ₄		
2453	2 V ₂₄	1456	V ₁₉ - V ₂₁		
2425	V ₇ + V ₂₃	1419	V ₄ + V ₁₁ - V ₂₅		

Tabla 4.3.6. Asignación de las bandas de combinación y sobretonos para la piridina-d₅.

Banda	Asignación	Banda	Asignación	Banda	Asignación
2902	$V_3 + V_{16}$	2231	$V_{10} + 2 V_{14}$	1014	$V_{12} + V_{13}$
2773	$V_4 + V_{23}$	2218	$2 V_9 + V_{10}$	1001	$V_{16} + V_{18}$
2676	$2 V_5$	2182	$V_4 + V_{16}$	955	$V_1 - V_5$
2598	$2V_{22}$	2165	$V_5 + V_{14}$	946	$V_{10} + V_{18}$
2564	$V_5 + V_{23}$	2159	$V_{22} + V_{25}$	907	$V_{21} - V_{27}$
2528	$V_{22} + V_{23}$	2150	$V_8 + V_{10} + V_{12}$	901	$V_{17} + V_{18}$
2494	$V_7 + V_{21}$	2134	$V_5 + V_{11}$	881	$2 V_7 - V_{24}$
2459	$2 V_{23}$	2118	$V_9 + V_{22}$	525	$V_{21} - V_6$
2425	$V_8 + V_{21}$	2080	$2 V_{24}$	458	$V_{14} - V_{18}$
2382	$V_4 + V_{26}$	1923	$2 V_7$	419	$V_{24} - V_{27}$
2373	$V_4 + V_9$	1653	$V_{11} + V_{25}$	397	$V_{15} - V_{18}$
2359	$V_9 + V_{21}$	1647	$V_9 + V_{14}$	373	$V_6 - V_{16}$
2341	$V_{22} + V_{24}$	1588	$2 V_{11}$		
2288	$2 V_{17} + V_{23}$	1507	$V_8 + V_{27}$		
2276	$V_7 + V_{12} + V_{27}$	1490	$V_7 + V_{17}$		
2275	$V_6 + 2 V_{16}$	1269	$V_{10} + V_{12}$		
2264	$V_7 + V_{22}$	1139	$V_{15} + V_{18}$		
2256	$V_6 + 2 V_{27}$	1063	$2 V_{17}$		

Tabla 4.3.7. Asignación de las bandas de combinación y sobretonos de la piridina-N15.

Banda	Asignación	Banda	Asignación	Banda	Asignación
3154	$V_7 + V_{21}$	2362	$V_6 + V_{25}$	805	$2 V_{18}$
3136	$2 V_{21}$	2294	$2 V_{25}$	742	$V_{19} - V_6 - V_7$
3082	$V_6 + V_{11} + V_{12}$	2265	$V_{11} + V_{12} + V_{18}$	740	$V_{20} - V_6 - V_7$
3059	$V_9 + V_{22} + V_{27}$	2190	$V_6 + V_9$	737	$V_5 - V_{16}$
3020	$V_7 + V_{14} + V_{15}$	1988	$V_4 + V_{18}$	708	$V_5 + V_{13} - V_{25}$
3006	$V_{21} + V_{22}$	1921	$V_{11} + V_{15}$	705	$2 V_8 - V_{23}$
2994	$V_9 + 2 V_{14}$	1869	$V_6 + V_{27}$	702	$V_{23} - V_{27}$
2984	$V_8 + 2 V_9$	1684	$V_{11} + V_{17}$	677	$V_{12} + V_{14} - V_{24}$
2950	$V_7 + 2 V_{15}$	1625	$V_8 + V_{10}$	673	$V_{10} + V_{25} - V_{26}$
2934	$V_6 + V_{25} + V_{27}$	1465	$V_3 - V_4$	627	$V_8 - V_{18}$
2912	$V_5 + V_{22}$	1456	$V_{19} - V_{21}$	526	$V_4 + V_{13} - V_{22}$
2906	$V_7 + V_{18} + V_{22}$	1439	$V_{13} + V_{26}$	502	$V_5 - V_9$
2902	$V_4 + V_{13} + V_{15}$	1399	$2 V_{17}$	472	$V_7 - V_{10}$
2860	$2 V_{22}$	1387	$V_{11} + V_{18}$	458	$V_{19} - V_4 - V_{11}$
2823	$V_5 + V_{15} + V_{18}$	1374	$V_5 + V_{10} - V_{17}$	419	$V_{21} - V_{25}$
2776	$V_{21} + V_{24}$	1319	$V_{13} + V_{15}$	387	$V_9 - V_{10}$
2692	$V_5 + V_{24}$	1287	$V_{12} + V_{18}$	375	$V_8 - V_{27}$
2652	$V_4 + V_{26}$	1193	$2 V_{10}$	370	$V_7 - V_{17}$
2644	$V_{22} + V_{24}$	1108	$V_5 - V_{13}$		
2624	$V_5 + V_{25}$	1024	$V_9 + V_{16} - V_{17}$		
2593	$V_8 + V_{21}$	1013	$2 V_9 - V_{15}$		
2565	$V_6 + V_{23}$	992	$V_4 - V_{10}$		
2480	$V_2 - V_{10}$	970	$V_{14} + V_{15} - V_9$		
2455	$V_5 + V_9$	936	$V_4 - V_{27}$		
2432	$2 V_6$	813	$V_6 - V_{18}$		

4.3.4. Campo de fuerza para la molécula de piridina.

Una vez realizado el análisis espectral para cada uno de los tres isotopómeros de la piridina el siguiente paso es obtener un campo de fuerza que nos reproduzca nuestra asignación para cada una de las tres especies. Para ello, empleando el programa GAUSSIAN 94^[46], se llevaron a cabo dos cálculos *ab initio* en los niveles HF/6-311G** y MP2/6-31G** y un cálculo DFT B3LYP/6-311G**. Además se llevó a cabo una transferencia de las constantes de fuerza del benceno en su forma vibracional pura^[47-53], teniendo en cuenta la descripción del problema realizado por López González y col.^[52], a partir del trabajo de Goodman y col.^[54] para las constantes planares y a partir del trabajo de Kydd^[55] para las constantes no planares, tomando el conjunto III de constantes de fuerza.

Posteriormente se llevó a cabo un refinamiento de cada uno de estos campos de fuerza en la base de coordenadas de simetría no redundantes descritas en la tabla 4.3.3. Este proceso se llevó a cabo utilizando el programa para PC ASYM40^[56,57] y se debió elegir qué constantes de fuerza se refinarían, debido a que en total son 121 constantes de fuerza distintas en esta base de coordenadas, y sólo se disponen de 27 frecuencias experimentales por cada isotopómero (excepto los tres modos de simetría A_2 del isotopómero -N15, que no se observan en el espectro) y de 5 constantes de distorsión centrífuga conocidas para el isotopómero -d₀^[30]. Para que el refinamiento se lleve a cabo adecuadamente se necesitan siempre más datos experimentales que constantes de fuerza a refinar, y en nuestro caso se refinaron todas las constantes diagonales, en total 27 distintas, y 5 no diagonales en el bloque A_1 , 7 en el bloque B_2 , 1 en el bloque A_2 y 5 en el bloque B_1 , lo que hacen un total de 45 constantes de fuerza distintas, que es lo máximo que el programa permite en este caso para obtener el campo de fuerza refinado. La selección de las constantes no diagonales se hizo teniendo en cuenta el peso que tenían en la PEDM, una vez realizado el estudio de los modos normales. Para los cuatro campos de fuerza estudiados se refinaron siempre las mismas constantes de fuerza.

El proceso de refinamiento está totalmente automatizado. Una vez que el fichero de entrada al programa está definido, el proceso de refinamiento no sufre ningún tipo de intervención externa, con lo cual se garantiza que el proceso seguido es el mismo para los cuatro campos de fuerza aquí estudiados, lo que hace que sean comparables entre sí en igualdad de condiciones.

Los cuatro campos de fuerza obtenidos corroboran la asignación propuesta para cada uno de los tres isotopómeros. La diferencia entre las frecuencias experimentales y las teóricas a partir del refinamiento se expresa en función del error cuadrático medio (rms), que se define por la expresión

$$rms = \sqrt{\frac{\sum_i^N (\omega_{obs}^i - \omega_{cal}^i)^2}{N}} \quad [4.3.4]$$

donde por ω se representan las frecuencias observadas experimentalmente y las obtenidas en el refinamiento para cada modo normal, y por N se representa el número de modos

normales tenidos en cuenta en el cálculo, que en nuestro caso son 27 para el conjunto de vibraciones planares y no planares.

El campo de fuerza obtenido mejora la reproducción conseguida por Wong y col.^[29], obteniéndose un error cuadrático medio que varía entre 2,3 cm⁻¹ para MP2 y 4,7 cm⁻¹ para la transferencia para la piridina-d₀, entre 3,3 cm⁻¹ para DFT y 6,1 cm⁻¹ para la transferencia para la piridina-d₅ y entre 3,1 cm⁻¹ para MP2 y 5,1 cm⁻¹ para la transferencia para la piridina-N15. Como puede observarse, el mayor error cuadrático medio lo obteníamos en el campo de fuerzas refinado a partir de la transferencia desde la molécula de benceno. Cabe reseñar además, que este campo predice el no desplazamiento de las frecuencias de los modos normales de simetría A₂ para el isotópomo -N15, que no se tienen en cuenta en el refinamiento, al igual que los cálculos teóricos.

Las frecuencias vibracionales experimentales, las calculadas y las obtenidas después del refinamiento vienen recogidas en las tablas 4.3.8, 4.3.9 y 4.3.10 para los isotópicos -d₀, -d₅ y -N15 respectivamente, así como el error cuadrático medio en cada caso.

Tabla 4.3.8. Frecuencias observadas, calculadas y refinadas para la piridina-d₀.

v	Obs.	HF		B3LYP		MP2		Benceno	
		6-311G**		6-311G**		6-31G**			
		Calc.	Ref.	Calc.	Ref.	Calc.	Ref.	Calc.	Ref.
<i>A₁</i>									
1	3090	3358,0	3092,2	3192,0	3089,2	3288,4	3088,2	3191,0	3089,5
2	3078	3331,1	3076,6	3168,4	3077,4	3265,4	3076,3	3178,4	3079,1
3	3052	3318,5	3054,6	3145,9	3055,7	3247,8	3055,5	3165,8	3056,8
4	1581	1784,7	1584,4	1626,1	1582,9	1662,1	1582,9	1889,0	1583,3
5	1482	1642,1	1478,1	1511,8	1480,2	1537,4	1480,8	1814,3	1477,6
6	1216	1333,8	1218,0	1241,5	1216,5	1264,7	1216,2	1435,4	1221,1
7	1072	1171,5	1071,8	1093,5	1072,3	1110,2	1073,1	1013,7	1087,7
8	1030	1117,3	1024,4	1047,5	1027,9	1056,3	1028,0	987,5	1024,2
9	991	1086,7	992,2	1010,5	991,4	1014,2	990,6	795,5	982,5
10	603	658,7	600,8	616,8	600,3	609,6	600,4	614,4	597,2
<i>A₂</i>									
11	984	1125,3	982,4	1004,1	983,4	962,1	983,4	1182,0	983,7
12	881	983,6	881,5	898,7	884,5	895,8	884,3	891,2	882,9
13	374	435,2	374,5	383,8	372,6	375,8	372,7	338,6	373,3

Tabla 4.3.8. Continuación.

v	Obs.	HF 6-311G**		B3LYP 6-311G**		MP2 6-31G**		Benceno	
		Calc.	Ref.	Calc.	Ref.	Calc.	Ref.	Calc.	Ref.
<i>B₁</i>									
14	1007	1127,1	1006,5	1016,7	1006,5	947,4	1006,5	1260,2	1006,6
15	942	1071,3	941,5	958,6	941,5	934,2	941,5	1004,1	941,5
16	748	836,6	747,3	764,6	747,4	736,7	747,6	744,6	747,4
17	701	776,2	700,3	719,8	700,3	669,1	700,7	643,7	700,4
18	406	461,9	404,9	420,7	404,8	401,0	404,3	382,6	404,7
<i>B₂</i>									
19	3033	3349,7	3036,5	3183,4	3035,9	3280,9	3035,2	3185,7	3039,0
20	3025	3318,8	3020,4	3143,2	3022,7	3246,5	3022,2	3163,8	3021,4
21	1574	1772,0	1578,0	1619,1	1577,7	1651,7	1577,6	1958,2	1581,0
22	1437	1590,3	1441,4	1471,8	1441,2	1501,2	1440,3	1831,4	1439,2
23	1355	1493,4	1357,3	1383,6	1357,8	1414,6	1357,7	1765,1	1356,6
24	1227	1297,6	1230,4	1282,1	1230,8	1401,0	1230,4	1430,3	1230,3
25	1146	1164,9	1150,4	1170,2	1150,9	1199,5	1150,4	1232,4	1149,3
26	1068	1146,9	1070,3	1076,6	1070,0	1098,9	1071,3	1058,9	1070,2
27	653	717,5	653,6	670,4	652,6	666,4	653,6	623,6	653,7
rms (cm⁻¹)		2,7		2,4		2,3		4,7	

Tabla 4.3.9. Frecuencias observadas, calculadas y refinadas para la piridina-d₅.

v	Obs.	HF 6-311G**		B3LYP 6-311G**		MP2 6-31G**		Benceno	
		Calc.	Ref.	Calc.	Ref.	Calc.	Ref.	Calc.	Ref.
<i>A₁</i>									
1	2295	2494,1	2301,9	2368,5	2299,7	2441,5	2301,5	2369,3	2300,4
2	2283	2468,0	2283,0	2341,1	2283,2	2414,6	2284,9	2350,6	2281,1
3	2269	2450,6	2257,6	2324,6	2261,2	2398,6	2260,8	2355,8	2258,3
4	1550	1736,9	1546,7	1584,6	1548,1	1619,1	1548,2	1583,1	1548,7
5	1339	1488,9	1343,0	1371,3	1340,7	1387,0	1370,0	1464,4	1333,1
6	886	970,7	886,7	905,8	886,9	925,5	887,2	950,8	897,3
7	823	898,3	823,2	836,2	822,4	852,5	822,0	715,1	803,8
8	1009	1092,7	1014,9	1022,6	1010,9	1026,4	1011,6	1187,1	1013,5
9	962	1053,6	961,4	982,6	961,8	988,6	962,2	981,4	971,2
10	576	634,1	574,5	594,0	577,7	587,1	576,3	601,4	581,0
<i>A₂</i>									
11	794	928,7	793,9	832,8	794,9	789,0	794,8	938,0	794,3
12	690	765,6	691,2	699,6	685,5	697,3	685,7	693,6	687,6
13	327	373,5	326,4	327,7	328,5	324,4	328,4	302,7	327,8

Tabla 4.3.9. Continuación.

v	Obs.	HF 6-311G**		B3LYP 6-311G**		MP2 6-31G**		Benceno	
		Calc.	Ref.	Calc.	Ref.	Calc.	Ref.	Calc.	Ref.
<i>B₁</i>									
14	828	947,8	828,6	854,4	828,6	754,9	828,5	975,6	828,6
15	768	873,4	768,6	781,5	768,6	715,4	768,6	783,6	768,6
16	632	697,0	632,8	646,7	632,8	639,7	632,7	619,4	632,7
17	531	588,7	532,0	537,6	531,9	538,0	531,1	548,1	531,7
18	368	416,3	369,3	379,4	369,3	367,3	369,7	352,4	369,5
<i>B₂</i>									
19	2251	2483,4	2255,4	2356,1	2254,6	2429,8	2255,5	2358,3	2251,4
20	2249	2451,9	2246,2	2318,6	2244,7	2395,7	2245,5	2337,0	2245,5
21	1537	1730,6	1532,9	1584,0	1533,3	1614,2	1533,3	1570,4	1530,0
22	1300	1429,5	1297,0	1328,1	1297,6	1418,3	1296,9	1525,3	1298,6
23	1228	1202,0	1224,8	1274,1	1224,6	1341,0	1224,8	1404,8	1226,7
24	1041	1141,2	1037,5	1058,1	1037,3	1075,2	1037,6	1275,3	1040,4
25	861	910,3	854,0	853,4	853,4	873,2	854,4	1118,7	856,2
26	832	894,4	825,4	836,0	824,8	852,6	825,6	935,7	822,2
27	625	685,8	625,1	640,6	626,1	637,0	625,0	603,4	624,9
rms (cm⁻¹)		3,9		3,3		3,4		6,1	

Tabla 4.3.10. Frecuencias observadas, calculadas y refinadas para la piridina-N15.

v	Obs.	HF 6-311G**		B3LYP 6-311G**		MP2 6-31G**		Benceno	
		Calc.	Ref.	Calc.	Ref.	Calc.	Ref.	Calc.	Ref.
<i>A₁</i>									
1	3090	3358,0	3092,2	3192,0	3089,2	3288,4	3088,2	3191,0	3089,5
2	3076	3331,1	3076,6	3168,4	3077,4	3265,4	3076,3	3178,4	3079,1
3	3048	3318,5	3054,6	3145,9	3055,7	3247,8	3055,5	3165,8	3056,8
4	1587	1781,6	1582,6	1624,2	1581,7	1660,5	1581,6	1889,0	1581,4
5	1480	1639,8	1475,2	1509,5	1477,6	1535,1	1478,0	1813,3	1476,7
6	1216	1333,4	1217,9	1241,2	1216,5	1264,4	1216,2	1433,8	1218,4
7	1071	1170,2	1071,2	1092,8	1071,9	1109,4	1073,0	1011,4	1085,1
8	1029	1115,6	1021,5	1046,8	1026,7	1056,1	1026,8	979,9	1024,2
9	978	1074,6	981,6	997,8	979,5	1000,7	977,6	791,4	971,7
10	596	651,6	594,3	609,9	593,1	602,9	593,8	607,6	590,1
<i>A₂</i>									
11	984	1125,3	982,4	1004,1	983,4	962,1	983,4	1182,0	983,7
12	881	983,6	881,5	898,7	884,5	895,8	884,3	891,2	882,9
13	374	435,2	374,5	383,8	372,6	375,8	372,1	338,6	373,3

Tabla 4.3.10. Continuación.

v	Obs.	HF 6-311G**		B3LYP 6-311G**		MP2 6-31G**		Benceno	
		Calc.	Ref.	Calc.	Ref.	Calc.	Ref.	Calc.	Ref.
<i>B₁</i>									
14	1009	1127,0	1006,5	1016,6	1006,5	946,8	1006,2	1260,1	1006,6
15	942	1071,1	941,5	958,4	941,5	934,2	941,5	1004,0	941,1
16	744	833,1	743,4	760,3	743,4	736,3	745,0	744,4	744,2
17	699	773,8	698,4	718,6	698,4	664,2	697,8	637,5	698,6
18	402	457,4	401,1	416,5	401,2	397,5	400,6	379,8	400,7
<i>B₂</i>									
19	3030	3349,7	3036,5	3183,4	3035,9	3280,9	3035,2	3185,8	3039,0
20	3026	3318,8	3020,4	3143,2	3022,7	3246,5	3022,2	3163,8	3021,4
21	1569	1764,0	1568,8	1613,2	1570,2	1646,8	1570,2	1958,2	1573,3
22	1432	1582,6	1439,6	1465,2	1438,4	1498,2	1437,8	1831,4	1438,2
23	1353	1491,0	1356,6	1381,7	1357,2	1412,7	1357,2	1764,8	1355,8
24	1212	1291,8	1217,7	1270,0	1218,0	1384,0	1217,1	1416,9	1221,3
25	1146	1158,4	1149,0	1170,4	1148,8	1199,3	1148,8	1224,6	1144,3
26	1068	1146,8	1069,7	1074,4	1069,4	1096,3	1070,4	1053,8	1068,7
27	653	716,4	651,8	669,3	650,8	665,4	651,9	622,5	651,5
rms (cm⁻¹)		3,7		3,3		3,1		5,1	

Al obtener el campo de fuerza también se obtienen las constantes de distorsión centrífuga, que como dijimos sólo se conocen para el isotópomo-d₀^[30]. Esto nos va a proporcionar otro parámetro a la hora de decidir qué método de cálculo reproduce mejor a la molécula de piridina en su conjunto, así como proporcionarnos estimaciones de las constantes de distorsión centrífuga para los isotópos -d₅ y -N15 para los cuales todavía no hay datos en la literatura.

En las tablas 4.3.11, 4.3.12 y 4.3.13 se recogen estos valores para cada uno de los isotópos, -d₀, -d₅ y -N15, respectivamente. A la hora de elegir el sistema de ejes principales de inercia como viene descrito en el apartado 2.3, la molécula de piridina forma un sistema a izquierdas, y las constantes con las que vamos a trabajar pertenecen a la Reducción S.

Tabla 4.3.11. Constantes de distorsión centrífuga para la piridina-d₀.

Constante	Experimental (KHz)	HF 6-311G**	B3LYP 6-311G**	MP2 6-31G**	Benceno
D _J	1,3467	1,3722	1,3760	1,5922	1,3988
D _{JK}	-2,2481	-2,2921	-2,3024	-2,2560	-2,3775
D _K	1,0137	1,0331	1,0390	0,8960	1,0837
d ₁	0,0043	0,0036	0,0085	0,0010	0,0014
d ₂	-0,0228	-0,0025	-0,0057	0,1097	-0,0067

Tabla 4.3.12. Constantes de distorsión centrífuga para la piridina-d₅.

Constante	HF / 6-311G**	B3LYP / 6-311G**	MP2 / 6-31G**	Benceno
D _J	0,8676	0,8715	0,9841	0,9449
D _{JK}	-1,4328	-1,4428	-1,4125	-1,6050
D _K	0,6405	0,6460	0,5671	0,7310
d ₁	-0,0309	-0,0328	-0,0288	-0,0175
d ₂	0,0066	0,0036	0,0647	-0,0013

Tabla 4.3.13. Constantes de distorsión centrífuga para la piridina-N15.

Constante	HF / 6-311G**	B3LYP / 6-311G**	MP2 / 6-31G**	Benceno
D _J	1,3458	1,3503	1,5653	1,3728
D _{JK}	-2,2462	-2,2574	-2,2117	-2,3325
D _K	1,0116	1,0180	0,8760	1,0629
d ₁	-0,0062	-0,0010	-0,0088	-0,0081
d ₂	-0,0058	-0,0091	0,1061	-0,0102

Como se observa en la tabla 4.3.11, el método HF tras el refinamiento es el que mejor predice las constantes de distorsión centrífuga. Sin embargo, la diferencia con la predicción que se obtiene a partir del método DFT es mínima, siendo las dos predicciones del mismo orden. Esta misma igualdad se obtiene también para los otros dos isotómeros, como puede observarse en las tablas 4.3.12 y 4.3.13.

En la tabla 4.3.14 están recogidas las constantes de fuerza en la base de las coordenadas de simetría independientes que hemos elegido para llevar a cabo nuestro estudio, para los tres métodos de cálculo empleados y para la transferencia a partir del campo de fuerza del benceno.

Tabla 4.3.14. Constantes de fuerza obtenidas tras el refinamiento^{a)}.

Constante	HF / 6-311G**	B3LYP / 6-311G**	MP2 / 6-31G**	Benceno
F _{1,1}	5,196 (6,064)	5,196 (5,441)	5,184 (5,793)	5,215 (5,555)
F _{2,2}	5,116 (6,086)	5,109 (5,507)	5,098 (5,841)	5,216 (5,555)
F _{3,3}	5,200 (6,094)	5,205 (5,531)	5,197 (5,864)	5,153 (5,547)
F _{4,4}	7,132 (8,310)	7,248 (7,204)	7,124 (7,545)	8,144 (6,999)
F _{5,5}	7,674 (9,470)	7,693 (8,147)	7,711 (8,256)	8,144 (7,307)
F _{6,6}	1,258 (1,484)	1,313 (1,299)	1,272 (1,294)	1,272 (1,275)
F _{7,7}	1,389 (1,605)	1,296 (1,393)	1,368 (1,380)	1,208 (1,266)
F _{8,8}	6,767 (8,347)	6,644 (7,149)	6,648 (7,288)	7,396 (3,319)
F _{9,9}	0,558 (0,703)	0,559 (0,605)	0,561 (0,632)	0,462 (0,989)
F _{10,10}	0,504 (0,590)	0,501 (0,507)	0,500 (0,529)	0,582 (0,989)
F _{11,11}	5,038 (6,054)	5,047 (5,434)	5,039 (5,789)	5,051 (5,539)
F _{12,12}	4,965 (6,087)	4,979 (5,511)	4,965 (5,846)	5,032 (5,539)
F _{13,13}	5,864 (8,831)	6,075 (7,489)	6,285 (7,775)	5,812 (6,690)
F _{14,14}	1,827 (1,701)	1,691 (1,476)	1,661 (1,459)	1,711 (1,257)
F _{15,15}	4,572 (5,244)	4,573 (4,797)	4,568 (5,182)	4,747 (4,216)
F _{16,16}	4,161 (4,256)	4,128 (4,438)	4,134 (5,138)	4,083 (4,035)
F _{17,17}	0,586 (0,683)	0,592 (0,588)	0,600 (0,611)	0,560 (0,997)
F _{18,18}	0,475 (0,564)	0,464 (0,485)	0,466 (0,502)	0,494 (0,997)
F _{19,19}	0,489 (0,607)	0,497 (0,524)	0,488 (0,546)	0,474 (0,993)
F _{20,20}	0,261 (0,392)	0,260 (0,320)	0,260 (0,278)	0,264 (0,297)
F _{21,21}	0,278 (0,356)	0,298 (0,273)	0,297 (0,273)	0,288 (0,311)
F _{22,22}	0,356 (0,403)	0,319 (0,331)	0,318 (0,331)	0,318 (0,323)
F _{23,23}	0,309 (0,372)	0,311 (0,304)	0,268 (0,290)	0,254 (0,293)
F _{24,24}	0,300 (0,347)	0,299 (0,287)	0,282 (0,282)	0,306 (0,315)
F _{25,25}	0,316 (0,416)	0,308 (0,337)	0,349 (0,290)	0,322 (0,293)
F _{26,26}	0,301 (0,396)	0,301 (0,334)	0,329 (0,263)	0,334 (0,262)
F _{27,27}	0,270 (0,353)	0,273 (0,302)	0,281 (0,302)	0,294 (0,425)

Tabla 4.3.14. Continuación.

Constante	HF / 6-311G**	B3LYP / 6-311G**	MP2 / 6-31G**	Benceno
F _{2,1}	0,015	0,011	0,008	-0,015
F _{3,1}	0,005	0,004	0,003	0,011
F _{3,2}	0,019	0,015	0,101	0,010
F _{4,1}	0,095	0,107	0,074	0,070
F _{4,2}	0,071	0,086	0,049	0,070
F _{4,3}	-0,006	-0,014	-0,011	0,012
F _{5,1}	-0,165	-0,176	-0,138	-0,062
F _{5,2}	-0,021	-0,021	0,007	-0,061
F _{5,3}	-0,076	-0,089	-0,056	-0,070
F _{5,4}	-0,463 (-0,411)	-0,442 (-0,456)	-0,395 (-0,401)	0,051 (-0,437)
F _{6,1}	-0,079	-0,071	-0,070	-0,112
F _{6,2}	0,091	0,086	0,080	0,201
F _{6,3}	-0,151	-0,138	-0,138	-0,173
F _{6,4}	-0,134	-0,144	-0,132	-0,202
F _{6,5}	-0,120	-0,123	-0,122	-0,143
F _{7,1}	0,140	0,115	0,118	0,174
F _{7,2}	-0,167	-0,151	-0,156	-0,047
F _{7,3}	-0,018	-0,016	-0,016	-0,012
F _{7,4}	-0,349	-0,317	-0,307	-0,287
F _{7,5}	-0,570 (-0,538)	-0,565 (-0,518)	-0,497 (-0,501)	-0,447 (-0,203)
F _{7,6}	-0,048	-0,041	-0,055	-0,013
F _{8,1}	0,153	0,180	0,146	0,152
F _{8,2}	-0,312	-0,292	-0,286	-0,152
F _{8,3}	-0,095	-0,104	-0,079	-0,216
F _{8,4}	-0,148	-0,101	-0,097	0,000
F _{8,5}	-0,554	-0,266	-0,095	0,004
F _{8,6}	-0,027	-0,025	-0,029	-0,004

Tabla 4.3.14. Continuación.

Constante	HF / 6-311G**	B3LYP / 6-311G**	MP2 / 6-31G**	Benceno
F _{8,7}	0,260	0,268	0,275	0,008
F _{9,1}	0,005	0,048	0,047	-0,044
F _{9,2}	-0,004	-0,004	-0,007	0,064
F _{9,3}	0,013	0,012	0,012	0,062
F _{9,4}	0,243 (0,203)	0,242 (0,193)	0,251 (0,211)	0,420 (0,249)
F _{9,5}	0,258	0,248	0,262	0,176
F _{9,6}	-0,053	-0,044	-0,048	0,086
F _{9,7}	-0,135	-0,109	-0,116	0,121
F _{9,8}	-0,214 (-0,267)	-0,186 (-0,216)	-0,175 (-0,266)	-0,359 (-0,097)
F _{10,1}	0,002	0,001	0,002	-0,064
F _{10,2}	0,366	0,330	0,350	0,044
F _{10,3}	-0,008	-0,009	-0,012	0,091
F _{10,4}	-0,146 (-0,159)	-0,174 (-0,148)	-0,189 (-0,161)	-0,571 (-0,249)
F _{10,5}	-0,140	-0,136	-0,144	-0,176
F _{10,6}	0,076	0,064	0,071	-0,086
F _{10,7}	0,104	0,086	0,093	-0,122
F _{10,8}	-0,110	-0,106	-0,110	-0,097
F _{10,9}	0,001	0,009	0,010	-0,063
F _{12,11}	0,012	0,007	0,005	0,029
F _{13,11}	-0,193	-0,209	-0,164	-0,037
F _{13,12}	0,033	0,046	0,019	0,039
F _{14,11}	0,120	1,114	0,112	0,134
F _{14,12}	-0,218	-0,202	-0,201	-0,134
F _{14,13}	-0,105 (0,585)	-0,036 (0,557)	0,039 (0,563)	-0,108 (0,430)
F _{15,11}	-0,112	-0,122	-0,098	-0,265
F _{15,12}	0,037	0,015	0,048	-0,265
F _{15,13}	0,201	0,109	0,062	0,000

Tabla 4.3.14. Continuación.

Constante	HF / 6-311G**	B3LYP / 6-311G**	MP2 / 6-31G**	Benceno
F _{15,14}	-0,041	-0,050	-0,055	0,000
F _{16,11}	0,208	0,207	0,176	0,153
F _{16,12}	-0,015	-0,006	-0,023	0,152
F _{16,13}	-0,303	-0,159	-0,111	-0,025
F _{16,14}	-0,042	-0,036	-0,044	-0,004
F _{16,15}	-0,624 (-1,103)	-0,648 (-0,508)	-0,581 (-0,175)	-0,446 (-0,163)
F _{17,11}	0,066	0,057	0,058	0,044
F _{17,12}	-0,017	-0,015	-0,018	0,064
F _{17,13}	0,158 (0,230)	0,130 (0,212)	0,146 (0,218)	0,268 (0,175)
F _{17,14}	-0,004	-0,005	0,000	-0,086
F _{17,15}	-0,100	-0,104	-0,117	-0,149
F _{17,16}	-0,040 (-0,226)	-0,054 (-0,212)	-0,044 (-0,213)	0,096 (-0,131)
F _{18,11}	0,002	0,002	0,004	-0,064
F _{18,12}	0,341	0,306	0,327	-0,044
F _{18,13}	0,150	0,140	0,144	0,177
F _{18,14}	0,072	0,058	0,062	-0,086
F _{18,15}	0,088	0,086	0,089	0,149
F _{18,16}	0,063 (0,090)	0,052 (0,097)	0,053 (0,093)	0,131 (-0,086)
F _{18,17}	0,007	0,005	0,004	0,040
F _{19,11}	-0,014	-0,012	-0,013	-0,062
F _{19,12}	-0,004	-0,001	0,002	-0,091
F _{19,13}	-0,409 (-0,185)	-0,382 (-0,182)	-0,398 (-0,201)	0,106 (-0,250)
F _{19,14}	-0,103	-0,085	-0,093	0,122
F _{19,15}	0,032	0,023	0,026	0,014
F _{19,16}	-0,200 (-0,119)	-0,190 (-0,127)	-0,196 (-0,133)	-0,184 (-0,158)
F _{19,17}	-0,019	-0,016	-0,019	0,006
F _{19,18}	0,017	0,013	0,013	-0,016

Tabla 4.3.14. Continuación.

Constante	HF / 6-311G**	B3LYP / 6-311G**	MP2 / 6-31G**	Benceno
F _{21,20}	0,054 (0,080)	0,033 (0,065)	0,032 (0,054)	0,031 (-0,056)
F _{22,20}	0,054	0,039	0,036	0,002
F _{22,21}	0,018	0,021	0,019	0,000
F _{24,23}	-0,014	-0,011	-0,001	0,023
F _{25,23}	0,005	0,003	-0,014	0,001
F _{25,24}	0,025 (-0,031)	0,020 (-0,003)	-0,025 (-0,020)	-0,060 (0,030)
F _{26,23}	0,013 (0,040)	0,018 (0,025)	0,036 (0,026)	-0,002 (-0,001)
F _{26,24}	0,029	0,025	0,021	-0,001
F _{26,25}	-0,024 (-0,027)	-0,023 (-0,028)	0,022 (0,015)	0,012 (0,033)
F _{27,23}	-0,013	-0,010	-0,016	-0,001
F _{27,24}	-0,002	-0,002	0,000	0,008
F _{27,25}	-0,048 (-0,030)	-0,041 (-0,032)	-0,035 (-0,045)	-0,036 (-0,007)
F _{27,26}	0,054 (0,061)	0,055 (0,062)	0,069 (0,074)	0,069 (0,007)

^{a)}Entre paréntesis viene indicado el valor de la constante de fuerza previo al refinamiento, para aquellas constantes que son refinadas.

Como puede observarse en la tabla anterior, tanto antes como después del refinamiento las constantes de fuerza obtenidas son del mismo orden, en general, independientemente del método de cálculo elegido, HF, MP2 o DFT. En dos casos se observa que la constante de fuerza cambia de signo al ser refinada, F_{14,13} y F_{25,24}, y en muy pocos casos la constante de fuerza cambia de signo de un método a otro, como es el caso de F_{5,2}, entre otros.

En el caso de la transferencia a partir del benceno, anteriormente se indicó que partíamos de dos campos de fuerza distintos, uno para los modos planares (Goodman y col.^[54]) y otro para los modos no planares (conjunto III de constantes de Kydd^[55]). Esta elección se debió a que partiendo del campo de fuerza fuera del plano en la serie de Goodman y col. no se podía llevar a cabo el refinamiento con las constantes a refinar elegidas, debido a que el programa no convergía.

Como puede observarse en la tabla anterior, en algunas constantes de fuerza planares la diferencia existente entre el valor de la constante obtenido a partir de la transferencia y a partir de los cálculos *ab initio* es del mismo orden de magnitud que el valor de la constante de fuerza o incluso mayor, como en los casos de la constante diagonal F_{4,4} y de la constante no diagonal F_{5,4}, entre otras. Además, algunas constantes parten de un valor más bajo a la hora de refinarla, destacando por su valor anormalmente bajo la constante F_{8,8}. Otro hecho a tener en cuenta es que no es tan infrecuente que la constante

de fuerza tenga signo distinto al que presenta a partir de los cálculos teóricos, como es el caso de $F_{2,1}$, $F_{4,3}$ y $F_{9,1}$ entre otras. Esto hace que el rms tras el refinamiento sea mayor, como puede observarse en las tablas 4.3.8, 4.3.9 y 4.3.10, pero debido al número de constantes planares, a pesar de estas diferencias el refinamiento puede llevarse a cabo.

En el caso del campo de fuerza no planar, éste depende de un número menor de constantes de fuerza. Las diferencias observadas en el caso del campo planar aquí sí influyen en mayor medida, lo que hace que el refinamiento no se pueda llevar a cabo. El hecho de que con el campo de Kydd se lleve a cabo puede ser a causa de que este campo de fuerza está expresado en coordenadas internas, con lo cual se debió suponer que algunas constantes eran cero para poder resolverlo. En el caso del campo de Goodman y col., el campo de fuerza proviene de resolver directamente el determinante secular para el benceno, ya que existen datos suficientes, entre especies isotópicas, constantes de distorsión centrífuga, constantes de Coriolis, etc., para que la resolución del sistema de ecuaciones sea exacta sin recurrir a ningún tipo de aproximación ni a ningún tipo de proceso de refinado o escalado para obtenerlo. Esto hace que las constantes obtenidas describan muy bien al benceno, pero al transferirlas a otra molécula, aunque de estructura muy similar, no logren describirla adecuadamente.

En la tabla 4.3.15 quedan recogidas las constantes de fuerza en coordenadas de valencia simple (campo vibracional puro) que se transfieren desde el benceno, tanto antes del refinamiento como después de él, para su posterior comparación.

Tabla 4.3.15. Constantes de fuerza de valencia simple transferidas desde el benceno.

Constante	Valor inicial	Valor final	Constante	Valor inicial	Valor final
$r_2r_2 = r_6r_6$	5,547	5,133	$r_3R_2 = r_5R_5$	0,125	0,136
$r_3r_3 = r_5r_5$	5,547	5,124	$r_3R_3 = r_5R_4$	0,125	0,124
r_4r_4	5,547	5,153	$r_3R_4 = r_5R_3$	0,008	-0,004
$R_1R_1 = R_6R_6$	4,892	5,313	$r_3R_5 = r_5R_2$	-0,054	-0,066
$R_2R_2 = R_5R_5$	4,892	5,826	$r_3R_6 = r_5R_1$	-0,054	-0,053
$R_3R_3 = R_4R_4$	4,892	5,307	$r_4R_1 = r_4R_6$	-0,054	-0,041
$\alpha_1\alpha_1$	1,369	1,221	$r_4R_2 = r_4R_5$	0,008	0,008
$\alpha_2\alpha_2 = \alpha_6\alpha_6$	1,369	1,320	$r_4R_3 = r_4R_4$	0,125	0,111
$\alpha_3\alpha_3 = \alpha_5\alpha_5$	1,369	1,333	$r_2\alpha_1 = r_6\alpha_1$	0,035	0,554
$\alpha_4\alpha_4$	1,369	1,246	$r_2\alpha_2 = r_6\alpha_6$	-0,222	-0,198
$\beta_2\beta_2 = \beta_6\beta_6$	0,993	0,511	$r_2\alpha_3 = r_6\alpha_5$	0,035	0,039
$\beta_3\beta_3 = \beta_5\beta_5$	0,993	0,538	$r_2\alpha_4 = r_6\alpha_4$	0,028	0,008
$\beta_4\beta_4$	0,993	0,474	$r_2\alpha_5 = r_6\alpha_3$	0,095	0,072
$r_2r_3 = r_6r_5$	0,007	-0,062	$r_2\alpha_6 = r_6\alpha_2$	0,028	0,024
$r_2r_4 = r_6r_4$	0,008	0,008	$r_3\alpha_1 = r_5\alpha_1$	0,028	0,008
$r_2r_5 = r_6r_3$	-0,022	-0,082	$r_3\alpha_2 = r_5\alpha_6$	0,035	0,039
r_2r_6	0,008	0,082	$r_3\alpha_3 = r_5\alpha_5$	-0,222	-0,198
$r_3r_4 = r_4r_5$	0,007	0,007	$r_3\alpha_4 = r_5\alpha_4$	0,035	0,055
r_3r_5	0,008	0,092	$r_3\alpha_5 = r_5\alpha_3$	0,028	0,024
$r_2R_1 = r_6R_6$	0,125	0,124	$r_3\alpha_6 = r_5\alpha_2$	0,095	0,071
$r_2R_2 = r_6R_5$	0,125	0,136	$r_4\alpha_1$	0,095	0,054
$r_2R_3 = r_6R_4$	0,008	0,021	$r_4\alpha_2 = r_4\alpha_6$	0,028	0,008
$r_2R_4 = r_6R_3$	-0,054	-0,053	$r_4\alpha_3 = r_4\alpha_5$	0,035	0,056
$r_2R_5 = r_6R_2$	-0,054	-0,066	$r_4\alpha_4$	-0,222	-0,181
$r_2R_6 = r_6R_1$	0,008	-0,004	$r_2\beta_2 = r_6\beta_6$	0,000	0,000
$r_3R_1 = r_5R_6$	0,008	0,021	$-r_2\beta_3 = r_6\beta_5$	0,064	0,064

Tabla 4.3.15. Continuación.

Constante	Valor inicial	Valor final	Constante	Valor inicial	Valor final
$-r_2\beta_4 = r_6\beta_4$	0,044	0,044	$R_2\alpha_1 = R_5\alpha_1$	-0,143	-0,143
$r_2\beta_5 = r_6\beta_3$	0,000	0,000	$R_2\alpha_2 = R_5\alpha_6$	-0,566	-0,614
$r_2\beta_6 = -r_6\beta_2$	0,044	0,044	$R_2\alpha_3 = R_5\alpha_5$	-0,566	-0,614
$r_3\beta_2 = -r_5\beta_6$	0,064	0,064	$R_2\alpha_4 = R_5\alpha_4$	-0,143	-0,144
$r_3\beta_3 = r_5\beta_5$	0,000	0,000	$R_2\alpha_5 = R_5\alpha_3$	0,709	0,757
$-r_3\beta_4 = r_5\beta_4$	0,064	0,064	$R_2\alpha_6 = R_5\alpha_2$	0,709	0,758
$-r_3\beta_5 = r_5\beta_3$	0,044	0,044	$R_3\alpha_1 = R_4\alpha_1$	0,709	0,916
$r_3\beta_6 = r_5\beta_2$	0,000	0,000	$R_3\alpha_2 = R_4\alpha_6$	-0,143	-0,021
$r_4\beta_2 = -r_4\beta_6$	0,044	0,044	$R_3\alpha_3 = R_4\alpha_5$	-0,566	-0,775
$r_3\beta_3 = -r_4\beta_5$	0,064	0,064	$R_3\alpha_4 = R_4\alpha_4$	-0,566	-0,657
$r_4\beta_4$	0,000	0,000	$R_3\alpha_5 = R_4\alpha_3$	-0,143	-0,052
$R_1R_2 = R_6R_5$	-0,134	-0,132	$R_3\alpha_6 = R_4\alpha_2$	0,709	0,589
$R_1R_3 = R_6R_4$	0,443	0,558	$-R_1\beta_2 = R_6\beta_6$	0,197	0,214
$R_1R_4 = R_6R_3$	2,107	1,668	$-R_1\beta_3 = R_6\beta_5$	-0,016	-0,020
$R_1R_5 = R_6R_2$	0,443	0,096	$-R_1\beta_4 = R_6\beta_4$	-0,052	0,139
$R_1R_6 = R_6R_1$	-0,134	-0,132	$R_1\beta_5 = -R_6\beta_3$	-0,052	-0,056
$R_2R_3 = R_5R_4$	-0,134	-0,127	$R_1\beta_6 = -R_6\beta_2$	-0,016	0,090
$R_2R_4 = R_5R_3$	0,443	0,091	$R_2\beta_2 = -R_5\beta_6$	0,197	0,266
$R_2R_5 = R_5R_2$	2,107	2,318	$-R_2\beta_3 = R_5\beta_5$	0,197	0,361
$R_3R_4 = R_4R_3$	-0,134	0,607	$-R_2\beta_4 = R_5\beta_4$	-0,016	-0,014
$R_1\alpha_1 = R_6\alpha_1$	-0,566	-0,598	$-R_2\beta_5 = R_5\beta_3$	-0,052	-0,210
$R_1\alpha_2 = R_6\alpha_6$	-0,566	-0,839	$R_2\beta_6 = -R_5\beta_2$	-0,052	-0,154
$R_1\alpha_3 = R_6\alpha_5$	-0,143	0,022	$R_3\beta_2 = -R_4\beta_6$	-0,016	0,155
$R_1\alpha_4 = R_6\alpha_4$	0,709	0,855	$R_3\beta_3 = -R_4\beta_5$	0,197	0,193
$R_1\alpha_5 = R_6\alpha_3$	0,709	0,658	$-R_3\beta_4 = R_4\beta_4$	0,197	0,032
$R_1\alpha_6 = R_6\alpha_2$	-0,143	-0,100	$-R_3\beta_5 = R_6\beta_3$	-0,016	-0,020

Tabla 4.3.15. Continuación.

Constante	Valor inicial	Valor final	Constante	Valor inicial	Valor final
$-R_3\beta_6 = R_6\beta_2$	-0,052	-0,100	$\beta_2\beta_3 = \beta_6\beta_5$	-0,011	-0,011
$\alpha_1\alpha_2 = \alpha_1\alpha_6$	-0,056	-0,095	$\beta_2\beta_4 = \beta_6\beta_4$	0,004	0,004
$\alpha_1\alpha_3 = \alpha_1\alpha_5$	-0,364	-0,305	$\beta_2\beta_5 = \beta_6\beta_3$	0,052	0,052
$\alpha_1\alpha_4 = \alpha_4\alpha_1$	-0,531	-0,422	$\beta_2\beta_6 = \beta_6\beta_2$	0,004	0,049
$\alpha_2\alpha_3 = \alpha_6\alpha_5$	-0,056	-0,260	$\beta_3\beta_4 = \beta_5\beta_4$	-0,011	-0,011
$\alpha_2\alpha_4 = \alpha_6\alpha_4$	-0,364	-0,299	$\beta_3\beta_5 = \beta_5\beta_3$	0,004	-0,044
$\alpha_2\alpha_5 = \alpha_6\alpha_3$	-0,531	-0,268	$Y_2Y_2 = Y_6Y_6$	0,293	0,252
$\alpha_2\alpha_6 = \alpha_6\alpha_2$	-0,364	-0,398	$Y_3Y_3 = Y_5Y_5$	0,293	0,251
$\alpha_3\alpha_4 = \alpha_5\alpha_4$	-0,056	-0,113	Y_4Y_4	0,293	0,275
$\alpha_3\alpha_5 = \alpha_5\alpha_3$	-0,364	-0,388	$T_1T_1 = T_6T_6$	0,335	0,185
$-\alpha_1\beta_2 = \alpha_1\beta_6$	-0,094	-0,134	$T_2T_2 = T_5T_5$	0,335	0,175
$-\alpha_1\beta_3 = \alpha_1\beta_5$	0,028	0,041	$T_3T_3 = T_4T_4$	0,335	0,189
$\alpha_1\beta_4$	0,000	0,000	$Y_2Y_3 = Y_6Y_5$	0,006	-0,004
$\alpha_2\beta_2 = \alpha_6\beta_6$	0,000	-0,0004	$Y_2Y_4 = Y_6Y_4$	-0,006	-0,004
$-\alpha_2\beta_3 = \alpha_6\beta_5$	-0,094	-0,084	$Y_2Y_5 = Y_6Y_3$	0,000	0,008
$-\alpha_2\beta_4 = \alpha_6\beta_4$	0,028	0,030	$Y_2Y_6 = Y_6Y_2$	-0,006	-0,004
$\alpha_2\beta_5 = \alpha_6\beta_3$	0,000	0,003	$Y_3Y_4 = Y_5Y_4$	0,006	0,004
$\alpha_2\beta_6 = -\alpha_6\beta_2$	0,028	-0,013	$Y_3Y_5 = Y_5Y_3$	-0,006	-0,0003
$\alpha_3\beta_2 = -\alpha_5\beta_6$	-0,094	-0,134	$Y_2T_1 = -Y_6T_6$	-0,032	-0,014
$\alpha_3\beta_3 = \alpha_5\beta_5$	0,000	0,003	$-Y_2T_2 = Y_6T_5$	-0,032	-0,008
$-\alpha_3\beta_4 = \alpha_5\beta_4$	-0,094	-0,134	$Y_2T_3 = -Y_6T_4$	-0,008	0,069
$-\alpha_3\beta_5 = \alpha_5\beta_3$	0,028	0,038	$-Y_2T_4 = Y_6T_3$	0,000	-0,011
$\alpha_3\beta_6 = \alpha_5\beta_2$	0,000	-0,0003	$Y_2T_5 = -Y_6T_2$	0,000	-0,024
$\alpha_4\beta_2 = -\alpha_4\beta_6$	0,028	-0,013	$-Y_2T_6 = Y_6T_1$	-0,008	0,044
$\alpha_4\beta_3 = -\alpha_4\beta_5$	-0,094	-0,081	$-Y_3T_1 = Y_5T_6$	-0,008	0,072
$\alpha_4\beta_4$	0,000	0,000	$Y_3T_2 = -Y_5T_5$	-0,032	-0,008

Tabla 4.3.15. Continuación.

Constante	Valor inicial	Valor final	Constante	Valor inicial	Valor final
$-Y_3T_3 = Y_5T_4$	-0,032	-0,012	$T_1T_3 = T_6T_4$	0,015	-0,004
$Y_3T_4 = -Y_5T_3$	-0,008	0,042	$T_1T_4 = T_6T_3$	-0,012	0,013
$-Y_3T_5 = Y_5T_2$	0,000	-0,024	$T_1T_5 = T_6T_2$	0,015	-0,008
$Y_3T_6 = -Y_5T_1$	0,000	0,007	$T_1T_6 = T_6T_1$	-0,007	-0,099
$Y_4T_1 = -Y_4T_6$	0,000	-0,046	$T_2T_3 = T_5T_4$	-0,007	-0,107
$-Y_4T_2 = Y_4T_5$	-0,008	0,064	$T_2T_4 = T_5T_3$	0,015	0,012
$Y_4T_3 = -Y_4T_4$	-0,032	0,008	$T_2T_5 = T_5T_2$	-0,012	0,017
$T_1T_2 = T_6T_5$	-0,007	-0,088	$T_3T_4 = T_4T_3$	-0,007	-0,105

Observando la tabla anterior se pueden distinguir diversos puntos:

- a) En el benceno existen diversas constantes distintas que poseen el mismo valor, debido a la simetría que presenta. Tras el refinamiento, al tener la piridina una simetría menor, cada una va a tener un valor diferente, como cabía esperar.
- b) En el benceno, el valor de las constantes de tensión C-H tenían un valor mayor que las de tensión C-C. En el caso de la piridina esto se invierte. Esto mismo sucede con las constantes de aleteo C-H y de torsiones C-C.
- c) Tras el refinamiento, el valor de las constantes planares de deformación C-H adoptan un valor que es aproximadamente la mitad que en el caso del benceno. Esto mismo sucede con el valor de las constantes de torsión.
- d) En el caso de las vibraciones planares, para el benceno algunas constantes de interacción eran cero debido a la simetría que presenta. Sin embargo, el número de constantes de interacción nulas para la piridina es menor, debido a que la simetría es menor, con lo cual tras el refinamiento estas constantes toman un valor. En el caso de las vibraciones no planares, para el benceno se tomaban cero algunas constantes de interacción para poder resolver el campo de fuerza, y en el caso de la piridina ninguna es cero tras el refinamiento.
- e) Hay que reseñar, por último, que algunas de las constantes de interacción planares tienen un valor bastante alto, tanto antes como después del refinamiento, llegando a ser este valor del orden de las diagonales del mismo tipo.

Una vez terminado el refinamiento, se puede comprobar que el campo de fuerza de la piridina cumple con la *regla de la suma* expresada por la expresión 3.6.5. Existen 30 relaciones para las constantes planares, y 15 relaciones para las constantes no planares, como puede comprobarse a partir de las expresiones de las redundancias dadas en la tabla 4.3.3 y de los valores de las constantes de fuerza en coordenadas de valencia simple dadas en la tabla 4.3.15.

El estudio del espectro INS de la molécula de piridina nos permite también llevar a cabo un estudio del campo de fuerza para la molécula. La forma de operar en este caso es algo distinta al expuesto anteriormente, debido a que no sólo se van a tener en cuenta aquí las frecuencias de los modos normales, sino que también se va a tener en cuenta la intensidad de cada uno de los modos normales que aparecen en el espectro, con lo cual al obtener el campo de fuerza lo que logramos es reproducir el espectro en su conjunto.

Una vez llevado a cabo el refinamiento en coordenadas de simetría independientes con el programa CLIMAX^[56], podemos comprobar como las constantes diagonales tienen un valor similar al que tienen a partir del refinamiento realizado anteriormente a partir de frecuencias IR y Raman. Sin embargo, las constantes de fuerza no diagonales presentan mayores diferencias, destacando que no se refinan las mismas constantes que en el refinamiento anterior, sino que algunas deben cambiar. Esto no es extraño, y se debe a la elevada sensibilidad que presentan las intensidades INS a estos términos no diagonales.

Para llevar a cabo el refinamiento se parte de las constantes que nos proporciona Gaussian en el nivel de cálculo B3LYP/6-311G** que, como hemos visto, describe adecuadamente el campo de fuerza de la molécula de piridina. En la tabla 4.3.16 se van a expresar sólo las constantes que se refinan, debido a que las no refinadas no van a variar, y ya están recogidas en la tabla 4.3.14.

Tabla 4.3.16. Constantes de fuerza en coordenadas de simetría refinadas, espectro INS^{a)}.

Constante	B3LYP / 6-311G**	Constante	B3LYP / 6-311G**
F _{1,1}	5,189 (5,441)	F _{18,18}	0,471 (0,485)
F _{2,2}	5,128 (5,507)	F _{19,19}	0,520 (0,524)
F _{3,3}	5,172 (5,531)	F _{20,20}	0,268 (0,320)
F _{4,4}	7,200 (7,204)	F _{21,21}	0,278 (0,273)
F _{5,5}	7,528 (8,147)	F _{22,22}	0,367 (0,331)
F _{6,6}	1,228 (1,299)	F _{23,23}	0,423 (0,304)
F _{7,7}	1,319 (1,393)	F _{24,24}	0,302 (0,287)
F _{8,8}	5,927 (7,149)	F _{25,25}	0,251 (0,337)
F _{9,9}	0,555 (0,605)	F _{26,26}	0,271 (0,334)
F _{10,10}	0,452 (0,507)	F _{27,27}	0,306 (0,302)
F _{11,11}	5,025 (5,434)	F _{10,1}	0,000 (0,001)
F _{12,12}	4,977 (5,511)	F _{21,20}	0,046 (0,065)
F _{13,13}	7,264 (7,489)	F _{25,24}	-0,003 (-0,029)
F _{14,14}	1,374 (1,476)	F _{26,23}	0,000 (0,025)
F _{15,15}	4,604 (4,797)	F _{26,24}	0,020 (0,025)
F _{16,16}	4,036 (4,438)	F _{26,25}	-0,016 (-0,028)
F _{17,17}	0,570 (0,588)		

^{a)} Entre paréntesis aparece el valor de la constante de fuerza sin refinar.

REFERENCIAS

- [1] "Comprehensive Heterocyclic Chemistry II". A Review of the literature 1982-1995. Vol. 5 y 6. Ed.-in-chef: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, Ed. Pergamon (1996).
- [2] J. Turkevich, P. C. Stevenson, *J. Chem. Phys.*, **11** (7), 328-329 (1943).
- [3] C. H. Kline, Jr., J. Turkevich, *J. Chem. Phys.*, **12** (7), 300-309 (1944).
- [4] L. Corsin, B. J. Fax, R. C. Lord, *J. Chem. Phys.*, **21** (7), 1170-1176 (1953).
- [5] J. P. McCullough, D. R. Douslin, J. F. Messerly, I. A. Hossenlopp, T. C. Kincheloe, G. Waddington, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4289-4295 (1957).
- [6] J. K. Wilmshurst, H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.*, **35**, 1183-1194 (1957).
- [7] G. L. Cook, F. M. Church, *J. Phys. Chem.*, **61**, 458-462 (1957).

- [8] M. A. Kovner, Yu. S. Korostelev, V. I. Berezin, *Opt. Spectrosc.*, **9**, 233-237 (1960).
[9] V. I. Berezin, *Opt. Spectrosc.*, **15**, 167-169 (1963).
[10] G. Zerbi, B. Crawford, Jr., J. Overend, *J. Chem. Phys.*, **38** (1), 127-133 (1963).
[11] D. A. Long, F. S. Murfin, E. L. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 12-24 (1963).
[12] D. A. Long, E. L. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 783-791 (1963).
[13] J. Loisel, V. Lorenzelli, *J. Mol. Struct.*, **1**, 157-171 (1967-68).
[14] E. Castellucci, G. Sbrana, F. D. Verderame, *J. Chem. Phys.*, **51** (9), 3762-3770 (1969).
[15] Y. Kakiuti, M. Akiyama, N. Saito, H. Saito, *J. Mol. Spectrosc.*, **61**, 164-176 (1976).
[16] S. Suzuki, W. J. Orville-Thomas, *J. Mol. Struct.*, **37**, 321-327 (1977).
[17] H. D. Stidham, D. P. DiLella, *J. Raman Spectrosc.*, **8** (3), 180-184 (1979).
[18] D. P. DiLella, H. D. Stidham, *J. Raman Spectrosc.*, **9** (2), 90-106 (1980).
[19] D. P. DiLella, *J. Raman Spectrosc.*, **9** (4), 238-246 (1980).
[20] H. D. Stidham, D. P. DiLella, *J. Raman Spectrosc.*, **9** (4), 247-256 (1980).
[21] L. Harsányi, F. Kilár, *J. Mol. Struct.*, **65**, 141-152 (1980).
[22] M. S. Afifi, A. A. Shabana, *Analisis*, **10** (5), 239-244 (1982).
[23] K. N. Wong, S. D. Colson, *J. Phys. Chem.*, **87**, 2102-2109 (1983).
[24] G. Pongor, P. Pulay, G. Fogarasi, J. E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2765-2769 (1984).
[25] K. N. Wong, S. D. Colson, *J. Mol. Spectrosc.*, **104**, 129-151 (1984).
[26] K. B. Wiberg, V. A. Walters, K. N. Wong, S. D. Colson, *J. Phys. Chem.*, **88**, 6067-6065 (1984).
[27] Y. Ozono, M. Maehara, Y. Nibu, H. Shimada, R. Shimada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 1617-1619 (1986).
[28] Y. Yamamoto, R. Mitsuhashi, M. Akiyama, Y. Kakiuti, *J. Mol. Spectrosc.*, **117**, 30-37 (1986).
[29] V. A. Walters, D. L. Snavely, S. D. Colson, K. B. Wiberg, K. N. Wong, *J. Phys. Chem.*, **90**, 592-597 (1986).
[30] G. Wlodarczak, L. Martinache, J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.*, **127**, 200-208 (1988).
[31] R. D. Chirico, W. V. Steele, A. Nguyen, T. D. Klots, S. E. Knipmeyer, *J. Chem. Thermodynamics*, **28**, 797-818 (1996).
[32] T. D. Klots, *Spectrochim. Acta, Part A*, **54**, 1481-1498 (1998).
[33] M. Sundbom, *Acta Chem. Scand.*, **25** (2), 487-511 (1971).
[34] J. Ridley, M. Zerner, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **32**, 111-134 (1973).
[35] B. Dick, B. Nickel, *Chem. Phys.*, **78**, 1-16 (1983).
[36] G. W. Pukanic, D. R. Forshey, Br. J. D. Wegener, J. B. Greenshields, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **10**, 240-246 (1968).
[37] J. Almlöf, B. Roos, U. Wahlgren, H. Johansen, *J. Elect. Spectrosc. Rel. Phen.*, **2**, 51-74 (1973).
[38] J. Leclercq, P. Yvan, J. M. Leclercq, *Chem. Phys.*, **22**, 233-243 (1977).
[39] F. Mulder, G. Van Dijk, C. Huiszoon, *Mol. Phys.*, **38** (2), 577-603 (1979).
[40] W. Von Niessen, W. P. Kraemer, G. H. F. Dierksen, *Chem. Phys.*, **41**, 113-132 (1979).
[41] K. B. Wiberg, *J. Mol. Struct.*, **244**, 61-71 (1990).
[42] E. F. Archibong, A. J. Thakkar, *Mol. Phys.*, **81** (3), 557-567 (1994).
[43] J. M. L. Martin, C. Van Alsenoy, *J. Phys. Chem.*, **100** (17), 6973-6983 (1996).
[44] J. P. Byrne, I. G. Roos, *J. Mol. Spectrosc.*, **22**, 125-147 (1967).
[45] K. K. Innes, I. G. Ross, W. R. Moomaw, *J. Mol. Spectrosc.*, **132**, 492-544 (1988).
[46] GAUSSIAN 94, Revision D.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.

- [47] K. Kuczera, R. Czermiński, *J. Mol. Struct.*, **105**, 269-280 (1983).
- [48] K. Kuczera, *J. Mol. Struct.*, **117**, 11-18 (1984).
- [49] K. Kuczera, *J. Mol. Struct.*, **160**, 159-177 (1987).
- [50] V. I. Pupyshev, S. V. Krasnoshchiokov, Y. N. Panchenko, *J. Mol. Struct.*, **131**, 347-356 (1985).
- [51] V. I. Pupyshev, Y. N. Panchenko, G. R. De Maré, C. W. Bock, *J. Mol. Struct.*, **272**, 145-159 (1992).
- [52] J. J. López González, M. Fernández Gómez, A. Cardenete Espinosa, *Opt. Pur. Apl.*, **21** (2), 227-232 (1988).
- [53] E. Martínez Torres, J. J. López González, M. Fernández Gómez, *J. Chem. Phys.*, **110** (7), 3302-3308 (1999), y referencias citadas.
- [54] L. Goodman, A. G. Ozkabak, S. N. Thakur; *J. Phys. Chem.*, **95** (23), 9044-9058 (1991).
- [55] R. A. Kydd, *Spectrochim. Acta, Part A*, **27**, 2067-2072 (1971).
- [56] L. Hedberg, I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.*, **160**, 117-142 (1993).
- [57] L. Hedberg, I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.*, **203**, 82-95 (2000).
- [58] G. Kearley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **82**, 41 (1984).

CAPÍTULO 5

GRUPOS CARBOXÍLICO Y CARBOXILATO. ENLACES DE HIDRÓGENO.

5.1. INTRODUCCIÓN.

El estudio de los derivados monocarboxílicos de la piridina se lleva a cabo considerando la molécula de cada uno en su conjunto. Así se describen modos normales que pertenecen sólo al anillo piridínico, sólo al grupo carboxílico o carboxilato y modos normales mixtos que se deben a acoplamientos de vibraciones de anillo y vibraciones del sustituyente permitidos por la simetría.

Sin embargo, en una primera aproximación, se hace conveniente separar los modos propios del anillo piridínico y los modos propios del sustituyente, para así llegar a una descripción cualitativa más sencilla de los modos normales que presentan estos sustituyentes, teniendo en cuenta que al hacer el estudio de la molécula en su conjunto algunos modos normales de estos sustituyentes perderán su identidad para pasar a formar parte de otros modos normales que aparecen cuando se considera la molécula como un todo.

5.2. VIBRACIONES CARACTERÍSTICAS DEL GRUPO CARBOXILATO.

El grupo carboxilato, $R-COO^-$, considerado de forma aislada, pertenece al grupo puntual de simetría C_{2v} . En la figura 5.2.1 se representa la orientación de los ejes cartesianos, de acuerdo con el criterio adoptado por la Comisión Conjunta de Espectroscopía^[1].

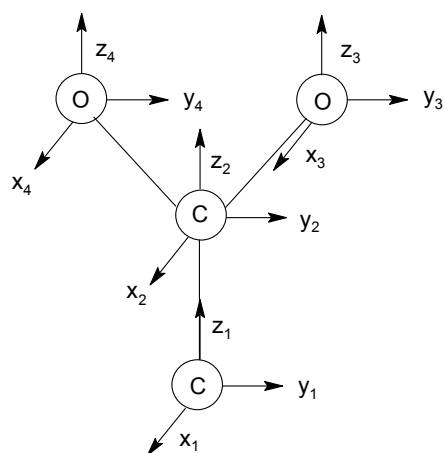


Figura 5.2.1. Orientación de los ejes cartesianos para el grupo carboxilato.

Este grupo presenta dos formas resonantes, lo que hace que los dos enlaces C-O sean equivalentes, presentando la misma longitud de enlace. Estas dos formas resonantes quedan reflejadas en la figura 5.2.2.

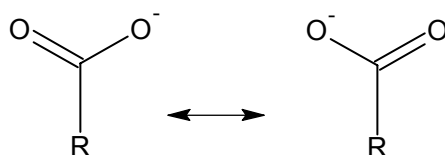


Figura 5.2.2. Formas resonantes del grupo carboxilato.

Este grupo presenta seis modos normales^[2,3], de los cuales cinco son movimientos en el plano (tres de simetría A_1 y dos de simetría B_2) y uno es un movimiento fuera del plano (de simetría B_1). La descripción de cada uno viene expresada en la figura 5.2.3.

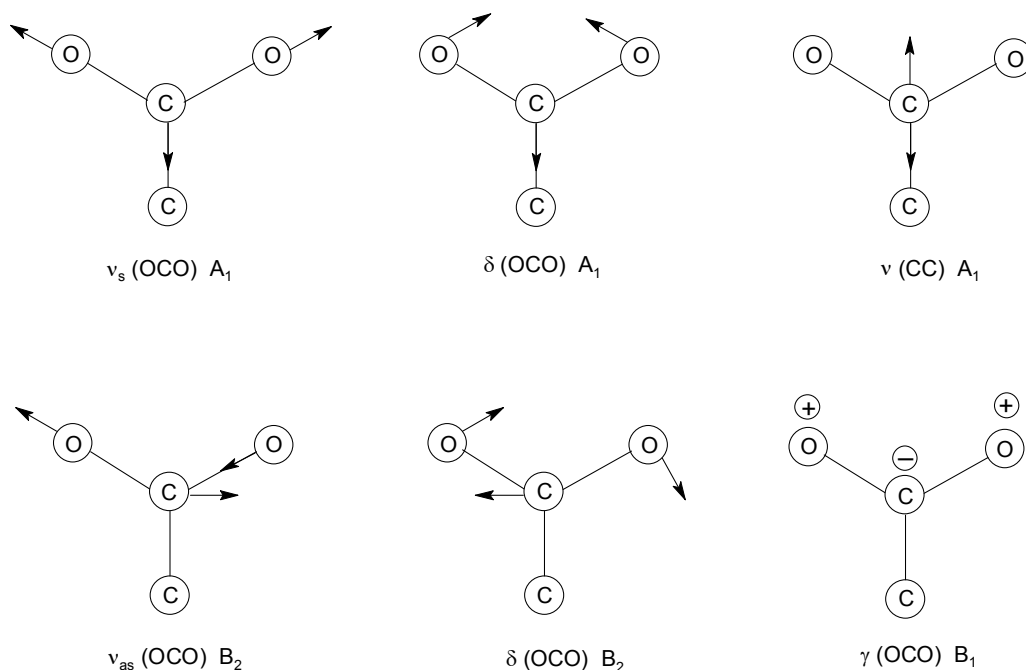


Figura 5.2.3. Vibraciones características del grupo carboxilato.

La frecuencia a la que aparecen cada una de estas vibraciones características varía un poco dependiendo de la estructura de la molécula en la que se encuentre el carboxilato. Las vibraciones correspondientes al cabeceo y al aleteo del grupo son las más deformantes y aparecerán a mayor frecuencia cuanto mayor rigidez presente el grupo al que se encuentra unido el carboxilato. Sin embargo, las tensiones simétrica y asimétrica variarán poco al variar la rigidez del grupo. La tensión R-C será fundamentalmente distinta independientemente de la rigidez del grupo.

En el caso en que el carboxilato esté unido a un anillo aromático, como es el caso del benzoato y el de las sales tratadas en este trabajo (picolinato, nicotinato e isonicotinato), al tratar la molécula en su conjunto aparecen tres nuevos modos normales de vibración en el que está implicado el grupo carboxilato, un movimiento de deformación angular en el plano, $\bar{\delta}(\text{CC})$, y dos fuera del plano, un aleteo del enlace C-C, $\bar{\nu}(\text{CC})$, y una torsión del mismo enlace, $\bar{\tau}(\text{CC})$, en la que interviene todo el grupo carboxilato. Lógicamente, tanto los modos propios del carboxilato como estos nuevos modos adoptarán la simetría que corresponda, según la molécula estudiada.

Estos tres nuevos modos normales de vibración que aparecen vienen reflejados en la figura 5.2.4.

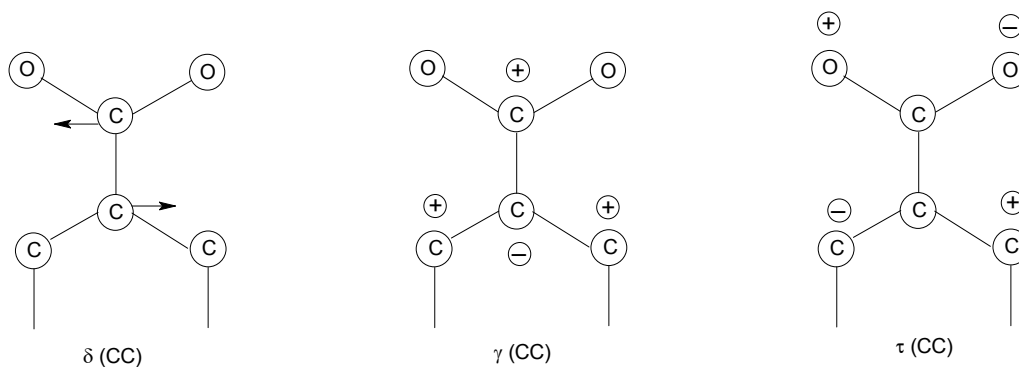


Figura 5.2.4. Nuevas vibraciones características que aparecen cuando el carboxilato está unido a un anillo aromático.

5.3. VIBRACIONES CARACTERÍSTICAS DEL GRUPO CARBOXÍLICO.

El grupo carboxílico, considerado de forma aislada, pertenece al grupo puntual de simetría C_s . La orientación que adoptarían los ejes en este caso viene reflejada en la figura 5.3.1.

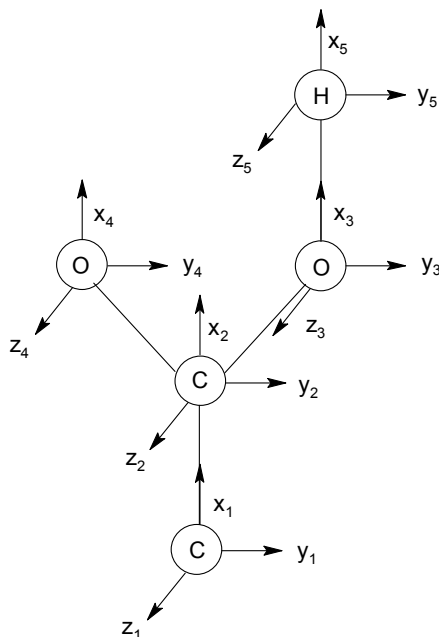


Figura 5.3.1. Orientación de los ejes cartesianos en el grupo carboxílico.

El grupo carboxílico podemos estudiarlo considerando que es un radical carboxilato al cual se le fija un ion H^+ , con lo cual la simetría de éste descendería desde C_{2v} a C_s .

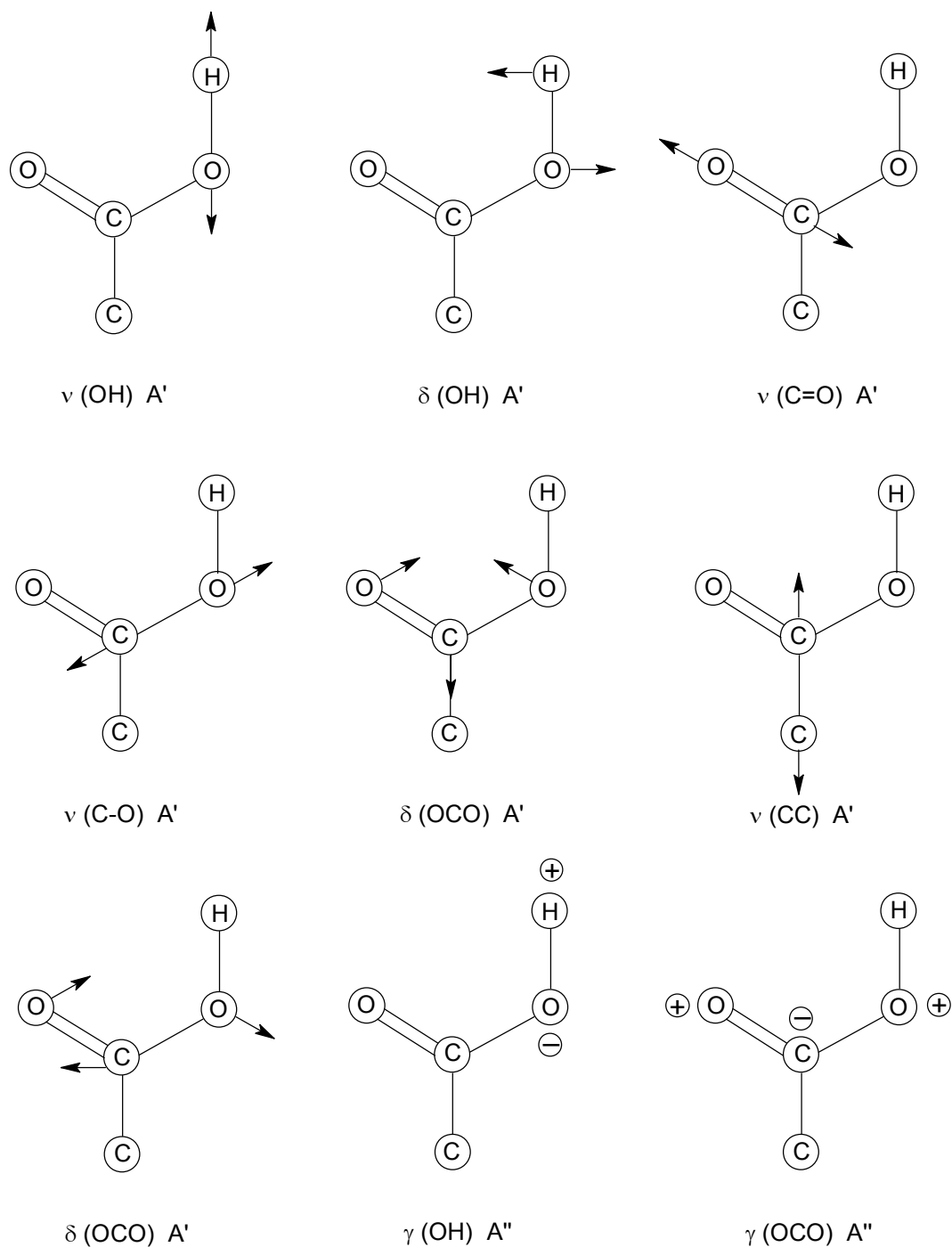


Figura 5.3.2. Vibraciones características del grupo carboxílico.

En el descenso en simetría las vibraciones planares A_1 y B_2 pasarían a ser A' y las vibraciones A_2 y B_1 no planares pasarían a ser A'' .

Este grupo presentaría nueve modos normales de vibración, de los cuales siete serían en el plano y dos fuera del plano. La descripción de estos modos característicos se puede llevar a cabo teniendo en cuenta que tres de ellas son vibraciones propias del grupo OH, que son la tensión del enlace, ν (OH), la deformación angular, δ (OH), y una deformación angular fuera del plano, γ (OH). Las restantes vibraciones características serían las correspondientes al esqueleto CCOO, descritas en el apartado 5.2. Sin embargo, debemos tener en cuenta que al introducir el H se rompe la resonancia que presenta el grupo carboxilato, con lo cual los dos enlaces C-O ya no son equivalentes, transformándose cada uno en un doble enlace C=O y en uno sencillo, por lo que algunas de las vibraciones características son fundamentalmente distintas a las del esqueleto CCOO. Más exactamente, las tensiones simétrica (ν_s (OCO)) y asimétrica (ν_{as} (OCO)) se reemplazan por la tensión del doble enlace, ν (C=O), y la tensión del enlace sencillo, ν (C-O). Esto queda reflejado en la figura 5.3.2.

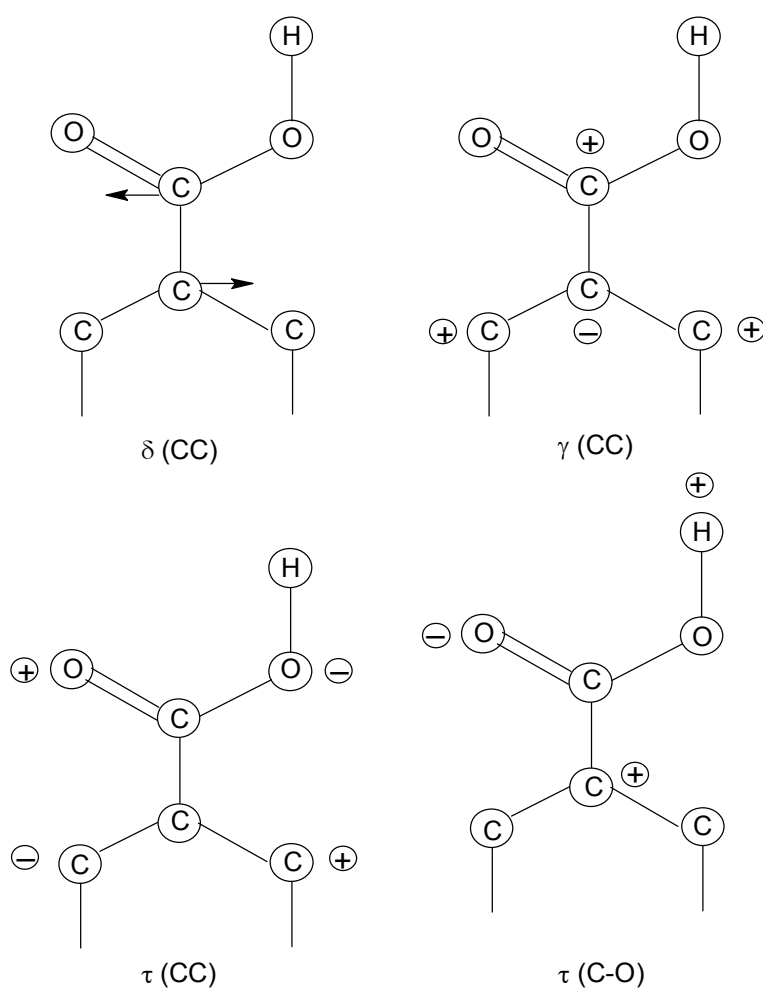


Figura 5.3.3. Nuevos modos normales de vibración del grupo carboxílico unido a un anillo aromático.

Al igual que sucede para el grupo carboxilato, cuando el grupo carboxílico se une a un anillo aromático aparecen tres nuevos modos normales de vibración, y además el movimiento $\gamma(\text{OH})$ de simetría A'' pasa a formar parte de un movimiento de torsión que implica a todo el grupo carboxílico. Estos nuevos modos normales de vibración quedan descritos en la figura 5.3.3. Lógicamente, la simetría de estas nuevas vibraciones dependerá de la simetría que presente la molécula en su conjunto.

5.4. ENLACES DE HIDRÓGENO.

El enlace de hidrógeno se puede representar de una manera genérica de la forma A-H...B, donde A es un átomo de electronegatividad más elevada que el hidrógeno (C, N, O, P, S, Se o un halógeno) y B es cualquier donador de electrones σ o π (denominados bases de Lewis)^[4 - 8]. Las características principales del enlace de hidrógeno se pueden resumir en los siguientes epígrafes:

1.- El enlace de hidrógeno acorta la distancia entre el protón y el núcleo al que pertenece el par no compartido de electrones (átomo B). Esta distancia llega a ser mucho más corta que la suma de los radios de Van der Waals de los átomos correspondientes. Por ejemplo, en el complejo etanol-piridina la distancia varía desde 2,70 Å a 1,80 Å. Esta distancia no es la distancia encontrada para el enlace covalente N-H, que es de 1,00 Å, lo que nos muestra que el enlace de hidrógeno está situado aproximadamente a mitad de camino entre las interacciones de Van der Waals y el enlace químico verdadero.

2.- El enlace de hidrógeno aumenta la distancia A-H. En el ejemplo anterior el enlace O-H del etanol aumenta en 0.03 Å. Aunque no parece importante a primera vista, es mucho mayor que las perturbaciones causadas por las fuerzas de Van der Waals.

3.- El enlace de hidrógeno debilita el enlace A-H, disminuyendo su energía, pero fortalece la energía del enlace de cohesión entre el protón y el átomo B. La energía del enlace de hidrógeno realmente es la suma de estos dos efectos y también otros efectos adicionales que surgen de las perturbaciones en los enlaces vecinos. Para la mayoría de los enlaces de hidrógeno esta energía se encuentra entre 10 y 35 kJ/mol, lo que nos sugiere que la fortaleza de este tipo de enlace es intermedia entre las fuerzas puras de dispersión en el estado líquido (2 kJ/mol por átomo de H y enlace C-H en el pentano) y los enlaces químicos verdaderos (436 kJ/mol en la molécula de hidrógeno).

4.- El enlace de hidrógeno entre moléculas neutras provoca un incremento del momento dipolar permanente en la dirección del enlace específico.

Una propiedad tradicionalmente asociada con la presencia de un enlace de hidrógeno es el desplazamiento en el espectro infrarrojo de la banda correspondiente a la tensión A-H al formarse el complejo A-H...B^[9 - 32]. Este desplazamiento y el incremento en la intensidad de esta banda proporciona una evidencia experimental para la existencia de un enlace de hidrógeno y es tan característica que ha llegado a ser su firma espectroscópica.

La formación de un complejo mediante enlaces de hidrógeno convierte tres grados de libertad traslacionales y tres rotacionales (si tenemos en cuenta moléculas no lineales) en seis nuevos modos vibracionales intermoleculares, incluyendo la tensión intermolecular (la tensión del "dímero"), y la deformación del enlace de hidrógeno. Los modos intermoleculares usualmente aparecen a bajas frecuencias, a menudo por debajo de 400

cm^{-1} . En un complejo típico, los modos intramoleculares están ligeramente perturbados por la formación del enlace de hidrógeno. La excepción, por supuesto, es el desplazamiento del modo de tensión A-H hacia frecuencias más bajas, lo que caracteriza a este modo.

Hoy en día a la hora de caracterizar un enlace de hidrógeno no sólo se utiliza la Espectroscopía infrarroja y Raman, como hemos descrito anteriormente, sino que también son utilizadas de forma rutinaria la difracción de Rayos-X y la Resonancia Magnética Nuclear.

Los métodos de difracción de Rayos-X son bastante precisos a la hora de determinar la distancia entre los átomos A y B, pero no localizan los hidrógenos de una manera tan precisa. Por esto las distancias de los enlaces de hidrógenos se representan a menudo sólo como d_{AB} . Para una localización más precisa del hidrógeno es preferible trabajar con difracción de neutrones a baja temperatura^[8].

Las espectroscopías ópticas presentan ciertas desventajas, debido a la no sensibilidad específica para las vibraciones del protón y a la falta de un marco teórico para la interpretación de las intensidades observadas. Además, la gran respuesta eléctrica de la muestra domina amplios rangos del espectro IR o produce que no haya intensidad en el Raman. La mayoría de estas dificultades son superadas si utilizamos la técnica de Dispersión Inelástica de Neutrones (INS)^[33 - 35]. En esta técnica son neutrones en lugar de fotones los que excitan las vibraciones moleculares. Se observan las mismas transiciones que con las técnicas ópticas pero con diferentes intensidades, ya que el proceso de dispersión se debe a interacciones nucleares. Cada átomo se caracteriza por su sección eficaz, que es independiente del tipo de enlace químico, y la intensidad de una transición está relacionada con los desplazamientos atómicos escalados por las secciones eficaces de la dispersión.

La técnica INS es especialmente adecuada para trabajar con protones, ya que es el que tiene una mayor sección eficaz, del orden de diez veces las de otros átomos. Esta selectividad del protón hace muy adecuada esta técnica en el estudio de los enlaces de hidrógeno. Esta técnica ya ha sido aplicada a diversas sustancias^[36 - 44].

Los estudios teóricos *ab initio* de estos enlaces comenzaron en la última parte de la década de los sesenta y principios de los setenta^[31]. El espectro vibracional armónico obtenido teóricamente depende de la descripción de la superficie de energía potencial, en términos de la naturaleza de la estructura de equilibrio, y la profundidad y curvatura del pozo de potencial a lo largo de cada coordenada normal. El espectro IR se haya influenciado por la distancia internuclear A-B y el cambio en el enlace A-H relativo a la distancia A-H en la molécula aislada. Debido a que hay una dependencia metodológica de la estructura calculada para un compuesto, es importante identificar a qué niveles de teoría se obtienen estructuras fidedignas. Estas estructuras son juzgadas aplicando dos criterios, que son la convergencia con respecto a posteriores extensiones de la metodología (lo que significa que la estructura no cambiará sustancialmente cuando se reoptimice usando una función de ondas más sofisticada o un mayor conjunto de bases) y la comparación de las estructuras obtenidas con datos experimentales fidedignos. Al aplicar estos criterios se hace posible identificar que nivel de teoría se requiere para obtener estructuras seguras con gastos computacionales mínimos. Según el trabajo de Del Bene y Jordan^[31, 32], centrado en complejos formados mediante enlaces de hidrógeno del tipo FH...NCH, FH...CO y FH...FH entre otros, los cálculos Hartree-Fock no son muy apropiados si se quieren obtener estructuras y superficies de energía potencial muy precisas al no cumplir con el primero de los criterios expuestos anteriormente. Resulta esencial la inclusión de efectos de correlación

electrónica a nivel MP2 al menos. Además, es necesario incluir funciones difusas para describir mejor los electrones no enlazados del átomo B.

5.4.1. Geometría de los enlaces de hidrógeno normales.

Uno de los aspectos geométricos de este tipo de enlaces es su simetría. Existen varias curvas de energía potencial posibles que describen el movimiento del hidrógeno atraído por los dos átomos A y B. En la figura 5.4.1 quedan recogidas las distintas funciones potenciales posibles para el caso de enlaces de hidrógeno lineales OH...O, las cuales son adaptables a los enlaces de tipo general AH...B.

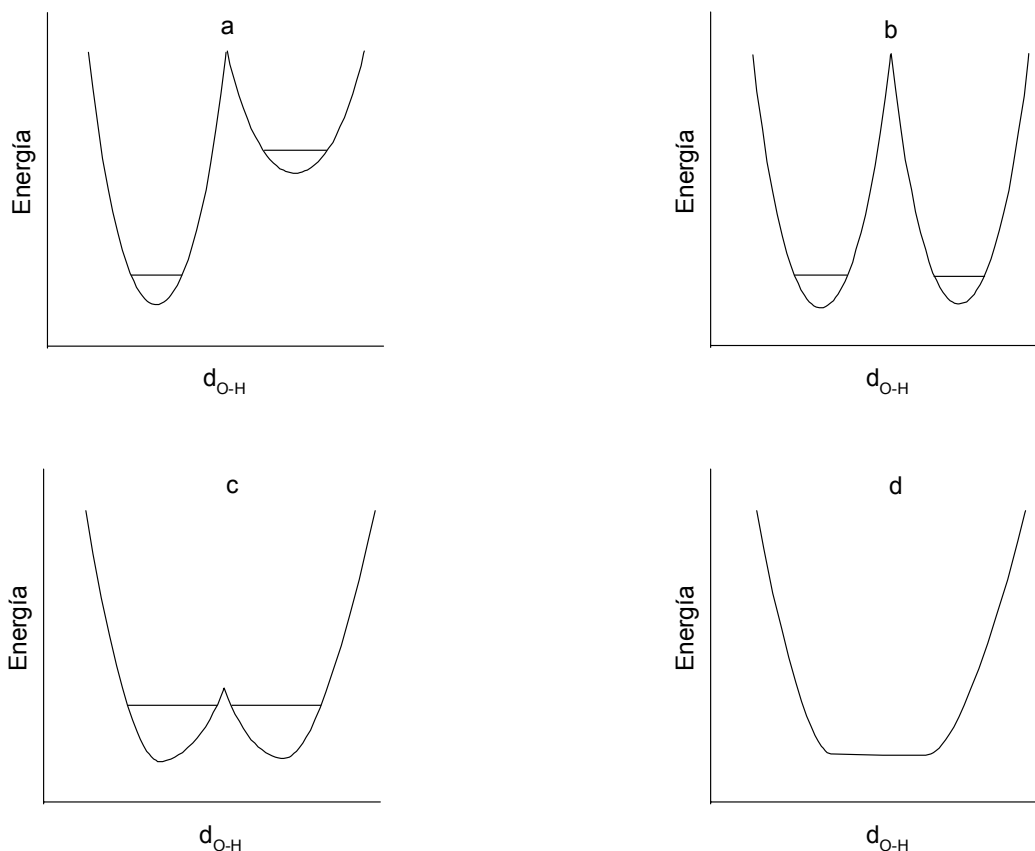


Figura 5.4.1. Curvas de energía potencial para distintos tipos de enlaces de hidrógeno.

La figura 5.4.1a muestra un potencial asimétrico con doble mínimo, donde el hidrógeno es atraído más fuertemente por uno de los oxígenos. Esta es la situación más usual, ya que los dos donadores no tienen que ser necesariamente idénticos. La figura 5.4.1b muestra un potencial con un doble mínimo simétrico, con una barrera de potencial alta para la transferencia del protón. La figura 5.4.1c muestra también un potencial simétrico con doble mínimo, pero esta vez con una barrera de potencial muy baja, en el cual la energía del punto cero está muy próxima al tamaño de la barrera. En este caso el

hidrógeno está deslocalizado a lo largo de una región ancha, con movimiento libre entre los dos oxígenos. Por último, la figura 5.4.1d muestra un potencial con un solo mínimo altamente anarmónico, donde la barrera de potencial ha desaparecido. En este último caso el hidrógeno está centrado entre los dos oxígenos.

Una complicación posterior surge debido a que la curva de energía potencial depende fuertemente de la distancia O-O. La altura de la barrera de potencial se reduce al disminuir esta distancia, y la energía potencial varía desde el caso 5.4.1b hasta el caso 5.4.1d (este caso se da para distancias cercanas a los 2,5Å generalmente), pasando por el 5.4.1c.

El término simetría en un enlace de hidrógeno puede referirse a la superficie de energía potencial o a la posición del hidrógeno. Las curvas de energía potencial para los casos 5.4.1b-d son todas simétricas, y las funciones de onda que describen la posición del hidrógeno son simétricas para los casos 5.4.1c y 5.4.1d. Por contra, si la barrera para la transferencia del hidrógeno es alta, como en el caso 5.4.1b, la función de ondas puede ser simétrica, antisimétrica o asimétrica. Las funciones simétrica y antisimétrica representan los estados estacionarios del potencial con doble mínimo, separados por una energía que es pequeña si la barrera es alta. La función asimétrica, con el hidrógeno localizado en uno de los pozos, es un estado no estacionario que puede ser creado en fase condensada. El hidrógeno entonces pasa al otro pozo mediante efecto túnel a una frecuencia que se corresponde con la separación energética. Si la barrera es alta, este proceso puede ser lento. Si el hidrógeno está localizado, habrá dos tautómeros distintos en equilibrio, y el enlace de hidrógeno será asimétrico. Sin embargo, puede aparecer simétrico en un estudio cristalográfico si el hidrógeno está oscilando rápidamente entre los dos pozos (a este proceso se le denomina *desorden dinámico*), o si existe *desorden estático*, con la mitad de los hidrógenos en una posición y la otra mitad en la otra. A menos que exista una transición de fase orden-desorden, no se podrá distinguir cristalográficamente disminuyendo la temperatura, lo que convierte el desorden dinámico en estático, entre los dos tipos de desorden^[8].

En principio, una estructura centrada, una asimétrica y una desordenada pueden distinguirse entre sí. Si la distancia O-O es 2,4Å, los tres casos tienen igual longitud de enlace OH de 1,2Å, o las tienen distintas de valores 1,0 y 1,4Å, o bien la mitad de los hidrógenos presentan longitudes de enlace OH iguales de 1,2Å y la otra mitad desiguales de 1,0 y 1,4Å. El desplazamiento de 0,2Å puede resolverse mediante la difracción de neutrones.

5.4.2. Características de los espectros infrarrojos.

Como ya se ha indicado anteriormente, la formación de un enlace de hidrógeno hace que aparezcan nuevos grados de libertad vibracionales, que se obtienen a partir de los grados de libertad traslacionales y vibracionales de las moléculas que forman el complejo. Estos nuevos modos normales de vibración que aparecen se distribuirán en modos planares y no planares, atendiendo a la simetría global del complejo^[5, 7].

En el apartado anterior se señaló que el enlace de hidrógeno se caracteriza por un potencial anarmónico muy fuerte, que es el origen de los efectos espectroscópicos característicos de este tipo de enlace:

1.- Desplazamiento espectacular de la tensión A-H (simbolizada por ν_s) hacia frecuencias más bajas.

2.- Acoplamiento de esta vibración ν_s con la tensión del complejo A-H...B (tensión que se denota comúnmente por ν_o) o con otros modos normales de vibración.

2.- Desdoblamiento de la banda ν_s mediante un mecanismo de efecto túnel.

Otras bandas también experimentan desplazamientos espectaculares, como puede ser el caso de la deformación fuera del plano A-H. El cambio en la deformación en el plano A-H es menos característico, debido a que posee un fuerte carácter de mezcla en la mayoría de las moléculas orgánicas. Los desplazamientos relativos en frecuencia $\Delta\nu / \nu$ y $\Delta\gamma / \gamma$ pueden llegar a ser tan grandes como 0,8 y 0,98 respectivamente. Se ha podido constatar que los cambios en la frecuencia, anchura e intensidad son muy sensibles a la fortaleza del enlace de hidrógeno.

Incluso para complejos con enlace de hidrógeno débil, es usual que no haya solapamiento entre la frecuencia de tensión A-H en la molécula libre y en el complejo, lo cual puede ser utilizado para calcular los parámetros termodinámicos del complejo. La determinación de las constantes de formación se basan en la medida de la intensidad de la banda libre, normalmente la banda A-H del donante del protón, y la variación de su intensidad cuando se forma el complejo. Estos datos termodinámicos se relacionan con el pK_a del donante o el aceptor del protón. Existen numerosos intentos de correlacionar la entalpía de formación del complejo con el desplazamiento que sufre la tensión A-H. Esta correlación es lineal y se denomina *Correlación de Badger-Bauer*^[5 - 8].

El incremento en la intensidad de la banda de tensión A-H al formarse el enlace de hidrógeno puede considerarse como una característica fundamental de los espectros de estos complejos porque está relacionada con el cambio en el momento dipolar del enlace A-H durante la vibración. También se ha correlacionado la entalpía de formación del complejo con la raíz cuadrada de la variación de la intensidad. De estos diagramas se puede deducir que el incremento en intensidad será mayor a mayor transferencia de carga y efectos de dispersión, lo que contribuyen a un incremento de la carga negativa del átomo A y de la carga positiva del átomo de hidrógeno.

En muchos casos, la banda ν_s se caracteriza por presentar varios submínimos, y todas las explicaciones teóricas sobre el posible origen de esta subestructura parten del incremento sustancial de la anarmonicidad mecánica en la formación del enlace de hidrógeno. La mayoría de las teorías tienen en cuenta la interacción de la tensión A-H y de la tensión AH...B, además de otras vibraciones de baja frecuencia del puente con las cuales

V_s puede interactuar.

La combinación entre las bandas V_s y V_o se representan generalmente en los diagramas de Stepanov^[5], donde los niveles de energía de las vibraciones de baja frecuencia que se combinan se dibujan como líneas verticales, análogamente a las transiciones de Franck-Condon de la espectroscopía electrónica. Esto nos lleva a un número de combinaciones igual a $V_s \pm n V_o$.

Si atendemos al origen exacto de la estructura de bandas debida a la vibración de la tensión de enlace de los grupos unidos mediante el enlace de hidrógeno, podemos distinguir dos grupos de complejos, y por lo tanto dos tipos distintos de espectros infrarrojos, siguiendo la clasificación dada por Hadži^[11, 14]. El primer tipo, denominado *tipo (i)* se caracterizan por presentar un trío de bandas característico alrededor de 2800, 2500 y 1900 cm^{-1} en el caso de que un grupo carboxílico actúe como donador del protón, aunque este trío puede aparecer a frecuencias más bajas para otros grupos. Las bandas se denominan, de mayor a menor frecuencia, *A*, *B* y *C* y el comportamiento de estas bandas es bastante similar bajo varias condiciones experimentales (cambio de fase, temperatura, deuteración, etc.), lo que nos indica que tienen un origen análogo. Si se aumenta la fortaleza del enlace de hidrógeno la banda *A* se desplaza a frecuencias más bajas y disminuyen en intensidad. Sin embargo, las bandas *B* y *C* permanecen sin alterarse y sus intensidades, sobre todo la de la banda *C*, aumentan. Las bandas *A* y *B* desaparecen con la deuteración y aparece una nueva banda que solapa con la banda *C*. La banda *A* se relaciona con la tensión A-H fundamental y las bandas *B* y *C* a las interacciones entre este fundamental y el primer sobretono de la deformación planar A-H, cuya frecuencia estaría dentro de esta región.

El segundo tipo de espectros se denomina *tipo (ii)* y en este caso el centro del enlace de hidrógeno coincide o bien con un centro de simetría cristalográfico o con un eje de simetría binario. En este caso, por lo tanto, tenemos enlaces de hidrógeno simétricos. En estos espectros aparece una banda en la región 1500-600 cm^{-1} que es ancha y de gran intensidad, denominada *D*. La banda *D* muestra cambios definidos con la deuteración, su intensidad disminuye en un 40% y se desplaza hacia frecuencias más bajas. Se cuestiona si esta banda *D* es una banda genuina de vibración o el resultado de un ensanchamiento inusual de bandas debidas a otras vibraciones distintas a la tensión en el enlace de hidrógeno. La intensidad total de la banda *D* es del mismo orden que la suma de las intensidades de las bandas *A*, *B* y *C* del tipo (i).

Además de estos dos tipos de espectros, existen sustancias que exhiben un espectro de vibración infrarrojo intermedio entre estos dos tipos, y cuyo estudio es muy útil para poder dar una explicación definitiva de los espectros tipo (ii).

Las bandas fundamentales de las moléculas que forman el complejo pueden observarse en el espectro infrarrojo como *ventanas de transmisión o agujeros de Evans*^[5, 45-47]. La aparición de este fenómeno se puede interpretar como debida a la interacción entre ciertos niveles vibracionales de energía, la cual es apreciable en sólo una fracción de las moléculas. Tal perturbación restringida es posible debido a que uno de los niveles de energía, el cual es muy sensible a las interacciones intermoleculares, puede asumir un amplio rango de valores de energía. En un instante determinado algunas de las moléculas están en una condición adecuada para que ocurra una perturbación relativamente fuerte mientras en la mayoría de las moléculas los dos niveles están alejados suficientemente para que la interacción sea apreciable.

El modelo teórico que describe estas ventanas de transmisión se ilustra en la figura 5.4.2. En ella, E_1^0 es el nivel de energía superior de una transición vibracional mientras que E_2^0 es el nivel superior de otra transición vibracional. Debido a las interacciones intermoleculares, el nivel E_2^0 puede tomar varios valores mientras que E_1^0 no se ve afectado por efectos intermoleculares, de tal manera que todas las moléculas tienen el mismo E_1^0 . En esta figura también queda reflejado el espectro de absorción que se presentaría si no hubiera interacción entre estos dos niveles, donde E_1^0 sería la banda estrecha de intensidad I_1^0 que está superpuesta a la banda ancha de intensidad I_2^0 , que sería E_2^0 . En el cálculo se asume que el momento de la transición entre el nivel fundamental y E_1^0 es muy pequeño comparado con el que presentaría la transición entre el estado fundamental y E_2^0 , es decir, $I_2^0 \gg I_1^0$.

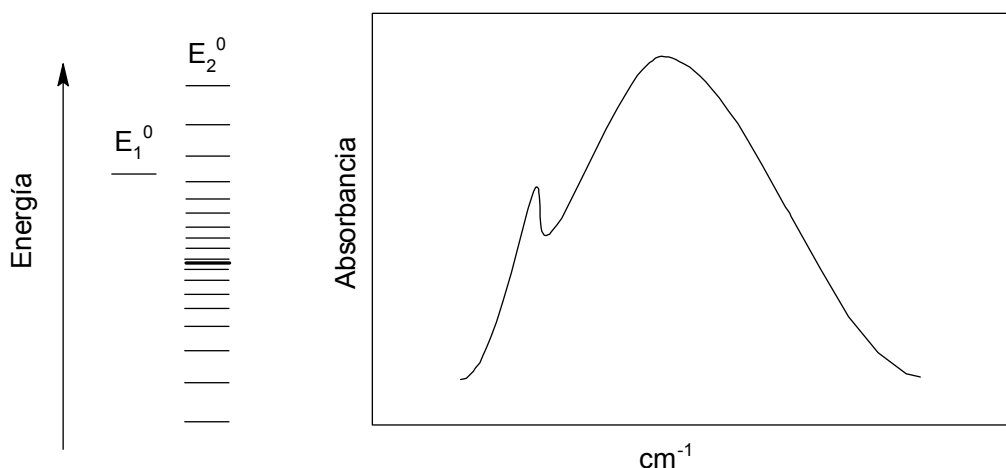


Figura 5.4.2. Distribución de los niveles de energía sin perturbación entre los dos y espectro de absorción que se observa bajo estas condiciones.

Cuando los niveles de energía, que en la aproximación de orden cero son independientes, interactúan, los niveles de energía resultantes se modifican atendiendo a su separación en la aproximación de orden cero y a la magnitud de la energía de interacción. Si aplicamos en este caso la teoría de perturbaciones de primer orden, tenemos que las energía de estos nuevos estados perturbados vienen dadas por la expresión

$$E_i = \frac{1}{2}(E_1^0 + E_2^0) \pm \frac{1}{2}\Delta \quad i = 1 \text{ ó } 2 \quad [5.4.1]$$

$$\Delta = \sqrt{\delta^2 + 4W_{12}^2}$$

donde W_{12} es la energía de perturbación y $\delta = E_1^0 - E_2^0$.

Cuando la banda estrecha no está muy cerca del centro de la banda ancha, la perturbación hace que aparezca en el espectro, en la zona donde está la banda estrecha, una absorción a un lado y una ventana de transmisión al otro. Cuando la banda estrecha

está cerca del centro de la banda ancha, aparece un *agujero simétrico* y la intensidad de la banda perdida se redistribuye en las regiones de absorción alrededor de la ventana. Esto queda reflejado en la figura 5.4.3a y 5.4.3b respectivamente.

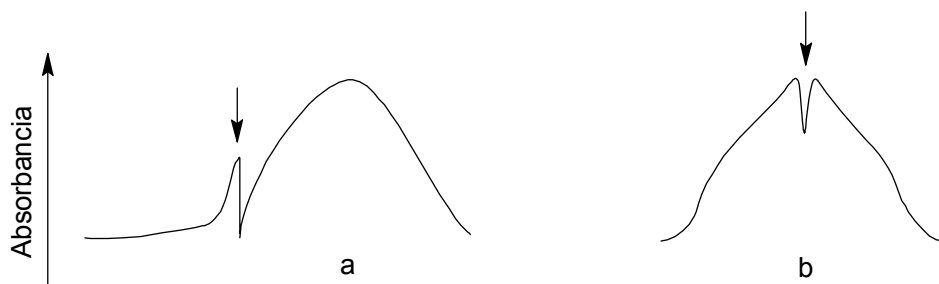


Figura 5.4.3. Representación esquemática de los espectros resultantes de la perturbación mutua entre una transición estrecha y una transición ancha e intensa.

5.5. DÍMEROS DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.

Los ácidos carboxílicos son sustancias capaces de formar enlaces de hidrógeno tanto en fase cristalina y líquida como en fase gas. En estas dos últimas se forman dímeros cíclicos, que tienen la forma descrita en la figura 5.5.1^[5, 7, 9],

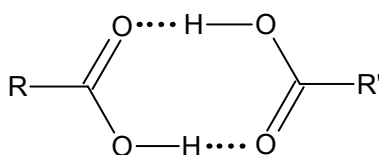


Figura 5.5.1. Dímero cíclico característico que forman los ácidos carboxílicos.

Esta es una estructura planar, y cuando R y R' coinciden, el complejo posee simetría C_{2h} , la cual desciende a C_i cuando R y R' son distintos. Si N es el número de átomos en una molécula de ácido aislada, el número total de grados de libertad vibracionales asociados con el dímero será $(6N-6)$, los cuales pueden dividirse formalmente en $(3N-3)$ pares de vibraciones, y $(3N-6)$ de estos pares se pueden considerar como derivados de los modos fundamentales acoplados de la unidad molecular monomérica. Los tres pares restantes son esencialmente tensiones de baja frecuencia y deformaciones asociadas con el enlace de hidrógeno.

Admitiendo que el dímero está formado por moléculas del mismo ácido ($R = R'$), la descripción aproximada de los modos normales sería la que queda recogida en la figura 5.5.2. Las vibraciones que son simétricas respecto del centro de simetría del dímero (pertenecientes a las clases de simetría A_g y B_g) serán activas sólo en el espectro Raman; las análogas antisimétricas (pertenecientes a las clases de simetría A_u y B_u) serán activas sólo en el espectro infrarrojo.

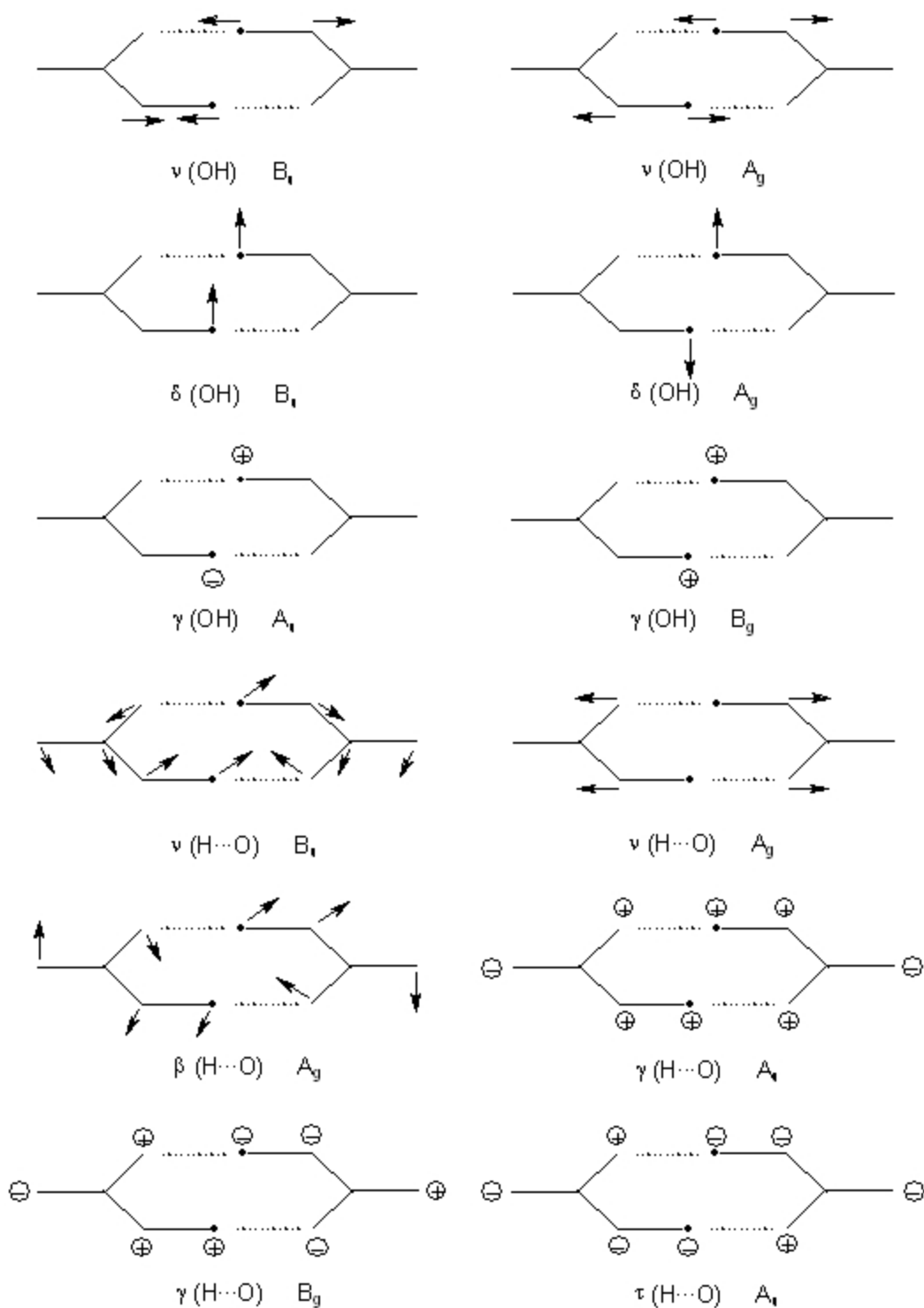


Figura 5.5.2. Descripción de los modos normales vibracionales de los dímeros.

Debido a la formación del dímero, otros modos normales distintos de la tensión O-H también se ven afectados y generalmente aparecen desplazados hacia frecuencias más bajas con respecto a la molécula libre. La tensión O-H aparece generalmente alrededor de 3000 cm^{-1} acompañada de bandas satélites alrededor de 2650 cm^{-1} . Esta estructura de submáximos puede ser explicada en un primer término debido a resonancias Fermi que aparecen entre la tensión y sobretonos o bandas de combinación que caigan sobre este rango de frecuencias. Sin embargo, no es posible explicar toda la estructura y la anchura de la absorción de la tensión por este camino.

La tensión C=O aparece alrededor de 1720 cm^{-1} , la deformación en el plano O-H alrededor de 1420 cm^{-1} y la tensión C-O alrededor de 1300 cm^{-1} . El movimiento de deformación en el plano de grupo O=C-O aparece alrededor de 700 cm^{-1} y la deformación fuera del plano del O-H aparece alrededor de 935 cm^{-1} .

Además de los modos internos, en el espectro aparecerán las bandas correspondientes a los modos normales del enlace de hidrógeno. Estas bandas aparecen generalmente a baja frecuencia, y están comprendidas en el rango de frecuencias $250 - 50\text{ cm}^{-1}$.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Joint Commision for Spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 23:11, 1997-2011 (1955).
- [2] J. I. Marcos Guilarte, *Tesis Doctoral*, Universidad de Granada (1976).
- [3] F. Márquez López, *Tesis Doctoral*, Universidad de Extremadura (1981).
- [4] A. Requena, F. J. Olivares, *Autoasociación por Puente de Hidrógeno*, Universidad de Murcia (1985).
- [5] P. L. Huyskens, W. A. P. Luck, T. Zeegers-Huyskens, Ed., *Intermolecular Forces. An Introduction to Modern Methods and Results*, Ed. Springer-Verlag (1991).
- [6] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **22**, 347-385 (1971).
- [7] J. C. Lassègues, J. Lascombe, en *Vibrational Spectra and Structure, Vol. 11, Cap. 2*, James E. Durig Ed., Ed. Elsevier (1982).
- [8] C. L. Perrin, J. B. Nielson, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **48**, 511-544 (1997).
- [9] D. Hadži, N. Sheppard, *Proc. Roy. Soc. London*, **216 A**, 247-266 (1953).
- [10] N. Albert, R. M. Badger, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1193-1194 (1958).
- [11] D. Hadži, *Pure Appl. Chem.*, **11**, 435-453 (1965).
- [12] W. C. Hamilton, J. A. Ibers, *Acta Cryst.*, **16**, 1209-1212 (1963).
- [13] R. G. Delaplane, J. A. Ibers, *J. Chem. Phys.*, **50** (5), 1920-1927 (1969).
- [14] D. Hadži, *Chimia*, **26** (1), 7-13 (1972).
- [15] L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules, Vol. 2, 2ª Ed.*, Ed. Chapman and Hall (1980).
- [16] S. Scheiner, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **45**, 23-56 (1994).
- [17] L. González, O. Mó, M. Yáñez, J. Elguero, *J. Chem. Phys.*, **109** (7), 2685-2693 (1998).
- [18] P. M. Kozłowski, M. Z. Zgierski, J. Baker, *J. Chem. Phys.*, **109** (14), 5905-5913 (1998).
- [19] C. Tuma, A. D. Boese, N. C. Handy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 3939-3947 (1999).
- [20] Y. Matsuda, T. Ebata, N. Mikami, *J. Chem. Phys.*, **110** (17), 8397-8407 (1999).
- [21] Y. Dimitrova, *Spectrochim. Acta, Part A*, **55**, 999-1010 (1999).

- [22] A. Szabó, A. Kovács, *J. Mol. Struct.*, **510**, 215-225 (1999).
- [23] V. V. Prezhdo, E. V. Vashchenko, O. V. Prezhdo, A. Pushko, *J. Mol. Struct.*, **510**, 69-83 (1999).
- [24] M. Szafran, I. Kowalczyk, P. Barczyński, *Israel J. Chem.*, **39**, 253-260 (1999).
- [25] M. A. Montañez, I. López Tocón, J. C. Otero, J. I. Marcos, *J. Mol. Struct.*, **482-483**, 201-205 (1999).
- [26] N. D. Sokolov, V. A. Savel'ev, *Chem. Phys.*, **252**, 393-407 (2000).
- [27] A. Dkhissi, R. Ramaeckers, L. Houben, L. Adamowicz, G. Maes, *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 553-560 (2000).
- [28] S. Antolínez, J. C. López, J. L. Alonso, *Chem. Phys. Lett.*, **334**, 250-256 (2001).
- [29] R. A. Mayanovic, A. J. Anderson, W. A. Bassett, I. Chou, *Chem. Phys. Lett.*, **336**, 212-218 (2001).
- [30] P. Çarçalbal, V. Brenner, N. Halberstadt, P. Millié, *Chem. Phys. Lett.*, **336**, 335-342 (2001).
- [31] J. E. Del Bene, M. J. T. Jordan, *Int. rev. Phys. Chem.*, **18** (1), 119-162 (1999).
- [32] J. E. Del Bene, M. J. T. Jordan, *J. Mol. Struct. (TEOCHEM)*, **573**, 11-23 (2001).
- [33] J. Tomkinson, *Spectrochim. Acta*, **48 A** (3), 329-348 (1992).
- [34] F. Fillaux, B. Nicolaï, M. H. Baron, A. Lautié, J. Tomkinson, G. J. Kearley, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102** (3), 384-392 (1998).
- [35] F. Fillaux, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **19** (4), 553-564 (2000).
- [36] F. Fillaux, J. Tomkinson, J. Penfold, *Chem. Phys.*, **124**, 425-437 (1988).
- [37] F. Fillaux, J. P. Fontaine, M. H. Baron, G. J. Kearley, J. Tomkinson, *Chem. Phys.*, **176**, 249-278 (1993).
- [38] R. Baddour-Hadjean, F. Fillaux, Ph. Colomban, A. Gruger, A. Regis, S. F. Parker, L. T. Yu, *Synthetic Metals*, **81**, 211-214 (1996).
- [39] C. N. Tam, P. Bour, J. Eckert, F. R. Trouw, *J. Phys. Chem. A*, **101** (33), 5877-5884 (1997).
- [40] M. Barthes, H. N. Bordallo, J. Eckert, O. Maurus, G. de Nunzio, J. Léon, *J. Phys. Chem. B*, **102** (32), 6177-6183 (1998).
- [41] F. Fillaux, N. Leygue, J. Tomkinson, A. Cousson, W. Paulus, *Chem. Phys.*, **244**, 387-403 (1999).
- [42] F. Fillaux, *J. Mol. Struct.*, **511-512**, 35-47 (1999).
- [43] F. Fillaux, *Solid State Ionics*, **125**, 69-79 (1999).
- [44] I. Majerz, A. Pawlukojć, L. Sobczyk, T. Dziembowska, E. Grech, A. Szady-Chelmieńska, *J. Mol. Struct.*, **552**, 243-247 (2000).
- [45] J. C. Evans, *Spectrochim. Acta*, **16**, 994-1000 (1960).
- [46] J. C. Evans, *Spectrochim. Acta*, **18**, 507-512 (1962).
- [47] S. D. Hamann, *Aust. J. Chem.*, **30**, 71-79 (1977).

CAPÍTULO 6

ESTUDIO VIBRACIONAL DE LOS MONOÁCIDOS Y SUS SALES SÓDICAS

6.1. ANTECEDENTES SOBRE LOS MONOÁCIDOS PIRIDÍNICOS Y SUS CARBOXILATOS.

El estudio de los monoácidos de la piridina, el ácido picolínico (2-piridin-carboxílico), ácido nicotínico (3-piridin-carboxílico) y ácido isonicotínico (4-piridin-carboxílico) comenzó en las décadas de los años 40-50 del siglo XX, coincidiendo con los primeros trabajos exhaustivos sobre los ácidos carboxílicos (Véase capítulo 5). Los espectros infrarrojos de estos ácidos presentaban diferencias sustanciales con respecto a los ácidos carboxílicos denominados “normales”, los cuales formaban grupos diméricos unidos por el grupo carboxílico mediante enlaces de hidrógeno, como está descrito en el apartado 5.4. Esta circunstancia ha hecho que se despierte cierto interés en su estudio, aunque esto no quede reflejado en el número de trabajos que sobre ellos existen.

En 1959, Yoshida y col.^[1] llevaron a cabo un estudio de las bandas de vibración propias del grupo carboxílico para los tres monoácidos de la piridina. Entre los datos más característicos destacan:

- a) la banda de absorción ancha en la región $2900-1800\text{ cm}^{-1}$, debida a la tensión O-H, que aparece desplazada por el enlace de hidrógeno;
- b) la aparición de la banda correspondiente a la deformación O-H en el plano a unas frecuencias más bajas que en los ácidos carboxílicos normales, lo cual es característico de estos ácidos ($1340 - 1300\text{ cm}^{-1}$);
- c) la tensión C-O que aparece a $1310-1260\text{ cm}^{-1}$. Y sobre todo la ausencia de la banda correspondiente a la deformación fuera del plano del grupo O-H, que sí aparece en los dímeros de los ácidos carboxílicos normales.

Para explicar tales vibraciones características asumen que los dímeros se forman mediante el enlace de hidrógeno entre el grupo carboxílico y el nitrógeno del anillo. Así, para el ácido nicotínico lo confirman los trabajos de Rayos X de Wright y col.^[2], los cuales eran conocidos, y para el ácido isonicotínico lo confirmará el trabajo de Rayos X de Takusagawa y col.^[3].

El caso del ácido picolínico es algo diferente. Además de presentar estas características propias de los ácidos heterocíclicos anteriores, en sus espectros aparecen unas bandas que podrían ser asignadas a la presencia del ion carboxilato, como la que aparece alrededor de 1660 cm^{-1} . Esto hizo que asumieran para el ácido picolínico que el enlace de hidrógeno era un enlace intramolecular entre el O-H del grupo carboxílico y el nitrógeno del anillo. Todas estas estructuras quedan reflejadas en la figura 6.1.1.

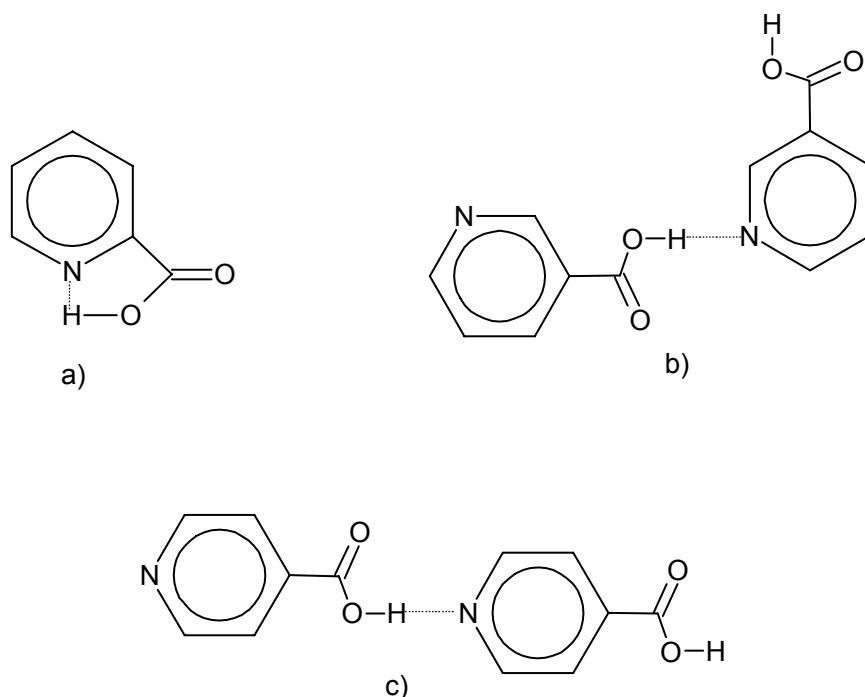


Figura 6.1.1. Enlaces de hidrógeno presentes en los ácidos piridínicos: a) ácido picolínico; b) ácido nicotínico; c) ácido isonicotínico.

Tanto las bandas que aparecen en el espectro del ácido picolínico como la estructura adoptada fue confirmada también a partir de los espectros infrarrojos por Pâris y col.^[6]. Estos autores estudiaron el espectro del ácido picolínico así como varias de sus sales metálicas, como las sales de magnesio, cobre, hierro (II) y cadmio entre otras, además de comparar el espectro obtenido con el de los ácidos nicotínico e isonicotínico. Llegaron a la conclusión que el ácido picolínico presenta un enlace intramolecular de hidrógeno como el expuesto en la figura 6.1.1, debido a la similitud de su espectro con el de las sales metálicas, donde se produce un enlace tipo quelato entre el nitrógeno del anillo y la sal.

Posteriormente, la formación de este enlace intramolecular quedó reflejada en un estudio de la estructura electrónica de este ácido^[6] y en un estudio termodinámico sobre las energías de enlace en los tres ácidos^[7]. Esta estructura no se ve refrendada por el estudio de Rayos X^[8], donde el enlace intramolecular no se observa claramente, y la estructura cristalina se explica con base en enlaces del tipo $O\cdots H\cdots O$ y $N\cdots H\cdots N$ entre moléculas para dar la disposición en zig-zag de las cadenas.

Spinner^[9] realizó un estudio sobre el efecto de la deutерación en los espectros de sustancias que presentaban enlaces de hidrógeno muy fuertes, y entre ellos estudió el ácido isonicotínico. Comprobó que algunas bandas se desplazaban hacia frecuencias más altas, contrariamente a lo que sucede normalmente, y que algunas de las ventanas de transmisión desaparecían, disminuían en intensidad o bien eran reemplazadas por bandas de absorción ordinarias. También realizó un estudio cualitativo de la superficie de energía potencial correspondiente al enlace de hidrógeno.

Teniendo como base parte de este trabajo, Hamann^[10] realizó un estudio sobre la influencia de la presión sobre las ventanas de transmisión en diferentes compuestos, entre los que se encontraban los ácidos picolínico, nicotínico e isonicotínico. Entre sus resultados cabe destacar que para el caso del ácido picolínico no se observaban ventanas de transmisión ni a presión atmosférica ni a altas presiones (aunque algunas bandas mostraban tendencia a formarlas). En el caso del nicotínico no se observaban a presión atmosférica pero sí cuando se aumentaba la presión y en el caso de ácido isonicotínico se observaban ya a presión atmosférica (lo cual coincidía con los estudios previos) y al aumentar la presión disminuían en intensidad, desaparecían o se transformaban en bandas normales. Además observó que algunas bandas normales bajo presión se transformaban en ventanas de transmisión.

Con estos resultados, Spinner^[11] realizó los espectros IR y Raman de los isotopómeros del ácido isonicotínico $-C^{16}O_2$ H, $-C^{16}O_2$ D y $-C^{18}O_2$ H y propuso una asignación de los modos normales observados. Esta asignación no se hace teniendo en cuenta la PED, y la asignación la realiza separando, por un lado, vibraciones del anillo piridínico, por otro, las vibraciones características del grupo carboxílico y algunas bandas las asigna como bandas mezcla. Además realiza un estudio cualitativo de la superficie de energía potencial del enlace de hidrógeno. La asignación propuesta queda reflejada en la tabla 6.1.1.

Anterior a la asignación de Spinner, Afifi y col.^[12] partiendo de la asignación propuesta para la piridina (ver apartado 4.1) realizan un estudio del espectro IR del ácido isonicotínico y un estudio de los espectros IR y Raman del ácido nicotínico, todos ellos en estado sólido. Proponen una asignación de los modos normales para cada uno de ellos. Sin embargo, para el caso del ácido nicotínico suponen la formación de un dímero ordinario, como el formado por el ácido benzoico, aunque esto ya estaba descartado anteriormente, con lo cual la descripción de los modos propios del grupo carboxílico no se corresponden a la estructura real que este ácido presenta. Tampoco hace referencia a las ventanas de transmisión propias del espectro del ácido isonicotínico. Por todo ello no se presenta la asignación que estos autores proponen para estos dos ácidos.

Tabla 6.1.1. Asignación del espectro del ácido isonicotínico^{a)}.

Vibración		
IR	Raman	Descripción
3103	3105	19
3084	3085	1
3071	3073	20
3058	3054	2
1713	1691	$\nu_{C=O}$
1616	1616	4
1566	1574	21
1496↓	1499	5
1412	1413	22
1335	1333	$\nu_{C_{arilo}-C-O}$ asimétrico
1317↓	1321↓	23
1233	1237	25
1215	1212	6
1136↓	1141	$\nu_{C_{arilo}-C-O}$ simétrico + 7
1062↓	1058	8
1028*	1027	9
883	892	11
858	869	14
823↓	823	δ_{OCO} (tijeras)
764	777	12
700	705	17
673*	674	$\delta_{C=O}$
661	665	$\nu_{C_{arilo}-C-O}$ simétrico + 7
491*	489	δ_{OCO} (cabeceo)

Tabla 6.1.1. Continuación.

Vibración		
IR	Raman	Descripción
456	468	16
413	412	γOCO
	396	18
244	237	τCCOO

^{a)} La numeración corresponde con la del modo de la piridina adoptada en este trabajo. Las bandas marcadas con ↓ son ventanas de transmisión a presión atmosférica. Las marcadas con * son las bandas que se invierten con la presión.

También se han obtenido los espectros SERS para el ácido picolínico y el nicotínico^[13] y para el ácido isonicotínico^[14] sobre sol de plata. En estos trabajos también se han propuesto las asignaciones de algunas de las bandas observadas.

6.2. OBTENCIÓN EXPERIMENTAL DE LOS ESPECTROS DE VIBRACIÓN Y CÁLCULOS TEÓRICOS REALIZADOS.

Los tres ácidos piridínicos fueron obtenidos de la casa Sigma-Aldrich y su pureza era 99% para el picolínico, 98% para el nicotínico y 99% para el isonicotínico. Previamente a la obtención de los espectros, fueron purificados mediante sublimación en un sublimador Büchi variando las condiciones de presión y temperatura según el ácido en cuestión. Así, para el ácido picolínico, las condiciones fueron 11-12 Torr de presión y 117-118 °C de temperatura; para el ácido nicotínico 13-14 Torr y 180 °C y 17 Torr y 180 °C para el isonicotínico.

Las sales correspondientes a estos ácidos fueron obtenidas tratando las disoluciones acuosas de éstos con NaOH, añadido éste en cantidad aproximadamente equimolecular y dejando la disolución en agitación durante media hora a temperatura ambiente, para que la reacción sea completa. Posteriormente se dejaba cristalizar eliminando el agua de la disolución.

Los espectros IR y Raman fueron obtenidos con el mismo instrumental utilizado para la piridina (véase apartado 4.2). Los espectros IR en estado sólido se obtuvieron en pastillas de KBr en todos los casos. Para los espectros en fase gas de los ácidos se utiliza una célula de temperatura variable SPECAC y se van tomando diferentes espectros aumentando gradualmente la temperatura hasta conseguir el desarrollo óptimo de las bandas. En estos espectros se utilizan ventanas de Csl.

A la hora de optimizar la geometría y obtener unas frecuencias de vibración calculadas tanto para los ácidos como para sus sales correspondiente, al existir sólo las estructuras obtenidas a partir de Rayos X y a que algunas no están completas, primeramente se realizaron cálculos a nivel semiempírico AM1 y PM3 en todos los casos. Posteriormente se aplicaron los mismo niveles de cálculo que en el caso de la piridina, es

decir, HF/6-311G**, B3LYP/6-311G** y MP2/6-31G** en todos los casos. Además, tanto a las sales como al ácido picolínico, que presenta enlace intramolecular de hidrógeno, se les realizó un estudio HF/6-311++G** y B3LYP/6-311++G**.

Cabe destacar que el cálculo B3LYP no es del todo satisfactorio, debido a que no describe bien las superficie de energía potencial. A pesar de que la geometría predicha es C_s , sin embargo algunos modos planares aparecen contaminados, en su matriz de desplazamientos, de otros modos no planares y viceversa. Esto hace que la matriz F_x no se pueda transformar en F_s e impide una descripción de los modos normales. Además, en el caso del picolinato sódico, el cálculo B3LYP/6-311++G** no nos lleva a ninguna estructura adecuada, con lo cual tampoco podemos obtener las frecuencias de vibración calculadas.

6.2.1. Predicción del espectro mediante factores de escala.

Combinar resultados teóricos y experimentales para poder predecir frecuencias vibracionales no es una idea nueva, y se han sugerido diferentes maneras de llevarlo a cabo. Una de ellas es el escalado de la matriz de constantes de fuerza, dando lugar al método SQM al que se ha hecho referencia en el apartado 3.7. Otro método es el utilizar factores de escala para las frecuencias, lo cual es un método más directo.

Scott y col.^[15] aplica el método de los factores de escala a 39 moléculas distintas, para las cuales se obtienen las frecuencias armónicas fundamentales, las vibraciones de baja frecuencia, las energías vibracionales del punto cero, y las contribuciones térmicas a la entalpía y la entropía de las frecuencias armónicas a 19 niveles distintos de teoría. Posteriormente mediante un procedimiento de ajuste por mínimos cuadrados obtienen los factores de escala, uno para cada nivel de cálculo realizado. Los factores de escala para las vibraciones de baja frecuencia los obtienen a partir de un ajuste por mínimos cuadrados de la inversa de las frecuencias. En este trabajo se recomienda un conjunto de factores de escala para su utilización posterior.

Posteriormente, Alcolea Palafox^[16] realiza un estudio de revisión de los posibles métodos de escalado en frecuencias que existen, donde se exponen el método con un factor de escala simple para cada nivel de cálculo, el uso de ecuaciones lineales de escalamiento, y la obtención de un factor de escala específico para cada modo. En otro trabajo, utiliza las ecuaciones lineales de escalamiento aplicándolas al benceno^[17].

En este trabajo se va a utilizar el método de los escalamientos en frecuencias para obtener una predicción de las frecuencias experimentales para las sales, y posteriormente para los ácidos, debido a la ausencia o a la escasa existencia, según el caso, de una asignación completa para cada uno de los ácidos y de sus sales correspondientes.

En este caso se trabajará con ecuaciones de escala, pero no se reducirá a ecuaciones lineales. En principio se podrá utilizar cualquier función que pueda ser descrita de la forma general

$$\nu_i^{exp} = F(\nu_i^{teo}) \quad [6.2.1]$$

siendo la función F un polinomio de grado n , en general. Habrá que decidir qué grado debe tener el polinomio para que el escalamiento sea adecuado.

En el caso que nos ocupa, partiremos de polinomios de segundo orden que ajustan las frecuencias experimentales y teóricas de la piridina, para cada uno de los niveles de cálculo seleccionados. Posteriormente, y habiendo realizado un estudio de la PEDM para conocer la descripción de los modos normales de las moléculas a las que vamos a aplicar estas ecuaciones, se sustituyen en éstas los valores teóricos de las frecuencias correspondientes a los modos normales del anillo piridínico, con lo cual tendremos una primera predicción para estos modos. Con esta predicción buscamos en el espectro experimental las frecuencias correspondientes, y realizamos un segundo ajuste a un nuevo polinomio de segundo orden, el cual corresponderá a la molécula que estemos estudiando.

A partir de este nuevo polinomio se realiza una segunda predicción sustituyendo las frecuencias teóricas de los modos correspondientes a movimientos del anillo piridínico y a los modos de vibración que se describen como mezclas de movimientos de anillo y del grupo funcional, y buscamos nuevamente en el espectro las frecuencias experimentales correspondientes.

De esta manera se obtiene un segundo polinomio propio para la molécula en cuestión. Este último proceso se repite hasta que obtengamos un ajuste que consideremos adecuado.

Para los movimientos del grupo se debe obtener un polinomio propio, para así mejorar el ajuste y la predicción. En el caso de las frecuencias propias del grupo también se van a utilizar polinomios de segundo orden.

6.3. ESTUDIO VIBRACIONAL DEL PICOLINATO SÓDICO.

6.3.1. Frecuencias experimentales del picolinato sódico.

En la tabla 6.3.1. están recogidas las bandas observadas del picolinato sódico. Además de obtener el espectro IR en matriz de KBr y el espectro Raman en fase sólida, se obtuvo el espectro Raman en disolución acuosa. Debido a su escasa solubilidad, no se obtuvo un espectro adecuado con el cual poder trabajar, por lo que no se expone en esta tabla. Esto mismo sucede con el nicotinato y con el isonicotinato. En la figura 6.3.1. se recogen estos espectros.

Tabla 6.3.1. Frecuencias observadas (en cm^{-1}) para el picolinato sódico.

IR (sol.)		Raman (sol.)	
v	l	v	l
3257	i		
		3176	mmd
		3164	d
		3135	d
3084	h		
3057	i	3060	mi
3012	i	3016	m
		2988	d
2931	m		
		2936	d
2854	d		
		2808	md
1976	d		
1880	d		
1685	h		
		1666	md
1653	mi		
1641	mi		
		1629	d
1606	mmi		
1584	mmi	1588	i
1565	mmi	1571	i
1507	mmd		
1479	h	1480	h
1474	m	1474	d
1457	mmd		

Tabla 6.3.1. Continuación.

IR (sol.)		Raman (sol.)	
v	I	v	I
1438	mmi	1440	m
1413	mmi	1415	m
1393	mmi	1390	d
		1373	d
		1295	d
1291	m	1293	d
1260	m	1262	d
1238	m	1238	d
1172	m	1172	m
1154	m	1155	m
1091	d	1094	d
1056	h		
1048	i	1050	i
1006	i	1008	mi
998	i	998	i
970	md	970	mmd
		916	mmd
902	md		
853	i	852	i
841	i	843	i
800	d		
751	mi		
709	mi		
703	mi	703	m
698	i	698	h
681	d		

Tabla 6.3.1. Continuación.

IR (sol.)		Raman (sol.)	
v	I	v	I
668	d		
630	m	631	m
623	m	624	m
519	m	524	d
430	m		
415	i		
		411	m
406	i		
374	mmd		
356	mmd		
		255	d
		178	i
		172	h
		103	mmi
		84	mmi

Nomenclatura: v=frecuencia; I=intensidad relativa: mmi=muy muy intensa, mi= muy intensa, i=intensa, m=media, d=débil, md=muy débil, mmd=muy muy débil, h=hombro.

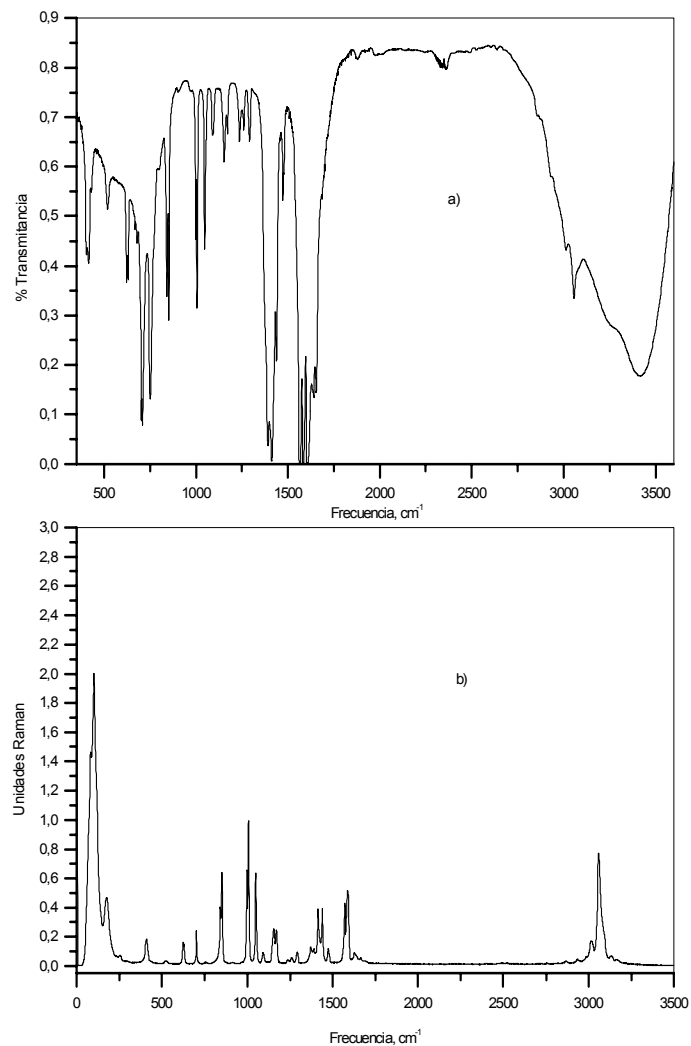


Figura 6.3.1. Espectros experimentales del picolinato sódico: a) IR, pastilla de KBr; b) Raman, fase sólida.

6.3.2. Definición de las coordenadas internas y geometría.

La molécula de picolinato pertenece al grupo puntual de simetría C_s . Posee 33 modos normales de vibración que se distribuyen de la forma $23 A' + 10 A''$. La numeración atómica elegida y la elección de ejes cartesianos vienen descritos en la figura 6.3.2.

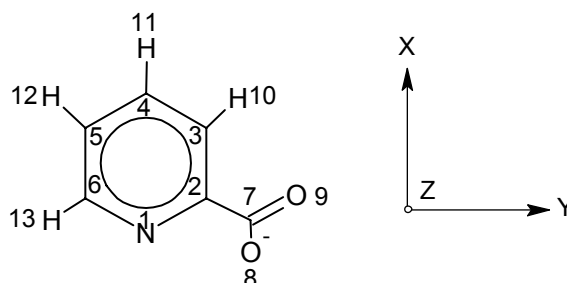


Figura 6.3.2. Geometría, numeración atómica y elección de ejes cartesianos para la molécula de picolinato.

En el caso del picolinato se definen 45 coordenadas internas, que quedan divididas en 32 coordenadas internas para los modos planares y 13 coordenadas internas para los modos no planares, siguiendo la misma definición que en la definición de las coordenadas internas de la piridina, aunque en este caso aparecerán coordenadas internas nuevas debido a la presencia del grupo carboxilato.

Como en el caso de la piridina, el número de coordenadas internas excede al de modos normales de vibración, con lo que este conjunto de coordenadas es redundante. Además, debido a la baja simetría que presenta la molécula, cada coordenada interna constituye por sí sola una coordenada de simetría. Estas coordenadas internas vienen descritas en la figura 6.3.3.

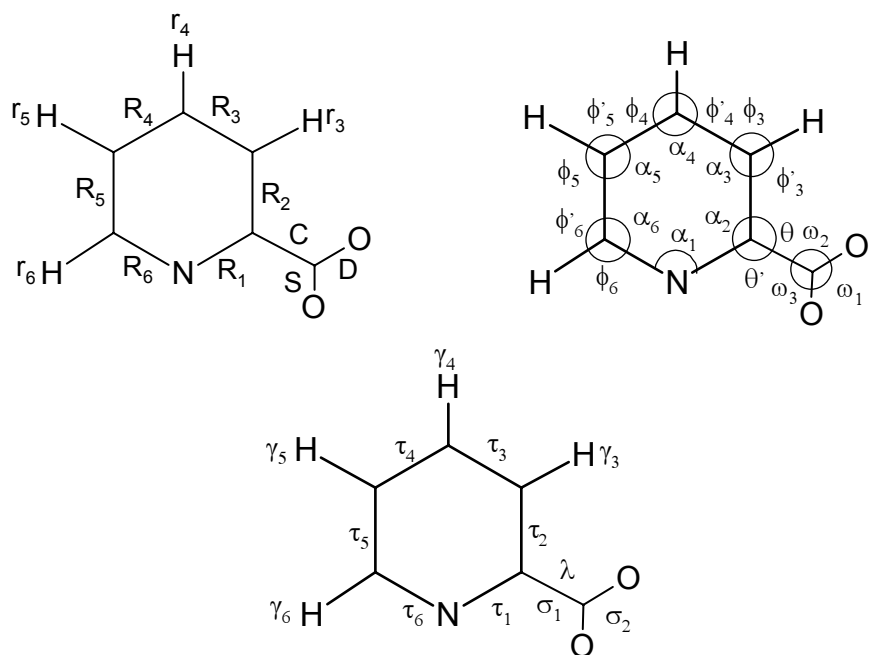


Figura 6.3.3. Coordenadas internas para la molécula de picolinato. La nomenclatura seguida es similar al caso de la piridina. Entre las nuevas coordenadas, λ es la torsión del enlace $C_{\text{arilo}}-\text{COO}$, σ_1 el aleteo del grupo carboxilato centrado en el C2, y σ_2 el aleteo centrado en el C7.

Debido a que no se encontraron datos en la literatura acerca de la estructura del picolinato, se llevaron a cabo cálculos semiempíricos a nivel AM1 y PM3 para obtener una primera estructura. Esta estructura servirá como punto de partida para los cálculos *ab initio* en los niveles HF/6-311G**, HF/6-311++G** y MP2/6-31G**, así como para el cálculo B3LYP/6-311G**. Se ha hecho referencia de los problemas surgidos con los cálculos B3LYP en el apartado 6.2.

Dentro de los resultados obtenidos, cabe destacar que los cálculos semiempíricos dan una estructura plana para el anillo y el grupo carboxilato se sitúa casi perpendicular a este plano, obteniéndose ángulos de 89° en el cálculo AM1 y 91° en el cálculo PM3, sin embargo los cálculos *ab initio* y el DFT nos dan una estructura completamente plana tanto para el ácido como para el grupo carboxilato, formando este un ángulo de 0° con el plano molecular. Cabe recordar que la estructura para el ácido picolínico determinada por Rayos X es completamente plana. Los resultados de estos cálculos vienen recogidos en la tabla 6.3.2.

Tabla 6.3.2. Valor de los parámetros estructurales para la molécula de picolinato (en angstrom y grados).

Coordenada	AM1	PM3	HF 6-311G**	HF 6-311++G**	B3LYP 6-311G**	MP2 6-31G**
R ₁	1,349	1,357	1,324	1,323	1,344	1,354
R ₂	1,419	1,404	1,399	1,400	1,405	1,406
R ₃	1,389	1,387	1,376	1,377	1,387	1,390
R ₄	1,399	1,394	1,388	1,388	1,396	1,397
R ₅	1,402	1,392	1,380	1,381	1,392	1,394
R ₆	1,350	1,354	1,321	1,321	1,336	1,346
r ₃	1,097	1,095	1,071	1,071	1,082	1,080
r ₄	1,098	1,094	1,078	1,078	1,088	1,085
r ₅	1,095	1,092	1,076	1,076	1,086	1,084
r ₆	1,104	1,095	1,080	1,079	1,091	1,088
C	1,546	1,550	1,563	1,562	1,570	1,558
S	1,257	1,250	1,231	1,233	1,256	1,267
D	1,257	1,250	1,216	1,218	1,240	1,254
α ₁	117,50	119,70	118,82	118,95	118,14	117,45
α ₂	122,10	120,3	121,18	121,20	121,23	121,50
α ₃	119,43	120,00	119,62	119,52	120,04	120,18
α ₄	118,86	119,20	118,78	118,81	118,56	118,46
α ₅	117,89	118,60	117,36	117,38	117,58	117,76
α ₆	124,25	122,22	124,25	124,14	124,44	124,66
φ' ₃	118,90	119,10	117,65	118,01	116,39	116,56
φ ₃	121,67	121,00	122,73	122,46	123,57	123,26
φ' ₄	120,90	120,60	120,64	120,59	120,84	120,93
φ ₄	120,26	120,20	120,58	120,60	120,60	120,61
φ' ₅	121,20	120,80	121,92	121,91	121,81	121,70
φ ₅	120,89	120,60	120,72	120,71	120,60	120,55
φ' ₆	120,40	122,20	119,87	119,91	119,73	119,68

Tabla 6.3.2. Continuación.

Coordenada	AM1	PM3	HF 6-311G**	HF 6-311++G**	B3LYP 6-311G**	MP2 6-31G**
ϕ_6	115,40	115,50	115,88	115,96	115,83	115,66
θ'	120,60	119,80	120,07	119,94	120,27	119,88
θ	117,30	119,90	118,75	118,86	118,50	118,63
ω_1	126,40	125,1	130,74	130,30	130,64	130,88
ω_2	116,78	117,50	116,14	116,45	116,30	116,17
ω_3	116,78	117,40	113,12	113,25	113,06	112,95

Como puede observarse los resultados para los seis cálculos están dentro del mismo orden de magnitud, existiendo una mínima diferencia entre ellos. Cabe destacar que, aunque dan una estructura no planar para el conjunto de la molécula, sólo los cálculos semiempíricos arrojan el mismo valor para las coordenadas S y D de los enlaces C-O, y el mismo valor para los ángulos ω_2 y ω_3 , que es lo que cabría esperar experimentalmente atendiendo a la experiencia con los iones carboxilatos.

6.3.3. Coordenadas de simetría independientes.

Como hemos dicho en el apartado anterior, al tener el ion carboxilato simetría C_s , cada coordenada interna constituye por sí misma una coordenada de simetría, y, en este caso, el conjunto de coordenadas de simetría sería pues redundante. Para obtener el conjunto de coordenadas libres de redundancias se sigue un proceso análogo al seguido en la piridina, y que será el seguido para el resto de las moléculas a estudiar. Las coordenadas de simetría independientes y las redundancias correspondientes a cada bloque de simetría quedan recogidas en la tabla 6.3.3.

Tabla 6.3.3. Coordenadas de simetría no redundantes (S_i^0) y redundancias (\mathbb{R}_i)^{a)}.

Bloque	Coordenadas de simetría
A'	$S_1^0 = r_3$
	$S_2^0 = r_4$
	$S_3^0 = r_5$
	$S_4^0 = r_6$
	$S_5^0 = 0,417072R_1 + 0,248436R_2 - 0,369106R_3 + 0,782150R_4 - 0,127803R_5$
	$S_6^0 = 0,441564R_1 - 0,072023R_2 - 0,054545R_3 - 0,147536R_4 + 0,555609R_5 - 0,682928R_6$
	$S_7^0 = 0,334317R_1 - 0,776994R_2 + 0,120687R_3 + 0,043547R_4 - 0,501435R_5 - 0,128895R_6 + 0,000010\alpha_1$
	$S_8^0 = 0,022100R_1 + 0,233581R_2 + 0,279747R_3 + 0,009537R_4 - 0,223388R_5 - 0,216490R_6 + 0,620418\alpha_1 - 0,620414\alpha_2$
	$S_9^0 = 0,268071R_1 - 0,056644R_2 - 0,310178R_3 - 0,257448R_4 + 0,084962R_5 + 0,328816R_6 - 0,166243\alpha_1 - 0,467169\alpha_2 + 0,633418\alpha_3$
	$S_{10}^0 = 0,185359R_1 + 0,194542R_2 - 0,361757R_3 - 0,378849R_4 - 0,290990R_5 - 0,026660R_6 - 0,104165\alpha_1 - 0,079184\alpha_2 - 0,425067\alpha_3 + 0,608420\alpha_4$
	$S_{11}^0 = 0,311242R_1 + 0,297845R_2 + 0,233957R_3 - 0,185705R_4 - 0,217511R_5 + 0,014303R_6 - 0,262126\alpha_1 + 0,037059\alpha_2 - 0,085713\alpha_3 - 0,369939\alpha_4 + 0,680730\alpha_5$
	$S_{12}^0 = 0,113865R_1 + 0,166147R_2 + 0,315827R_3 + 0,020615R_4 - 0,091413R_5 - 0,339779\alpha_1 - 0,080802\alpha_2 + 0,0180869\alpha_3 + 0,010936\alpha_4 + 0,374098\alpha_5 + 0,765655\alpha_6$
	$S_{13}^0 = C$
	$S_{14}^0 = D$
	$S_{15}^0 = S$
	$S_{16}^0 = \beta_3$
	$S_{17}^0 = \beta_4$
	$S_{18}^0 = \beta_5$
	$S_{19}^0 = \beta_6$
	$S_{20}^0 = K$
	$S_{21}^0 = 0,434462R_1 - 0,022984R_2 + 0,521386R_3 + 0,075653R_4 + 0,330332R_5 + 0,494097R_6 + 0,079074\alpha_1 + 0,030803\alpha_2 - 0,157189\alpha_3 + 0,319477\alpha_4 - 0,069376\alpha_5 - 0,202752\alpha_6 + 0,000019\omega_2$
$S_{22}^0 = 0,000006R_1 - 0,000001R_2 + 0,000007R_3 + 0,000001R_4 + 0,000004R_5 + 0,000006R_6 + 0,000001\alpha_1 + 0,000001\alpha_2 - 0,000002\alpha_3 + 0,000004\alpha_4 - 0,000001\alpha_5 - 0,000003\alpha_6 - 0,707107\omega_2 + 0,707107\omega_3$	
$S_{23}^0 = 0,000003R_1 - 0,000001R_2 + 0,000004R_3 + 0,000001R_4 + 0,000002R_5 + 0,000004R_6 + 0,000001\alpha_1 + 0,000001\alpha_2 - 0,000001\alpha_3 + 0,000002\alpha_4 - 0,000001\alpha_5 - 0,000002\alpha_6 - 0,408248\omega_2 - 0,408248\omega_3 + 0,816497\omega_1$	
$\mathbb{R}_1 = 0,099678R_1 + 0,015469R_2 - 0,085051R_3 - 0,099559R_4 - 0,008304R_5 + 0,084364R_6 + 0,536054\alpha_1 + 0,479103\alpha_2 + 0,328449\alpha_3 + 0,235437\alpha_4 + 0,294939\alpha_5 + 0,445309\alpha_6 - 0,000843(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \equiv 0$	
$\mathbb{R}_2 = 0,323887R_1 + 0,168121R_2 - 0,155486R_3 - 0,322886R_4 - 0,149333R_5 + 0,153433R_6 + 0,349088\alpha_1 + 0,349362\alpha_2 - 0,039711\alpha_3 - 0,422829\alpha_4 - 0,432846\alpha_5 - 0,032633\alpha_6 + 0,152808(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \equiv 0$	
$\mathbb{R}_3 = -0,335057R_1 - 0,172908R_2 + 0,161884R_3 + 0,335052R_4 + 0,153433R_5 - 0,158888R_6 - 0,383007\alpha_1 - 0,381701\alpha_2 + 0,021651\alpha_3 + 0,428572\alpha_4 + 0,425906\alpha_5 + 0,011134\alpha_6 - 0,064634(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \equiv 0$	
$\mathbb{R}_4 = 0,337591R_1 + 0,177960R_2 - 0,159270R_3 - 0,337599R_4 - 0,15848R_5 + 0,156229R_6 + 0,400556\alpha_1 + 0,405127\alpha_2 + 0,001914\alpha_3 - 0,411005\alpha_4 - 0,414429\alpha_5 + 0,000675\alpha_6 + 0,009051(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \equiv 0$	

Tabla 6.3.3. Continuación.

Bloque	Coordenadas de simetría
A''	$S_{24}^0 = 0,249514\gamma_3 - 0,606735\gamma_4 + 0,610092\gamma_5 - 0,444300\gamma_6$ $S_{25}^0 = 0,703401\gamma_3 - 0,060060\gamma_4 + 0,155458\gamma_5 + 0,690508\gamma_6 + 0,02552\tau_1$ $S_{26}^0 = 0,198173\gamma_3 - 0,368224\gamma_4 - 0,518963\gamma_5 - 0,098478\gamma_6 - 0,502897\tau_1 + 0,541490\tau_2$ $S_{27}^0 = 0,441258\gamma_3 + 0,147832\gamma_4 - 0,300379\gamma_5 - 0,366540\gamma_6 - 0,066898\tau_1 - 0,477635\tau_2 + 0,57118\tau_3$ $S_{28}^0 = 0,326776\gamma_3 + 0,488077\gamma_4 + 0,124745\gamma_5 - 0,311710\gamma_6 - 0,183977\tau_1 + 0,104311\tau_2 - 0,44752\tau_3 + 0,545227\tau_4$ $S_{29}^0 = 0,040172\gamma_3 + 0,348352\gamma_4 + 0,284748\gamma_5 - 0,062145\gamma_6 - 0,340517\tau_1 + 0,167537\tau_2 + 0,088889\tau_3 - 0,510586\tau_4 + 0,616015\tau_5$ $S_{30}^0 = 0,101024\gamma_3 - 0,117438\gamma_4 - 0,21568\gamma_5 - 0,079055\gamma_6 + 0,391986\tau_1 + 0,026132\tau_2 - 0,144043\tau_3 + 0,057771\tau_4 + 0,429784\tau_5 - 0,748397\tau_6$ $S_{31}^0 = 0,048010\gamma_3 - 0,044568\gamma_4 - 0,089738\gamma_5 - 0,035400\gamma_6 + 0,076317\tau_1 - 0,069442\tau_2 - 0,144594\tau_3 - 0,068229\tau_4 + 0,0853653\tau_5 + 0,152209\tau_6 - 0,959030\sigma_1$ $S_{32}^0 = \sigma_2$ $S_{33}^0 = \lambda$ $\mathbb{R}_5 = 0,280488\gamma_3 + 0,148487\gamma_4 - 0,156229\gamma_5 - 0,259781\gamma_6 + 0,599151\tau_1 + 0,357796\tau_2 - 0,134614\tau_3 - 0,390574\tau_4 - 0,126670\tau_5 + 0,336352\tau_6 + 0,143311\sigma_1 \equiv 0$ $\mathbb{R}_6 = -0,130694\gamma_3 - 0,295961\gamma_4 - 0,13668\gamma_5 + 0,143085\gamma_6 - 0,133159\tau_1 - 0,382069\tau_2 - 0,137583\tau_3 + 0,371579\tau_4 + 0,611642\tau_5 + 0,376403\tau_6 + 0,140278\sigma_1 \equiv 0$ $\mathbb{R}_7 = -0,157809\gamma_3 - 0,035975\gamma_4 + 0,120355\gamma_5 + 0,12577\gamma_6 + 0,128803\tau_1 + 0,291135\tau_2 + 0,533768\tau_3 + 0,59703\tau_4 + 0,397539\tau_5 + 0,018565\tau_6 - 0,091065\sigma_1 \equiv 0$

^{a)} La coordenada K, al igual que las coordenadas β , se definen de la manera $K = 1/\sqrt{2} (\theta - \theta')$

6.3.4. Análisis espectral y descripción de los modos normales.

Se llevaron a cabo diversos cálculos teóricos para proceder al escalamiento en frecuencias descrito en el apartado 6.2.1. Los resultados están recogidos en la tabla 6.3.4.

Tabla 6.3.4. Frecuencias calculadas para el ion picolinato.

Modo	AM1	PM3	HF 6-311g**	HF 6-311++G**	MP2 6-31G**
A'					
1	3220,8	3092,1	3392,3	3388,6	3302,1
2	3208,6	3077,8	3324,4	3328,0	3253,5
3	3195,1	3065,5	3292,0	3297,2	3224,5
4	3155,3	3037,6	3271,0	3278,1	3191,9
5	2090,8 ^{a)}	1899,9 ^{a)}	1910,1	1865,2	1796,7
6	1763,4	1765,0	1778,2	1773,3	1647,3
7	1743,8	1741,2	1749,7	1745,2	1629,7
8	1611,9	1550,5	1624,5	1622,6	1507,9
9	1606,8	1513,7	1566,5	1565,1	1468,2
10	1524,2	1495,3	1496,1	1490,4	1407,3
11	1371,9	1293,6	1405,9	1405,6	1365,5
12	1320,2	1212,6	1283,8	1287,1	1312,8
13	1263,6	1154,0	1265,5	1264,6	1192,0
14	1196,8	1138,8	1181,4	1182,3	1166,8
15	1185,4	1112,7	1167,6	1170,5	1108,1
16	1161,4	1080,1	1133,4	1132,3	1075,3
17	1090,0	1015,7	1081,6	1081,0	1006,9
18	860,9	782,4	900,8	895,0	822,7
19	750,1	722,3	763,6	760,8	700,4
20	683,5	636,5	675,2	674,2	625,4
21	670,5	611,5	541,6	539,2	505,4
22	399,1	358,2	399,3	400,5	374,7
23	208,3	200,7	245,6	244,7	230,7

Tabla 6.3.4. Continuación.

Modo	AM1	PM3	HF 6-311g**	HF 6-311++G**	MP2 6-31G**
A''					
24	993,5	995,9	1120,5	1108,4	951,7
25	961,1	939,1	1081,8	1074,7	919,1
26	921,4	880,3	1010,8	1000,3	885,3
27	834,0	789,0	940,3	929,1	789,7
28	759,4	727,1	836,6	828,5	724,9
29	558,2	535,6	779,9	775,7	636,5
30	389,9	369,2	502,5	494,8	426,2
31	324,7	309,8	462,3	457,7	413,4
32	116,7	113,4	172,1	169,1	144,5
33	28,4	43,3	37,7	12,3	39,2

a) Al obtenerse la estructura no planar, este modo sería no planar y por lo tanto de simetría A''.

En esta tabla no se recogen los resultados obtenidos mediante el cálculo B3LYP/6-311G**, debido a que no nos ha sido posible llegar a una matriz F_s diagonalizada por bloques a causa de los problemas comentados en el apartado 6.2., ni tampoco el cálculo a nivel B3LYP/6-311++G** por no poderse llevar a cabo una optimización de la geometría a este nivel. En el caso del cálculo MP2, no se utiliza una base más elevada debido a la falta de capacidad de los recursos de conjunto disponibles.

Una vez que tenemos los resultados de los cálculos teóricos, se procede a un escalamiento en frecuencias para obtener una predicción de los modos normales experimentales, y para ello se elige el cálculo HF/6-311++G**, por dar un mejor ajuste. Se puede comprobar que para mejorar el ajuste, debemos obtener una curva para los modos de anillo y para los modos mezcla, y otra para los modos exclusivos del grupo carboxilato.

Una vez realizado el proceso, los modos normales experimentales, así como su descripción a partir de la PEDM, vienen reflejados en la tabla 6.3.5.

Tabla 6.3.5. Modos normales fundamentales del anión picolinato^{a)}.

Modo	Simetría	v	Descripción	Modo de la piridina
1		3084	vCH	
2		3057	vCH	
3		[3017] ^{b)}	vCH	
4		3012	vCH	
5		1641	vCOO as	
6		1588	v anillo	4
7		1571	v anillo	21
8		1474	v anillo + δCH	5
9		1440	δCH	22
10		1390 ^{c)}	vCOO sim	
11		1291	δCH->HF vCC' + δCOO tijeras->MP2	23 **
12	A'	1172	δCH	6
13		1154	v anillo + δCH + vCC'	
14		1091	v anillo + δCH	7
15		1056	v anillo	26
16		1048	v anillo + δCH	8
17		998	v anillo	9
18		841	v anillo + vCC' + δCOO tijeras	
19		703	v anillo + δCOO tijeras	
20		630	v anillo	27
21		519	δCOO cabeceo + δCC'	
22		374	v anillo + vCC'	
23		255	δCOO cabeceo + δCC'	

Tabla 6.3.5. Continuación.

Modo	Simetría	v	Descripción	Modo de la piridina
24		1006	$\gamma_{CH} \rightarrow HF$ $\gamma_{CH} + T \text{ anillo} \rightarrow MP2$	14
25		970	γ_{CH}	11
26		916	γ_{CH}	15
27		853	T anillo + T COO	
28	A''	751	$\gamma_{CH} \rightarrow HF$ $\gamma_{CH} + T \text{ COO} \rightarrow MP2$	12 **
29		709	T anillo + γ_{OCO}	
30		430	T anillo + γ_{OCO}	
31		415	T anillo	18
32		[174]	T anillo + γ_{OCO}	
33		[17]	TCC'	

^{a)} La nomenclatura utilizada para la descripción de los modos normales es similar a la utilizada para la piridina. Los nuevos símbolos son: as = asimétrico; sim = simétrico; C' = carbono del grupo COO; TCOO = deformación del grupo carboxilato en su conjunto.

^{b)} Los modos que aparecen entre paréntesis no se ven, y los valores tabulados son los que provienen de la curva final de escalamiento a nivel HF/6-311++G**.

^{c)} Ver texto.

Como puede observarse en la tabla anterior, no todos los modos normales correspondientes al picolinato pueden observarse en los espectros experimentales, con lo cual el valor propuesto para su asignación provienen de la curva de escalamiento. Uno de estos casos es el modo 3, correspondiente a una tensión de C-H, que el escalamiento nos dice debe estar muy cerca del modo 4. Los otros dos modos que no se observan son el 32 y el 33, debido a que aparecen a bajas frecuencias. A partir de frecuencias menores de 230-200 cm^{-1} en los espectros en fase sólida aparecen los modos propios de vibración y de traslación de la red cristalina, con lo cual estos modos normales aparecerán solapando con ellos, y es difícil distinguirlos, ya que estos modos de red son muy intensos.

Cabe destacar que no se observan todos los modos correspondientes al anillo piridínico como tales, ya que algunos se mezclan con los modos propios del grupo carboxilato, dando lugar a modos mixtos de vibración, como queda reflejado en la tabla anterior. Además, un hecho singular es que para algunos modos, como son el 11, el 24 y el 28, HF da una descripción distinta de MP2, atendiendo a la PEDM.

En el caso de los modos normales correspondientes a las tensiones C-H, no se relacionan con los de la piridina porque un examen exhaustivo de la PEDM indica que los enlaces C-H intervienen en más de una tensión, tanto en la piridina como en el anión carboxilato. Esto hace que con la pérdida de un enlace C-H en el anión carboxilato con respecto a la piridina no pueda distinguirse qué modo normal de la piridina se pierde. Más bien, atendiendo a la PEDM, lo que se produce es una "reorganización" de las coordenadas internas dentro de los modos normales correspondientes al picolinato.

Con la asignación propuesta para el modo 10, correspondiente a la tensión simétrica de los enlaces C-O, se pudo comprobar que este punto no se ajustaba a la curva de escalamiento, la cual presentaba, sin embargo, un coeficiente de correlación $r^2 = 0,999941$. Para explicar este hecho se propone que existe una resonancia Fermi entre este modo 10 y una banda de combinación ternaria que se observa en el espectro Raman a 1296 cm^{-1} , como puede observarse en la figura 6.3.4,

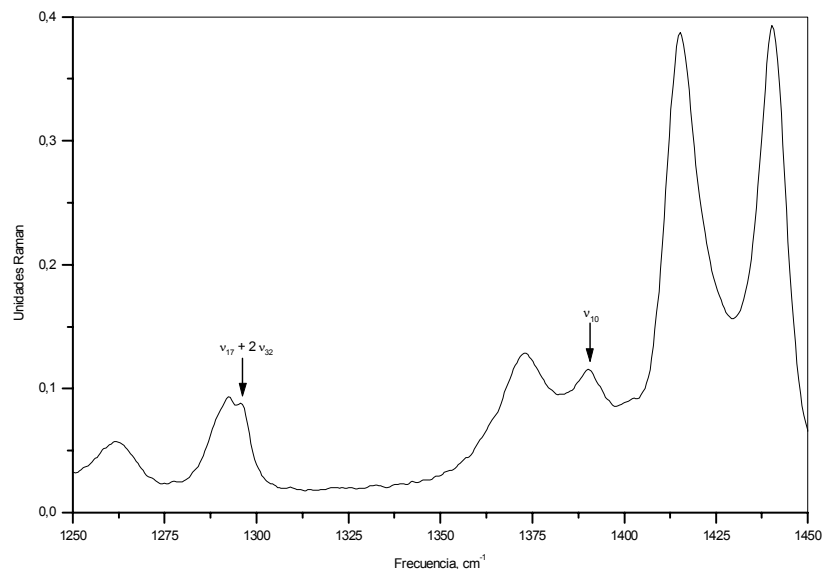


Figura 6.3.4. Posición en el espectro Raman del fundamental 10 y de la banda de combinación que interactúan produciendo una resonancia Fermi.

Aplicando la expresión [2.4.8] corregimos la frecuencia de las dos bandas, y la banda de combinación debería aparecer a 1339 cm^{-1} y el fundamental a 1348 cm^{-1} . Sustituyendo este valor del fundamental en la curva de escalamiento, se observa que queda incluido dentro de la curva, y el coeficiente de regresión tiene por valor $r^2 = 0,999957$.

Si comparamos esta asignación con la asignación propuesta para los modos comunes en el trabajo de Kiyono y col.^[18], donde se estudian el metilpicolinato y el metilnicotinato, así como el trabajo de Carmona^[19] donde se estudian el ácido dipicolínico y el dipicolinato cálcico, vemos que guardan relación, como, por ejemplo, que en el caso del metilpicolinato sólo se ven tres de las cuatro frecuencias de vibración de tensión C-H, entre otros.

Los coeficientes de la curva de escalamiento para los modos del anillo y los del grupo carboxilato vienen recogidos en la tabla 6.3.6.

Tabla 6.3.6. Coeficientes de la curva de escalamiento.

$$v_{\text{escal}} = b_0 + b_1 \cdot v_{\text{calc}} + b_2 \cdot v_{\text{calc}}^2$$

Cálculo	Modos	b0	b1	b2	r ²
HF 6-311G**	anillo + mixtos	7,63032	0,89714	4,86959·10 ⁻⁶	0,99964
	grupo	0,90656	1,05476	-1,02809·10 ⁻⁴	0,99999
HF 6-311++G**	anillo + mixtos	10,2772 9	0,89865	3,98863·10 ⁻⁶	0,99972
	grupo	4,45454	1,01737	-7,58058·10 ⁻⁵	0,99996

Con esta asignación propuesta, las restantes bandas que aparecen en el espectro pueden describirse como bandas de combinación y sobretonos, y quedan recogidas en la tabla 6.3.7.

Tabla 6.3.7. Asignación de las bandas de combinación y sobretonos

Banda	Asignación	Banda	Asignación	Banda	Asignación
3257	V ₁ + V ₃₂	1606	V ₆ + V ₃₃	623	V ₁₅ - V ₃₀
3164	V ₆ + V ₇	1507	V ₁₄ + V ₃₁	524	V ₁₆ - V ₂₁
3176	2 V ₆	1479	V ₂₀ + V ₂₇	410	V ₁₈ - V ₃₀
3135	V ₄ + V ₇ + V ₃₃	1457	V ₂₈ + V ₂₉	406	V ₃₀ - V ₃₃
2936	V ₆ + V ₁₀	1413	2 V ₂₉	356	V ₁₅ - V ₁₉
2931	V ₅ + V ₁₁	1373	V ₁₇ + V ₂₂		
2854	V ₅ + V ₁₄ + V ₂₂	1339	V ₁₇ + 2 V ₃₂		
2808	V ₅ + V ₁₂	1260	2 V ₂₀		
1976	V ₂₄ + V ₂₅	1238	V ₂₁ + 2 V ₂₉		
1880	V ₁₂ + V ₂₉	902	V ₁₃ - V ₂₃		
1685	V ₁₅ + V ₂₀	800	V ₂₀ + V ₃₂		
1666	V ₂₆ + V ₂₈	698	V ₁₂ + V ₂₂ - V ₂₈		
1653	V ₄ - V ₁₀	681	V ₂₃ + V ₃₀		
1629	V ₁₆ + V ₁₉	668	V ₂₃ + V ₃₁		

6.4. ESTUDIO VIBRACIONAL DEL ÁCIDO PICOLÍNICO.

6.4.1. Frecuencias experimentales del ácido picolínico.

En las tablas 6.4.1 y 6.4.2 están recogidas las bandas observadas experimentalmente del ácido picolínico. Para este ácido se recogieron los espectros IR en pastilla de KBr, en fase vapor y en disolución de cloroformo (en el cual es muy poco soluble, aunque es el más soluble de los tres ácidos de la serie). También se obtuvieron los espectros Raman en estado sólido y en disolución de cloroformo. Estos espectros vienen recogidos en las figuras 6.4.1 y 6.4.2.

Tabla 6.4.1. Frecuencias IR observadas (en cm^{-1}) para el ácido picolínico.

Sólido		CHCl_3		Gas	
v	l	v	l	v	l
		3296	i	3391	m
3212	d			3214	h
3140	h			3136	h
3113	i				
3090	md			3085	h
3054	d			3055	d
				3012	d
2952-2277	mi, a, varios picos			2990-2358	i,a, varios picos
2146	i				
2069	d				
1983	d				
1936	md				
1870	md				
		1781	i		
		1765	mi		
1718	mi	1721	m		
1659	mi				
1639	h				
1607	mmi	1599	d		

Tabla 6.4.1. Continuación.

Sólido		CHCl ₃		Gas	
v	l	v	l	v	l
1595	mmi	1599	d		
		1585	md		
1573	mi	1574	d		
1529	i				
		1468	m		
1455	mmi	1452	mi		
1439	i				
1370	mi				
		1359	mi		
1343	mmi, a			1347	i
1307	mmi, a	1305	d		
1294	mmi	1294	i	1292	i
		1275	m		
1252	mi	1249	h	1243	i
				1222	m
1199	mi, a				
1167	mi				
1159	mi				
1150	h	1151	m	1149	i
		1119	m		
1086	mmi	1091	m	1088	m
1046	m			1045	d
				1034	h
1009	mi	1014	m	1008	d
995	i	1002	m	994	m

Tabla 6.4.1. Continuación.

Sólido		CHCl ₃		Gas	
v	l	v	l	v	l
966	m			967	d, a
910	md				
898	md			900	d, a
837	mi				
821	mi	822	md	826	m
802	mi			796	m
768	d				
765	mmi				
758	mmi				
752	mmi			751	i
				718	h
704	mmi				
695	i	696	m	698	m
684	mmi			685	i
678	mmi			675	i
				667	m
631	mi	631	h	632	d
616	i			618	m
544	mi, a				
500	i, a				
443	md				
422	mi				
407	d				
404	i				
390	d				
376	mmd				

Tabla 6.4.2. Frecuencias Raman observadas (en cm^{-1}) para el ácido picolínico.

Sólido		CHCl_3	
v	l	v	l
3191	md		
3147	d		
3113	i		
3092	i		
		3072	
3058	m		
3050	h		
3030	m		
2988	d		
2587	mmd		
		1784	
		1767	
1693	i		
			md
1622	m		
1612	h		
1596	i	1597	
1574	m	1575	
1484	mmd		
		1451	
1442	d	1444	
1376	m		
1359	m		
1299	d		
		1274	
1257	d		
1238	d		

Tabla 6.4.2. Continuación.

Sólido		CHCl ₃	
v	l	v	l
1163	m		
		1153	
		1144	
		1097	
1088	d	1089	
		1085	
1052	m	1050	
		1048	
		1040	
1037	m	1035	
		1031	
		1025	
1010	mi	1013	md
997	m	1003	
841	m		
823	d		
802	md		
773	mmd		
760	mmd		
695	d		
686	mmd		
677	mmd		
631	d		
616	d		
420	d		
413	mmd		

Tabla 6.4.2. Continuación.

Sólido		CHCl ₃	
v	l	v	l
403	md		
268	md		
200	m		
		167	md
152	m		
99	mmi		
85	mmi		
68	mi		

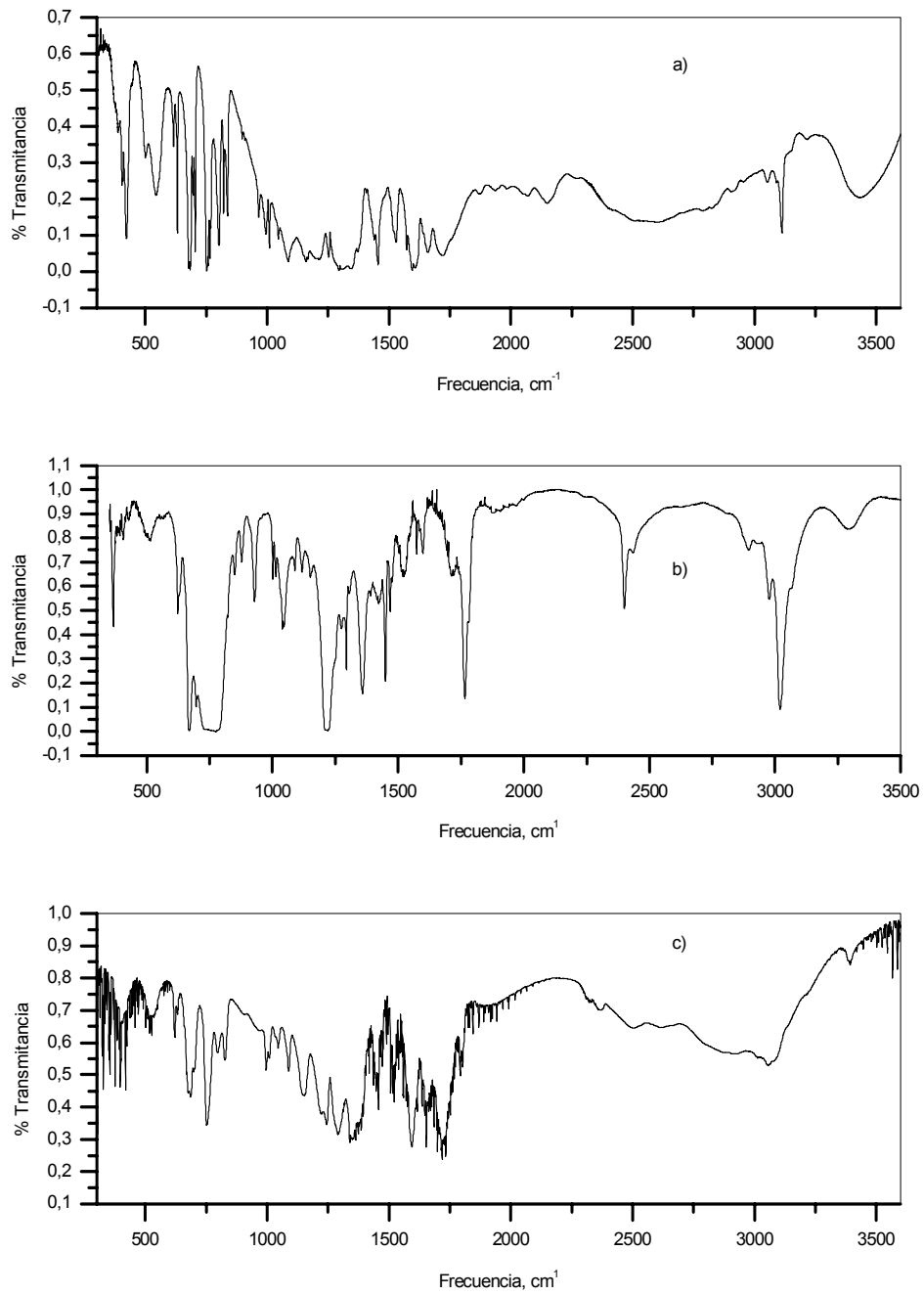


Figura 6.4.1. Espectros IR experimentales del ácido picolínico: a) pastilla de KBr; b) disolución de CHCl₃; c) fase vapor.

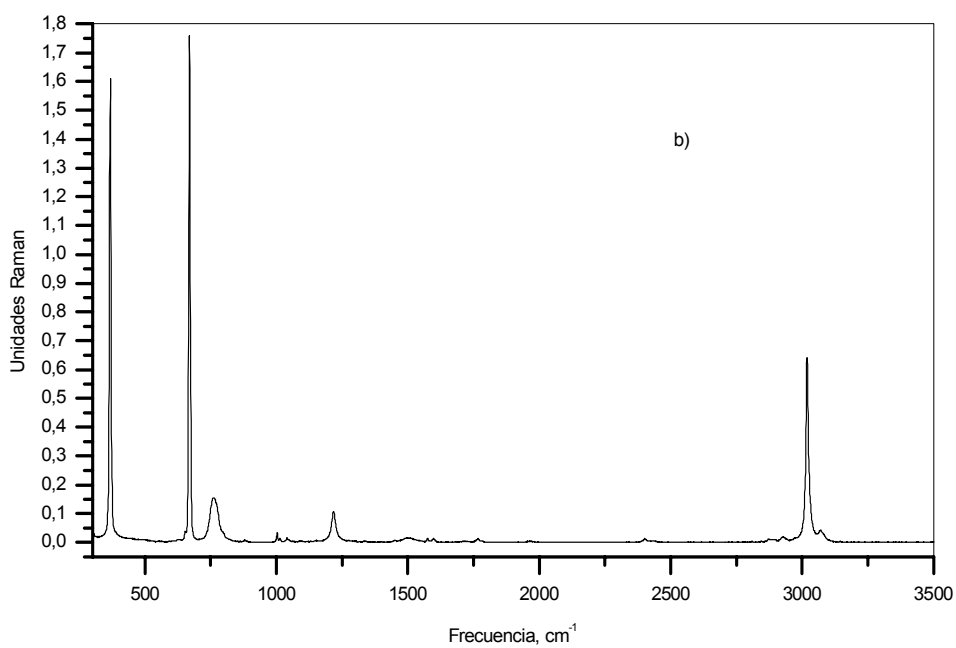
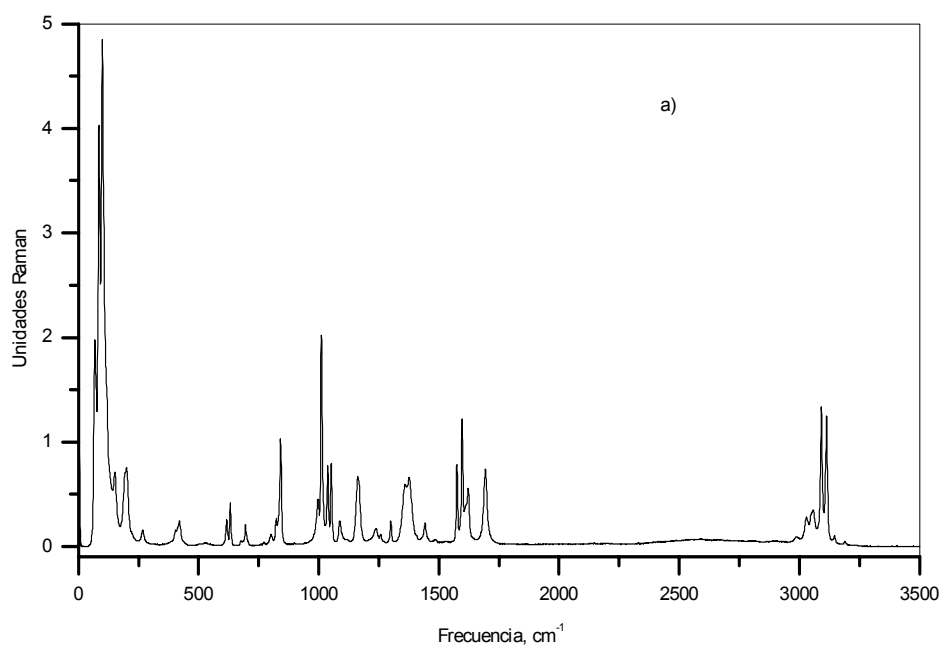


Figura 6.4.2. Espectros Raman experimentales para el ácido picolínico: a) fase sólida; b) disolución CHCl_3 .

6.4.2. Definición de coordenadas internas y geometría.

La molécula de ácido picolínico pertenece al grupo puntual de simetría C_s . Posee 36 modos normales de vibración que se distribuyen de la forma $25 A' + 11 A''$. La numeración atómica elegida y la elección de ejes cartesianos vienen descritos en la figura 6.4.3.

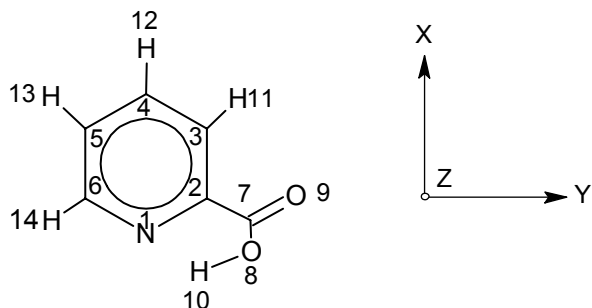


Figura 6.4.3. Geometría, numeración atómica y elección de ejes cartesianos para la molécula de ácido picolínico.

En el caso del ácido picolínico se definen 48 coordenadas internas, que se dividen en 34 coordenadas para las vibraciones en el plano y 14 para las vibraciones fuera del plano, siguiendo la nomenclatura adoptada para el anión picolinato. En este caso aparecen nuevas coordenadas internas debido a la presencia de un átomo más, lo que da lugar a un enlace más y a la definición de tres coordenadas internas nuevas.

Nuevamente el conjunto de coordenadas internas constituyen un conjunto redundante de coordenadas, y cada coordenada interna constituye una coordenada de simetría. Estas coordenadas internas vienen descritas en la figura 6.4.4.

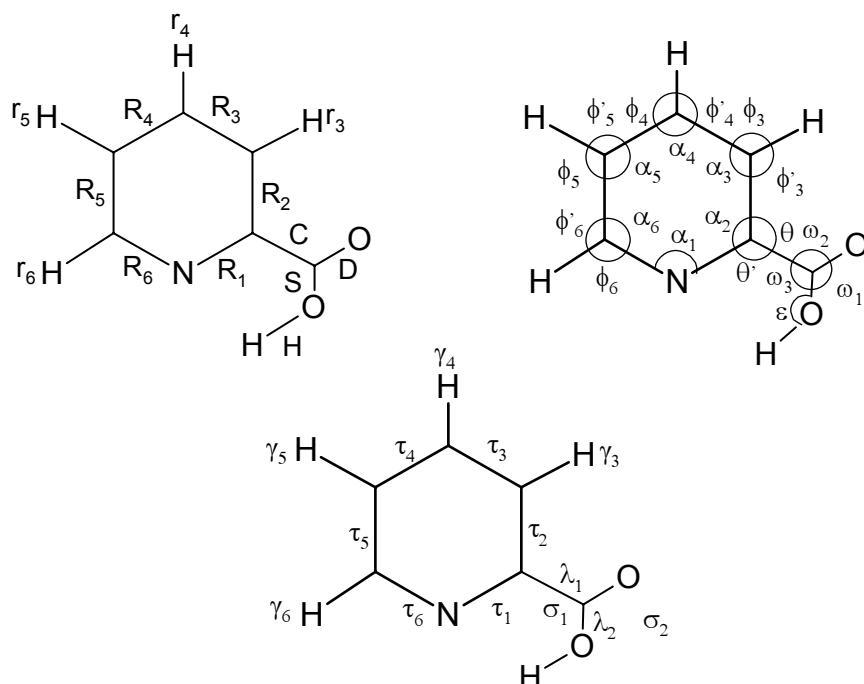


Figura 6.4.4. Coordenadas internas para la molécula de ácido picolínico. Entre las nuevas coordenadas internas, λ_1 es la torsión del enlace $C_{\text{arilo}} - \text{COOH}$ y λ_2 la torsión del enlace C-O.

El procedimiento elegido para los cálculos teóricos es similar al del caso del picolinato. Para este ácido se conocen los datos estructurales provenientes del estudio de difracción de Rayos X^[8], que nos dicen que la molécula es plana. Los cálculos semiempíricos, sin embargo, nos arrojan una estructura similar al del picolinato, con el grupo ácido formando un ángulo con el anillo plano de 34° (AM1) y 21° (PM3). Los resultados de estos cálculos están recogidos en las tablas 6.4.3. y 6.4.4.

Tabla 6.4.3. Valor de los parámetros estructurales para la molécula de ácido picolínico (en angstrom y grados).

Coordenada	Exp.	AM1	PM3	HF 6-311G**	HF 6-311++G**
R ₁	1,344	1,357	1,358	1,320	1,320
R ₂	1,382	1,411	1,396	1,382	1,382
R ₃	1,391	1,398	1,393	1,383	1,384
R ₄	1,366	1,393	1,390	1,383	1,383
R ₅	1,386	1,410	1,397	1,385	1,385
R ₆	1,343	1,343	1,350	1,318	1,318
r ₃	0,950	1,100	1,095	1,072	1,072
r ₄	1,090	1,100	1,095	1,075	1,075
r ₅	1,020	1,098	1,095	1,074	1,074
r ₆	1,040	1,106	1,096	1,075	1,075
C	1,513	1,486	1,494	1,509	1,510
S	1,285	1,359	1,352	1,316	1,316
D	1,214	1,235	1,216	1,179	1,180
H	0,980	0,971	0,951	0,948	0,949
α ₁	119,90	117,00	119,30	118,51	118,56
α ₂	120,60	123,30	122,00	123,63	123,62
α ₃	119,60	118,50	118,60	117,69	117,67
α ₄	119,20	119,00	119,50	118,96	118,98
α ₅	119,00	118,40	119,20	118,54	118,53
α ₆	121,70	123,80	121,60	122,67	122,64
φ' ₃	118,00	120,00	120,70	119,73	119,84
φ ₃	123,00	121,60	120,80	122,57	122,48
φ' ₄	118,00	120,20	120,10	120,46	120,44
φ ₄	123,00	120,80	120,40	120,58	120,58
φ' ₅	122,00	121,30	120,70	121,32	121,35
φ ₅	119,00	120,30	120,10	120,14	120,12
φ' ₆	123,00	120,80	122,80	120,77	120,77

Tabla 6.4.3. Continuación.

Coordenada	Exp.	AM1	PM3	HF 6-311G**	HF 6-311++G**
ϕ_6	116,00	115,30	115,70	116,57	116,59
θ'	119,50	119,90	117,10	116,26	116,21
θ	119,80	116,80	120,90	120,10	120,17
ω_1	127,00	117,20	117,00	123,05	122,91
ω_2	119,10	126,60	128,20	122,34	122,36
ω_3	114,10	116,20	114,70	114,61	114,73
ε	111,00	109,80	111,00	109,30	109,63

Tabla 6.4.4. Valor de los parámetros estructurales para la molécula de ácido picolínico (en angstrom y grados).

Coordenada	Exp.	B3LYP 6-311G**	B3LYP 6-311++G**	MP2 6-31G**
R ₁	1,344	1,339	1,339	1,347
R ₂	1,382	1,392	1,393	1,395
R ₃	1,391	1,390	1,391	1,392
R ₄	1,366	1,393	1,393	1,396
R ₅	1,386	1,394	1,394	1,395
R ₆	1,343	1,334	1,334	1,343
r ₃	0,950	1,082	1,082	1,081
r ₄	1,090	1,084	1,084	1,082
r ₅	1,020	1,083	1,083	1,081
r ₆	1,040	1,085	1,085	1,083
C	1,513	1,511	1,511	1,504
S	1,285	1,339	1,340	1,346
D	1,214	1,203	1,204	1,218
H	0,980	0,978	0,978	0,979
α ₁	119,90	118,14	118,21	117,45
α ₂	120,60	123,53	123,48	123,93
α ₃	119,60	117,97	117,95	117,94
α ₄	119,20	118,93	118,96	118,87
α ₅	119,00	118,80	118,79	118,99
α ₆	121,70	122,64	122,61	122,82
φ' ₃	118,00	119,23	119,41	119,23
φ ₃	123,00	122,79	122,64	122,82
φ' ₄	118,00	120,52	120,50	120,61
φ ₄	123,00	120,54	120,54	120,52
φ' ₅	122,00	121,18	121,19	121,05
φ ₅	119,00	120,03	120,02	119,96
φ' ₆	123,00	120,92	120,94	121,00

Tabla 6.4.4. Continuación.

Coordenada	Exp.	B3LYP 6-311G**	B3LYP 6-311++G**	MP2 6-31G**
ϕ_6	116,00	116,44	116,46	116,18
θ'	119,50	115,76	115,72	115,50
θ	119,80	120,70	120,79	120,57
ω_1	127,00	123,40	123,11	123,34
ω_2	119,10	123,05	123,16	122,87
ω_3	114,10	113,52	113,73	113,78
ε	111,00	106,32	106,70	105,57

6.4.3. Coordenadas de simetría independientes.

Las coordenadas de simetría independientes vienen en la tabla 6.4.5. Estas coordenadas se han obtenido siguiendo el mismo procedimiento que el utilizado para el caso de la piridina y el anión picolinato. Para que resulte más fácil el estudio de los modos normales de vibración entre la sal y su ácido, se ha mantenido la misma descripción de las coordenadas de simetría independientes y la misma numeración hasta donde ha sido posible.

Esta misma numeración y la definición de las coordenadas también se ha mantenido para los restantes ácidos y sus sales correspondientes, para así facilitar el estudio comparativo entre ellos.

Tabla 6.4.5. Coordenadas de simetría independientes (S_i^0) y redundancias (\mathbb{R}_i).

Bloque	Coordenadas de simetría
A'	$S_1^0 = r_3$
	$S_2^0 = r_4$
	$S_3^0 = r_5$
	$S_4^0 = r_6$
	$S_5^0 = 0,151816R_1 + 0,699666R_2 - 0,006839R_3 + 0,217652R_4 + 0,663325R_5$
	$S_6^0 = 0,064446R_1 - 0,121753R_2 - 0,503258R_3 - 0,230015R_4 + 0,183958R_5 - 0,800629R_6$
	$S_7^0 = 0,172890R_1 - 0,283172R_2 + 0,629908R_3 - 0,539031R_4 + 0,442479R_5 - 0,082440R_6 + 0,000006\alpha_1$
	$S_8^0 = 0,260890R_1 + 0,114701R_2 + 0,268713R_3 + 0,183652R_4 - 0,238185R_5 - 0,272839R_6 + 0,583814\alpha_1 - 0,583810\alpha_2$
	$S_9^0 = 0,326110R_1 - 0,096936R_2 - 0,322032R_3 - 0,196846R_4 + 0,088880R_5 + 0,320387R_6 - 0,180167\alpha_1 - 0,449621\alpha_2 + 0,629791\alpha_3$
	$S_{10}^0 = 0,407678R_1 + 0,182539R_2 - 0,128222R_3 - 0,291391R_4 - 0,191555R_5 + 0,125356R_6 - 0,139764\alpha_1 - 0,0528356\alpha_2 - 0,454084\alpha_3 + 0,646686\alpha_4$
	$S_{11}^0 = 0,668806R_1 - 0,365241R_2 + 0,070629R_3 + 0,545350R_4 + 0,053967R_5 - 0,0792938R_6 - 0,179915\alpha_1 + 0,266300\alpha_2 - 0,0245909\alpha_3 - 0,061747\alpha_4$
	$S_{12}^0 = 0,089259R_1 + 0,274793R_2 + 0,195106R_3 - 0,087242R_4 - 0,279639R_5 - 0,196431R_6 - 0,4228571\alpha_1 - 0,0664509\alpha_2 + 0,037921\alpha_3 - 0,251075\alpha_4 + 0,708164\alpha_6$
	$S_{13}^0 = C$
	$S_{14}^0 = D$
	$S_{15}^0 = S$
	$S_{16}^0 = H$
	$S_{17}^0 = \beta_3$
	$S_{18}^0 = \beta_4$
	$S_{19}^0 = \beta_5$
	$S_{20}^0 = \beta_6$
	$S_{21}^0 = K$
	$S_{22}^0 = 0,0732208R_1 + 0,043617R_2 - 0,031590R_3 - 0,073188R_4 - 0,039076R_5 + 0,031166R_6 - 0,010316\alpha_1 - 0,005212\alpha_2 - 0,087242\alpha_3 - 0,179303\alpha_4 - 0,000001\alpha_5 - 0,098883\alpha_6 + 0,966546\omega_2$
	$S_{23}^0 = 0,068552R_1 + 0,040836R_2 - 0,029576R_3 - 0,068522R_4 - 0,036584R_5 + 0,029179R_6 - 0,009658\alpha_1 - 0,004880\alpha_2 - 0,081679\alpha_3 - 0,167870\alpha_4 - 0,000001\alpha_5 - 0,092578\alpha_6 - 0,063726\omega_2 + 0,968645\omega_3$
	$S_{24}^0 = 0,064444R_1 + 0,038388R_2 - 0,027804R_3 - 0,064415R_4 - 0,034392R_5 + 0,027430R_6 - 0,009079\alpha_1 - 0,004584\alpha_2 - 0,076784\alpha_3 - 0,157809\alpha_4 - 0,000001\alpha_5 - 0,080703\alpha_6 - 0,059906\omega_2 - 0,0509906\omega_3 + 0,970495\omega_1$
	$S_{25}^0 = \varepsilon$
	$\mathbb{R}_1 = 0,240792R_1 + 0,123030R_2 - 0,125410R_3 - 0,240875R_4 - 0,107137R_5 + 0,124088R_6 + 0,257074\alpha_1 + 0,241074\alpha_2 - 0,047517\alpha_3 - 0,333825\alpha_4 - 0,319692\alpha_5 - 0,018710\alpha_6 - 0,402411(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \equiv 0$
	$\mathbb{R}_2 = 0,255168R_1 + 0,321940R_2 + 0,069044R_3 - 0,253535R_4 - 0,314076R_5 - 0,071143R_6 + 0,216190\alpha_1 + 0,506881\alpha_2 + 0,377720\alpha_3 - 0,078166\alpha_4 - 0,383234\alpha_5 - 0,220639\alpha_6 - 0,059142(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \equiv 0$
	$\mathbb{R}_3 = -0,324003R_1 - 0,232179R_2 + 0,098505R_3 + 0,323515R_4 + 0,213917R_5 - 0,096483R_6 - 0,398324\alpha_1 - 0,483807\alpha_2 - 0,156936\alpha_3 + 0,281352\alpha_4 + 0,373659\alpha_5 + 0,023054\alpha_6 + 0,108025(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \equiv 0$
	$\mathbb{R}_4 = -0,319359R_1 - 0,242434R_2 + 0,082776R_3 + 0,318757R_4 + 0,22507R_5 - 0,080733R_6 - 0,399287\alpha_1 - 0,505357\alpha_2 - 0,195696\alpha_3 + 0,247122\alpha_4 + 0,360797\alpha_5 + 0,026302\alpha_6 + 0,097562(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \equiv 0$

Tabla 6.4.5. Continuación.

Bloque	Coordenadas de simetría
A''	$S_{26}^0 = 0,063676Y_3 - 0,586695Y_4 + 0,571134Y_5 - 0,570561Y_6$
	$S_{27}^0 = 0,741535Y_3 - 0,200882Y_4 + 0,283906Y_5 + 0,573512Y_6 + 0,015923T_1$
	$S_{28}^0 = 0,189538Y_3 - 0,368821Y_4 - 0,508264Y_5 - 0,108370Y_6 - 0,514191T_1 + 0,541828T_2$
	$S_{29}^0 = 0,444434Y_3 + 0,134306Y_4 - 0,292204Y_5 - 0,381001Y_6 - 0,0701053T_1 - 0,480883T_2 + 0,563678T_3$
	$S_{30}^0 = 0,323664Y_3 + 0,478294Y_4 + 0,140367Y_5 - 0,315189Y_6 - 0,189276T_1 + 0,101361T_2 - 0,446501T_3 + 0,549516T_4$
	$S_{31}^0 = 0,040048Y_3 + 0,349828Y_4 + 0,291054Y_5 - 0,063904Y_6 - 0,339451T_1 + 0,162224T_2 + 0,088934T_3 - 0,513658T_4 + 0,611493T_5$
	$S_{32}^0 = 0,106816Y_3 - 0,119092Y_4 - 0,217287Y_5 - 0,083124Y_6 + 0,391284T_1 + 0,032442T_2 - 0,148326T_3 + 0,056837T_4 + 0,433789T_5 - 0,743455T_6$
	$S_{33}^0 = 0,041842Y_3 - 0,049088Y_4 - 0,085561Y_5 - 0,030500Y_6 + 0,056211T_1 - 0,081069T_2 - 0,148434T_3 - 0,063851T_4 + 0,0835426T_5 + 0,141816T_6 - 0,96159\sigma_1$
	$S_{34}^0 = \sigma_2$
	$S_{35}^0 = \lambda_1$
	$S_{36}^0 = \lambda_2$
	$R_5 = -0,295011Y_3 - 0,197473Y_4 + 0,10479Y_5 + 0,275028Y_6 - 0,526923T_1 - 0,377961T_2 + 0,131894T_3 + 0,472014T_4 + 0,296235T_5 - 0,183327T_6 - 0,072743\sigma_1 \equiv 0$
	$R_6 = -0,000626Y_3 - 0,246307Y_4 - 0,222034Y_5 + 0,030945Y_6 - 0,233959T_1 - 0,591558T_2 - 0,568769T_3 - 0,144397T_4 + 0,238352T_5 + 0,193360T_6 + 0,214127\sigma_1 \equiv 0$
	$R_7 = -0,039643Y_3 + 0,242654Y_4 + 0,263131Y_5 + 0,009455Y_6 - 0,124714T_1 + 0,309411T_2 + 0,364688T_3 - 0,053352T_4 - 0,509648T_5 - 0,548869T_6 - 0,249178\sigma_1 \equiv 0$

a) La coordenada K, al igual que las coordenadas β , se definen de la manera $K = 1/\sqrt{2} (\theta - \theta')$

6.4.4. Análisis espectral y descripción de los modos normales.

Los valores que se obtuvieron para las frecuencias de los modos normales de vibración vienen recogidos en la tabla 6.4.6. Los frecuencias experimentales así como la descripción de cada modo normal con base en la PEDM quedan reflejados en la tabla 6.4.7. Como puede observarse, también en este caso, al igual que en el anión picolinato, existen modos normales para los cuales los cálculos HF y MP2 arrojan descripciones distintas. Esto es algo que se va a ir repitiendo en los restantes ácidos y sus sales correspondientes.

Tabla 6.4.6. Frecuencias calculadas para el ácido picolínico.

Modo	AM1 ^{a)}	PM3 ^{a)}	HF 6-311G**	HF 6-311++G**	MP2 6-31G**
A'					
1	3415,7	3850,5	4060,8	4055,4	3653,6
2	3203,9	3080,9	3388,1	3385,6	3303,2
3	3191,1	3070,5	3363,3	3362,6	3291,1
4	3183,5	3059,6	3343,1	3342,7	3273,4
5	3144,3	3032,9	3333,6	3333,6	3260,2
6	2070,4	1985,3	2036,7	2020,3	1854,5
7	1774,1	1769,3	1791,7	1787,1	1671,4
8	1747,4	1750,4	1770,6	1767,0	1643,2
9	1639,2	1578,4	1640,1	1636,5	1529,2
10	1580,3	1526,0	1598,9	1595,9	1503,5
11	1518,2	1433,5	1526,5	1518,4	1442,4
12	1439,8	1295,0	1424,7	1423,6	1427,1
13	1376,4	1244,8	1380,0	1373,0	1332,3
14	1314,8	1207,9	1304,1	1303,4	1297,6
15	1272,0	1159,7	1241,0	1237,0	1199,9
16	1193,1	1138,4	1196,7	1195,6	1161,1
17	1185,0	1110,9	1171,3	1172,1	1132,4
18	1091,9	1019,8	1135,6	1134,0	1076,3
19	979,0	957,3	1096,3	1095,0	1022,8
20	841,7	793,0	873,9	871,7	808,4
21	665,1	634,3	736,0	733,8	668,9
22	540,4	522,6	679,9	678,8	629,1
23	529,3	511,1	558,6	556,2	527,9
24	372,3	306,9	417,0	415,2	392,0
25	216,4	197,7	239,4	237,4	222,2

Tabla 6.4.6. Continuación.

Modo	AM1	PM3	HF 6-311G**	HF 6-311++G**	MP2 6-31G**
A''					
26	1171,4	1088,3	1139,4	1137,7	961,2
27	1010,3	1015,1	1107,8	1103,4	947,8
28	928,8	889,9	1028,6	1022,7	915,0
29	894,7	810,3	928,6	920,1	794,4
30	764,2	723,6	845,2	840,5	743,6
31	689,8	702,0	775,0	772,7	707,7
32	654,0	559,4	693,5	688,7	647,6
33	419,0	372,9	494,6	491,7	420,6
34	398,6	355,5	462,8	461,0	396,1
35	143,3	123,3	179,4	178,0	155,2
36	26,2	26,7	94,7	90,1	93,3

^{a)} Al obtenerse la estructura no planar, el grupo puntual de simetría sería C₁ y todos los modos son de simetría A.

Tabla 6.4.7. Modos normales fundamentales del ácido picolínico.^{a)}

Modo	Simetría	v	Descripción	Modo de la piridina
1		b)	vOH	
2		3090	vCH	
3		3058	vCH	
4		3050	vCH	
5		3030	vCH	
6		1718 / 1693 ^{b)}	VC=O + δCOO tijeras	
7		1595	v anillo	4
8		1573	v anillo	21
9		1484	v anillo + δCH -> HF v anillo + δCH + δC=O -> MP2	5 **
10		1439	δCH + δC=O -> HF v anillo + δCH -> MP2	** 22
11		1371	VC-O + δOH + δCOO tijeras -> HF v anillo + δCH -> MP2	
12	A'	1295	δCH + δC-O ->HF VC-O + δOH + δCOO tijeras -> MP2	
13		1252	VCC + vCC' + δC=O + δOH -> HF δCH -> MP2	** 23
14		1167	v anillo + δCH ->HF v anillo + VC-O + δCOO tijeras + δOH -> MP2	6 **
15		1159	v anillo + VC-O + δCOO tijeras -> HF δCH -> MP2	
16		1087	v anillo + δCH -> HF v anillo + δC-O + δCOO tijeras -> MP2	7 **
17		1046	v anillo + δCH	26
18		1037	v anillo + δCH	8
19		994	v anillo	9

Tabla 6.4.7. Continuación.

Modo	Simetría	v	Descripción	Modo de la piridina
20		821	vCC' + δCOO tijeras	
21		695	v anillo + δCOO tijeras -> HF v anillo + δC=O -> MP2	
22	A'	631	v anillo + δCOO tijeras	
23		545	δCC' + δC=O -> HF δCC' + δCOO cabeceo -> MP2	
24		390	v anillo + vCC' + δCOO tijeras	
25		268	v anillo + δCC' + δCOO cabeceo	
26		1009	γCH	14
27		965	γCH	11
28		909	γCH	15
29		837	T anillo +T COOH	
30		752	T anillo -> HF T C-O -> MP2	12 **
31	A''	704	T anillo + TCOOH	
32		679	TC-O -> HF T anillo + γOCO -> MP2	
33		443	T anillo + γCC'	
34		422	T anillo	18
35		167	T anillo + TCOOH	
36		[91] ^{c)}	TCC'	

^{a)} La nomenclatura utilizada para la descripción de los modos normales es similar a la ya utilizada. El nuevo símbolo es: TCOOH = deformación del grupo carboxílico en su conjunto.

^{b)} Ver texto.

^{c)} Los modos que aparecen entre paréntesis no se ven, y los valores tabulados son los que provienen de la curva final de escalamiento del picolinato HF/6-311++G**

El espectro infrarrojo en estado sólido del ácido picolínico (figura 6.4.1.a), puede encuadrarse dentro de los espectros tipo (i) de acuerdo con la clasificación de Hadži expuesta en el apartado 5.4.2. En él se puede observar la banda ancha alrededor de los 2800 - 2500 cm⁻¹ y que es debida al desplazamiento de la tensión O-H por la presencia de un enlace de hidrógeno (figura 6.4.5.a), de acuerdo con los trabajos previos sobre esta molécula^[1,5]. Esta estructura aparece también en el espectro infrarrojo en fase gas (figura 6.4.5.b), lo que nos indica que el enlace de hidrógeno está también presente en dicha fase, cuando la molécula está aislada.

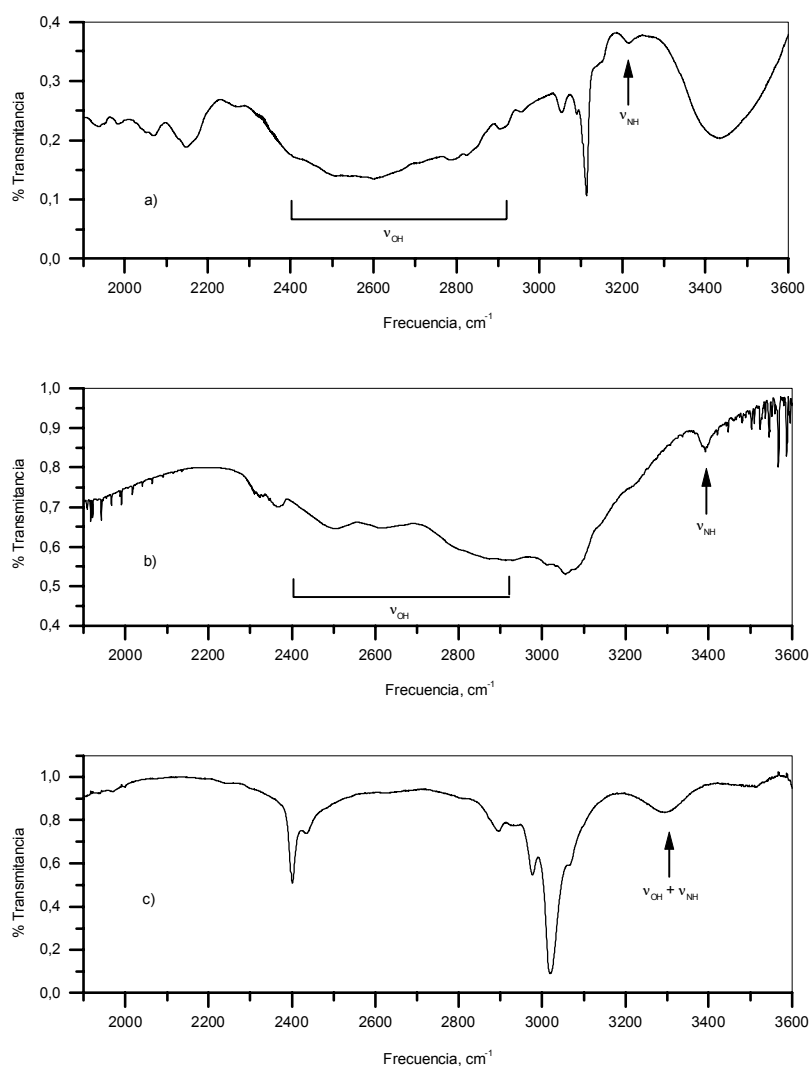


Figura 6.4.5. Zona del espectro IR del ácido picolínico comprendida entre $1900\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$: a) pastilla de KBr; b) fase vapor; c) disolución de CHCl_3 .

Que el enlace de hidrógeno esté presente en fase gas nos indica que este enlace debe ser un enlace intramolecular, lo cual está de acuerdo con los trabajos previos sobre la estructura de este compuesto^[1,5-7]. Además, se observa una banda tanto en el espectro en estado sólido como en fase gas, a 3121 y 3391 cm^{-1} respectivamente, que pueden ser asignadas al modo normal correspondiente a una tensión de enlace N-H, lo que indicaría que en el ácido picolínico se establece un equilibrio tautomérico como el indicado en la figura 6.4.6.

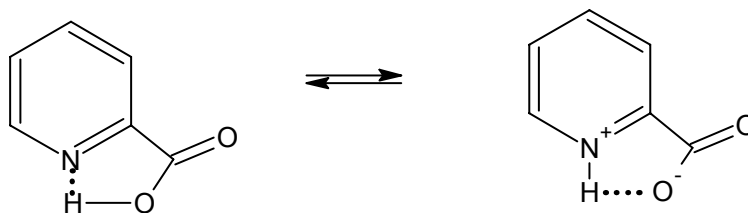


Figura 6.4.6. Equilibrio tautomérico en el ácido picolínico.

Si se acepta este equilibrio, además de las bandas de absorción correspondientes al enlace N-H presente en el zwitterion, deben aparecer bandas propias de la sal. Estas bandas se observaron ya en los trabajos previos y son las bandas que se reflejan en la figura 6.4.7.

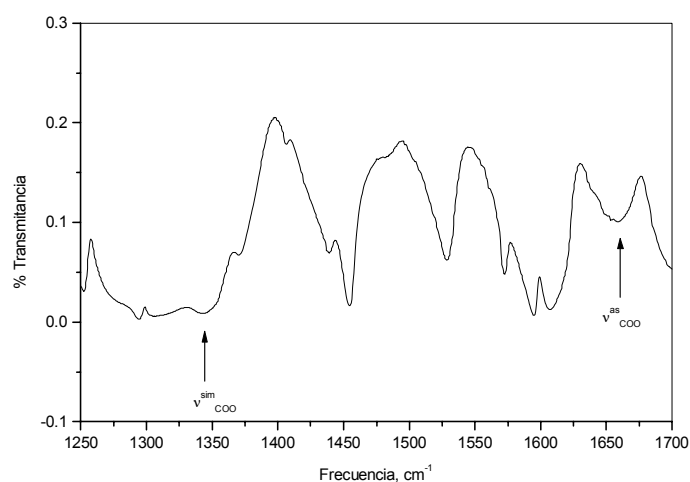


Figura 6.4.7. Bandas pertenecientes al picolinato sódico que se observan también en el espectro del ácido picolínico.

En disolución de cloroformo, al ser una molécula polar, cabe esperar que el enlace intramolecular se debilite. Los trabajos previos indicaban que aparecía una banda alrededor de 1780 cm^{-1} , correspondiente a la tensión del enlace $\text{C}=\text{O}$ en el ácido libre, junto con la banda correspondiente al ácido formando el enlace de hidrógeno. En nuestros espectros también se observan estas bandas. Si el enlace de hidrógeno está debilitado, es lógico pensar que tanto la banda de tensión de $\text{O}-\text{H}$ como la de tensión $\text{N}-\text{H}$ aparezcan menos desplazadas con respecto a su posición cuando no hay presente ningún enlace de hidrógeno. Estas bandas aparecen solapadas formando una banda ancha a 3296 cm^{-1} , como puede apreciarse en la figura 6.4.5c.

Se llevó a cabo un estudio de la superficie de energía potencial correspondiente al enlace de hidrógeno para constatar si la barrera energética que se debe superar entre una y otra estructura es suficientemente baja como para que las asignaciones sean fiables. Para ello se llevó a cabo un estudio de esta barrera a nivel HF/6-311++G**. No se llevó a cabo un estudio DFT por los problemas descritos anteriormente ni un cálculo MP2 debido a limitaciones computacionales, que no nos permitieron utilizar a este nivel de cálculo una base adecuada, aún sabiendo que el resultado obtenido en el nivel HF presenta una inexactitud apreciable debido a que en él no se tiene en cuenta la correlación electrónica, importante en el estudio de los enlaces de hidrógeno como vimos en el capítulo anterior. Para llevar a cabo este estudio se obtuvieron las estructuras optimizadas para la estructura del ácido, como punto de partida, y para la estructura del zwitterion, como punto final. Al darse el enlace intramolecular, éste ya no es lineal, con lo cual nuestro estudio dependerá de dos parámetros estructurales, que en nuestro caso serán la distancia O-H y el ángulo C-O-H de la estructura del ácido.

Los valores de estas dos coordenadas internas sobre las que se realizará el cálculo vienen recogidos en la tabla 6.4.8. Se obtiene la energía potencial para 298 puntos diferentes, variando la distancia O-H desde 0,8414 Å a 2.1234 Å, y el ángulo C-O-H desde 81,0033° a 121,0832°.

Tabla 6.4.8. Valores optimizados (angstrom y grados) para las coordenadas internas de las que dependerá el estudio de la superficie de energía potencial.

Coordenada interna	Ácido	Zwiterion
R(O-H)	0.9486	2.0160
R(N-H)	2.0774	1.0114
∠(C-O-H)	109.6318	92.4547
∠(N-H-O)	116.7093	110.3598

El resultado de este cálculo viene reflejado en las figuras 6.4.8, donde se ve la superficie de energía potencial tridimensional desde diferentes puntos de vista, y 6.4.9, donde queda recogido el diagrama de contorno para este sistema. Como puede observarse, aparecen dos mínimos, siendo el correspondiente a la estructura OH...N mucho más extenso que el correspondiente a la estructura O...HN. Las energías correspondientes a estos mínimos son -434,43 hartree y -434,39 hartree respectivamente.

Si seguimos la trayectoria de mínima energía para desplazarnos desde un mínimo al otro, debemos superar una barrera energética de 0,086 hartree (227,25 kJ·mol⁻¹). Esta trayectoria implica que primeramente se hace más pequeño el ángulo C-O-H y posteriormente la longitud O-H aumenta hasta obtener la estructura del zwitterion.

Similarmente a los enlaces de hidrógeno OH...O^[20], a temperaturas bajas en el estado sólido la transferencia del protón estaría dominada por el proceso de *efecto tunel* (*tunneling*) mecanocuántico entre los dos mínimos. A temperaturas elevadas esta transferencia sería gobernada por el salto térmico desde un mínimo a otro superando la barrera energética.

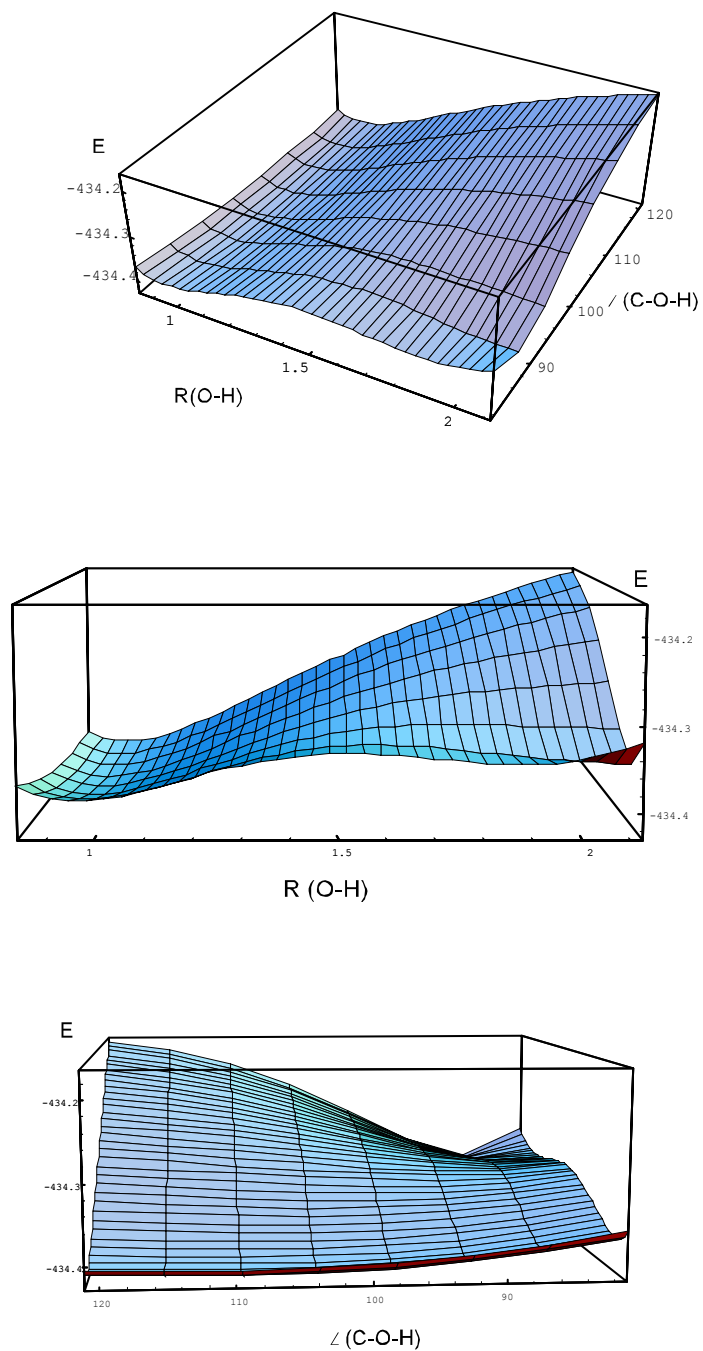


Figura 6.4.8. Superficie de energía potencial tridimensional desde tres puntos de vista diferentes.

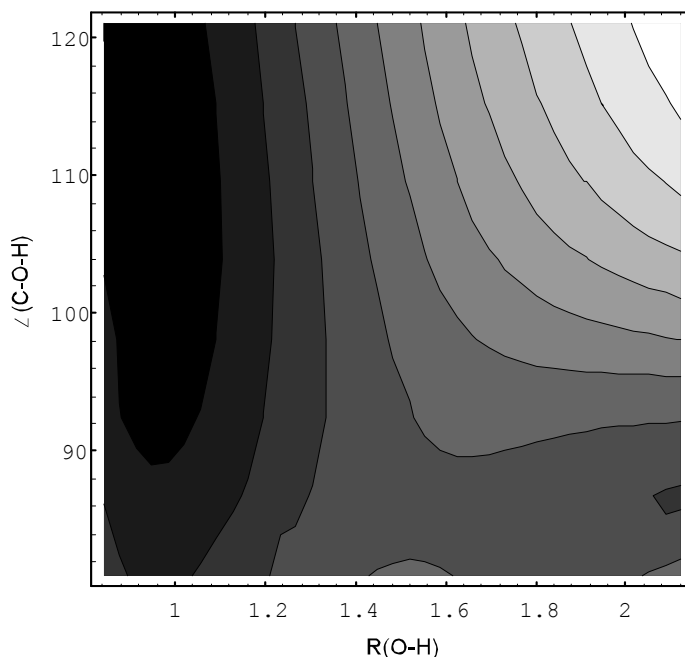


Figura 6.4.9. Mapa de contorno de la superficie de energía potencial del enlace de hidrógeno.

Como queda recogido en la tabla 6.4.7, la banda correspondiente a la tensión C=O aparece desplazada en el espectro Raman, donde aparece a 1693 cm^{-1} , con respecto al espectro IR, donde aparece a 1718 cm^{-1} , lo cual también queda recogido en los trabajos previos. Como puede observarse, de acuerdo con la PEDM este modo no es una tensión pura de C=O, sino que en él también hay contribución del movimiento de tijeras del grupo COO.

También puede apreciarse que no existe ningún modo normal cuya contribución sea exclusivamente la tensión C-O, sino que esta tensión aparece siempre acompañada de otros movimientos.

Cabe destacar que, al igual que en el caso del picolinato, existen modos normales para los cuales HF y MP2 nos arrojan una descripción diferente, y además existen otros modos, como por ejemplo el 15, el cual MP2 nos lo describe como un movimiento propio del anillo piridínico, en este caso δCH , y sin embargo no se ha podido relacionar con ningún modo normal de la piridina.

Por último, el modo 32 del picolinato se asignó a 174 cm^{-1} con base en la curva de escalamiento, ya que no podía ser observado. Este modo normal es el 35 del ácido, y se observa a 167 cm^{-1} en disolución de cloroformo, lo que es indicativo de lo adecuado del uso de este método para realizar asignaciones.

6.5. ESTUDIO VIBRACIONAL DEL NICOTINATO SÓDICO.

6.5.1. Frecuencias experimentales del nicotinato sódico.

Las frecuencias vibracionales experimentales están recogidas en la tabla 6.5.1., y los espectros vienen reflejados en la figura 6.5.1.

Tabla 6.5.1. Frecuencias observadas (en cm^{-1}) para el nicotinato sódico.

IR (sol.)		Raman (sol.)	
v	I	v	I
		3175	m
3119	mmd		
		3097	h
3087	m	3083	h
		3074	h
		3063	i
3054	m	3057	i
3042	m		
3016	mmd	3018	m
2971	md	2073	m
2944	md	2944	m
2928	mmd		
		2901	m
2855	md		
1655 - 1720	a	1696	d
1614	mmi, a	1623	d
		1600	h
1591	mmi	1591	i
1566	mmi	1570	m
1558	mmi		
1507	mmd		

Tabla 6.5.1. Continuación.

IR (sol.)		Raman (sol.)	
v	l	v	l
1474	d	1477	d
1465	mmd	1467	mmd
1457	mmd		
1423	mmi	1426	i
1408	mmi, a	1417,4	i
1390	mmi	1391	d
1326	i	1324	d
1305	i		
1243	d		
1228	mmd	1231	d
1200	i	1198	m
1153	m	1154	d
1137	mmd		
1119,3	m	1124	d
1092	i	1096	d
1031	mi	1036	mmi
		1021	d
		1005	md
995	d		
974	m	972	md, a
966	m		
949	m	951	md
		939	h
847	i	845	m
838	i	840	m
820	mmd		

Tabla 6.5.1. Continuación.

IR (sol.)		Raman (sol.)	
v	I	v	I
812	d	812	d
769	mi	772	mmd
756	mmi	762	md
712	mi		
704	mi	706	d
698	mi	700	d
642	m	643	md
630	m	629	d
622	m	622	d
528	m	534	md
423	m	428	d
		405	d
398	i	396	h
370	mmd		
		205	h
		184	h
		172	m
		137	i
		115	mi
		87	i
		71	m

Nomenclatura: v=frecuencia; I=intensidad relativa: mmi=muy muy intensa, mi= muy intensa, i=intensa, m=media, d=débil, md=muy débil, mmd=muy muy débil, h=hombro.

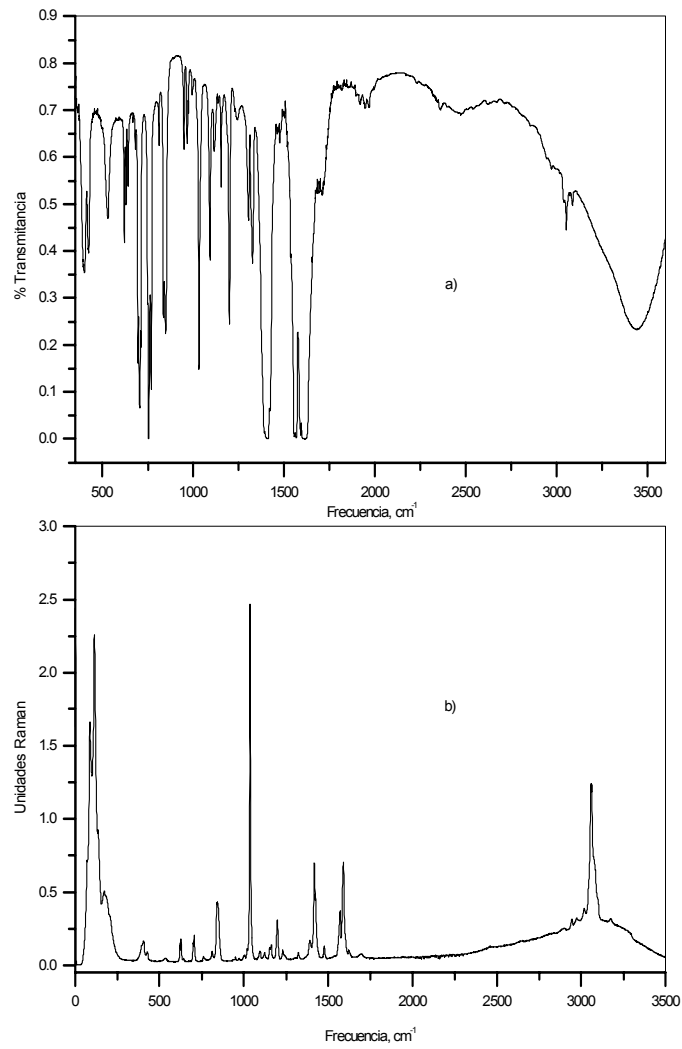


Figura 6.5.1. Espectros experimentales del nicotinato sódico: a) IR, pastilla de KBr; b) Raman, fase sólida.

6.5.2. Definición de las coordenadas internas y geometría.

La molécula de nicotinato pertenece al grupo puntual de simetría C_{2v} , y, al igual que el picolinato, posee 33 modos normales de vibración distribuidos de la forma $23A' + 10A''$. La numeración atómica y la elección de ejes cartesianos vienen reflejadas en la figura 6.5.2.

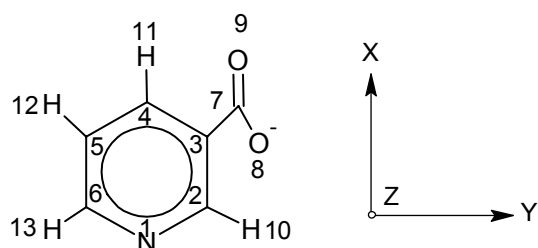


Figura 6.5.2. Geometría, numeración atómica y elección de ejes cartesianos para la molécula de nicotinato.

En este caso también se definen 45 coordenadas internas, divididas en 32 coordenadas internas para los modos del plano y 13 coordenadas internas para los modos fuera del plano. Por supuesto, el conjunto definido también es redundante. Las coordenadas internas vienen descritas en la figura 6.5.3.

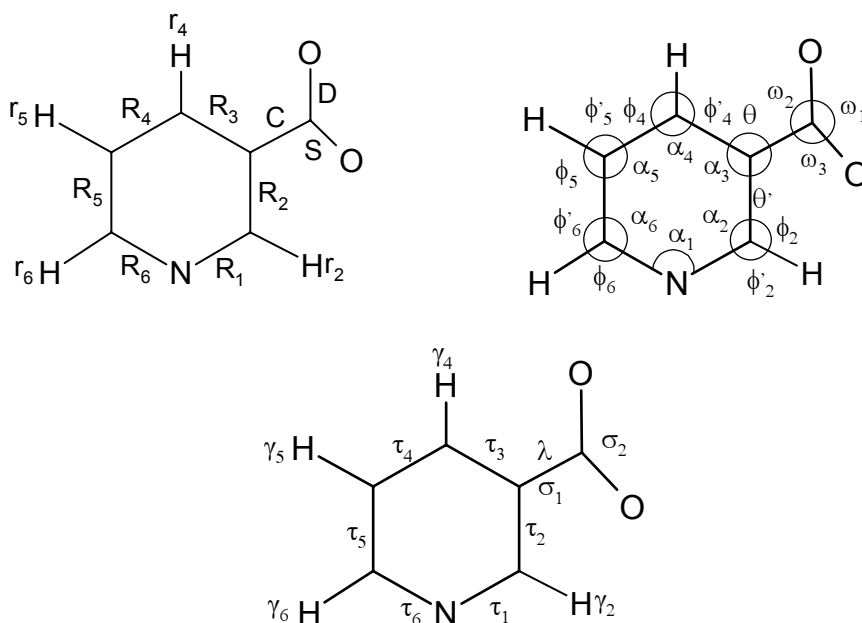


Figura 6.5.3. Coordenadas internas para la molécula de nicotinato.

En este caso sólo el cálculo a nivel PM3 arroja una estructura no planar, formando el grupo carboxilato un ángulo de 157°, y siendo la simetría C_1 . Los resultados de la optimización de la geometría vienen recogidos en las tablas 6.5.2 y 6.5.3.

Tabla 6.5.2. Valor de los parámetros estructurales para la molécula de nicotinato (en angstrom y grados).

Coordenada	AM1	PM3	HF 6-311G**	HF 6-311++G**
R ₁	1,347	1,354	1,325	1,325
R ₂	1,411	1,400	1,390	1,391
R ₃	1,397	1,393	1,383	1,384
R ₄	1,397	1,393	1,386	1,388
R ₅	1,404	1,392	1,382	1,382
R ₆	1,349	1,355	1,322	1,322
r ₂	1,107	1,097	1,074	1,074
r ₄	1,101	1,097	1,074	1,074
r ₅	1,096	1,093	1,077	1,076
r ₆	1,103	1,094	1,079	1,079
C	1,519	1,539	1,547	1,546
S	1,263	1,255	1,227	1,229
D	1,263	1,252	1,226	1,227
α_1	117,00	119,20	117,32	117,52
α_2	123,90	122,1	124,56	124,43
α_3	117,90	118,20	116,89	116,90
α_4	119,20	119,70	119,44	119,45
α_5	118,40	119,10	118,24	118,27
α_6	123,60	121,60	123,55	123,43
ϕ'_2	117,20	116,40	117,21	117,12
ϕ_2	118,90	119,20	118,22	118,45
ϕ'_4	118,90	119,20	118,20	118,49
ϕ_4	122,00	121,10	122,36	122,07

Tabla 6.5.2. Continuación.

Coordenada	AM1	PM3	HF 6-311G**	HF 6-311++G**
ϕ'_5	121,20	120,70	121,56	121,51
ϕ_5	120,40	120,30	120,20	120,22
ϕ'_6	120,70	122,70	120,30	120,32
ϕ_6	115,70	115,70	116,16	116,25
θ'	120,80	120,80	121,65	121,60
θ	121,40	121,00	121,46	121,50
ω_1	124,40	123,10	130,40	130,09
ω_2	117,80	118,30	114,99	115,15
ω_3	117,80	118,10	114,61	114,76

Tabla 6.5.3. Valor de los parámetros estructurales para la molécula de nicotinato (en angstrom y grados).

Coordenada	B3LYP 6-311G**	B3LYP 6-311++G**	MP2 6-31G**
R ₁	1,343	1,343	1,350
R ₂	1,398	1,400	1,400
R ₃	1,393	1,394	1,396
R ₄	1,393	1,394	1,394
R ₅	1,393	1,393	1,395
R ₆	1,339	1,339	1,347
r ₂	1,085	1,085	1,083
r ₄	1,085	1,085	1,083
r ₅	1,087	1,086	1,085
r ₆	1,090	1,089	1,087
C	1,556	1,553	1,550
S	1,251	1,253	1,261
D	1,250	1,252	1,260
α ₁	116,70	117,02	116,29
α ₂	124,79	124,58	124,84
α ₃	117,00	117,01	117,26
α ₄	119,45	119,46	119,23
α ₅	118,47	118,54	118,75
α ₆	123,59	123,39	123,63
φ' ₂	117,59	117,28	117,18
φ ₂	117,62	118,14	117,98
φ' ₄	117,28	117,85	117,64
φ ₄	123,27	122,69	123,13

Tabla 6.5.3. Continuación.

Coordenada	B3LYP 6-311G**	B3LYP 6-311++G**	MP2 6-31G**
ϕ'_5	121,53	121,42	121,42
ϕ_5	120,00	120,04	119,82
ϕ'_6	120,34	120,45	120,43
ϕ_6	116,07	116,16	115,94
θ'	121,76	121,68	121,60
θ	121,24	121,31	121,14
ω_1	130,38	129,89	130,90
ω_2	114,99	115,24	114,71
ω_3	114,64	114,87	114,39

6.5.3. Coordenadas de simetría independientes.

Las coordenadas de simetría independientes vienen recogidas en la tabla 6.5.4.

Tabla 6.5.4. Coordenadas de simetría no redundantes (S_i^0) y redundancias (\mathbb{R}_i).

Bloque	Coordenadas de simetría
	$S_1^0 = r_2$
	$S_2^0 = r_4$
	$S_3^0 = r_5$
	$S_4^0 = r_6$
	$S_5^0 = 0,170124R_1 + 0,210112R_2 + 0,533838R_3 - 0,32528R_4 + 0,732203R_5$
	$S_6^0 = 0,397237R_1 - 0,125070R_2 - 0,407382R_3 + 0,044052R_4 + 0,260179R_5 - 0,768743R_6$
	$S_7^0 = 0,673197R_1 - 0,413903R_2 + 0,401729R_3 + 0,400868R_4 - 0,152451R_5 + 0,173690R_6 + 0,000001\alpha_1$
	$S_8^0 = 0,051362R_1 + 0,442689R_2 + 0,154080R_3 + 0,231027R_4 - 0,148671R_5 - 0,164213R_6 + 0,581035\alpha_1 - 0,581037\alpha_2$
	$S_9^0 = 0,290010R_1 + 0,209741R_2 - 0,429406R_3 + 0,059133R_4 + 0,211774R_5 + 0,418354R_6 - 0,238564\alpha_1 - 0,315907\alpha_2 + 0,554471\alpha_3$
	$S_{10}^0 = 0,325036R_1 + 0,074893R_2 - 0,103873R_3 - 0,500247R_4 - 0,243513R_5 + 0,099737R_6 - 0,083585\alpha_1 - 0,190120\alpha_2 - 0,351958\alpha_3 + 0,625662\alpha_4$
	$S_{11}^0 = 0,229207R_1 + 0,479175R_2 + 0,026268R_3 + 0,024927R_4 - 0,198836R_5 - 0,039307R_6 - 0,290313\alpha_1 + 0,173893\alpha_2 - 0,203692\alpha_3 - 0,323792\alpha_4 + 0,643904\alpha_5$
	$S_{12}^0 = 0,000368R_1 + 0,087632R_2 + 0,197938R_3 - 0,104851R_4 - 0,216126R_5 - 0,339616\alpha_1 - 0,150724\alpha_2 + 0,131164\alpha_3 - 0,131576\alpha_4 - 0,285281\alpha_5 + 0,776034\alpha_6$
A'	$S_{13}^0 = C$
	$S_{14}^0 = D$
	$S_{15}^0 = S$
	$S_{16}^0 = \beta_2$
	$S_{17}^0 = \beta_4$
	$S_{18}^0 = \beta_5$
	$S_{19}^0 = \beta_6$
	$S_{20}^0 = K$
	$S_{21}^0 = 0,019383R_1 + 0,411256R_2 - 0,121747R_3 + 0,546017R_4 + 0,208814R_5 + 0,109586R_6 - 0,097906\alpha_1 + 0,317558\alpha_2 - 0,341858\alpha_3 + 0,311969\alpha_4 - 0,339114\alpha_5 + 0,149350\alpha_6 + 0,00001\omega_2$
	$S_{22}^0 = 0,707107\omega_2 - 0,707107\omega_3$
	$S_{23}^0 = 0,816497\omega_1 - 0,408248\omega_2 - 0,408248\omega_3$
	$\mathbb{R}_1 = 0,030590R_1 + 0,075740R_2 + 0,048083R_3 - 0,029049R_4 - 0,076803R_5 - 0,049655R_6 + 0,068391\alpha_1 + 0,163687\alpha_2 + 0,185170\alpha_3 + 0,100863\alpha_4 + 0,001088\alpha_5 - 0,010897\alpha_6 + 0,549471(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \equiv 0$
	$\mathbb{R}_2 = -0,281696R_1 - 0,314080R_2 - 0,031409R_3 + 0,277592R_4 + 0,301798R_5 + 0,0402307R_6 - 0,144878\alpha_1 - 0,395622\alpha_2 - 0,221144\alpha_3 + 0,247748\alpha_4 + 0,516336\alpha_5 + 0,304393\alpha_6 + 0,037460(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \equiv 0$

Tabla 6.5.4. Continuación.

Bloque	Coordenadas de simetría
A'	$\begin{aligned} \mathbb{R}_3 &= 0,088461R_1 - 0,209205R_2 - 0,320442R_3 - 0,095276R_4 + 0,230783R_5 + \\ &0,322208R_6 + 0,428527\alpha_1 + 0,003981\alpha_2 - 0,349744\alpha_3 - 0,250117\alpha_4 + \\ &0,187612\alpha_5 + 0,512958\alpha_6 + 0,065099(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \equiv 0 \\ \mathbb{R}_4 &= 0,012856R_1 - 0,112820R_2 - 0,135003R_3 - 0,016016R_4 + 0,120701R_5 + \\ &0,136474R_6 + 0,484664\alpha_1 + 0,288219\alpha_2 + 0,156778\alpha_3 + 0,237352\alpha_4 + \\ &0,440742\alpha_5 + 0,557311\alpha_6 + 0,102786(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \equiv 0 \end{aligned}$
A''	$\begin{aligned} S_{24}^0 &= 0,689861Y_2 + 0,482040Y_4 + 0,175099Y_5 + 0,510950Y_6 \\ S_{25}^0 &= 0,414662Y_2 - 0,349572Y_4 + 0,696668Y_5 - 0,468808Y_6 - 0,026986T_1 \\ S_{26}^0 &= 0,350055Y_2 - 0,184485Y_4 - 0,425412Y_5 - 0,152796Y_6 - 0,559304T_1 + \\ &0,571212T_2 \\ S_{27}^0 &= 0,217281Y_2 + 0,358959Y_4 - 0,306110Y_5 - 0,527110Y_6 - 0,056599T_1 - \\ &0,441617T_2 + 0,504142T_3 \\ S_{28}^0 &= 0,123251Y_2 - 0,516573Y_4 - 0,091729Y_5 + 0,352372Y_6 + 0,095885T_1 - \\ &0,122541T_2 + 0,530840T_3 - 0,528563T_4 \\ S_{29}^0 &= 0,241432Y_2 - 0,331128Y_4 - 0,250370Y_5 + 0,072222Y_6 + 0,280991T_1 - \\ &0,146912T_2 - 0,041940T_3 + 0,514424T_4 - 0,630265T_5 \\ S_{30}^0 &= 0,187897Y_2 - 0,104952Y_4 - 0,206153Y_5 - 0,084029Y_6 + 0,384495T_1 + \\ &0,0514239T_2 - 0,131073T_3 + 0,052334T_4 + 0,410251T_5 - 0,751940T_6 \\ S_{31}^0 &= 0,042673Y_2 + 0,051509Y_4 - 0,052645Y_5 - 0,0881683Y_6 + 0,161072T_1 + \\ &0,085406T_2 - 0,086320T_3 - 0,167305T_4 - 0,078813T_5 + 0,076366T_6 - 0,950924\sigma_1 \\ S_{32}^0 &= \sigma_2 \\ S_{33}^0 &= \lambda \end{aligned}$ $\begin{aligned} \mathbb{R}_5 &= -0,140065Y_2 + 0,237260Y_4 + 0,158109Y_5 - 0,088909Y_6 + 0,400639T_1 + \\ &0,648720T_2 + 0,507718T_3 + 0,080936T_4 - 0,191623T_5 - 0,039717T_6 + 0,084547\sigma_1 \\ &\equiv 0 \\ \mathbb{R}_6 &= 0,080927Y_2 + 0,178954Y_4 - 0,110350Y_5 - 0,240276Y_6 + 0,250719T_1 + \\ &0,107239T_2 - 0,358437T_3 - 0,636417T_4 - 0,455527T_5 - 0,042460T_6 + 0,272664\sigma_1 \equiv 0 \\ \mathbb{R}_7 &= 0,215415Y_2 - 0,230876Y_4 - 0,243939Y_5 + 0,010566Y_6 - 0,180295T_1 - \\ &0,561963T_2 - 0,578032T_3 - 0,157697T_4 + 0,262291T_5 + 0,254014T_6 + 0,007551\sigma_1 \\ &\equiv 0 \end{aligned}$

6.5.4. Análisis espectral y descripción de los modos normales.

Los resultados de los cálculos teóricos quedan recogidos en la tabla 6.5.5. No se reflejan los cálculos DFT por los problemas anteriormente mencionados.

Tabla 6.5.5. Frecuencias calculadas para el ion nicotinato.

Modo	AM1	PM3 ^{a)}	HF 6-311G**	HF 6-311++G**	MP2 6-31G**
A'					
1	3214,4	3084,6	3363,1	3364,0	3276,5
2	3181,2	3051,9	3362,0	3360,6	3264,9
3	3161,2	3044,1	3313,6	3318,9	3240,0
4	3136,3	3023,5	3275,0	3283,1	3203,0
5	2068,5	1898,6	1891,5	1850,0	1793,3
6	1769,6	1766,8	1774,0	1770,0	1645,6
7	1760,2	1745,9	1763,0	1756,9	1638,1
8	1634,2	1553,7	1619,2	1617,0	1516,1
9	1605,3	1530,6	1549,7	1548,0	1467,4
10	1537,1	1490,1	1502,2	1495,2	1406,2
11	1376,0	1288,5	1435,9	1438,4	1374,7
12	1339,8	1222,8	1305,0	1305,8	1339,6
13	1264,0	1159,5	1256,7	1256,8	1223,6
14	1210,7	1131,4	1222,1	1222,8	1169,2
15	1174,7	1083,7	1165,7	1168,7	1116,2
16	1158,4	1066,1	1130,5	1129,2	1062,2
17	1102,7	1029,4	1116,6	1114,2	1048,7
18	889,6	812,4	904,8	899,0	827,3
19	687,3	641,8	770,6	766,4	707,9
20	680,6	638,6	680,2	678,6	629,2
21	522,9	509,7	543,8	541,2	503,6
22	410,3	376,4	397,0	397,5	372,0
23	187,6	207,4	231,1	229,4	217,9

Tabla 6.5.5. Continuación.

Modo	AM1	PM3^{a)}	HF 6-311G**	HF 6-311++G**	MP2 6-31G**
A''					
24	996,1	991,9	1129,0	1120,4	968,7
25	974,3	941,4	1102,9	1089,0	935,8
26	945,7	907,5	1066,2	1058,1	903,8
27	851,0	799,3	940,6	925,5	807,4
28	750,6	723,8	848,3	843,0	727,3
29	656,6	617,5	783,2	770,5	650,8
30	434,5	390,9	483,8	473,5	410,0
31	389,3	364,1	464,1	456,1	399,9
32	155,8	144,4	183,5	179,5	163,5
33	41,1	21,3	77,4	67,9	58,2

^{a)} Al obtenerse la estructura no planar, C₁, todos los modos son de simetría A.

Una vez que tenemos los resultados de los cálculos, se procede a un escalamiento en frecuencias similar al caso del picolinato, y se elige también el cálculo HF/6-311++G**. Se distingue entre vibraciones del anillo piridínico y modos normales mixtos, por un lado, y vibraciones propias del grupo, por otro, con lo cual volvemos a obtener dos curvas de escalamiento distintas para cada caso.

La asignación de los modos normales de anión nicotinato, así como su descripción con base en la PEDM, viene recogida en la tabla 6.5.6.

Tabla 6.5.6. Modos normales fundamentales del anión nicotinato^{a)}.

Modo	Simetría	v	Descripción	Modo de la piridina
1		3087	vCH	
2		3063	vCH	
3		3054	vCH	
4		3016	vCH	
5		1624	vCOO as	
6		1591	v anillo	4
7		1570	v anillo	21
8		1474	v anillo + δCH	5
9		1423	δCH	22
10		1326	vCOO sim -> HF v anillo -> MP2	
11	A'	1305	δCH->HF vCOO sim ->MP2	23 **
12		1228	δCH	24
13		1200	v anillo + δCH	6
14		1153	v anillo + δCH + vCC'	
15		1092	v anillo + δCH	7
16		1031	v anillo	26
17		1021	v anillo	8
18		838	v anillo + vCC' + δCOO tijeras	
19		704	v anillo + δCOO tijeras	
20		630	v anillo	27
21		528	δCOO cabeceo + δCC'	
22		398	v anillo + vCC'	
23		205	δCOO cabeceo + δCC'	

Tabla 6.5.6. Continuación.

Modo	Simetría	v	Descripción	Modo de la piridina
24		1005	γ CH	14
25		995	γ CH	11
26		974	γ CH	15
27		847	γ CH + γ CC'	
28	A''	756	γ CH + T COO	12
29		712	T anillo	17
30		[443] ^{b)}	T anillo + γ OCO	
31		423	T anillo	18
32		[179]	T anillo + γ OCO	
33		[66]	TCC'	

^{a)} La nomenclatura utilizada para la descripción de los modos normales es similar a la utilizada para la piridina. Los nuevos símbolos son: as = asimétrico; sim = simétrico; C' = carbono del grupo COO; TCOO = deformación del grupo carboxilato en su conjunto.

^{b)} Los modos que aparecen entre paréntesis no se ven, y los valores son los que provienen de la curva final de escalamiento.

Lo dicho anteriormente para el caso del picolinato es válido en el caso del nicotinato. Sin embargo, como puede comprobarse, si comparamos con la asignación propuesta para el picolinato, hay modos normales que no coinciden. Así, por ejemplo, el modo normal 12 a 1228 cm^{-1} puede correlacionarse con el modo 24 de la piridina, y este modo no aparecía en el picolinato. Además, puede comprobarse como HF y MP2 dan para dos modos distintos la tensión simétrica del grupo COO (modos 10 y 11), lo que no ocurría en el picolinato.

Por otro lado, se ha asignado el modo normal 23 a 205 cm^{-1} debido a que comparando con el picolinato, los modos de red aparecía por debajo de 200 cm^{-1} , con lo cual este modo estaría en el límite.

Los coeficientes de la curva de escalamiento para los modos del anillo y los del grupo carboxilato vienen recogidos en la tabla 6.5.7.

Tabla 6.5.7. Coeficientes de la curva de escalamiento.

$V_{\text{escal}} = b_0 + b_1 \cdot V_{\text{calc}} + b_2 \cdot V_{\text{calc}}^2$					
	Modos	b0	b1	b2	r ²
HF 6-311G**	anillo + mixtos	14,8378 4	0,8932 2	5,82145 · 10 ⁻⁶	0,9992 7
	grupo	-6,33551	1,0012 6	-7,42160 · 10 ⁻⁵	0,9998 1
HF 6-311++G**	anillo + mixtos	17,5600 9	0,8962 8	4,38958 · 10 ⁻⁶	0,9994 1
	grupo	-0,12804	0,9766 6	-5,51400 · 10 ⁻⁵	0,9997 1

Con esta asignación propuesta, las restantes bandas que aparecen en el espectro pueden describirse como bandas de combinación y sobretonos, y quedan recogidas en la tabla 6.5.8.

Tabla 6.5.8. Asignación de las bandas de combinación y sobretonos.

Banda	Asignación	Banda	Asignación
3175	$V_8 + V_{11} + V_{22}$	1137	$V_{20} + V_{30} + V_{33}$
3119	$V_3 + V_{33}$	1119	$V_{10} - V_{23}$
3097	$V_5 + V_8$	966	$V_{18} + 2 V_{33}$
3074	$V_9 + V_{17} + V_{20}$	949	$V_{21} + V_{31}$
3042	$V_7 + V_8$	939	$V_7 - V_{20}$
1696	$2 V_{27}$	820	$V_{28} + V_{33}$
1600	$V_{20} + V_{26}$	812	$V_7 - V_{28}$
1558	$V_{16} + V_{21}$	769	$V_{19} + V_{33}$
1507	$2 V_{28}$	698	$V_{20} + V_{33}$
1465	$V_{18} + V_{20}$	642	$V_{27} - V_{23}$
1457	$V_{19} + V_{28}$	622	$V_{30} + V_{32}$
1417	$V_{17} + V_{22}$	405	$2 V_{23}$
1390	$V_{10} + V_{33}$	370	$V_7 + V_{13}$

6.6. ESTUDIO VIBRACIONAL DEL ÁCIDO NICOTÍNICO.

6.6.1. Frecuencias experimentales del ácido nicotínico.

En las tablas 6.6.1 y 6.6.2 están recogidas las bandas observadas para el ácido nicotínico. Este ácido es muy insoluble en cloroformo, con lo cual, para una disolución sobresaturada, sólo se distinguen claramente cuatro bandas en el espectro IR y no se distingue ninguna en el espectro Raman. Por ello este último no se incluye en las tablas. Además, es menos volátil que el ácido picolínico, y, con los medios disponibles, sólo la región del espectro IR en fase gas comprendida entre 1040 y 630 cm^{-1} es lo suficientemente nítida como para incluirla. Los espectros vienen recogidos en la figura 6.6.1.

Tabla 6.6.1. Frecuencias IR y Raman observadas (en cm^{-1}) para el ácido nicotínico.

IR(sol.)		Raman (sol.)	
v	l	v	l
		3194	d
		3169	d
3104	mmd	3105	h
		3089	i
3072	m	3074	i
3042	d	3043	d
		2993	d
2962	mmd		
2924	d		
		2898	md
		2836	mmd
2825	m		
2717	mmd		
2630	h		
2604	h		
		2486	md
2449	i, a		
2173	mmd		
2131	mmd		

Tabla 6.6.1. Continuación.

IR(sol.)		Raman (sol.)	
v	l	v	l
1947	i		
1870	i, a		
1718	mi	1696	i
1640	m		
1621	d		
1597	i	1602	i
1586	h	1591	i
1534	d		
1496	d, a	1500	md
1457	h	1469	mmd
1418	i	1418	d
1380	m		
1323	mi	1322	m
1301	mi	1311	m
1246	h	1245	m
1186	i	1189	m
1137	m	1130	md
1126	m		
1115	i	1118	d
1089	i	1089	md
1040	mi	1046	mi
		1033	i
		1004	d
		977	d
954	m	956	d
832	m	838	d

Tabla 6.6.1. Continuación.

IR(sol.)		Raman (sol.)	
v	l	v	l
819	m		
749	i	753	d
		745	d
698	i	697	md
682	m		
675	mmd		
668	mmd		
642	i	644	m
624	md		
499	i	500	d
388	i	391	m
		261	d
		209	m
		137	i
		116	i
		91	d
		69	m

Tabla 6.6.2. Frecuencias (en cm^{-1}) IR en cloroformo y en fase gas.

IR (CHCl_3)		IR (gas)	
v	l	v	l
1766	d		
1580	d		
1573	d		
1358	d		
		1038	h
		1031	i
		948	i
		828	m
		809	m
		741	i
		687	i
		679	m
		668	m
		640	i

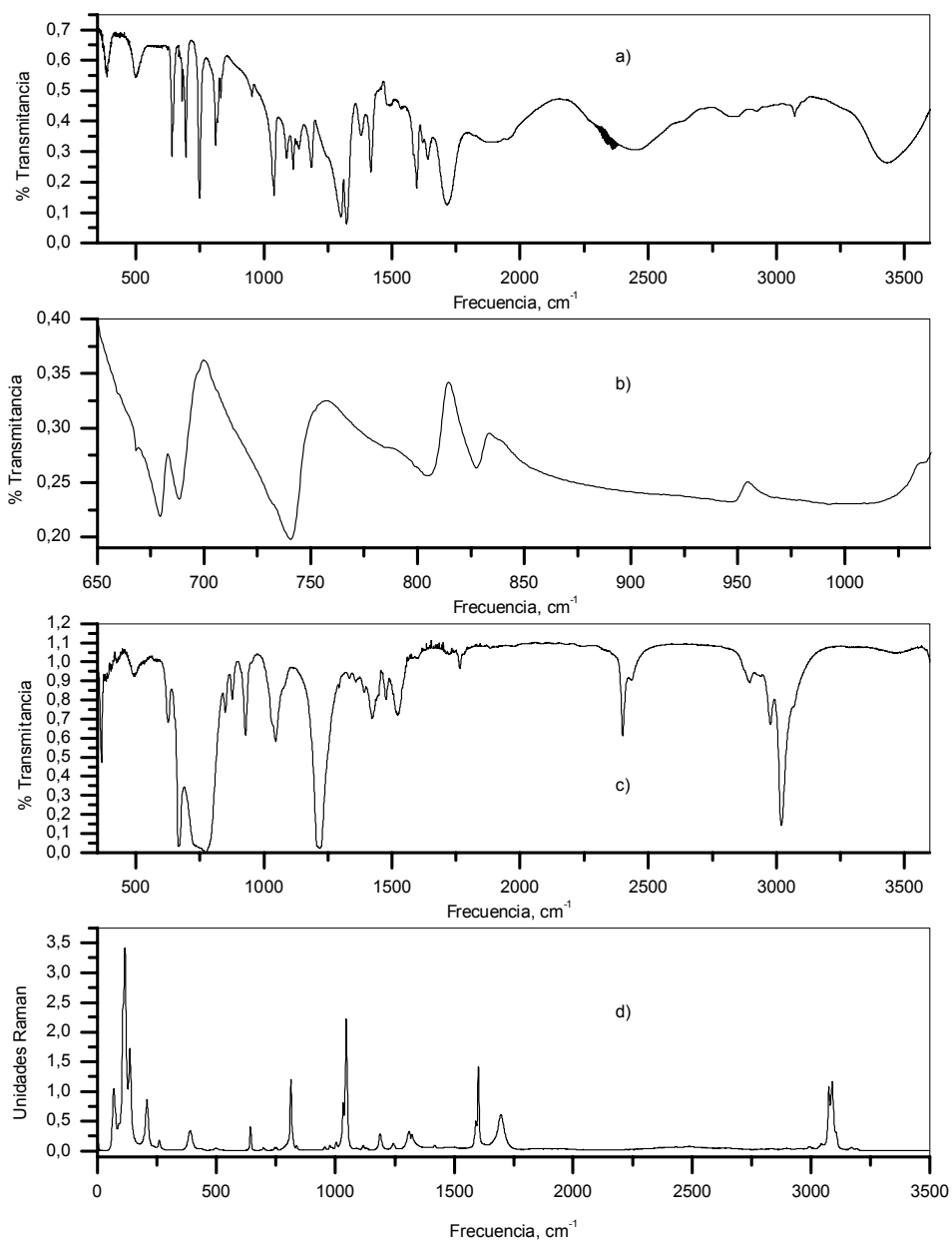


Figura 6.6.1. Espectros IR y Raman del ácido nicotínico: a) IR, pastilla de KBr; b) IR, fase gas; c) IR, disolución de CHCl₃; d) Raman sólido.

6.6.2. Definición de coordenadas internas y geometría.

La molécula de ácido nicotínico pertenece al grupo puntual de simetría C_s . Posee 36 modos normales de vibración clasificados en $25 A' + 11 A''$. La numeración elegida y la elección de ejes cartesianos vienen descritos en la figura 6.6.2.

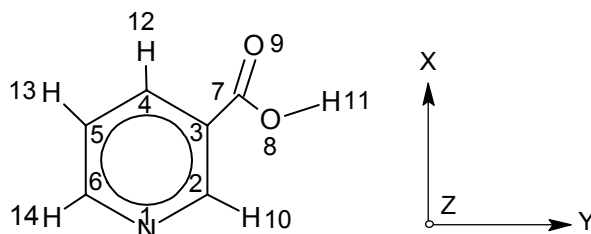


Figura 6.6.2. Geometría, numeración atómica y elección de ejes cartesianos para la molécula de ácido nicotínico.

Similarmente al ácido picolínico, se definen 48 coordenadas internas, que se dividen en 34 coordenadas para las vibraciones en el plano y 14 para las vibraciones fuera del plano, siguiendo la nomenclatura adoptada en los casos anteriores.

La definición de coordenadas internas viene recogida en la figura 6.6.3. Nuevamente el conjunto de coordenadas es redundante y además cada una constituye en sí misma una coordenada de simetría, debido a la baja simetría de la molécula.

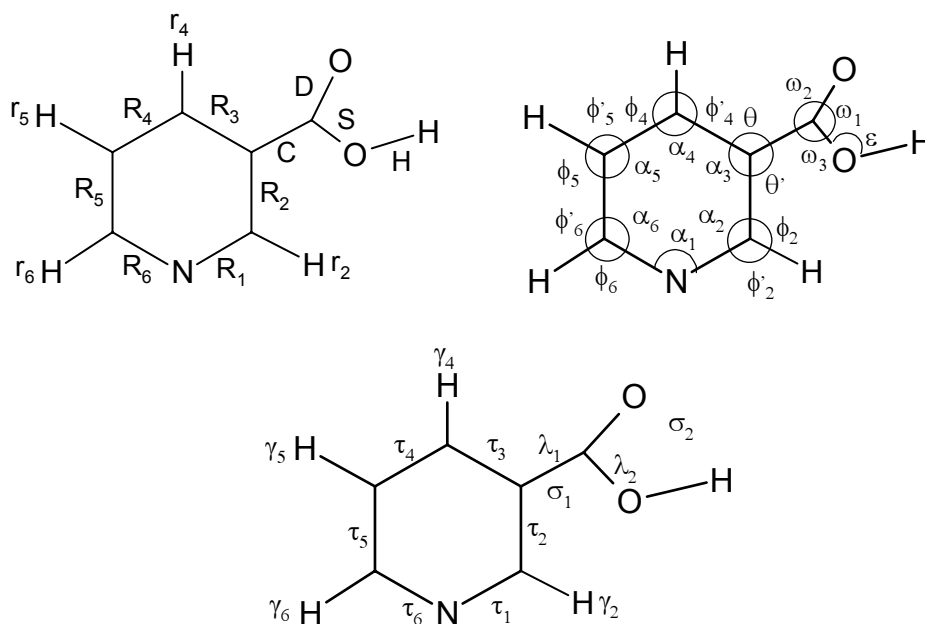


Figura 6.6.3. Coordenadas internas para la molécula de ácido nicotínico.

En el caso del ácido nicotínico, no se pudo llevar a cabo el estudio a nivel MP2/6-31G** debido a limitaciones computacionales. Además, ya no se realiza ningún cálculo con la base 6-311++G**, debido a que esta se recomienda en caso de aniones y en caso de existir un enlace de hidrógeno, y así como en el caso del ácido picolínico el enlace era intramolecular, en este caso es intermolecular, y el cálculo se realiza sobre la molécula aislada, donde el enlace de hidrógeno no está presente. Los estudios de Rayos X^[2,3] dan para esta molécula una estructura plana, con el grupo carboxílico en el mismo plano que el anillo piridínico, y una distancia de 2,66Å para el enlace de hidrógeno intermolecular. En este caso, tanto los cálculos *ab initio* como los semiempíricos arrojan la estructura planar. Los resultados de los cálculos están recogidos en la tabla 6.6.3.

Tabla 6.6.3. Valor de los parámetros estructurales para la molécula de ácido nicotínico (en angstrom y grados).

Coordenada	Exp.	AM1	PM3	HF 6-311G**	B3LYP 6-311G**
R ₁	1,336	1,345	1,351	1,319	1,334
R ₂	1,379	1,413	1,402	1,388	1,399
R ₃	1,388	1,403	1,399	1,388	1,396
R ₄	1,378	1,394	1,391	1,378	1,387
R ₅	1,385	1,408	1,395	1,386	1,395
R ₆	1,343	1,348	1,353	1,319	1,337
r ₂		1,107	1,098	1,074	1,084
r ₄		1,102	1,097	1,074	1,083
r ₅		1,098	1,095	1,074	1,083
r ₆		1,106	1,096	1,077	1,086
C	1,482	1,462	1,479	1,484	1,486
S	1,338	1,366	1,355	1,327	1,353
D	1,184	1,236	1,220	1,184	1,207
H		0,972	0,953	0,946	0,968
α ₁	117,50	117,50	120,00	117,81	117,38
α ₂	124,00	123,00	121,20	123,25	123,37
α ₃	117,80	118,70	119,00	118,37	118,44
α ₄	119,10	118,60	119,20	118,61	118,59
α ₅	119,20	118,50	119,20	118,07	118,41
α ₆	122,40	123,60	121,40	123,88	123,81
φ' ₂		116,60	115,60	116,56	116,61
φ ₂		120,40	123,20	120,18	120,02
φ' ₄		119,90	120,20	119,57	119,23
φ ₄		121,50	120,60	121,81	122,18
φ' ₅		121,00	120,50	121,47	121,25
φ ₅		120,50	120,30	120,46	120,34
φ' ₆		120,80	122,80	120,13	120,31

Tabla 6.6.3. Continuación.

Coordenada	Exp.	AM1	PM3	HF 6-311G**	B3LYP 6-311G**
ϕ_6		115,60	115,80	115,99	115,88
θ'	124,00	121,60	121,80	122,65	122,81
θ	118,20	119,70	119,20	118,98	118,75
ω_1	121,90	116,30	115,20	122,43	122,51
ω_2	124,00	128,50	128,30	124,22	124,64
ω_3	114,10	115,10	116,50	113,34	112,85
ε		109,10	109,30	108,25	106,42

6.6.3. Coordenadas de simetría independientes.

Las coordenadas de simetría independientes vienen recogidas en la tabla 6.6.4. estas coordenadas se han obtenido siguiendo el procedimiento utilizado a lo largo de todo el trabajo para el resto de compuestos.

Tabla 6.6.4. Coordenadas de simetría independientes (S_i^0) y redundancias (\mathbb{R}_i).

Bloque	Coordenadas de simetría
A'	$S_1^0 = r_2$
	$S_2^0 = r_4$
	$S_3^0 = r_5$
	$S_4^0 = r_6$
	$S_5^0 = 0,541289R_1 + 0,318086R_2 + 0,347866R_3 + 0,236329R_4 + 0,654954R_5$
	$S_6^0 = 0,410985R_1 - 0,430558R_2 - 0,296513R_3 - 0,049523R_4 + 0,044802R_5 - 0,743863R_6$
	$S_7^0 = 0,187739R_1 + 0,273998R_2 - 0,488781R_3 + 0,746197R_4 - 0,297874R_5 + 0,072347R_6 + 0,000001\alpha_1$
	$S_8^0 = 0,038738R_1 + 0,165509R_2 + 0,291493R_3 + 0,029753R_4 - 0,277954R_5 - 0,209310R_6 + 0,618135\alpha_1 - 0,618136\alpha_2$
	$S_9^0 = 0,328573R_1 - 0,171393R_2 - 0,233003R_3 - 0,206057R_4 + 0,009796R_5 + 0,387928R_6 - 0,169380\alpha_1 - 0,450238\alpha_2 + 0,619618\alpha_3$
	$S_{10}^0 = 0,306070R_1 + 0,274208R_2 - 0,184443R_3 - 0,369881R_4 - 0,154696R_5 + 0,099218R_6 - 0,115338\alpha_1 - 0,0916022\alpha_2 - 0,436596\alpha_3 + 0,643586\alpha_4$
	$S_{11}^0 = 0,033335R_1 - 0,522858R_2 + 0,177150R_3 + 0,288333R_4 + 0,028252R_5 + 0,232946R_6 + 0,189365\alpha_1 + 0,057289\alpha_2 - 0,052698\alpha_3 + 0,400617\alpha_4 - 0,594573\alpha_5$
	$S_{12}^0 = 0,080612R_1 - 0,219074R_2 - 0,083075R_3 + 0,016664R_4 + 0,077885R_5 + 0,208038R_6 + 0,311028\alpha_1 + 0,113581\alpha_2 - 0,092967\alpha_3 + 0,036260\alpha_4 + 0,408380\alpha_5 - 0,776281\alpha_6$
	$S_{13}^0 = C$
	$S_{14}^0 = D$
	$S_{15}^0 = S$
	$S_{16}^0 = H$
	$S_{17}^0 = \beta_2$
	$S_{18}^0 = \beta_4$
	$S_{19}^0 = \beta_5$
	$S_{20}^0 = \beta_6$
	$S_{21}^0 = K$
	$S_{22}^0 = 0,421686R_1 - 0,260339R_2 + 0,475322R_3 + 0,0839892R_4 - 0,504831R_5 + 0,158203R_6 - 0,236409\alpha_1 + 0,121935\alpha_2 - 0,156041\alpha_3 - 0,181730\alpha_4 + 0,300761\alpha_5 + 0,151483\alpha_6$
	$S_{23}^0 = 0,707107(\omega_2 - \omega_3)$
	$S_{24}^0 = 0,408248\omega_2 + 0,408248\omega_3 - 0,816497\omega_1$
	$S_{25}^0 = \varepsilon$
	$\mathbb{R}_1 = 0,081567R_1 - 0,147657R_2 - 0,241727R_3 - 0,083178R_4 + 0,162702R_5 + 0,242224R_6 + 0,545280\alpha_1 + 0,237679\alpha_2 - 0,035116\alpha_3 + 0,016576\alpha_4 + 0,335542\alpha_5 + 0,590211\alpha_6 + 0,039930(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \equiv 0$
	$\mathbb{R}_2 = 0,013918R_1 + 0,200670R_2 + 0,197137R_3 - 0,012300R_4 - 0,209227R_5 - 0,198825R_6 + 0,150100\alpha_1 + 0,458481\alpha_2 + 0,620138\alpha_3 + 0,450528\alpha_4 + 0,129825\alpha_5 - 0,008527\alpha_6 + 0,001594(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \equiv 0$

Tabla 6.6.4. Continuación.

Bloque	Coordenadas de simetría
A'	$\begin{aligned} \mathbb{R}_3 &= 0,220561R_1 + 0,309189R_2 + 0,094081R_3 - 0,218981R_4 - 0,303398R_5 - \\ &0,098299R_6 - 0,0562353\alpha_1 + 0,243912\alpha_2 + 0,159323\alpha_3 - 0,260573\alpha_4 - \\ &0,574722\alpha_5 - 0,456346\alpha_6 - 0,030239(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \equiv 0 \\ \mathbb{R}_4 &= -0,070541R_1 - 0,038251R_2 + 0,033907R_3 + 0,070544R_4 + 0,033412R_5 - \\ &0,033034R_6 - 0,096587\alpha_1 - 0,095704\alpha_2 - 0,012756\alpha_3 + 0,073637\alpha_4 + 0,073403\alpha_5 \\ &- 0,013264\alpha_6 + 0,564385(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \equiv 0 \end{aligned}$
A''	$\begin{aligned} S_{26}^0 &= 0,740539Y_2 + 0,430808Y_4 + 0,287908Y_5 + 0,427920Y_6 \\ S_{27}^0 &= 0,292588Y_2 - 0,419454Y_4 + 0,671546Y_5 - 0,535877Y_6 - 0,017700T_1 \\ S_{28}^0 &= 0,361961Y_2 - 0,191549Y_4 - 0,415036Y_5 - 0,154311Y_6 - 0,552149T_1 + \\ &0,575637T_2 \\ S_{29}^0 &= 0,221398Y_2 + 0,349021Y_4 - 0,303306Y_5 - 0,530452Y_6 - 0,059147T_1 - \\ &0,440691T_2 + 0,508023T_3 \\ S_{30}^0 &= 0,123777Y_2 - 0,514886Y_4 - 0,084756Y_5 + 0,361183Y_6 + 0,097179T_1 - \\ &0,120237T_2 + 0,533334T_3 - 0,523057T_4 \\ S_{31}^0 &= 0,241040Y_2 - 0,326829Y_4 - 0,242072Y_5 + 0,074770Y_6 + 0,281655T_1 - \\ &0,144650T_2 - 0,039649T_3 + 0,514770T_4 - 0,635673T_5 \\ S_{32}^0 &= 0,187790Y_2 - 0,104823Y_4 - 0,203121Y_5 - 0,082788Y_6 + 0,388299T_1 + \\ &0,144650T_2 - 0,039649T_3 + 0,053085T_4 + 0,404179T_5 - 0,754755T_6 \\ S_{33}^0 &= 0,038703Y_2 + 0,052293Y_4 - 0,049041Y_5 - 0,086628Y_6 + 0,162627T_1 + \\ &0,094743T_2 - 0,075108T_3 - 0,161356T_4 - 0,078237T_5 + 0,074344T_6 - 0,952838\sigma_1 \\ S_{34}^0 &= \sigma_2 \\ S_{35}^0 &= \lambda_1 \\ S_{36}^0 &= \lambda_2 \end{aligned}$ $\begin{aligned} \mathbb{R}_5 &= 0,094563Y_2 + 0,126422Y_4 - 0,115300Y_5 - 0,213347Y_6 + 0,651884T_1 + \\ &0,467568T_2 + 0,061825T_3 - 0,154036T_4 + 0,043517T_5 + 0,429243T_6 + 0,242898\sigma_1 \\ &\equiv 0 \\ \mathbb{R}_6 &= -0,245693Y_2 + 0,152581Y_4 + 0,272969Y_5 + 0,087919Y_6 + 0,017500T_1 + \\ &0,442431T_2 + 0,642849T_3 + 0,365167T_4 - 0,102528T_5 - 0,265048T_6 - 0,103425\sigma_1 \equiv 0 \\ \mathbb{R}_7 &= -0,051893Y_2 - 0,128247Y_4 + 0,076653Y_5 + 0,167344Y_6 + 0,023197T_1 + \\ &0,112333T_2 + 0,431365T_3 + 0,635425T_4 + 0,509133T_5 + 0,229473T_6 - 0,179188\sigma_1 \\ &\equiv 0 \end{aligned}$

6.6.4. Análisis espectral y descripción de los modos normales.

Los valores que se obtuvieron para las frecuencias de los modos normales de vibración quedan recogidos en la tabla 6.6.5. En este caso, no se pudo llevar a cabo el cálculo MP2/6-31G** debido a insuficiencias computacionales, y, sin embargo, no se tiene ningún problema a nivel B3LYP como en los casos anteriores, con lo cual se puede obtener la descripción de los modos a este nivel de cálculo. Las frecuencias experimentales así como la descripción de los modos normales están reflejadas en la tabla 6.6.6.

Tabla 6.6.5. Frecuencias calculadas para el ácido nicotínico.

Modo	AM1	PM3	HF 6-311G**	B3LYP 6-311G**
A'				
1	3422,8	3851,9	4122,8	3767,1
2	3204,3	3075,9	3372,4	3202,6
3	3172,4	3045,9	3366,3	3187,3
4	3142,1	3031,7	3354,7	3182,6
5	3128,9	3022,3	3324,9	3150,8
6	2077,2	1970,3	1994,1	1805,0
7	1776,3	1769,8	1795,0	1633,5
8	1754,6	1754,2	1771,5	1611,4
9	1637,5	1584,0	1639,7	1510,1
10	1575,7	1513,0	1570,0	1450,7
11	1519,5	1447,9	1509,4	1382,3
12	1434,6	1287,2	1469,5	1358,1
13	1369,4	1233,4	1339,6	1291,5
14	1334,5	1210,3	1327,3	1226,8
15	1268,0	1178,6	1249,0	1207,6
16	1217,1	1141,6	1228,5	1132,2
17	1181,4	1104,3	1182,6	1120,4
18	1170,6	1072,6	1132,5	1057,7
19	1104,4	1040,6	1118,8	1041,4
20	904,5	817,2	854,8	792,1
21	684,2	635,6	719,9	661,8
22	656,3	549,0	674,5	628,6
23	508,9	469,9	533,8	494,8
24	412,1	361,5	413,9	386,6
25	193,8	211,7	229,0	211,1

Tabla 6.6.5. Continuación.

Modo	AM1	PM3	HF 6-311g**	B3LYP 6-311G**
A''				
26	1007,5	1010,7	1138,0	1021,6
27	988,6	954,3	1121,2	1000,6
28	959,8	920,8	1080,7	966,2
29	859,8	824,1	936,3	853,6
30	733,7	709,8	847,5	761,0
31	645,4	626,2	770,8	724,4
32	540,1	516,5	621,8	600,6
33	424,5	407,7	473,6	432,4
34	381,3	359,0	442,3	391,4
35	152,5	146,5	177,7	159,3
36	48,2	22,6	77,3	69,8

Tabla 6.6.6. Modos normales fundamentales del ácido nicotínico.

Modo	Simetría	v	Descripción	Modo de la piridina
1		a)	VOH	
2		3104	vCH	
3		3089	vCH	
4		3072	vCH	
5		3042	vCH	
6		1718/ 1696 ^{a)}	vC=O	
7		1597	v anillo + δ CH	4
8		1586	v anillo + δ CH	21
9		1496	v anillo + δ CH	5
10		1418	v anillo + δ CH	22
11		1323	vC-O + δ OH + δ COO tijeras	
12		1301	δ CH	23
13	A'	1246	vCC' + δ C=O + δ OH -> HF v anillo -> B3LYP	** 24
14		1186	v anillo + δ CH ->HF v anillo + δ CH + δ OH -> B3LYP	6 **
15		1137	v anillo + δ CH -> HF v anillo + δ CH + δ OH +vCC' -> B3LYP	25 **
16		1115	v anillo + vC-O -> HF v anillo + δ CH -> B3LYP	** 25
17		1089	v anillo + δ CH -> HF v anillo + δ CH + δ OH +vC-O' - > B3LYP	7 **
18		1040	v anillo	26
19		1033	v anillo	8
20		812	v anillo + vCC'	
21		682	v anillo + δ COO tijeras	
22		642	v anillo	27

Tabla 6.6.6. Continuación.

Modo	Simetría	v	Descripción	Modo de la piridina
23		499	$\delta_{CC'}$ + δ_{COO} cabeceo	
24	A'	[388] ^{a)}	v anillo + $v_{CC'}$ + δ_{COO} tijeras	
25		209	$\delta_{CC'}$ + δ_{COO} cabeceo	
26		1004	γ_{CH}	14
27		990	γ_{CH}	11
28		977	γ_{CH}	15
29		832	γ_{CH} + TCOOH	
30		749	T anillo + TCOOH	
31	A''	696	T anillo + TCOOH	
32		624	TC-O	
33		[443] ^{b)}	T anillo + TCOOH	
34		[388] ^{a)}	T anillo + TCOOH	
35		[177] ^{b)}	T anillo + TCOOH	
36		[75] ^{b)}	TCC'	

^{a)} Ver texto.

^{b)} Estos modos no se ven, y los valores son los que provienen de la curva final de escalamiento del nicotinato.

La tensión O-H se encuentra desplazada debido a la presencia del enlace de hidrógeno entre moléculas. El desplazamiento es mayor que en el caso del ácido picolínico y su localización exacta es complicada, aunque debe estar entre 1700 y 1000 cm^{-1} , que es la región del espectro donde existe un ensanchamiento de las bandas. El mayor desplazamiento nos indica que el enlace de hidrógeno es más fuerte que en el caso del ácido picolínico. Posiblemente el ácido nicotínico presente un espectro que podría clasificarse intermedio entre los tipos (i) y (ii) de Hadži.

Como en el caso del ácido picolínico, la tensión C=O aparece desplazada en el espectro Raman con respecto al espectro IR, lo que queda reflejado en la tabla 6.6.6, sin embargo, en este caso sí es una tensión de C=O pura. Por otro lado, deberían aparecer dos bandas muy próximas alrededor de 400 cm^{-1} , el modo 24 de simetría A' y el modo 34 de simetría A'', de acuerdo con la curva de escalamiento. Por esta zona sólo se observa una banda tanto en el espectro IR como en Raman a 388 y 391 cm^{-1} respectivamente, y por ello estos dos modos se asignan a la misma banda.

El estudio de Hamann^[10] indica que los modos normales 18, 19 y 22 se convierten en ventanas de transmisión a 40 kbar de presión, y además no sufren desplazamiento cuando el ácido se deutera en el grupo carboxílico. Esto último es lo que se debería esperar para estos modos, ya que según nuestro estudio son los modos del anillo piridínico 26, 8 y 27 respectivamente.

Debido a la baja solubilidad en cloroformo, sólo es posible observar unas pocas bandas del ácido nicotínico en disolución. En este caso las moléculas están aisladas, y la banda que se observa a 1766 cm^{-1} correspondería a la tensión C=O del ácido libre, que debe aparecer un poco desplazada hacia frecuencias bajas debido a que debe existir interacción entre la molécula de cloroformo y el grupo COOH.

Por último, también en este caso para algunos modos normales HF y DFT dan una descripción distinta, sólo que ahora la diferencia es menor que en el caso de HF frente a MP2.

6.7. ESTUDIO VIBRACIONAL DEL ISONICOTINATO SÓDICO.

6.7.1. Frecuencias experimentales del isonicotinato sódico.

Las frecuencias vibracionales experimentales están recogidas en la tabla 6.7.1, y los espectros vienen reflejados en la figura 6.7.1.

Tabla 6.7.1. Frecuencias observadas (en cm^{-1}) para el isonicotinato sódico.

IR (sol.)		Raman (sol.)	
v	l	v	l
3432	i, a	3208	mmd
		3195	md
		3189	md
		3171	mmd
3143	i,a		
3111	mmd		
		3102	h
3077	m	3076	i
		3070	i
3052	m	3056	m
		3048	m

Tabla 6.7.1. Continuación.

IR (sol.)		Raman (sol.)	
v	l	v	l
3038	m		
		2897	d
		2893	d
		2821	d
2742	mmd		
2638	mmd	2632	md
2542	mmd		
2448	mmd	2445	d
2072	mmd		
1961	d		
1740	m, a		
1636	i		
		1605	h
1590	mmi	1600	i
1546	mmi	1553	m
1500	d	1500	m
		1439	i
1413	mmi	1416	m
		1403	m
1315	m	1322	d
1253	mmd		
1232	m	1236	m
1220	i	1222	m
1153	d	1151	i
1149	d		
1129	mmd	1130	mmd

Tabla 6.7.1. Continuación.

IR (sol.)		Raman (sol.)	
v	l	v	l
		1079	d
1068	m	1066	d
1061	m	1060	d
		1037	mmd
1006	m	1007	i
996	m	998	mmi
		987	h
886	mmd	887	mmd
881	mmd	882	mmd
872	mmd		
863	i	864	d
854	i	852	mi
850	i		
766	mi	764	mmd
713	mi	712	mmd
682	mi	682	d
664	mmd	664	i
659	m		
587	m, a		
528	m	534	mmd
431	m		
419	mmd		
397	m	400	m
392	m	393	h

Tabla 6.7.1. Continuación.

IR (sol.)		Raman (sol.)	
v	I	v	I
		238	mmd
		121	mmi
		85	mi
		77	mi
		54	h

Nomenclatura: v=frecuencia; I=intensidad relativa: mmi=muy muy intensa, mi= muy intensa, i=intensa, m=media, d=débil, md=muy débil, mmd=muy muy débil, h=hombro, a=ancha.

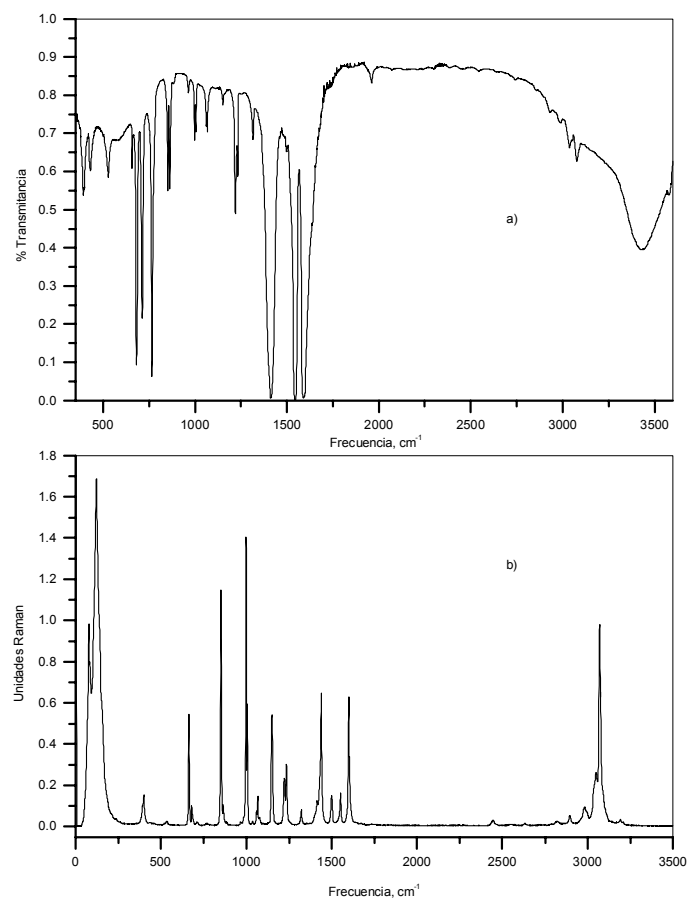


Figura 6.7.1. Espectros experimentales del isonicotinato sódico: a) IR, pastilla de KBr; b) Raman, fase sólida.

6.7.2. Definición de las coordenadas internas y geometría.

La molécula de isonicotinato pertenece al grupo puntual de simetría C_{2v} , y posee 33 modos normales de vibración distribuidos de la forma $12 A_1 + 11 B_2$ modos del plano y $4 A_2 + 6 B_1$ modos fuera del plano. La numeración atómica y la elección de ejes cartesianos vienen recogidas en la figura 6.7.2.

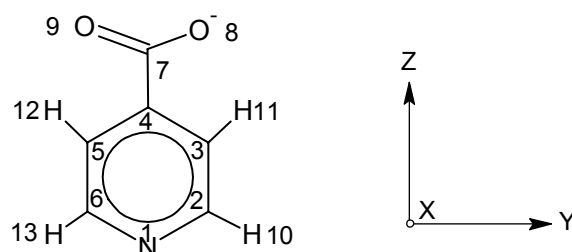


Figura 6.7.2. Geometría, numeración atómica y elección de ejes cartesianos para la molécula de isonicotinato.

Las coordenadas internas definidas se reflejan en la figura 6.7.3.

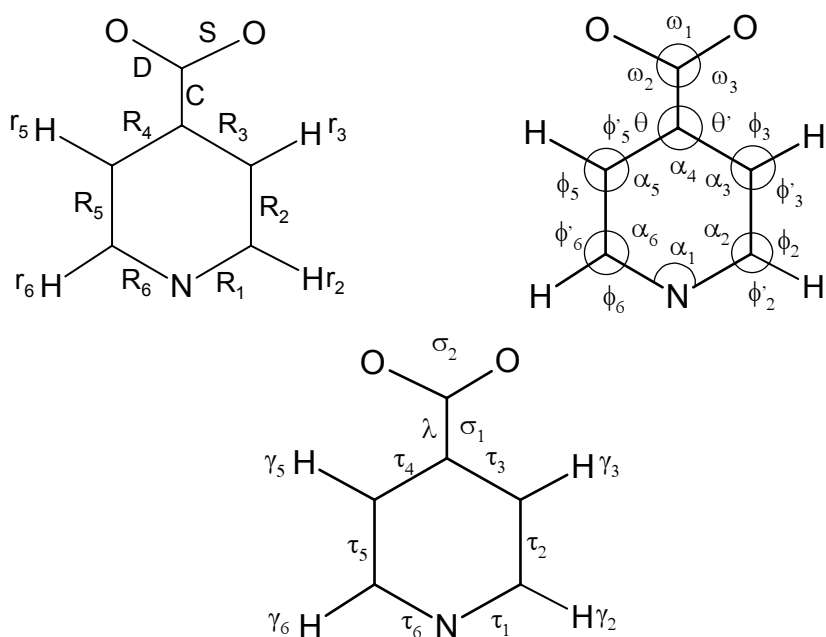


Figura 6.7.3. Coordenadas internas para la molécula de isonicotinato.

De los cálculos teóricos llevados a cabo, sólo el cálculo semiempírico PM3 nos reproduce una estructura no plana, de simetría C_2 , en la cual el grupo carboxilato forma un ángulo de 27° con el anillo plano. Los resultados de la optimización de la geometría vienen recogidos en las tablas 6.7.2 y 6.7.3.

Tabla 6.7.2. Valor de los parámetros estructurales para la molécula de isonicotinato (en angstrom y grados).

Coordenada	AM1	PM3	HF 6-311G**	HF 6-311++G**
R_1, R_6	1,349	1,355	1,323	1,323
R_2, R_5	1,404	1,393	1,323	1,384
R_3, R_4	1,400	1,396	1,387	1,388
r_2, r_6	1,103	1,094	1,079	1,079
r_3, r_5	1,099	1,096	1,073	1,073
C	1,522	1,540	1,554	1,552
S, D	1,263	1,253	1,225	1,226
α_1	116,70	118,70	116,52	116,68
α_2, α_6	123,70	121,90	124,09	123,99
α_3, α_5	118,90	119,60	119,25	119,24
α_4	118,00	118,20	116,81	116,85
ϕ'_2, ϕ_6	115,50	115,40	115,81	115,94
ϕ_2, ϕ'_6	120,70	122,70	120,11	120,07
ϕ'_3, ϕ_5	121,90	121,00	121,67	121,40
ϕ_3, ϕ'_5	119,20	119,40	119,07	119,36
θ, θ'	121,00	120,90	121,59	121,58
ω_1	124,40	123,70	130,75	130,45
ω_2, ω_3	117,80	118,20	114,62	114,77

Tabla 6.7.3. Valor de los parámetros estructurales para la molécula de isonicotinato (en angstrom y grados).

Coordenada	B3LYP 6-311G**	B3LYP 6-311++G**	MP2 6-31G**
R ₁ , R ₆	1,341	1,341	1,350
R ₂ , R ₅	1,392	1,392	1,393
R ₃ , R ₄	1,396	1,397	1,398
r ₂ , r ₆	1,090	1,089	1,087
r ₃ , r ₅	1,084	1,084	1,082
C	1,559	1,556	1,547
S, D	1,250	1,252	1,262
α ₁	115,98	116,18	115,45
α ₂ , α ₆	124,12	124,00	124,29
α ₃ , α ₅	119,52	119,54	119,59
α ₄	116,75	116,74	116,79
φ' ₂ , φ ₆	115,55	115,70	115,31
φ ₂ , φ' ₆	120,34	120,29	120,39
φ' ₃ , φ ₅	122,45	121,90	122,29
φ ₃ , φ' ₅	118,03	118,56	118,12
θ, θ'	121,63	121,63	121,61
ω ₁	130,58	130,09	130,94
ω ₂ , ω ₃	114,71	114,95	114,53

6.7.3. Coordenadas de simetría independientes.

Debido a la simetría que presenta esta molécula, C_{2v} , cada coordenada interna definida anteriormente no constituye por sí misma una coordenada adaptada en simetría como en los casos anteriores. Así, previamente a la obtención de las coordenadas de simetría independientes se debe definir un conjunto redundante de coordenadas adaptadas en simetría, y a partir de él obtener el conjunto de coordenadas de simetría independientes. El conjunto de las coordenadas de simetría redundantes o primitivas queda recogido en la tabla 6.7.4, y el conjunto de las coordenadas independientes en la 6.7.5.

Tabla 6.7.4. Coordenadas de simetría primitivas redundantes para el isonicotinato.

Bloque	Coordenadas de simetría
A ₁	$S_1 = 1/\sqrt{2} (R_1 + R_6)$
	$S_2 = 1/\sqrt{2} (R_2 + R_5)$
	$S_3 = 1/\sqrt{2} (R_3 + R_4)$
	$S_4 = 1/\sqrt{2} (r_2 + r_6)$
	$S_5 = 1/\sqrt{2} (r_3 + r_5)$
	$S_6 = C$
	$S_7 = 1/\sqrt{2} (S + D)$
	$S_8 = \alpha_1$
	$S_9 = 1/\sqrt{2} (\alpha_2 + \alpha_6)$
	$S_{10} = 1/\sqrt{2} (\alpha_3 + \alpha_5)$
	$S_{11} = \alpha_4$
	$S_{12} = 1/\sqrt{2} (\beta_2 - \beta_6)$
	$S_{13} = 1/\sqrt{2} (\beta_3 - \beta_5)$
	$S_{14} = \omega_1$
	$S_{15} = 1/\sqrt{2} (\omega_2 + \omega_3)$
B ₂	$S_{16} = 1/\sqrt{2} (R_1 - R_6)$
	$S_{17} = 1/\sqrt{2} (R_2 - R_5)$
	$S_{18} = 1/\sqrt{2} (R_3 - R_4)$
	$S_{19} = 1/\sqrt{2} (r_2 - r_6)$
	$S_{20} = 1/\sqrt{2} (r_3 - r_5)$
	$S_{21} = 1/\sqrt{2} (S - D)$
	$S_{22} = 1/\sqrt{2} (\alpha_2 - \alpha_6)$
	$S_{23} = 1/\sqrt{2} (\alpha_3 - \alpha_5)$
	$S_{24} = 1/\sqrt{2} (\beta_2 + \beta_6)$
	$S_{25} = 1/\sqrt{2} (\beta_3 + \beta_5)$
	$S_{26} = K$
	$S_{27} = 1/\sqrt{2} (\omega_2 - \omega_3)$

Tabla 6.7.4. Continuación.

Bloque	Coordenadas de simetría
A ₂	$S_{28} = 1/\sqrt{2} (Y_2 - Y_6)$ $S_{29} = 1/\sqrt{2} (Y_3 - Y_5)$ $S_{30} = 1/\sqrt{2} (T_1 + T_6)$ $S_{31} = 1/\sqrt{2} (T_2 + T_5)$ $S_{32} = 1/\sqrt{2} (T_3 + T_4)$ $S_{33} = \lambda$
B ₁	$S_{34} = 1/\sqrt{2} (Y_2 + Y_6)$ $S_{35} = 1/\sqrt{2} (Y_3 + Y_5)$ $S_{36} = 1/\sqrt{2} (T_1 - T_6)$ $S_{37} = 1/\sqrt{2} (T_2 - T_5)$ $S_{38} = 1/\sqrt{2} (T_3 - T_4)$ $S_{39} = \sigma_1$ $S_{40} = \sigma_2$

Tabla 6.7.5. Coordenadas de simetría no redundantes (S_i^0) y redundancias (\mathbb{R}_i).

Bloque	Coordenadas de simetría
e	$S_1^0 = S_4$ $S_2^0 = S_5$ $S_3^0 = 0,016710S_1 - 0,999509S_2 - 0,026492S_3$ $S_4^0 = 0,676593S_1 - 0,007976S_2 + 0,727672S_3 + 0,091843S_8 - 0,064943S_9$ $S_5^0 = 0,546815S_1 + 0,022206S_2 - 0,492915S_3 - 0,325013S_8 - 0,288510S_9 + 0,518328S_{10}$ $S_6^0 = 0,268672S_1 + 0,010897S_2 - 0,241688S_3 - 0,047164S_8 + 0,022996S_9 - 0,530517S_{10} + 0,764907S_{11}$ $S_7^0 = 0,089814S_1 - 0,00025S_2 + 0,066102S_3 - 0,701556S_8 + 0,684251S_9 - 0,090917S_{10} - 0,137544S_{11}$ $S_8^0 = S_6$ $S_9^0 = S_7$ $S_{10}^0 = S_{12}$ $S_{11}^0 = S_{13}$ $S_{12}^0 = 0,816497S_{14} - 0,577355S_{15}$
A ₁	$\mathbb{R}_1 = 0,095984S_1 + 0,004159S_2 - 0,096384S_3 + 0,508055S_8 + 0,638011S_9 + 0,480602S_{10} + 0,281249S_{11} - 0,045544S_{14} - 0,064410S_{15} \equiv 0$ $\mathbb{R}_2 = 0,397059S_1 + 0,017206S_2 - 0,398714S_3 + 0,395260S_8 + 0,226031S_9 - 0,425127S_{10} - 0,542972S_{11} + 0,008245S_{14} + 0,011660S_{15} \equiv 0$ $\mathbb{R}_3 = -0,006252S_1 - 0,000271S_2 + 0,006278S_3 - 0,017511S_8 - 0,019522S_9 - 0,009268S_{10} - 0,002737S_{11} + 0,577102S_{14} + 0,816146S_{15} \equiv 0$
B ₂	$S_{13}^0 = S_{19}$ $S_{14}^0 = S_{20}$ $S_{15}^0 = 0,883415S_{16} - 0,468592S_{17}$ $S_{16}^0 = 0,197074S_{16} + 0,371535S_{17} - 0,907261S_{18}$ $S_{17}^0 = 0,286523S_{16} + 0,540169S_{17} + 0,283444S_{18} - 0,738770S_{22}$ $S_{18}^0 = 0,180844S_{16} + 0,340937S_{17} + 0,178901S_{18} + 0,388061S_{22} - 0,817595S_{23}$ $S_{19}^0 = S_{21}$ $S_{20}^0 = S_{24}$ $S_{21}^0 = S_{25}$ $S_{22}^0 = S_{26}$ $S_{23}^0 = S_{27}$
	$\mathbb{R}_4 = 0,256788S_{16} + 0,484111S_{17} + 0,254029S_{18} + 0,551024S_{22} + 0,575794S_{23} \equiv 0$

Tabla 6.7.5. Continuación.

Bloque	Coordenadas de simetría
e	$S_{24}^o = 0,740376S_{28} - 0,672147S_{29} + 0,007864S_{30}$ $S_{25}^o = 0,433692S_{28} + 0,471472S_{29} - 0,533660S_{30} + 0,552117S_{31}$ $S_{26}^o = 0,397253S_{28} + 0,438457S_{29} + 0,075162S_{30} - 0,613810S_{31} + 0,517237S_{32}$ $S_{27}^o = S_{33}$
A₂	$R_5 = 0,317992S_{28} + 0,358618S_{29} + 0,713445S_{30} + 0,133574S_{31} - 0,493384S_{32} \equiv 0$ $R_6 = 0,016988S_{28} + 0,012190S_{29} - 0,557523S_{30} - 0,562640S_{31} - 0,610055S_{32} \equiv 0$
B₁	$S_{28}^o = 0,719062S_{34} + 0,694946S_{35}$ $S_{29}^o = 0,549515S_{34} - 0,568584S_{35} + 0,612165S_{36}$ $S_{30}^o = 0,353294S_{34} - 0,365554S_{35} - 0,656668S_{36} + 0,557082S_{37}$ $S_{31}^o = 0,094676S_{34} - 0,097961S_{35} - 0,175974S_{36} - 0,331756S_{37} + 0,916740S_{38}$ $S_{32}^o = 0,068410S_{34} - 0,07078S_{35} - 0,127154S_{36} - 0,239717S_{37} - 0,125787S_{38} + 0,949134S_{39}$ $S_{33}^o = S_{40}$
	$R_7 = -0,206211S_{34} + 0,213367S_{35} + 0,383284S_{36} + 0,722588S_{37} + 0,379165S_{38} + 0,314873S_{39} \equiv 0$

6.7.4. Análisis espectral y descripción de los modos normales.

Los cálculos de frecuencias teóricas llevados a cabo son los mismos que para las sales anteriores, y vienen reflejados en las tablas 6.7.6 y 6.7.7. En este caso, a partir de los cálculos B3LYP se procede sin ningún problema a la factorización por bloques de la matriz de constantes de fuerza. Sin embargo, en el caso de B3LYP/6-311G**, la PEDM que se obtiene presenta valores que no son lógicos para la contribución en los modos normales de las constantes de simetría, y esto se traduce en valores para las constantes de fuerza calculadas carentes de sentido. Es por ello por lo que este nivel de cálculo no se incluye en la tabla de resultados.

Tabla 6.7.6. Frecuencias calculadas para el ion isonicotinato.

Modo	AM1	PM3^{a)}	HF 6-311G**	HF 6-311++G**
<i>A₁</i>				
1	3196,1	3067,7	3371,2	3369,8
2	3160,9	3043,7	3282,5	3290,7
3	1759,8	1763,1	1789,3	1783,9
4	1635,2	1576,6	1644,7	1643,3
5	1629,3	1530,1	1498,8	1492,7
6	1377,7	1293,8	1321,8	1322,3
7	1228,8	1114,5	1239,8	1238,5
8	1155,6	1056,6	1154,6	1155,4
9	1113,8	1033,7	1088,2	1086,4
10	891,5	802,4	903,4	897,5
11	679,9	614,8	739,4	736,5
12	409,7	370,8	387,5	388,2
<i>A₂</i>				
13	985,5	964,0	1120,7	1116,9
14	912,8	855,4	1005,2	997,7
15	370,2	349,1	455,5	451,8
16	36,7	22,9	69,6	59,1

Tabla 6.7.6. Continuación.

Modo	AM1	PM3 ^{a)}	HF 6-311G**	HF 6-311++G**
B ₁				
17	980,0	980,4	1098,7	1089,3
18	872,6	836,2	979,1	967,6
19	761,1	734,7	874,4	866,5
20	656,9	641,7	788,2	780,8
21	453,6	380,8	509,4	501,6
22	155,8	140,1	180,8	178,3
B ₂				
23	3192,8	3064,1	3370,3	3369,1
24	3157,9	3040,8	3278,2	3287,1
25	2070,7	1897,3	1898,7	1856,9
26	1770,0	1742,5	1740,5	1735,8
27	1501,9	1467,3	1543,4	1541,1
28	1333,0	1231,5	1434,5	1435,4
29	1281,0	1158,1	1223,6	1226,5
30	1144,1	1088,3	1154,7	1156,3
31	688,2	655,0	732,5	730,2
32	522,8	528,0	542,4	540,0
33	190,3	204,7	230,8	229,6

^{a)} Al no obtenerse la estructura plana, la simetría sería C₂, con lo cual la clasificación de los modos normales sería A (A₁ + B₂, en el plano) + B (A₂ + B₁, fuera del plano)

Tabla 6.7.7. Frecuencias calculadas para el ion isonicotinato.

Modo	B3LYP 6-311++G**	MP2 6-31G**
A ₁		
1	3187,1	3283,4
2	3113,5	3204,8
3	1618,5	1658,2
4	1501,4	1528,3
5	1329,7	1367,8
6	1225,2	1247,0
7	1137,8	1158,8
8	1073,5	1085,5
9	1006,2	1009,0
10	815,3	827,9
11	680,7	678,6
12	358,5	365,4
A ₂		
13	997,7	951,5
14	907,6	911,1
15	402,9	390,4
16	53,8	62,6

Tabla 6.7.7. Continuación.

Modo	B3LYP 6-311++G**	MP2 6-31G**
B ₁		
17	984,6	940,8
18	869,3	839,4
19	780,0	733,6
20	716,1	658,6
21	453,5	428,1
22	156,0	158,3
B ₂		
23	3186,5	3283,1
24	3110,1	3201,5
25	1680,1	1788,4
26	1584,1	1620,6
27	1427,6	1478,0
28	1326,1	1402,0
29	1280,1	1337,9
30	1075,6	1088,4
31	681,8	681,0
32	500,0	508,2
33	209,4	216,2

La asignación propuesta una vez realizado el escalamiento en frecuencias queda recogida en la tabla 6.7.8.

Tabla 6.7.8. Modos normales fundamentales del anión isonicotinato⁹⁾.

Modo	Simetría	v	Descripción	Modo de la piridina
1		3077	vCH	
2		3052	vCH	
3		1600	v anillo + δ CH	4
4		1500	v anillo + δ CH	5
5		1315	vCOO sim	
6		1220	v anillo + δ CH	6
7	A ₁	1153	v anillo + δ CH + vCC'	
8		1068	v anillo + δ CH	7
9		996	v anillo	9
10		854	vCC' + δ COO tijeras	
11		683	v anillo + δ COO tijeras	
12		397	v anillo + vCC'	
13		987	γ CH	11
14		[909]	γ CH	12
15	A ₂	[416]	T anillo	13
16		[70]	TCC'	

Tabla 6.7.8. Continuación.

Modo	Simetría	ν	Descripción	Modo de la piridina
17		1006	γ CH	14
18		863	γ CH + τ COO	
19		766	γ CH + τ COO	
20	B ₁	713	τ anillo -> MP2 τ anillo + τ COO -> Resto	17 **
21		431	τ anillo + τ COO	
22		[170]	τ anillo + τ COO	
23		3070	ν CH	
24		3038	ν CH	
25		1636	ν COO as	
26		1546	ν anillo	21
27		1416	ν anillo + δ CH	22
28	B ₂	[1307]	ν anillo + δ CH -> MP2 δ CH -> Resto	23
29		1129	ν anillo + δ CH	25
30		1061	ν anillo + δ CH	26
31		664	ν anillo	27
32		528	δ CC' + δ COO cabeceo	
33		238	δ CC' + δ COO cabeceo	

a) Los valores entre paréntesis provienen de la curva de escalamiento HF/6-311++G**.

Como puede comprobarse, en el caso del isonicotinato sólo el modo 20 viene descrito o como modo de anillo o como mixto dependiendo del nivel de cálculo, al contrario de lo que ocurría en los otros casos donde eran más los modos en los que esto ocurría.

Los coeficientes de las curvas de escalamiento para los niveles HF vienen recogidos en la tabla 6.7.9.

Tabla 6.7.9. Coeficientes de las curvas de escalamiento.

$v_{\text{escal}} = b_0 + b_1 \cdot v_{\text{calc}} + b_2 \cdot v_{\text{calc}}^2$					
Cálculo	Modos	b0	b1	b2	r ²
HF 6-311G**	anillo + mixtos	7,81523	0,89308	$7,16476 \cdot 10^{-6}$	0,99928
	grupo	6,89049	0,99844	$-7,63434 \cdot 10^{-5}$	0,99980
HF 6-311++G**	anillo + mixtos	9,96940	0,895001	$6,10588 \cdot 10^{-6}$	0,99944
	grupo	12,58508	0,98077	$-6,12440 \cdot 10^{-5}$	0,99952

La asignación de las bandas de combinación y los sobretonos viene recogida en la tabla 6.7.10.

Tabla 6.7.10. Asignación de las bandas de combinación y sobretonos.

Banda	Asignación	Banda	Asignación
3208	$V_{22} + V_{24}$	1740	$V_4 + V_{33}$
3195	$2 V_3$	1605	$2 V_{11} + V_{33}$
3171	$2 V_4 + V_{22}$	1403	$V_{13} + V_{15}$
3143	$V_7 + 2 V_9$	1253	$V_{11} + V_{12} + V_{22}$
3111	$V_{10} + 2 V_{29}$	1232	$V_9 + V_{33}$
3102	$V_3 + V_4$	1149	$2 V_{16} + V_{17}$
2998	$2 V_4$	1079	$V_{11} + V_{12}$
2989	$3 V_9$	1037	$V_3 + V_{10} - V_{27}$
2937	$V_5 + V_{16} + V_{26}$	965	$2 V_{12} + V_{22}$
2897	$2 V_9 + V_{14}$	886	$V_3 - V_{20}$
2893	$V_3 + V_{18} + V_{21}$	881	$V_{20} + V_{22}$
2821	$V_3 + V_6$	872	$V_{26} - V_{11}$
2742	$V_{27} + 2 V_{31}$	850	$V_{11} + V_{22}$
2638	$V_6 + V_{27}$	659	$V_{12} + V_{21} - V_{22}$
2542	$V_{14} + V_{25}$	587	$V_{17} - V_{15}$
2448	$V_8 + V_{10} + V_{32}$	419	$V_{27} - V_9$
2071	$V_6 + V_{10}$	392	$V_{30} - V_{31}$
1961	$2 V_{19} + V_{21}$		

6.8. ESTUDIO VIBRACIONAL DEL ÁCIDO ISONICOTÍNICO.

6.8.1. Frecuencias experimentales del ácido nicotínico.

En la tabla 6.8.1 están recogidas las bandas observadas, en los espectros IR en pastilla de KBr, Raman sólido e IR en disolución de cloroformo, para el ácido isonicotínico. Este ácido es muy insoluble en cloroformo, con lo cual sólo se distinguen unas pocas bandas en el espectro IR, no distinguiéndose ninguna en el Raman. Además, debido a su baja volatilidad, al realizar el espectro IR en fase gas condensaba en las ventanas de la célula de temperatura variable, con lo cual el espectro que se observa es una mezcla del espectro en fase gas y en estado sólido, y por ello no se recoge en la tabla. Los espectros vienen reflejados en la figura 6.8.1.

Tabla 6.8.1. Frecuencias observadas (en cm^{-1}) para el ácido isonicotínico^{a)}.

IR (sol.)		Raman (sol.)		IR (CHCl_3)	
v	l	v	l	v	l
		3229	d		
3120	h				
3104	d	3106	m		
3086	md	3086	mi		
3070	md	3074	i		
3055	d	3056	m		
3008	md				
		2990	d		
2955	md				
2925	d				
		2902	d		
2853	d				
		2822	md		
2806	md				
		2644	mm d		
		2474	d		
2412	i, a				
				2362	d'

Tabla 6.8.1. Continuación.

IR (sol.)		Raman (sol.)		IR (CHCl ₃)	
v	l	v	l	v	l
				2341	d
1963	m				
1869	m, a				
				1767	d
1717	mi	1693	m		
1653	md				
1616	i	1618	mi		
1570	m, a	1576	mi		
1497	↓	1502	d		
1412	mi	1414	d		
1368	md				
				1359	d
1326	mi	1323	↓		
1312	↓	1323	↓		
1292	mi			1294	md
1233	mi	1238	m		
1214	i	1213	i		
1134	↓	1143	m		
1097	mi, a				
1081	d	1082	d		
1058	↓	1056	d		
1026	mi	1028	mi		
		999	mm d		
941	i, a				
		893	d		

Tabla 6.8.1. Continuación.

IR (sol.)		Raman (sol.)		IR (CHCl ₃)	
v	l	v	l	v	l
		870	m		
857	mi				
823	↓	826	i		
798	i, a	770	d		
765	mi				
700	i	705	d		
674	i	675	h		
661	↓	665	i		
627	i, a				
494	mi				
		486	d		
		468	d		
458	m				
414	mi	411	m		
		396	m		
		238	d		
		202	i		
		128	mi		
		109	mmi		
		71	mi		

a) Las bandas indicadas con el símbolo ↓ aparecen como ventanas de transmisión en el espectro.

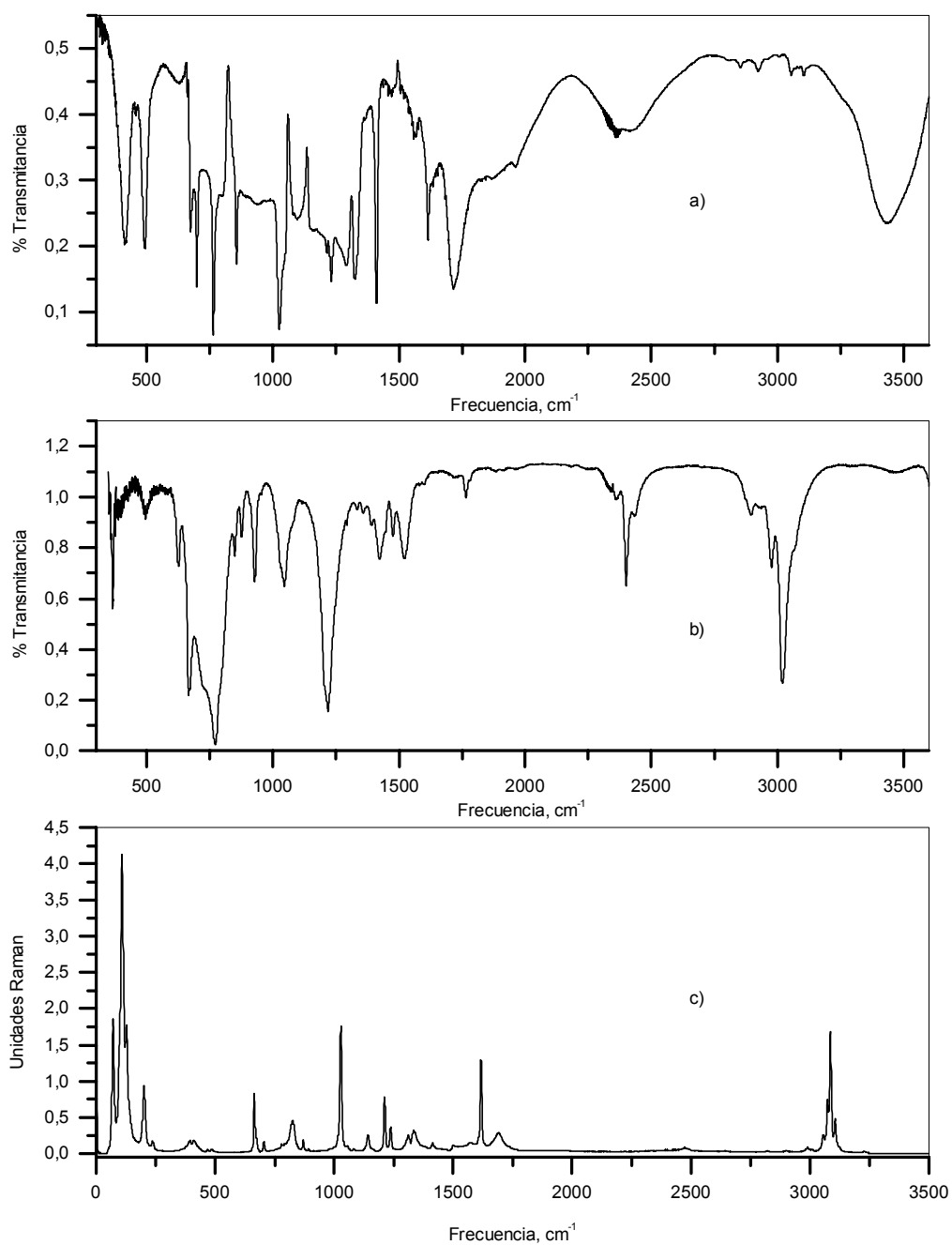


Figura 6.8.1. Espectros IR y Raman del ácido isonicotínico: a) IR, pastilla de KBr; b) IR, disolución de CHCl_3 ; c) Raman sólido.

6.8.2. Definición de coordenadas internas y geometría.

La molécula de ácido isonicotínico pertenece al grupo puntual de simetría C_s . Posee 36 modos normales de vibración clasificados en $25 A' + 11 A''$. La numeración elegida y la elección de ejes cartesianos vienen descritos en la figura 6.8.2.

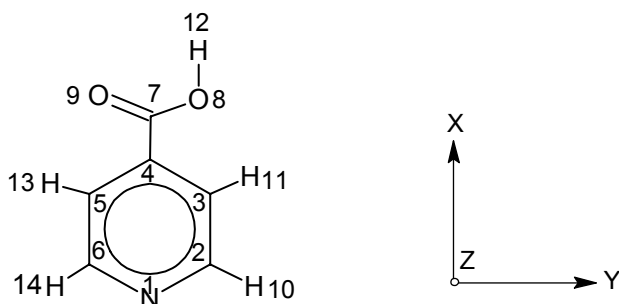


Figura 6.8.2. Geometría, numeración atómica y elección de ejes cartesianos para la molécula de ácido isonicotínico.

Las 48 coordenadas internas que se definen, 34 para las vibraciones en el plano y 14 para las vibraciones fuera del plano, vienen reflejadas en la figura 6.8.3.

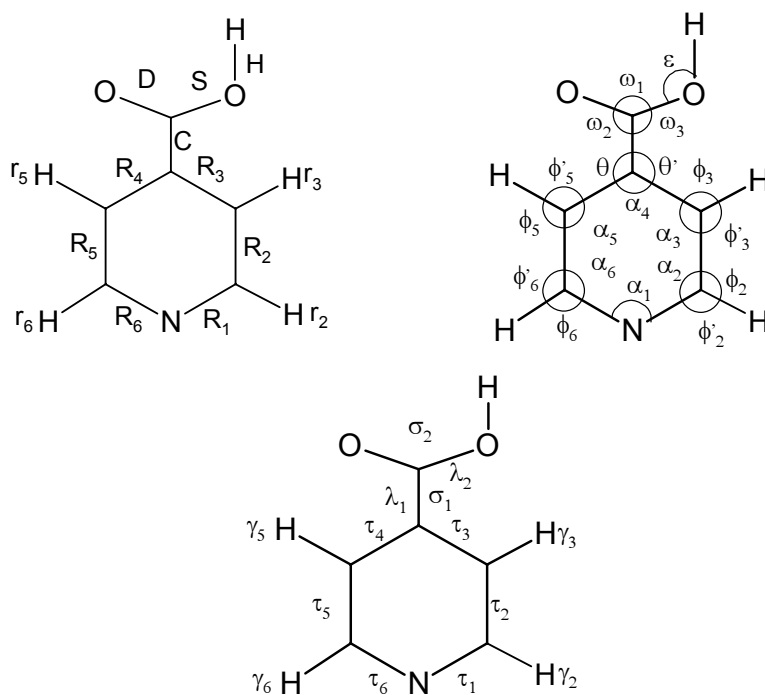


Figura 6.8.3. Coordenadas internas para la molécula de ácido isonicotínico.

Como en el caso del ácido nicotínico, no se puede llevar a cabo el estudio a nivel MP2/6-311G** debido a limitaciones computacionales. Sólo a nivel PM3 se obtiene una estructura no planar, y por lo tanto de simetría C_1 , en la cual el grupo carboxílico forma un ángulo de -24° con el plano definido por el anillo piridínico. Los estudios de Rayos X^[4] dan para la molécula una estructura plana y una distancia para el enlace de hidrógeno intermolecular de 2,58Å. Los resultados de los cálculos realizados están recogidos en la tabla 6.8.2.

Tabla 6.8.2. Valor de los parámetros estructurales para la molécula de ácido isonicotínico (en angstrom y grados).

Coordenada	Exp.	AM1	PM3	HF 6-311G**	B3LYP 6-311G**
R ₁	1,339	1,347	1,352	1,318	1,336
R ₂	1,386	1,407	1,396	1,385	1,393
R ₃	1,381	1,400	1,397	1,385	1,393
R ₄	1,389	1,401	1,397	1,384	1,395
R ₅	1,382	1,407	1,396	1,383	1,391
R ₆	1,334	1,347	1,352	1,320	1,337
r ₂	0,953	1,105	1,096	1,076	1,086
r ₃	1,002	1,100	1,096	1,072	1,082
r ₅	0,933	1,100	1,097	1,072	1,082
r ₆	1,003	1,105	1,096	1,076	1,086
C	1,506	1,469	1,483	1,494	1,493
S	1,294	1,365	1,355	1,325	1,352
D	1,215	1,235	1,221	1,182	1,206
H	1,074	0,972	0,952	0,946	0,968
α ₁	118,92	117,50	119,70	118,08	117,39
α ₂	122,22	123,60	121,70	123,51	123,74
α ₃	119,02	118,10	118,80	118,00	118,24
α ₄	118,72	119,20	119,40	118,85	118,60
α ₅	118,92	118,10	118,90	118,15	118,43
α ₆	122,32	123,60	121,60	123,41	123,61
φ ₂	117,20	115,80	115,90	116,35	116,08

Tabla 6.8.2. Continuación.

Coordenada	Exp.	AM1	PM3	HF 6-311G**	B3LYP 6-311G**
ϕ_2	121,20	120,60	122,50	120,13	120,18
ϕ'_3	115,20	121,10	120,10	120,70	120,90
ϕ_3	126,20	120,80	121,10	120,70	120,90
ϕ'_5	123,10	120,60	120,70	120,52	119,94
ϕ_5	118,20	121,30	120,50	121,33	121,63
ϕ'_6	119,20	120,60	122,50	120,26	120,30
ϕ_6	118,20	115,80	115,90	116,33	116,09
θ'	120,31	121,70	121,60	122,49	122,81
θ	120,92	119,10	119,10	118,66	118,59
ω_1	125,12	116,40	115,60	122,78	122,73
ω_2	121,22	128,40	128,20	124,08	124,59
ω_3	113,71	115,10	116,20	113,14	112,68
ϵ	114,20	109,20	109,50	108,38	106,49

Como puede observarse en la tabla 6.8.2, los cálculos teóricos, tanto semiempíricos como *ab initio*, indican que, aún perteneciendo la molécula en su conjunto al grupo puntual de simetría C_s , el anillo piridínico mantiene la simetría C_{2v} , propia de la piridina y del anión isonicotinato.

6.8.3. Coordenadas de simetría independientes.

Las coordenadas de simetría independientes vienen recogidas en la tabla 6.6.4. Debido a la simetría molecular, cada coordenada interna constituye en sí misma una coordenada de simetría primitiva, y las coordenadas de simetría no redundantes se obtienen siguiendo el procedimiento hasta ahora elegido para el resto de las moléculas estudiadas, manteniendo igual definición para las mismas.

Tabla 6.8.3. Coordenadas de simetría independientes (S_i^0) y redundancias (\mathbb{R}_i).

Bloque	Coordenadas de simetría
A'	$S_1^0 = r_2$
	$S_2^0 = r_3$
	$S_3^0 = r_5$
	$S_4^0 = r_6$
	$S_5^0 = 0,613359R_1 + 0,066568R_2 - 0,157244R_3 + 0,766244R_4 - 0,086623R_5$
	$S_6^0 = 0,166052R_1 + 0,229599R_2 + 0,697634R_3 + 0,032641R_4 + 0,374566R_5 + 0,540049R_6$
	$S_7^0 = 0,337510R_1 + 0,107815R_2 - 0,015182R_3 - 0,204605R_4 + 0,690367R_5 - 0,596458R_6$
	$S_8^0 = 0,141150R_1 - 0,488493R_2 - 0,089393R_3 - 0,072686R_4 + 0,143364R_5 + 0,184716R_6 - 0,580303\alpha_1 + 0,580303\alpha_2$
	$S_9^0 = 0,355325R_1 - 0,645355R_2 + 0,451011R_3 - 0,168673R_4 - 0,290701R_5 - 0,205680R_6 + 0,222031\alpha_1 - 0,222013\alpha_2 - 0,000014\alpha_3$
	$S_{10}^0 = 0,425581R_1 + 0,143570R_2 - 0,298434R_3 - 0,426678R_4 - 0,108761R_5 + 0,294846R_6 - 0,189187\alpha_1 - 0,338246\alpha_2 - 0,000001\alpha_3 + 0,527434\alpha_4$
	$S_{11}^0 = 0,200717R_1 + 0,274923R_2 + 0,079200R_3 - 0,198735R_4 - 0,269216R_5 - 0,082174R_6 - 0,256362\alpha_1 + 0,006219\alpha_2 - 0,450292\alpha_4 + 0,700435\alpha_5$
	$S_{12}^0 = 0,002670R_1 + 0,179214R_2 + 0,187410R_3 - 0,000525R_4 - 0,188216R_5 - 0,188534R_6 - 0,346056\alpha_1 - 0,060530\alpha_2 + 0,000003\alpha_3 - 0,041701\alpha_4 - 0,339837\alpha_5 + 0,788121\alpha_6$
	$S_{13}^0 = C$
	$S_{14}^0 = D$
	$S_{15}^0 = S$
	$S_{16}^0 = H$
	$S_{17}^0 = \beta_2$
	$S_{18}^0 = \beta_3$
	$S_{19}^0 = \beta_5$
	$S_{20}^0 = \beta_6$
	$S_{21}^0 = K$
	$S_{22}^0 = 0,233662R_1 + 0,345404R_2 + 0,119111R_3 - 0,231049R_4 - 0,340068R_5 - 0,122730R_6 - 0,312500\alpha_1 + 0,033911\alpha_2 - 0,185519\alpha_3 + 0,389777\alpha_4 - 0,290760\alpha_5 + 0,181397\alpha_6 + 0,474576\omega_2$
	$S_{23}^0 = 0,083238R_1 + 0,123044R_2 + 0,042431R_3 - 0,082307R_4 - 0,121143R_5 - 0,043721R_6 - 0,111323\alpha_1 + 0,012080\alpha_2 - 0,066088\alpha_3 + 0,138851\alpha_4 - 0,103578\alpha_5 + 0,064620\alpha_6 - 0,581574\omega_2 + 0,750634\omega_3$
	$S_{24}^0 = 0,052130R_1 + 0,077060R_2 + 0,026574R_3 - 0,051547R_4 - 0,075870R_5 - 0,027381R_6 - 0,069719\alpha_1 + 0,007566\alpha_2 - 0,041389\alpha_3 + 0,086960\alpha_4 - 0,064869\alpha_5 + 0,040470\alpha_6 + 0,834334\omega_1 - 0,364228\omega_2 - 0,364227\omega_3$
	$S_{25}^0 = \epsilon$
$\mathbb{R}_1 = -0,048903R_1 - 0,137626R_2 - 0,094286R_3 + 0,047568R_4 + 0,139889R_5 + 0,095447R_6 + 0,275407\alpha_1 + 0,097942\alpha_2 + 0,051830\alpha_3 + 0,199140\alpha_4 + 0,385107\alpha_5 + 0,415199\alpha_6 + 0,404291(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \equiv 0$	
$\mathbb{R}_2 = -0,021643R_1 - 0,124239R_2 - 0,108955R_3 + 0,020288R_4 + 0,128516R_5 + 0,109860R_6 + 0,318697\alpha_1 + 0,138416\alpha_2 + 0,059097\alpha_3 + 0,174213\alpha_4 + 0,362739\alpha_5 + 0,427417\alpha_6 + 0,397657(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \equiv 0$	

Tabla 6.8.3. Continuación.

Bloque	Coordenadas de simetría
A'	$\begin{aligned} \mathbb{R}_3 &= 0,097434R_1 - 0,051276R_2 - 0,157650R_3 - 0,098701R_4 + 0,063599R_5 + \\ &0,157348R_6 + 0,437489\alpha_1 + 0,268180\alpha_2 + 0,057286\alpha_3 + 0,020355\alpha_4 + \\ &0,195758\alpha_5 + 0,399762\alpha_6 + 0,391295(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \equiv 0 \\ \mathbb{R}_4 &= -0,061084R_1 + 0,000100R_2 + 0,064817R_3 + 0,061492R_4 - 0,006168R_5 - \\ &0,064430R_6 + 0,290180\alpha_1 + 0,344842\alpha_2 + 0,447247\alpha_3 + 0,495662\alpha_4 + \\ &0,439447\alpha_5 + 0,337540\alpha_6 + 0,096987(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \equiv 0 \end{aligned}$
A''	$\begin{aligned} S_{26}^0 &= 0,458089Y_2 - 0,534454Y_3 + 0,379643Y_5 - 0,600320Y_6 \\ S_{27}^0 &= 0,522982Y_2 + 0,420016Y_3 + 0,564472Y_5 + 0,420268Y_6 + 0,004842T_1 \\ S_{28}^0 &= 0,452812Y_2 + 0,014538Y_3 - 0,457842Y_5 + 0,043046Y_6 - 0,530914T_1 + \\ &0,549007T_2 \\ S_{29}^0 &= 0,138919Y_2 + 0,513267Y_3 - 0,168583Y_5 - 0,457559Y_6 - 0,160045T_1 - \\ &0,387654T_2 + 0,550988T_3 \\ S_{30}^0 &= 0,251078Y_2 - 0,406098Y_3 - 0,233911Y_5 + 0,405207Y_6 + 0,206324T_1 - \\ &0,223647T_2 + 0,482502T_3 - 0,477223T_4 \\ S_{31}^0 &= 0,288643Y_2 - 0,065606Y_3 - 0,291398Y_5 + 0,094384Y_6 + 0,293210T_1 - \\ &0,203194T_2 - 0,080229T_3 + 0,571536T_4 - 0,598506T_5 \\ S_{32}^0 &= 0,192166Y_2 + 0,094480Y_3 - 0,202607Y_5 - 0,065606Y_6 + 0,362620T_1 + \\ &0,025853T_2 - 0,129415T_3 + 0,078120T_4 + 0,431438T_5 - 0,753420T_6 \\ S_{33}^0 &= 0,052120Y_2 - 0,043464Y_3 - 0,050059Y_5 + 0,046809Y_6 - 0,086246T_1 - \\ &0,170658T_2 - 0,094217T_3 + 0,076121T_4 + 0,162662T_5 + 0,087086T_6 + 0,951536\sigma_1 \\ S_{34}^0 &= \sigma_2 \\ S_{35}^0 &= \lambda_1 \\ S_{36}^0 &= \lambda_2 \\ \mathbb{R}_5 &= -0,085484Y_2 - 0,276173Y_3 + 0,110909Y_5 + 0,250780Y_6 - 0,624095T_1 - \\ &0,452879T_2 + 0,0211006T_3 + 0,312361T_4 + 0,118060T_5 - 0,327645T_6 - 0,165320\sigma_1 \\ &\equiv 0 \\ \mathbb{R}_6 &= 0,227239Y_2 - 0,016416Y_3 - 0,243935Y_5 + 0,033750Y_6 + 0,041594T_1 - \\ &0,352840T_2 - 0,324772T_3 + 0,136721T_4 + 0,549741T_5 + 0,511237T_6 - 0,241062\sigma_1 \equiv 0 \\ \mathbb{R}_7 &= 0,060702Y_2 - 0,133269Y_3 - 0,058491Y_5 + 0,127977Y_6 + 0,087970T_1 - \\ &0,020279T_2 + 0,208506T_3 + 0,541026T_4 + 0,631220T_5 + 0,426743T_6 - 0,184045\sigma_1 \\ &\equiv 0 \end{aligned}$

6.8.4. Análisis espectral y descripción de los modos normales.

Los valores que se obtuvieron para las frecuencias de los modos normales de vibración vienen recogidos en la tabla 6.8.4. Como en el caso del ácido nicotínico, no hubo ningún problema con B3LYP a la hora de factorizar por bloques la matriz de constantes de fuerza en coordenadas de simetría. Las frecuencias experimentales así como la descripción de los modos normales están descritas en la tabla 6.8.5.

Tabla 6.8.4. Frecuencias calculadas para el ácido isonicotínico.

Modo	AM1	PM3 ^{a)}	HF 6-311G**	B3LYP 6-311G**
A'				
1	3420,6	3851,0	4120,3	3766,4
2	3191,6	3065,7	3384,7	3214,1
3	3186,5	3059,1	3380,7	3206,5
4	3147,7	3033,2	3333,3	3156,6
5	3143,8	3029,7	3329,8	3152,8
6	2079,7	1976,1	2008,1	1811,1
7	1770,9	1780,4	1801,7	1636,1
8	1763,1	1748,2	1761,1	1604,6
9	1662,5	1603,1	1664,7	1521,5
10	1552,9	1482,6	1556,1	1440,6
11	1513,6	1450,8	1504,3	1377,5
12	1433,0	1292,8	1461,5	1351,4
13	1371,8	1236,3	1340,3	1278,8
14	1293,8	1209,0	1328,7	1241,5
15	1282,8	1169,4	1224,6	1203,8
16	1227,1	1138,3	1217,5	1124,1
17	1175,9	1097,5	1170,7	1100,3
18	1156,6	1069,3	1140,6	1087,4
19	1114,4	1034,1	1090,4	1011,0
20	907,3	859,9	846,4	783,3
21	687,2	642,0	730,8	682,4
22	656,1	636,2	695,6	638,9
23	509,4	493,3	533,6	497,7
24	410,6	355,7	403,5	377,6
25	195,7	210,3	229,6	211,5

Tabla 6.8.4. Continuación.

Modo	AM1	PM3	HF 6-311G**	B3LYP 6-311G**
A''				
26	994,7	992,5	1129,6	1013,3
27	991,3	975,7	1103,8	999,5
28	912,2	846,5	994,4	904,1
29	880,5	820,2	967,5	873,0
30	744,6	722,4	859,8	778,0
31	650,5	549,4	792,0	732,5
32	543,6	519,7	631,0	607,9
33	441,9	397,0	494,8	449,6
34	365,8	344,8	441,0	389,0
35	154,5	144,8	177,0	157,9
36	41,3	23,1	67,8	67,2

a) Al no obtenerse una geometría plana, la simetría es C_1 y todos los modos normales son de simetría A.

Tabla 6.8.5. Modos normales fundamentales del ácido isonicotínico.

Modo	Simetría	ν	Descripción	Modo de la piridina
1		a)	VOH	
2		3104	vCH	
3		3086	vCH	
4		3070	vCH	
5		3055	vCH	
6		1717/ 1693 ^{a)}	νC=O	
7		1616	v anillo	4
8		1570	v anillo	21
9		1497 ^{↓ b)}	v anillo + δCH	5
10		1412	δCH -> HF v anillo + δCH + δC=O -> B3LYP	22 **
11		1326	νCC' + νC-O + δCOO tijeras	
12		1312 [↓]	δCH	23
13	A'	1214	δCH + δOH -> HF v anillo -> B3LYP	** 24
14		1134 [↓]	δCH + νC-O + δOH -> HF δCH -> B3LYP	** 25
15		1097	v anillo + δCH + δC=O -> HF v anillo + νCC' + νC-O + δC=O + δOH + -> B3LYP	
16		1081	v anillo + δCH + δC=O	
17		1058 [↓]	v anillo + δCH + δC=O	
18		1026	v anillo -> HF v anillo + δCH + δC=O -> B3LYP	9 **
19		823 [↓]	v anillo + δC=O	
20		674	v anillo + νCC' + νC-O + δCOO tijeras	
21		661 [↓]	v anillo	27
22		629	v anillo + δCOO tijeras	

Tabla 6.8.5. Continuación.

Modo	Simetría	v	Descripción	Modo de la piridina
23		494	$\delta_{CC'}$ + δ_{COO} cabeceo	
24	A'	414	v anillo + $\nu_{CC'}$ + δ_{COO} tijeras	
25		238	v anillo + $\delta_{CC'}$ + δ_{COO} cabeceo	
26		[941] ^{a)}	γ_{CH}	14
27		[941] ^{a)}	γ_{CH}	11
28		893	γ_{CH}	12
29		870	γ_{CH} + TCOOH	
30		857	T anillo + TCOOH	
31	A''	765	T anillo + TCOOH	
32		700	TC-O	
33		458	T anillo + TCOOH	
34		[402] ^{c)}	T anillo + TCOOH	
35		[166] ^{c)}	T anillo + TCOOH	
36		[74] ^{c)}	TCC'	

^{a)} Ver texto.

^{b)} Los modos con el símbolo ↓ aparecen como ventanas de transmisión.

Estos modos no se ven, y los valores son los que provienen de la curva final de escalamiento del isonicotinato, HF/6-311G**.

El ácido isonicotínico presenta un espectro infrarrojo que se encuadra dentro del tipo (ii) según la clasificación de Hadži. La banda correspondiente a la tensión de O-H es muy ancha y se encuentra desplazada a frecuencias extraordinariamente bajas^[9], alrededor de 1000 cm⁻¹, lo que provoca que aparezcan numerosas bandas invertidas o *ventanas de transmisión* en el conjunto del espectro IR. Es por ello que su localización exacta se hace bastante compleja.

Los espectros IR y Raman obtenidos para el ácido isonicotínico básicamente coinciden con los observados por Spinner^[9,11], aunque existen algunas diferencias con ellos, en la descripción de los modos normales. Spinner describe todos los modos observados o como movimientos del anillo piridínico o como movimientos del grupo, y sólo dos modos normales los asigna como modos mixtos, los situados a 1335 cm⁻¹ (1326 cm⁻¹ en nuestros espectros) y a 1136 cm⁻¹ (1134 cm⁻¹ en nuestros espectros). El estudio de la PEDM demuestra, sin embargo, que son más numerosos los modos mixtos, pudiéndose asignar a modos puros de anillo sólo 10 modos normales de los 36 que presenta la molécula de ácido isonicotínico.

El ácido isonicotínico es, de todos los ácidos estudiados, el que mayor diferencia en cuanto a la descripción de los modos normales presenta con su sal, el isonicotinato sódico, como se desprende de las tablas 6.7.8 y 6.8.5, ya que modos que en la sal son modos de anillo en el ácido se describen como modos mixtos.

Spinner señala que el modo 12 aparece en el Raman como una banda invertida a 1321 cm^{-1} (1323 cm^{-1} en nuestros espectros). En la figura 6.8.4 viene recogida esta zona del espectro,

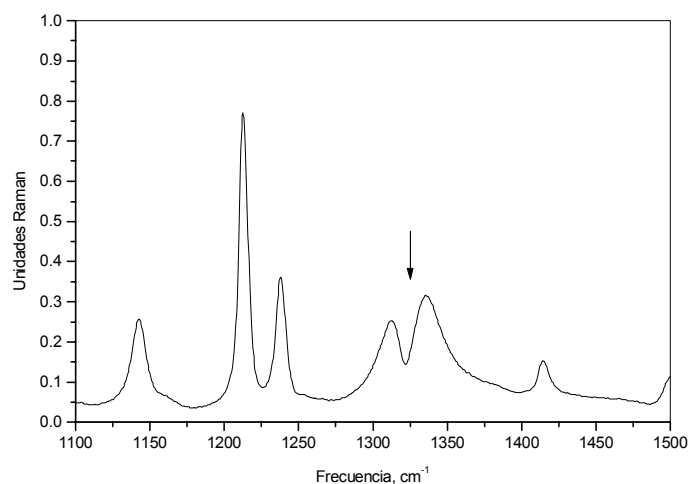


Figura 6.8.4. Ventana de transmisión en el espectro Raman del ácido isonicotínico.

donde puede comprobarse que aparece lo que puede ser una ventana de transmisión. En el espectro IR aparece una banda a 1326 cm^{-1} , que se ha asignado al modo 11, y es un modo propio del grupo carboxílico. Probablemente es con esta banda con la que se produce la ventana de transmisión.

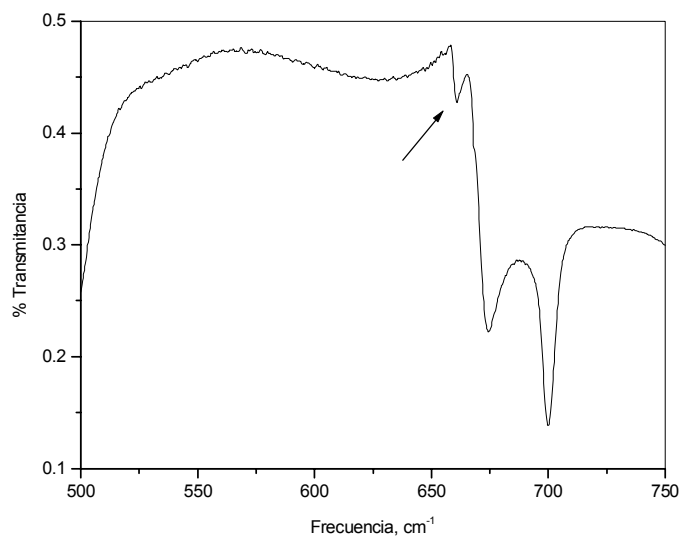


Figura 6.8.5. Nueva ventana de transmisión en el espectro IR del ácido isonicotínico.

El modo normal 21 a 661 cm^{-1} se observa en el espectro IR como una ventana de transmisión. Sin embargo, Spinner no la recoge como tal. La forma de esta banda se recoge en la figura 6.8.5.

Los modos normales 26 y 27, correspondientes a aleteos de CH, se asignan a la misma frecuencia debido a que aparece una banda centrada a esta frecuencia en el espectro IR muy ancha y donde se vislumbran varios mínimos. Esto queda recogido en la figura 6.8.6.

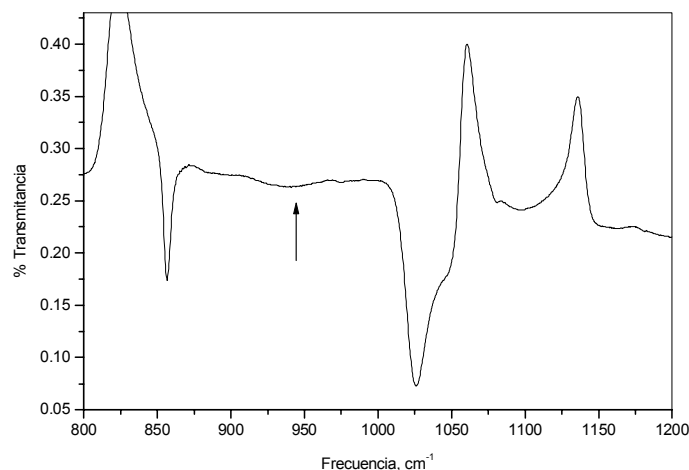


Figura 6.8.6. Región del espectro IR del ácido isonicotínico centrada en 941 cm^{-1} .

Por último, reseñar que en el espectro IR en disolución de cloroformo aparece una banda de absorción a 1767 cm^{-1} que correspondería a la tensión del enlace C=O cuando la molécula está libre, sin formar enlace de hidrógeno.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Yoshida, M. Asai, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **7**, 162-171 (1959).
- [2] W. B. Wright, G. S. D. King, *Acta Cryst.*, **3**, 31-33 (1950).
- [3] W. B. Wright, G. S. D. King, *Acta Cryst.*, **6**, 305-317 (1953).
- [4] F. Takusagawa, A. Shimada, *Acta Cryst.*, **B32**, 1925-1927 (1976).
- [5] M. Pâris, G. Thomas, J. C. Merlin, *Bull. Soc. Chim. France*, 707-719 (1961).
- [6] A. S. Shahawy, M. M. Seleim, M. S. Saleh, *Proc. Pakistan Acad. Sci.*, **25** (1), 81-90 (1988).
- [7] R. Sabbah, S. Ider, *Can. J. Chem.*, **77**, 249-257 (1999).
- [8] F. Takusagawa, A. Shimada, *Chem. Lett.*, 1089-1090 (1973).
- [9] E. Spinner, *Aust. J. Chem.*, **27**, 1149-1160 (1974).
- [10] S. D. Hamann, *Aust. J. Chem.*, **30**, 71-79 (1977).
- [11] E. Spinner, *J. Phys. Chem.*, **92** (12), 3379-3386 (1988).
- [12] M. S. Afifi, A. A. Shabana, *Analisis*, **10** (5), 239-244 (1982).
- [13] Y. Imai, Y. Kurokawa, M. Hara, M. Fukushima, *Spectrochim. Acta Part A*, **53**, 1697-1700 (1994).
- [14] S. M. Park, K. Kim, M. S. Kim, *J. Mol. Struct.*, **328**, 169-178 (1994).
- [15] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.*, **100** (41), 16502-16513 (1996).
- [16] M. Alcolea Palafox, *Recent Res. Devel. in Physical Chem.*, **2**, 213-232 (1998).
- [17] M. Alcolea Palafox, *Int. J. Quantum Chem.*, **77** (3), 661-684 (2000).

- [18] H. Kiyono, R. Tatsunami, T. Kurai, H. Takeuchi, T. Egawa, S. Konaka, *J. Phys. Chem. A*, **102** (8), 1405-1411 (1998).
- [19] P. Carmona, *Spectrochim. Acta*, **36 A**, 705-712 (1980).
- [20] L. Latanowicz, E. C. Reynhardt, *Chem. Phys. Lett.*, **341**, 561-567 (2001).

APÉNDICE A ESTUDIO DE LAS CURVAS DE ESCALAMIENTO PARA LA PIRIDINA

Como ha quedado recogido en el apartado 6.2.1, a la hora de realizar la asignación de los modos normales de los monocarboxilatos se recurre a un escalamiento en frecuencias, en el cual se introducen como novedad los siguiente puntos:

1.- El ajuste no se reduce sólo a la utilización de ecuaciones lineales o de factores de escala simples. En este caso se utilizan curvas de ajuste que poseen grados superiores a uno, debiendo escogerse en cada caso el grado del polinomio a utilizar.

2.- A la hora de realizar el ajuste, se introduce como dato la pareja (0,0). Con ello pretendemos tener en cuenta que para frecuencias calculadas de valor cero, su correspondiente experimental sea cero. Esto mejora la predicción de los modos a bajas frecuencias.

3.- Se utilizan dos curvas de escalamiento distintas, una para los modos de anillo y los modos mixtos, y otra para los modos propios del grupo sustituyente. Esto hace que el ajuste y la posterior predicción mejoren. Hay que destacar, sin embargo, que los modos de baja frecuencia propios del grupo se ajusta de manera aceptable a la curva de los modos de anillo y mixtos, con lo cual se puede realizar una primera predicción de estos modos para obtener después su propia curva de escalamiento.

En el caso de la piridina se lleva un estudio de las curvas de ajuste desde curvas de orden uno hasta curvas de orden diez, para los tres métodos de cálculo utilizados y para la predicción a partir de las constantes de fuerza del benceno. Los resultados hasta el orden cuatro vienen recogidos en las figuras A.1.1 a A.1.4 y en las tablas A.1.1 a A.1.4, respectivamente. En la figura A.1.5 queda reflejado el proceso iterativo realizado en la aplicación de estas curvas a la predicción de las frecuencias vibracionales para los monocarboxilatos.

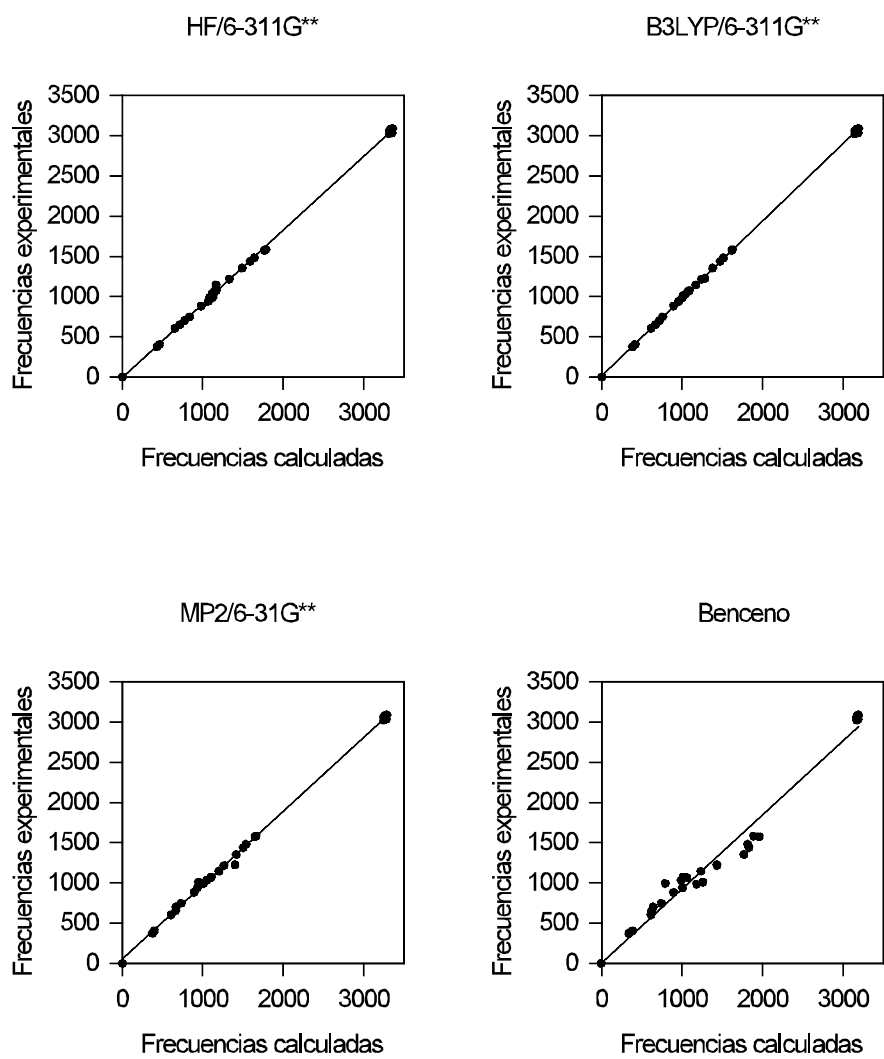


Figura A.1.1. Curvas de escalamiento para la piridina, orden uno.

Tabla A.1.1. Coeficientes de las curvas de escalamiento, orden uno.

$V_{\text{escal}} = b_0 + b_1 \cdot V_{\text{calc}}$			
Cálculo	b0	b1	r ²
HF/6-311G**	-13,35663	0,91827	0,99911
B3LYP/ 6-311G**	15,14761	0,96163	0,99978
MP2/6-31G**	52,16243	0,92030	0,99854
Benceno	5,54671	0,92201	0,97504

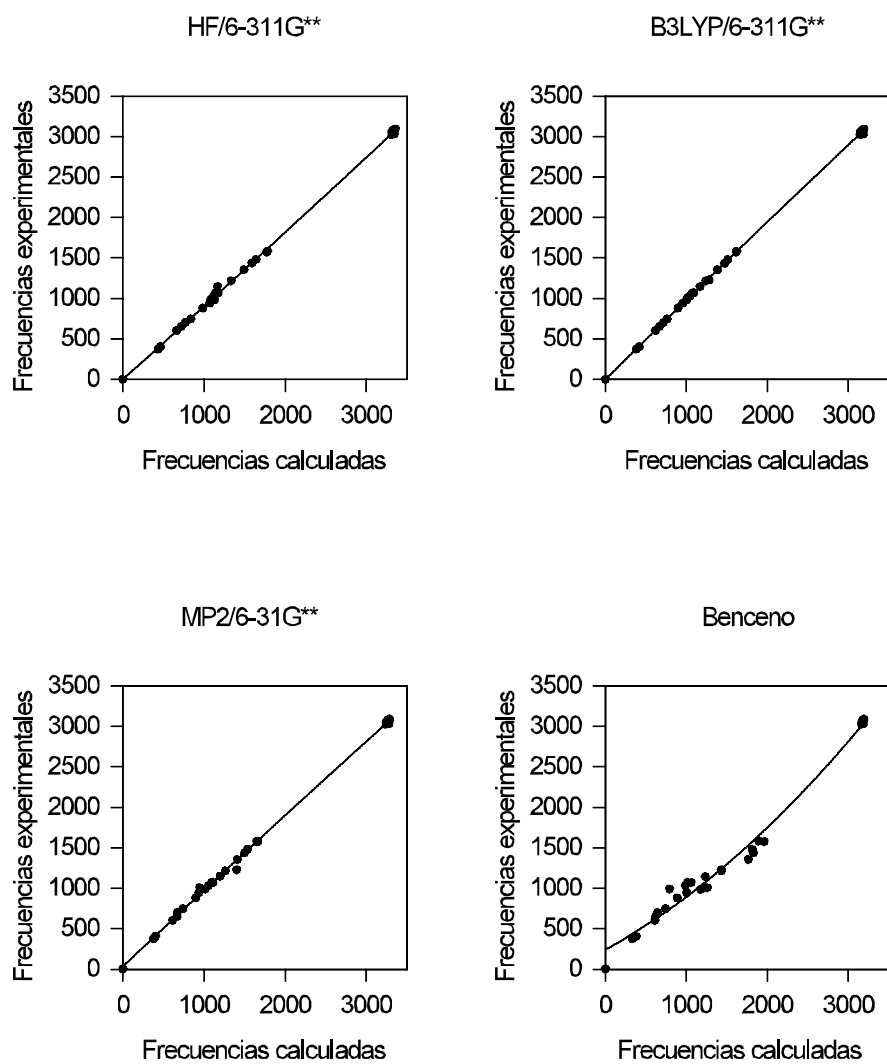


Figura A.1.2. Curvas de escalamiento para la piridina, orden dos.

Tabla A.1.2. Coeficientes de las curvas de escalamiento, orden 2.

$$V_{\text{escal}} = b_0 + b_1 \cdot V_{\text{calc}} + b_2 \cdot V_{\text{calc}}^2$$

Cálculo	b0	b1	b2	r ²
HF/6-311G**	2,69931	0,89496	5,94174·10 ⁻⁶	0,99915
B3LYP/ 6-311G**	-2,96088	0,98951	-7,48892·10 ⁻⁶	0,99983
MP2/6-31G**	35,67330	0,94555	-6,62660·10 ⁻⁶	0,99858
Benceno	239,14242	0,55052	1,02737·10 ⁻⁴	0,98505

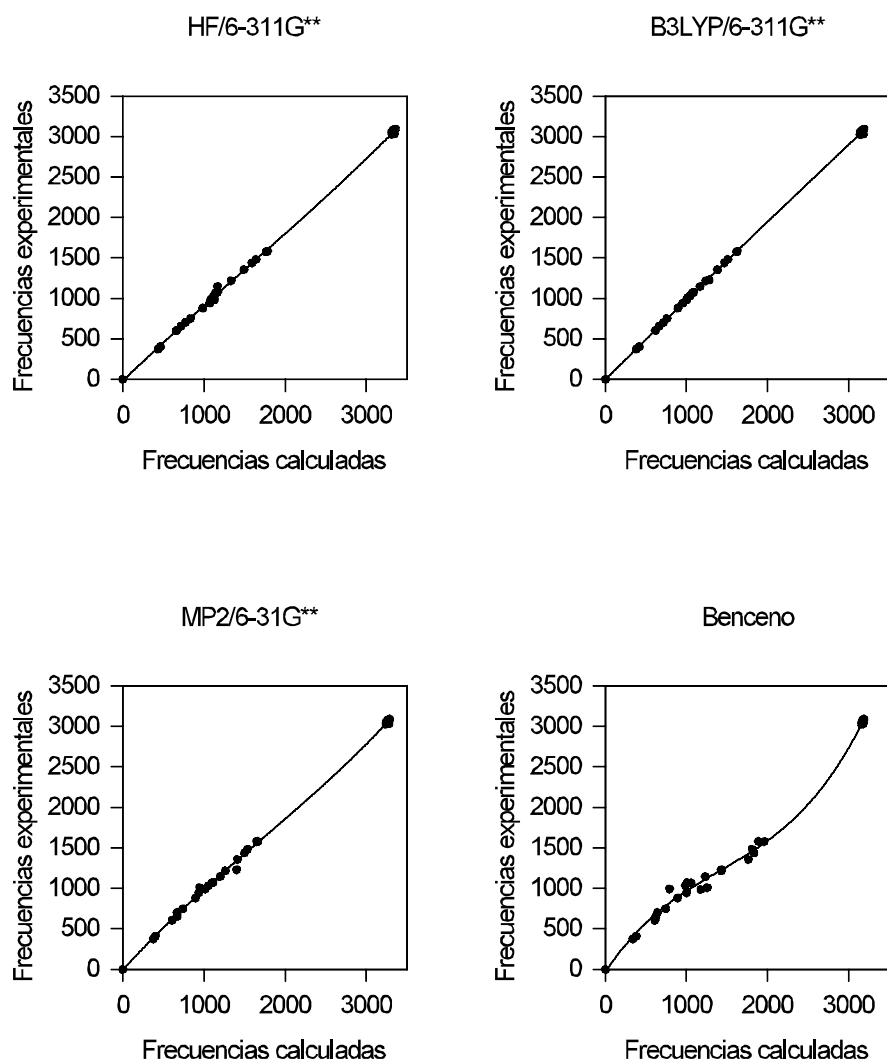


Figura A.1.3. Curvas de escalamiento para la piridina, orden tres.

Tabla A.1.3. Coeficientes de las curvas de escalamiento, orden tres.

$v_{\text{escal}} = b_0 + b_1 \cdot v_{\text{calc}} + b_2 \cdot v_{\text{calc}}^2 + b_3 \cdot v_{\text{calc}}^3$					
Cálculo	b0	b1	b2	b3	r^2
HF/6-311G**	-17,34564	0,96809	$-5,41676 \cdot 10^{-5}$	$1,20240 \cdot 10^{-8}$	0,99920
B3LYP/6-311G**	-4,21657	0,99446	$-1,18367 \cdot 10^{-5}$	$9,21436 \cdot 10^{-10}$	0,99983
MP2/6-31G**	-7,36532	1,10824	$-1,44972 \cdot 10^{-4}$	$2,84181 \cdot 10^{-8}$	0,99882
Benceno	-33,803	1,49040	$-6,40994 \cdot 10^{-4}$	$1,50449 \cdot 10^{-7}$	0,99532

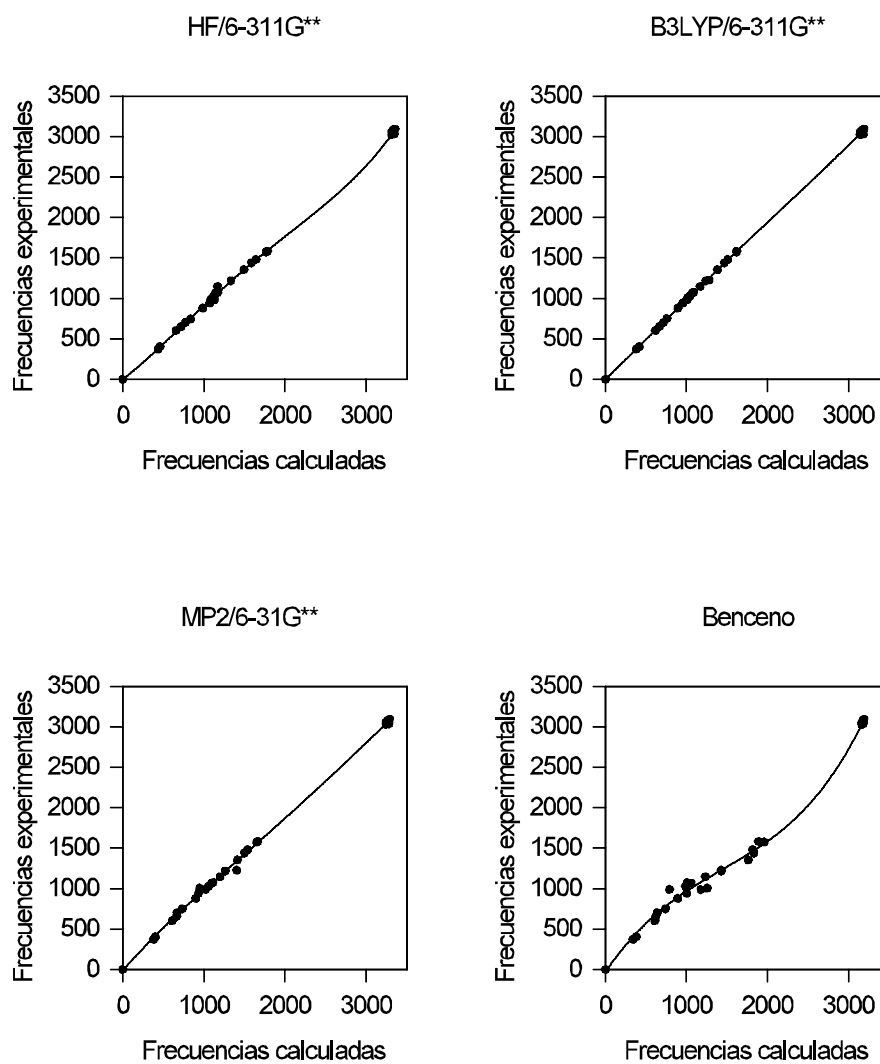


Figura A.1.4. Curvas de escalamiento para la piridina, orden cuatro.

Tabla A.1.4. Coeficientes de las curvas de escalamiento, orden cuatro.

$$V_{\text{escal}} = b_0 + b_1 \cdot V_{\text{calc}} + b_2 \cdot V_{\text{calc}}^2 + b_3 \cdot V_{\text{calc}}^3 + b_4 \cdot V_{\text{calc}}^4$$

Cálculo	b0	b1	b2	b3	b4	r²
HF/6-311G**	-0,68977	0,79074	2,57213·10 ⁻⁴	-1,65193·10 ⁻⁷	2,97890·10 ⁻¹¹	0,99929
B3LYP/6-311G**	-2,38771	0,97403	2,66848·10 ⁻⁵	-2,26658·10 ⁻⁸	4,23204·10 ⁻¹²	0,99983
MP2/6-31G**	-11,3493	1,15044	-2,23374·10 ⁻⁴	7,55677·10 ⁻⁸	-8,26265·10 ⁻¹²	0,99882
Benceno	-30,0990	1,45829	-5,86782·10 ⁻⁴	1,20405·10 ⁻⁷	5,05160·10 ⁻¹²	0,99533

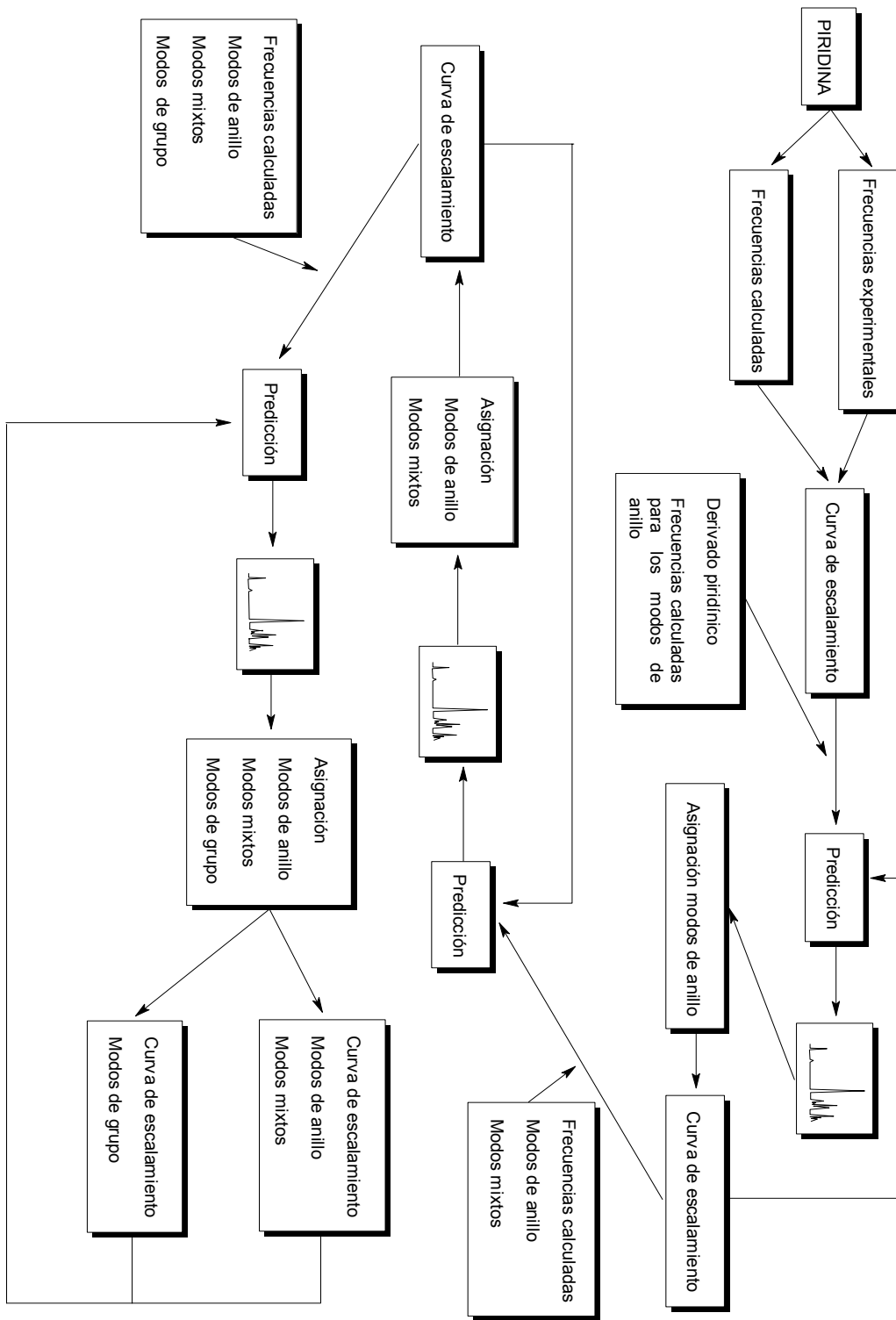


Figura A.1.5. Proceso iterativo para la predicción de frecuencias mediante curvas de escalamiento.

APÉNDICE B

PROGRAMA PARA LA ASIGNACIÓN DE SOBRETONOS Y BANDAS DE COMBINACIÓN

Para la asignación de las bandas experimentales que puedan ser posibles sobretonos y bandas de combinación se ha utilizado el programa ASIGNA.MA. Este programa está escrito en lenguaje MATHEMATICA, y está diseñado para trabajar en la versión 2.2 del citado programa. Para su ejecución se necesita introducir las frecuencias experimentales de las bandas fundamentales, las frecuencias de las bandas que en el espectro no pueden ser asignadas a fundamentales y la desviación permitida en cm^{-1} a la hora de llevar a cabo la asignación. El programa nos arroja para cada una de estas bandas todas las posibles asignaciones que se encuentran dentro de la desviación permitida.

```
(*****
PROGRAMA PARA EL CÁLCULO Y LA ASIGNACIÓN DE LOS SOBRETONOS Y LAS
BANDAS DE COMBINACIÓN DE UNA MOLÉCULA, A PARTIR DE LAS FRECUENCIAS
VIBRACIONALES FUNDAMENTALES.
                JAÉN, 18/10/2000
*****)
```

```
(*ESTE PROGRAMA CALCULA LOS SOBRETONOS Y LAS BANDAS DE COMBINACIÓN
DE UNA MOLÉCULA A PARTIR DE LOS FUNDAMENTALES EXPERIMENTALES, PARA
POSTERIORMENTE HACER UNA ASIGNACIÓN DE BANDAS EXPERIMENTALES NO
FUNDAMENTALES QUE APARECEN EN EL ESPECTRO*)
```

```
Clear["Global`*"]
```

```
(*Primero se introducen los fundamentales. Aparecerá una ventana donde
los introduciremos en el formato {1,2,3,...,n}.*)
```

```
Print[" "]
```

```
Print[" "]
```

```
Print["### FRECUENCIAS DE LOS MODOS NORMALES FUNDAMENTALES ###"]
```

```
Print[" "]
freq=Input["modos normales fundamentales"];
f=Length[freq];
For[i=1,i<=f,i=i+1,
    Print["Modo normal ",i," ---> ",freq[[i]]]
]
```

(*Después se introducen las bandas de combinación que queremos asignar. El formato es similar a la introducción de los fundamentales.*)

```
Print[" "]
Print[" "]
Print["## BANDAS A ASIGNAR ##"]
Print[" "]
comb=Input["bandas a asignar como combinaciones o sobretonos"];
c=Length[comb];
For[i=1,i<=c,i=i+1,
    Print["Banda ",i," ---> ",comb[[i]]]
]
```

(*Por último se introduce la máxima diferencia permitida entre banda calculada a partir de los fundamentales y banda experimental, para proceder a la asignación.*)

```
d=Input["Máxima diferencia permitida"];
Print[" "]
Print[" "]
Print["## MÁXIMA DIFERENCIA PERMITIDA ---> ",d]
```

(*El programa calcula primero las bandas $nu[i]+nu[j]$ *)

```
Print[" "]
Print[" "]
Print["## RESULTADO DE LA ASIGNACIÓN  $nu[i]+nu[j]$  ##"]
Print[" "]
Do[s[i,j]=nu[i]+nu[j],{i,1,f},{j,i,f}]
For[m=1,m<=c,m=m+1,
    For[i=1,i<=f,i=i+1,
        For[j=i,j<=f,j=j+1,
            If[Abs[freq[[i]]+freq[[j]]-comb[[m]]]<=d,
                Print["Banda ",m," a ",comb[[m]],
                    " resultado de ",s[i,j]," ---> ",
                    freq[[i]]+freq[[j]]]
            ]
        ]
    ]
]
```

(*Después calcula las bandas $nu[i]-nu[j]$.*)

```
Print[" "]
Print[" "]
Print["## RESULTADO DE LA ASIGNACIÓN  $nu[i]-nu[j]$  ##"]
```

```

Print[" "]
Do[bd[i,j]=nu[i]-nu[j],{i,1,f},{j,i+1,f}]
For[m=1,m<=c,m=m+1,
  For[i=1,i<=f,i=i+1,
    For[j=i+1,j<=f,j=j+1,
      If[Abs[Abs[freq[[i]]-freq[[j]]]-comb[[m]]]<=d,
        Print["Banda ",m," a ",comb[[m]],
          " resultado de ",bd[i,j]," ---> ",
            freq[[i]]-freq[[j]]]]
      ]
    ]
  ]
]

```

(*En tercer lugar calcula las bandas ternarias $nu[i]+nu[j]+nu[k]$ *)

```

Print[" "]
Print[" "]
Print["## RESULTADO DE LA ASIGNACIÓN nu[i]+nu[j]+nu[k] ##"]
Print[" "]
Do[t1[i,j,k]=nu[i]+nu[j]+nu[k],{i,1,f},{j,i,f},{k,j,f}]
For[m=1,m<=c,m=m+1,
  For[i=1,i<=f,i=i+1,
    For[j=i,j<=f,j=j+1,
      For[k=j,k<=f,k=k+1,
        If[Abs[freq[[i]]+freq[[j]]+freq[[k]]-comb[[m]]]<=d,
          Print["Banda ",m," a ",comb[[m]],
            " resultado de ",t1[i,j,k]," ---> ",
              freq[[i]]+freq[[j]]+freq[[k]]]]
          ]
        ]
      ]
    ]
  ]
]

```

(*En cuarto lugar calcula las bandas ternarias $nu[i]+nu[j]-nu[k]$ *)

```

Print[" "]
Print[" "]
Print["## RESULTADO DE LA ASIGNACIÓN nu[i]+nu[j]-nu[k] ##"]
Print[" "]
Do[t2[i,j,k]=nu[i]+nu[j]-nu[k],{i,1,f},{j,i,f},{k,j+1,f}]
For[m=1,m<=c,m=m+1,
  For[i=1,i<=f,i=i+1,
    For[j=i,j<=f,j=j+1,
      For[k=j+1,k<=f,k=k+1,
        If[Abs[Abs[freq[[i]]+freq[[j]]-freq[[k]]]
          -comb[[m]]]<=d,
          Print["Banda ",m," a ",comb[[m]],
            " resultado de ",t2[i,j,k]," ---> ",
              freq[[i]]+freq[[j]]-freq[[k]]]]
          ]
        ]
      ]
    ]
  ]
]

```

```
]
(*Por último calcula las bandas ternarias nu[i]-nu[j]-nu[k]*)

Print[" "]
Print[" "]
Print["## RESULTADO DE LA ASIGNACIÓN nu[i]-nu[j]-nu[k] ##"]
Print[" "]
Do[t3[i,j,k]=nu[i]-nu[j]-nu[k],{i,1,f},{j,i+1,f},{k,j+1,f}]
For[m=1,m<=c,m=m+1,
For[i=1,i<=f,i=i+1,
    For[j=i+1,j<=f,j=j+1,
        For[k=j+1,k<=f,k=k+1,
            If[Abs[Abs[freq[[i]]-freq[[j]]-freq[[k]]]
-comb[[m]]]<=d,
                Print["Banda ",m," a ",comb[[m]],
" resultado de ",t3[i,j,k]," ---> ",
freq[[i]]-freq[[j]]-freq[[k]]]
            ]
        ]
    ]
]
]
```