

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

Intensidades en infrarrojo y estructura
molecular

DISCURSO

LEIDO EN EL ACTO DE SU RECEPCION

POR EL

EXCMO. SR. D. JESUS MORCILLO RUBIO

Y

CONTESTACION

DEL

EXCMO. SR. D. ENRIQUE COSTA NOVELLA

EL DIA 7 DE ABRIL DE 1976



M A D R I D
DOMICILIO DE LA ACADEMIA
VALVERDE, 22. — TELEFONO 221-25-29
1 9 7 6

Depósito Legal: M 10.809.-1976

TALLERES GRÁFICOS VDA. DE C. BERMEJO-J. GARCÍA MORATO, 122-MADRID

DISCURSO

DEL

EXCMO. SR. D. JESUS MORCILLO RUBIO

TEMA

INTENSIDADES EN INFRARROJO Y ESTRUCTURA
MOLECULAR

Excmo. Señor Presidente.
Excmos. Señores Académicos.
Señoras, señores :

En primer lugar, quiero expresar públicamente toda la gratitud que os debo, señores Académicos, por la elevada e inmerecida distinción que me habéis otorgado al designarme para ocupar un sillón en esta Real Academia. Y mi agradecimiento ha de ser todavía más profundo, porque en este nombramiento vengo a ocupar la vacante del insigne Profesor D. Antonio Rius Miró, de cuya talla científica me separa un abismo imposible de llenar, aunque Dios me concediera larga vida.

Conocí al Profesor Rius hace poco más de treinta años, cuando cursaba mis estudios de Licenciatura en Ciencias Químicas en la Universidad de Madrid, donde él desempeñaba la Cátedra de Química Técnica, explicando la asignatura con claridad y profundo dominio de la materia, y atendiendo a sus alumnos con la bondad innata que caracterizaba todas sus actuaciones.

Permitidme que, en estos recuerdos nostálgicos de mi época de estudiante, exprese mi gratitud y devoción no sólo a D. Antonio Rius, sino también a todos los que fueron mis profesores, entre los que deseo nombrar a D. Salustio Alvarado, a D. Emilio Jimeno y a D. Manuel Lora-Tamayo, que me acompañarán en esta Academia, así como también, y muy especialmente, al malogrado Profesor D. Octavio Foz, que, primero en sus clases, con su perfecta manera concisa y precisa de explicar, despertó mi inquietud por la Química Física, y después me inició en la investigación, con su riguroso estilo, consolidando a la vez mi vocación por la enseñanza y preparándome moral y materialmente para su abnegado ejercicio.

Posteriormente, pude tratar más de cerca y durante muchos años al Profesor Rius, en el Instituto de Química Física «Rocasolano»,

del que fue director desde su creación, en el año 1946, y en el que, con la colaboración principal del Profesor Foz, supo planificar su desarrollo hasta convertirlo en uno de los primeros centros de investigación fisicoquímica a nivel internacional. A pesar de la extrema y conocida modestia de D. Antonio, podía apreciarse claramente su amplia y profunda formación en las diversas ramas de la Química, cuando se trataban con él los más variados problemas científicos. Puede decirse, sin temor a exagerar, que encarnó esa síntesis tan difícil y gloriosa de excelente químico profesional y magnífico maestro, tanto en la docencia como en la investigación, a las que consagró todo su tiempo y todos sus afanes.

Es ejemplar la constante laboriosidad que caracteriza todas las etapas de su vida. Esto se pone claramente de manifiesto desde su propia tesis doctoral, realizada prácticamente en solitario, en el laboratorio montado por él mismo con escasos medios, en la aislada Escuela de Peritos Industriales de Santander, hasta la dirección de más de cincuenta tesis doctorales y la publicación de unos doscientos trabajos de investigación. Todo ello, compaginado con la dirección técnica de la fábrica de productos químicos y farmacéuticos Abelló, S. A., y la ocupación de diversos cargos directivos, en la Real Sociedad Española de Física y Química y en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, en el que prestó muy valiosos servicios durante más de treinta años. ¡Cuántas veces he admirado su gran capacidad de trabajo!

Se comprende fácilmente que ni aún dedicando a su recuerdo todo el tiempo destinado a este discurso sería posible examinar la ingente obra del Profesor Rius, que, por otra parte, está parcialmente recogida en los discursos de su recepción en esta Academia, en la de Farmacia y en la de Doctores de Madrid, así como en las notas necrológicas publicadas por el Profesor Lora-Tamayo (Revista de esta Real Academia, 67, 219, 1973 y «Anales de Química», 69, 943, 1973) y por el Profesor Colomina (A B C del 15 de junio de 1973 y «Química e Industria», 19, 413, 1973). Únicamente quiero resaltar dos aspectos que por sí solos darían prueba de su dilatada y fructífera vida profesional.

El Profesor Rius introdujo en España los estudios e investigación en Electroquímica. Su formación en este campo, iniciada con su tesis doctoral sobre «Electrolisis con corriente alterna», que leyó en la Universidad Central en 1917, y ampliada durante tres años en

la Universidad de Basilea y en la Escuela Técnica Superior de Dresden, hacen que, poco después de su regreso a España, se le nombre Profesor extraordinario de la Facultad de Ciencias de Zaragoza, creando para él la disciplina de Electroquímica, que se impartía únicamente en dicha Facultad. En su corta etapa aragonesa, de sólo ocho años, dirige seis tesis doctorales, que se presentan en la Universidad Central. Posteriormente, ya en Madrid, primero en la Escuela de Peritos Industriales y después, sucesivamente, en los Institutos «Alonso Barba» y «Rocadolano», se amplían sus posibilidades, teniendo bajo su dirección a un grupo de doctorandos y colaboradores, con cuya ayuda, singularmente la del Profesor Juan F. Llopis Marí, cuya prematura muerte ha significado una gran pérdida para la ciencia española, llegó a crear una escuela electroquímica de merecido renombre internacional.

El segundo aspecto que deseo brevemente comentar es su fecunda labor en la Cátedra de Química Técnica, a la que llega en 1940 con una gran experiencia teórica y práctica. No tardan en recogerse sus frutos. En muy pocos años moderniza las enseñanzas de la disciplina, plasmando sus conocimientos en una obra eminentemente didáctica, primera en esta materia publicada por un autor español. Fue sin duda el introductor en nuestras Universidades de la Ingeniería Química y uno de los principales artífices del Doctorado en Química Industrial. En los veinte años que desempeñó esta Cátedra, dirigió veintidós tesis doctorales de carácter técnico y se formaron con él varios de los actuales Catedráticos de dicha disciplina, así como directores y destacados técnicos de diversas industrias químicas y centros de investigación.

Toda esta inmensa labor tenía en justicia que ser reconocida. Y así, el Profesor Rius recibió numerosos nombramientos honoríficos, premios y distinciones: desde el premio del Jubileo de la Universidad de Basilea, durante su estancia juvenil en Suiza, la gran cruz de Alfonso X el Sabio, el premio Suances a la investigación técnica, etc., hasta la primera medalla al mérito en la Corrosión y Protección de Metales, que lleva su nombre y ya no pudo recoger en vida, y la medalla de oro a título póstumo de la Asociación Nacional de Químicos de España.

Maestro por antonomasia, D. Antonio supo transmitir a sus discípulos, en generosa entrega, gran parte de su experiencia y vastos conocimientos. Los que le tratamos personalmente nunca podremos

olvidar su gran calidad científica y humana, plena de comprensión, de sencillez y de modestia. Deseo que estas breves palabras mías sirvan como homenaje de respeto y veneración a la memoria de su vida ejemplar.

* * *

Después de muchas dudas sobre posibles alternativas, he considerado que mi discurso de ingreso en esta Real Academia debería versar sobre un tema en el que pudiera ofrecer alguna contribución personal por modesta que fuese. Por ello, me he decidido por el título «Intensidades en infrarrojo y estructura molecular» que es uno de los campos al que he dedicado gran parte de mi labor investigadora.

I. INTRODUCCIÓN

Los espectros de vibración de una sustancia, fáciles de obtener hoy en día mediante las técnicas de espectroscopía infrarroja y Raman, constituyen uno de los conjuntos de datos experimentales que contienen mayor información sobre la estructura de las moléculas o agregados moleculares que existen en la sustancia problema.

Debido al mayor desarrollo de las técnicas experimentales de la espectroscopía infrarroja y, como consecuencia, al menor coste de los correspondientes espectrógrafos, las medidas de las bandas de absorción del espectro infrarrojo, originadas por las vibraciones de los átomos que forman las moléculas, constituyen uno de los métodos físicos más empleados, en las últimas décadas, para el estudio de la estructura y propiedades moleculares. Entre otras razones, el hecho de que cada molécula tenga un espectro único (excepto en el caso de isómeros ópticos), altamente sensible a ligeras modificaciones estructurales, y la existencia de *bandas características* de ciertos agrupamientos atómicos, que permiten abordar el estudio de moléculas complejas, han dado como resultado que la espectroscopía infrarroja se haya convertido, en la actualidad, en una de las herramientas de trabajo imprescindible en casi todos los laboratorios de Física, Química y Biología.

Las bandas del espectro infrarrojo de una sustancia suelen caracterizarse por la frecuencia o el número de ondas a que aparece el máximo de absorción. La determinación exacta del número de ondas de las bandas no presenta, hoy en día, ninguna dificultad. Su aplicación al análisis cualitativo de mezclas y sobre todo a la diagnosis estructural de moléculas complejas está firmemente fundamentada, y su importancia actual, tanto en la investigación como en la industria, es de sobra conocida.

La intensidad de las bandas de absorción en el espectro infrarrojo

es una magnitud de importancia comparable a la de su frecuencia. Su conocimiento es necesario como base para la realización de análisis cuantitativos, de gran aplicación técnica actual. Pero, además, puede proporcionar una interesante información estructural, tanto de tipo práctico, acerca de las agrupaciones atómicas presentes en la molécula, como de índole teórica, en relación con las propiedades polares de enlaces individuales. A pesar de este gran interés, los trabajos sobre intensidades no son muy abundantes, debido a la laboriosidad del método experimental de medida, junto con las dificultades teóricas para la correcta interpretación de los resultados. Ambas razones justifican que las medidas de intensidades no hayan tenido hasta ahora toda la consideración que merecen.

La mayoría de los trabajos, en el campo de la espectroscopía infrarroja, han centrado su atención en la medida de las frecuencias de las bandas de vibración, que dependen de las fuerzas interatómicas y de la configuración molecular. Su estudio detallado permite obtener un considerable conocimiento de las propiedades geométricas y mecánicas de las moléculas. En cambio, la intensidad de las bandas de absorción en infrarrojo es función de la variación del momento eléctrico dipolar y, por tanto, de la modificación de la configuración electrónica de la molécula al ejecutar ésta una vibración. Las medidas de intensidades, por consiguiente, permiten deducir ciertas conclusiones sobre las propiedades eléctricas de las moléculas, cosa que no puede hacerse a partir de las frecuencias de las bandas de vibración. En particular, pueden obtenerse las características polares de los correspondientes enlaces, de gran importancia para lograr un mejor conocimiento de la naturaleza del enlace químico.

Como es fácil de comprender, tanto las frecuencias como las intensidades de las bandas del espectro infrarrojo dependen en último extremo de la estructura electrónica y configuración de las moléculas, o en particular de los enlaces más afectados por la vibración correspondiente. Sin embargo, no existe ninguna relación directa entre ambas magnitudes. Aparte de la intervención de las masas atómicas, las frecuencias dependen fundamentalmente de las constantes de fuerza, derivadas segundas de la energía potencial respecto a las coordenadas normales; mientras que las intensidades, en cambio, son función de la derivada del momento dipolar respecto a dichas coordenadas normales. Por ello, las conclusiones sobre la es-

estructura molecular, que pueden deducirse del estudio de las frecuencias o de las intensidades de las bandas, son, en general, bastante diferentes y, en cierto modo, complementarias.

El análisis detallado de las intensidades de las bandas del espectro infrarrojo, en función de las propiedades polares de los enlaces individuales, es un problema matemático bastante complejo, que sólo puede abordarse para moléculas muy sencillas. Una situación análoga existe, desde hace bastantes años, respecto a la determinación de constantes de fuerza de enlaces a partir de las frecuencias del espectro. Aunque no es posible realizar un tratamiento de coordenadas normales para la gran mayoría de moléculas de interés químico, la espectroscopía infrarroja constituye, sin embargo, uno de los instrumentos de trabajo más importantes en la Química moderna. El reconocimiento de la existencia de frecuencias características de grupos funcionales y la correlación de sus variaciones con modificaciones estructurales ha sido de fundamental importancia para el estudio de moléculas complejas. De la misma forma, si bien el problema es mucho más difícil, la intensidad de bandas características puede relacionarse empírica o semiempíricamente con otras propiedades moleculares, estableciendo correlaciones de gran interés para el conocimiento de la estructura molecular.

De las breves consideraciones anteriores podemos ver que las intensidades de las bandas del espectro infrarrojo constituyen un amplio y complejo campo de trabajo, cuyos objetivos principales podríamos clasificar esquemáticamente en los siguientes grupos:

1) En primer lugar, establecer las bases para obtener medidas de la «intensidad de una banda» de suficiente garantía, que sean, en particular, independientes de los factores instrumentales, de tal forma que puedan ser transferibles de unos laboratorios a otros, lo que es fundamental para cualquier tipo de aplicaciones.

2) Estudiar las propiedades polares de enlace de moléculas sencillas, a partir de las intensidades de todas las bandas del espectro infrarrojo, medidas en fase gaseosa.

3) Estudio de la intensidad de bandas características de ciertos enlaces, por ejemplo, O—H, N—H, C=O, C≡N, en series de compuestos homólogos, y su relación con los efectos electrónicos (inductivo, mesómero, estérico, etc.) de diversos tipos de sustituyentes.

4) Estudio de interacciones intra- e intermoleculares, que afectan mucho más a la intensidad y forma de las bandas que a su fre-

cuencia, lo que permite obtener conclusiones más finas sobre las asociaciones moleculares y la naturaleza de las fases condensadas de la materia.

5) Aplicación a la diagnosis estructural de moléculas complejas, para determinar el número de grupos funcionales de un mismo tipo, presentes en la molécula, y para distinguir entre grupos funcionales o estructuras ligeramente distintas, mediante tablas de correlación análogas a las que se usan ampliamente para las frecuencias y de las que serían un valioso complemento.

Cada uno de estos apartados es por sí solo suficientemente amplio para poder dedicarle cientos de páginas, y de algunos de ellos existen ya revisiones más o menos completas (1-8), por lo que en este discurso sólo nos limitaremos a dar una visión panorámica de conjunto y, por lo tanto, de forma muy breve y elemental.

II. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

II.1. *Medidas en fase gaseosa*

Como hemos indicado anteriormente, el método de medida de intensidades es laborioso y presenta algunos problemas debidos principalmente a la falta de poder de resolución de los aparatos utilizados y, en ciertos casos, a la superposición de las bandas del espectro. El grado de confianza en los valores obtenidos para las intensidades de las bandas del espectro infrarrojo ha aumentado bastante en los últimos años, al poder disponer de espectrofotómetros comerciales de mayor poder de resolución y suficiente precisión en la medida de la transmitancia. Sin embargo, aún existen ciertas dificultades para obtener con garantía valores precisos de las intensidades, y el problema de reducir al máximo los errores experimentales, en particular los errores sistemáticos, requiere una especial consideración. Esto se pone claramente de manifiesto al comparar los valores de la intensidad de una misma banda, obtenidos por diferentes autores, en los que se observan diferencias que son generalmente bastante mayores que los límites de los errores accidentales. Por ello, nosotros hemos dedicado, desde hace tiempo, una gran atención a las principales causas de error en este tipo de medidas, revisando las bases teóricas del método experimental más utilizado, que exponemos brevemente a continuación.

La intensidad integrada, A , de una banda de absorción en el espectro infrarrojo, se define corrientemente por la expresión:

$$A = \frac{1}{c l} \int \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} d\nu \quad [1]$$

en la que $I(\nu)$ es la intensidad de la radiación monocromática (de frecuencia ν) transmitida por una célula de longitud l , que contiene la sustancia problema a la concentración c , siendo $I_0(\nu)$ la intensidad de la radiación incidente de la misma frecuencia. La integración se extiende a todo el intervalo de frecuencias cubierto por la banda, esto es, para el que I_0/I es mayor que la unidad.

En la práctica, debido al poder de resolución finito de los espectrógrafos, es imposible medir $I_0(\nu)$ e $I(\nu)$ para una radiación estrictamente monocromática. Las intensidades registradas por el espectrógrafo, $T_0(\nu')$ y $T(\nu')$, son valores integrados de $I_0(\nu)$ e $I(\nu)$, respectivamente, para el pequeño intervalo de frecuencias $\nu' \pm \Delta\nu$ admitido por la anchura de rendija, cuando la lectura del espectrógrafo es ν' . Por esto, a partir de los espectros registrados, sólo se puede determinar directamente la llamada intensidad integrada aparente, B , definida por la expresión:

$$B = \frac{1}{c l} \int \ln \frac{T_0(\nu')}{T(\nu')} d\nu' \quad [2]$$

Wilson y Wells (9) demostraron que, si la intensidad incidente $I_0(\nu)$ no varía rápidamente en el intervalo de rendija y si, o bien el coeficiente de absorción, $\alpha(\nu)$, es constante en dicho intervalo, o el poder de resolución es constante en toda la banda, se cumple que

$$\lim_{c l \rightarrow 0} B = A \quad [3]$$

Sin embargo, las hipótesis fundamentales de la demostración de Wilson y Wells no se cumplen satisfactoriamente en muchos casos. Por una parte, el coeficiente de absorción no puede considerarse constante en el intervalo de rendija normalmente utilizado, ni aun empleando presiones elevadas para ensanchar las líneas de rotación que componen la banda de vibración. Por otra parte, la hipótesis

alternativa de que el poder de resolución sea constante en toda la banda está lejos de la realidad, especialmente en bandas anchas (10). Por esto hemos estudiado las condiciones realmente necesarias para que se cumpla la ecuación [3], base del método más utilizado en la medida de intensidades, llamado de Wilson-Wells o de extrapolación, habiendo encontrado que la condición suficiente para ello es que el área de absorción de la banda, $c l C$, sea independiente del poder de resolución, es decir, que se cumpla:

$$c l C = \int \frac{T_0(\nu') - T(\nu')}{T_0(\nu')} d\nu' = \int \frac{I_0(\nu) - I(\nu)}{I_0(\nu)} d\nu. \quad [4]$$

Esta invariancia del área de absorción con el poder de resolución es conocida desde hace tiempo por los espectroscopistas y ha sido discutida por diversos autores (11), pero suponiendo siempre, lo mismo que Wilson y Wells, una función de rendija simétrica y poder de resolución constante en toda la banda. Nosotros hemos demostrado la ecuación [4] admitiendo unas hipótesis mucho menos exigentes (12), que se satisfacen normalmente en las condiciones experimentales utilizadas en las medidas de intensidades. Una vez demostrada la ecuación [4] es fácil deducir que se cumple la condición de extrapolación [3], si bien resulta que, para valores finitos de $c l$, es siempre: $A \geq B \geq C$. Por consiguiente, B tenderá más rápidamente que C al límite común A , es decir, que para obtener la intensidad integrada verdadera, A , es más conveniente medir intensidades aparentes que áreas de absorción (13).

En algunos trabajos se utiliza una intensidad integrada, Γ , distinta de la anterior, A , y que fue introducida por Cawford y col. (14), definiéndola de forma ligeramente diferente mediante la expresión:

$$\Gamma = \frac{1}{c l} \int \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} d \ln \nu. \quad [5]$$

En el caso de moléculas sencillas, es más ventajoso el uso de la intensidad Γ por estar relacionada de forma más directa, como después veremos, con la variación del momento dipolar respecto a la coordenada normal correspondiente. Esta nueva intensidad Γ puede

determinarse mediante medidas de su correspondiente intensidad aparente, Γ_a , definida ahora por la expresión:

$$\Gamma_a = \frac{1}{c l} \int \ln \frac{T_o(\nu)}{T(\nu)} d \ln \nu \quad [6]$$

y extrapolación de estos valores para $c l \rightarrow 0$, puesto que, como hemos demostrado de una manera general (15), para la intensidad Γ , lo mismo que para A , también se cumple la condición:

$$\limite_{c l \rightarrow 0} \Gamma_a = \Gamma \quad [7]$$

análoga a la ecuación [3].

Las intensidades aparentes, tanto B como Γ_a , son funciones monótonas decrecientes del producto $c l$. Es difícil discutir de una manera general el comportamiento de estas intensidades aparentes, cuando se aproximan a sus respectivos límites al tender $c l$ hacia cero, lo que sería muy importante para conocer la precisión teórica del método de medida de intensidades. Con este fin hemos calculado (12, 15) la pendiente en el límite de las funciones $B(c l)$ y $\Gamma_a(c l)$, obteniendo que depende directamente de la dispersión estadística del coeficiente de absorción, es decir, de la constancia o suavidad de las variaciones de $\alpha(\nu)$. Solamente si esta función fuese verdaderamente constante en el intervalo de rendija, la dispersión sería cero y se anularía la pendiente de la intensidad aparente, con lo que se cumplirían las igualdades: $A = B$ y $\Gamma = \Gamma_a$, que pueden deducirse fácilmente para este caso particular. Esta condición no puede cumplirse nunca rigurosamente, pero cuanto más nos acerquemos a ella mejor se realizará la extrapolación. Precisamente esto es lo que se consigue cuando se elimina la estructura fina de rotación de las bandas de vibración, mediante una presión elevada de un gas extraño transparente (nitrógeno o argón), que produce un ensanchamiento de las líneas de rotación. Al ir aumentando la presión, se reduce gradualmente el valor absoluto de la pendiente en el origen de la intensidad aparente, con lo que se hace más fácil y segura la extrapolación. La presión necesaria para el ensanchamiento completo de las líneas de rotación depende del espectrógrafo utilizado (anchura espectral de rendija), de la naturaleza de la estructura fina de rotación de la banda y de la efectividad del gas ensan-

chador. En algunos casos, como, por ejemplo, en bandas paralelas de moléculas pesadas, en las que las líneas de rotación están muy juntas, basta la presión de una atmósfera para obtener un contorno suave de la banda de vibración; mientras que en moléculas muy ligeras o para las bandas perpendiculares que tengan una rama Q muy intensa, pueden ser necesarias presiones muy elevadas, del orden de 100 atmósferas, para conseguir un ensanchamiento completo (4). Para estas presiones tan altas surge una nueva causa de error, debida a la absorción inducida en las moléculas del gas problema por las fuertes interacciones con las moléculas del gas ensanchador, que hacen aumentar la intensidad aparente de la banda en estudio. Por ello es más conveniente utilizar presiones ensanchadoras moderadas, de 1 a 10 atm, según los casos, y realizar medidas hasta valores relativamente bajos del producto cl , para poder obtener buenos resultados en la extrapolación.

Todas las conclusiones teóricas anteriores han sido comprobadas en nuestro laboratorio, mediante numerosas medidas de intensidades de distintos tipos de bandas en diversas series de compuestos, como puede verse en (16) y publicaciones anteriores allí citadas. Se ha observado, en efecto, que la pendiente en el origen ($cl = 0$) de la intensidad aparente decrece rápidamente al aumentar la presión ensanchadora; mientras que, para valores medios de cl , la pendiente apenas varía con dicha presión. Por estas razones, una extrapolación basada solamente en un pequeño número de medidas, realizadas a valores relativamente altos de cl , puede conducir fácilmente a una considerable subestimación de la intensidad, en particular en el caso de bandas con una intensa rama Q . En este tipo de bandas, una extrapolación lineal o un promedio de los resultados obtenidos para distintos valores del producto cl , suele conducir a valores por defecto de la intensidad, con errores que pueden variar desde un 10 a un 50 por 100, o incluso mayores, en los casos más desfavorables (17). En estas bandas, haciendo una extrapolación correcta, las medidas correspondientes a los menores valores de cl son las que deciden el valor extrapolado para la intensidad verdadera; pero por desgracia éstas son justamente las medidas menos precisas, debido al gran error relativo que lleva consigo la medida de bandas muy débiles. Por estas razones, en las bandas en las que la intensidad aparente aumenta bastante al disminuir cl , es necesario repetir las medidas con una mayor presión ensanchadora, pues, de no hacer

esto, sólo es posible establecer con certeza un límite inferior para el valor de la intensidad integrada verdadera. Afortunadamente, existen, por el contrario, muchas bandas para las que, con presiones ensanchadoras del orden de una atmósfera, la pendiente de las funciones $B(c l)$ o $\Gamma_v(c l)$ es muy pequeña y permanece prácticamente constante hasta valores muy bajos de $c l$. En estos casos, la extrapolación puede realizarse fácilmente, obteniendo un valor de garantía para la intensidad integrada verdadera.

Una complicación adicional, que a veces se presenta en las medidas de intensidades, es la superposición más o menos completa de dos o más bandas de absorción de una molécula. En este caso, sólo puede medirse con precisión la intensidad total de las bandas superpuestas, pero la separación de ésta en las intensidades de las bandas individuales es difícil. Cuando la superposición es pequeña pueden separarse las bandas, admitiendo que tienen una forma simétrica, o bien calculando aproximadamente su contorno de rotación (18), si se disponen de las constantes necesarias de vibración-rotación de la molécula. De esta forma, es posible obtener valores más o menos aproximados para las intensidades de las bandas individuales. En cambio, cuando la superposición es grande, la separación en bandas individuales es prácticamente imposible y tiene que basarse en métodos indirectos más o menos subjetivos.

En vista de los problemas inherentes al método de Wilson-Wells para la medida de intensidades, se han llevado a cabo numerosos trabajos para encontrar otras técnicas alternativas de medida. Entre éstas, una de las primeras utilizadas es la basada en las medidas de la dispersión anómala de la radiación infrarroja en la región de una banda de absorción (19, 20). Este método tiene ciertas ventajas teóricas sobre el de las medidas directas de absorción, pero, aparte de las dificultades experimentales, es sólo adecuado para el caso de moléculas muy sencillas, que presenten bandas de absorción bien separadas.

Otra técnica de medida, que proporciona resultados bastante precisos para la intensidad, es la llamada de la curva de crecimiento (21). Este método puede aplicarse a las líneas individuales de rotación constituyentes de la banda de vibración, cuando dichas líneas pueden resolverse por completo, lo que sólo puede lograrse con los aparatos comerciales ordinarios para el caso de moléculas ligeras muy sencillas (FH, ClH, BrH, CO, CO₂, etc.). En este caso,

los resultados son de bastante garantía. La técnica de la curva de crecimiento es también aplicable a bandas de vibración cuya estructura de rotación no esté resuelta. Pero, aun en este caso, se requiere conocer la frecuencia, intensidad relativa y anchura media de las líneas individuales de rotación. Por consiguiente, su aplicación está limitada a moléculas relativamente sencillas, para las que se conozca bien la estructura fina de rotación de sus bandas. Este método resulta mucho más adecuado que el de Wilson-Wells para el caso de bandas perpendiculares de moléculas ligeras, que presentan una intensa y estrecha rama Q (por ejemplo, la banda a 670 cm^{-1} del CO_2), así como para determinar con cierta seguridad la intensidad de una banda débil que esté solapada por el ala de una banda mucho más intensa.

Unas limitaciones parecidas al método anterior tiene la reciente técnica de simulación de las bandas de absorción mediante un complicado proceso de cálculo, llevado a cabo en un computador electrónico (22), para cuya realización se requiere también conocer las constantes de vibración-rotación de la molécula. Este método puede ser de gran interés para el caso de moléculas ligeras trompo-simétricas, cuyas bandas de absorción se extienden sobre un gran intervalo de frecuencias, así como para separar las contribuciones individuales a la intensidad total de varias bandas más o menos superpuestas.

Todas estas técnicas alternativas para la medida de intensidades, a pesar de sus limitaciones, tienen un gran interés como complemento del método de Wilson-Wells, que al no requerir ningún conocimiento previo sobre la estructura molecular es el de aplicación más general. Asimismo, han servido para poner de manifiesto los defectos de este último en los casos más desfavorables, aunque se ha podido demostrar que, cuando se toman las precauciones necesarias y se utiliza una adecuada presión ensanchadora, la extrapolación del método de Wilson-Wells proporciona tan buenos resultados como los métodos anteriores (6). Por otro lado, las técnicas experimentales son, en general, más sencillas, pudiendo abreviar, en gran parte, el laborioso trabajo que lleva consigo la determinación de las intensidades aparentes mediante programas de cálculo para computadores electrónicos (23). Por todo ello, el método de Wilson-Wells sigue siendo, en la actualidad, el más utilizado para la medida de intensidades de las bandas infrarrojas en fase gaseosa.

II.2. Medidas en fases condensadas

En el caso de compuestos sólidos, líquidos o en disolución, son válidas, en líneas generales, casi todas las consideraciones anteriores referentes a la medida de intensidades en fase gaseosa. En particular, debido a la anchura finita de rendija del espectrógrafo, la radiación registrada no es monocromática, por lo que la magnitud que se determina experimentalmente, lo mismo que para gases, es la intensidad integrada aparente. Para obtener la intensidad verdadera es necesario, también en este caso, determinar las intensidades aparentes para varios valores del producto cl y extapar los resultados obtenidos para $cl = 0$.

Entre las medidas de intensidades en fases condensadas son muchísimo más numerosas las realizadas para compuestos orgánicos en disoluciones diluidas, tanto por sus menores dificultades experimentales como por su mayor interés para el estudio de la estructura electrónica, aplicación a problemas de diagnosis estructural y como base del análisis cuantitativo. Desde el punto de vista experimental, la medida de intensidades de compuestos en disolución es algo más sencilla que en fase gaseosa, ya que, por estar impedida la rotación de las moléculas en fase líquida, aparece sólo una banda simple de vibración sin estructura fina de rotación. Esta banda es, sin embargo, relativamente ancha, debido principalmente al ensanchamiento originado por los frecuentes choques de las moléculas entre sí y en particular con las del disolvente. Por esta causa, el coeficiente de absorción no tiene variaciones bruscas, con lo que la intensidad aparente es una función lineal de cl , con ligera pendiente negativa, que puede calcularse teóricamente, como demostró Ramsay (24), admitiendo para las bandas la llamada forma de Lorentz y una función de rendija triangular para el espectrógrafo. Este es un hecho tan importante desde el punto de vista práctico, que nos pareció interesante comprobarlo experimentalmente, completando el trabajo iniciado por Russell y Thompson (25). En primer lugar, estudiamos la banda de tensión del enlace $C=O$ de acetofenona y propiofenona (26, 27), encontrando, lo mismo que en (25), apreciables diferencias con las tablas dadas por Ramsay para calcular las magnitudes verdaderas de las bandas de absorción (coeficiente de extinción molar, ϵ_m , anchura media, $\Delta \nu_{1/2}$, e intensidad integrada, A), a partir de

medidas de las respectivas magnitudes aparentes. A la vista de estos resultados realizamos un estudio más general del problema de la forma de las bandas (28), poniendo de manifiesto que la discrepancia entre los valores experimentales y los tabulados por Ramsay se deben principalmente a que no todas las bandas infrarrojas tienen una forma única, sino que, en general, presentan perfiles diferentes, que pueden ajustarse por combinaciones adecuadas de funciones de Cauchy (forma de Lorentz) y de Gauss (29).

En cuanto a la intensidad integrada, que es la magnitud que más nos interesa en el presente trabajo, hemos realizado numerosas medidas para distintos tipos de bandas y utilizando diferentes valores de la rendija espectral (30). Los resultados obtenidos demuestran que, en efecto, la intensidad aparente, B , es una función lineal de la absorbancia en el máximo (que es una medida del producto cl), pero los valores de las pendientes de estas rectas varían de unas bandas a otras y son, en general, apreciablemente mayores que los tabulados por Ramsay. No obstante, para cada banda, se puede realizar una extrapolación lineal, mediante ajuste por el método de mínimos cuadrados, de los valores de la intensidad aparente, correspondientes a diversos valores de cl , con lo que se obtiene la intensidad verdadera de forma objetiva y con bastante mayor garantía que en el caso de gases.

Aparte del problema de la extrapolación, las bandas infrarrojas de compuestos en disolución presentan una absorción en las alas mayor que en los gases y que tiende a cero muy lentamente. Por ello, para obtener la intensidad integrada total sería necesario realizar medidas de dicha absorción hasta valores de la frecuencia muy alejados del máximo. Esto, en la práctica, es imposible, pues los espectrofotómetros son incapaces de medir, con cierta precisión, estas absorbancias tan pequeñas y, por otra parte, las alas de las bandas no suelen estar casi nunca exentas de solapamiento con otras bandas cercanas. Sólo es posible, por lo tanto, medir la absorción en un reducido intervalo a cada lado del máximo y es necesario realizar una corrección de alas, que tenga en cuenta las áreas residuales fuera de dicho intervalo, para obtener la intensidad total. Esta corrección es muy difícil de conocer con exactitud, si bien puede calcularse aproximadamente, suponiendo una determinada forma para la banda (24).

La corrección de alas, expresada como porcentaje de la intensi-

dad integrada, es una función de la relación entre el intervalo de integración y la anchura media de la banda. Para un intervalo de integración de 6 anchuras medias, dicha corrección es del orden del 5 por 100 y varía muy poco de unas bandas a otras. Por esto, la corrección de alas sólo es importante cuando se desea conocer el valor absoluto de la intensidad integrada total. Cuando, por el contrario, se estudia la intensidad de una misma banda característica en una serie de compuestos análogos, como se hace corrientemente, puede prescindirse de la corrección de alas, con tal de tomar siempre como intervalo de integración un múltiplo constante de la anchura media de cada banda. De esta forma, la corrección de alas es prácticamente igual para todas las bandas en los diferentes compuestos, por lo que puede prescindirse de ella para cualquier discusión de las intensidades en función de la influencia relativa de determinados factores estructurales. En todas las medidas de intensidades realizadas en nuestro laboratorio, como propusimos en (27), hemos adoptado el criterio de tomar como intervalo de integración el de tres anchuras medias a cada lado del máximo de la banda. Ello equivale a normalizar la definición de la intensidad de compuestos en disolución, fijando dichos límites como los de integración de las ecuaciones [1] y [2]. Esto tendría la gran ventaja de poder comparar los datos obtenidos en distintos laboratorios, lo que ahora es difícil de hacer, entre otras causas, por tomar los límites de integración de forma más o menos arbitraria.

En las medidas de intensidades de compuestos en disolución se eligen, como ya hemos indicado, bandas características relativamente aisladas, que presentan poco solapamiento con otras bandas. No obstante, en algunos casos, y en particular cuando se trata de medir varias o todas las bandas del espectro infrarrojo, se presentan serios problemas de superposición de bandas muy difíciles de separar. Para sistemas líquidos no es posible describir el contorno de las bandas mediante una expresión analítica general, por lo que es necesario recurrir a cálculos matemáticos iterativos para reproducir el contorno experimental como suma de bandas individuales. Este problema ha sido estudiado principalmente por Jones y colaboradores (31), utilizando programas en Fortran IV, que permiten resolver un contorno complicado en bandas individuales con una forma determinada (funciones de Cauchy, de Gauss, o combinaciones de ambas).

La determinación de intensidades en sólidos o en líquidos puros

presenta los mismos problemas que en el caso de disoluciones, si bien se agravan los relacionados con la determinación de $T_0(\nu)$ y del espesor, l , de la fina capa absorbente. En el caso de gases o de disoluciones, puede determinarse satisfactoriamente $T_0(\nu)$ colocando en el rayo de referencia del espectrofotómetro una célula vacía o con el disolvente puro, respectivamente, y que sea igual a la que contiene la muestra. Con sólidos o líquidos puros es difícil compensar exactamente las pérdidas por reflexión en la película o célula situada en el rayo de muestra (32). Por otra parte, no pueden medirse bien, por el método ordinario de interferencias en infrarrojo (33), los espesores tan finos de las muestras utilizadas (34). Por ello, en estos casos, se ha empezado a utilizar para la medida de intensidades la técnica de reflexión total atenuada (29, 35), que puede tener ciertas ventajas sobre la técnica ordinaria de transmisión.

En vista de las dificultades mencionadas anteriormente, para obtener valores precisos de las intensidades integradas de las bandas, y de la laboriosidad del método de medida de extrapolación de Wilson-Wells, algunos autores han utilizado, especialmente para disoluciones, la sencilla expresión:

$$A = K \epsilon_m \Delta \nu_{1/2} \quad [8]$$

derivada de la propuesta por Ramsay (24), y que permite, en principio, el cálculo de la intensidad integrada, A , a partir del coeficiente de extinción molar en el máximo, ϵ_m , y de la anchura media de la banda, $\Delta \nu_{1/2}$, fáciles de medir incluso en bandas que solapen moderadamente con otras vecinas. Este procedimiento tiene la gran ventaja de su sencillez, pero existen serias objeciones que hacen muy dudosa la validez de los resultados obtenidos. En primer lugar, tanto ϵ_m como $\Delta \nu_{1/2}$, para una misma banda, varían notablemente con la rendija espectral utilizada, s (y también ligeramente con la absorbancia en el máximo), por lo que, para obtener los valores verdaderos, habría que realizar diversas medidas, a diferentes valores de la rendija espectral, y extrapolar para $s = 0$. Esto complica ya bastante la técnica experimental; pero, además, incluso empleando los valores verdaderos de ϵ_m y $\Delta \nu_{1/2}$, obtenidos por extrapolación, el valor de la constante K de la ecuación [8] depende de la forma de la banda, estando comprendido entre 1,06, para una forma de Gauss, y 1,57, para una forma de Lorentz. Como la mayoría de las bandas reales tienen una forma intermedia, que no puede conocerse «a prio-

ri», resulta una indeterminación en la intensidad que puede llegar a ser hasta del 50 por 100. Afortunadamente, las variaciones de ϵ_m y de $\Delta \nu_{1/2}$ con la rendija espectral tienen una forma cualitativa inversa, por lo que su producto se mantiene aproximadamente constante. La única dificultad que persiste es la elección del valor de K , puesto que depende, no sólo de la forma de la banda, sino también de la relación $s/\Delta \nu_{1/2}$ y del valor de la absorbancia en el máximo para una banda determinada (27, 30), si bien los valores más probables están comprendidos entre 1,2 y 1,4 (7, 30). Por todo ello, el procedimiento más aconsejable de utilización de la ecuación [8], para la determinación rápida de la intensidad aproximada de una banda, es hacer una sola medida de ϵ_m y de $\Delta \nu_{1/2}$ (si es posible para una absorbancia en el máximo alrededor de 0,5), y con estos valores aparentes aplicar la ecuación [8] con $K \simeq 1,3$. Conviene hacer hincapié que el valor de la intensidad integrada así obtenido es sólo aproximado, si bien puede tener una gran utilidad en diagnosis estructural de compuestos orgánicos complejos.

III. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

III.1. *Moléculas sencillas*

En el tratamiento teórico de las intensidades de las bandas del espectro infrarrojo de moléculas sencillas, medidas en fase gaseosa, es una buena aproximación despreciar las interacciones moleculares, interpretando así los resultados, como si se tratase de moléculas aisladas, en función de parámetros intramoleculares.

El estudio de las intensidades de las líneas espectrales, mediante la teoría cuántica, fue realizado por primera vez por Einstein, en el año 1917, sin hacer referencia al mecanismo íntimo de emisión o de absorción de los sistemas considerados. Para realizar un estudio riguroso de la teoría mecanocuántica de estos mecanismos es necesario hacer uso de la cuantización de la radiación, como fue desarrollado originalmente por Dirac en 1927. Cuando sólo interesa el estudio de la emisión y absorción estimuladas por la radiación, es suficiente con adoptar una teoría más elemental, en la que el campo electromagnético se considera como una perturbación que actúa sobre el

sistema. De esta forma, es fácil obtener para la intensidad integrada de una línea de absorción (36):

$$\int \alpha_{n' n''}(\nu) d\nu = \frac{8 \pi^3}{3 h c} \nu_{n' n''} (N'' - N') \langle n' | \mathbf{p} | n'' \rangle^2 \quad [9]$$

en donde h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz, $\nu_{n' n''}$ la frecuencia de transición entre el estado inferior n'' y el superior n' del sistema, en los que existen N'' y N' moléculas por unidad de volumen, respectivamente, y $\langle n' | \mathbf{p} | n'' \rangle$ el elemento de la matriz mecanocuántica del momento dipolar de transición.

Una determinada banda de vibración-rotación está formada por un gran número de líneas de rotación, para cada una de las cuales es aplicable la ecuación [9]. Por consiguiente, para obtener la intensidad integrada total de la banda de vibración-rotación es necesario sumar la expresión [9] para todos los cambios posibles de los números cuánticos de rotación en una determinada transición de vibración $v'' \rightarrow v'$. Esta sumación se había llevado a cabo para la banda fundamental de vibración, $v'' = 0 \rightarrow v' = 1$, de moléculas diatómicas y de algunas bandas particulares de moléculas poliatómicas muy sencillas. En el caso general de moléculas poliatómicas, un tratamiento aproximado consiste, en esencia, en prescindir de los estados de rotación, tanto en su contribución a la energía de los niveles (que al ser unas veces aditiva y otras sustractiva se compensa parcialmente), como en su efecto sobre las funciones de onda de los estados de la molécula, que se sustituye por un promedio, en el sentido clásico, para todas las orientaciones de la molécula en el espacio (36). Nosotros realizamos un tratamiento riguroso, para el caso general de moléculas poliatómicas (37, 38), con las únicas hipótesis usuales de armonicidad mecánica y eléctrica, pero llevando a cabo la sumación no sólo sobre todas las componentes rotacionales, sino también para todas las transiciones vibracionales permitidas: $v' = v'' + 1$ (banda fundamental y bandas calientes), que en la aproximación armónica deberían coincidir exactamente. En la realidad, la existencia de anarmonicidad, hace que dicha coincidencia sea sólo aproximada, si bien la intensidad integrada, medida experimentalmente, comprende a todas ellas, aunque, a la temperatura ordinaria, la mayor contribución ($\simeq 99$ por 100) se debe a la banda fundamen-

tal. Así se obtiene, para la intensidad integrada A_i , correspondiente a la vibración normal i de una molécula poliatómica, la expresión:

$$A_i = \frac{N \pi g_i}{3 c^2} \frac{\bar{\nu}_i}{\nu_i} \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_i} \right)_0^2 \quad [10]$$

en la que N es el número de Avogadro, c la velocidad de la luz, g_i el grado de degeneración de la vibración normal, cuya frecuencia pura de vibración, supuesta armónica y expresada como número de ondas (cm^{-1}) es ν_i ; $(\partial \mathbf{p} / \partial Q_i)_0$ es la variación del momento dipolar de la molécula con la coordenada normal correspondiente Q_i , en la posición de equilibrio, indicada por el subíndice 0 (que por simplificar la notación prescindiremos de ahora en adelante); y $\bar{\nu}_i$ es el centro de gravedad de la banda en la representación de $\alpha(\nu)/\nu$ frente a ν , es decir, que es justamente el cociente entre la intensidad A_i y la intensidad de Crawford, Γ_i (39), esto es:

$$A_i = \bar{\nu}_i \Gamma_i. \quad [11]$$

Para muchas bandas, el cociente $\bar{\nu}_i/\nu_i$ es muy próximo a la unidad (17), por lo que se comete poco error (del orden del 5 por 100 o menor) suprimiéndolo y utilizando, en lugar de [10], la expresión:

$$A_i \simeq \nu_i \Gamma_i = \frac{N \pi g_i}{3 c^2} \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_i} \right)^2 = K \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_i} \right)^2 \quad [12]$$

que es la empleada prácticamente en todos los trabajos sobre intensidades (8).

A partir de los valores experimentales de las intensidades integradas, A_i o Γ_i , de todas las bandas de vibración activas en el espectro infrarrojo, la ecuación [12] sólo permite obtener los módulos de los vectores $(\partial \mathbf{p} / \partial Q_i)$. Análogamente, la determinación experimental de momentos dipolares conduce tan sólo al conocimiento del módulo del vector \mathbf{p}^0 , que define el momento dipolar permanente de la molécula en el estado de equilibrio (sin vibración). En moléculas con ciertos elementos de simetría, las direcciones de estos vectores pueden determinarse mediante las tablas de caracteres del correspondiente grupo de simetría, de modo que, conocidos experimentalmen-

te sus módulos, quedan tan sólo desconocidos sus sentidos. En estos casos, se puede escribir:

$$\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_i} = \sigma_i \left| \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_i} \right| \mathbf{u}_i; \quad \mathbf{p}^0 = \sigma_0 p^0 \mathbf{u}_0 \quad [13]$$

en donde \mathbf{u}_i ($i = 0, 1, 2, \dots, 3N - 6$, siendo N el número de átomos de la molécula) son vectores unitarios, deducidos por consideraciones de simetría, y los σ_i son los signos desconocidos, que, como es obvio, sólo pueden tomar los valores $+1$ ó -1 . Estos signos pueden, a veces, determinarse a partir de otras propiedades relacionadas con las derivadas del momento dipolar, como, por ejemplo, mediante el estudio de interacciones de Coriolis de segundo orden, por la activación de bandas prohibidas a causa de la interacción vibración-rotación, o bien, dentro del marco de una determinada teoría, por el criterio de proximidad entre parámetros, que sean invariantes isotópicos, obtenidos para diversas especies isotópicas de la misma molécula. Una estimación aproximada de dichos signos puede también hacerse basándose en consideraciones físicas acerca de las propiedades eléctricas de los diversos átomos que componen la molécula, así como por el significado fisicoquímico de los parámetros de ciertas teorías. No obstante, la indeterminación de los signos σ_i es una de las dificultades fundamentales que se presentan en la interpretación de las intensidades, puesto que, en la mayoría de los casos, no es posible su total conocimiento con suficiente garantía.

Los valores de las derivadas ($\partial \mathbf{p} / \partial Q_i$), con sus signos más o menos determinados, constituyen el punto de partida de las teorías desarrolladas para la interpretación de las medidas de intensidades, que, en esencia, tratan de expresar dichas derivadas como funciones lineales de un conjunto de parámetros con cierto significado fisicoquímico y que representan, en general, propiedades características de los átomos o enlaces que constituyen la molécula. Un análisis resumido de las principales condiciones que debe cumplir cualquier teoría puede verse en la introducción a nuestro trabajo sobre la teoría de los tensores polares (40).

La primera teoría para la interpretación de las intensidades de las bandas infrarrojas, llamada de la valencia-óptica, fue iniciada en 1941 por Vol'kenshtein (41) y formulada después en varios trabajos

por Vol'kenshtein y El'yashevich (42). Esta teoría ha sido posteriormente perfeccionada, y desarrollada en varias modalidades ligeramente distintas, principalmente por Sverdlov (43), Snegirev y Kovner (44) y Gribov (5, 45). Un tratamiento bastante completo puede verse en la reciente obra de Sverdlov, Kovner y Krainov (46).

La idea original de la teoría es descomponer el momento dipolar total de la molécula, en cualquier instante, en una suma de momentos dipolares de enlace, μ_n , orientados en las direcciones de los enlaces, indicadas mediante los vectores unitarios \mathbf{e}_n , esto es:

$$\mathbf{p} = \sum_n \mu_n \mathbf{e}_n \quad [14]$$

en donde la suma se extiende a los n enlaces de la molécula.

En la llamada aproximación de orden cero, se supone que el momento dipolar de un enlace sólo depende de los cambios producidos en la longitud u orientación de dicho enlace y no se afecta para nada por las respectivas modificaciones producidas en otros enlaces. De esta forma, cada enlace está caracterizado por dos parámetros electro-ópticos: el correspondiente momento de enlace, μ_n , y su derivada respecto al incremento en la longitud de dicho enlace, $\partial \mu_n / \partial q_n$. Esta aproximación de orden cero es completamente análoga a la conocida en la bibliografía angloamericana como teoría de los momentos de enlace, en la que cada enlace se caracteriza por un momento parcial de enlace, μ_n , y su derivada, ϵ_n , respecto a la distancia internuclear r_n , $\epsilon_n = \partial \mu_n / \partial r_n$, llamada, a veces, carga efectiva (este nombre se ha utilizado con significados diferentes en los trabajos sobre intensidades). Esta interpretación tiene la indudable ventaja de su sencillez y puede utilizarse para cálculos aproximados en series de moléculas análogas (47, 48), pero los resultados obtenidos en numerosas moléculas no confirman su validez satisfactoriamente (6, 49). En efecto, los valores de μ y de ϵ , deducidos para un mismo enlace en distintas moléculas análogas, son, en general, poco concordantes; pero, incluso en una misma molécula se obtienen, con frecuencia, valores diferentes de μ y ϵ para un determinado enlace, según la especie de simetría de las vibraciones utilizadas para su cálculo. Por ello, Hornig y McKean (49) aconsejaron que los resultados de las medidas de intensidades se deberían interpretar en función de las derivadas, $\partial \mathbf{p} / \partial S$, del momento dipolar de la molécula respecto a las coordenadas de simetría, lo

que se ha hecho en un cierto número de trabajos. Este procedimiento, sin embargo, tiene, entre otros, el grave inconveniente de que no permite estudiar las modificaciones que sufren las propiedades polares de un enlace, cuando se efectúan sustituciones químicas en el resto de la molécula.

En los diferentes perfeccionamientos de la teoría de la valencia-óptica se abandona la aditividad completa de enlaces aislados y se tienen en cuenta las interacciones entre los distintos enlaces de la molécula, así como las interacciones entre dichos enlaces y los ángulos de enlace, lo que se conoce con el nombre de aproximación de orden uno. En el desarrollo realizado por Gribov (45), se utilizan coordenadas internas q_j para especificar las distorsiones de la molécula. A partir de la ecuación original [14], derivando respecto a la coordenada normal Q_i , se obtiene la expresión:

$$\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_i} = \sum_n \mathbf{e}_n \sum_j \left(\frac{\partial \mu_n}{\partial q_j} \right) l_{ji} + \sum_n \mu_n \sum_j \left(\frac{\partial \mathbf{e}_n}{\partial q_j} \right) l_{ji} \quad [15]$$

en donde l_{ji} son los elementos j de la matriz columna \mathbf{l}_i de transformación de las coordenadas normales de vibración, Q_i en coordenadas internas q_j . Los vectores \mathbf{e}_n y sus derivadas $(\partial \mathbf{e}_n / \partial q_j)$ pueden calcularse a partir de la configuración geométrica de la molécula; en tanto que las magnitudes μ_n y $(\partial \mu_n / \partial q_j)$ constituyen el conjunto de parámetros electro-ópticos, que deben calcularse a partir de las intensidades de todas las bandas activas en infrarrojo, y que, según el propio Gribov (45), deben ser considerados como parámetros empíricos, es decir, que su significado fisicoquímico queda considerablemente difuminado.

Esta primera aproximación de la teoría de la valencia-óptica tiene la gran desventaja de que los parámetros electro-ópticos no son invariantes isotópicos, aunque se elijan las mismas coordenadas internas para las distintas especies isotópicas de una molécula; pero quizá el inconveniente más grave es que, en general, el número de parámetros, electro-ópticos para una molécula formada por N átomos, es de $N-1$ «momentos de enlace» y $(N-1)$ $(3 N-6)$ derivadas respecto a las $3 N-6$ coordenadas normales, en total $(N-1)$ $(3 N-5)$, que es mayor que el número de datos experimentales, por lo que no pueden determinarse los parámetros electro-ópticos por separado, sino un cierto número, en general 3 $(3 N-6)$, de combinaciones

entre ellos linealmente independientes. Con ello, no sólo se pierde su significado fisicoquímico, por lo que tales combinaciones, como reconoce el propio Gribov (45), pueden contribuir muy poco al conocimiento de la estructura molecular, sino que, además, no pueden utilizarse para el cálculo de intensidades en moléculas relacionadas.

En este punto, conviene indicar que el número calculable de parámetros electro-ópticos no puede aumentarse utilizando datos de varias moléculas isotópicas, como se demuestra en la obra ya citada de Sverdlov, Kovner y Krainov (46), y en contra de lo indicado por Gribov en algunos de sus trabajos (5, 50). El número de combinaciones linealmente independientes de los parámetros electro-ópticos es igual al número de vibraciones normales activas en infrarrojo de la molécula isotópica de mayor simetría. Las intensidades de las bandas infrarrojas de otras moléculas isotópicas no proporcionan ecuaciones adicionales para determinar mayor número de parámetros electro-ópticos, si bien tienen un enorme interés para la correcta elección de los signos, σ_i , así como para determinar los parámetros con mayor precisión, utilizando valores medios de las distintas especies isotópicas.

La teoría de la valencia-óptica tiene utilidad en series de moléculas que presenten ciertas propiedades aditivas, aunque no sea la aditividad total, como se supone en la aproximación de orden cero, sino sólo la de algunos enlaces o por lo menos la de ciertos grupos atómicos. En estos casos, algunos de los parámetros electro-ópticos se anulan y otros, o bien determinadas combinaciones lineales, pueden ser transferibles de una moléculas a otras, lo que permite la predicción de intensidades en diversas moléculas de la serie, a partir de las medidas en algunas de ellas (45).

En la llamada teoría generalizada de la valencia-óptica, desarrollada por Sverdlov (43, 46), se descompone el momento dipolar total de la molécula en una suma de momentos dipolares de enlace, pero ahora la dirección de éstos no coincide, en general, con la dirección del enlace, es decir, que cada momento de enlace se resuelve a su vez como suma vectorial de tres componentes perpendiculares entre sí, una de ellas orientada en la dirección del enlace. Esta teoría presenta también dos órdenes de aproximación: de orden uno, en el que se tienen en cuenta las derivadas de las tres componentes del momento dipolar de cada enlace respecto a todas las coordenadas internas; y de orden cero, en la que sólo se consideran las variacio-

nes de las componentes del momento dipolar de un enlace respecto a los incrementos de la longitud del propio enlace. La idea fundamental de la teoría generalizada parece razonable, pero, en la aproximación de orden uno, presenta inconvenientes análogos a los de la teoría de la valencia-óptica ordinaria (no generalizada) y multiplica por tres el número de parámetros electro-ópticos, por lo que ni aún en los casos más simples es posible calcularlos por separado, y hay que conformarse con obtener combinaciones lineales de los mismos bastante complicadas. En la aproximación de orden cero, se reduce mucho el número de parámetros, con lo que pueden así calcularse por separado, o bien combinaciones sencillas de ellos; pero entonces, en muchos casos, se obtienen valores diferentes, según el tipo de simetría de las vibraciones utilizadas para su cálculo, como indica el propio Sverdlov (46), para los halogenuros de metilo.

Un método para la interpretación de las medidas de intensidades, que no presenta los inconvenientes de la teoría de la valencia-óptica (en sus diferentes modalidades), es el llamado de los tensores polares, iniciado por nosotros en el año 1959 (51) y desarrollado en su forma matemática completa en el año 1961 (40). Esta teoría fue aplicada en un principio sólo en nuestro laboratorio, para la interpretación en las medidas de intensidades de una serie de derivados halogenados del metano y del silano (52, 16, 23, 53, 54), cuyos resultados más importantes expondremos de forma muy resumida más adelante. Unos años más tarde, los investigadores rusos Mayants y Averbukh (55), teniendo en cuenta sólo las ideas iniciales del trabajo (51), desarrollaron una teoría análoga a la nuestra, en la que utilizan tensores polares de enlace en lugar de tensores polares atómicos. La equivalencia esencial entre ambas teorías ha sido demostrada por estos mismos autores en un trabajo posterior (56). Recientemente (57), los investigadores norteamericanos Person y Newton han reformulado la teoría de los tensores polares, adaptándola a la nomenclatura actual y destacando algunas de sus ventajas más importantes.

En la teoría de los tensores polares se describe el comportamiento polar de una molécula descomponiendo el efecto de una distorsión en suma de efectos de los desplazamientos de cada núcleo atómico, de tal modo, que se relacionan directamente los elementos geométricos de la distorsión con sus efectos polares, sin intervención de las masas atómicas. Esto permite estudiar las modificaciones pro-

ducidas en las propiedades polares de un enlace, cuando se efectúan sustituciones químicas en el resto de la molécula, aunque éstas alteren su simetría. Para ello se utilizan los llamados tensores polares, \mathbf{P}_α , que relacionan el vector desplazamiento de cada núcleo, \mathbf{r}_α , con el incremento del momento dipolar de la molécula, $\Delta \mathbf{p}$. Para pequeños desplazamientos, se supone una dependencia lineal entre éstos y el correspondiente incremento del momento dipolar, así como aditividad de los efectos producidos por los desplazamientos simultáneos de varios núcleos, con lo que se cumple:

$$\Delta \mathbf{p} = \sum_{\alpha} \mathbf{P}_\alpha \mathbf{r}_\alpha \quad [16]$$

en donde la suma α se extiende a los N átomos que componen la molécula. Es muy conveniente expresar los desplazamientos de los núcleos en un sistema de coordenadas cartesianas fijo en el espacio, en cuyo caso, la matriz cuadrada que representa al tensor polar del átomo α tiene la forma:

$$\mathbf{P}_X(\alpha) = \begin{pmatrix} \frac{\partial p_x}{\partial x_\alpha} & \frac{\partial p_x}{\partial y_\alpha} & \frac{\partial p_x}{\partial z_\alpha} \\ \frac{\partial p_y}{\partial x_\alpha} & \frac{\partial p_y}{\partial y_\alpha} & \frac{\partial p_y}{\partial z_\alpha} \\ \frac{\partial p_z}{\partial x_\alpha} & \frac{\partial p_z}{\partial y_\alpha} & \frac{\partial p_z}{\partial z_\alpha} \end{pmatrix} \quad [17]$$

en donde el subíndice X indica que se emplean coordenadas cartesianas, en cuyos respectivos ejes, p_x , p_y y p_z son las componentes del momento dipolar total.

En las referencias (40, 54 y 57) se indica el método de cálculo de los tensores polares a partir de las medidas de intensidades de las bandas activas en el espectro infrarrojo, que puede verse con detalle en (58 y 59). Este cálculo es bastante laborioso, y mucho más cuando se desean obtener los valores de los tensores polares para todas las posibles combinaciones de los signos σ_i de las ecuaciones [13], por lo que se han programado para llevarlos a cabo mediante computadores electrónicos (23).

Para los átomos, cuyos desplazamientos correspondientes a ten-

siones y flexiones de enlace no coincidan con los ejes cartesianos del sistema principal de referencia, no resulta cómoda la expresión de los tensores polares, que es entonces difícil de interpretar. Por ello, para estos átomos, es mucho más conveniente referir los tensores polares a otro sistema cartesiano obtenido mediante un giro del primitivo, de tal forma que el eje Z coincida con la dirección del correspondiente enlace. Puede demostrarse fácilmente, por consideraciones de simetría (58), que para el caso de átomos unidos al resto de la molécula por un solo enlace, como ocurre en los átomos de hidrógeno y de halógeno en los derivados halogenados del metano o del silano, y tomando la dirección del enlace como eje Z , la expresión cartesiana del tensor polar, que representaremos por $\mathbf{P}_Z(\alpha)$, tiene forma diagonal únicamente cuando dicho eje Z sea un eje de simetría ternario o superior, esto es:

$$\mathbf{P}_Z(\alpha) = \begin{pmatrix} \mu'_\alpha & 0 & 0 \\ 0 & \mu'_\alpha & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_\alpha \end{pmatrix} \quad [18]$$

en donde μ'_α es el momento dipolar del enlace dividido por la distancia de enlace y ϵ_α es la derivada de dicho momento dipolar respecto a la distancia de enlace. En cualquier otro caso, es decir, cuando el eje Z sea un eje de simetría inferior a 3, el correspondiente tensor polar no tiene forma diagonal, e incluso sus dos primeros elementos diagonales son, en general, diferentes entre sí. Como se comprende fácilmente, la hipótesis de los momentos de enlace equivalente a suponer que, en todos los casos, el tensor polar tiene la forma diagonal [18], por lo que los valores de los elementos fuera de la diagonal, calculados a partir de datos experimentales constituyen una medida de la desviación real a dicha hipótesis en cada caso particular.

El cálculo de los tensores polares requiere el conocimiento de la matriz \mathbf{L} , que define la transformación de coordenadas de simetría a coordenadas normales de vibración, y que depende de los coeficientes de la función de energía potencial de la molécula considerada (constantes de fuerza), cuya determinación con cierta garantía es muy difícil y constituye, en la actualidad, uno de los problemas más candentes de la espectroscopía de vibración. Este es quizá el

mayor obstáculo con que se tropieza, en cualquier teoría, para la interpretación de las medidas de intensidades. En este sentido, los tensores polares, al ser invariantes isotópicos, pueden servir para comprobar la bondad de la función potencial, cuando se calculan para varias moléculas isotópicas (54). Por otra parte, es posible deducir ecuaciones que relacionan directamente los elementos de los tensores polares con las intensidades experimentales sin intervención de la matriz \mathbf{L} . Así se obtienen diversas reglas de las sumas (40), algunas equivalentes a las reglas de Crawford (60). Entre éstas conviene destacar la llamada regla de la suma-G, cuya expresión en coordenadas cartesianas, propuesta por nosotros en 1961, adopta la forma:

$$\sum_{\alpha} \left(\frac{1}{m_{\alpha}} \right) \text{traza} [\mathbf{P}_x(\alpha) \mathbf{P}'_x(\alpha)] = \frac{1}{K} \sum_i A_i + \Omega \quad [19]$$

en donde m_{α} es la masa del átomo α , $K = N \pi g_i/3 c^2$ es el factor de la ecuación [12] y Ω la llamada corrección rotacional, indicando con una prima la matriz transpuesta. Esta ecuación ha sido de nuevo deducida recientemente por King, Mast y Blanchet (61), quienes definen una carga efectiva, ξ_{α} , análoga al parámetro τ_{α} de nuestro trabajo del año 1959 (51), esto es:

$$\tau_{\alpha} = \xi_{\alpha}^2 = \text{traza} [\mathbf{P}_x(\alpha) \mathbf{P}'_x(\alpha)] = \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial x_{\alpha}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial y_{\alpha}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial z_{\alpha}} \right)^2 \quad [20]$$

con lo que la regla de la suma [19] puede ponerse en la forma:

$$\sum_{\alpha} \frac{\xi_{\alpha}^2}{m} = \frac{1}{K} \sum_i A_i + \Omega. \quad [21]$$

Como es obvio esta regla es independiente de las coordenadas normales. Por otra parte, como demostramos en (51), la carga efectiva es un invariante tensorial, es decir, que no depende del sistema de ejes rectangulares adoptado para calcularla, por lo que pueden elegirse los ejes ortogonales más convenientes para cada átomo. Entre las propiedades más importantes de esta carga efectiva, puestas de manifiesto por King, Mast y Blanchette (61), destaca su posible transferibilidad para ciertos átomos en diferentes moléculas,

como por ejemplo para el átomo de hidrógeno en distintos tipos de hidrocarburos (con excepción del acetileno), que podría ampliarse de forma aproximada a los grupos metilo y metileno de otras moléculas, como derivados halogenados, aldehidos y cetonas, etc.

La importancia potencial de la teoría de los tensores polares por su directa conexión con los cálculos teóricos mecanocuánticos, ha sido indicada recientemente por Sambe (62), que de forma independiente define un «tensor de carga efectiva», Q^*_α , que es idéntico al tensor polar $P_x(\alpha)$, realizando un tratamiento para el caso más sencillo de moléculas diatómicas. El cálculo mecanocuántico de los tensores polares para moléculas poliatómicas, mediante el método aproximado CNDO, iniciado recientemente por Person y colaboradores (57), se está llevando a cabo, en la actualidad, en diversos laboratorios de espectroscopía.

Los tensores polares tienen además la ventaja de que los resultados obtenidos pueden visualizarse gráficamente de una manera muy intuitiva, representando los cambios del momento dipolar de la molécula originados por desplazamientos unitarios (infinitesimales) de los núcleos en el sentido de las tensiones o flexiones de los correspondientes enlaces, como se hace en las referencias (16, 23, 54 y 57). Como ejemplo de este tipo de representación gráfica, en la figura 1 se ha dibujado el diagrama correspondiente al enlace Si-Cl en la molécula de triclorosilano, $SiHCl_3$, para la elección de signos y función de energía potencial que parecen más aceptables (23). El plano de la figura (XZ) es uno de los tres planos de simetría de la molécula, que contiene al átomo de silicio (en el centro y no indicado en la figura), al de hidrógeno y a uno de los tres átomos de cloro (indicados ambos por círculos de trazo continuo, de tamaño proporcional a sus radios covalentes). Los otros dos átomos de cloro están situados simétricamente por encima y debajo de dicho plano (se indican en la figura mediante círculos de trazos). Las flechas de trazo grueso representan (en la escala dibujada en la parte inferior) los cambios del momento dipolar de la molécula, producidos por un pequeño desplazamiento del núcleo del átomo de cloro, en la dirección del eje Z (tensión del enlace) y en la del eje X (flexión de enlace en el plano, indicada mediante el símbolo \parallel). Como puede observarse, el vector Δp , originado en la tensión del enlace Si-Cl, no coincide con la dirección del mismo, si bien forma un ángulo pequeño; mientras que el vector Δp , originado en la flexión

en el plano de dicho enlace, es casi perpendicular a su dirección. La flecha de la parte superior de la figura representa el cambio del momento dipolar ocasionado por una flexión del enlace Si-Cl per-

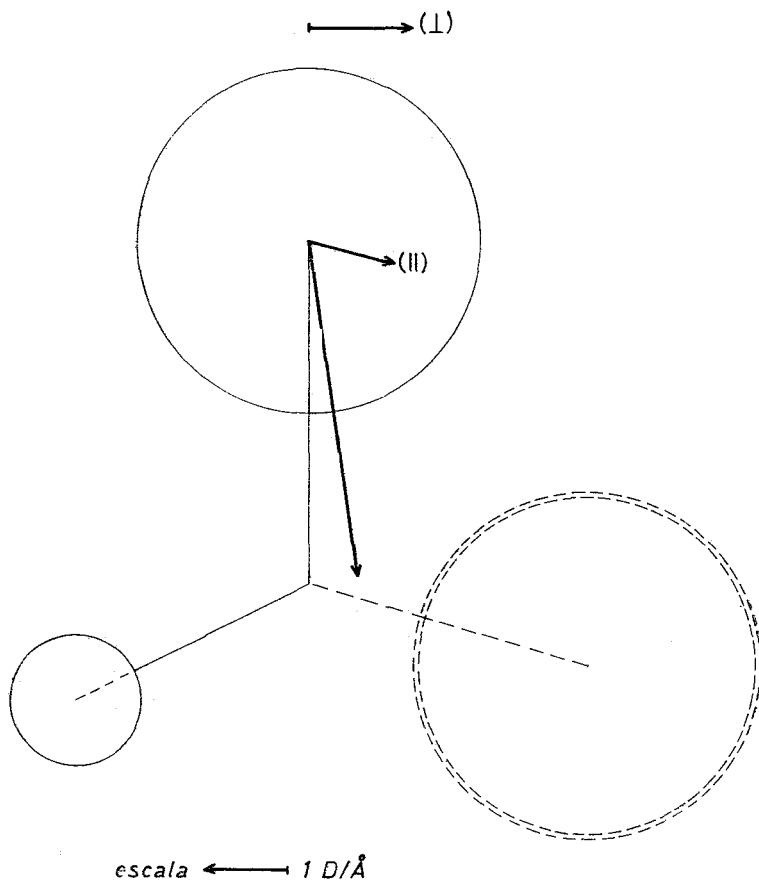


Fig. 1.—Molécula de triclorosilano. Variación del momento dipolar de la molécula originada por una distorsión infinitesimal del enlace Si-Cl: tensión de enlace; (||) flexión de enlace en el plano de la figura; (⊥) flexión de enlace perpendicular al plano de la figura.

pendicular al plano de la figura (lo que se indica con el símbolo \perp), es decir, por un pequeño desplazamiento del núcleo de Cl en la dirección del eje Y . En este caso, por razones de simetría, el vector $\Delta \mathbf{p}$ coincide exactamente con la dirección del desplazamiento (eje

Y), por lo que sería perpendicular al plano de la figura y dirigido hacia la parte posterior de la misma.

La teoría de los tensores polares tiene la importante utilidad de que permite realizar una comparación de las propiedades polares de un enlace en moléculas de diferente composición química e incluso con distinta simetría. Los resultados de este estudio comparativo pueden visualizarse de forma intuitiva y concisa representando, lo mismo que para una molécula aislada, las variaciones del momento dipolar, originadas por la tensión o flexión de un determinado enlace, en todas las moléculas que lo contengan. Por razones de brevedad, vamos a referirnos principalmente a las tensiones de enlace, que son las más importantes desde el punto de vista químico y espectroscópico.

En la figura 2 se han representado, mediante flechas de trazo grueso, las variaciones del momento dipolar originadas por una tensión del enlace C-F en todas las moléculas de la serie estudiada en nuestro laboratorio, para las elecciones de signos y funciones de energía potencial que nos parecen más aceptables. Lo mismo que en la figura 1, el plano de la figura es un plano de simetría de la molécula, que contiene al enlace C-F (situado verticalmente) y a uno de los otros tres enlaces restantes, representado por una recta fina hacia la parte izquierda o por la línea de trazos hacia la parte derecha de la figura, donde se sitúa siempre el átomo o átomos más polarizables del resto de la molécula (que se indican por un círculo de trazos). Para las moléculas de CF_4 , CH_3F y CCl_3F , en las que el enlace C-F está situado sobre un eje ternario de simetría, puede deducirse fácilmente, por la teoría de grupos, que el $\Delta \mathbf{p}$, producido por una tensión de dicho enlace, debe estar justamente en la misma dirección del enlace, como puede verse en la figura 2. Por el contrario, en las moléculas de CHF_3 , CClF_3 , CBrF_3 , CH_2F_2 y CCl_2F_2 , en las que por el enlace C-F no pasa ningún eje de simetría, el $\Delta \mathbf{p}$, producido por una tensión de dicho enlace, no tiene que estar situado necesariamente en la misma dirección del enlace, como se supone en la teoría simple de los momentos de enlace (teoría de la valencia-óptica en su aproximación de orden cero). En efecto, como puede verse en la figura 2, en estas moléculas el $\Delta \mathbf{p}$ se desvía hacia el átomo o átomos más polarizables del resto de la molécula. Así, en CHF_3 , el $\Delta \mathbf{p}$ se desvía ligeramente hacia la derecha, donde se encuentran situados los dos átomos de flúor (distintos del que forma

el enlace C-F considerado), por encima y debajo simétricamente del plano de la figura, en el que se indican sus proyecciones por el círculo de trazos; el átomo de hidrógeno se encuentra situado en el mismo plano de la figura, en la parte inferior izquierda al final de la línea fina de trazo continuo. En las moléculas de CClF_3 y de

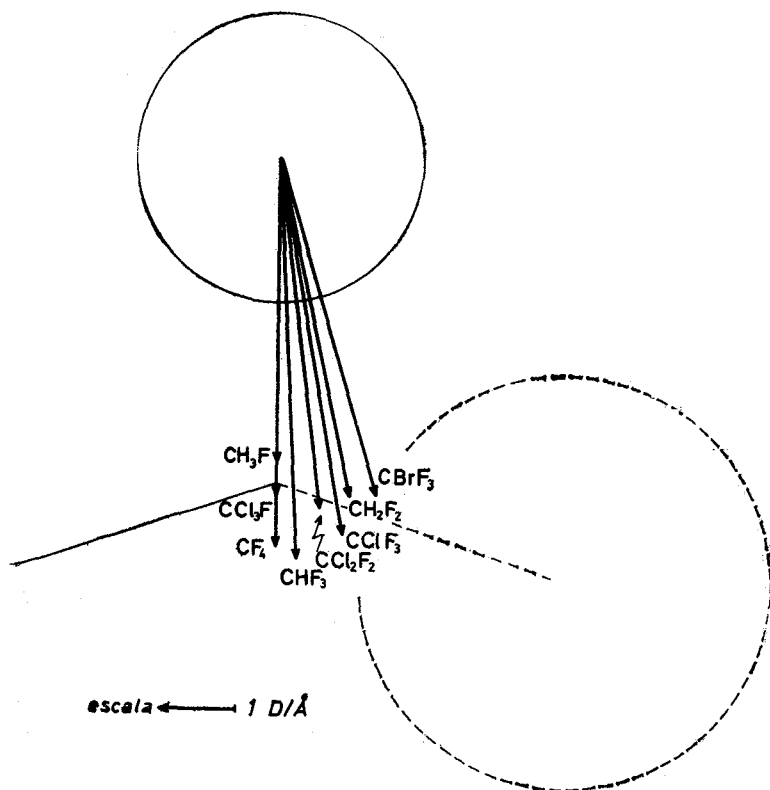


Fig. 2.—Variación del momento dipolar originada por la tensión del enlace C-F, en diferentes moléculas.

CBrF_3 , esta desviación es mayor que en el caso de CHF_3 , como corresponde a la mayor polarización de los átomos de cloro y de bromo. Nótese que, en estas moléculas, es el átomo de cloro o el de bromo el que está situado en la parte inferior derecha (en el plano de la figura), en tanto que los otros dos átomos de flúor están situados en la parte inferior izquierda (simétricamente por encima y debajo del plano de la figura al final de la línea de trazo continuo).

En las moléculas de CH_2F_2 y de CCl_2F_2 es también lógica la desviación del $\Delta \mathbf{p}$; en la primera hacia el otro átomo de flúor, distinto del que forma el enlace C-F considerado, y situado en la parte inferior derecha del plano de la figura; y en la segunda hacia los dos átomos de cloro situados asimismo en la parte inferior derecha (simétricamente por encima y debajo del plano de la figura), y más polarizables que el otro átomo de flúor, situado ahora en la parte inferior izquierda (en el plano de la figura, al final de la línea de trazo continuo). En esta pareja de moléculas, a primera vista, parece que la desviación de $\Delta \mathbf{p}$ debería ser mayor en CCl_2F_2 que en CH_2F_2 , dada la mayor facilidad de polarización de los dos átomos de cloro que la del átomo de flúor. No obstante, hay que tener en cuenta que, en moléculas con átomos de cloro y de flúor, la fuerte electronegatividad de estos últimos perturba la nube electrónica de los átomos de cloro, especialmente la de los pares de electrones solitarios, por lo que no es fácil predecir *a priori* lo que debe ocurrir en estas moléculas. Si esto fuese así, las desviaciones en el caso de CClF_3 y CBrF_3 deberían ser iguales o menores que en CCl_2F_2 . Por otra parte, conviene advertir que, debido a los errores que se van acumulando en las numerosas operaciones necesarias para el cálculo de los tensores polares, sería pedir demasiado que los resultados obtenidos fuesen completamente satisfactorios.

Como puede observarse en la figura 2, el módulo del vector $\Delta \mathbf{p}$, originado en una tensión del enlace C-F, es muy parecido en todas las moléculas estudiadas, siendo sus diferencias prácticamente del mismo orden que los errores de dicha magnitud. Este resultado es de gran interés por lo que respecta a la posible transferibilidad de los tensores polares del átomo de flúor en moléculas semejantes.

Una discusión, análoga a la anterior, puede realizarse para el enlace C-Cl o Si-Cl, cuyos resultados, para diferentes moléculas estudiadas en nuestro laboratorio, se han representado en la figura 3. Como puede observarse en esta figura, en las moléculas de CCl_4 , SiCl_4 , CF_3Cl y CH_3Cl , el $\Delta \mathbf{p}$, ocasionado por una tensión del enlace C-Cl o Si-Cl, está situado en la misma dirección de dicho enlace; mientras que en las restantes moléculas, en las que no pasa ningún eje de simetría por el enlace C-Cl o Si-Cl, el $\Delta \mathbf{p}$ se desvía más o menos hacia la derecha, en donde está situado el átomo o átomos más polarizables del resto de la molécula. El módulo del vector $\Delta \mathbf{p}$ es prácticamente igual en las moléculas de CCl_4 , CHCl_3 y CH_2Cl_2 .

decreciendo ligeramente y de forma regular en las moléculas de CFCl_3 , CF_2Cl_2 y CF_3Cl , lo que puede explicarse cualitativamente debido a la progresiva polarización de los orbitales del cloro por la presencia de los átomos de flúor. Por este mismo razonamiento no

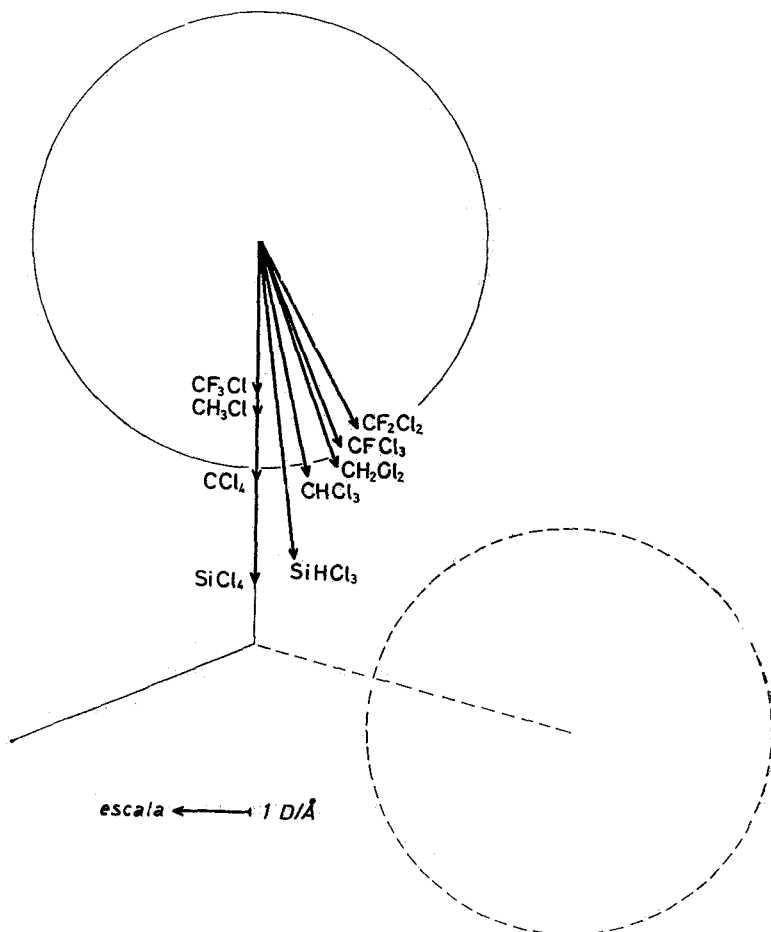


Fig. 3.—Variación del momento dipolar originada por la tensión del enlace C-Cl o Si-Cl, en diferentes moléculas.

puede explicarse el valor anormalmente bajo de $\Delta \mathbf{p}$ en CH_3Cl , pues parece lógico que debería ser igual o ligeramente mayor que en CCl_4 . Por otra parte, es muy razonable que, en las moléculas de SiCl_4 y SiHCl_3 , el módulo del vector $\Delta \mathbf{p}$ sea algo mayor que en los

derivados del metano, de acuerdo con la mayor electronegatividad del carbono frente al silicio.

A la vista de los resultados que acabamos brevemente de exponer, es evidente la necesidad de abandonar la teoría de los momentos de enlace. El comportamiento polar de los enlaces no es tan simple como se supone en dicha teoría. Por ello, a cada enlace hay que asignarle un tensor polar (y no un vector), determinado por un cierto número de parámetros, que puede variar de dos a nueve, según la simetría de la molécula y la posición en ella del enlace considerado. En general, una tensión de un enlace origina un efecto polar $\Delta \mathbf{p}$, cuyo módulo y sentido está fundamentalmente determinado por la diferencia de electronegatividades de los dos átomos enlazados, pero cuya dirección se desvía hacia la parte más polarizable del resto de la molécula, lo que tiene una interpretación física cualitativa inmediata. Las flexiones de enlace originan un efecto polar, cuya dirección es casi perpendicular a la del enlace, pero que se desvía también hacia la parte más polarizable, dependiendo asimismo su módulo y sentido principalmente de las electronegatividades de los átomos enlazados. Para un mismo enlace, las flexiones producen efectos polares de menor módulo que las tensiones y, en general, este módulo disminuye a medida que aumenta la polarizabilidad del resto de la molécula.

En una primera aproximación, no tan drástica como la que se hace en la teoría de los momentos de enlace, puede considerarse que los orbitales enlazantes poseen casi simetría de revolución, respecto a la línea de unión de los núcleos, pero que el efecto polar producido por una distorsión de este orbital (ya sea por tensión o por un cambio en su dirección), queda modificado, en cuanto a sus efectos exteriores, por las cargas imágenes que se producen por inducción en las partes polarizables del resto de la molécula. Un dipolo, en presencia de un sistema polarizable, se refuerza por la creación de un momento dipolar inducido, si está dirigido hacia dicho sistema, en cambio se compensa en parte, si su dirección es transversal al sistema polarizable. Esto hace que en los efectos polares de los desplazamientos se refuercen las componentes dirigidas hacia la parte más polarizable y se amortigüen las transversales a ellas. Así se explican, al menos cualitativamente: 1.º) la desviación de $\Delta \mathbf{p}$, respecto a la dirección del desplazamiento que lo origina, hacia la parte más polarizable del resto de la molécula; 2.º) una par-

te de la diferencia entre el módulo de $\Delta \mathbf{p}$, producido en las tensiones o en las flexiones de enlace; y 3.º) la diferencia de $\Delta \mathbf{p}$ entre la flexión paralela y la perpendicular al plano de simetría que pasa por el enlace, cuando la molécula no tiene otro plano de simetría que también contenga al enlace.

Por otra parte, el movimiento de un átomo polarizable, frente a una carga puntual fija, crea ya de por sí un momento dipolar, equivalente al del movimiento de una carga de signo contrario, si el desplazamiento es longitudinal, o del mismo signo, si dicho desplazamiento es transversal. La carga positiva relativamente elevada del átomo central (de carbono o de silicio), en los compuestos estudiados, contribuye a que el átomo de cloro, muy polarizable, y algo menos el de flúor, tengan una carga negativa aparente mayor en las tensiones de enlace que en las flexiones, pues dicho efecto refuerza y compensa, respectivamente, el producido por su carga puntual efectiva.

Teniendo en cuenta la imprecisión de los valores de los elementos de los tensores polares, debido principalmente a la comprometida elección de los signos y a la indeterminación de las funciones de energía potencial utilizadas, puede considerarse como muy satisfactoria la regularidad de los resultados obtenidos para las propiedades polares de los enlaces C-F, C-Cl y Si-Cl. De forma aproximada puede decirse que la nube electrónica del enlace C-F está prácticamente localizada en dicho enlace y es muy poco polarizable por los restantes átomos de la molécula. Esto se debe, por una parte, a la elevada electronegatividad del átomo de flúor, que retiene firmemente a los orbitales de valencia del carbono y del flúor, con lo que, tanto los orbitales moleculares de enlace, como los de los pares solitarios, están muy localizados y son muy poco polarizables. En el caso de los enlaces C-Cl y Si-Cl, por el contrario, debido al mayor tamaño del átomo de cloro, la nube electrónica de los pares solitarios es muy polarizable, por lo que las propiedades polares de estos enlaces varían ligeramente de unas moléculas a otras, sobre todo si contienen átomos de flúor muy electronegativos.

Las propiedades polares de los enlaces C-H varían bastante de unas moléculas a otras de la serie estudiada, y es difícil establecer regularidades de carácter general. Esto se debe probablemente a la pequeña polaridad de dicho enlace y al tamaño mínimo del átomo de hidrógeno, que debe encontrarse prácticamente embebido en la nube

electrónica del átomo central de carbono. Ambas causas son las responsables de la notable variación de las propiedades polares del enlace C-H al modificar el resto contiguo de la molécula, pudiendo incluso cambiar de sentido el pequeño momento parcial del enlace C-H. Esto explica la confusión que existe en la bibliografía respecto al signo de dicho momento de enlace. Los resultados obtenidos en diversas moléculas indican que dicho signo debe ser negativo, es decir, que el hidrógeno es la parte negativa del momento de enlace, en contra de lo que se había admitido, hasta hace poco tiempo, y de acuerdo con los recientes tratamientos mecanocuánticos de este problema.

III.2. Moléculas complejas

En el caso de moléculas complejas, que son las de mayor interés desde el punto de vista químico, es imposible, como se comprende fácilmente, realizar una interpretación rigurosa de las medidas de intensidades, ya que el tratamiento matemático resulta inabordable para moléculas con poco más de 6 a 8 átomos, a no ser que tengan un elevado grado de simetría. En este caso se tropieza, además, con la falta de datos sobre otras propiedades relacionadas con la estructura molecular, como suele ocurrir con la configuración geométrica y sobre todo con la función de energía potencial. Por otra parte, el elevado número de vibraciones normales en estas moléculas, $3N-6$ (siendo N el número de átomos), junto con los sobretonos y tonos de combinación, hace que las bandas de su espectro infrarrojo solapen unas con otras, siendo bastante difícil en general, y a veces imposible, la medida de las intensidades propias de cada una de las bandas fundamentales. Por esto, lo más frecuente es estudiar sólo algunas vibraciones que den lugar a bandas características más o menos aisladas, como ocurre, por ejemplo, con las vibraciones de tensión de los enlaces O-H, N-H, C=O, C \equiv N, etc. Las medidas se suelen llevar a cabo, como ya indicamos anteriormente, en disolución.

La interpretación de los resultados obtenidos se basa en que los valores de las intensidades integradas de bandas características son muy sensibles a la variación de la distribución electrónica del enlace o grupo que las origina y muestran, por lo tanto, una marcada dependencia de los grupos adyacentes, en la medida que éstos produ-

cen cambios en dicha distribución electrónica. Por ello, la mayoría de los trabajos realizados en esta línea de investigación tienen como meta establecer ciertas correlaciones entre los valores experimentales de las intensidades de una determinada banda y los efectos estructurales que pueden influir sobre la distribución electrónica del enlace o grupo atómico implicado en la correspondiente vibración característica. Los efectos electrónicos que suelen tomarse en consideración son los llamados efectos inductivo, mesómero o de resonancia, estéricos, de campo, formación de enlaces de hidrógeno e interacciones disolvente-soluto. Aunque estos efectos interaccionan unos con otros de manera compleja, suelen tratarse como si actuasen independientemente, ya que, en general, es muy difícil conocer la magnitud de tales interacciones. Por ello, con el fin de facilitar la interpretación de resultados, es conveniente estudiar series homólogas de compuestos en las que pueda preverse una variación gradual del menor número posible de efectos estructurales.

Los trabajos sobre intensidades de las bandas características de diversos grupos funcionales en variadas series de compuestos orgánicos son tan numerosos, que no podemos aquí ni siquiera exponer, aunque fuese en forma muy resumida, los resultados obtenidos, muchos de los cuales pueden verse en las revisiones de Brown (1) o de Wexler (7) y en el artículo de Hadži (63). Por ello sólo vamos a comentar, muy brevemente, las principales tendencias para la interpretación de los resultados en algunos de los grupos funcionales más importantes.

En compuestos aromáticos del tipo general $X-C_6H_4-Y$, muchos autores, principalmente Thompson y colaboradores (64), han establecido una relación lineal entre el logaritmo de la intensidad integrada de la banda característica del grupo funcional Y con los efectos electrónicos del sustituyente variable X, mediante una ecuación análoga a la de Hammett para las constantes de reactividad, esto es, de la forma:

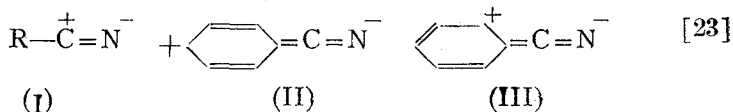
$$\log A = \log A_0 + \rho \sigma \quad [22]$$

en donde σ es la correspondiente constante de Hammett para el sustituyente X y A_0 es la intensidad de la banda en el compuesto de referencia, cuando $X=H$. Esta ecuación se cumple mucho mejor para los compuestos *meta*- y *para*-sustituídos, aunque se ha aplicado también aproximadamente para todo el conjunto de derivados, in-

cluyendo los *orto*-, utilizando las respectivas constantes σ obtenidas por Taft (65), siempre que no exista otro tipo de interacciones, como enlace de hidrógeno intramolecular o grandes efectos estéricos.

La pendiente ρ de la ecuación [22] depende de la naturaleza del grupo funcional Y, y en menor grado del disolvente utilizado. En algunos casos, como en los benzonitrilos, la pendiente es negativa y relativamente grande ($\simeq -0,9$ en disolución de tetracloruro de carbono), es decir, que la intensidad de la banda característica del grupo $C\equiv N$ varía mucho con el sustituyente X, pudiendo diferir, en casos extremos, por un factor del orden de 60, mientras que la correspondiente frecuencia apenas varía (menos del 2 por 100). Esto nos indica que, en este caso, la intensidad es mucho más útil que la frecuencia para estudiar efectos electrónicos, así como con fines de identificación o diagnosis estructural de compuestos desconocidos. En el caso de la intensidad de la banda de tensión del enlace $C=O$, la pendiente es negativa, pero muy pequeña (entre $-0,05$ y $-0,08$), para algunos compuestos, como benzoatos y acetofenonas, mientras que en otros es prácticamente nula (propiofenonas y benzofenonas). Por el contrario, dicha pendiente es positiva, aunque pequeña ($\simeq 0,2$), para la banda de tensión del enlace O-H en fenoles, y algo mayor (entre $0,25$ y $0,45$) para las bandas de tensión N-H (simétrica y antisimétrica) de anilinas y de *N*-alquilanilinas, mientras que es prácticamente nula en las acetanilidas.

El distinto comportamiento de los grupos funcionales frente al efecto de los sustituyentes, reflejado en el valor de la pendiente de la ecuación de Hammett [22], se ha explicado de forma cualitativa, mediante razonamientos análogos a los utilizados en Química Orgánica, teniendo en cuenta las estructuras resonantes, que contribuyen a describir el estado electrónico fundamental de las moléculas. Así, por ejemplo, en el caso de los nitrilos, además de la estructura convencional, pueden considerarse las siguientes estructuras:



a las que naturalmente corresponde una mayor distancia de enlace C-N, por lo que su contribución debe ser mayor en la tensión de

dicho enlace. Como es lógico, estas estructuras se estabilizan al aumentar el poder donador de electrones del radical R, o de los sustituyentes X en el anillo aromático, con lo que debe aumentar paralelamente la intensidad de dicha banda de tensión, de acuerdo con los resultados experimentales. Nótese que la constante σ de Hammett es una medida del poder de atracción de electrones del sustituyente, por lo que al aumentar debe disminuir la intensidad de la banda de tensión, es decir, que la pendiente ρ debe ser negativa, como ocurre en la realidad. Asimismo, la contribución de las estructuras II y III, en nitrilos aromáticos, explica que éstos tengan, en general, una intensidad mucho mayor que la de los nitrilos alifáticos.

En el caso de los compuestos carbonílicos, las estructuras resonantes son análogas a las de los nitrilos, por lo que el comportamiento de la intensidad de la banda de tensión del enlace C=O, frente a los efectos de los sustituyentes, debe ser también análogo al de la banda de tensión C \equiv N. La interperación de los pequeños valores absolutos de la pendiente ρ requeriría un tratamiento cuantitativo más difícil de realizar.

Razonamientos análogos han permitido explicar el comportamiento de la intensidad de la banda de tensión del grupo hidroxilo, teniendo en cuenta que al aumentar la distancia del enlace O-H es mayor su carácter iónico, pero que ahora se encuentra favorecido por los sustituyentes aceptores de electrones en las posiciones *meta* y *para* del anillo aromático, lo que está de acuerdo con el valor positivo de la pendiente ρ . La intensidad mucho mayor de la banda de los fenoles que la de los alcoholes se explica asimismo por la contribución de estructuras resonantes con cargas separadas, que implican al anillo aromático, lo que se traduce en el conocido aumento del carácter iónico del enlace O-H de los fenoles.

El comportamiento de la intensidad de la banda de tensión N-H, frente a los efectos de los sustituyentes, es cualitativamente análogo al de la banda de tensión O-H, lo que se explica porque también ahora la tensión del enlace N-H aumenta su carácter polar, que se favorece por los sustituyentes aceptores de electrones en las posiciones *meta* o *para* del anillo aromático. No obstante, este razonamiento es válido para la única banda de tensión N-H de las *N*-alquilanilinas y para la banda de tensión simétrica del grupo, NH₂, de las anilinas; pero en la tensión antisimétrica del grupo NH₂, los efectos electrónicos producidos por la tensión de uno de los enlaces N-H

deben ser, en gran parte, compensados por la contracción del otro enlace N-H. Esto podría explicar el valor casi doble de la pendiente ρ de la banda de tensión simétrica, pero la intensidad de ésta debería ser siempre mayor que la de la banda antisimétrica, lo que no está de acuerdo con los resultados experimentales (64, 66). Parece ser que, en este caso, la intensidad depende principalmente de la variación del momento dipolar del propio enlace, producido en gran parte por un cambio en la hibridación de los orbitales del átomo de nitrógeno durante la vibración (67). Asimismo, el cambio de hibridación del nitrógeno desde aproximadamente sp^3 , en aminas alifáticas, hasta casi sp^2 , en las aminas aromáticas, con el consiguiente aumento de su electronegatividad efectiva, es lo que ha servido para explicar el enorme aumento que experimenta la intensidad de la banda de tensión N-H al pasar de unos a otros compuestos. De hecho, la intensidad de esta banda, en aminas alifáticas, es tan extremadamente débil, que son muy pocos y bastante imprecisos los valores disponibles, dada la dificultad de su medida, que se está llevando a cabo en nuestro laboratorio (68). Para aclarar el problema del enlace N-H conviene medir no sólo la banda de tensión fundamental, sino también su sobretono, como ya hicieron Russell y Thompson (69), cuya interpretación, teniendo en cuenta la anarmonicidad mecánica y eléctrica de la vibración, permite obtener información sobre la variación del momento dipolar con la longitud del enlace.

Para relacionar la intensidad de la banda característica de ciertos grupos funcionales con los efectos electrónicos del sustituyente, en derivados aromáticos *meta*- y *para*-sustituidos, además de las constantes σ de Hammett se ha utilizado una ecuación análoga a la [22], pero empleando las constantes σ^+ de Brown y Okamoto (para las reacciones electrofílicas de derivados bencénicos), y en algunos casos las constantes σ^- (para grupos aceptores de electrones en anilinas y fenoles). Algunos autores, en lugar de utilizar $\log A$ prefieren representar $A^{1/2}$ frente a las constantes propias de los sustituyentes (σ , σ^+ , etc.), puesto que, según la ecuación [12], $A^{1/2}$ es la magnitud relacionada directamente con la variación del momento dipolar en la vibración, modificada por la acción de los sustituyentes. No obstante, una evaluación estadística de los resultados disponibles (70) indica que la correlación de $\log A$ es tan buena como la de $A^{1/2}$, obteniéndose las desviaciones mínimas cuando se utilizan las constantes σ^+ de los sustituyentes. Los distintos tipos de correlaciones entre la fre-

cuencia o la intensidad de bandas características y las constantes de los sustituyentes han sido revisadas recientemente por Katritzky y Topsom (71). Entre ellas, modernamente se consideran más satisfactorias las basadas en dos parámetros del sustituyente, como ya sugirieron Krueger y Thompsom (64), es decir, ecuaciones del tipo:

$$\log A = \log A_0 + \alpha \sigma_I + \beta \sigma_R \quad [24]$$

o bien:

$$A^{1/2} = A_0^{1/2} + \alpha \sigma_I + \beta \sigma_R \quad [25]$$

en donde σ_I y σ_R son, respectivamente, los factores que dan cuenta del efecto inductivo y del efecto mesómero o de resonancia del sustituyente, siendo α y β parámetros característicos del grupo funcional de la serie de compuestos, y cuya relación indica la importancia relativa de ambos efectos. Así, por ejemplo, Katritzky y colaboradores (72) han estudiado recientemente la intensidad de la banda de tensión $C \equiv N$ en una serie representativa de benzonitrilos *meta*- y *para*-sustituídos, teniendo en cuenta los efectos de la concentración, que habían sido ignorados en muchos trabajos anteriores. Las intensidades, extrapoladas a concentración nula, para ambas series se ajustan muy bien a una única línea recta del tipo:

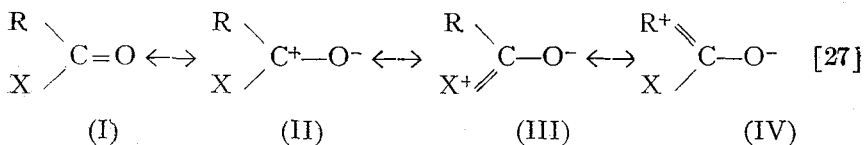
$$A^{1/2} = A_0^{1/2} + \rho \sigma^+ \quad [26]$$

con un coeficiente de correlación de 0,991; pero aún se mejora ligeramente dicho ajuste, cuando se consideran las dos series por separado y se utilizan ecuaciones del tipo de la [25]. Esto tiene, además, la ventaja de poder conocer cuantitativamente la magnitud relativa de los efectos inductivo y mesómero. Resulta así, en este caso, que el efecto inductivo ejercido por los sustituyentes es aproximadamente igual en las posiciones *meta* y *para* (algo mayor en esta última), mientras que el efecto mesómero es casi cuatro veces mayor en la posición *para* que en la *meta*, de acuerdo con otros datos cinetoquímicos.

En los compuestos orgánicos alifáticos o, en general, en las series de compuestos en las que el sustituyente variable se une directamente al grupo funcional, en vez de hacerlo a través de un anillo aromático, no existe, como es lógico, una correlación lineal del tipo de las

ecuaciones [22] o [26] entre la intensidad de la banda característica del grupo funcional y las constantes σ o σ^+ de los sustituyentes. En algunos casos se cumple aproximadamente una ecuación análoga a la [26], pero utilizando las constantes σ_p^+ de los sustituyentes (73). Sin embargo, en esta clase de compuestos se obtienen mejores resultados utilizando, en las ecuaciones [22] o [26], las constantes polares σ^* de reactividad de los sustituyentes, introducidas por Taft (65). No obstante, estas correlaciones no son tan satisfactorias como las que se obtienen para compuestos aromáticos. A la vista de estos resultados, nosotros hemos intentado relacionar la intensidad de la banda de tensión C=O, en diversas series de compuestos carbonílicos, con los valores del efecto inductivo + I, calculados teóricamente mediante el método de diagramas moleculares de inducción, introducido por Smith et al. (74) y desarrollado por Senent y colaboradores (75), encontrando correlaciones prácticamente iguales a las obtenidas utilizando la constante polar σ^* . Este resultado es completamente lógico, puesto que entre estas constantes σ^* y los valores teóricos del efecto inductivo hemos visto que existe una relación lineal bastante satisfactoria (76).

Como ejemplo de la relación existente entre la intensidad de la banda de tensión C=O y el efecto inductivo + I de los radicales alquílicos sustituyentes, en la figura 4 hemos representado de forma condensada los resultados obtenidos para algunas de las series de compuestos carbonílicos estudiados en nuestro laboratorio (77). Para mayor claridad, sólo se han dibujado las líneas medias, omitiendo los numerosos puntos experimentales correspondientes a cada uno de los compuestos particulares. La interpretación global de los resultados puede hacerse, como siempre de forma cualitativa, teniendo en cuenta las siguientes estructuras resonantes:



que contribuyen a la descripción del estado electrónico fundamental de un compuesto carbonílico del tipo general: R-CO-X. Es de esperar que en la tensión del enlace C=O aumente la contribución de las estructuras canónicas (II), (III) y (IV), puesto que en ellas es mayor

la distancia de enlace. Una mayor contribución de la estructura (III), que da cuenta del efecto mesómero o de resonancia del grupo X, puede explicar el aumento de intensidad que se observa al pasar de una serie de compuestos a otra serie distinta (en el sentido vertical

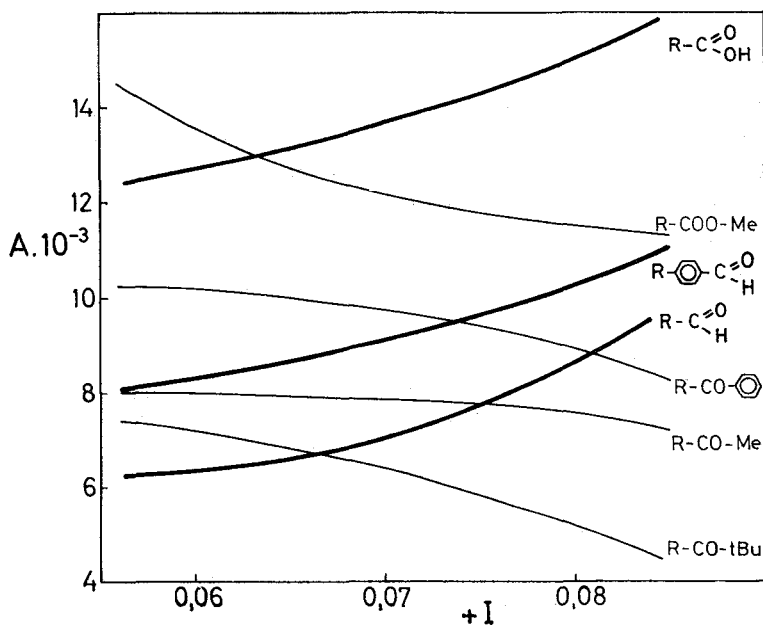


Fig. 4.—Variación de la intensidad integrada de la banda de tensión C=O (en $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ y \log_{10}) en función del efecto inductivo $+I$ del radical R, para diferentes series de compuestos carbonílicos.

de la figura 4), esto es, en el sentido: *t*-butilo < metilo < fenilo < metoxi. Este efecto parece ser el de mayor influencia sobre la intensidad de la banda. Cuando se mantiene constante el grupo X y se varía el radical alquílico R (aumentando la longitud y ramificación de su cadena), es decir, dentro de cada serie (en el sentido horizontal de las curvas de la figura 4), se observan dos tipos opuestos de comportamiento (destacados en la figura 4 mediante el grosor de las líneas). Así, en todas las series de ésteres medidas por nosotros (78) y por otros investigadores (79, 80), así como en las series de alquilfenilcetonas (73) y de cetonas alifáticas (76), la intensidad disminuye gradualmente al aumentar el efecto inductivo $+I$ del sustituyente.

Esto podría explicarse suponiendo, en estos casos, una mayor contribución de la estructura resonante (IV), debida al efecto hiperconjugativo H , del radical R , que aproximadamente guarda una relación lineal del tipo: $H = a - b I$ con el efecto inductivo $+ I$. La contribución de la estructura (II), favorecida por el poder donador de electrones del radical R mediante el efecto inductivo $+ I$, debe tener menor importancia. Por el contrario, en los ácidos alifáticos y en los aldehidos, tanto alifáticos como aromáticos (81), la intensidad de la banda de tensión C=O aumenta con el efecto inductivo $+ I$ del radical R , lo que equivaldría a suponer ahora una mayor contribución de la estructura resonante (II). En este punto, es interesante indicar que, en los aldehidos alifáticos, la intensidad de las bandas de tensión C-H, tanto del grupo aldehido como del metilo, también aumenta con el efecto inductivo $+ I$. Este distinto comportamiento de los radicales alquílicos, en particular entre aldehidos y cetonas alifáticas, está íntimamente relacionado con el problema tan discutido del orden donador de electrones de dichos radicales, por lo que estamos intentando aclararlo mediante un tratamiento mecanocuántico por métodos semiempíricos (82), siguiendo las ideas iniciadas por Bratož y colaboradores (83).

La relación entre las intensidades de bandas características de grupos funcionales y los efectos electrónicos causados por diferentes sustituyentes ofrece una amplia gama de interesantes aplicaciones en Química Orgánica teórica. En primer lugar, la aplicación, más obvia de estas correlaciones lineales, es la confirmación y determinación de las constantes de reactividad de ciertos sustituyentes, que resulta así más fácil que mediante laboriosas medidas cinetoquímicas, o de constantes de equilibrio, al mismo tiempo que permiten, como hemos indicado anteriormente, conocer la relación entre los distintos efectos electrónicos, según la posición del sustituyente en anillos aromáticos. Asimismo las medidas de intensidades de las bandas de tensión C-H y C-D, en bencenos y deuterobencenos monosustituídos, realizadas por Schmid y colaboradores (84, 85), y en las que participan en distinto grado los átomos de hidrógeno en las posiciones *orto*, *meta* y *para*, han puesto de manifiesto la importante posibilidad de estudiar por este método la influencia de los sustituyentes en la diferente distribución de cargas en cada una de dichas posiciones del anillo aromático.

Por otra parte, estas correlaciones indican que debe existir una

gran analogía entre los cambios de la distribución electrónica originados por una vibración y los producidos en la formación del estado de transición de ciertas reacciones químicas. Aunque las distorsiones vibracionales representan perturbaciones mucho más pequeñas que el ataque de un reactivo, se ha comprobado que existe un gran paralelismo entre el comportamiento de las intensidades y ciertas reacciones químicas, como, por ejemplo, entre las intensidades de la banda de tensión C=O en cetonas alifáticas y la adición de reactivos nucleófilos (76). El tratamiento teórico iniciado por Brown (67), mediante un sencillo modelo de orbitales moleculares, pone de relieve el interés que la medida de intensidades puede tener para un mejor conocimiento del mecanismo de las reacciones orgánicas.

Entre otros problemas de gran interés químico, pero que por su excesiva extensión no podemos tratar aquí, y en cuyo esclarecimiento se han utilizado las medidas de intensidades, podemos citar el estudio de asociaciones e interacciones moleculares, en particular las originadas por enlace de hidrógeno, a las que se han dedicado diversos artículos y algunos libros (86), así como el estudio de la isomería rotacional, causada muchas veces por efectos estéricos o efectos de campo. En estos casos, la aparición de varias bandas próximas del grupo característico puede indicar la existencia de diferentes isómeros rotacionales, cuya proporción relativa, así como las alturas de las barreras de potencial, que impiden la libre rotación, pueden determinarse mediante medidas de las intensidades de cada una de las bandas (87).

Aparte de este gran interés en Química Física y en Química Orgánica, para un mejor conocimiento de la estructura molecular y del mecanismo de las reacciones químicas, las medidas de intensidades en moléculas complejas tienen una gran importancia práctica para resolver problemas dudosos de diagnosis estructural de compuestos desconocidos. Como es sabido, en la actualidad se dispone de un conjunto bastante completo de tablas de correlación de las frecuencias características de grupos funcionales en distintos tipos de compuestos, así como de un aceptable conocimiento de su variación con determinados factores estructurales. Esto permite una valiosa y extensa aplicación de los espectros infrarrojos al estudio de la diagnosis estructural de moléculas complejas. No obstante, esta importante aplicación se encuentra a veces limitada por la superposición entre los intervalos de frecuencias de distintos grupos funcionales o

de un mismo grupo en diferentes tipos de compuestos. Esta limitación puede subbasarse, en gran parte, si se tiene en cuenta, no sólo la frecuencia, sino también la forma e intensidad de las bandas características. Como hemos indicado en la introducción, no existe una relación directa entre la frecuencia y la intensidad de una determinada banda. En ciertos casos, un pequeño cambio estructural de la molécula puede hacer que la frecuencia y la intensidad de una banda característica varíen de forma muy diferente e incluso en direcciones opuestas, como ocurre, por ejemplo, con la banda de tensión O-H en los fenoles, cuya frecuencia disminuye, pero aumenta su intensidad al introducir sustituyentes aceptores de electrones (especialmente en las posiciones *meta* y *para*). Por ello, es muy conveniente disponer de tablas y diagramas de correlación de las vibraciones características de grupos funcionales, en los que se tengan en cuenta tanto las frecuencias como las intensidades de las bandas, de los que ya existen algunos, más o menos completos, en la bibliografía (7). En nuestro laboratorio estamos confeccionando un diagrama más detallado para la banda de tensión C=O en diversos tipos de compuestos carbonílicos. De las medidas realizadas pueden ya deducirse algunas interesantes conclusiones. Así, por ejemplo, los intervalos de frecuencia de cetonas α , β -no saturadas acíclicas y hexacíclicas coinciden prácticamente, mientras que la intensidad de la banda de las segundas es casi el doble que la de las primeras, lo que permite distinguirías con facilidad. Análogamente, los intervalos de frecuencias de la banda de tensión C=O en cetonas alifáticas de cadena abierta y hexacíclicas, aldehidos aromáticos, ácidos alifáticos y α , β -no saturados, se superponen más o menos completamente. Aunque algunos de estos compuestos se distinguen entre sí por otras zonas del espectro, los casos dudosos pueden resolverse mediante la medida de la intensidad de dicha banda de tensión C=O, que aumenta bastante de unos compuestos a otros en el orden que están citados anteriormente. Como se comprende fácilmente, las medidas de intensidades son casi indispensables para la determinación del número de grupos carbonilo, cuando existen varios y sus bandas individuales solapan entre sí.

Lo mismo que en la utilización de las frecuencias, las posibilidades de aplicación de las medidas de intensidades son mucho mayores cuando se trata de investigaciones restringidas a un cierto tipo de compuestos, en cuyo caso pueden deducirse detalles más finos sobre

la estructura molecular. Así, por ejemplo, en el campo de los esteroides, puede determinarse la posición de un grupo carbonilo mediante la medida conjunta de la frecuencia e intensidad de la banda de tensión C = O. En este sentido, la posibilidad de reconocer el grupo 17-ceto en presencia de un grupo acetato es de particular interés en el estudio metabólico de esteroides.

IV. CONSIDERACIONES FINALES

Para terminar esta sucinta exposición acerca de las intensidades en infrarrojo y su aplicación al estudio de la estructura molecular vamos a hacer unas breves consideraciones sobre el estado actual de este tema.

El estudio de las intensidades de las bandas de absorción del espectro infrarrojo puede decirse que comenzó hace unos treinta años cuando Wilson y Wells publicaron su trabajo sobre el método experimental de medida (9). En un principio, la atención se centró casi exclusivamente en moléculas muy sencillas, a fin de obtener ciertas conclusiones de gran importancia teórica para el conocimiento de la naturaleza del enlace químico. Posteriormente, si bien se ha conservado este interés teórico en todo su valor, las intensidades en infrarrojo han adquirido una importancia mucho mayor, por sus grandes posibilidades de aplicación al estudio de la estructura molecular de compuestos complejos, que son los verdaderamente interesantes desde el punto de vista químico.

Los trabajos sobre intensidades en infrarrojo alcanzaron un desarrollo muy prometedor en la década de los años 50, pero sufrieron una notable disminución en la siguiente década de los años 60, debido principalmente al considerable esfuerzo experimental para obtener medidas de garantía, así como a las dificultades para la correcta interpretación de los resultados, en particular en el caso de moléculas sencillas. Ambos inconvenientes se han superado en gran parte desde hace un par de años, por lo que, en la actualidad, parece que está empezando de nuevo a resurgir este interesante campo de trabajo.

En lo referente a las técnicas experimentales, merece destacar la reciente aparición en el mercado de espectrómetros gobernados por minicomputadores, que, además de su aceptable resolución y gran

precisión fotométrica, tienen la ventaja de proporcionar los datos del espectro en forma digital, que pueden pasarse así directamente a un computador ordinario, reduciendo considerablemente el tiempo de medida de intensidades. Por otra parte, Jones y colaboradores (88) han estudiado las principales causas de error en este tipo de medidas en fases condensadas, que pueden reducirse, en ciertos casos, utilizando conjuntamente las técnicas de transmisión y de reflexión total atenuada, como hemos demostrado en recientes trabajos (89). En este mismo sentido, hemos desarrollado un método empírico de ajuste (90), que sirve para refinar los resultados experimentales, así como para detectar valores anómalos, en medidas de intensidades de series de compuestos análogos. De esta forma, hemos podido comprobar en nuestro laboratorio que, empleando un método de medidas normalizado, pueden obtenerse resultados reproducibles con un error del orden del 1 por 100, aún utilizando distintos tipos de espectrofotómetros, de acuerdo con trabajos recientes de otros autores (91, 92).

En la interpretación de resultados en moléculas sencillas, merece citarse el trabajo de Decius (93), en el que se propone un nuevo modelo de cargas atómicas efectivas, cuyos parámetros pueden relacionarse fácilmente con la teoría elemental del enlace químico, pero que sólo quedan bien determinados en moléculas diatómicas o poliatómicas extremadamente sencillas (de tres o cuatro átomos). Mucho más importante nos parece, en relación con el resurgimiento de la teoría de los tensores polares (57, 94, 95, 96, 97), la creciente actividad actual para calcular dichos tensores mediante métodos mecanocuánticos basados en las aproximaciones del tipo CNDO o INDO, siguiendo el pionero trabajo de Segal, Bruns y Person (98). Estos cálculos, que ya se han aplicado recientemente a la molécula de formaldehído (57) y a las de la serie de halogenuros de metilo (97), aunque no concuerdan todavía satisfactoriamente con los resultados experimentales, tienen la enorme ventaja de poder resolver, al menos, el grave problema de la indeterminación de los signos. Por otra parte, estos recientes cálculos mecanocuánticos de los tensores polares, junto con los más conocidos, referentes a las constantes de fuerza, abren por vez primera la posibilidad de poder realizar el cálculo teórico completo del espectro infrarrojo de moléculas sencillas.

En el campo de las moléculas complejas merecen destacarse los trabajos de Katritzky, Topsom y colaboradores (71, 72, 99), que además, de insistir, en nuestra línea, sobre la precisión de las medi-

das, tienen en cuenta la necesidad de elegir series representativas de sustituyentes, como también ha sido señalado por Exner y col. (100), a fin de que sean válidas las correlaciones obtenidas con las constantes de reactividad de dichos sustituyentes. Son también interesantes los esfuerzos de Herranz y colaboradores (101) para interpretar las intensidades de todas las bandas del espectro infrarrojo de los aminoácidos más sencillos (glicocola y L-alanina).

Como se comprende fácilmente, el cálculo teórico de las intensidades de las bandas de moléculas complejas, mediante métodos mecanocuánticos, es un problema tan complejo que sólo se puede abordar para algunas bandas características y empleando modelos simplificados, que eviten el análisis de coordenadas normales, imposible de realizar en este tipo de moléculas. Nosotros hemos estudiado un modelo simplificado, tipo diatómico, para el caso de compuestos carbonílicos (102), que hemos aplicado al cálculo, mediante los métodos CNDO e INDO, de la intensidad de la banda de tensión $C=O$ en aldehídos y cetonas alifáticas (103).

En cuanto a la aplicación de las medidas de intensidades a la diagnosis estructural, merece citarse el trabajo de Seth-Paul (104) en el que se hace una exhaustiva recopilación de casi todas las medidas de compuestos carbonílicos, $R R' CO$, intentando relacionar, tanto la frecuencia como la intensidad de la banda de tensión $C=O$, con ciertas constantes empíricas de los sustituyentes R y R' . Esto tiene un indudable interés práctico, aunque sólo puede considerarse de carácter aproximado, por la disparidad de datos utilizados, sin hacer una revisión crítica respecto a su precisión. En este sentido, nos parecen más interesantes los esfuerzos que se están realizando en la actualidad para establecer, en series particulares de compuestos análogos, diagramas de correlación, en los que se tengan en cuenta, además de la frecuencia, la intensidad e incluso la forma de las bandas, expresada en primera aproximación por su anchura media y coeficiente de extinción molar en el máximo de absorción. Sólo de esta manera podrán aprovecharse todas las posibilidades de los espectros infrarrojos para la determinación de estructuras moleculares de compuestos desconocidos.

Agradecimientos.

Para terminar, me complace hacer constar mi profundo agradecimiento a los doctores D. Julio Fernández Biarge, D. José Herranz González y D. Ernesto Gallego García, sin cuya valiosa ayuda no hubiesen podido llevarse a cabo la mayoría de las investigaciones citadas en el presente discurso, así como a los numerosos doctores y tesisandos que han colaborado en los trabajos realizados en nuestro laboratorio.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) T. L. BROWN: *Chem. Rev.*, **58**, 581 (1968).
- (2) H. W. THOMPSON: En *Molecular Spectroscopy*, pág. 165; eds. E. THORNTON y H. W. THOMPSON, Pergamon Press, London (1959).
- (3) L. A. GRIBOV y V. N. SMIRNOV: *Soviet Physics Uspekhi*, **4**, 419 (1962).
- (4) J. OVEREND: En *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, pág. 345; ed. M. DAVIES, Elsevier, Amsterdam (1963).
- (5) L. A. GRIBOV: *Intensity Theory for Infrared Spectra of Polyatomic Molecules*, trad. P. P. SUTTON, Consultants Bureau, New York (1964); original, Academy of Sciences Press, Moscow (1963).
- (6) D. STEELE: *Quart. Rev.*, **18**, 21 (1964).
- (7) A. S. WEXLER: *Appl. Spectroscopy Rev.*, **1**, 29 (1967).
- (8) W. B. PERSON y D. STEELE: En *Molecular Spectroscopy*, vol. 2, pág. 357; senior reps. R. F. BARROW, D. A. LONG y D. J. MILLEN, Specialist Periodical Reports, The Chemical Society (1974).
- (9) E. B. WILSON, Jr. y A. J. WELLS: *J. Chem. Phys.*, **14**, 578 (1946).
- (10) J. MORCILLO y J. HERRANZ: *Anales Real Soc. Españ. Fís. Quím.*, **52 A**, 207 (1956).
- (11) C. R. DE PRIMA y S. S. PENNER: *J. Chem. Phys.*, **23**, 757 (1955).
- (12) J. MORCILLO, J. F. BIARGE y J. HERRANZ: *Anales Real Soc. Españ. Fís. Quím.*, **52 A**, 193 (1956).
- (13) J. MORCILLO, J. F. BIARGE y J. HERRANZ: *Spectr. Molecular*, **6**, 8 (1957).
- (14) R. C. GOLIKE, I. M. MILLS, W. B. PERSON y B. L. CRAWFORD: *J. Chem. Phys.*, **25**, 1226 (1956).
- (15) J. F. BIARGE, J. HERRANZ y J. MORCILLO: *Anales Real Soc. Españ. Fís. Quím.*, **54 A**, 281 (1958).

- (16) J. MORCILLO, L. J. ZAMORANO y J. M. V. HEREDIA: *Spectrochim. Acta*, **22**, 1969 (1966).
- (17) J. MORCILLO, J. HERRANZ y J. F. BIARGE: *Spectrochim. Acta*, **14**, 110 (1959).
- (18) L. J. ZAMORANO: *Tesis Doctoral*, Universidad de Madrid (1962).
- (19) J. H. JAFFE: En *Advances in Spectroscopy*, vol. 2, pág. 263; ed. H. W. THOMPSON, Interscience, New York (1961).
- (20) J. FAHRENFORT: En *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, pág. 377; ed. M. DAVIES, Elsevier, Amsterdam (1963).
- (21) S. S. PENNER y H. AROESTE: *J. Chem. Phys.*, **23**, 2244 (1955).
- (22) D. STEELE y W. WHEATLEY: *J. Mol. Spectroscopy*, **32**, 265 (1969).
- (23) M. DE LA LASTRA, A. MEDINA y J. MORCILLO: *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím.*, **63 B**, 1079 (1967).
- (24) D. A. RAMSAY: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 72 (1952).
- (25) R. A. RUSSELL y H. W. THOMPSON: *Spectrochim. Acta*, **9**, (1957).
- (26) J. HERRANZ, M. J. DE LA CRUZ y J. MORCILLO: *Revue Univ. Mim. Mét. et Méc.*, **25**, 466 (1959).
- (27) J. MORCILLO, J. HERRANZ y M. J. DE LA CRUZ: *Spectrochim. Acta.*, **15**, 497 (1959).
- (28) J. MORCILLO, J. HERRANZ, E. GALLEGRO y M. J. DE LA CRUZ: *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím.*, **63 B**, 617 (1967).
- (29) R. P. YOUNG y R. N. JONES: *Chem. Rev.*, **71**, 219 (1971).
- (30) J. MORCILLO, E. GALLEGRO y M. J. DE LA CRUZ: *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím.*, **63 B**, 639 (1967).
- (31) R. N. JONES y colabs.: *Nat. Res. Council Can. Bulletins*, números 12 y 13 (1969).
- (32) T. FUJIYAMA, J. HERRIN y B. CRAWFORD: *Appl. Spectroscopy*, **24**, 9 (1970).
- (33) J. MORCILLO y J. A. VINOS: *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím.*, **53 B**, 411 (1957).
- (34) R. P. YOUNG y R. N. JONES: *Canad. J. Chem.*, **47**, 3463 (1969).
- (35) B. CRAWFORD, A. C. GILBY, A. A. CLIFFORD y T. FUJIYAMA: *Molecular Spectroscopy, IX European Congress, Madrid, 1967*, pág. 373; Butterworths, London (1969).
- (36) E. B. WILSON Jr., J. C. DECUS y P. C. CROSS: *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, 1955.
- (37) J. F. BIARGE, J. MORCILLO y J. HERRANZ: *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím.*, **52 A**, 181 (1956).

- (38) J. MORCILLO, J. F. BIARGE y J. HERRANZ: *Spectr. Molecular*, **5**, 59 (1956).
- (39) J. HERRANZ, J. F. BIARGE y J. MORCILLO: *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím.*, **54 A**, 288 (1958).
- (40) J. F. BIARGE, J. HERRANZ y J. MORCILLO: *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím.*, **57 A**, 81 (1961).
- (41) M. V. VOL'KENSTEIN: *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **32**, 185 (1941).
- (42) M. V. VOL'KENSHTAIN, M. A. EL'YASHEVICH y B. I. STEPANOV: *The Vibrations of Molecules*, vol. 2: State Publishers of Technical-Theoretical Literature, Moscow (1949).
- (43) L. M. SVERDLOV: *Opt. i spektr.*, **4**, 729 (1959); **10**, 152, 702 (1961).
- (44) B. N. SNEGIREV y M. A. KOVNER: *Opt. i spektr.*, **8**, 880 (1960).
- (45) L. A. GRIBOV: *Molecular Spectroscopy, IX European Congress, Madrid, 1967*, pág. 339; Butterworths, London (1969).
- (46) L. M. SVERDLOV, M. A. KOVNER y E. P. KRAINOV: *Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules*, trad. Israel Program for Scientific Translation Ltd., John Wiley and Sons, 1974; original, Izdatel'stvo «Nauka», Moscow, 1970.
- (47) J. MORCILLO, J. HERRANZ, J. F. BIARGE y R. DE LA CIERVA: *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím.*, **55 A**, 77 (1959).
- (48) J. MORCILLO, J. HERRANZ y C. RODRÍGUEZ: *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím.*, **56 A**, 65 (1960).
- (49) D. F. HORNIG y D. C. MCKEAN: *J. Phys. Chem.*, **59**, 1133 (1955).
- (50) L. A. GRIBOV y E. M. POPOV: *Opt. i Spektr.*, **12**, 546, 703 (1962).
- (51) J. MORCILLO, J. F. BIARGE y J. HERRANZ: *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím.*, **55 A**, 267 (1959).
- (52) J. MORCILLO, M. DE LA LASTRA y J. F. BIARGE: *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím.*, **57 A**, 179 (1961).
- (53) A. MEDINA y J. MORCILLO: *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím.*, **64**, 251 (1968).
- (54) J. MORCILLO, J. F. BIARGE, J. M. V. HEREDIA y A. MEDINA: *J. Mol. Struct.*, **3**, 77 (1969).
- (55) L. S. MAYANTS y B. S. AVERBUKH: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **165**, 1119 (1965); *Opt. i Spektr.*, *Suppl. No. 3, Molecular Spectroscopy II*, pág. 84, USSR Academy of Sciences (1967); *J. Mol. Spectrosc.*, **22**, 197 (1967).
- (56) B. S. AVERBUKH y L. S. MAYANTS: *Opt. i Spektr.*, **29**, 17 (1970).

- (57) W. B. PERSON y J. H. NEWTON: *J. Chem. Phys.*, **61**, 1040 (1974).
- (58) J. M.^a VICENTE HEREDIA: *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense, Madrid, 1965.
- (59) A. MEDINA: *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense, Madrid, 1966.
- (60) B. CRAWFORD, JR.: *J. Chem. Phys.*, **20**, 977 (1952).
- (61) W. T. KING, G. B. MAST y P. P. BLANCHETTE: *J. Chem. Phys.*, **56**, 4440 (1972).
- (62) H. SAMBE: *J. Chem. Phys.*, **58**, 4779 (1973).
- (63) D. HADŽI: En *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, pág. 249; ed. M. DAVIES, Elsevier, Amsterdam (1963).
- (64) P. J. KRUEGER y H. W. THOMPSON: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **250 A**, 22 (1959).
- (65) R. W. TAFT: En *Steric effects in Organic Chemistry*, Chap. 13; ed. N. S. NEWMAN, Wiley, New York (1956).
- (66) S. CALIFANO y R. MOCCIA: *Gaza, Chim. Ital.*, **87**, 58 (1957).
- (67) T. L. BROWN: *J. Phys. Chem.*, **64**, 1798 (1960).
- (68) M.^a D. TROITIÑO: *Tesis Doctoral*, en realización.
- (69) R. A. RUSSELL y H. W. THOMPSON: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **234 A**, 318 (1956).
- (70) C. N. R. RAO y R. VENKATARAGHAVAN: *Can. J. Chem.*, **39**, 1757 (1961).
- (71) A. R. KATRITZKY y R. D. TOPSON: En *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Chap. 3; ed. N. B. CHAPMAN y J. SHORTER, Plenum Press, London (1972).
- (72) L. DEADY, A. R. KATRITZKY, R. A. SHANKS y R. D. TOPSON: *Spectrochim. Acta*, **29 A**, 115 (1973).
- (73) J. MORCILLO, E. GALLEGRO, R. MADROÑERO y A. R. TRABAZO: *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím.*, **60 B**, 199 (1964).
- (74) R. P. SMITH, T. REE, J. L. MAGEE y M. EYRING: *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951).
- (75) S. SENENT, C. MELCHES y M.^a E. ESTEBAS: *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím.*, **56 B**, 135 (1960).
- (76) E. GALLEGRO, J. M.^a SÁNCHEZ y J. MORCILLO: *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím.*, **66 B**, 433 (1970).
- (77) J. MORCILLO y E. GALLEGRO: *Colloquium Spectroscopicum Internationale XVII*, vol. II, pág. 417, Firenze (1973).
- (78) J. MORCILLO y E. GALLEGRO: *Colloquium Spectroscopicum Internationale XVI*, vol. II, pág. 97, Heidelberg (1971).
- (79) L. GUTJAHN: *Spectrochim. Acta*, **16**, 1209 (1960).
- (80) T. L. BROWN: *Spectrochim. Acta*, **18**, 1615 (1962).

- (81) E. GALLEGO y J. MORCILLO: *An. Física*, **69**, 55 (1973).
- (82) M. FERNÁNDEZ NÚÑEZ: *Tesis Doctoral*. Universidad Complutense, Madrid (1974).
- (83) S. BENAÏNOU, R. PRAT y S. BRATOZ: *Comp. Rendu*, **253**, 2874 (1961).
- (84) E. D. SCHMID y J. BELLANATO: *Z. Elektrochem.*, **65**, 362 (1961).
- (85) E. D. SCHMID y F. LANGENBUCHER: *Spectrochim. Acta*, **22**, 1621 (1966).
- (86) H. E. HALLAM: En *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Chap. XII; ed. M. DAVIS, Elsevier Amsterdam (1963).
- S. N. VINOGRADOV y R. H. LINNELL: *Hydrogen Bonding*, Van Nostrand Reinhold Co., New York (1971).
- G. C. PIMENTEL y A. L. MCCLELLAN: *Ann. Revs. Phys. Chem.*, **22**, 347 (1971).
- M. D. JOESTEN y L. J. SCHAAD: *Hydrogen Bonding*, Marcel Dekker Inc., New York (1974).
- (87) N. SHEPPARD: *Advan. Spectry.*, **1**, 288 (1959).
- W. O. GEORGE, D. V. HASSID y W. F. MADDAMS: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1029 (1972).
- K. TANABE: *Spectrochim. Acta*, **30 A**, 1901 (1974).
- (88) R. N. JONES, D. ESCOLAR, J. P. HAWRANEK, P. NEELAKANTAN y R. P. YOUNG: *J. Mol. Structure*, **19**, 21 (1973).
- (89) D. ESCOLAR y J. MORCILLO: *An. Física*, **71**, 170 (1975); **71**, 177 (1975).
- (90) J. MORCILLO, Y. G. SMEYERS y M. FERNÁNDEZ: *An. Química*, **72**, 115 (1976).
- (91) R. T. C. BROWNLEE, D. G. CAMERON, B. TERNAI y R. D. TOPSOM: *Appl. Spectry.*, **25**, 564 (1971).
- (92) R. T. C. BROWNLEE, D. G. CAMERON, B. PEARCE y R. D. TOPSON: Pendiente de publicación.
- (93) J. C. DECIUS: *J. Mol. Spectry.*, **57**, 348 (1975).
- (94) A. B. M. S. BASSI y R. E. BRUNS: *J. Phys. Chem.*, **79**, 1880 (1975).
- (95) W. B. PERSON, S. K. RUDYS y J. H. NEWTON: *J. Phys. Chem.*, en prensa.
- (96) A. B. M. S. BASSI y R. E. BRUNS: *J. Chem. Phys.*, **62**, 3235 (1975).
- (97) J. H. NEWTON y W. B. PERSON: Pendiente de publicación.
- (98) G. A. SEGAL, R. BRUNS y W. B. PERSON: *J. Chem. Phys.*, **50**, 3811 (1969).
- (99) L. W. DEADY, P. M. HARRISON y R. D. TOPSOM: *Spectrochim. Acta*, **31 A**, 1674 (1975).

- G. P. FORD, A. R. KATRITZKY y R. D. TOPSOM: *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1378 (1975).
- (100) O. EXNER y E. SVATEK: *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 36, 534 (1971).
- O. EXNER y K. BOCEK: *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 38, 50 (1973).
- (101) J. CANOSA: *Tesis Doctoral*. Universidad Complutense de Madrid (1971).
- M. CASTIÑEIRA: *Tesis Doctoral*. Universidad Complutense de Madrid (1975).
- J. HERRANZ y J. DELGADO: *Spectrochim. Acta*, 31 A, 1245 (1975).
- (102) Y. G. SMEYERS, J. MORCILLO y M. FERNÁNDEZ: *An. Química*, 72, 110 (1976).
- (103) Y. G. SMEYERS, M. FERNÁNDEZ y J. MORCILLO: *An. Química*, pendiente de publicación.
- (104) W. A. SETH-PAUL: *Spectrochim. Acta*, 30 A, 1817 (1974).

DISCURSO DE CONTESTACION

DEL

EXCMO. SR. D. ENRIQUE COSTA NOVELLA

Excelentísimos señores Académicos:
Señoras y señores:

Es para mí una gran satisfacción y un gran honor hacer uso de la palabra, en esta ocasión, para contestar al Discurso de ingreso del nuevo Académico, profesor Jesús Morcillo Rubio, entrañable amigo y compañero de tareas docentes, de tan extraordinarias cualidades humanas y científicas, que viene a cubrir la vacante dejada en nuestra Academia por el profesor Rius Miró, mi querido maestro y antecesor en la cátedra universitaria al que quiero dedicar mi más emocionado recuerdo. Gracias señor Presidente por haberme designado para este cometido.

Daba mis primeros pasos de postgraduado en la Universidad de Valencia, hacia el año 1945, cuando en uno de los inevitables viajes a Madrid a que me obligaba nuestra centralizada Universidad, oí hablar por primera vez de Jesús Morcillo, y por supuesto del mejor modo como los profesores sabemos se puede oír hablar de un joven. El profesor Foz Gazulla, Catedrático de Química Física de la Facultad de Ciencias de Madrid y de quien yo había sido Ayudante en Valencia, hablaba y no acababa del joven Morcillo, uno de esos alumnos excepcionales que de cuando en cuando tenemos el privilegio de descubrir los profesores universitarios. Los acontecimientos habían de confirmar muy pronto los augurios del profesor Foz, que supo orientar y cuidar magistralmente los primeros y más difíciles pasos del prometedor científico.

Morcillo se licencia en Ciencias Químicas, con Matrícula de Honor en casi todas las asignaturas en 1946, en cuya fecha es nombrado Ayudante de Química Física en la Facultad de Ciencias de Madrid y becario del Instituto de Química Física «Rocasolano» del C. S. I. C. Se doctora en 1949 con la máxima calificación y Premio Extraordinario. Accede a Colaborador Científico del Consejo y marcha con

beca al «Physical Chemistry Laboratory» de la Universidad de Oxford para especializarse en Espectroscopía Molecular con el doctor H. W. Thompson. En 1951 gana la Cátedra de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, en la que permanece hasta 1953 en que es reclamado por su antiguo Instituto «Rocasolano» para hacerse cargo de la jefatura de su Sección de Espectroscopía Molecular. Con excedencia activa, abandona transitoriamente la Universidad, siendo nombrado Investigador del C. S. I. C. En 1960, tras nuevas y reñidas oposiciones, accede a la Cátedra de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid, vacante desde el fallecimiento de nuestro Académico electo profesor Catalán y Sañudo, reintegrándose definitivamente a dicha Universidad, donde es nombrado más tarde Director del Departamento de Química Física y durante el período 1969-1972, Jefe de la Sección de Químicas de su Facultad de Ciencias. También siguió ostentando la jefatura del Departamento de Estructura Molecular y Espectroscopía del Instituto «Rocasolano» del C. S. I. C., para la que fue nombrado cuando se fundó.

Al organizarse en 1972 la Universidad Nacional de Educación a Distancia, fue elegido miembro de su Comisión Gestora; posteriormente se le nombró Director del equipo de Química y en 1975 Decano de su Facultad de Ciencias. Todo ello, por supuesto, sin abandonar sus tareas en la Universidad Complutense.

La dilatada labor investigadora del nuevo Académico puede clasificarse claramente en tres campos de trabajo bien definidos. El primero en el tiempo y de menor extensión se refiere a *Métodos térmicos estáticos*, relacionados con la ecuación de estado, a fin de estudiar las estructuras moleculares de los gases reales. Los resultados se tradujeron en *dos* tesis doctorales y *siete* trabajos publicados en nuestros Anales de Física y Química.

El segundo, ya dentro de la Espectroscopía Molecular, se refiere al estudio de las *Vibraciones moleculares normales*, con miras al cálculo de las funciones termodinámicas y de la función de energía potencial de las moléculas, para poder llegar con ello a un mejor conocimiento de la disposición espacial de los núcleos atómicos de las moléculas y del campo de fuerzas que los mantienen en sus posiciones de equilibrio. *Cuatro* tesis doctorales, *seis* trabajos publicados en nuestro país y otros *cuatro* en prestigiosas revistas extranjeras son el balance *frío* del mismo. Su *temperatura* aumenta si se

tiene en cuenta que todos estos trabajos fueron recogidos en la conocida obra «Documentation of Molecular Spectroscopy», sirviendo además de comprobación y base de todos los posteriores cálculos de funciones termodinámicas y análisis vibracional desarrollados en el «Bureau of Mines» de los Estados Unidos, por su grupo de investigación termodinámica, como atestigua su Dr. D. W. Scott, que textualmente escribe a Morcillo: «... nos hemos basado casi totalmente en los magníficos datos de infrarrojo publicados por Vds. sobre el pirrol y sus derivados deuterados. Nuestro tratamiento del furano y del pirrol, como anteriormente el del tiofeno, hubiera resultado imposible sin los extensos datos espectroscópicos de vuestro laboratorio de Madrid».

Su tercer, principal y más complejo campo de trabajo, también dentro de la Espectroscopía Molecular, se refiere a la *Medida e interpretación teórica de las intensidades absolutas de las bandas de vibración-rotación en el espectro infrarrojo*. El estudio serio y sistemático de tales intensidades se debe casi exclusivamente a tres grupos de investigación: el americano de la Universidad de Minesota que capitanea el profesor B. L. Crawford; el ruso de la Universidad de Moscú, encabezado por los profesores Sverdlov y Gribov, y el español de Madrid dirigido por Morcillo. Los fundamentos teóricos y la puesta a punto del método experimental se debe esencialmente a la labor combinada de los grupos americano y español. Los tres grupos siguieron caminos diferentes para la interpretación teórica: los americanos utilizaron primero la *teoría de momentos parciales* de enlace, basando posteriormente su tratamiento en *las coordenadas de simetría*; los rusos desarrollaron la que denominaron *teoría de los parámetros electro-ópticos*; el grupo español desarrolló su propia teoría de los *tensores polares*. La labor en este campo, en la que se ha basado el discurso que acabamos de oír, condujo a *once* tesis doctorales, *veinte* trabajos publicados en nuestro país y otros *diez* en el extranjero.

Todavía en temas relacionados con los de los tres campos indicados el profesor Morcillo dirigió *cinco* tesis doctorales más y publicó otros *quince* trabajos, parte de los cuales fueron recogidos en la conocida obra de G. Briegleb «Elektronen Donator-Acceptor Komplexe» editada por Springer en Berlín en 1961.

El número de trabajos de investigación y tesis doctorales de centros universitarios e investigadores de todo el país en que se agra-

dece al Laboratorio de Espectroscopía de Morcillo su inapreciable colaboración, es incontable. Esta fue sobre todo verdaderamente trascendente en los años anteriores a 1960, en que prácticamente sólo en dicho Laboratorio se disponía de un espectrógrafo infrarrojo. Son varias las monografías en que Morcillo divulgó las aplicaciones y potencialidades de dicha técnica, y recientemente en 1972 ha publicado, en colaboración con el Dr. Orza, «Estructura y espectros atómicos», primer volumen de la obra «Espectroscopía»; y en 1974 la monografía «Espectroscopía infrarroja», publicada en Washington por la Organización de los Estados Americanos.

Toda esta labor científica de Morcillo ha merecido ininterrumpidas distinciones, entre ellas y cronológicamente cabe destacar: Medalla de Física de la Real Sociedad Española de Física y Química; Ayudas a la investigación de la Fundación March, Comisaría de Protección Escolar y Dirección General de Universidades; Contratos de investigación de la Oficina Europea de Investigación del Ejército de los Estados Unidos; Encomienda con Placa de la Orden Civil de Alfonso X el Sabio; Premio de Alfonso X el Sabio del C. S. I. C.; Presidente del Comité Organizador del 9.º Congreso Europeo de Espectroscopía Molecular celebrado en Madrid en 1967 y que mereció unánimes y desacostumbrados elogios; Miembro de Número (electo) de la Academia de Doctores de Madrid, etc.

Son innumerables sus conferencias, colaboraciones, actividades en Symposiums y Congresos e invitaciones de todo género en los Centros Científicos más relevantes. Como anécdota curiosa diré que desde hace años viene participando como Vocal o Presidente de los tribunales internacionales de especialistas para juzgar Tesis Doctorales de diversas Universidades indias, costumbre allí establecida y cuyas investigaciones espectroscópicas son famosas desde los tiempos del profesor Raman.

Sin embargo, yo prefiero destacar aquí algunos aspectos, para mí muy importantes, de la personalidad del nuevo académico. Teniendo a su cargo en la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense varias asignaturas de especialidad de los últimos cursos de Licenciatura y Doctorado, nunca quiso renunciar a explicar, la tan huida por muchos, Química General. Siempre ha considerado que por su trascendencia, al tener que comunicarse en ella un gran caudal de conocimientos fundamentales, y su impacto sobre los recién ingresados en la Universidad, debe ser explicada por los más expe-

rimentados. Las unidades didácticas y la obra «Temas Básicos de Química», que para su estudio ha preparado en la UNED son verdaderos modelos. Su responsable atención a todas las actividades docentes, clases teóricas, de problemas, seminarios, laboratorios, etcétera, así como su proverbial cortesía y cordialidad con los alumnos, motivan su fama de ser uno de los mejores y más auténticos Maestros de nuestra Universidad.

En efecto, de su grupo de trabajo ha salido una nutrida pléyade de científicos distinguidos: Profesores universitarios, Investigadores y numerosos Licenciados y Doctores repartidos por Industrias y Centros de todo el país, formados con Morcillo, constituyen el verdadero exponente de la auténtica escuela espectroscópica que Morcillo supo forjar.

* * *

Refiriéndome ya al discurso que acabamos de oír, muy alejado de la especialidad del nuevo Académico, sería vano por mi parte pretender añadir *nuevas bandas al espectro* de su brillante exposición, resumen de una labor de veinte años en el campo de las *Intensidades de las bandas del espectro infrarrojo*.

Sin embargo, quizá sí resulte oportuno el que destaque dos aspectos que, por razones evidentes, considero él no ha resaltado lo suficiente:

El primero se refiere a su conclusión de que las pendientes en el límite de las *intensidades integradas aparentes* dependen directamente de la dispersión estadística del coeficiente de absorción y que solamente si éste fuera verdaderamente constante en el intervalo de rendija, al ser la dispersión cero y anularse también las indicadas pendientes, las *intensidades aparentes* se igualarían a las *verdaderas*. Para acercarse a dicha condición, se elimina la estructura fina de rotación de las bandas de vibración mediante la presión adecuada de un gas extraño transparente como el nitrógeno o el argón, al producirse el ensanchamiento de las líneas de rotación. Morcillo ha contribuido así claramente a establecer las bases para que las medidas de las *intensidades de bandas*, sean de suficiente garantía, es decir, independientes de factores instrumentales y transferibles, por tanto, entre los laboratorios de todo el mundo, requisito indispensable para cualquier tipo de aplicaciones.

El segundo aspecto que quiero destacar se refiere a la *teoría de los tensores polares atómicos*, establecida por Morcillo, Fernández Biarge y Herranz, en los años 1959-1961. Aplicándola como hemos oído a los derivados halogenados del metano y silano, demostraron que su método de interpretación de las medidas de las intensidades, salvaba los inconvenientes de las teorías precedentes: la americana de los *momentos parciales de enlace* y la rusa de los *parámetros electro-ópticos*. Una serie de acontecimientos recientes han puesto de manifiesto la relevante importancia de la teoría española.

En 1965-1967 los investigadores rusos Mayants y Averbukh, con sólo las ideas primeras de Morcillo y colaboradores, desarrollaron una teoría análoga, utilizando *tensores polares de enlace* en vez de *tensores polares atómicos*. Poco más tarde, en 1970, estos autores reconocen la equivalencia de las dos teorías y sus ventajas sobre la teoría de la valencia-óptica, a pesar de haber sido desarrollada esta última por la escuela rusa, como anteriormente ya se ha indicado. En revista de tanto prestigio como la *Optika i Spektroskopiya*, de la Academia de Ciencias de la URSS, escriben textualmente: «*Morcillo y colaboradores han sido los primeros en proponer un esquema, para el cálculo de intensidades en el espectro infrarrojo, con el que se salvan todas las dificultades que presenta la teoría de la valencia óptica.*»

En la reciente obra de Sverdlov, Kovner y Krainov «*Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules*» publicada en Moscú en 1970 y traducida en Israel en 1974, aparecen 18 referencias bibliográficas de los trabajos del grupo de Morcillo.

En 1972, en revista del elevado prestigio del *Journal of Chemical Physics*, los americanos King, Mast y Blanchette llegan a una interesante forma de la denominada *regla de la suma* ya deducida y demostrada en la teoría de nuestros compatriotas.

En 1973, Sambe, también en la revista últimamente citada, destaca la importancia potencial de la teoría de los *tensores polares*, dada su directa conexión con los cálculos mecanocuánticos.

Finalmente, en 1973, el profesor W. B. Person, de la Universidad de Florida, se dirigió a Morcillo pidiéndole autorización para utilizar algún material de sus últimas publicaciones en el *Journal of Molecular Structure* diciéndole literalmente lo siguiente:

«Incluyo también un artículo que hemos terminado recientemente relacionado con su concepción de los "tensores polares". Confío que

a Vd. no le importe que gran parte del mismo se limite a describir su trabajo original. Lamento de verdad que hasta muy recientemente no hayamos advertido el verdadero valor de dicha concepción y por ello tampoco hayamos valorado adecuadamente vuestra teoría. Actualmente considero que la misma es de vital importancia para la comprensión de los datos sobre intensidades en infrarrojo y desearía hacer todo lo posible, por mi parte, por popularizarla. Esta es la razón de que en este artículo se haya repetido gran parte de vuestro trabajo.»

El artículo de Person se publicó en colaboración con J. H. Newton en agosto de 1974 en el *Journal of Chemical Physics*. Por otra parte, un resumen de la teoría de los tensores polares se recoge en el volumen 2 de la obra «Molecular Spectroscopy», editada en 1974 por la Chemical Society inglesa. No me resisto a transcribir algunas frases sueltas que aparecen en ambas publicaciones:

... Morcillo y colaboradores han propuesto un método especialmente perspicaz para analizar los datos de intensidades en infrarrojo, introduciendo lo que ellos denominan tensores polares...»

«...Los tensores polares tienen algunas propiedades de excepcional importancia. Muchas de ellas han sido descritas por Biarge, Herranz y Morcillo (aquí varias citas bibliográficas), no obstante como quiera que estas referencias (aunque muchas en inglés), al parecer no son muy familiares a los espectroscopistas de infrarrojo, resumiremos y reformularemos parte de las definiciones y relaciones propuestas por los citados autores...»

«...Nosotros advertimos las referencias españolas, después de redescubrir independientemente, por nuestra cuenta, muchas de las propiedades de los tensores polares y sospechamos que tampoco otros han advertido la importancia de los trabajos a que aludimos...»

«... La belleza de la teoría de los tensores polares puede verse en la figura 1 (casualmente análoga a la de igual numeración en el discurso que acabamos de oír)...»

«... Claramente puede apreciarse que la figura 2 (semejante a las figuras 2 y 3 del discurso de Morcillo) resume una gran cantidad de datos de un modo conciso y provocativo...»

«...Sin embargo, consideramos que aún estos limitados ejemplos revelan la potencialidad y belleza de la formulación de Morcillo...»

Resumiendo: Morcillo, Fernández Biarge y Herranz formulan en 1961 una teoría original de los tensores polares para la interpre-

tación de las intensidades de las bandas del espectro infrarrojo, que sólo diez o quince años más tarde empieza a ser comprendida y valorada en toda su extensión. Todos los datos espectroscópicos recientes ponen de manifiesto las inconveniencias de las teorías de la valencia-óptica y de los momentos de enlace (aproximación de orden cero de la anterior) para la interpretación de las intensidades de las bandas infrarrojas. A cada enlace hay que asignarle un *tensor polar* y no *un vector*, de acuerdo con las ideas de Morcillo y su grupo. La importancia de la teoría que comentamos es manifiesta, si se tiene en cuenta que las intensidades de las bandas de vibración resultan prometedoras para la interpretación de propiedades eléctricas de las moléculas, inviables a partir de sus frecuencias de vibración.

* * *

Para terminar, Jesús Morcillo con su imaginación en la investigación y su responsabilidad y sensatez en la docencia constituye un ejemplo de equilibrio y ponderación en todo. El, que sabe bien que no hay enseñanza superior, digna de tal nombre, sin investigación simultánea que la vivifique y que la Universidad no puede ser sólo investigación, nos ofrece su balance de una tesis doctoral aproximadamente por año, que mi contrastada experiencia me hace considerar justo fiel de la balanza.

Qué lástima que estando nuestra Universidad y nuestra investigación tan necesitada de imaginación, responsabilidad, sensatez, ponderación y equilibrio, no varíen las circunstancias y con ellas los aleatorios modos de seleccionar sus mentores, para poder estar seguros de que no falten las aportaciones y asesoramientos, o bien de las personas que atesoren tales cualidades en tan buenas dosis como Morcillo, o bien de las Corporaciones que las albergan. Cuántos pasos en falso se evitarían.

Lamento que mis palabras hayan enturbiado el buen sabor de boca de las que las precedieron, pero eran muchas las cosas que debían decirse del nuevo Académico, aun sabiendo que iba a cansarles, y... todavía dejé muchas de ellas en el tintero. Mi cordial felicitación a Jesús Morcillo por su nombramiento y mi felicitación también a esta Academia que al acoger en su seno a un nuevo miembro de valor tan contrastado, va a contar con su colaboración inapreciable.

INDICE

	Págs.
PREÁMBULO	7
I. INTRODUCCIÓN	11
II. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	14
II.1. Medidas en fase gaseosa	14
II.2. Medidas en fases condensadas	21
III. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	25
III.1. Moléculas sencillas	25
III.2. Moléculas complejas	44
IV. CONSIDERACIONES FINALES	55
V. BIBLIOGRAFÍA	59
DISCURSO DE CONTESTACIÓN	65