

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CANARIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



TESIS DOCTORAL

**ESPECTROS VIBRACIONALES DE SUSTANCIAS
BIOACTIVAS: IMIZADOL Y DERIVADOS.
DETERMINACIÓN DE FUNCIONES
TERMODINÁMICAS**

MIGUEL SUÁREZ DE TANGIL NAVARRO

Las Palmas de Gran Canaria, Enero de 1998

UNIVERSIDAD POLITECNICA DE CANARIAS
FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SECCIÓN QUÍMICA-FÍSICA



ESPECTROS VIBRACIONALES DE SUSTANCIAS BIOACTIVAS:
IMIDAZOL Y DERIVADOS.
DETERMINACION DE FUNCIONES TERMODINAMICAS



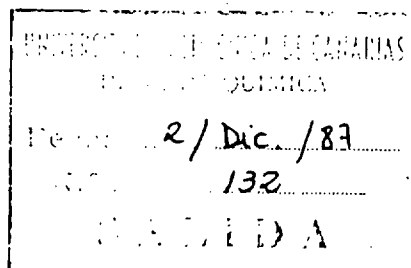
MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS DEL MAR

MIGUEL SUÁREZ DE TANGIL NAVARRO
ENERO, 1988



Universidad Politécnica de Canarias

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



José Juan Santana Rodríguez, Profesor Titular Interino de Universidad y Secretario del Departamento de Química,

CERTIFICA:

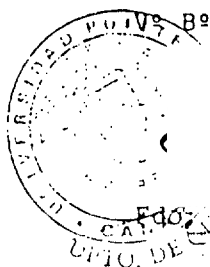
Que en Sesión Ordinaria del Consejo de este Departamento celebrado el día 23 de Noviembre de 1987, se tomó el acuerdo por unanimidad de dar la conformidad del Departamento a la presentación de la Memoria:

"Espectros vibracionales de sustancias bioactivas:

Imidazol y derivados. Determinación de funciones termodinámicas."

que presenta el Licenciado D. Miguel Angel Suárez de Tangil Navarro para su tramitación a la Comisión de Doctorado.

Lo que certifico para que surta los efectos oportunos en Las Palmas de Gran Canaria, a dos de Diciembre de mil novecientos ochenta y siete.



Fdo. Jorge Triana Mendez
Director del Departamento

Fdo: José Juan Santana Rodríguez



Universidad Politécnica de Las Palmas

FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR

DEPARTAMENTO DE QUIMICA

JESUS PEREZ PEÑA, PROFESOR TITULAR DE UNIVERSIDAD
Y DIRECTOR DE LA SECCION DE QUIMICA FISICA DEL DE-
PARTAMENTO DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD POLITECNICA
DE CANARIAS,

CERTIFICO : Que la presente Memoria " Espectros
vibracionales de sustancias bioactivas: Imidazol y de-
rivados. Determinación de propiedades termodinámicas "
que presenta el Ldo. D. Miguel Suárez de Tangil Navarro
para optar al grado de Doctor en Ciencias del Mar, ha
sido realizada en los laboratorios de esta Sección bajo
mi dirección, y autorizo con esta fecha su presentación.

Y para que así conste firmo el presente certificado en
Las Palmas de Gran Canaria, a tres de Diciembre de mil
novecientos ochenta y siete.



Este trabajo ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Química, Sección de Química-Física de la Facultad de Ciencias del Mar, bajo la dirección del Dr. D. Jesús Pérez Peña cuya continua orientación científica y perseverante estímulo personal ha hecho posible el emprendimiento y logro del mismo.

Quiero expresar asimismo mi más sincero agradecimiento:

-Al Prof. Dr. D. Juan F. Arenas Rosado por sus continuas orientaciones en la discusión de este trabajo, por las facilidades prestadas en los laboratorios de Química-Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga traducidas en la realización de los espectros Raman y de la cesión del programa Thermo, y por las enseñanzas recibidas a través de los distintos contactos establecidos. Con él, mi reconocimiento y gratitud al Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga.

- A mi amigo Prof. Dr. D. Francisco Rubio Royo, Rector de la Universidad Politécnica de Canarias, quien desde el inicio de la Tesis, me ha prestado su apoyo, ánimo y estímulo día a día.

- A mi amigo y compañero de Departamento Dr. D. Melchor Gonzalez Dávila cuya colaboración permanente, ha sido de un valor inestimable en la discusión de resultados y en la finalización del presente Trabajo.

A Maroky,
Cristina y Miguel.

INDICE GENERAL

I.-	INTRODUCCION	1
II.-	PARTE EXPERIMENTAL.	
	A.- Preparación de las muestras.....	11
	A.1.- Origen de los productos.....	11
	B.- Obtención de los espectros IR y Raman.....	16
	C.- Resultados experimentales.....	20
III.-	INTERPRETACION DE LOS ESPECTOS INFRARROJOS Y RAMAN	
III.A.-	IMIDAZOL	
	A.1.- Simetría de las vibraciones normales del Imidazol.....	25
	A.2.- Interpretación de los espectros infrarrojos y Raman del imidazol.....	34
	a) Vibraciones de los enlaces C-H.....	34
	b) Vibraciones del enlace N-H.....	38
	c) Vibraciones del anillo de Imidazol.....	43
	d) Sobretonos, combinaciones y bandas dife- rencia.....	49
III.B.-	IMIDAZOL-2-CARBOXIALDEHIDO	
	B.1.- Simetría de las vibraciones normales del Imidazol-2-carboxialdehido.....	62

B.2.- Interpretación de los espectros infrarrojos del Imidazol-2-carboxialdehído.....	72
a) Vibraciones de los enlaces C-H del anillo imidazólico.....	72
b) Vibraciones del grupo -NH.....	75
c) Vibraciones del anillo.....	78
d) Vibraciones del grupo sustituyente.....	82
e) Sobretonos y bandas combinación.....	88

III.C.- 2-MERCAPTOIMIDAZOL

C.1.- Simetría de las vibraciones normales del 2-Mercaptoimidazol.....	98
C.2.- Interpretación de los espectros infrarrojos y Raman del 2-Mercaptoimidazol.....	108
a) Vibraciones de los enlaces C-H en el anillo imidazólico.....	108
b) Vibraciones del enlace N-H.....	110
c) Vibraciones de anillo.....	112
d) Vibraciones del enlace C-S.....	114
e) Vibraciones del enlace S-H.....	116
f) Sobretonos, bandas combinación y bandas diferencia.....	117

III.D.- 1-METILIMIDAZOL

D.1.- Simetría de las vibraciones normales del 1-Metilimidazol.....	130
---	-----

D.2.- Interpretación de los espectros infrarrojos del 1-Metilimidazol.....	142
a) Vibraciones de los enlaces C-H en el anillo imidazólico.....	142
b) Vibraciones del anillo.....	145
c) Vibraciones del grupo metilo sustituyente.....	149
d) Vibraciones del enlace N-C.....	153
e) Sobretonos, bandas combinación y bandas diferencia.....	154
III.E.- 2-MERCAPTO-1-METILIMIDAZOL	
E.1.- Simetría de las vibraciones normales del 2-Mercapto-1-metilimidazol.....	161
E.2.- Interpretación de los espectros infrarrojos y Raman del 2-Mercapto-1-metilimidazol.....	167
a) Vibraciones de los enlaces C-H en el anillo imidazólico.....	167
b) Vibraciones del anillo.....	169
c) Vibraciones del grupo metilo.....	172
d) Vibraciones del enlace N-C.....	174
e) Vibraciones del grupo sustituyente -SH..	175
f) Sobretonos y bandas combinación.....	178
IV.- CORRELACIONES Y CONSIDERACIONES DE CONJUNTO.....	189

V.-	CALCULO DE FUNCIONES TERMODINAMICAS.....	197
VI.-	CONCLUSIONES.....	220
VII.-	BIBLIOGRAFIA.....	226



I.- I N T R O D U C C I O N

Cuando se plantea el establecimiento de una línea de trabajo en Oceanografía Química, muchos son los posibles campos de orientación ya que numerosos son los temas que dicha disciplina aborda, bien individualmente o bien en un contexto interdisciplinario, y en los que el bagaje conceptual que la Química Física aporta, podría aplicarse directamente al estudio de los procesos que tienen lugar en el mar como medio.

Evidentemente, las primeras investigaciones se dirigieron al establecimiento de la composición elemental de las aguas oceánicas; pero una vez superado este aspecto, meramente descriptivo, se fue profundizando más en el estudio de las interacciones a las que las especies químicas están sometidas en las condiciones fisicoquímicas del medio y en el desarrollo de aspectos teóricos, como el de la especiación química, o aplicados, como es el caso de la contaminación, corrosión y estudio de productos naturales marinos.

El sucesivo desarrollo de las técnicas instrumentales (sobre todo las cromatográficas, electroquímicas y espectrofotométricas) hizo que aumentara el volumen de información y de conocimientos de los temas aplicados anteriormente reseñados de tal forma que, en la actualidad gran parte de la investigación en Oceanografía Química se mueve en las coordenadas de líneas de gran impacto socio-económico (contaminación de las aguas, hidrocarburos y pesticidas), y técnicas (corrosión y obtención de productos naturales de origen marino con aplicación farmacológica).

La espectrofotometría infrarroja, debido a la gran información estructural que aporta el análisis vibracional del espectro de un compuesto determinado, ha resultado ser una de las técnicas más versátiles y, consiguientemente, más utilizadas en conexión con el desarrollo de líneas de investigación en los campos anteriormente citados. Así, se presenta como técnica idónea junto a la cromatografía de gases para la identificación y elucidación estructural de hidrocarburos poliaromáticos en sistemas acuáticos (1). La metodología práctica para análisis de hidrocarburos en agua de mar por espectrofotometría infrarroja puede recogerse en el libro "Chemistry and Analysis of Hydrocarbons on the environment"(2).

Otro de los aspectos que más han interesado en investigación de contaminantes en el medio acuático ha sido el referente a identificación de pesticidas y derivados organoclorados, debido a sus efectos tóxicos sobre todo de bioacumulación, y por lo tanto inciden directamente en el ecosistema marino (3,4). Al igual que en el caso de los hidrocarburos, su análisis por espectrofotometría infrarroja queda resaltado en la bibliografía especializada en el tema y la U.S. Environmental Protection Agency (5) establece la metodología a seguir a través del "Manual de Métodos Químicos para el Análisis de Pesticidas".

Por otra parte, también se ha descrito la aplicación de la espectroscopía infrarroja por reflexiones múltiples al estudio de los problemas de corrosión (6). Los inhibidores de la corrosión son compuestos que, añadidos en pequeña cantidad, ralentizan la acción de un reactivo corrosivo sobre un metal. Aunque el estudio cuantitativo de la acción inhibidora global puede ser efectuado con la ayuda de medidas gravimétri-

cas, volumétricas y electroquímicas, estos métodos no suministran, sin embargo, ninguna información sobre la estructura de los productos que constituyen las películas superficiales, información que sí puede obtenerse a través de la espectroscopía infrarroja por reflexión sobre las superficies metálicas.

En base a las consideraciones anteriormente expuestas, el espectro vibracional de anillos heterocíclicos con todos sus derivados ha sido objeto de gran atención debido, fundamentalmente, a que la química de los compuestos heterocíclicos es una de las ramas más complejas de la Química Orgánica. Son interesantes tanto por su implicación teórica, como por la diversidad de los procesos de síntesis en que participan, así como por su relativa importancia tanto industrial como fisiológica.

Dentro del amplio campo de la química de los heterociclos, los anillos aromáticos de cinco miembros ocupan una posición de particular relevancia, y entre ellos podemos destacar la molécula de imidazol por las consideraciones que a continuación se indican:

- Ha sido puesta de manifiesto con anterioridad la formación de complejos en los que el imidazol actúa como ligando (7, 8, 9, 10, 11), lo que hace preciso el estudio de su espectro vibracional para una ulterior investigación de los complejos formados.

- Muchos derivados del imidazol han sido estudiados como inhibidores de la corrosión (12, 13), por lo que el estudio de los espectros infrarrojos es fundamental en orden a elucidar los mecanismos moleculares de inhibición de la corrosión de superficies metálicas por tales derivados.

- Aparece en la constitución molecular de la "Oroidina" (Fig. 1), producto natural aislado por Forenza y col. (14) de la esponja *Agelas Oroides* y que se considera precursor biológico de las "phakellinas" aisladas por Sharma y Burkholder (15) de la esponja *Phakellia Flabellata*.

El anillo base también forma parte, según Russell (16), de la estructura de la Saxitoxina de las que una dosis de 3-4 mg/kg por vía intravenosa resulta letal (17), constituyendo así una de las sustancias no proteínicas más tóxicas que se conocen. Su aislamiento y purificación han sido descritos por Schantz y col. (18-24) y por Mold y col. (25).

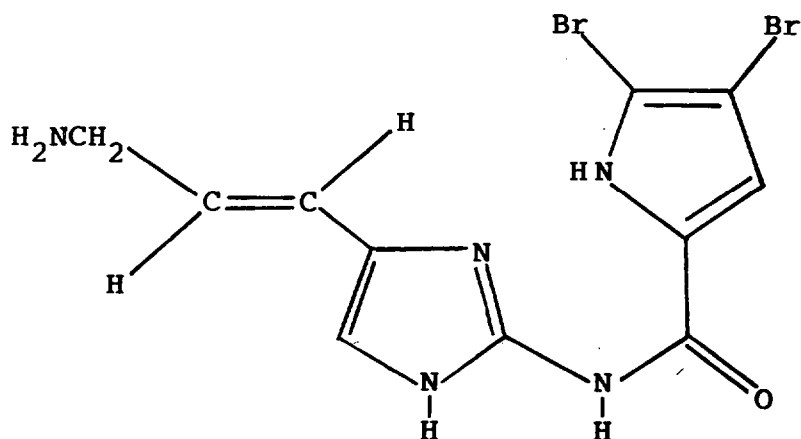


Fig. 1.- Estructura molecular de la Oroidina.

En esta Tesis Doctoral se ha escogido para su estudio un grupo de moléculas muy relacionadas entre sí, partiendo en primer lugar del anillo base, imidazol, y siguiendo con una serie de derivados que en nuestro caso han sido:

- imidazol-2-carboxialdehído
- 2-mercaptoimidazol
- 1-metilimidazol
- 1-metil-2-mercaptoimidazol

La característica principal de los espectros vibracionales del imidazol y de sus derivados es la aparición de un cierto número de bandas, bien en el espectro Raman, bien en el espectro infrarrojo de los mismos, que se comportan como bandas características del anillo de imidazol, es decir, que su frecuencia varía muy poco al pasar de una molécula a otra. A la vista de esto, hay que concluir que desde el punto de vista vibracional, el anillo aromático se comporta como un todo que mantiene su identidad, siendo ésta afectada sólo en pequeño grado por el hecho de que en lugar de los hidrógenos del imidazol tengamos diferentes sustituyentes. De dichos sustituyentes puede decirse, por lo tanto, que son responsables de pequeñas perturbaciones en el campo de fuerzas que afectan a dicho anillo aromático, que modificarían algo los términos vibracionales pero que no alterarían la disposición general de los mismos.

Sobre la molécula de imidazol existe bastante información acumulada, habiéndose descrito en la bibliografía desde trabajos de asignación de la especie normal y de especies isotópicamente sustituidas (26-29) hasta determinaciones de vibraciones de red y estudio del espectro infrarrojo y Raman a baja frecuencia

(30, 31, 32), junto con otros referentes al cálculo de vibraciones normales y constantes de fuerza intra e intermoleculares (33) o estudio del comportamiento vibracional con cálculo del campo de fuerzas armónico (34).

No obstante, hemos incluido el análisis vibracional del imidazol en la presente Memoria por un doble motivo: en primer lugar porque el estudio del anillo base sirve de gran ayuda para el análisis de los espectros del resto de los derivados elegidos lo que permite, mediante el establecimiento de diagramas de correlación, confirmar las asignaciones realizadas y resolver o decidir sobre posibles asignaciones dudosas; en segundo lugar, para confirmar las asignaciones existentes y aportar algunas nuevas sobre todo en las referentes a bandas combinación y diferencia.

C. Perchard y A. Novak (35) describen una primera asignación sobre las vibraciones fundamentales del 1-Metilimidazol y derivados deuterados, aunque la información suministrada no hace referencia a las bandas combinación que se presentan en el espectro. En el presente trabajo describimos una asignación completa del espectro vibracional, al tiempo que se proponen algunas nuevas y se modifican otras sobre el trabajo reseñado. Mayor información se dispone del estudio de la molécula base de imidazol con un grupo metilo sustituyente en posiciones 4 y 5 del anillo (36, 37).

De los otros tres compuestos estudiados, no se ha encontrado en la bibliografía ninguna referencia, aunque para el estudio del análisis vibracional se ha hecho uso de información existente para moléculas o anillos relacionados o similares (38-42).

Una vez obtenidos los compuestos (bien por adquisición comercial o mediante síntesis en laboratorio según se indica en la parte experimental), se procedió a la preparación adecuada de las muestras para el registro de los espectros infrarrojos y Raman en las distintas condiciones que se comentarán en la parte experimental de este trabajo.

Tras el registro de los espectros se procedió al análisis de los mismos. Previamente se establece el grupo puntual de simetría al que pertenece cada molécula en cuestión y, posteriormente, se clasificaron los distintos modos normales de vibración por especies de simetría. El análisis vibracional más completo posible en los registros obtenidos se realizó con la identificación y asignación de las vibraciones fundamentales, sobretonos y bandas combinación y diferencia a las diferentes bandas que aparecen en los distintos espectros.

Efectuadas las asignaciones se procedió a la construcción de los diagramas de correlación que nos permiten deducir conclusiones acerca de los efectos de los sustituyentes sobre las vibraciones del anillo base, al mismo tiempo que presentan una comparación de conjunto entre modos análogos de los distintos derivados.

Con la información espectroscópica obtenida del análisis vibracional de los espectros se ha estimado interesante el cálculo de propiedades macroscópicas, por lo que mediante la aproximación $RRHO$ (rotor rígido y oscilador armónico) hemos determinado las magnitudes termodinámicas C_p/R , $(H-H_0)/RT$, $-(F-H_0)/RT$ y S/R .

Para concluir, y teniendo en cuenta todas

las consideraciones realizadas en la exposición anterior, podríamos resumir que la presente Tesis Doctoral ha tenido como objetivo principal la aplicación de la espectrofotometría infrarroja y Raman al análisis vibracional de compuestos de interés en Oceanografía. Para el logro de dicho objetivo se han cubierto las siguientes etapas:

- Establecimiento de las asignaciones de los modos normales de vibración, a través de los espectros infrarrojos y Raman del imidazol y una serie de derivados.

- Deducción de los efectos de sustituyentes sobre el anillo base a través de los diagramas de correlación.

- Cálculo de magnitudes termodinámicas, a diferentes temperaturas, haciendo uso de la información obtenida del análisis vibracional.

Sobre lo realizado en la presente Tesis, las futuras líneas de trabajo quedan abiertas en una doble vertiente; por un lado, en el estudio de los efectos isotópicos de ^{15}N , ^{13}C y D en los espectros vibracionales de las especies estudiadas con el fin de disponer de la máxima información posible en orden al establecimiento de campos de fuerza para los distintos compuestos y, por otra, profundizando en las aplicaciones de los derivados del imidazol como inhibidores de la corrosión, proyectando así la información que los espectros vibracionales suministran sobre uno de los problemas más actuales que la Oceanografía Química, tanto en su aspecto teórico como aplicado, tiene planteados.

II.- P A R T E E X P E R I M E N T A L

A.- Preparación de las muestras.

A.1.- Origen de los productos.

Las muestras utilizadas para la realización de los espectros, fueron todas de procedencia Aldrich con más de un 97% de pureza (99% en el caso del Imidazol). Todas ellas se emplearon directamente para el registro de los espectros sin que se detectasen efectos interferentes a causa de las posibles impurezas presentes.

Debido a los futuros trabajos proyectados en orden a estudiar efectos isotópicos de ^{13}C y D en la molécula del 1-Metilimidazol, se procedió a la síntesis del mencionado compuesto siguiendo el método descrito por P. C. Jocelyn (43); para ello disolvimos 10 gramos de Imidazol en una disolución que contenía de 3 a 7 gramos de Sodio en 70 ml. de Etanol. Posteriormente y durante una hora, se fueron añadiendo 23 gramos de Yoduro de Metilo, manteniendo el sistema en agitación continua a 00C.

Finalizada la adición de Yoduro de Metilo, la disolución resultante se mantuvo durante doce horas en un baño termostático a 150C, procediéndose seguidamente a la destilación y extracción con Cloroformo; el producto extraído fue secado y redestilado obteniéndose 1-Metilimidazol con un rendimiento en la operación de síntesis cercana al 65%.

La pureza del compuesto fue comprobada comparando el registro infrarrojo del producto síntesis y del adquirido comercialmente (98% de pureza), siendo los resultados completamente satisfactorios.

A.2.- Preparación de las muestras para los registros de los espectros Infrarrojos y Raman.

Las muestras para el registro de los espectros infrarrojos en pastilla de KBr y/o CsI (todos los compuestos estudiados son sólidos, excepto el 1-Metilimidazol que es líquido), se prepararon siguiendo el procedimiento que a continuación se describe:

Se coloca 1 mg. de muestra en un mortero de ágata de 4 cm. de diámetro y se tritura de forma persistente hasta reducir el tamaño del grano tanto como sea posible. Seguidamente, se va añadiendo en pequeñas cantidades, hasta un total de 325-350 mg., de haluro alcalino secado previamente en horno mufla a 400°C durante 24 horas y, posteriormente, en una estufa de desecación a vacío a 105°C.

En cada adición se va mezclando el haluro íntimamente con la muestra triturada, pero sin machacarlo ya que su tamaño de grano viene controlado de origen como óptimo para espectroscopía.

Para un mejor registro de bandas débiles en algunos compuestos se pesan 3 mg. o más de muestra por 350 mg. de haluro, lo que hizo que aumentara la intensidad de dichas bandas.

Para evitar la absorción de agua, que daría lugar a la aparición de sus bandas características en el registro, con el consiguiente efecto de interferencia, toda la operación se llevó a cabo bajo una lámpara de gran poder calorífico.

A continuación, una vez efectuada la dispersión se transfiere al troquel y se procede al prensado en las condiciones siguientes:

- Tiempo de aplicación de vacío previo :5 min.
- Vacío obtenido con la bomba :1 mm. de Hg.
- Presión aplicada al troquel :12 kg/cm²
- Tiempo de compresión :10 min.

En la preparación de las pastillas se empleó un troquel Perkin-Elmer de 13 mm de diámetro, una prensa hidráulica Perkin-Elmer de 12 toneladas y una bomba Telstar serie F.

Una técnica muy utilizada para la preparación de una muestra sólida para sus análisis por infrarrojo es la suspensión en un aceite mineral. El proceso lleva también consigo la reducción del tamaño medio de partículas del sólido, obteniéndose buenos resultados cuando dicho tamaño medio sea algo inferior que la longitud de onda de la radiación que atraviesa las partículas. Así, si al realizar el espectro con el sólido en el agente dispersor aparecen bandas distorsionadas, se puede concluir que es debido a que el tamaño de las partículas es demasiado grande y parte de la radiación incidente se ha dispersado (efecto Christiansen), por lo que para la obtención de un espectro mejor debe ser reducido el tamaño de partícula.

El agente dispersor más corrientemente utilizado es un aceite mineral; en nuestro caso usamos un Nujol procedente de una vaselina medicinal que, para muchos espectros puede utilizarse en casi toda la región espectral del instrumento. No obstante, como paso previo, realizamos el espectro sólo del Nujol en célula desmontable con

ventanas de KBr en película capilar, con el fin de obtener las bandas debidas al aceite mineral.

Muchas veces resulta útil y necesario el análisis de las muestras en disolución. Estos espectros presentan problemas que no aparecen en las muestras puras, ya que los disolventes usuales describirán su espectro infrarrojo, con lo que el espectro obtenido será la suma del debido a la muestra y el debido al disolvente que podrá interferir en la observación de las bandas del compuesto a analizar.

En nuestro caso existe el problema añadido de la escasa solubilidad de los compuestos sólidos estudiados en los disolventes más adecuados para el análisis de espectros en disolución. Dado que, como se indicará en el apartado de la discusión de los resultados experimentales, resulta interesante el análisis de los espectros en disolución para el Imidazol y el Imidazol-2-carboxialdehído, hemos procedido al registro de los mismos en disolución de CHCl_3 y CDCl_3 en el caso del Imidazol y en una disolución de Dimetilsulfóxido (DMSO) para el aldehído correspondiente. Para ello, inyectamos directamente la disolución en la célula mediante una jeringa hasta lograr un llenado de la célula sin burbujas. Posteriormente, las células se limpian mediante el mismo sistema de inyección con CCl_4 , repitiendo la operación varias veces y efectuando finalmente el secado de las mismas haciendo pasar aire seco a través de las células por medio de una bomba de vacío.

Para el espectro de los líquidos, el método más sencillo y usual para preparar la muestra será

el de colocar la misma sin diluir entre un par de ventanas transparentes de un cristal de un haluro alcalino (KBr, NaCl o CsI). El espectro así realizado es una de las propiedades físicas más característica de la muestra, y además, no existe ninguna interferencia con el disolvente o de soporte, ni interacción alguna que contribuya a dificultar la identificación e interpretación.

Para el espectro realizado en fase gaseosa, se introdujo en una célula de gases standard de 10 cm. de paso de luz con ventanas de NaCl y KBr, a la que se le había realizado un vacío previo para favorecer la evaporación de una gota del 1-Metilimidazol líquido que se introduce por la boca de la célula. En este instante tendremos que la tensión de vapor del producto es más que suficiente para obtener resultados satisfactorios en la realización de los espectros.

Los espectros Raman de los derivados estudiados en estado sólido se hicieron utilizando un capilar como portamuestras, en que se introdujo una pequeña cantidad de la muestra como polvo microcristalino.

Para los espectros Raman de líquidos puros se trataron éstos con carbón activo y se filtraron mediante microfiltros de poro 4 (para eliminar impurezas) diseñados por el Departamento de Química-Física de la Universidad de Málaga, para obtener muestras ópticamente limpias procurando evitar así el efecto Tyndall de partículas en suspensión. El filtrado se introdujo mediante una jeringa en un tubo capilar suspendiendo una gota en su interior.

B.- Obtención de los espectros Infrarrojos y Raman.

Los registros de los espectros infrarrojos se han llevado a cabo en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 783. Este modelo, de doble haz, dispone como sistema de dispersión de dos redes de difracción, una con 100 y otra con 25 líneas por mm., seleccionándose automáticamente la red apropiada a los rangos de número de ondas del instrumento. El rango espectral que se abarca es de $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$, con cambios de filtro a 2000, 600 y 400 cm^{-1} , registrándose el espectro lineal en transmisión - número de ondas. La resolución es mayor que 0.5 cm^{-1} en todo el rango espectral.

Para eliminar la posible aparición de bandas debido a la absorción de vapor de agua contenido en el aire, procedimos a la instalación de una purga de Nitrógeno previamente desecado sobre ácido sulfúrico y posteriormente sobre una columna de desecación, obteniéndose en unos minutos la casi total eliminación de las bandas de agua.

Las condiciones de registro para los espectros del sólido en pastillas de KBr y CsI, del líquido y disolución han sido las siguientes:

Programa de rendija	3
Programa de tiempo de barrido	6
Programa de reducción de ruido	x16
Programa de velocidad de registro	1

Tanto para los registros del espectro del gas, como para los de operación de calibrado, en los que se obtienen los espectros con los máximos deseados de la sustancia patrón y los picos de las sustancias en todos los medios descritos anteriormente, los programas utilizados fueron los siguientes:

Programa de rendija	4
Programa de tiempo de barrido	30
Programa de reducción de ruido	x16
Programa de velocidad de registro	1

Para la medida exacta de los números de onda de los espectros infrarrojos se ha hecho uso de dos sustancias patrones, a saber, una película de Poliestireno de 0.06 mm de espesor y una disolución de Indeno conteniendo 0.8% en peso de Alcanfor y de Ciclohexanona, cuyas frecuencias están dadas con un error inferior al 1% en las Tablas de calibrado (44) existentes.

Para efectuar los espectros sobre los que se realizarían las medidas de frecuencias se procedió de la siguiente manera: observando en el espectro total de la sustancia la banda objeto de estudio, se busca en las Tablas de calibrado, ya sea del Poliestireno o de la disolución de Indeno, dos máximos, uno de los cuales se encontrará 100 cm^{-1} por encima del valor aproximado del pico a medir y el otro 100 cm^{-1} por debajo. Para ello, y una vez fijadas las condiciones de operación para el registro, se inicia un barrido continuo registrándose alternativamente las bandas seleccionadas del patrón y de la muestra, consiguiéndose así que, como no se detiene el registro, no cambian

las condiciones de operación y además, que la medida del pico máximo objeto de calibración puede obtenerse, según los casos, mediante una interpolación o extrapolación sencilla. Para la medida en cm. sobre el papel de la distancia entre máximos se utilizó un calibrador.

Midiendo la distancia L entre ambos picos de referencia y la distancia del máximo de absorción a cada una de ellas, se tiene el valor de las frecuencias de absorción gracias a las expresiones siguientes:

$$\nu = \nu_1 + a \frac{\nu_1 - \nu_0}{L} \quad \text{o} \quad \nu = \nu_1 - b \frac{\nu_1 - \nu_0}{L}$$

según se deduce de la Fig. 2, y que se muestra a continuación:

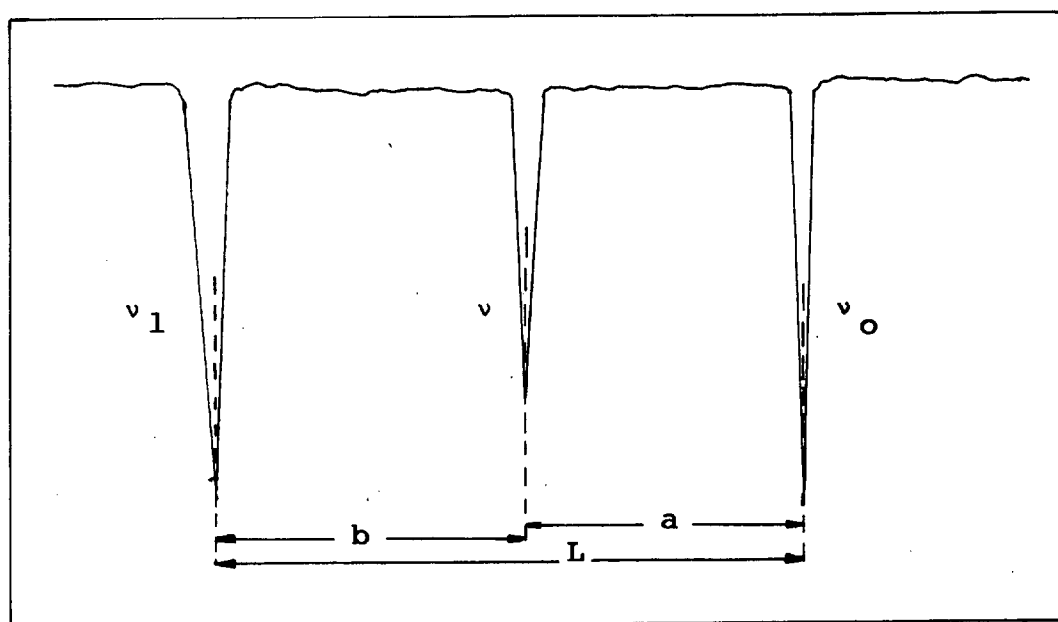


Fig. 2.- Método de medida de los números de onda.

De esta manera, aunque la longitud del registro varíe por la acción de la humedad y de la temperatura ambiente, se obtiene un valor correcto de la frecuencia midiendo las distancias L, a y b en un momento cualquiera.

Los espectros Raman se han registrado en un espectrofotómetro Jobin Ivon U-1000, perteneciente al Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga. Dicho espectrofotómetro está dotado de un Láser Spectra Physics 2020/J, utiliza como fuente Ar^+ y emplea como línea excitatriz la de 5145 Å. Opera con una anchura espectral de rendija constante de 400 μ , a una potencia de 200 mW y a una velocidad de 1 cm^{-1} / seg. a intervalos de 0.5 cm^{-1} / 0.5 seg. El fotomultiplicador es refrigerado por aire.

La medida de las frecuencias de las bandas se ha efectuado con ayuda de las propias líneas de plasma del Láser y utilizando Ne como patrón, o mediante un cálculo de puntos aproximado a través del ordenador.

Las moléculas de Imidazol, 2-Mercaptoimidazol y 1-Metil-2-Mercaptoimidazol fueron registradas en estado sólido, mientras que no ha sido posible la realización del espectro del Imidazol-2-carboxialdehído debido, fundamentalmente, a la gran fluorescencia que presenta el compuesto.

C.- Resultados experimentales.

Para cada una de las distintas moléculas estudiadas, se han realizado los espectros infrarrojos y Raman en diferentes estados físicos y a diferentes concentraciones. Del imidazol registramos los espectros infrarrojos del sólido en pastillas de KBr, de CsI y en Nujol y los espectros en disolución de CHCl_3 y CDCl_3 , disolventes en los que el imidazol es parcialmente soluble. El espectro Raman se realizó en estado sólido.

Del 2-Mercaptoimidazol, así como del 2-Mercapto-1-Metilimidazol se registran los espectros de infrarrojos del sólido y Raman del sólido. Sin embargo, del primero de ellos también se registró el espectro en disolución utilizando como disolvente el 1-Metilimidazol. El estudio espectroscópico del Imidazol-2-carboxialdehído se realizó mediante los espectros IR del sólido y en disolución de DMSO, este último muy útil para el análisis de la zona de aparición de la vibración $\nu(\text{C=O})$; por otra parte, como ya se ha indicado anteriormente, no fue posible obtener el registro del espectro Raman debido a la gran fluorescencia que presentaba. Por último, el 1-Metilimidazol fue estudiado a través de los espectros infrarrojos del líquido puro en película capilar, y del gas a la presión del vapor en equilibrio a la temperatura de trabajo.

Para cada tipo de compuesto y en cada caso, hemos registrado diversos espectros, aunque en esta Memoria sólo se presentan los más representativos. Dichos espectros, junto con las Tablas de frecuencias y asignaciones propuestas para cada uno de los compuestos, se incluyen en la discusión de las asignaciones del espectro vibracional.

Para la presentación de Tablas y figuras se seguirá el mismo orden en el que se presenta la discusión de los compuestos estudiados y que es el siguiente:

Imidazol
Imidazol-2-carboxialdehído
2-Mercaptoimidazol
1-Metilimidazol
1-Metil-2-mercaptoimidazol

A su vez, el orden para los espectros seleccionados es: infrarrojo del sólido, infrarrojo del líquido, infrarrojo de la disolución, infrarrojo del gas, Raman del sólido y Raman del líquido.

La nomenclatura seguida para la descripción de las vibraciones normales ha sido la siguiente:

ν	:	tensión
ν_s	:	tensión simétrica
ν_{as}	:	tensión asimétrica
δ	:	deformación en el plano
δ_s	:	deformación simétrica
δ_{as}	:	deformación asimétrica
γ	:	deformación fuera del plano
r	:	rocking o balanceo
t	:	torsión
w	:	vibraciones en el plano del anillo
r	:	vibraciones fuera del plano del anillo

Para la descripción cualitativa de la intensidad de las bandas que se han registrado, se ha utilizado la siguiente simbología:

vs	:	muy intensa
s	:	intensa
sb	:	intensa y ancha
b	:	ancha
m	:	media
w	:	débil
vw	:	muy débil
sh	:	hombro

III.- INTERPRETACION DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS Y RAMAN.

III. A.- I M I D A Z O L

A.1.- Simetría de las vibraciones normales del Imidazol.

Los resultados obtenidos para la determinación de la estructura cristalina del Imidazol, bien por difracción de neutrones o difracción de Rayos X (45-48), y los parámetros geométricos obtenidos por espectroscopia de microondas (49), confirman la hipótesis generalmente aceptada de la estructura plana de este tipo de heterociclos.

Sobre la base de los valores de distancias y ángulos de enlace tomados como geometría de referencia por Kangnian Fan, Y. Xie y J. G. Boggs (34) y con los valores de las masas de los diferentes átomos, hemos realizado el cálculo de los momentos de inercia a través del programa INERT; dicho programa, tras la aplicación de varias subrutinas, en las que reduce las coordenadas introducidas en base a un origen arbitrario a las que posee respecto al centro de inercia, determina el tensor de inercia, lo diagonaliza, calcula los vectores propios y los valores propios del mismo, obteniéndose como resultado final los ejes principales de inercia A y B en el plano del heterociclo y el eje C perpendicular al mismo. La molécula de Imidazol junto con los ejes principales de inercia A y B se representa en la Fig. 3.-

Admitida la estructura plana de la molécula y dada la existencia de heteroátomos en la misma, consideramos a la molécula de Imidazol perteneciente al grupo puntual de simetría Cs. La clasificación de las

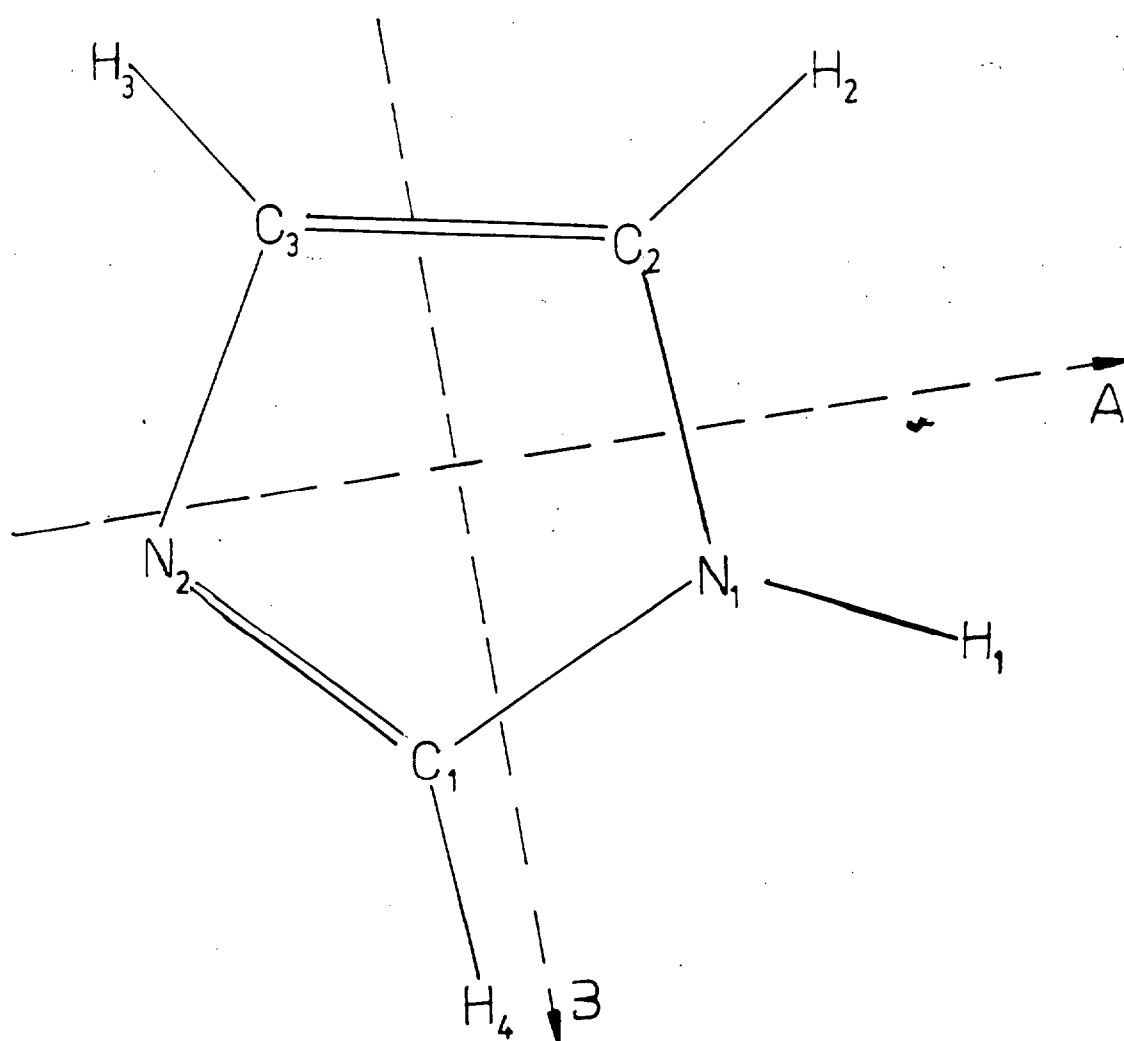


Fig 3.- Molécula de Imidazol y ejes principales de inercia

$3N - 6 = 21$ ($N = 9$) vibraciones normales por especies de simetría quedaría de la siguiente forma:

$$A' : 3m + 2m_O - 3 = 15$$

$$A'' : 3m - m_O - 3 = 6$$

donde:

m = número de series de núcleos equivalentes que se encuentran sobre ningún elemento de simetría, es 0.

m = número de series de núcleos equivalentes que se encuentran sobre todos los elementos de simetría, es 9.

Dado que la serie elegida para su estudio está formada por un conjunto de derivados del Imidazol, la clasificación de las vibraciones del anillo base resulta de gran utilidad, ya que nos servirá como punto de partida para el análisis de las vibraciones del anillo del resto de los compuestos estudiados.

Atendiendo a las especies de simetría y a la forma de las vibraciones normales, éstas las hemos clasificado de la siguiente manera:

vibraciones en el plano

- 3 vibraciones de tensión del enlace CH, $\nu(\text{CH})$, que expresaremos como ν_1 , ν_2 y ν_3
- 1 vibración de tensión del enlace NH, $\nu(\text{NH})$.
- 3 vibraciones de deformación en el plano del enlace CH, $\delta(\text{CH})$ y a los que nos referiremos como δ_1 , δ_2 y δ_3 .

- 1 vibración de deformación en el plano del enlace NH, $\delta(\text{NH})$.
- 7 vibraciones del anillo W_i , con $i = 1$ a 7.

Vibraciones fuera del plano

- 3 vibraciones de deformación fuera del plano del enlace CH, $\gamma(\text{CH})$, representadas como γ_1 , γ_2 y γ_3 .
- 1 vibración de deformación fuera del plano del enlace NH, $\gamma(\text{NH})$.
- 2 vibraciones del anillo fuera del plano, τ_1 y τ_2 .

Dada la configuración plana de la molécula y el grupo puntual de simetría al que pertenece, Cs, tanto las componentes M_x , M_y y M_z como las seis componentes del tensor polarizabilidad poseen las mismas especies de simetría que las vibraciones normales, por lo que todas las vibraciones serán activas tanto en el Raman como en el Infrarrojo.

Para la clasificación de los 21 modos normales de vibración de la molécula por especies de simetría, nos hemos auxiliado de la Tabla de caracteres del grupo Cs.

Cs	I	$\sigma(x,y)$		
A'	+1	+1	T_x, T_y, R_z	$\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{xy}$
A''	+1	-1	T_z, R_x, R_y	σ_{xz}, σ_{yz}

Del análisis de los espectros se han identificado una serie de sobretonos, combinaciones y bandas diferencia, la clasificación de las especies de simetría correspondientes se ha realizado teniendo en cuenta la siguiente Tabla de productos para el grupo Cs:

	A'	A''
A'	A'	A''
A''		A'

Dado que el anillo base es común a todas las moléculas las vibraciones normales las hemos dividido para su descripción según el criterio siguiente:

- Vibraciones del anillo
- Vibraciones de los sustituyentes

Dentro de esta clasificación, hemos de hacer constar que en todo momento sólo consideraremos como vibraciones del anillo aquellas que están originadas por tensiones o deformaciones del anillo del Imidazol. Las relativas a los enlaces C-H y N-H serán consideradas como vibraciones de los sustituyentes. Según lo expuesto anteriormente, la descripción de cada una de ellas quedaría de la siguiente forma:

Vibraciones del anillo.

El anillo de Imidazol contiene cinco átomos, por lo que de las 21 vibraciones normales de la molécula, $3N - 6 = 9$ corresponden a vibraciones del anillo. Dado que para éste, $m = 0$ y $m_0 = 5$, las 9 vibraciones se

clasificarán en 7 de especie A' y 2 de especie A''. La descripción de las mismas queda reflejada en la Fig. 4. Para su notación hemos seguido el criterio utilizado para otros heterociclos similares, que es el siguiente:

Especie A' : W_i ($i = 1$ a 7)

Especie A'' : r_j ($j = 1$ y 2)

Según se refleja en la Fig. 4, las vibraciones de tensión se pueden describir como tensiones del anillo completo, de medio anillo o de un cuarto de anillo. Dado que los enlaces no son todos idénticos, las dos frecuencias más altas corresponden a las vibraciones de tensión del doble enlace. Estos alargamientos y contracciones de los enlaces, junto con los movimientos fuera del plano de los diferentes átomos, daría lugar a las vibraciones de simetría A' y A''.

Vibraciones de los sustituyentes

Como vibraciones de los sustituyentes hemos considerado a las 12 restantes, de las que 8 serán de simetría A' y corresponderán a tres vibraciones de tensión de los enlaces C-H, $\nu(\text{CH})$, vibración de tensión del enlace N-H, $\nu(\text{NH})$, tres deformaciones en el plano de los enlaces C-H, $\delta(\text{CH})$ y deformación en el plano del enlace N-H, $\delta(\text{NH})$. Las cuatro deformaciones fuera del plano, 3 de los enlaces C-H, $\gamma(\text{CH})$ y la del N-H, $\gamma(\text{NH})$, corresponderán a la especie de simetría A''.

Así, las vibraciones de los sustituyentes quedarían como se muestra en el cuadro siguiente:

Vibraciones radiales

$\nu_1(\text{CH})$, $\nu_2(\text{CH})$, $\nu_3(\text{CH})$, $\nu(\text{NH})$; A'

Vibraciones tangenciales

$\delta_1(\text{CH})$, $\delta_2(\text{CH})$, $\delta_3(\text{CH})$, $\delta(\text{NH})$; A'

Vibraciones fuera del plano

$\gamma_1(\text{CH})$, $\gamma_2(\text{CH})$, $\gamma_3(\text{CH})$, $\gamma(\text{NH})$; A''

La Tabla I muestra la clasificación por especies de simetría de los modos normales de vibración de la molécula de Imidazol, distinguiendo las que son vibraciones - del anillo y de los sustituyentes.

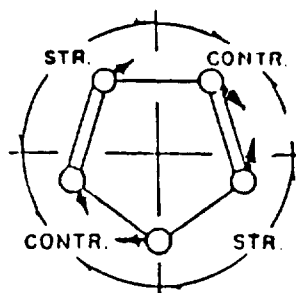
TABLA I.- Clasificación por especies de simetría de los modos normales de vibración del Imidazol.

Anillo

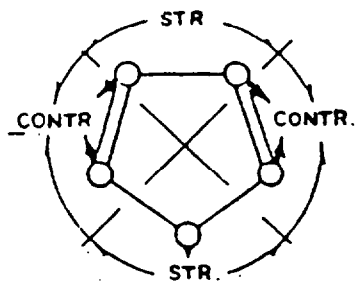
<u>A'</u>	<u>A''</u>
w_1	r_1
w_2	r_2
w_3	
w_4	
w_5	
w_6	
w_7	

Sustituyentes

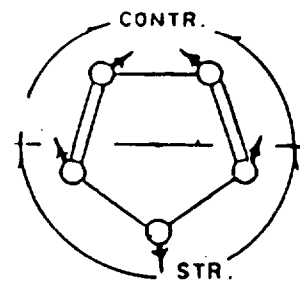
<u>A'</u>	<u>A''</u>
$\nu(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH})$
$\nu(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH})$
$\nu(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH})$
$\delta(\text{CH})$	$\gamma(\text{NH})$
$\delta(\text{CH})$	
$\delta(\text{CH})$	
$\nu(\text{NH})$	
$\delta(\text{NH})$	



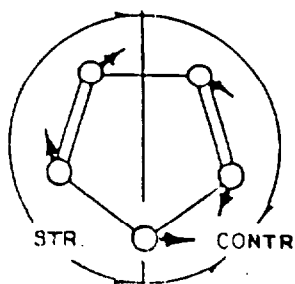
$W_1 ; A'$



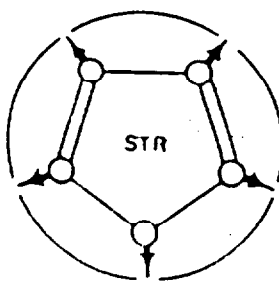
$W_2 ; A'$



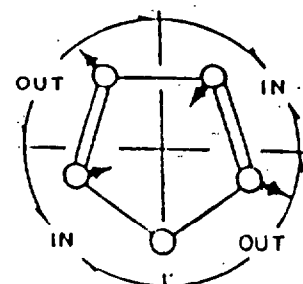
$W_3 ; A'$



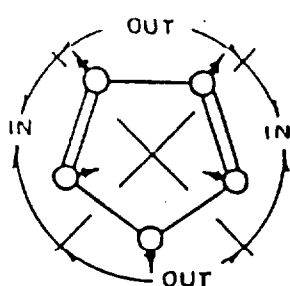
$W_4 ; A'$



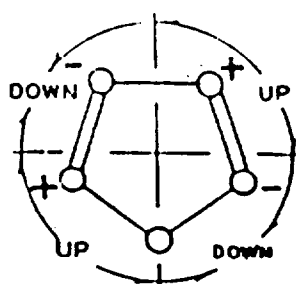
$W_5 ; A'$



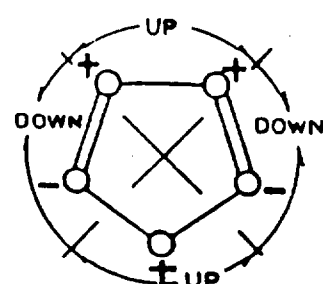
$W_6 ; A'$



$W_7 ; A'$



$\Gamma_1 ; A''$



$\Gamma_2 ; A''$

Fig.4.- Forma de las vibraciones normales del anillo
de IMIDAZOL

A.2.- Interpretación de los espectros Infrarrojos y Raman del Imidazol.

De entre los trabajos citados en la bibliografía sobre el Imidazol, hemos elegido los de Perchard, Bellocq y col. (26, 27) y Hogdson y col. (29) como referencia al establecer comparaciones con los resultados y asignaciones propuestos por nosotros, y ello obedece a que quizás sean los trabajos más completos en cuanto asignaciones se refiere y porque a su vez, han servido de referencia para otro tipo de cálculos en la molécula de Imidazol.

a) Vibraciones de los enlaces C-H.

Vibraciones de tensión.- Como ya se ha indicado en la descripción de los modos normales de vibración de esta molécula, es de esperar la aparición de las vibraciones de tensión de los enlace C-H que se encuentran en posición 2, 4 y 5 del anillo que denominaremos ν_1 , ν_2 y ν_3 , según el orden de aparición de mayor a menor frecuencia en el espectro.

Los datos disponibles en la bibliografía indican que la región característica para la $\nu(\text{C-H})$ en anillos heterocíclicos está comprendida entre $3200\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Tanto en el espectro infrarrojo del sólido en pastilla de KBr, como en el infrarrojo en disolución de CHCl_3 , se presenta una estructura compleja de bandas, que abarca desde los 3.300 cm^{-1} hasta 2.300 cm^{-1} aproximadamente, estructura que es prácticamente común a todos los derivados estudiados y que, como se explicará más adelante, es debida a la presencia de bandas atribuidas a vibraciones del grupo N-H del imidazol y sobretonos y combinaciones de vibraciones de más baja frecuencia, con posibles efectos de resonancia Fermi que darán

lugar a reforzamientos de la intensidad de las bandas (Fig. 5, 6, 7).

Nosotros hemos asignado como vibraciones de tensión del grupo C-H a los dos picos de más alta frecuencia que se miden en el espectro en pastilla de BrK a 3144.8 cm^{-1} y 3125.3 cm^{-1} respectivamente y que aparecen en forma de banda intensa ésta última y como hombro asociado, la primera. Dichos valores se mantienen en muy buena aproximación en el espectro del sólido en Nujol y presentan concordancia con los atribuidos por Hogdson (29) y Bellocq y col. (26, 27) según se refleja en la Tabla II.

En el espectro en disolución de CHCl_3 , los valores de frecuencia se encuentran algo desplazados, como consecuencia probablemente de que la posible asociación intermolecular debida al grupo N-H, y que explicaremos en la discusión de las vibraciones de dicho grupo, va desapareciendo en disolución, lo que hace que incluso la estructura o conformación de la banda cambie y aparezca como una banda intensa, menos aguda y con forma de envolvente (Fig. 6). En este registro, hemos asignado las dos $\nu(\text{CH})$, ν_1 , y ν_2 , a 3150.3 cm^{-1} y 3111.7 cm^{-1} respectivamente.

El espectro Raman del sólido (Fig. 8) muestra dos bandas intensas a frecuencias de 3147.4 y 3124.9 cm^{-1} , similares a las medidas en los espectros infrarrojos y que hemos identificado como ν_1 y ν_2 .

La tercera vibración de tensión CH no ha sido observada por nosotros en ninguno de los espectros realizados, por lo que, de acuerdo con los datos de Bellocq y Hogdson, suponemos que se encuentra solapada con la de 3125.3 cm^{-1} que es la más intensa. Esta vibración no ha sido resuelta en ninguno de los trabajos consultados.

Los valores observados, así como las características de las bandas correspondientes, se encuentran resumidos en la Tabla III.

Vibraciones de deformación en el plano.- En los compuestos aromáticos heterocíclicos, las vibraciones de deformación δ (CH) aparecen en una región perfectamente definida en el espectro infrarrojo, en el rango de $1300-1000\text{ cm}^{-1}$.

El espectro infrarrojo del imidazol en pastilla de KBr muestra tres bandas, dos de ellas intensas y la tercera, muy intensa que se miden respectivamente a 1263.5 cm^{-1} , 1099.5 cm^{-1} y 1056.8 cm^{-1} y que hemos asignado a $\delta_1(\text{CH})$, $\delta_2(\text{CH})$ y $\delta_3(\text{CH})$. Estos valores, que en el espectro del sólido en Nujol corresponden a 1262.5 y 1099.6 y 1054.5 cm^{-1} , coinciden en muy buena aproximación con las medidas por otros autores y con los encontrados para compuestos similares.

Así, para el tiazol se describen valores de 1239.5 , 1125.2 y 1042.2 cm^{-1} (50). En otros derivados con grupo sustituyente en posición 1, como es el caso del 1-metilimidazol, se mantienen valores aproximadamente iguales a los asignados para el anillo base. Similares razonamientos pueden realizarse para derivados con sustituyentes en posición 2, como es el caso del 2-imidazol carboxialdehído, 2-mercaptoimidazol, estudiados por nosotros en el presente trabajo, aunque como es de esperar sólo se conservan dos de las tres vibraciones características δ (CH) del anillo de imidazol. Las conclusiones obtenidas de los diagramas de correlación realizados para los compuestos objeto de estudio, confirman las asignaciones realizadas por nosotros.

El espectro Raman del sólido muestra estas tres bandas asignadas a los δ (CH), algo disminuídas

en intensidad, y a frecuencias de 1263.6, 1101.2 y 1062.1 cm^{-1} respectivamente, mientras que en el espectro en disolución de CHCl_3 se presenta un ligero desplazamiento hacia más baja frecuencia como consecuencia del cambio de estado físico, asignando la $\delta_1(\text{CH})$ a la banda que se mide a 1258.0 cm^{-1} , la $\delta_2(\text{CH})$ a la de 1095.1 cm^{-1} y por último, la $\delta_3(\text{CH})$ a la banda muy intensa de frecuencia igual a 1058.2 cm^{-1} .

Vibraciones de deformación fuera del plano.- Las vibraciones fundamentales correspondientes a deformaciones de los enlaces C-H, fuera del plano, suelen dar lugar a la aparición de bandas intensas en la región comprendida entre 1000 y 700 cm^{-1} .

Es de resaltar que en heterociclos parecidos al imidazol no siempre se observan las tres vibraciones en el espectro, sobre todo, la de más baja frecuencia. En el espectro infrarrojo del sólido en pastilla de KBr, aparecen en esta zona dos estructuras de bandas completamente similares, cada una de las cuales consta de una banda intensa que lleva asociada a más baja frecuencia otra de intensidad ligeramente menor. Este tipo de estructura es reconocida por Hogdson que, sin embargo, le da un carácter de doblete, asignando la $\gamma_2(\text{CH})$ y $\gamma_3(\text{CH})$ a valores no determinados de 835-827 cm^{-1} y 755-736 cm^{-1} en el espectro del sólido en Nujol.

Basándonos en el análisis vibracional completo del registro obtenido por nosotros, hemos asignado la $\gamma_2(\text{CH})$ y $\gamma_3(\text{CH})$ a las bandas intensas que se miden a 842.2 y 759.1 cm^{-1} respectivamente y que se corresponden con las bandas más intensas y de mayor frecuencia de cada uno de los "dobletes" de Hogdson que aparecen en el espectro. Realmente, y como se indicará en el apartado correspondiente, las otras de menor intensidad

y a menor frecuencia asociadas a las que hemos asignado como $\gamma_2(\text{CH})$ y $\gamma_3(\text{CH})$, corresponden a las respectivas bandas diferencia $2\gamma_2 - \gamma_2$ y $2\gamma_3 - \gamma_3$, confirmandose estas asignaciones por la medida de los sobretonos de las dos vibraciones fundamentales.

La vibración de deformación fuera del plano de enlace C-H que queda por asignar, $\gamma_1(\text{CH})$, la hemos identificado en el espectro IR del sólido como el hombro asociado a una banda intensa, y que se mide a 923.3 cm^{-1} .

El espectro del imidazol en disolución de CHCl_3 no ofrece ninguna información para este grupo de vibraciones fundamentales, de "especie A", ya que en la zona del registro correspondiente se presentan bandas intensas del disolvente por lo que el efecto de interferencias impide la observación de los modos normales de vibración de deformación fuera del plano del enlace C-H.

En el espectro Raman del sólido sí han podido identificarse como bandas muy débiles a 924.9 , 840.1 y 747.6 cm^{-1} , respectivamente.

b) Vibraciones del enlace N-H.

Vibración de tensión. - La presencia del grupo N-H en la molécula de imidazol hace que a través de él pueda presentarse el fenómeno de asociación por puentes de hidrógeno, hecho que ha sido puesto de manifiesto en aminoderivados en heterociclos (50) y que se refleja en el espectro con desplazamientos y/o modificaciones de las frecuencias en las vibraciones que afectan al grupo (54).

Para el caso del imidazol, este tipo de asocia-

ción, ha sido descrita en diversos trabajos (52-60), algunos de los cuales se han dedicado exclusivamente al estudio de la zona de aparición de la vibración de tensión del grupo N-H, $3500-2300\text{ cm}^{-1}$.

Ya expusimos anteriormente que el registro del espectro del sólido muestra en esta región una serie de bandas intensas junto con otra de bandas sucesivas de menor intensidad (Fig. 7), habiéndose sugerido (26, 27, 29) efectos de Resonancia Fermi entre el fundamental $\nu(\text{N-H})$ y la serie de bandas atribuidas a sobretonos y/o combinaciones de las que se han realizado estudios, algunos exhaustivos, pero sin asignaciones concretas.

Claydon y Sheppard (61) postulan la presencia de bandas tipo A, B y C en el espectro de sistemas enlazados por puentes de hidrógeno, $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$, que serían resultantes de la subdivisión de una banda simple en otra a mayor y menor frecuencia como resultado de una fuerte resonancia Fermi de la vibración de tensión $\nu(\text{OH})$ con $2 \times \delta(\text{OH})$ y $2 \times \tau(\text{OH})$. Este efecto ha sido descrito para imidazoles y triazoles (62, 63) y para algunos hidantoínas (64) y ha sido explicado como consecuencia de un efecto túnel del protón referido a puentes intermoleculares entre un centro ácido y uno básico (en nuestro caso, el centro ácido sería el hidrógeno del grupo N-H, y el básico, el nitrógeno imidazólico en posición 3).

Para estudiar las perturbaciones a las que esta vibración fundamental, caso de presentarse el fenómeno de asociación molecular, va a verse sometida, se han comparado los espectros del imidazol en estado sólido, en pastilla de KBr y en disolución de un disolvente donador de protones como el CHCl_3 .

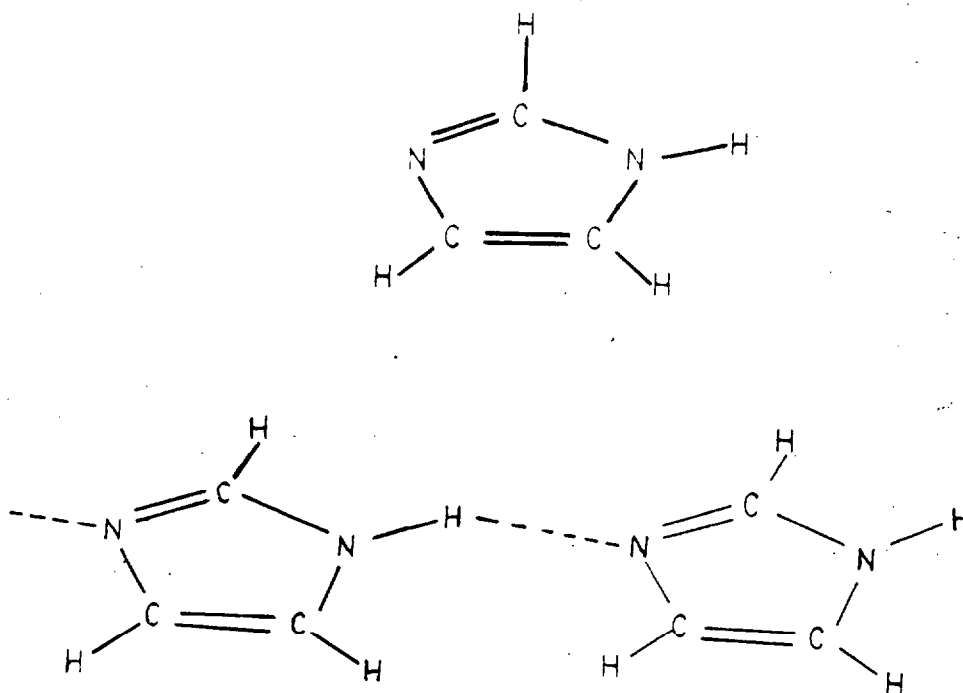
En el espectro infrarrojo del sólido hemos

asignado la $\nu(\text{NH})$ a una banda muy intensa y ancha que se mide a 2831.8 cm^{-1} . Dado que el valor normal para la $\nu(\text{NH})$ libre se describe sobre 3500 cm^{-1} , concluimos que esa banda corresponde a la tensión de un grupo N-H asociado; la presencia de otra banda débil a 1828.4 cm^{-1} que podría corresponder a la banda tipo C descrita anteriormente, lo que se justifica ya que el sobretono de la correspondiente $\gamma(\text{NH})$ debería observarse a 1872.2 cm^{-1} , apareciendo esta banda débil desplazada por efecto de resonancia Fermi, junto con la identificación de dicho fundamental en el espectro Raman del sólido a 2827.1 cm^{-1} (banda débil), confirma la suposición realizada.

Estas consideraciones se ven reforzadas en el estudio de derivados del imidazol no sustituidos en posición 1, caso del imidazol-2-carboxialdehído y 2-mercaptoimidazol, en los que, como veremos más adelante, se presenta este fundamental a valores de frecuencia muy próximos al asignado en el anillo base.

El espectro en disolución de CHCl_3 muestra unos datos diferenciales. Por un lado, aparece una banda de intensidad media a 3460.0 cm^{-1} que es claramente atribuible a una $\nu(\text{NH})$ libre; por otra parte la banda que hemos considerado tipo C, que aparece a 1830.8 cm^{-1} se aprecia muy disminuída de intensidad, aunque aún se mantiene otra a 2822.2 cm^{-1} correspondiente al -NH asociado. Estos hechos experimentales confirman la rotura parcial de los puentes de hidrógeno en disolución, con lo que se puede concluir que la molécula está asociada en estado sólido, asociación que sólo se mantiene parcialmente en disolución.

La figura adjunta, representa la autoasociación de la molécula de imidazol a través del hidrógeno del grupo -NH de una y del nitrógeno del anillo imidazólico, en posición 3, de otra.



Vibración de deformación en el plano.- El rango de aparición de la vibración de deformación en el plano del grupo NH varía según el tipo de molécula estudiada, o, en su caso, del tipo de molécula a la que se encuentra unido el grupo -NH como sustituyente, encontrándose en la bibliografía valores que oscilan en el orden $1600-1100 \text{ cm}^{-1}$. La asignación de esta vibración fundamental puede resultar difícil en el caso de compuestos aromáticos, debida a la presencia de vibraciones de anillo en esta región (51, 65).

Hogdson y col. asignan esta vibración a 1243 cm^{-1} . El espectro infrarrojo del sólido, muestra

en esa zona una banda de intensidad media que podría haberse identificado con el fundamental $\delta(\text{NH})$, A'. Sin embargo, esa banda no aparece en el espectro Raman ni en el de disolución en CHCl_3 , aunque en este último caso podría estar interferida o solapada por otras próximas e intensas del disolvente.

Por correlación con otros derivados estudiados hemos asignado este fundamental a la banda de intensidad media que se mide en el Raman a 1190.5 cm^{-1} , mientras que la de 1244.5 cm^{-1} en el infrarrojo se atribuye al sobretono de una deformación fuera del plano del anillo (Γ_2). De hecho, para el caso del pirazol (66) que es un heterociclo similar al imidazol, se han descrito valores del mismo orden del asignado por nosotros.

Vibración de deformación fuera del plano.-

Los razonamientos anteriormente expuestos, son también válidos para la vibración de deformación fuera del plano $\gamma(\text{NH})$, ya que en la zona usual de aparición de este fundamental ($1000-900 \text{ cm}^{-1}$) en el espectro infrarrojo suelen presentarse vibraciones del anillo y, en nuestro caso, las correspondientes a las de deformación fuera del plano del grupo $-\text{CH}$. Además, los datos recogidos en la bibliografía muestran un amplio rango de asignaciones para este modo normal de vibración, encontrándose incluso valores muy bajos desde 568 cm^{-1} para la 4,6,2-dimetilmercaptopyrimidina (67) e incluso para el imidazol (68).

Este hecho lo reflejaron en sus trabajos tanto Bellocq, como Hogdson que sugieren para esta vibración unos valores de 930 cm^{-1} y 934 cm^{-1} junto con el correspondiente a la W_6 del anillo. En esa zona, en el espectro IR del sólido, se muestra una banda ancha e intensa,

medida a 936.1 cm^{-1} , que nosotros hemos asignado a la vibración W_6 del anillo, y junto a ella un hombro, ya asignado al fundamental $\gamma(\text{CH})$. Dado que en el espectro Raman estas bandas se presentan muy débiles, y teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, suponemos que este fundamental $\gamma(\text{NH})$, A'' , se encuentra solapado en esta zona, asignándose como valor de frecuencia el de 936.1 cm^{-1} . El espectro infrarrojo en disolución no ofrece ningún tipo de información en esta zona por presentarse bandas intensas debidas al disolvente.

c) Vibraciones del anillo de Imidazol.

Vibraciones en el plano.- Los siete modos normales de vibración del anillo de imidazol en el plano, de especie A' , se han representado como W_1 a W_7 de acuerdo con la notación comúnmente utilizada en estudios de otros heterociclos (Fig. 4).

El rango de aparición de estos siete fundamentales es variable en heterociclos similares y en la bibliografía se recogen datos para distintos compuestos (69). Las asignaciones realizadas por nosotros están basadas y confirmadas en los diagramas de correlación realizados para las distintas especies estudiadas y que han servido de gran ayuda para resolver dudas sobre asignaciones en unos casos y confirmar o decidir en otros.

En la región de $1550-1400 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro infrarrojo del sólido, aparecen cuatro bandas de intensidad media a fuerte que se miden de mayor a menor frecuencia 1540.7 , 1494.7 , 1478.9 y 1445.9 cm^{-1} , siendo esta última la más intensa. Estos valores se mantienen en buena medida en el espectro infrarrojo en Nujol y en disolución de CHCl_3 , con ligeros desplazamientos hacia más baja

frecuencia en este último caso. El espectro Raman del sólido muestra en dicha zona sólo tres bandas, dos débiles a 1543.6 cm^{-1} y 1482.0 cm^{-1} , y otra de intensidad media a 1449.0 cm^{-1} . Basados en estos resultados, hemos asignado la banda de mayor frecuencia, a 1540.7 cm^{-1} en el espectro IR, a la vibración de anillo W_1 , mientras que las de 1478.9 y 1445.9 cm^{-1} las hemos identificado como W_2 y W_3 respectivamente.

La banda que queda por asignar, que aparece en el infrarrojo pero no en el Raman, la hemos atribuido al sobretono de la vibración de deformación fuera del plano $\gamma_3(\text{CH})$ que se mide a 759.1 cm^{-1} con una diferencia entre el valor calculado o teórico y el experimental del orden de 23.5 cm^{-1} , diferencia lógica debido a la anarmonicidad de las vibraciones.

Es de resaltar el alto valor de frecuencia al que aparece la vibración de anillo W_1 , prácticamente del mismo orden que la descrita para el caso del isoxazol y oxazol (70), y en el límite superior de aparición de este tipo de vibración de anillo en heterociclos.

La vibración W_4 , A' ha sido asignada en el espectro infrarrojo del sólido a una banda intensa que se mide a 1328.0 cm^{-1} , valor que se mantiene en el espectro Raman del sólido (1328.8 cm^{-1}), donde aparece como una banda de intensidad media, y en disolución de CHCl_3 , donde se registra como banda intensa a una frecuencia de 1329.4 cm^{-1} . La asignación realizada, concuerda en muy buena aproximación con la efectuada por Bellocq y Hogdson.

Siguiendo con el orden de identificación para estas siete vibraciones del anillo en el plano, de especie

A', la próxima a asignar corresponde a la W_5 , que se define como modo de respiración del anillo, equivalente a la tensión totalmente simétrica. De acuerdo con los datos existentes, nosotros hemos asignado dicho fundamental a la banda intensa que aparece en el espectro infrarrojo del sólido a 1147.7 cm^{-1} y en disolución de CHCl_3 a 1143.7 cm^{-1} . La presencia de la banda debida a esta vibración se confirma en el Raman en estado sólido, midiéndose a 1148.3 cm^{-1} y registrándose como una banda muy intensa.

Cuando se han discutido, tanto las vibraciones de deformación fuera del plano de los enlaces C-H, como las correspondientes a $\gamma(\text{NH})$, hemos hecho referencia al fundamental W_6 del anillo de imidazol, asignándolo a una banda intensa a 936.1 cm^{-1} en el infrarrojo y 934.0 cm^{-1} en el Raman. Estos valores, están de acuerdo con los suministrados por otros autores y con los encontrados para los otros derivados estudiados.

La última vibración del anillo de especie A', correspondiente a W_7 , la hemos asignado a una banda de intensidad media en el infrarrojo en pastilla de KBr medida a 896.8 cm^{-1} . En el espectro Raman del imidazol en estado sólido la banda correspondiente se presenta a 900.1 cm^{-1} y también con intensidad media. El espectro en disolución en CHCl_3 no aporta ninguna información adicional en este caso ya que en esa zona interfieren las vibraciones de tensión (C-Cl) del disolvente.

Si comparamos los valores asignados para la serie W_1 a W_7 y que son: 1540.7 cm^{-1} , 1478.9 cm^{-1} , 1445.9 cm^{-1} , 1328.0 cm^{-1} , 1147.7 cm^{-1} , 936.1 cm^{-1} y 896.8 cm^{-1} , respectivamente, con los descritos para otros heterociclos similares (50, 71, 72) observamos que

estos modos del anillo en el imidazol se encuentran a frecuencias visiblemente más elevadas, comparables a las de isoxazol y oxazol (70) y muy parecidas a las descritas para el pirazol (66) resultado este último completamente lógico ya que se trata de un anillo con los mismos heteroátomos que el imidazol (dos átomos de nitrógeno) sólo que situados en posiciones 1, 2 del anillo en lugar de las posiciones 1, 3 que ocupan en el imidazol.

Asimismo, el análisis de los diagramas de correlación muestra que, salvo en el caso de la vibración correspondiente a W_5 , respiración del anillo en donde se observan desplazamientos al pasar de uno a otro derivado, las frecuencias para todas las demás se mantienen dentro de unos límites estrechos, lo que indica por un lado, que son poco sensibles al cambio de estado físico, lo que es explicable dado que se verán poco afectadas por los posibles fenómenos de asociación y por otro, que el efecto de los sustituyentes es poco relevante en cuanto a estas vibraciones se refiere.

Vibraciones fuera del plano.- En el espectro del imidazol es de esperar la aparición de dos bandas que correspondan a las dos vibraciones del anillo fuera del plano de especie de simetría A'' , que hemos representado por Γ_1 y Γ_2 , y que cabe esperarlas en la zona de baja frecuencia del espectro. En general, el rango de frecuencias donde aparecen estos modos normales de vibración varía poco en los diferentes anillos heterocíclicos aromáticos de cinco miembros con dos heteroátomos en su estructura.

Así, para el pirazol (66) se describen a 656 cm^{-1} y 618 cm^{-1} respectivamente, mientras que para el

caso del oxazol (70, 73), tiazol (50) e Isotiazol (72) se presentan a frecuencias más bajas. En el caso del imidazol, cabe esperar asignaciones muy próximas a las de pirazol por razonamientos anteriormente expuestos.

Así, la vibración ν_1 , A'' , la hemos asignado a una banda muy intensa que se mide en el espectro infrarrojo del sólido a 661.3 cm^{-1} , mientras que en el Raman aparece como una banda débil a 662.7 cm^{-1} . Para la vibración ν_2 , proponemos como asignación la de la banda intensa a 623.1 cm^{-1} en el espectro IR, que se corresponde en el Raman del sólido a una banda débil a 623.9 cm^{-1} . Así como la ν_1 no puede observarse en el espectro en disolución de CHCl_3 por problemas de interferencias con el disolvente, la ν_2 sí se observa como una banda de intensidad media a 617.1 cm^{-1} .

La secuencia de intensidades para ν_1 y ν_2 se mantiene en los otros derivados estudiados y, los valores asignados están de acuerdo con los propuestos por otros autores y, tal como cabía esperar, son similares a los descritos para la molécula de pirazol.

A lo largo de la discusión presentada para las asignaciones de las vibraciones fundamentales de la molécula de imidazol, se ha hecho referencia de modo asiduo a otros heterociclos similares y a otros trabajos realizados sobre el imidazol. Para no hacer exhaustiva la discusión hemos reflejado en la Tabla II las comparaciones entre resultados obtenidos por otros autores y los propuestos por nosotros y en la Tabla III una exposición general de las asignaciones realizadas en los distintos espectro del imidazol.

TABLA II.- Frecuencias de las vibraciones fundamentales del Imidazol según diversos autores. (ν en cm^{-1})

	<u>Belloq y col.</u>	<u>Hodgson y col.</u>	<u>Presente trabajo</u>
$\nu_1(\text{CH})$	---	3143	3143.2
$\nu_2(\text{CH})$	3125	3123	3122.7
$\nu_3(\text{CH})$	3125	3123	3122.7
$\nu(\text{NH})$	2800	2800	2801.3
ω_1	1541	1541	1541.6
ω_2	1485	1490	1495.3
ω_3	1446	1450	1450.2
ω_4	1324	1323	1324.1
$\delta_1(\text{CH})$	1261	1260	1262.5
$\delta(\text{NH})$	1242	1243	1190.5 R
ω_5	1142	1145	1145.0
$\delta_2(\text{CH})$	1098	1099	1099.6
$\delta_3(\text{CH})$	1055	1052	1054.5
ω_6	936	934	933.0
$\gamma(\text{NH})$	930	934	933.0
$\gamma_1(\text{CH})$	925	924	924.4
ω_7	895	894	895.3
$\gamma_2(\text{CH})$	834	835-827	828.4
$\gamma_3(\text{CH})$	746	755-736	755.2
Γ_1	660	657	659.1
Γ_2	619	619	620.1

- Los valores de frecuencia estan referidos al espectro del sólido en Nujol.

- R = Espectro Raman del sólido.

d) Sobretonos, combinaciones y bandas diferencia.

En los distintos espectros realizados, tanto infrarrojos como Raman, se han registrado algunas bandas, la mayoría de ellas débiles, que se han identificado como sobretonos, bandas combinación o bandas diferencia.

Comenzando por la zona de baja frecuencia en el espectro IR del sólido, las primeras que se han identificado son las bandas diferencia ya descritas correspondientes a las vibraciones de deformación fuera del plano de los enlaces C-H, $\gamma_3(\text{CH})$ y $\gamma_2(\text{CH})$, que aparecen como bandas de intensidad media y con valores respectivos de frecuencia a 736.4cm^{-1} y 827.2cm^{-1} . Estas ya han sido comentadas en la discusión de los fundamentales correspondientes, formando parte de los "dobletes" observados por Hogdson, quien no propone una asignación concreta para dichas bandas. La asignación propuesta por nosotros, se ve reforzada por la identificación de los respectivos sobretonos $2 \times \gamma_3(\text{CH})$ y $2 \times \gamma_2(\text{CH})$ como bandas de intensidad media a 1494.7cm^{-1} y 1669.0cm^{-1} respectivamente. Las diferencias entre $\nu_{\text{exp.}}$ y $\nu_{\text{teor.}}$, tanto para los sobretonos como para las bandas diferencia, que se encuentran reflejadas en la Tabla IV, entran dentro del rango lógico, teniendo en cuenta la anarmonicidad de las vibraciones.

A 1141.5cm^{-1} , se observa en el espectro IR del sólido un hombro asociado a la vibración de respiración del anillo W_5 . Al igual que en los casos anteriores, la identificación del sobretono de este modo del anillo como una banda de intensidad media a 2291.6cm^{-1} , nos permite proponer para el hombro observado una asignación correspondiente a la banda diferencia $2 \times W_5 - W_5$ de especie A'' .

La banda de intensidad media, que sólo se observa en el espectro IR del sólido en pastilla de KBr y con una frecuencia de 1244.5 cm^{-1} , la hemos asignado al sobretono de la deformación fuera del plano del anillo Γ_2 . Este valor, es el propuesto por Hogdson para el fundamental $\delta(\text{NH})$, pero el hecho de que dicha banda no aparezca ni en el espectro en disolución, ni en el Raman del sólido, hace que nos decantemos por la asignación como $2 \times \Gamma_2$, A' . Por otro lado, la diferencia entre $\nu_{\text{exp.}}$ y $\nu_{\text{calc.}}$, coincide con la que hemos identificado como sobretono de la otra vibración del anillo fuera del plano, $2 \times \Gamma_1$, A' y que aparece con un hombro asociado al fundamental W_4 , con una frecuencia de 1320.9 cm^{-1} en el espectro del sólido y 1325.1 cm^{-1} en el espectro en disolución de CHCl_3 .

A 1573.8 cm^{-1} , se observa una banda de intensidad media que sólo aparece en el espectro infrarrojo del sólido, no detectándose en disolución ni en el espectro Raman. Para dicha banda, proponemos la combinación $\Gamma_1 + W_6$ con una especie de simetría resultante A'' .

Como ya se indicó al principio de la discusión, y más extensamente al hablar del fundamental $\nu(\text{NH})$, a partir de los 2300 cm^{-1} aparecen en el registro una serie de bandas, unas débiles y otras, las de más alta frecuencia, más intensas, para las que no existe en la bibliografía una asignación completa y para la que se ha descrito y sugerido que deben estar inmersas en efectos de resonancia Fermi entre el fundamental $\nu(\text{NH})$ y vibraciones de más baja frecuencia, reforzándose así su intensidad. Resulta lógico pensar, que algunas de ellas, correspondan pues a combinaciones en los que

están comprometidos algunos de los fundamentales del grupo -NH.

En el presente trabajo, proponemos una asignación para todas las bandas observadas, que describimos a continuación:

A 2470.8 cm^{-1} se registra una banda de intensidad media que sólo aparece en el espectro infrarrojo del sólido. Para dicha banda, encontramos posible dos tipos de combinaciones, $W_1 + W_6$ y $W_4 + W_5$, ambas de especie de simetría resultante A' y con valores $\nu_{\text{exp.}} - \nu_{\text{cal.}}$ muy próximos.

Para la banda de intensidad media a frecuencia de 2541.8 cm^{-1} , que no se observa ni en disolución ni en el Raman del sólido, proponemos la asignación de una banda combinación entre el modo W_3 del anillo y una de deformación en el plano del grupo -CH, $\delta_2(\text{CH})$ con especie de simetría resultante, A' .

A 2622.1 cm^{-1} , medimos en el espectro IR del sólido una banda de intensidad media, que se mantiene en el espectro en disolución de CHCl_3 a 2614.9 cm^{-1} y que en el Raman aparece como una banda muy débil a 2617.9 cm^{-1} . Para dicha banda proponemos como asignación posible la combinación de $W_3 + \delta(\text{NH})$ de especie de simetría A' . Los valores de $\nu_{\text{exp.}} - \nu_{\text{calc.}}$, del orden de 13.8 cm^{-1} confirman esta proposición, sobre si se tiene en cuenta que el fundamental $\delta(\text{NH})$ está medido sólo en el espectro Raman y dicho valor es el que hemos tomado para la evaluación de $\nu_{\text{teórico}}$. Otra posible asignación para esta banda, podría ser la correspondiente al sobretono del fundamental del anillo W_4 , aunque la corrección

de anarmonicidad es muy superior a la de la combinación $W_3 + \delta(NH)$, por lo que nos inclinamos más por esta última asignación.

Dentro de la región de aparición del fundamental $\nu(NH)$, aparece en el infrarrojo del sólido una banda intensa y ancha, a 2701.4 cm^{-1} para la que se proponen dos asignaciones posibles, ambas de especies de simetría resultante A' ; una es la $W_3 + \delta_1(CH)$ y la otra sería $W_1 + \delta(NH)$. Aunque esta última presenta una corrección de anarmonicidad superior a la primera, se propone por similitud a la asignación realizada anteriormente a la banda de 2622.1 cm^{-1} , suponiendo en ambas la combinación del fundamental $\delta(NH)$ con una vibración del anillo en el plano.

Próxima al fundamental $\nu(NH)$, aparece otra banda intensa y ancha en el IR del sólido, medida a 2797.7 cm^{-1} y que se mantiene en el espectro Raman como una banda débil a 2789.6 cm^{-1} , para lo que se propone como asignación posible una combinación de dos modos del anillo, $W_2 + W_4$ de especie A' .

En esta región de intensidad máxima en el infrarrojo, se han medido tres picos a 2919.1 , 2950.3 y 3019.4 cm^{-1} , el primero de los cuales se presenta en el Raman como una banda muy débil a 2920.8 cm^{-1} y el último, también como una banda muy débil a 3018.4 cm^{-1} no apareciendo la segunda de las indicadas. Para ello hemos propuesto las siguientes asignaciones: la primera, a 2919.1 cm^{-1} como combinación resultado de la suma anarmónica $W_2 + W_3$ de especie A' , la segunda a 2950.3 cm^{-1} como sobretono del fundamental del anillo W_2 , es decir, como $2 \times W_2$, A' y la tercera como combinación de los modos del anillo W_1 y W_2 , también de especie de simetría resultante A' .

Por último, y próxima a los picos identificados como ν_1 (CH) y ν_2 (CH), se presenta una banda intensa y ancha, sólo observada en el espectro infrarrojo, con un valor de frecuencia de 3105.7 cm^{-1} . Como asignación para dicha banda proponemos la combinación resultante $\Gamma_1 + W_1 + W_6$, de especie A'' , pudiéndose confirmar dicha asignación por la identificación previa de la combinación $W_1 + W_6$.

Es de resaltar, que muchos de los sobretonos y combinaciones propuestas, se asignan a bandas cuya intensidad, como ya se ha indicado, se ve en algunos casos reforzada por efecto de resonancia Fermi lo que hace además que algunos de los valores encontrados como corrección de anarmonicidad sean anormalmente altos.

La Tabla IV, resume las asignaciones propuestas para sobretonos, bandas combinación y bandas diferencia, indicando en cada caso la diferencia entre los valores de la $\nu_{\text{exp.}}$ y la $\nu_{\text{calc.}}$.

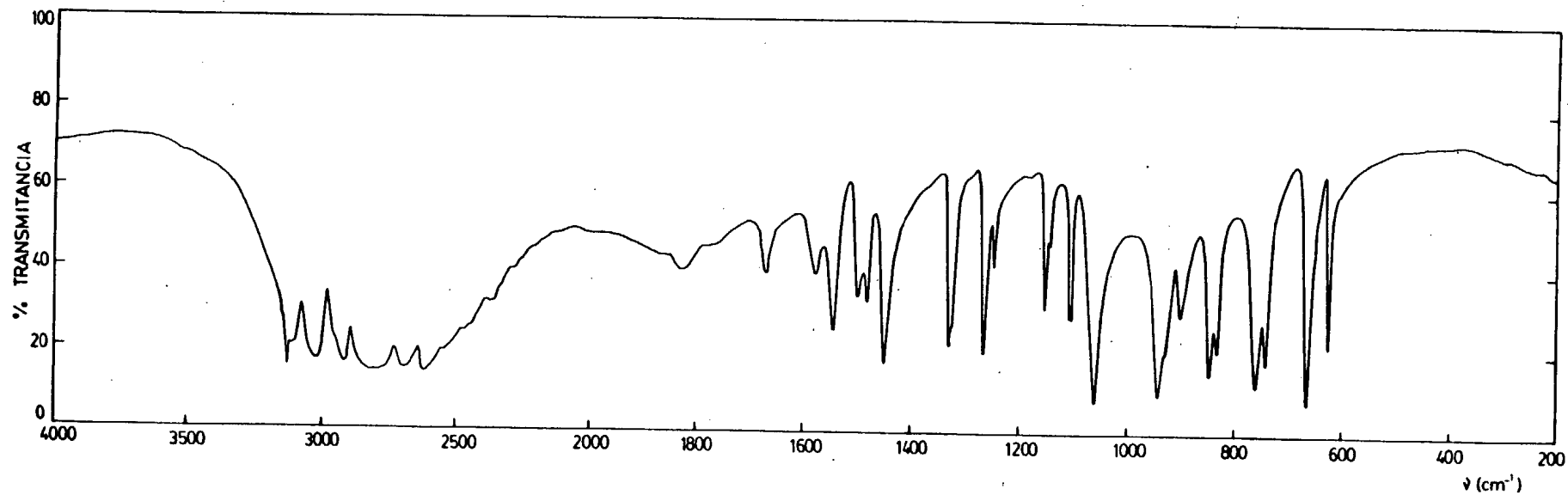


Fig. 5.- Espectro infrarrojo del imidazol sólido en pastilla de CsI.

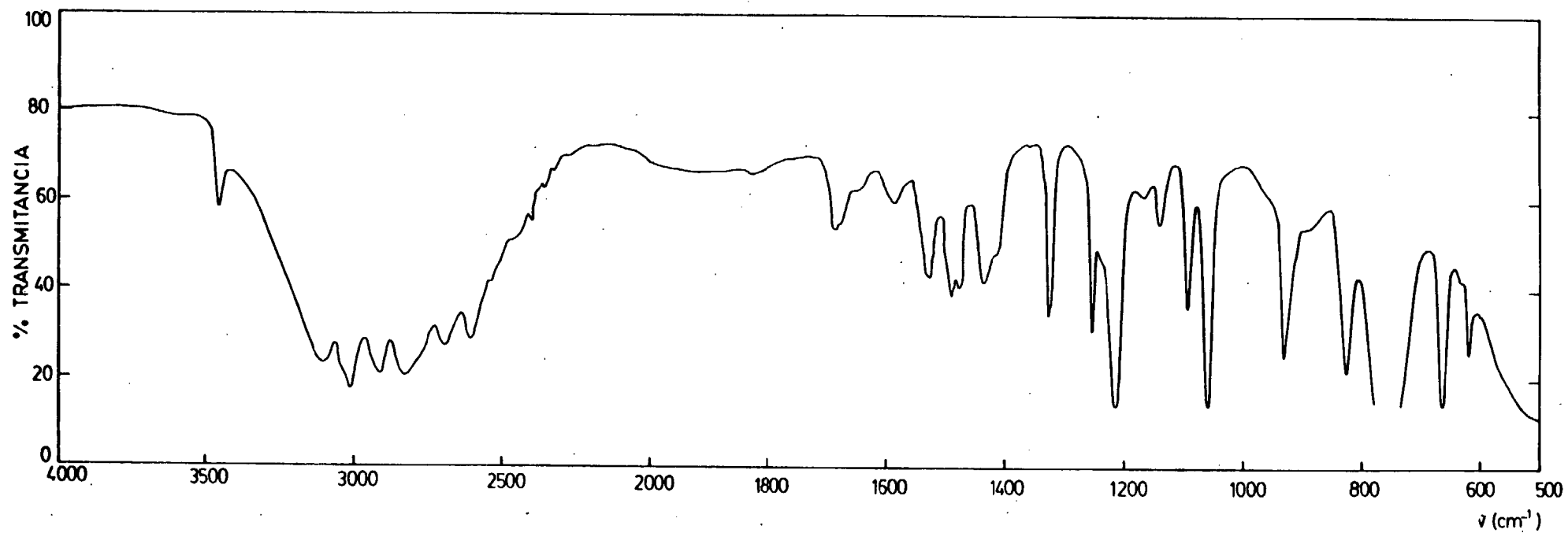


Fig. 6.- Espectro infrarrojo del imidazol en disolución de HCCl_3 .

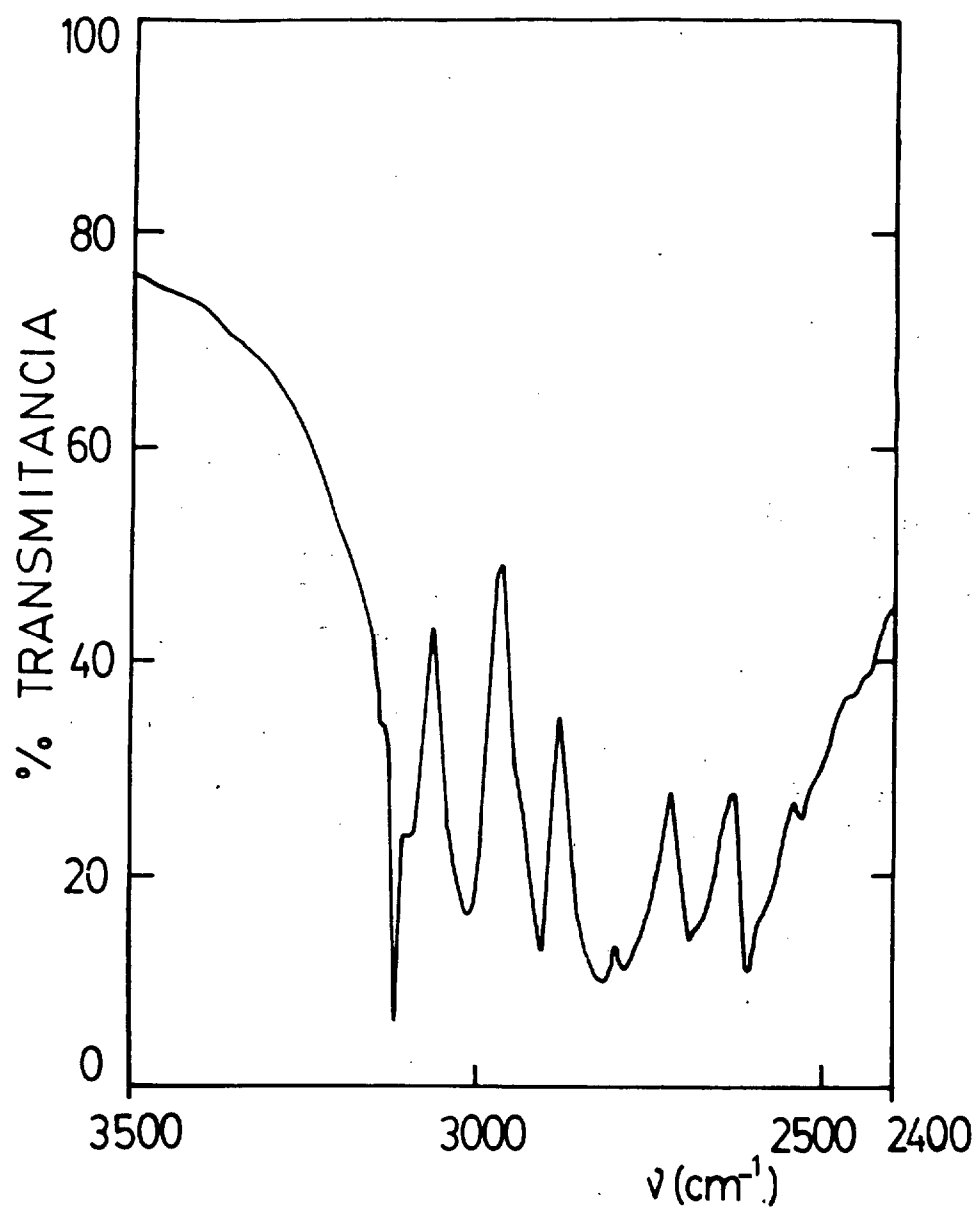


Fig. 7.- Espectro infrarrojo del imidazol sólido en la región 3500-2400 cm⁻¹.

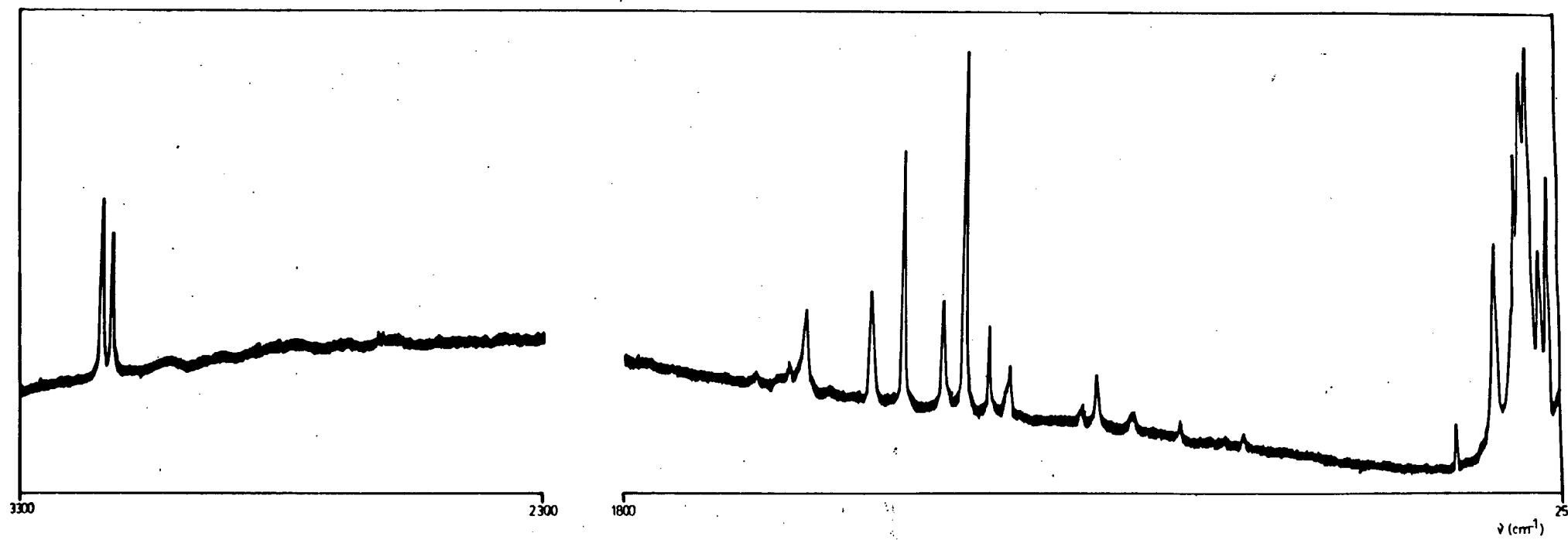


Fig. 8.- Espectro Raman del imidazol sólido

TABLA III- RESUMEN DE LAS FRECUENCIAS DE VIBRACION Y ASIGNACIONES DEL IMIDAZOL (ν en cm^{-1})

INFRARROJO		RAMAN		asignación
solido		solido		
I	ν	I	ν	
s	623.1	m	617.1	Γ_2 ; A''
vs	661.3	vw	662.7	Γ_1 ; A''
m	736.4			$2 \times \gamma_3(\text{CH}) - \gamma_3(\text{CH})$; A''
vs	759.1	w	747.6	$\gamma_3(\text{CH})$; A''
m	827.2	vw	831.4	$2 \times \gamma_2(\text{CH}) - \gamma_2(\text{CH})$; A''
s	842.2	w	840.1	$\gamma_2(\text{CH})$; A''
m	896.8	m	900.1	ω_7 ; A'
sh	923.3	w	924.9	$\gamma_1(\text{CH})$; A''
vs	936.1	w	934.0	$\gamma(\text{NH})$; A''
vs	936.1	w	934.0	ω_6 ; A'
vs	1056.8	m	1062.1	$\delta_3(\text{CH})$; A'
s	1099.5	m	1101.2	$\delta_2(\text{CH})$; A'
w	1141.5			$2 \times \omega_5 - \omega_5$; A''
s	1147.7	vs	1148.3	ω_5 ; A'
		m	1190.5	$\delta(\text{NH})$; A'
m	1244.5			$2 \times \Gamma_2$; A'
s	1263.5	s	1263.6	$\delta_1(\text{CH})$; A'
sh	1320.9	sh	1325.1	$2 \times \Gamma_1$; A'
s	1328.0	s	1329.4	ω_4 ; A'
s	1445.9	m	1439.9	ω_3 ; A'
m	1478.9	m	1477.5	ω_2 ; A'

TABLA III I .- (Continuación)

INFRARROJO				RAMAN		asignación
sólido		disolución		sólido		
I	ν	I	ν	I	ν	
m	1494.7	m	1494.5			$2 \times \nu_3(\text{CH}); A'$
s	1540.7	m	1537.7	w	1543.6	$w_1; A'$
m	1573.8					$w_6 + \nu_1; A''$
m	1669.0					$2 \times \nu_2(\text{CH}); A'$
m	2291.6					$2 \times w_5; A'$
m	2470.8					$w_4 + w_5; A'$
						$w_1 + w_6; A'$
m	2541.8					$w_3 + \delta_2(\text{CH}); A'$
m	2622.1	m	2614.9	vw	2617.9	$w_3 + \delta(\text{NH}); A'$
sb	2701.4					$w_3 + \delta_1(\text{CH}); A'$
						$w_1 + \delta(\text{NH}); A'$
sb	2797.7			vw	2789.6	$w_2 + w_4; A'$
sb	2831.8	m	2832.4	vw	2827.1	$\nu_{\text{asoc}}(\text{NH}); A'$
s	2919.1			vw	2920.8	$w_2 + w_3; A'$
s	2950.3					$2 \times w_2; A'$
s	3019.4			vw	3018.4	$w_1 + w_2; A'$
s	3105.7					$\nu_1 + w_1 + w_6; A''$
s	3125.3	s	3111.7	s	3124.9	$\nu_3(\text{CH}); A'$
s	3125.3	s	3111.7	s	3124.9	$\nu_2(\text{CH}); A'$
S	3144.8	s	3150.3	s	3147.4	$\nu_1(\text{CH}); A'$
		m	3460.5			$\nu(\text{NH})_{\text{lib.}}; A'$

<u>Asignación</u>	<u>ν exp.</u>	<u>ν calc.</u>	<u>ν exp. - ν calc.</u>
$2 \times \gamma_3(\text{CH}) - \gamma_3(\text{CH})$	736.4	735.6	+ 0.9
$2 \times \gamma_2(\text{CH}) - \gamma_2(\text{CH})$	827.2	826.8	+ 0.4
$2 \times W_5 - W_5$	1141.5	1143.9	- 2.4
$2 \times \Gamma_2$	1244.5	1246.2	- 1.7
$2 \times \Gamma_1$	1320.9	1322.6	- 1.7
$2 \times \gamma_3(\text{CH})$	1494.7	1518.2	- 23.5
$\Gamma_1 + W_6$	1573.8	1597.4	- 23.6
$2 \times \gamma_2(\text{CH})$	1669.0	1684.4	- 15.4
$2 \times W_5$	2291.6	2295.4	- 3.8
$W_4 + W_5$	2470.8	2475.7	- 5.7
$W_1 + W_6$		2476.8	- 6.8
$W_3 + \delta_2(\text{CH})$	2541.8	2545.4	- 3.6
$2 \times W_4$	2622.1	2656.0	- 33.9
$W_3 + \delta(\text{NH})$		2635.9	- 13.8
$W_1 + \delta(\text{NH})$	2701.4	2730.7	- 29.3
$W_3 + \delta_1(\text{CH})$		2709.4	- 8.0
$W_2 + W_4$	2797.7	2806.9	- 9.2
$W_2 + W_3$	2919.1	2924.8	- 5.7
$2 \times W_2$	2950.3	2957.8	- 7.5
$W_1 + W_2$	3019.4	3019.6	- 0.2
$\Gamma_1 + W_1 + W_6$	3105.7	3138.5	- 32.4

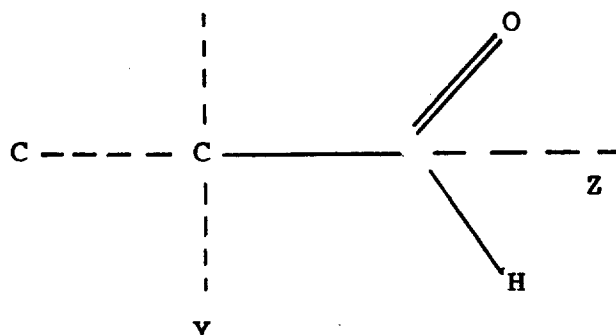
Tabla IV.- Resumen de las asignaciones de los sobretonos, bandas combinación y bandas diferencia en el - espectro IR del Imidazol.

III. B.- I M I D A Z O L - 2 - C A R B O X I -
A L D E H I D O

B. 1.- Simetría de las vibraciones normales del Imidazol-2-carboxialdehído.

Con paso previo a la descripción completa de los modos normales de vibración de la molécula de Imidazol-2-carboxialdehído, estudiaremos el grupo -CHO de forma independiente para, posteriormente, indicar los efectos de la presencia de dicho grupo como sustituyente en posición 2 del anillo base.

El grupo C-CHO considerado de forma aislada pertenece al grupo puntual de simetría Cs, según la configuración siguiente:



De acuerdo con éello, el número total de vibraciones normales de este grupo será de $3 \times N - 6 = 6$, distribuyéndose entre las especies de simetría del grupo Cs de la siguiente forma:

$$A' = 3m + 2m_O - 3 = 5 ; m = 0 \quad m_O = 4$$

$$A' = 3m + m_O - 3 = 1 ; m = 0 \quad m_O = 4$$

donde m y m_o tienen el significado ya indicado en la discusión de la simetría de las vibraciones normales del anillo base.

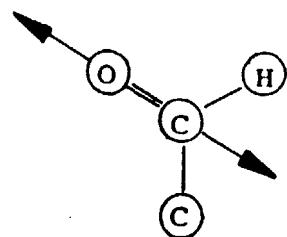
Los seis modos normales de este grupo molecular, quedan clasificados por especies de simetría de la siguiente forma:

<u>A'</u>	<u>A''</u>
ν (C-C)	γ (OCH)
ν (C=O)	
ν (C-H)	
δ (OCH)	
r (OCH)	

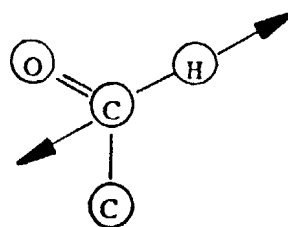
y la descripción de los mismos se encuentra representada en la Fig. 9.

Las frecuencias a las que aparecen cada una de las vibraciones características pueden variar un poco según cuál sea la estructura de la molécula o anillo en la que se encuentra el grupo carboxialdehído como sustituyente. Además, y como se discutirá más adelante, al considerar la molécula como un todo se deberá tener en cuenta la posibilidad de la presencia de formas rotámeras por un lado y la formación de asociaciones por enlaces de hidrógeno por otro, lo que en la molécula objeto de estudio es factible dada la presencia del grupo -NH en la estructura.

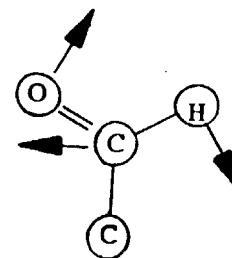
Para la orientación de las moléculas respecto a los ejes coordenados, hemos utilizado en todos los compuestos estudiados las normas de la Comisión



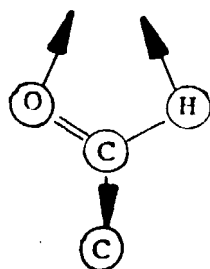
$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ A}'$



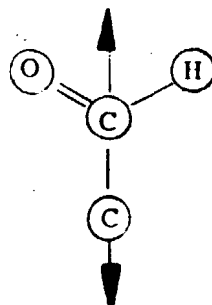
$\nu(\text{C}-\text{H}) \text{ A}'$



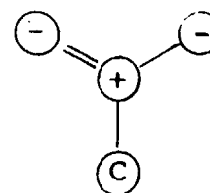
$r(\text{OCH}) \text{ A}'$



$\delta(\text{OCH}) \text{ A}'$



$\nu(\text{C}-\text{C}) \text{ A}'$



$\gamma(\text{OCH}) \text{ A}''$

Fig. 9.- Descripción de las vibraciones normales del grupo carboxialdehído.

Conjunta de Espectroscopía (74):

- Si el eje de simetría es de orden superior a dos, se hace coincidir con éste el eje Z, tomándose los ejes coordenados X e Y en el plano de la molécula, siendo el eje Y el que une átomos opuestos en la molécula.

- Para los grupos que poseen ejes de orden dos, se hace coincidir el eje Z con un eje de orden dos, en tanto que en el eje X se toma perpendicular al plano del anillo.

- En los grupos v_{2h} y C_{2v} , el eje Z une átomos de carbono opuestos en el anillo, mientras que en el grupo C_{2v}^* une puntos medidos de lados opuestos del anillo.

- Para el grupo Cs, el eje Z se toma perpendicularmente al plano del anillo, con los ejes X e Y en el plano.

Para el Imidazol-2-carboxialdehído no se han encontrado en la bibliografía estudios realizados en orden a determinar su estructura molecular. Nosotros hemos asumido una estructura plana de acuerdo con la base de trabajos sobre aldehídos en heterociclos relacionados (75, 76). De acuerdo con estas consideraciones, la unión del grupo -CHO sustituyente al anillo no altera la simetría del mismo, por lo que la molécula de imidazol-2-carboxialdehído presentará un grupo puntual de simetría Cs. Dado que el número total de átomos es igual a 11, aparecerán por lo tanto $3N - 6 = 27$ modos normales de vibración. La clasificación

por especies de simetría de estas vibraciones normales, queda de la siguiente forma:

$$A' = 3m + 2m_o - 3 = 19$$

$$A'' = 3m + m_o - 3 = 8$$

donde $m_o = 11$ es la serie de núcleos equivalentes que están sobre todos los elementos de simetría y $m = 0$, la serie de núcleos equivalentes que están sobre ningún elemento de simetría. La distribución resultante será, por lo tanto, 19 vibraciones normales de especie A' y 8 de especie A'' , activas tanto en el infrarrojo como en el Raman.

Para describir los modos normales de vibración del imidazol-2-carboxialdehído, podemos clasificarlos, al igual que se hizo en el caso del imidazol, de la forma siguiente:

- Vibraciones del anillo
- Vibraciones de los sustituyentes

donde se mantiene el criterio de considerar como vibraciones de anillo, sólo la del esqueleto de cinco miembros.

Vibraciones del anillo.

Es de esperar que la frecuencia del grupo -CHO sustituyendo al átomo de hidrógeno en posición dos del anillo, produzca variaciones en las vibraciones del anillo imidazólico, pero, como se verá en la discusión de los resultados experimentales, dichas variaciones

son, en la mayoría de los casos, lo suficientemente pequeñas para seguir trabajando dentro del concepto de vibraciones características del anillo.

Dichas vibraciones, representadas en la Fig. 4, quedan pues de la siguiente forma:

$$\begin{array}{c} \text{vibraciones en el plano} \\ w_1 \quad w_2 \quad w_3 \quad w_4 \quad w_5 \quad w_6 \quad w_7 \\ \\ \text{vibraciones fuera del plano} \\ r_1 \quad r_2 \end{array}$$

Vibraciones de los sustituyentes.

La unión del grupo -CHO al anillo en posición 2 traerá consigo una modificación en el esquema de las vibraciones de los sustituyentes respecto del anillo base.

Así, de las nueve vibraciones correspondientes a los enlaces C-H en posiciones 2,4 y 5 del anillo de imidazol, sólo permanecerán seis que corresponderán a los enlaces C-H en posición 4 y 5, dando lugar a dos vibraciones de tensión $\nu(\text{CH})$, dos de deformación en el plano $\delta(\text{CH})$ y otras dos de deformación fuera del plano, $\gamma(\text{CH})$.

Las otras tres vibraciones se corresponden con las del enlace C-C que aparece al unirse el grupo -CHO al anillo dando lugar a las correspondiente $\nu(\text{C-C})$, $\delta(\text{C-C})$ y $\gamma(\text{C-C})$. Hay que hacer constar que el modo $\nu(\text{C-C})$ ya había sido introducido al estudiar el grupo sustituyente C-CHO.

Las vibraciones fundamentales correspondientes al enlace N-H permanecerán inalteradas al no verse afectado dicho grupo por la presencia del sustituyente, por lo que deberán aparecer las correspondientes vibraciones de $\nu(\text{NH})$, $\delta(\text{NH})$ y $\gamma(\text{NH})$.

Las seis vibraciones restantes pertenecen al grupo aldehído y se muestran representadas en la Fig. 10. Como ya vimos al describir las vibraciones del grupo sustituyente aislado, dichas vibraciones se corresponderán con la tensión del doble enlace $\text{C}=\text{O}$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, la tensión del enlace del grupo aldehído $\nu(\text{CH})$, una de deformación en el plano $\delta(\text{OCH})$, la de rocking o balanceo $\rho(\text{OCH})$ y, por último, la de torsión del grupo OCH , $\tau(\text{OCH})$, vibración que aparece como consecuencia de la unión del grupo aldehído al anillo de imidazol.

Una vez descritos los 27 modos normales de vibración de la molécula de imidazol-2-carboxialdehído, procedemos a clasificarlos por especies de simetría, para lo que hemos hecho uso de la Tabla de caracteres del grupo C_s expuesta en la discusión correspondiente al imidazol. La clasificación así obtenida, queda reflejada en la Tabla V.

La determinación de las especies de simetría a que corresponden los sobretonos, bandas combinación y bandas diferencia identificados en el espectro, se ha realizado teniendo en cuenta la Tabla de productos para el grupo puntual C_s , que se introdujo con este mismo fin al comentar la molécula de imidazol.

Hay que hacer constar, que se han descrito

para heterociclos con el grupo aldehído como sustituyente la posibilidad de existencias de formas resonantes por un lado, y conformaciones rotámeras y fenómenos de asociaciones intra- o intermoleculares por otro (69, 75), lo que habrá que tenerse en cuenta a la hora de interpretación de los espectros.

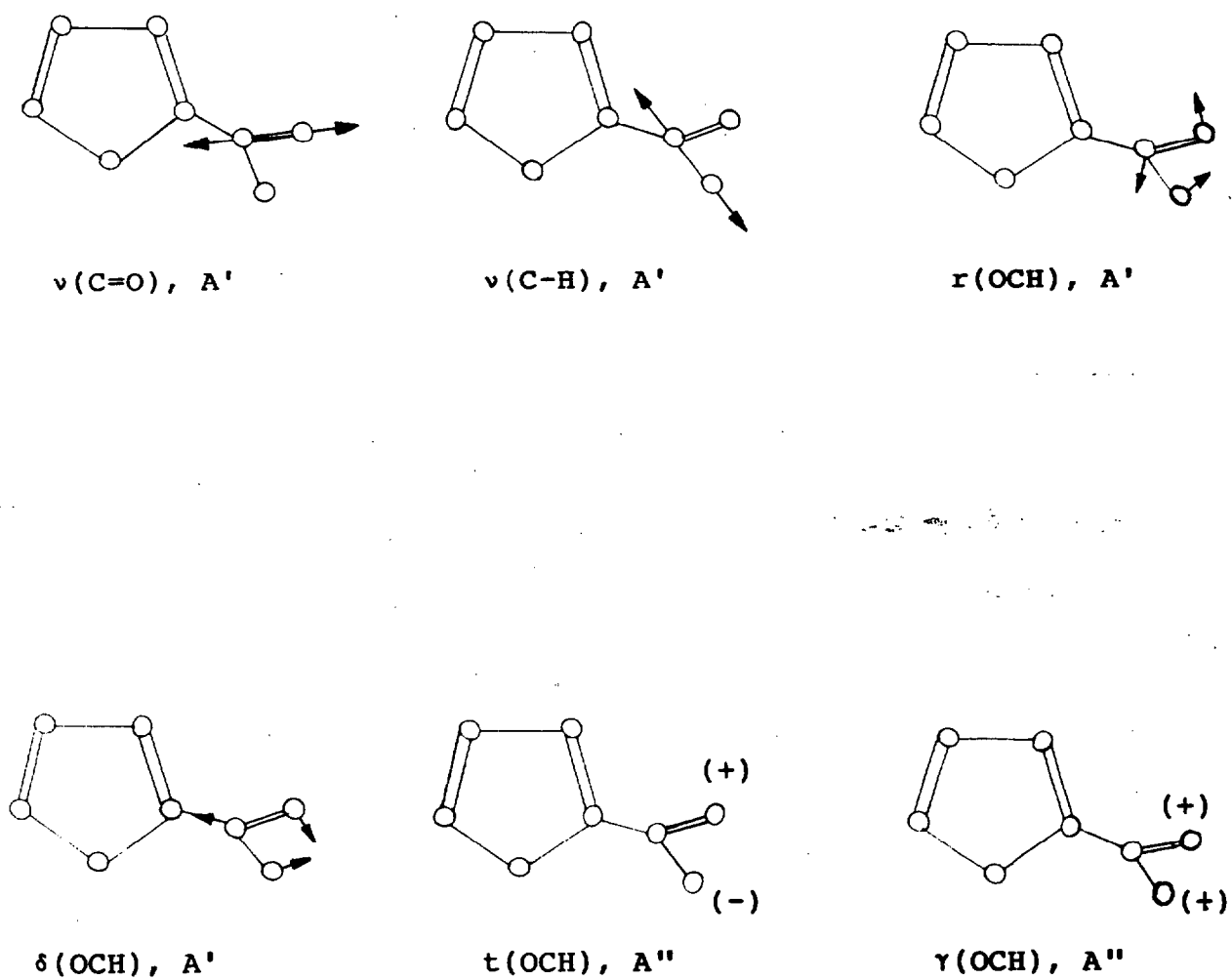


Fig. 10.- Vibraciones de los sustituyentes en el imidazol-2-carboxialdehído.

TABLA V .- Clasificación por especies de simetría de los modos normales de vibración del Imidazol-2-carboxialdehído

<u>Anillo</u>	A'	A''
	W_1	Γ_1
	W_2	Γ_2
	W_3	
	W_4	
	W_5	
	W_6	
	W_7	
<u>Sustituyentes</u>	A'	A''
	$\nu(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH})$
	$\nu(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH})$
	$\delta(\text{CH})$	$\gamma(\text{NH})$
	$\delta(\text{CH})$	$\gamma(\text{C}-\text{C})$
	$\nu(\text{NH})$	$\gamma(\text{OCH})$
	$\delta(\text{NH})$	$t(\text{OCH})$
	$\nu(\text{C}=\text{O})$	
	$\nu(\text{CH})_{\text{al}}$	
	$\delta(\text{OCH})$	
	$\nu(\text{C}-\text{C})$	
	$\delta(\text{C}-\text{C})$	
	$r(\text{OCH})$	

B.2.- Interpretación de los espectros Infrarrojos del Imidazol-2-carboxialdehído.

Este compuesto es prácticamente insoluble en los disolventes usuales y sólo presenta una solubilidad apreciable en Dimetilsulfóxido (DMSO). Por éello, a lo largo de la discusión sobre las asignaciones realizadas nos referiremos siempre al espectro infrarrojo del sólido, en pastilla de KBr, si bien, para un estudio más detallado en la zona de $1900-1500\text{ cm}^{-1}$ se realizó un registro en disolución de DMSO. Como ya indicamos en la parte experimental, el registro del espectro Raman del sólido no fue posible obtenerlo debido a la gran fluorescencia que presenta el Imidazol-2-carboxialdehído.

A continuación pasamos a describir las asignaciones realizadas.

a) Vibraciones de los enlaces C-H del anillo imidazólico.

Vibraciones de tensión.- Al realizar la sustitución del enlace en posición 2 del anillo, nos encontraremos en el espectro con sólo dos bandas debidas a las tensiones de los enlaces C-H en posiciones 4 y 5, que pueden vibrar de forma acoplada en fase o no.

El rango de frecuencia en el que cabe esperar la aparición de estas dos vibraciones $\nu_1(\text{CH})$ y $\nu_2(\text{CH})$ deberá ser del mismo orden que el encontrado para el anillo base, es decir, $3200-3000\text{ cm}^{-1}$. En dicha zona, se observan dos picos de intensidad media, con un valor de frecuencias de 3150.8 cm^{-1} y 3124.7 cm^{-1} y que se asignan a $\nu_1(\text{CH})$ y $\nu_2(\text{CH})$ respectivamente.

Dichos valores están en perfecta concordancia con los asignados a estas dos vibraciones en el espectro del imidazol, pero, aunque el contorno de las bandas que aparecen en la zona de $3200-2500\text{ cm}^{-1}$ es bastante similar en los registros de ambos compuestos, en el caso del imidazol-2-carboxialdehído las bandas asignadas a las vibraciones de tensión del grupo $-\text{CH}$ están perfectamente resueltas, lo que no ocurría en el imidazol que presentaba la correspondiente a mayor frecuencia como un hombro asociado a la otra más intensa de más baja frecuencia. Consecuencia de ello es el ligero desplazamiento de unos 6 cm^{-1} por encima en la $\nu_1(\text{CH})$ del derivado carboxialdehído con respecto al correspondiente a la misma vibración en el anillo base.

El espectro en disolución de dimetilsulfóxido presenta también dos bandas de intensidad media, y que, como consecuencia del cambio del estado físico de la muestra se miden a valores ligeramente más bajos: 3143.0 cm^{-1} para la $\nu_1(\text{CH})$ y 3115.2 cm^{-1} para la $\nu_2(\text{CH})$.

Vibraciones de deformación en el plano.-

Por razonamientos similares a los anteriormente expuestos, de las tres bandas $\delta(\text{CH})$ del espectro del imidazol a 1263.5 cm^{-1} , 1099.5 cm^{-1} y 1056.8 cm^{-1} , no deberán persistir sino dos debido a la presencia del nuevo sustituyente en posición 2 del anillo.

Teniendo en cuenta la forma e intensidad de las bandas de $\delta(\text{CH})$, nosotros hemos asignado los modos $\delta_1(\text{CH})$ y $\delta_2(\text{CH})$ respectivamente, a las bandas registradas en el espectro infrarrojo a 1085.7 cm^{-1} y 1058.1 cm^{-1} , valores que, tal como cabía esperar, entran dentro de un orden de magnitud perfectamente consonante con los encontrados para las mismas vibraciones en el imidazol.

Hemos de resaltar que tanto en la discusión realizada para las vibraciones de tensión y de deformación en el plano como la que efectuaremos en el próximo apartado para las correspondientes a las de deformación fuera del plano de los enlaces C-H imidazólicos, hemos mantenido el criterio de anotación en subíndices 1 y 2 en orden de mayor a menor frecuencia, sin que eso suponga que deban compararse en cada uno de los compuestos las vibraciones de igual subíndice, ya que como se ha indicado, dichos movimientos de vibración pueden estar acoplados, sea o no en fase.

Tanto las frecuencias de tensión como las de deformación en el plano se observan en la Fig. 11, que corresponde al registro del espectro infrarrojo sólido del Imidazol-2-carboxialdehído.

Vibraciones de deformación fuera del plano.-

El rango del espectro para las vibraciones de deformación fuera del plano de los enlaces C-H es de $950-700\text{ cm}^{-1}$. Estos modos normales suelen aparecer como bandas bastantes intensas y en el espectro del sólido hemos asignado las $\gamma_1(\text{CH})$ y $\gamma_2(\text{CH})$, ambas de especie de simetría A'' , a las que se miden a 766.8 cm^{-1} y 742.1 cm^{-1} respectivamente, siendo la última más intensa.

Comparando los valores anteriores con los asignados en el imidazol, se observa un desplazamiento hacia más bajas frecuencias, mucho más acusado en la que hemos asignado en el imidazol-2-carboxialdehído como $\gamma_1(\text{CH})$. En la región de $850-820\text{ cm}^{-1}$, que es donde cabría esperarla si la correlación fuese perfecta, aparece en el espectro una estructura de bandas compuesta por una intensa, ancha y desdoblada, y otra más fina y de mayor intensidad. Como se discutirá más adelante, en este sistema hemos supuesto incluídas las correspon-

dientes a una vibración del anillo ν_7 , y las deformaciones fuera del plano de los grupos $-\text{NH}$ y $-\text{CHO}$, lo que puede justificar el desplazamiento de la $\nu_1(\text{CH})$ a frecuencias más bajas.

b) Vibraciones del grupo $-\text{NH}$.

Vibraciones de tensión.— La presencia del grupo $-\text{NH}$, inalterado con respecto al imidazol, y la propia confirmación del registro del sólido en la zona de $3500\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$, muy similar al espectro del sólido del anillo base, podrían inducirnos a pensar en razonamientos similares a los expuestos para esta vibración en el imidazol con la conclusión de la posibilidad de establecimiento de asociaciones por puente de hidrógeno entre el centro ácido de una molécula (hidrógeno del grupo $-\text{NH}$) y el nitrógeno básico en posición 3 de la otra.

Sin embargo, y antes de centrar la discusión de los hechos experimentales observados en el registro, creemos conveniente realizar algunas consideraciones de tipo estructural, citadas en la bibliografía y referidas a heterociclos con grupos $-\text{CHO}$ sustituyentes.

P.T.Kaye y col. (75), realizaron un estudio de las asignaciones en el pirrol-2-carboxialdehído, compuesto muy similar al estudiado por nosotros, y en él se describen dos hechos fundamentales de carácter estructural que quedan reflejados en la figura 12. Por un lado, se admite que en estos heterociclos con grupos $-\text{CHO}$ sustituyente puedan presentarse la forma "syn" o la forma "anti", concluyendo que la conformación termodinámicamente más estable para estos casos es la forma $-\text{N}, \text{O}.\text{syn}$

Por otra parte, y como consecuencia de la consideración anterior, las conformaciones $\sim\text{-N,O.syn}\sim$ llevan implícitas una atracción de tipo electroestático $\text{N}^+ \text{---} \text{O}^-$ según se describe en la figura 12 y por lo tanto, pueden aparecer enlaces de hidrógeno intramoleculares, tal y como se describen en dicha figura.

Estas conclusiones deberán traducirse en el espectro en hechos que afectan esencialmente a las vibraciones fundamentales de los grupos -NH y -CHO . Concretamente la vibración $\nu(\text{NH})$ deberá presentarse como si de una forma asociada se tratase, por lo que el rango de observación correspondiente se situará en torno a los $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$.

En efecto, en el espectro infrarrojo del sólido en pastilla de KBr se observa una banda intensa, medida a 2847.9 cm^{-1} , que por correlación con el espectro del imidazol, hemos asignado a la vibración de tensión del enlace N-H. Dado el orden de frecuencia asignado, hemos de concluir que dicha banda corresponde a $\nu(\text{NH})$ asociado. En el espectro en dimetilsulfóxido no puede asignarse dicha banda por interferencias con las debidas al disolvente, pero sí aparece otra 3565.1 cm^{-1} asignada como $\nu(\text{NH})$ libre, lo que pone de manifiesto que en disolución se rompe, al menos parcialmente, la asociación y, por lo tanto, desaparece en parte la estructura asociada. La forma de la figura 13, muestra el tipo de asociación intermolecular propuesto, confirmación que, como veremos en el apartado correspondiente, se verá confirmada en la discusión de la vibración de tensión del enlace C=O .

Vibraciones de deformación en el plano.-

Para este modo normal de vibración, no cabe esperar un valor de frecuencia muy diferente del asignado en el imidazol, aunque en el registro del anillo base sólo fue observado en el espectro Raman a 1190.5 cm^{-1} .

En el espectro del sólido, aparece una banda muy intensa que se mide a 1181.6 cm^{-1} y que nosotros hemos asignado a la vibración fundamental $\delta(\text{NH})$, de especie A' . Este valor concuerda con el asignado en el espectro Raman del Imidazol y está dentro del rango descrito en la bibliografía para este fundamental.

Vibraciones de deformación fuera del plano.- Esta vibración se presentaba en el imidazol junto con la w_6 del anillo a 936.1 cm^{-1} . En esa zona del espectro del imidazol-2-carboxialdehído se presenta también una banda intensa, pero menos ancha que en el caso del anillo base.

Sin embargo, a más baja frecuencia se presenta una estructura de bandas ya descrita al discutir las vibraciones de deformación fuera del plano de los enlaces C-H del anillo, en donde observamos una banda ancha de intensidad media-alta, desdoblada en dos y en la que hemos identificado la $\gamma(\text{NH})$, A'' a la menor frecuencia, midiéndose a 854.9 cm^{-1} .

La diferencia entre este valor y el asignado

en el imidazol puede ser debida a la presencia próxima de la correspondiente a la de deformación fuera del plano del grupo sustituyente -CHO , lo que hace que el efecto de este sustituyente sí se manifieste en este caso de forma más notoria que en el caso de la $\delta(\text{NH})$, ya que la correspondiente $\delta(\text{OCH})$, como veremos a continuación, se asigna a frecuencia sensiblemente más alta.

Todas las asignaciones realizadas, y las que se discutirán posteriormente, se encuentran reflejadas, junto con la descripción de las características de las mismas, en la Tabla VI.

c) Vibraciones del anillo.

Las vibraciones del anillo para la molécula del imidazol-2-carboxialdehído, para las que se ha utilizado la misma nomenclatura que en la molécula base, han sido asignadas a bandas que poseen, en general, frecuencias y estructuras semejantes a las del imidazol.

Pasemos a continuación a describir y justificar las asignaciones realizadas.

Vibraciones en el plano.- Comprenden a aquéllas para las que se ha utilizado la notación W_1 a W_7 , todas ellas de especie de simetría A' .

Las vibraciones fundamentales W_1 y W_2 del anillo de imidazol que se observan en la Fig. 4, llevan consigo tensiones del enlace N=C , enlace que soporta al grupo aldehído sustituyente. El modo W_1 lo hemos

asignado en el espectro del sólido a una banda débil que se mide a 1512.9 cm^{-1} , mientras que para el fundamental W_2 proponemos como asignación la banda muy intensa en el registro del sólido a 1494.9 cm^{-1} .

Hay que resaltar que el modo W_1 se encuentra desplazado hacia más baja frecuencia con respecto al imidazol, al mismo tiempo que la banda correspondiente está disminuía en intensidad, lo que indica que dicha vibración es sensible a la presencia del sustituyente. Este efecto también se manifestará para el mismo fundamental en otros derivados estudiados, observándose desplazamientos bien hacia más alta frecuencia o bien hacia frecuencias más bajas. La W_2 encuentra reforzada su intensidad probablemente debido a la presencia próxima de una banda de intensidad apreciable para la que se propone como asignación posible el sobretono de uno de los modos de deformación fuera del plano de los enlaces C-H imidazólicos. La intensidad se vería incrementada por efecto de resonancia entre el modo del anillo W_2 y dicho sobretono, lo que lleva como consecuencia un acoplamiento de la vibración del anillo hacia más alta frecuencia. Esto podría explicar la diferencia observada entre el valor para W_2 en el aldehído y el imidazol.

La vibración fundamental W_3 se ha asignado en el espectro del sólido a una banda de intensidad media con un valor de frecuencia igual a 1444.5 cm^{-1} . Este modo del anillo presenta una estructura en la banda correspondiente y un valor de asignación totalmente concordante con el observado en la molécula del anillo base de imidazol.

Igual razonamiento se puede hacer para la vibración fundamental W_4 del anillo que, como se observa en los diagramas de correlación establecidos, y a los que haremos referencia en un capítulo aparte, presenta valores de frecuencia muy parecidos en el imidazol y el imidazol-2-carboxialdehído. En el espectro IR del sólido, la hemos asignado a una banda intensa medida a 1337.3 cm^{-1} .

La vibración de respiración del anillo, W_5 , la asignamos en el espectro del imidazol sólido a una banda intensa a 1145.7 cm^{-1} . Es de esperar que esta vibración se vea muy poco afectada por el efecto del sustituyente, y así, en el espectro IR del imidazol-2-carboxialdehído aparece también una banda intensa a 1145.5 cm^{-1} que nosotros, por correlación con el espectro del imidazol, hemos asignado al fundamental W_5 del anillo.

Las dos vibraciones fundamentales del anillo, de especie A' que quedan por asignar, W_6 y W_7 , ya han sido comentadas en la discusión de las vibraciones correspondientes a los grupos $-CH$ (anillo) y $-NH$.

Así, para el modo W_6 proponemos como asignación la de una banda intensa que se mide a 940.5 cm^{-1} , mientras que la W_7 la asignamos a una banda de intensidad media y ancha que aparece junto al fundamental $\gamma(NH)$, de especie A'' y que presenta un valor de frecuencia de 868.8 cm^{-1} .

La correlación con las asignaciones propuestas para estas dos vibraciones en el espectro del

imidazol es muy buena para el fundamental W_6 , mientras que la correspondiente a W_7 se encuentra algo desplazada a más baja frecuencia, debido probablemente a la proximidad de otros fundamentales que se registran como bandas muy intensas.

Vibraciones fuera del plano.- Las dos vibraciones fuera del plano corresponden a las que denominamos r_1 y r_2 y ambas con especie de simetría A'' .

Tanto la estructura de las bandas correspondiente a estos dos fundamentales, como la zona de aparición de los mismos, se mantienen prácticamente no sólo en los derivados estudiados, sino en los heterociclos relacionados.

En el espectro del sólido, se observa una banda intensa a 704.2 cm^{-1} que hemos asignado a la vibración r_1 , mientras que para la r_2 asignamos una banda de intensidad media con una frecuencia de 630.7 cm^{-1} . Comparando estos valores con los originales en el imidazol se observa un desplazamiento hacia más alta frecuencia, más acusado en la banda correspondiente a r_1 que en la r_2 , pudiendo explicarse este hecho por la aparición en la zona de baja frecuencia del registro de otras bandas, algunas de ellas intensas, pertenecientes a vibraciones del grupo sustituyente.

En la Tabla VI se puede observar todo lo descrito anteriormente para los modos fundamentales del anillo en la molécula de imidazol-2-carboxialdehído.

d) Vibraciones del grupo sustituyente.

En este grupo admitiremos los modos normales de vibración que faltan por asignar de entre los clasificados en la tabla V, y que pertenecen a los enlaces del grupo sustituyente una vez que este se ha unido al anillo en posición 2. Por lo tanto, procederemos a la asignación de las vibraciones de deformación en el plano y fuera del plano, rocking o balanceo y torsión del grupo -OCH, las tensiones de los enlaces C=O y C-H, e incluiremos las correspondientes al enlace C-C que, como ya se expresó al hablar de la clasificación de las vibraciones en el imidazol-2-carboxialdehído, pasan a sustituir a las del grupo -CH en posición 2 del anillo imidazólico.

Vibraciones de los enlaces C-C.- El rango de aparición de la vibración de tensión del enlace sencillo C-C es variable dependiendo de su posición en la molécula y, como en este caso, del tipo de sustituyente, aunque suele siempre presentarse como una banda intensa. Generalmente, la vibración de tensión del grupo aldehído -CHO unido al anillo se registra en el espectro infrarrojo en la región $1210-1160\text{ cm}^{-1}$ (77).

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, la banda intensa a 1237.4 cm^{-1} en el espectro IR del sólido la hemos asignado a la $\nu(\text{C-C})$, A'.

Los modos normales correspondientes a las deformaciones, tanto en el plano como fuera del plano $\delta(\text{C-C})$, A' y $\gamma(\text{C-C})$, A'', deberán aparecer en la zona de más baja frecuencia del espectro. Para el caso de un grupo ácido -COOH unido a un anillo de Tiazol, se asigna un valor de 390.2 cm^{-1} para la vibración $\delta(\text{C-C})$. (50).

En esa zona, el espectro del sólido muestra una banda intensa, medida a 312.1 cm^{-1} y que por correlación con los datos encontrados para vibraciones de este tipo, hemos asignado al fundamental $\delta(\text{C-C})$ de especie de simetría A' . Por debajo de este valor, el espectro no presenta ninguna otra banda hasta los 200 cm^{-1} que pudiera ser medida y asignada con garantía, por lo que la vibración de deformación fuera del plano $\gamma(\text{C-C})$ de especie de simetría A'' , no se observa en el registro efectuado por nosotros.

Vibración de tensión del enlace C=O . Una de las bandas más intensas en el espectro de una molécula con un grupo aldehído sustituyente es normalmente, la debida a la tensión del grupo $\nu(\text{C=O})$. La mayoría de los aldehídos alifáticos absorben sobre $1740\text{-}1720 \text{ cm}^{-1}$, mientras que la mayor parte de los aromáticos presentan esta vibración fundamental sobre la región comprendida entre $1710\text{-}1685 \text{ cm}^{-1}$ (78).

Las consideraciones estructurales descritas en la discusión del fundamental $\nu(\text{NH})$, deberán reflejarse en lo que respecta al grupo carbonilo de diversas formas. La posibilidad de existencias de dos conformaciones rotacionales, syn y anti, podría dar lugar a la observación en el espectro de dos bandas, próximas, atribuibles a la $\nu(\text{C=O})$, una para cada forma. Además la interacción electrostática $\text{N}^+ \cdots \text{O}^-$ y la asociación intramolecular descrita implicarían un debilitamiento del doble enlace C=O , con lo que la banda correspondiente a la $\nu(\text{C=O})$ se desplazaría notablemente hacia más bajas frecuencias debiendo esperarse un rango de observación próximo al correspondiente $\nu(\text{C-O})$.

El espectro infrarrojo del sólido presenta una banda a 1711.5 cm^{-1} que puede asignarse sin duda al modo $\nu(\text{C=O})$, de especie de simetría A' . Llama la atención que, contrariamente a lo normal, dicha banda se presenta muy débil; aunque este hecho no es aislado en el caso de algunos aldehídos en heterociclos, conforme la suposición realizada de la asociación intramolecular, pudiendo interpretarse que dicha banda débil a 1711.5 cm^{-1} es debida a la $\nu(\text{C=O})$ en la forma "syn" no asociada, forma que se presenta en menor extensión.

Las consideraciones se soportan con la presencia de una banda muy intensa a 1286.8 cm^{-1} que asignamos también al modo $\nu(\text{C=O})$, que describe el hecho del desplazamiento de la banda como consecuencia del debilitamiento del doble enlace al formar la asociación intramolecular.

Por otra parte, el espectro infrarrojo, en disolución de DMSO, muestra la banda del fundamental $\nu(\text{C=O})$ reforzada en intensidad y a una frecuencia de 1686.2 cm^{-1} mucho más acorde con lo que cabría esperar (Fig 14).

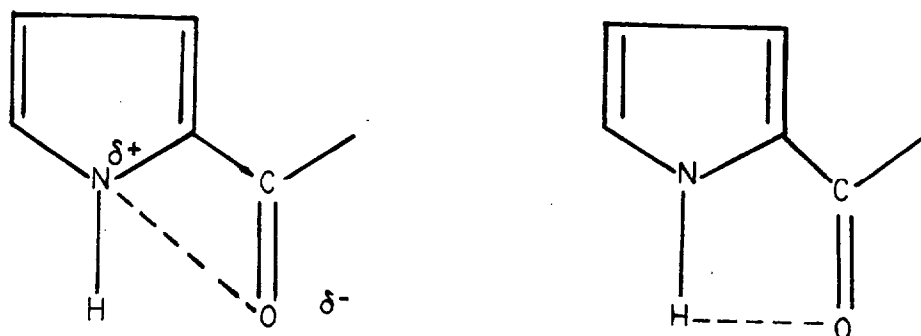


Fig. 12.- Asociación intramolecular para la molécula de pirrol-2-carboxialdehído.

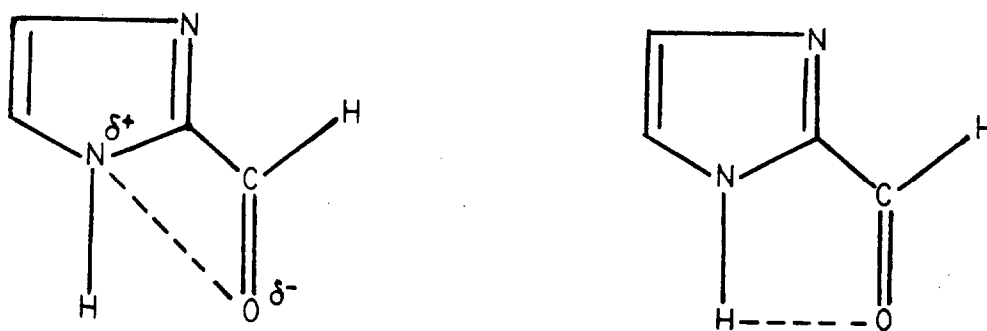


Fig. 13.- Asociación intramolecular para la molécula de imidazol-2-carboxialdehído.

Vibración de tensión del grupo -CH en el aldehído.- Muchos aldehídos aromáticos presentan en la región correspondiente a la tensión del CH dos bandas, una en torno a $2900-2800\text{ cm}^{-1}$ y otra sobre $2775-2695\text{ cm}^{-1}$. La existencia de estas dos bandas en una región donde sólo es de esperar una vibración fundamental ha sido explicada en términos de una interacción del modo $\nu(\text{CH})$ con el sobretono de la de deformación en el plano del mismo grupo (en nuestro trabajo la hemos denominado $\delta(\text{OCH})$) que aparece sobre 1390 cm^{-1} (77). Puesto que las intensidades de las bandas en la región de la tensión del enlace C-H son comparables y del mismo orden que la correspondiente a la deformación $\delta(\text{OCH})$, debe suponerse la existencia de resonancia Fermi entre el fundamental $\nu(\text{CH})$ y el sobretono $2\times\delta(\text{OCH})$, lo que por un lado, reforzará la intensidad de las bandas correspondientes, y por otro lado, desplazará los valores de frecuencias hacia zonas más altas para la vibración de tensión y hacia más bajas para el sobretono. Este hecho queda reflejado en la Fig. 15.

El registro del sólido en pastilla de KBr, refleja con bastante exactitud las consideraciones anteriormente realizadas. Así, dos zonas de bandas muy intensas, una sobre 2990 cm^{-1} y otra sobre 2700 cm^{-1} . En ellas, asignamos la $\nu(\text{CH})$ a un pico que se mide a 2991.8 cm^{-1} , valor elevado con respecto al esperado, pero desplazado, por un lado por el efecto de resonancia Fermi ya comentado y por otro por la proximidad de la banda correspondiente a la $\nu(\text{NH})$. La banda, también muy intensa, medida a 2741.2 cm^{-1} se asigna, en concordancia con los razonamientos anteriores, al sobretono $2\times\delta(\text{OCH})$, de especie de simetría A' .

El hecho de que ambas bandas se presenten con una elevada intensidad en el espectro se ha interpretado

en términos de una participación de ambas vibraciones en las dos bandas como consecuencia de la interacción. Así, en la de 2991.8 cm^{-1} participaría la $\nu(\text{CH})$ en mayor extensión y en cambio, en la de 2741.2 cm^{-1} , la mayor contribución sería debida a la $2\nu\delta(\text{OCH})$.

Vibraciones del grupo $-(\text{OCH})$. - Por último, la discusión de las asignaciones efectuadas se completa con las correspondientes a las que hemos denominado como δ , γ , r y t del grupo $-(\text{OCH})$.

La correspondiente a la deformación en el plano $\delta(\text{OCH})$, de especie A' , la hemos asignado, de acuerdo con los razonamientos expuestos en el apartado anterior, a una banda intensa que se mide en el registro del sólido a 1374.9 cm^{-1} , valor que concuerda con el asignado al sobretono de este fundamental, teniendo en cuenta los hechos comentados.

La vibración de deformación fuera del plano, cabe esperarla en la zona donde aparecen las correspondientes a los enlaces C-H del anillo de imidazol, y nosotros la hemos asignado a una banda intensa que aparece próxima a la de deformación fuera del plano del plano del grupo $-\text{NH}$, con un valor de frecuencia de 828.7 cm^{-1} .

Las vibraciones de rocking o balanceo de grupos del tipo $-(\text{OCH})$ suelen presentarse a bajas frecuencias en el rango de $550-400 \text{ cm}^{-1}$. Así, para el $r(\text{OCO})$ en el 2-carboxitiazol se describe un valor de 461.4 cm^{-1} . La correspondiente al modo $r(\text{OCH})$, de especie A'' , es de esperar que aparezca ligeramente más alta en frecuencia, y nosotros la hemos asignado en el espectro del sólido a 564.3 cm^{-1} , correspondiente a una banda de intensidad media.

El modo normal de torsión, $t(\text{OCH})$, también de especie A'' , debe esperarse por debajo de los 200 cm^{-1} , por lo que no ha sido observado en el registro realizado por nosotros.

Todas las asignaciones realizadas y que han sido discutidas en los distintos apartados se encuentran reflejados en la Tabla VI.

e) Sobretonos y bandas combinación.

El análisis del espectro IR del imidazol-2-carboxialdehído se completa con la identificación en el registro de una serie de bandas atribuidas a sobretonos y bandas combinación, cuyas asignaciones se exponen en la Tabla VII y que pasamos a discutir a continuación.

A 1114.6 cm^{-1} se presenta una banda muy débil que se ha asignado al sobretono de la de rocking del $-(\text{OCH})$, $2\nu_r(\text{OCH})$, de especie de simetría A' , explicándose la diferencia entre el valor teórico esperado y el experimental en término de anarmonicidad de las vibraciones.

Asociada a la banda intensa asignada al fundamental $\nu(\text{C=O})$, se muestra un hombro a 1264.0 cm^{-1} para el que proponemos la combinación $\nu_1 + \nu_r(\text{OCH})$ con especie de simetría resultante, A'' . En este caso, la concordancia entre el $\nu_{\text{teór.}}$ y $\nu_{\text{exp.}}$ es muy ajustada, aunque hay que tener en cuenta la dificultad o imprecisión posible en la medida del hombro.

Para las dos vibraciones de deformación fuera del plano de los enlaces C-H del anillo hemos identificado

los respectivos sobretonos, asignando como $2x\gamma_2(\text{CH});A'$, a una banda de intensidad media que se mide a 1473.1 cm^{-1} , y que aparece junto al fundamental W_2 del anillo; para el $2x\gamma_1(\text{CH});A'$, proponemos la banda débil a 1525.1 cm^{-1} . Las correcciones debidas a la anarmonicidad son del orden de 11.1 y 8.5 cm^{-1} respectivamente.

También se han identificado los sobretonos correspondientes a las deformaciones en el plano $\delta_1(\text{CH})$ y $\delta_2(\text{CH})$, presentándose ambos como bandas débiles en intensidad y en valores de frecuencias a 2152.6 cm^{-1} y 2115.1 cm^{-1} para $2x\delta_1(\text{CH});A'$ y $2x\delta_2(\text{CH});A'$ respectivamente.

A 2283.5 cm^{-1} se observa una banda débil que hemos asignado al sobretono de la vibración de respiración del anillo, $2xW_5$, de especie A' , mientras que para la que aparece próxima a ella, también débil y medida a 2316.5 cm^{-1} , proponemos alternativamente dos combinaciones posibles: una como $W_5 + \delta(\text{NH});A'$ y otra como $\nu(\text{C-C}) + \delta_1(\text{CH});A'$. La diferencia entre los valores teóricos y los calculados son respectivamente 10.6 cm^{-1} y 6.6 cm^{-1} , por lo que este dato no resulta diferencial para decidirse sobre una u otra combinación.

En la región de bandas intensas correspondientes a los $\nu(\text{CH})$ y $\nu(\text{NH})$ se han identificado una serie de picos que hemos asignado de forma siguiente:

El de 2658.9 cm^{-1} , como el sobretono del fundamental del anillo W_4 , con especie de simetría resultante A' . Junto a él aparece otro pico de gran intensidad, medido a 2709.0 cm^{-1} que se asigna a la

combinación $W_4 + \delta(\text{OCH})$ de especie A' .

Para la banda a 2741.2 cm^{-1} ya hemos realizado la asignación como sobretono de la $\delta(\text{OCH})$ ligeramente desplazado respecto a su valor teórico por el efecto de resonancia Fermi con el fundamental $\nu(\text{CH})$, según se ha explicado anteriormente. Este efecto es también el responsable del reforzamiento en la intensidad de las bandas combinación o sobretonos asignados en esta zona.

Junto a la $\nu(\text{NH})$ y a frecuencia ligeramente inferior, 2798.8 cm^{-1} , se observa en el espectro una banda de intensidad media que se asigna a la combinación $W_3 + \delta(\text{OCH})$, de especie A' , lo que pone de manifiesto la presencia del fundamental de deformación en el plano del grupo sustituyente $-\text{CHO}$ en esta zona, apareciendo bien su sobretono o bien formando parte directamente de combinaciones con otros fundamentales.

Por último, y próxima a la banda correspondiente a la $\nu(\text{CH})$ del grupo sustituyente, se observa otra con un valor de frecuencia igual a 3021.5 cm^{-1} para la que se propone como asignación al sobretono de la vibración fundamental del anillo W_1 , es decir, $2xW_1$, con especie de simetría A' .

El resumen de las asignaciones propuestas para sobretonos y bandas combinación junto con los valores experimentales y teóricos se encuentran reflejados en la Tabla VII.

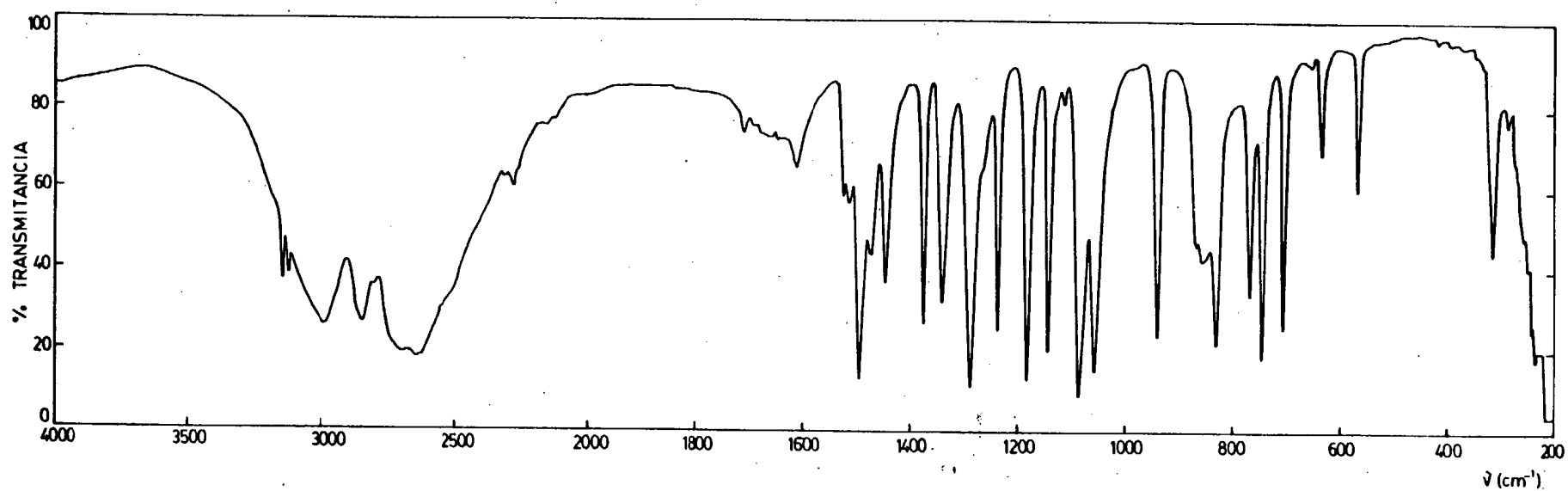


Fig. 11.- Espectro infrarrojo del imidazol-2-carboxialdehído sólido.

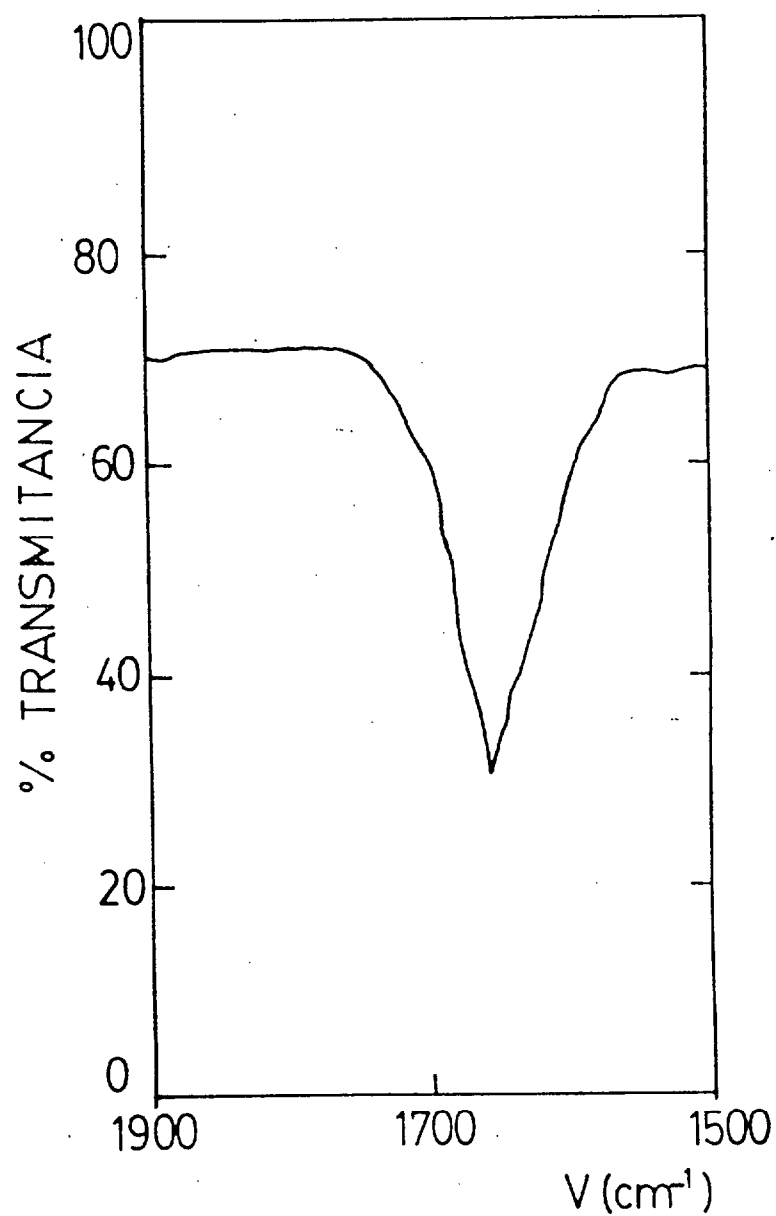


Fig. 14.- Banda asignada al $\nu(\text{C}=\text{O})$ en el espectro IR del Imidazol-2-carboxialdehído en disolución de DMSO.

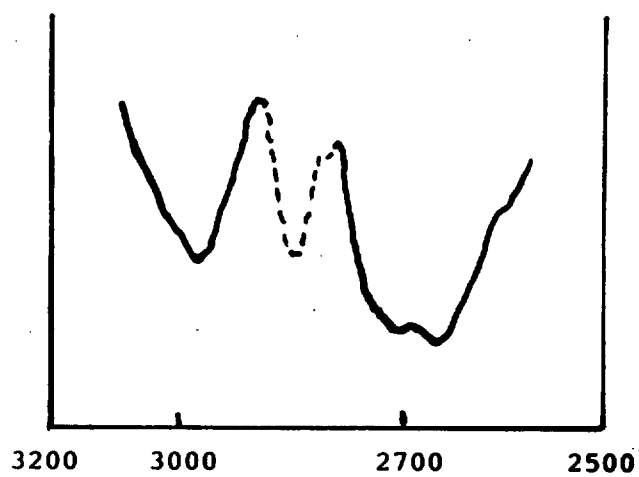
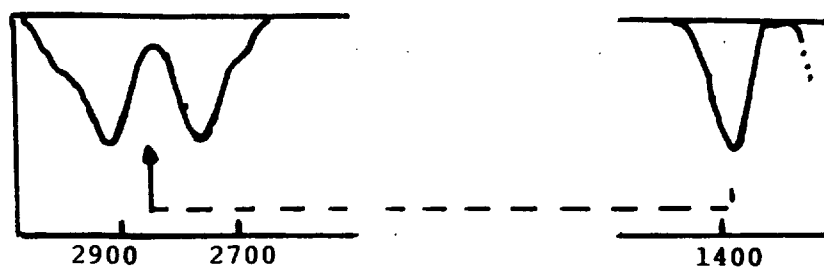


Fig.15.- Resonancia Fermi entre $\nu(\text{CH})$ y $2 \delta(\text{OCH})$.

TABLA VI .- RESUMEN DE LAS FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN
Y ASIGNACIONES DEL IMIDAZOL-2-CARBOXIAL-
DEHIDO.

IR sólido		IR disolución		Asignación
I	ν	I	ν	
s	312.1			δ (C-C); A'
m	564.3			r(OCH); A'
m	630.7			r_2 ; A''
s	704.2			r_1 ; A''
vs	742.1			γ_2 (CH); A''
s	766.8			γ_1 (CH); A''
s	828.7			γ (OCH); A''
m	854.9			w_7 ; A'
m	868.8			γ (NH); A'''
s	940.5			w_6 ; A'
vs	1058.1			δ_2 (CH); A'
vs	1085.7			δ_1 (CH); A'
w	1114.6			2 x r(OCH); A'
s	1145.5			w_5 ; A'
vs	1181.6			δ (NH); A'
s	1237.4			ν -(C-C); A'
sh	1264.0			$r_1 + r$ (OCH); A''
vs	1286.8			ν (C=O); A'

TABLA VI .- (continuación)

IR sólido		IR disolución		Asignación
I	ν	I	ν	
s	1337.3			W_4 ; A'
s	1374.9			$\delta(\text{OCH})$; A'
m	1444.5			W_3 ; A'
m	1473.1			$2 \times \gamma_2(\text{CH})$; A'
vs	1494.9			W_2 ; A'
w	1512.9			W_1 ; A'
m	1525.0			$2 \times \gamma_1(\text{CH})$; A'
m	1613.1			$W_7 + \gamma_1(\text{CH})$; A''
w	1711.5			$\nu(\text{C=O})$; A'
w	2115.1			$2 \times \delta_2(\text{CH})$; A'
w	2152.6			$2 \times \delta_1(\text{CH})$; A'
w	2283.2			$2 \times W_5$; A'
w	2316.5			$W_5 + \delta(\text{NH})$; A'
bs	2658.9			$2 \times W_4$; A'
bs	2741.2			$2 \times \delta(\text{OCH})$; A'
m	2798.8			$W_3 + \delta(\text{OCH})$; A'
s	2847.9			$\nu(\text{NH})_{\text{asoc.}}$; A'
s	2991.8			$\nu(\text{CH})$; A'
	2709.0			$W_4 + \delta(\text{OCH})$; A'
m	3021.5			$2 \times W_1$; A'
m	3124.7	m	3115.3	$\nu_2(\text{CH})$; A'
m	3150.8	m	3143.0	$\nu_1(\text{CH})$; A'
		m	3565.1	$\nu(\text{NH})_{\text{lib.}}$; A'

<u>Asignación</u>	<u>exp.</u>	<u>calc.</u>	<u>exp.- calc.</u>
2 x $r(\text{OCH})$	1114.6	1128.6	- 14.0
$\tau_1 + r(\text{OCH})$	1264.0	1268.5	- 4.5
2 x $\gamma_2(\text{CH})$	1473.1	1484.2	- 11.1
2 x $\gamma_1(\text{CH})$	1525.1	1533.6	- 8.5
2 x $\delta_2(\text{CH})$	2115.1	2116.4	- 1.3
2 x $\delta_1(\text{CH})$	2152.6	2171.4	- 18.8
2 x W_5	2283.5	2291.0	- 7.5
$\nu(\text{C-C}) + \delta_1(\text{CH})$		2323.1	- 6.6
$W_5 + \delta(\text{NH})$	2316.5	2327.1	- 10.6
2 x W_4	2658.9	2674.6	- 15.7
$W_4 + \delta(\text{OCH})$	2709.0	2712.2	- 3.2
2 x $\delta(\text{OCH})$	2741.2	2749.8	- 8.6
$W_3 + \delta(\text{OCH})$	2798.8	2819.4	- 20.6
2 x W_1	3021.5	3025.8	- 4.3

Tabla VII.- Resumen de las vibraciones y asignaciones de los sobretonos y bandas combinación para el Imidazol-2-carboxialdehído.

III.C.- 2 - M E R C A P T O I M I D A Z O L

C.I.- Simetría de las vibraciones normales del 2-Mercaptoimidazol.

Para el establecimiento de la clasificación de las vibraciones normales en el 2-Mercaptoimidazol seguiremos el criterio mantenido hasta el momento, estudiando primero las vibraciones del grupo sustituyente aislado y posteriormente, las de la molécula en conjunto una vez que se ha producido la sustitución en posición 2 del anillo.

El grupo sustituyente -SH unido a un átomo de carbono se presenta con una estructura angular según lo describe la bibliografía (78), de tal forma que son posibles las dos conformaciones que se presentan en la figura adjunta:



siendo en nuestro caso más estable la forma (II) dado que en élla el hidrógeno del grupo -SH se encuentra más alejado del correspondiente al grupo -NH del anillo de imidazol.

Sobre esta base, podemos considerar al grupo -CSH como perteneciente al grupo puntual de simetría C_s , en donde los $3N - 6 = 3$ modos normales de vibración corresponderán a las tensiones de los enlaces C-S y S-H, que denominamos $\nu(C-S)$ y $\nu(SH)$ respectivamente,

y a la deformación en el plano del ángulo de enlace $\widehat{CSH}$ que anotaremos como $\delta(CSH)$. Dado que en este caso $m_o = 3$ y $m = 0$, la distribución por especies de simetría resulta $3A' + 0A''$, por lo que las tres vibraciones fundamentales anteriormente descritas pertenecen a la especie de simetría A' . La descripción de las mismas se refleja en la Fig. 16.

Cuando se produce la unión del sustituyente al anillo en posición 2, se mantiene la simetría en el mismo, por lo que la molécula como conjunto se considera perteneciente al grupo puntual C_s . Teniendo en cuenta que $m_o = 10$ y $m = 0$ las $3N - 6 = 24$ vibraciones fundamentales, se distribuyen por especies de simetría de la siguiente forma:

$$A' = 3m + 2m_o - 3 = 17$$

$$A'' = 3m + m_o - 3 = 7$$

resultando pues $17 A' + 7 A''$, todas ellas activas tanto en el Raman como en el Infrarrojo.

Para la descripción de los modos normales de vibración, estableceremos la clasificación en:

Vibraciones del anillo

Vibraciones de los sustituyentes,
manteniendo el criterio de considerar vibraciones del anillo, sólo las del esqueleto de cinco átomos.

Vibraciones del anillo.

La influencia del grupo -SH sustituyente en las vibraciones del anillo será comentada en el apartado correspondiente al análisis de los diagramas de correlación establecidos, aunque como se verá el efecto sobre las frecuencias será lo suficientemente pequeño como para permitirnos seguir trabajando dentro del esquema de vibraciones características.

La anotación para estas vibraciones fundamentales será la misma que usamos para todos los compuestos estudiados y así la clasificaremos de la forma siguiente:

Vibraciones en el plano

$W_1, W_2, W_3, W_4, W_5, W_6, W_7$

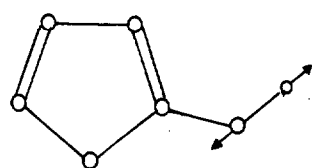
Vibraciones fuera del plano

$r_1 \quad r_2$

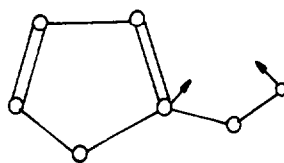
Vibraciones de los sustituyentes.

Al igual que ocurre en el Imidazol-2-carboxialdehído, de las nueve vibraciones correspondientes a los enlaces C-H imidazólicos, sólo permanecerán las seis que implican a los enlaces C-H en posiciones 4 y 5 dando lugar a dos vibraciones de tensión $\nu(\text{CH})$, dos de deformación en el plano $\delta(\text{CH})$ y otras dos de deformación fuera del plano $\gamma(\text{CH})$.

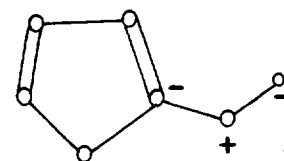
Las otras se sustituirán ahora por las correspondientes al enlace C-S, es decir, $\nu(\text{CS})$, $\delta(\text{CS})$ y $\gamma(\text{CS})$, aunque hay que hacer constar que la $\nu(\text{CS})$ ha sido ya introducida en el estudio del grupo sustituyente aislado.



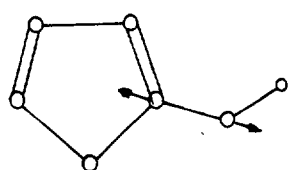
$\nu(\text{SH})$



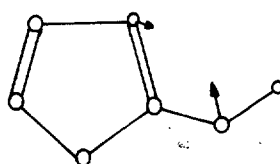
$\delta(\text{CSH})$



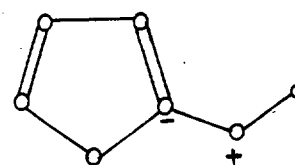
$\gamma(\text{CSH})$



$\nu(\text{CS})$



$\delta(\text{CS})$



$\gamma(\text{CS})$

Fig. 16.- Vibraciones del grupo sustituyente -SH unido al anillo imidazólico en la molécula de 2-Mercaptoimidazol.

Las vibraciones fundamentales propias del grupo -NH, permanecerán inalteradas ya que la sustitución se verifica en posición 2, por lo que en el espectro, deberán aparecer la bandas correspondientes a ν (NH), δ (NH) y γ (NH).

Las tres vibraciones que faltan por describir corresponderían al grupo sustituyente una vez que se ha efectuado la unión al anillo imidazólico, por lo que además de las ν (SH) y δ (SH), aparecerá ahora la correspondiente a la de deformación fuera del plano. Una representación de las mismas se refleja en la Fig.16.

Establecidos los 24 modos normales de vibración del 2-Mercaptoimidazol, su clasificación por especies de simetría se realizó haciendo uso de la Tabla de caracteres del grupo Cs y dicha clasificación se expone en la Tabla VIII.

Descritas y clasificadas las vibraciones fundamentales del 2-Mercaptoimidazol y antes de proceder a la interpretación y discusión de los espectros realizados, vamos a establecer una serie de consideraciones íntimamente relacionadas y que por lo tanto inciden directamente sobre la propuesta de asignaciones para este compuesto.

Para las moléculas del tipo de la que es objeto de estudio, es decir, anillos aromáticos con -SH sustituyentes se ha descrito en la bibliografía la posibilidad

TABLA VIII. Clasificación por especies de simetría de los modos normales de vibración del 2-Mercaptoimidazol

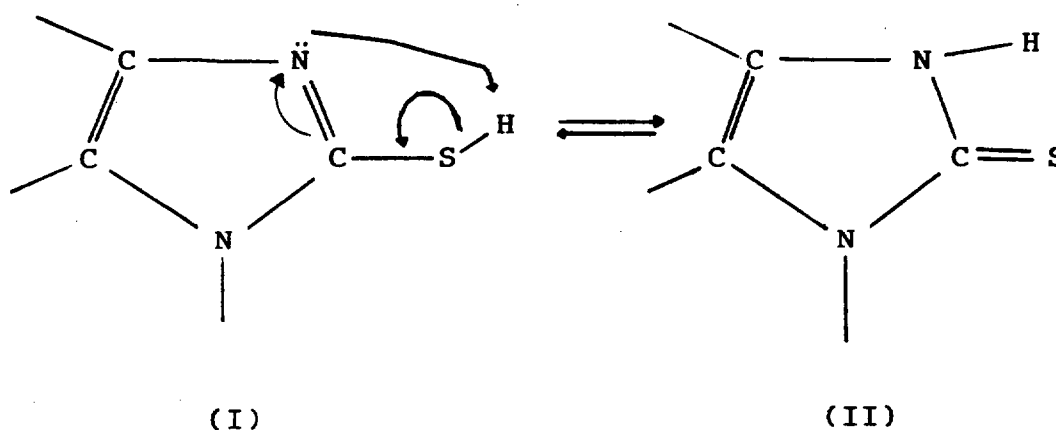
Anillo:

<u>A'</u>	<u>A''</u>
w_1	r_1
w_2	r_2
w_3	
w_4	
w_5	
w_6	
w_7	

Sustituyentes:

<u>A'</u>	<u>A''</u>
$\nu(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH})$
$\nu(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH})$
$\delta(\text{CH})$	$\gamma(\text{NH})$
$\delta(\text{CH})$	$\gamma(\text{CS})$
$\nu(\text{NH})$	$\gamma(\text{C-SH})$
$\delta(\text{NH})$	
$\nu(\text{CS})$	
$\delta(\text{CS})$	
$\nu(\text{SH})$	
$\delta(\text{C-SH})$	

de coexistencia de formas tautómeras (30,39,40,42,67), que traducido en el caso del 2-Mercaptoimidazol, equivaldría a la posibilidad de coexistencia de las formas que se representan en la figura adjunta:



Estos hechos deben ser relevantes en los espectros correspondientes, ya que además de las vibraciones descritas para la forma (I), deben esperarse otras como consecuencia de la formación de nuevos enlaces. Así, ahora tendríamos las propias de un doble enlace C=S, ν (C=S), δ (C=S) y γ (C=S) descritas en la bibliografía en los rangos de $1100-1200\text{ cm}^{-1}$, $460-500\text{ cm}^{-1}$ y $160-200\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Además, el reagrupamiento de átomos en la molécula dará lugar a la aparición de un nuevo enlace N-H en posición 3, que se traduciría en el espectro en la observación de las bandas correspondientes a ν (NH), δ (NH) y γ (NH) considerando dicho grupo libre y no asociado, si tenemos en cuenta que la asociación por puente de hidrógeno se establecía a través de dicho nitrógeno básico.

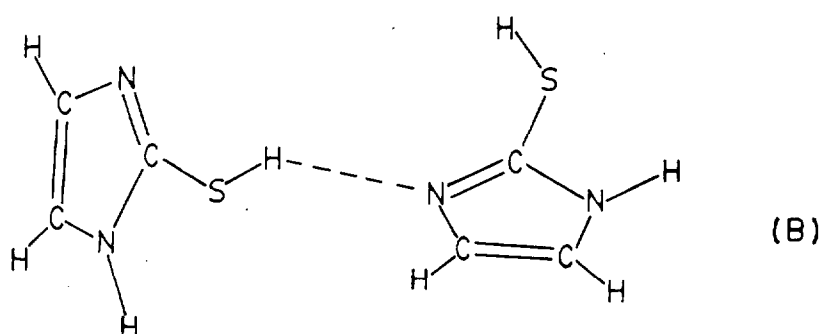
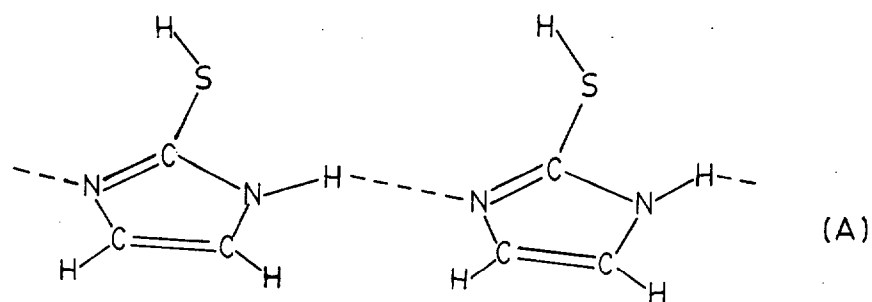
Para el agrupamiento -N-C=S, Rao (40) describe la aparición de tres bandas intensas en el espectro en las regiones de $1395-1570\text{ cm}^{-1}$, $1260-1470\text{ cm}^{-1}$ y $940-1140\text{ cm}^{-1}$ designándolas como bandas I, II y III

del grupo $-N-C=S$. En los registros realizados por nosotros, pueden observarse bandas intensas en dichas zonas, pero como se indicará más adelante, son asignadas a otros modos normales.

El conjunto de hechos experimentales descritos no se da para el caso del 2-Mercaptoimidazol por lo que según se discutirá posteriormente, concluimos que dicho compuesto se presenta en la forma (I). Caso contrario es el que ocurre en el 2-Mercaptotiazol, donde sí ha sido posible a través del análisis vibracional de los espectros realizados establecer la coexistencia de formas tautómeras (81).

La extensión en la que los compuestos que contienen el grupo $-SH$ como sustituyente presentan asociaciones intermoleculares por enlaces de hidrógeno, es mucho menor que en el caso de que el sustituyente sea el grupo $-OH$. Aún así, se han descrito este tipo de asociaciones $S-H\cdots N$ para algunos casos (69).

En nuestro caso, las posibilidades de asociaciones intermoleculares son dos según el mecanismo que se interprete. Por un lado, puede presentarse la asociación a través del grupo $-SH$ con el nitrógeno básico en posición 3 del anillo imidazólico y por otro, también cabe esperar la posibilidad de una asociación intermolecular del mismo tipo de las ya descritas para el imidazol y el imidazol-2-carboxialdehído, es decir, entre el hidrógeno ácido del grupo NH en posición 1, con el nitrógeno básico imidazólico. Estas dos posibilidades se reflejan en la figura adjunta:



Según se discutirá posteriormente, el análisis de los espectros realizados nos llevará a sugerir asociaciones del tipo (A) ya que en el espectro del sólido no se muestra la $\nu(\text{NH})$ libre por encima de los 3100cm^{-1} que debería presentarse en el caso de que la asociación se estableciese según el mecanismo (B).

Por último, y dada la variación en los valores de asignación encontrados en la bibliografía para las vibraciones que aparecen a baja frecuencia, fundamentalmente las correspondientes a las deformaciones de los enlaces C-S y S-H, hemos procedido a realizar el registro del 2-Mercaptoimidazol en disolución de 1-Metilimidazol, se obtiene un espectro que puede considerarse suma de ambos. Sobre la base de las asignaciones realizadas en el 1-Metilimidazol y por correlación con los datos

del 2-Mercapto-1-metilimidazol, estudiado en el presente trabajo, han podido resolverse las dudas en cuanto a las asignaciones de los fundamentales antes reseñados.

Una vez expuestas estas consideraciones y teniendo en cuenta lo contenido en las mismas, pasamos a discutir las asignaciones realizadas en los espectros del 2-Mercaptoimidazol.

C.2.- Interpretación de los espectros Infrarrojos y Raman del 2-Mercaptoimidazol.

a) Vibraciones de los enlaces C-H del anillo de Imidazol.

Según se ha indicado, es de esperar las vibraciones para estos enlaces en posiciones 4 y 5 y para los que no cabe esperar variaciones notables en sus valores de frecuencia de asignación, debidas a la presencia del grupo sustituyente, con respecto a las obtenidas en otros compuestos estudiados.

Vibraciones de tensión.- El registro del sólido en pastilla de CsI presenta en la zona donde cabe esperar que aparezcan la ν_1 (CH) y ν_2 (CH) el mismo espectro y la misma estructura de bandas que los registros correspondientes a los otros compuestos estudiados (Fig. 17).

Así, en la región de $3500-2500\text{ cm}^{-1}$ se presentan unas bandas muy intensas, algunas de ellas como envoltentes que han podido ser resueltas en otros registros (Fig. 18.) donde se han identificado ν_1 (CH), A' y ν_2 (CH), A' en las bandas muy intensas que se miden a 3144.8 cm^{-1} y 3124.2 cm^{-1} respectivamente en el espectro infrarrojo del sólido.

El espectro Raman, muestra en esta zona sólo una banda débil que se mide a 3136.2 cm^{-1} y que se ha asignado a la ν_1 (CH). Como puede observarse, estos

valores de asignación concuerdan en muy buena medida con los obtenidos para este tipo de vibraciones en los otros derivados, poniéndose así de manifiesto que dichos fundamentales son prácticamente insensibles a la presencia del grupo sustituyente.

Vibraciones de deformación en el plano.-

La estructura de las bandas correspondientes a las vibraciones de deformación en el plano, así como el rango de aparición de las mismas, es también una constante en los registros realizados para los distintos derivados,

En el espectro infrarrojo del sólido se muestra una banda muy intensa, a una frecuencia de 1226.6 cm^{-1} que hemos asignado a $\delta_1(\text{CH})$ de especie de simetría A' ; en el espectro Raman del sólido, aparece como una banda de intensidad media y con un valor de frecuencia de 1227.9 cm^{-1} .

La vibración $\delta_2(\text{CH})$, A' , cabe asignarla a más baja frecuencia. Teniendo en cuenta las asignaciones realizadas para otros derivados, hemos identificado dicho fundamental como una banda también intensa medida en el espectro IR a 1073.1 cm^{-1} .

Como podrá observarse de los diagramas de correlación la $\delta_1(\text{CH})$ está desplazada del orden de $40\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ a más baja frecuencia respecto a los valores en los otros compuestos, aunque su identificación en esa zona se confirma por un lado, con el tipo y estructura de la banda y por otro, con la banda de intensidad media observada en el Raman, prácticamente a la misma frecuencia.

Vibraciones de deformación fuera del plano.-

El rango de observación de estos fundamentales está entre $900-700\text{ cm}^{-1}$. El registro del sólido en esta zona, muestra dos bandas intensas. La primera de ellas, a más alta frecuencia, se presenta ancha como consecuencia de la proximidad en forma de hombro de otra banda identificada como una combinación. El máximo se mide a 780.0 cm^{-1} y lo hemos asignado al modo $\gamma_1(\text{CH})$, A".

La otra banda intensa, a más baja frecuencia, sí mantiene la misma estructura que las asignadas en otros registros y en el espectro del sólido, se mide a 737.4 cm^{-1} , asignándose a la vibración $\gamma_2(\text{CH})$, A".

b) Vibraciones del enlace N-H.

Para este grupo, aparecerán en el espectro las bandas correspondientes a $\nu(\text{NH})$, $\delta(\text{NH})$ y $\gamma(\text{NH})$, y el estudio de estas vibraciones servirá para identificar si existen o no asociaciones intermoleculares y qué tipo de ellas se manifiestan.

Como ya se indicó anteriormente, la estructura del registro en la zona correspondiente a la tensión del enlace N-H, es del mismo tipo que la observada en el imidazol y en el imidazol-2-carboxialdehído. Así, en el espectro infrarrojo del sólido, aparece a 2862.4 cm^{-1} una banda muy intensa, característica de un grupo -NH asociado, y de esa forma ha sido identificada en los otros derivados, asignándose como $\nu(\text{NH})$. La misma situación, se mantiene en el espectro en disolución de 1-Metilimidazol, lo que indica que la asociación que se presenta en estado sólido, se mantiene en disolución,

Por otro lado, en ninguno de los dos registros se observa por encima de los 3100 cm^{-1} la banda correspondiente a la tensión del enlace N-H libre, por lo que la asociación intermolecular que se presenta debe ser a través del grupo más ácido de la molécula (NH en posición 1) con el nitrógeno básico en posición 3 de la otra, descartándose por tanto la asociación a través del grupo -SH sustituyente. Esta conclusión parece lógica, ya que por un lado, coincide con lo que se ha observado en los otros derivados no sustituidos en posición 1 y por otro, confirma el hecho ya comentado de la menor extensión en que se producen las asociaciones a través del grupo -SH.

El modo normal correspondiente a la vibración de deformación en el plano, $\delta(\text{NH})$, de especie A' , tiene un rango de observación sobre los 1200 cm^{-1} y usualmente se presenta como una banda intensa. Basándonos en el espectro Raman, hemos asignado dicho fundamental a una banda débil que se mide a 1136.7 cm^{-1} mientras que en el espectro infrarrojo aparece a 1144.8 cm^{-1} , también débil.

Teniendo en cuenta los valores observados para el imidazol y el aldehído derivado para la vibración de deformación fuera del plano, $\gamma(\text{NH})$, es de esperar observarla sobre los 900 cm^{-1} . En el espectro IR, próxima a una banda de intensidad media, asignada a un, modo de anillo, se observa una banda débil medida a 955.0 cm^{-1} y que en el espectro Raman se corresponde con otra, también débil, a 953.1 cm^{-1} . A estos valores hemos asignado el modo $\gamma(\text{NH})$ de especie A'' . Esta asignación, por la aparición a esa misma frecuencia, de un hombro

en el espectro considerado suma del 1-metilimidazol y 2-Mercapto imidazol (Fig. 19), hombro que no aparece en el registro del 1-Metilimidazol, lo que indica que dicha banda pertenece a un grupo no presente en este último compuesto.

c) Vibraciones de anillo.

Vibraciones en el plano.- En el espectro infrarrojo aparece a 1586.1 cm^{-1} una banda muy intensa, que hemos asignado al fundamental W_1 ; hay que hacer constar que este modo de anillo presenta en el caso del 2-Mercaptoimidazol el valor más alto de frecuencia de todos los medidos en los cinco compuestos estudiados, aunque es próximo al obtenido, como veremos más adelante para el 2-Mercapto-1-metilimidazol.

La vibración fundamental W_2 se asigna a la banda muy intensa que en el espectro infrarrojo se presenta ancha, en un hombro de intensidad media y acompañada de otras dos bandas a más baja frecuencia. El máximo, se mide a 1477.8 cm^{-1} en el infrarrojo y a 1477.7 cm^{-1} en el Raman donde se muestra como una banda de intensidad media. Estos valores, concuerdan perfectamente con los obtenidos para este modo normal de vibración en los otros compuestos estudiados.

De las dos bandas próximas anteriormente citadas, la que se mide a 1421.9 cm^{-1} , que en el Raman se observa como una banda muy débil a 1424.8 cm^{-1} , se ha asignado, basándonos en los diagramas de correlación, al fundamental del anillo W_3 . La mencionada banda, que en otros registros se muestra intensa, aparece en este caso con una intensidad de tipo medio.

La banda de intensidad media que se observa en el espectro infrarrojo a 1266.6 cm^{-1} se ha asignado a la vibración W_4 ; es de resaltar el hecho de que esta banda aparece en todos los registros próxima a la correspondiente $\delta_1(\text{CH})$ y en consecuencia, en este caso, también se mide desplazada a más baja frecuencia que en los otros derivados, tal como hemos ya descrito para el modo de deformación del enlace C-H.

El modo de respiración del anillo, correspondiente a la vibración W_5 , se presenta en el espectro IR como una banda de intensidad media a 1123.7 cm^{-1} , mientras que en el espectro Raman se observa dicha banda con la misma intensidad pero a 1117.4 cm^{-1} (Fig. 20).

Las dos vibraciones fundamentales que quedan por asignar, W_6 y W_7 se presentan siempre por debajo de los 1000 cm^{-1} . La primera la hemos asignado a una banda intensa en el espectro infrarrojo, medida a 912.0 cm^{-1} mientras que en el Raman la banda correspondiente se muestra débil en intensidad y con un valor de frecuencia de 916.2 cm^{-1} . Para la W_7 , proponemos como asignación la banda débil en el infrarrojo a 872.7 cm^{-1} y muy débil en el Raman a 880.5 cm^{-1} . La correlación para estos dos fundamentales con los correspondientes en otros compuestos es mejor que para el resto de las vibraciones en el plano del anillo comentadas.

Vibraciones fuera del plano.- Los dos modos normales de vibración del anillo fuera del plano, mantienen un orden de frecuencias en buena correlación en todos los derivados estudiados, presentándose las bandas correspondientes con una estructura e intensidad similar en todos los registros.

Así, para la r_1 , proponemos una banda muy intensa que se mide en el espectro infrarrojo a 675.1 cm^{-1} , mientras que para la r_2 , asignamos la que se presenta como una banda de intensidad media a 602.8 cm^{-1} . Como puede observarse, estos valores están dentro del rango característico para las dos vibraciones del anillo fuera del plano.

d) Vibraciones del enlace C-S.

La vibración de tensión del enlace simple C-S aparece generalmente como una banda de intensidad media en el rango de $720\text{--}570 \text{ cm}^{-1}$, si bien cuando dicho enlace se presenta unido a estructuras aromáticas, la frecuencia de aparición suele medirse más próxima al límite superior de dicho rango (69). Además, en compuestos que presentan enlaces C-H, el reconocimiento de dicha vibración puede resultar difícil debido a la proximidad de otra banda intensa correspondiente a la deformación fuera del plano de dicho enlace.

Basadas en estas consideraciones, nosotros hemos asignado este fundamental ν (C-S) de especie de simetría A' a una banda de intensidad media, registrada en el espectro infrarrojo con una frecuencia de 687.3 cm^{-1} y que se presenta muy próxima al fundamental del anillo r_1 . Esta asignación se confirma al comparar el espectro del 2-Mercaptoimidazol en disolución de 1-Metilimidazol con el correspondiente a este último puro, en el 1-Metilimidazol, no se presenta esta banda junto al fundamental r_1 , por lo que sólo puede ser atribuida a un enlace del anillo con el sustituyente, en este caso -SH. Valores similares al propuesto por nosotros, asignan Gupta y col. (67) para la 4,6,2-Dimetil-mercaptopirimidina.

Para el fundamental de deformación en el plano δ (C-S), también de especie de simetría A', se describen distintos órdenes de frecuencias según el compuesto estudiado. Así, utilizando la misma referencia del trabajo Gupta, encontramos valores desde 200 cm^{-1} para la 4,6-dimetil-2-mercaptopirimidina hasta 313 cm^{-1} para la 4,6-dihidroxi-2-mercaptopirimidina.

Para la asignación de esta vibración, que debe presentarse en la zona de baja frecuencia del espectro, hemos vuelto a utilizar la comparación de los dos registros que se presentan en este trabajo. Así, en el espectro infrarrojo del sólido puro, se observa una banda de intensidad media a 346.8 cm^{-1} , mientras que en el espectro en disolución de 1-Metilimidazol, en dicha zona aparecen dos bandas, una que se mantiene idéntica a la del registro del sólido, pero a frecuencia de 326.8 cm^{-1} , y otra, a mayor frecuencia y de menor intensidad y que se identifica con la correspondiente a la δ (N-C) que aparece en el 1-Metilimidazol; ello nos induce a la conclusión de que la banda en el IR del sólido a 346.8 cm^{-1} , pertenece a una vibración del enlace anillo-sustituyente y la asignamos al modo δ (C-S), A'.

La última vibración que queda por asignar en este grupo, será la de deformación fuera del plano γ (C-S) de especie A''. Este fundamental cabe esperarlo por debajo de los 200 cm^{-1} , como así lo describe Gupta para los compuestos estudiados en el trabajo anteriormente referenciado (165 cm^{-1} y 143 cm^{-1}), por lo que no ha podido ser observado en los registros realizados por nosotros.

e) Vibraciones del enlace S-H.

En este apartado discutiremos los tres modos normales de vibración que quedan por asignar y que corresponden a la tensión del enlace S-H, ν (SH) de especie A' y a las deformaciones en el plano y fuera del plano, que en la clasificación de las vibraciones fundamentales hemos anotado como δ (CSH) y γ (CSH) respectivamente, la primera de especie A' y de especie A'' la segunda.

La tensión del enlace S-H aparece generalmente como una banda débil en la región de $2600-2550\text{ cm}^{-1}$, rara vez por encima del tope de este rango. Tanto en el espectro infrarrojo del 2-Mercaptoimidazol como en el del 2-Mercapto-1-metilimidazol se ha identificado en esta zona una banda de las mismas características en ambos registros y que nosotros hemos asignado a la ν (SH), medida concretamente en el espectro IR del 2-Mercaptoimidazol a 2532.6 cm^{-1} .

Para la deformación en el plano del grupo -CSH, se describen valores de frecuencias variables (67, 82), desde 705 cm^{-1} hasta 600 cm^{-1} . En el espectro infrarrojo del sólido, a 518.0 cm^{-1} se observa una banda intensa que no aparece en el espectro del 1-Metilimidazol y que se mantiene sin embargo en el espectro del sólido en disolución de 1-Metilimidazol con una estructura semejante y al mismo valor de frecuencia. Nosotros hemos interpretado este dato en el sentido de que dicha banda debe pertenecer al grupo sustituyente y la hemos asignado al fundamental δ (CSH), A'.

Similares razonamientos pueden realizarse

para la vibración que queda por asignar γ (CSH), A'' y para la que en otros compuestos se dan valores en torno a $150-175 \text{ cm}^{-1}$. Para dicho fundamental proponemos como asignación la banda que aparece en el IR del sólido, sobre 275 cm^{-1} aunque la precisión de la medida en esta zona del registro no es buena por lo que el valor asignado debe entenderse como representativo de un orden de magnitud con el error propio de toda medida en esta zona del registro. Este fundamental se ha asignado en el 2-Mercapto-1-metilimidazol a una frecuencia similar por lo que la buena correlación observada permite confirmar la asignación realizada.

En la Tabla IX se presentan las asignaciones propuestas a las distintas frecuencias del espectro, junto con las características de las mismas.

f) Sobretonos, bandas combinación y bandas diferencias.

Junto con las bandas asignadas a los modos normales de vibración en el espectro del 2-Mercaptoimidazol, se muestran otras, la mayoría de ellas débiles o en forma de hombro para las que proponemos asignaciones de sobretonos, bandas combinación o diferencia, las cuales se encuentran expuestas en la Tabla X, junto con los valores de $\nu_{\text{exp.}} - \nu_{\text{cal.}}$.

La banda que acompañaba a otra ancha que corresponde a la $\gamma_1(\text{CH})$ y que se mide en el espectro infrarrojo a 842.2 cm^{-1} se ha asignado a las dos deformaciones en el plano que se presentan en el grupo sustituyente $\delta(\text{C-S}) + \delta(\text{SH})$ con especie de simetría resultante A' .

Junto al modo de respiración del anillo W_5 se muestra en el espectro una banda débil que se mide a 1108.7 cm^{-1} y que nosotros hemos asignado a $2W_5 - W_5$, A' , esta asignación se ve confirmada por la aparición del correspondiente sobretono de dicho fundamental a 2234.1 cm^{-1} como una banda débil.

A 1218.9 cm^{-1} y junto con la vibración de deformación $\delta_1(\text{CH})$ se observa un hombro intenso que hemos identificado como la combinación $W_7 + \delta(\text{C-S})$, A' y con diferencia entre el valor teórico y el experimental de 0.6 cm^{-1} .

Entre $1500\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ se presentan en el espectro otras bandas cuya asignación pasamos a describir. Sobre 1358 cm^{-1} se observa un hombro débil que proponemos como el sobretono de la vibración de tensión $\nu(\text{C-S})$; junto a la banda correspondiente a W_3 , aparece otro débil que se identifica como $\gamma_2(\text{CH}) + r_1$ con especie de simetría A'' y con un $\nu_{\text{exp.}} - \nu_{\text{calc.}}$ igual a 7.6 cm^{-1} , lo que entra dentro de un orden de magnitud correspondientes a las correcciones debidas a la anarmonicidad de las vibraciones. Por último, y junto a la banda intensa y ancha asignada al fundamental del anillo W_2 , se detecta un hombro intenso a 1471.5 cm^{-1} asignado a $2\gamma_2(\text{CH})$, A' .

La situación descrita para el fundamental W_2 , se presenta también en el W_1 , cuya banda muestra en el tramo ascendente del registro dos hombros; el de menor frecuencia, medido a 1559.8 cm^{-1} se asigna como $2\gamma_1(\text{CH})$, A' y el de mayor frecuencia, a 1572.8 cm^{-1} como la combinación $W_6 + r_1$, con especie de simetría resultante A'' .

El espectro infrarrojo presenta a partir de 1600 cm^{-1} una serie de bandas que, excluyendo las asignadas a fundamentales hay que identificarlas como sobretonos o combinaciones en las que participa fundamentalmente vibraciones de deformación del enlace C-H, sobretono en las que se presentan a mayor frecuencia.

Así, la banda débil que se mide a 1684.0 cm^{-1} se asigna a la combinación $W_6 + \delta_1(\text{CH})$, A' mientras que para la de 1732.7 cm^{-1} se propone el sobretono del modo de anillo W_7 .

A 2135.6 cm^{-1} se muestra una banda débil asignada al sobretono $2\delta_2(\text{CH})$, A' con una diferencia entre el valor teórico y el experimental de 10.6 cm^{-1} . El último sobretono que se identifica, una vez citado el de la respiración del anillo, es el de la deformación en el plano del grupo -NH, $2\delta(\text{NH})$, A' que se ha asignado a una banda muy débil con una frecuencia de 2285.4 cm^{-1} , aunque para esta banda, también se propone la combinación $W_3 + W_7$, con especie de simetría resultante A'. Los valores de $\nu_{\text{exp.}} - \nu_{\text{calc.}}$ para ambas propuestas están dentro del rango correspondiente a las correcciones por anarmonicidad.

Similar razonamiento cabe hacer para las bandas débiles a 2379.6 cm^{-1} y 2491.7 cm^{-1} en el espectro IR del sólido; para la primera se proponen como asignaciones posibles las de $W_2 + W_6$, A' y $W_4 + W_5$, A' con valores muy similares para la diferencia entre la frecuencia experimental y la teórica. Para la segunda proponemos como asignaciones posibles las combinaciones $W_1 + W_6$, A' y $W_4 + \delta_1(\text{CH})$, de especie A'.

El resto de las bandas que quedan por asignar están en la región de $2600-3000\text{ cm}^{-1}$ y aparecen en el registro con intensidad media a fuerte y como se verá a continuación, proponemos para ellas combinaciones en las que intervienen vibraciones que se registran con bandas intensas, como la W_1 , W_2 ó $\delta(\text{CH})$.

Así, la que se mide a 2631.9 cm^{-1} se asigna como $W_3 + \delta_1(\text{CH})$, A', mientras que la que se observa a 2694.3 cm^{-1} se identifica como la combinación, también de especie de simetría A', $W_2 + \delta_1(\text{CH})$. Ambas combinaciones se registran en el espectro como bandas de intensidad media.

En el tramo ascendente de la banda correspondiente a la $\nu(\text{NH})$, se observan dos hombros de intensidad uno a 2740.8 cm^{-1} y otro a 2804.0 cm^{-1} para los que se proponen respectivamente las combinaciones $W_2 + W_4$ y $W_1 + \delta_1(\text{CH})$ ambas de especie de simetría A'.

Por último, la banda intensa que se registra entre $\nu(\text{NH})$ y las tensiones de los enlaces C-H imidazólicos, se asigna a la combinación $W_1 + W_3$, con especie de simetría A' y con un valor $\nu_{\text{exp.}} - \nu_{\text{cal.}}$ elevado, 26.8 cm^{-1} , pudiéndose explicar esta diferencia en función de la zona en donde se registra la banda correspondiente.

Con las asignaciones anteriormente expuestas, se completa el análisis vibracional del espectro IR y Raman del 2-Mercaptoimidazol.

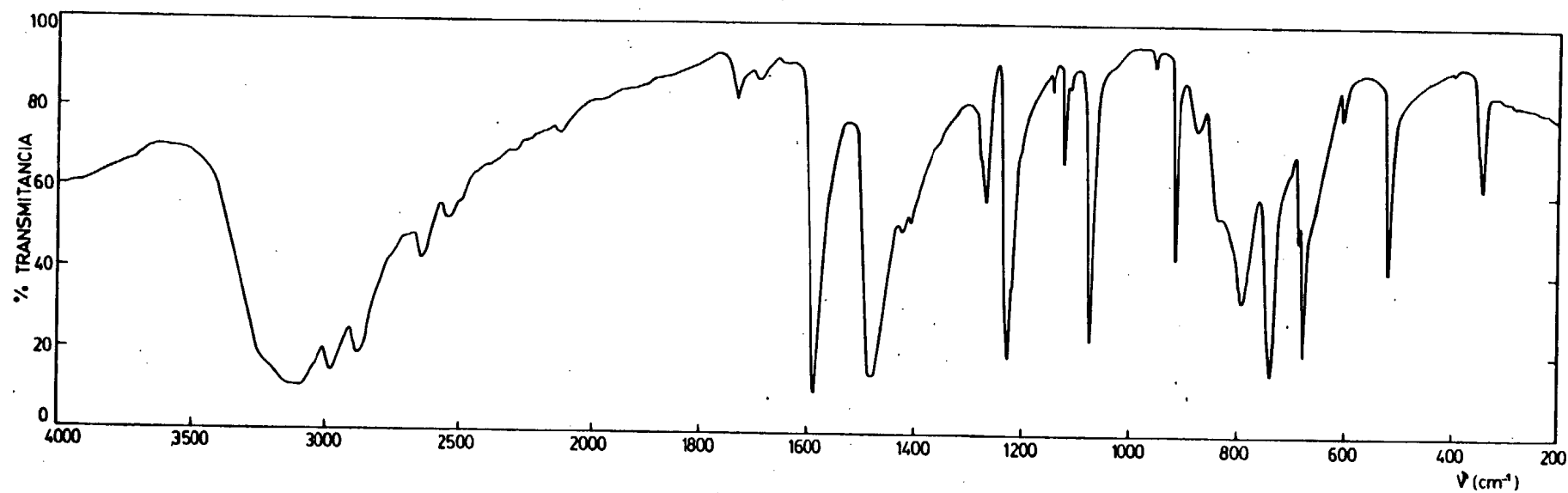


Fig. 17.- Espectro infrarrojo del ~~2-Mercaptoimidazol~~ sólido en pastilla de CsI.

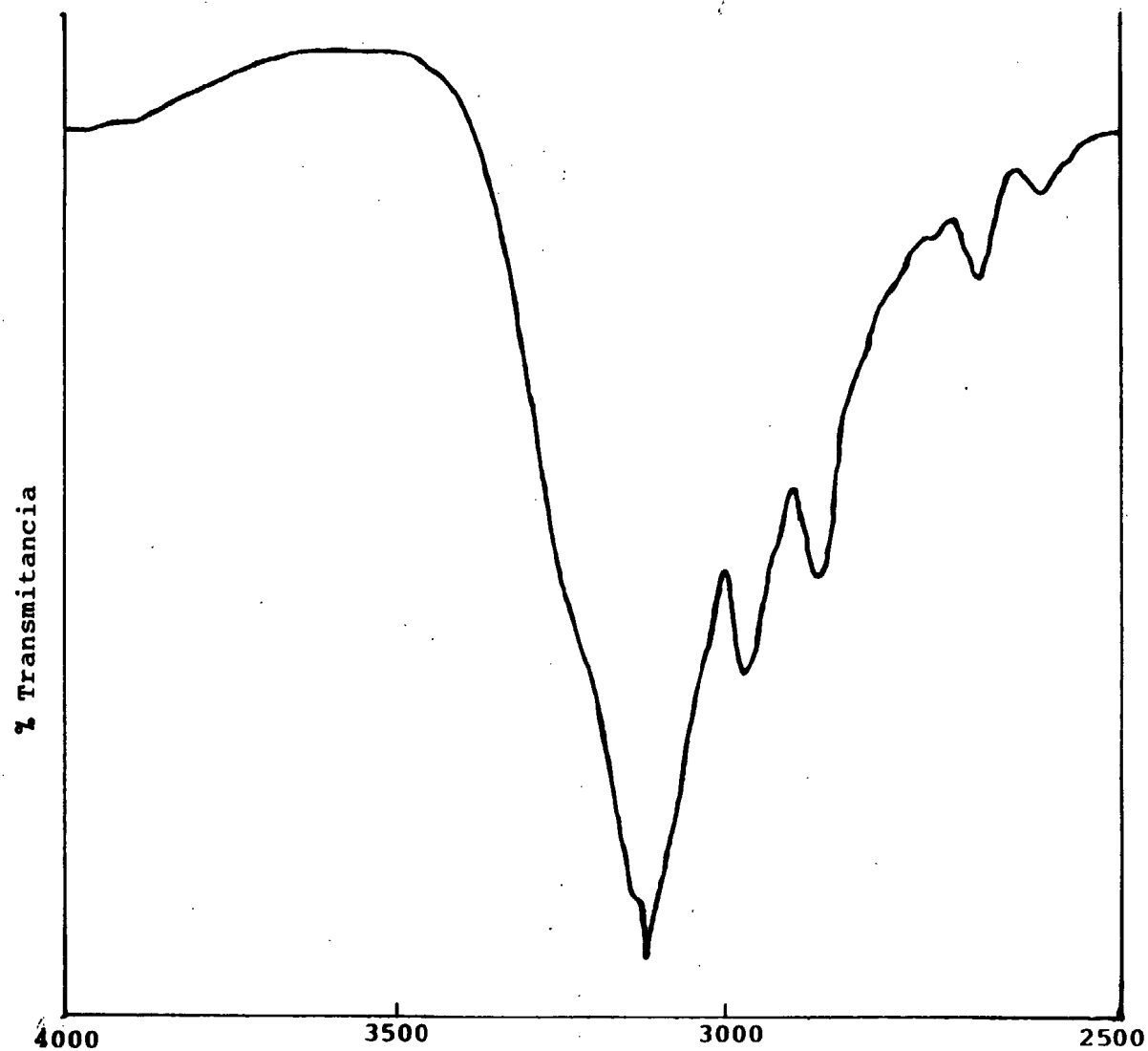


Fig. 18 .- Espectro infrarrojo del Mercaptoimidazol sólido en la región 4000-2500 cm^{-1} .

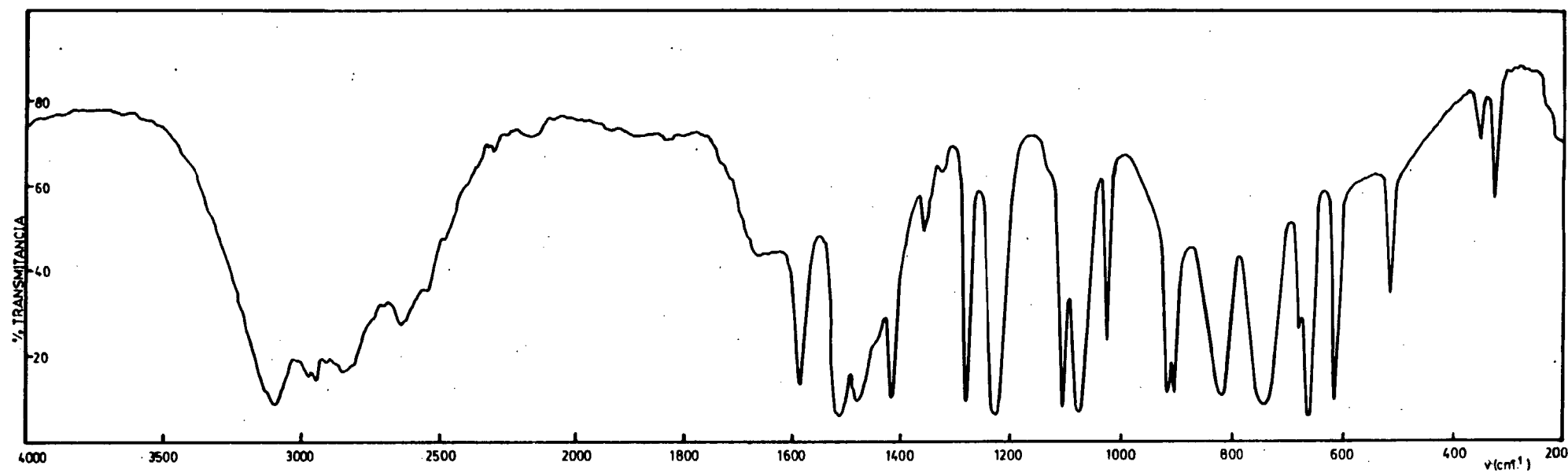


Fig. 19.- Espectro infrarrojo del 2-Mercaptoimidazol en disolución de 1-Metilimidazol.

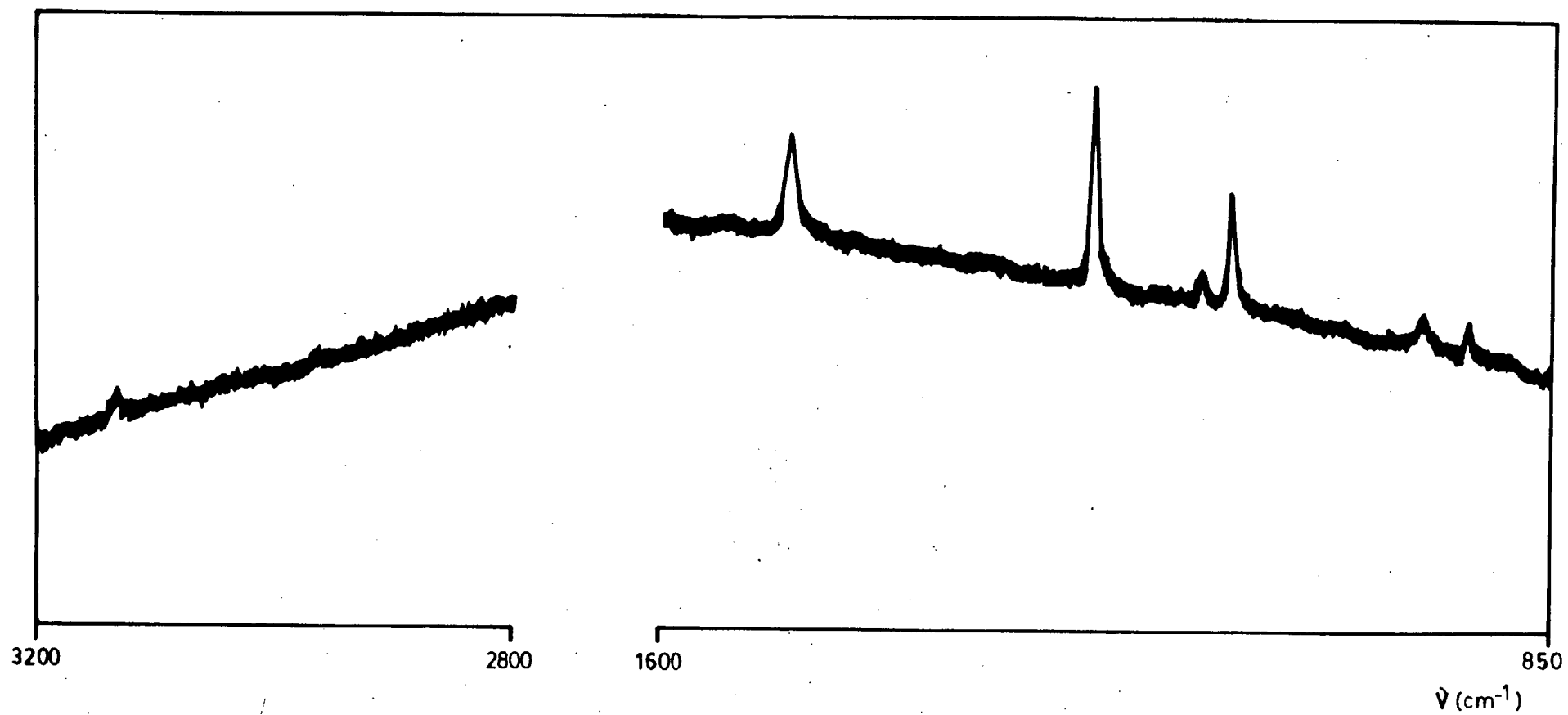


Fig. 20.- Espectro Raman del 2-Mercaptoimidazol sólido.

TABLA IX .- RESUMEN DE LAS FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN
Y ASIGNACIONES DEL 2-MERCAPTOIMIDAZOL.
(ν en cm^{-1})

<u>INFRARROJO</u>		<u>RAMAN</u>		<u>asignación</u>
<u>sólido</u>		<u>sólido</u>		
<u>I</u>	<u>ν</u>	<u>I</u>	<u>ν</u>	
	275			γ (C-SH); A''
m	346.8			δ (C-S); A'
s	518.0			δ (SH); A'
m	602.8			Γ_2 ; A''
vs	675.1			Γ_1 ; A''
m	687.3			ν (C-S); A'
vs	737.4			γ_2 (CH); A''
s	780.0			γ_1 (CH); A''
m	872.7	vw	880.5	W_7 ; A'
s	912.0	w	916.2	W_6 ; A'
w	955.0	w	953.1	γ (NH); A''
vs	1073.1			δ_2 (CH); A'
sh	1108.7			$2 \times W_5 - W_5$; A'
m	1123.7	m	1117.4	W_5 ; A'
w	1144.8	w	1136.7	δ (NH); A'
sh	1218.9			$W_7 + \delta$ (C-S); A'
vs	1226.6	m	1227.9	δ_1 (CH); A'
s	1266.6			W_4 ; A'
w	1357.9			$2 \times \nu$ (C-S); A'
m	1404.9			γ_2 (CH) + Γ_1 ; A''

TABLA IX .- (Continuación)

<u>INFRARROJO</u>		<u>RAMAN</u>		<u>asignación</u>
<u>sólido</u>		<u>sólido</u>		
<u>I</u>	<u>v</u>	<u>I</u>	<u>v</u>	
m	1421.9	vw	1424.8	$W_3; A'$
sh	1471.5			$2 \times \gamma_2(CH); A'$
vs	1477.8	m	1477.7	$W_2; A'$
sh	1559.8			$2 \times \gamma_1(CH); A'$
sh	1572.8			$W_6 + \gamma_1; A''$
vs	1586.1			$W_1; A'$
w	1684.0			$W_6 + \gamma_1(CH); A''$
w	1732.7			$2 \times W_7; A'$
w	2135.6			$2 \times \delta_2(CH); A''$
w	2234.1			$2 \times W_5; A'$
				$W_3 + W_7; A'$
w	2285.4			$2 \times \delta(NH); A'$
				$W_2 + W_6; A'$
w	2379.6			$W_4 + W_5; A'$
				$W_1 + W_6; A'$
w	2491.7			$W_4 + \delta_1(CH); A'$
m	2532.6			$\nu(SH); A'$
m	2631.9			$W_3 + \delta_1(CH); A'$
m	2694.3			$W_2 + \delta_1(CH); A'$

TABLA IX .- (Continuación)

<u>INFRARROJO</u>		<u>RAMAN</u>		<u>asignación</u>
<u>sólido</u>		<u>sólido</u>		
<u>I</u>	<u>ν</u>	<u>I</u>	<u>ν</u>	
m	2740.8			$W_2 + W_4; A'$
m	2804.0			$W_1 + \delta_1(CH); A'$
s	2862.4			$\nu(NH); A'$
s	2981.2			$W_1 + W_3; A'$
vs	3124.2			$\nu_2(CH); A'$
s	3144.8	w	3136.2	$\nu_1(CH); A'$

Asignación	$\nu_{\text{exp.}}$	$\nu_{\text{calc.}}$	$\nu_{\text{exp.}} - \nu_{\text{calc.}}$
$W_1 + W_3$	2981.2	3008.0	- 26.8
$W_1 + \delta_1(\text{CH})$	2804.0	2812.7	- 8.7
$W_2 + W_4$	2740.8	2744.4	- 3.6
$W_2 + \delta_1(\text{CH})$	2694.3	2703.6	- 9.3
$W_3 + \delta_1(\text{CH})$	2631.9	2648.5	- 16.6
$W_4 + \delta_1(\text{CH})$	2491.7	2493.2	- 1.5
$W_1 + W_6$		2498.1	- 6.4
$W_4 + W_5$	2379.6	2390.3	- 10.7
$W_2 + W_6$		2389.8	- 10.2
$2 \times \delta(\text{NH})$	2285.4	2289.6	- 4.2
$W_3 + W_7$		2294.6	- 9.2
$2 \times W_5$	2234.1	2247.4	- 13.3
$2 \times \delta_2(\text{CH})$	2135.6	2146.2	- 10.6
$2 \times W_7$	1732.7	1745.4	- 12.7
$W_6 + \gamma_1(\text{CH})$	1684.0	1692.1	- 8.1
$W_6 + \Gamma_1$	1572.8	1587.1	- 14.3
$2 \times \gamma_1(\text{CH})$	1559.8	1560.0	- 0.2
$2 \times \gamma_2(\text{CH})$	1471.5	1474.8	- 3.3
$\gamma_2(\text{CH}) + \Gamma_1$	1404.9	1412.5	- 7.6
$2 \times \nu(\text{C-S})$	1357.9	1374.6	- 16.7
$W_7 + \delta(\text{C-S})$	1218.9	1219.5	- 0.6
$2 \times W_5 - W_5$	1108.7	1110.2	- 1.5
$\delta(\text{S-H}) + \delta(\text{C-S})$	842.2	864.8	- 22.6

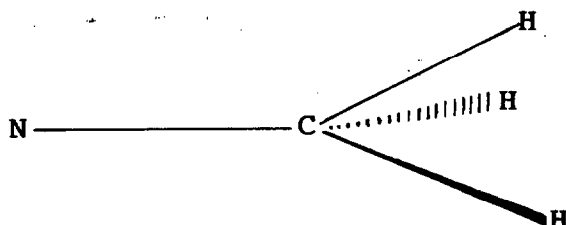
Tabla X.- Resumen de las vibraciones y asignaciones de los sobretonos, bandas combinación o diferencia del 2-Mercapto imdazol.

III. D.- 1 - M E T I L I M I D A Z O L

D.1.- Simetría de las vibraciones normales del 1-Metilimidazol.

Para la clasificación y descripción de los modos normales de vibración del 1-Metilimidazol, seguiremos el mismo orden de razonamiento utilizado en los compuestos anteriormente estudiados, por lo que como paso previo, consideraremos las vibraciones características del grupo sustituyente aislado y, posteriormente, el conjunto de los fundamentales de la molécula una vez unidos el grupo sustituyente y el anillo por la posición 1.

El grupo N-CH₃, considerado de forma aislada, pertenece al grupo puntual de simetría C_{3v}, de acuerdo con la siguiente estructura:



De acuerdo con ello, el número total de vibraciones normales genuinas de este grupo será de $3N-6 = 9$, distribuyéndose entre las especies de simetría del grupo C_{3v} de la siguiente manera:

$$A_1 : 3m + 2m_v + m_o - 1 = 3$$

$$A_2 : 3m + m_v = 0$$

$$E : 6m + 3m_v + m_o - 2 = 3$$

donde $m = 0$, $m_v = 1$ y $m_o = 2$

La clasificación resultante pues, por especies de simetría, queda de la forma: $3 A_1 + 3 E$. Tanto las vibraciones A_1 como las E son activas en el infrarrojo con lo que tenemos que en el infrarrojo aparecerán toda la información vibracional.

La descripción de los modos normales de vibración del grupo $-N-CH_3$ queda reflejada en la Fig.21. Hay que tener en cuenta, que las vibraciones con especie de simetría E se consideran doblemente degeneradas, por lo que darían origen a una sólo banda en el espectro. De ahí que, por cada una de especie E , se describan cualitativamente dos posibles, aunque sólo se contabilice una a efectos de clasificación. La distribución de las vibraciones fundamentales sería pues la siguiente:

<u>A_1</u>	<u>E</u>	
$\nu_s(CH_3)$	$\nu_{as}(CH_3)$	
$\delta_s(CH_3)$	$\delta_{as}(CH_3)$	doblemente degeneradas.
$\nu(N-C)$	$r(CH_3)$	

Al igual que vimos para el caso del grupo $-CHO$, en el razonamiento anterior, hemos considerado el grupo sustituyente $-CH_3$ unido al nitrógeno del anillo imidazólico en posición 1, lo que da lugar a que consideremos la $\nu(N-C)$, que en este caso, sustituiría a la $\nu(NH)$ del imidazol. No hemos considerado la torsión $t(CH_3)$ que será tomada en cuenta una vez que procedamos al análisis de las vibraciones de la molécula en conjunto.

Cuando se produce la unión del grupo sustituyente

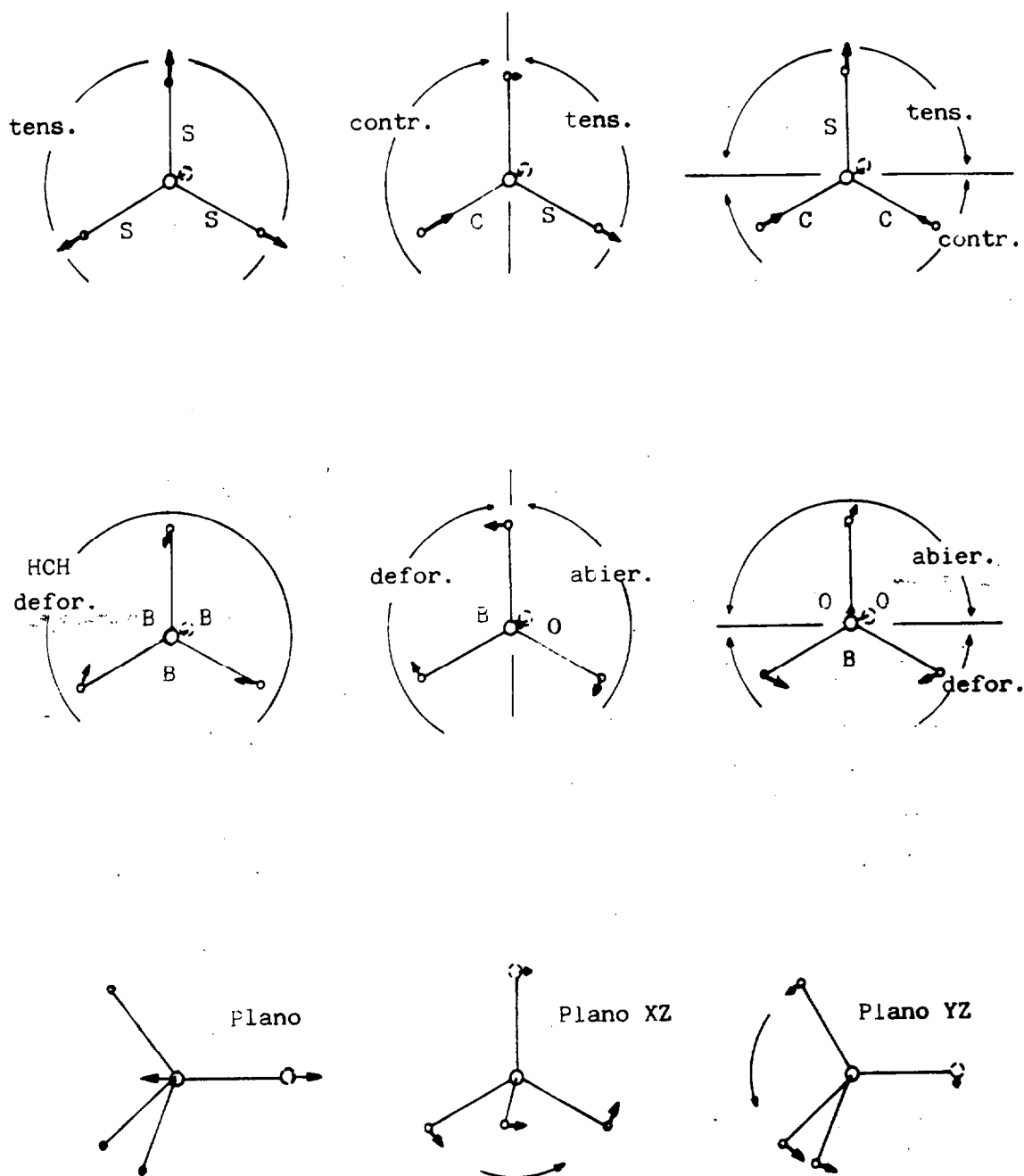


Fig. 21 .- Descripción de los modos normales de vibración del grupo N-CH₃.

al anillo en posición 1, se produce un descenso de simetría desde el C_{3v} hasta el Cs, conservándose los elementos de simetría en la forma $\sigma_v(x,z) \longrightarrow \sigma(x,y)$, y las especies de simetría del grupo C_{3v} , se ramifican al descender en simetría según la siguiente tabla:

C_{3v}	A_1	A_2	E
Cs	A'	A''	$A' + A''$

Es decir, cada pareja de tipo E da lugar a una vibración A' y a otra A'' . Aplicando estas consideraciones a nuestro caso, tendríamos las vibraciones propias del grupo metilo:

C_{3v}	Cs
$\nu_s(CH_3), A_1$	$\nu_s(CH_3), A'$
$\nu_{as}(CH_3), E$	$\nu'_s(CH_3), A'$
	$\nu_{as}(CH_3), A''$
$\delta_s(CH_3), A_1$	$\delta_s(CH_3), A'$
$\delta_{as}(CH_3), E$	$\delta'_s(CH_3), A'$
	$\delta_{as}(CH_3), A''$
$r(CH_3), E$	$r_{ }(CH_3), A'$
	$r_{\perp}(CH_3), A''$

Además debemos considerar, una vez efectuada la unión al anillo, la vibración de torsión del grupo $N-CH_3$, con especie de simetría A'' .

No se dispone en la bibliografía consultada de datos referentes a los parámetros moleculares del 1-Metilimidazol. En el presente trabajo, hemos utilizado los parámetros geométricos del imidazol, junto con los establecidos y descritos para el grupo $-CH_3$ unido a una molécula de Pirazol sustituida en la posición 1 del anillo, como ocurre en nuestro caso, por lo que es de esperar unas distancias y ángulos de enlaces similares (79).

Sobre esta base hemos procedido al cálculo de los momentos de inercia utilizando el programa descrito en otro apartado de la Memoria.

Admitiendo pues una estructura para el 1-Metilimidazol perteneciente al grupo puntual de simetría C_s , los $3N - 6 = 30$ vibraciones normales, se distribuyen por especies de simetría, teniendo en cuenta que en este caso $m = 1$ y $m_O = 10$, con lo que la distribución resultante sería:

$$A' = 3m + 2m_O - 3 = 20$$

$$A'' = 3m + m_O - 3 = 10$$

Por lo tanto, $20 A' + 10 A''$, todas ellas activas tanto en el espectro infrarrojo como en el Raman.

Para la descripción de los modos normales de vibración, utilizaremos una clasificación similar a la realizada en el estudio de los otros compuestos, considerando:

- Vibraciones del anillo
- Vibraciones de los sustituyentes,

donde se sigue manteniendo el criterio de considerar como vibraciones del anillo, sólo las del esqueleto de cinco miembros.

Vibraciones del anillo.

Aunque la presencia de un grupo voluminoso, como el $-CH_3$, unido en posición 1 al anillo, producirá lógicamente algunas variaciones en las vibraciones del anillo imidazólico, seguimos manteniendo el criterio de trabajar dentro del concepto de vibraciones característica de grupo, por lo que el diagrama para la descripción de las mismas seguirá representado por la Fig. 4, y la clasificación quedará de la forma siguiente:

vibraciones en el plano

$W_1, W_2, W_3, W_4, W_5, W_6, W_7.$

vibraciones fuera del plano

$\Gamma_1 \quad \Gamma_2$

Vibraciones de los sustituyentes.

Dada que la sustitución se produce en la posición 1 del anillo, se mantendrán las nueve vibraciones correspondientes a los tres enlaces C-H en posiciones 2,4 y 5 del imidazol, dando lugar a tres vibraciones

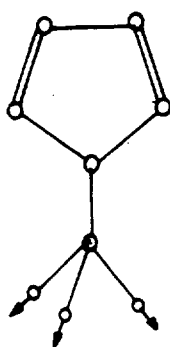
de tensión ν (CH), tres vibraciones de deformación en el plano δ (CH) y otras tres de deformación fuera del plano γ (CH); en todas ellas, hemos mantenido la anotación con subíndices 1, 2 y 3 en orden de mayor a menor frecuencia.

Las correspondientes al enlace N-H, que es el sustituido, se corresponderán ahora con las del enlace N-C, con lo que obtendremos una ν (N-C), δ (N-C) y γ (N-C). Hay que hacer constar que la vibración ν (N-C) ya ha sido introducida al estudiar el grupo sustituyente N-CH₃.

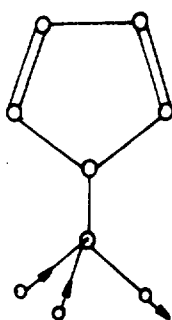
Las nueve vibraciones restantes, que pertenecen al grupo metilo, se muestran en la Fig. 22, y según vimos cuando se discutió el grupo aislado, corresponderían a tres vibraciones de tensión del -CH₃, ν_s (CH₃), ν_{as} (CH₃) y ν'_s (CH₃), tres de deformación, δ_s (CH₃), δ'_s (CH₃) y δ_{as} (CH₃), dos de rocking o balanceo, $r_{||}$ (CH₃) y $r_{\perp}$ (CH₃) y por último la torsión del enlace N-CH₃, t (NCH₃) que aparece como consecuencia de la unión del sustituyente al anillo.

Una vez descritos los 30 modos normales de vibración, procederemos a la clasificación por especies de simetría para lo cual haremos uso de la Tabla de caracteres del grupo Cs. La descripción así obtenida, se muestra en la Tabla XI.

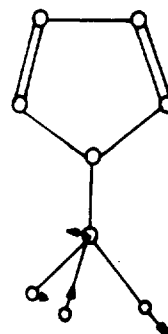
Al igual que para los demás compuestos estudiados, las especies de simetría a las que pertenecen los sobretonos y bandas combinación asignados, se calculan haciendo uso de la Tabla de productos, para el grupo Cs, ya expuesta anteriormente.



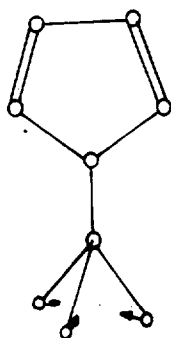
$\nu_s(\text{CH}_3); A'$



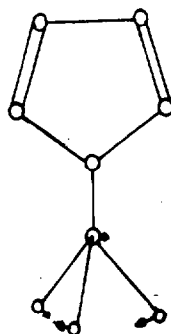
$\nu_{as}(\text{CH}_3); A''$



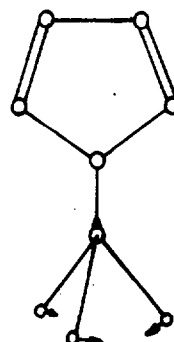
$\nu'_s(\text{CH}_3); A'$



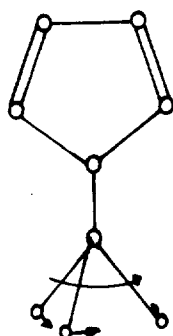
$\delta_s(\text{CH}_3); A'$



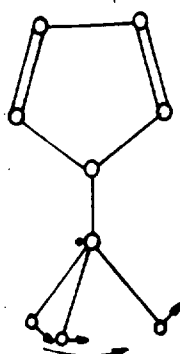
$\delta_{as}(\text{CH}_3); A''$



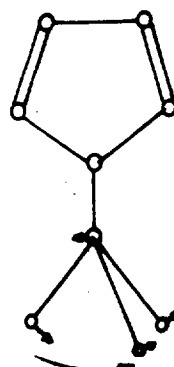
$\delta'_s(\text{CH}_3); A'$



$t(\text{CH}_3); A''$



$r_{||}(\text{CH}_3); A'$



$r_{\perp}(\text{CH}_3); A''$

Fig. 22.- Vibraciones del grupo metilo unido al anillo imidazólico.

TABLA XI .- Clasificación por especies de simetría de los modos normales de vibración del 1-Metilimidazol.

Anillo		A''
	1	r_1
	2	r_2
	3	
	4	
	5	
	6	
	7	
Sustituyentes	A'	A''
	$\nu(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH})$
	$\nu(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH})$
	$\nu(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH})$
	$\delta(\text{CH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
	$\delta(\text{CH})$	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
	$\delta(\text{CH})$	$\gamma(\text{N-C})$
	$\nu_s(\text{CH}_3)$	$r_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
	$\nu'_s(\text{CH}_3)$	$t(\text{CH}_3)$
	$\delta_s(\text{CH}_3)$	
	$\delta'_s(\text{CH}_3)$	
	$r_s(\text{CH}_3)$	
	$\nu(\text{N-C})$	
	$\delta(\text{N-C})$	

D.2.- Interpretación de los espectros infrarrojos del 1-Metilimidazol.

Para este compuesto, se registraron los espectros del líquido puro en película capilar Fig. 23 y del gas a presión de vapor en equilibrio a la temperatura de trabajo, Fig 24 .

A lo largo de la discusión de las asignaciones a cada modo normal de vibración haremos referencia conjuntamente a ambos registros ya que, en algunos casos la estructura de la banda en el espectro del gas ha servido para confirmación y/o identificación de asignaciones en el espectro del líquido.

A continuación pasamos a discusión las asignaciones realizadas en ambos registros, siguiendo el mismo orden establecido para los restantes derivados.

a) Vibraciones de los enlaces C-H del anillo imidazólico.

Vibraciones de tensión.- Dado que la sustitución se produce en posición 1, es de esperar la aparición de tres vibraciones de tensión $\nu(\text{CH})$ para las que mantendremos la notación ν_1 , ν_2 y ν_3 en orden de aparición de mayor a menor frecuencia. Aunque el efecto del sustituyente puede hacerse notar ligeramente en los valores de frecuencia respecto a los asignados al anillo base de imidazol, el rango de aparición de las bandas correspondientes seguirá en torno a $3200\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$.

En dicha zona, aparecen dos bandas de absorción intensas, tanto en el espectro infrarrojo del líquido como en el del vapor. En el primero, se encuentran a

unas frecuencias de 3130.4 cm^{-1} y 3105.5 cm^{-1} correspondientes a los fundamentales $\nu_1(\text{CH})$, $\nu_2(\text{CH})$ y $\nu_3(\text{CH})$ que aparecen juntos. En el espectro del vapor, se observan dos bandas de débil intensidad: la de mayor frecuencia aparece en forma de rama Q a 3154.3 cm^{-1} y la de más baja frecuencia se muestra como una estructura de banda compleja con dos máximos a 3124.6 cm^{-1} y 3117.7 cm^{-1} . Estas bandas aparecen a frecuencias superiores que las correspondientes al estado líquido, debido a que en fase de vapor no se forman puentes de hidrógeno, apreciablemente.

Estos valores asignados, tanto en el espectro del líquido puro como en el del gas, están en excelente concordancia con los propuestos por C. Perchard y A. Novak (35).

Vibraciones de deformación.— Las vibraciones de deformación en el plano aparecían en la molécula de imidazol a 1263.5 cm^{-1} , 1099.5 cm^{-1} y 1056.8 cm^{-1} , valores que se mantienen en ese rango de aparición al producirse la sustitución del hidrógeno del átomo de nitrógeno en posición 1. Así, en el espectro infrarrojo del líquido aparecen como bandas intensas a 1285.7 cm^{-1} , 1108.9 cm^{-1} y 1079.3 cm^{-1} correspondientes con las deformaciones $\delta_1(\text{CH})$, $\delta_2(\text{CH})$ y $\delta_3(\text{CH})$ respectivamente. En el espectro del vapor, dada la simetría A' de las mismas, se observarán como bandas tipo A, B ó, generalmente, como híbridas de ambas. El fundamental $\delta_1(\text{CH})$ se observa como una banda A a 1274.6 cm^{-1} con un $\Delta\nu_{\text{PR}}$ de 17.1 cm^{-1} . La $\delta_2(\text{CH})$ se asigna a la banda de estructura B a 1115.4 cm^{-1} con una rama R a 1120.5 cm^{-1} y una P a 1109.4 cm^{-1} . El último fundamental se observa a 1076.6 cm^{-1} como una banda típica A y un $\Delta\nu_{\text{PR}}$ de 17.4 cm^{-1} .

Vibraciones de deformación fuera del plano.-

En el espectro infrarrojo del líquido puro, se observa una banda débil a 907.9 cm^{-1} que se ha asignado al fundamental $\gamma_1(\text{CH})$ por correlación con la banda a 924.9 cm^{-1} en el espectro del imidazol sólido, y que aparece en forma de rama Q en el espectro del vapor a una frecuencia menor, a 855.8 cm^{-1} . La vibración fundamental $\gamma_2(\text{CH})$, que se asignaba en el imidazol a 840.1 cm^{-1} , se registra y asigna en el espectro infrarrojo del líquido puro como una banda ancha e intensa a 822.5 cm^{-1} , banda en la que también suponemos incluida la vibración fundamental del anillo, W_7 .

En esta zona, y hasta 700 cm^{-1} , el registro del espectro en estado de vapor del 1-Metilimidazol muestra dos bandas, intensas, que presentan claramente una estructura tipo C; la primera de ellas, se mide a una frecuencia de 794.3 cm^{-1} con estructura RQ y la hemos identificado como la correspondiente a la de 822.5 cm^{-1} en el espectro del líquido, asignándola por lo tanto como $\gamma_2(\text{CH})$; la segunda, se observa a 718.2 cm^{-1} , con $\Delta\nu_{\text{PR}}$ de 22.9 cm^{-1} y la hemos asignado al fundamental $\gamma_3(\text{CH})$. En el espectro del líquido puro, esta última vibración, se identifica con una banda también intensa y ancha que se mide 747.2 cm^{-1} , valor que coincide exactamente con el observado y asignado en el espectro del imidazol sólido.

Al igual que se comentó para las vibraciones de tensión, las frecuencias ligeramente menores observadas en el espectro del vapor, están de acuerdo con el hecho general observado del cambio hacia frecuencias más bajas al pasar del estado líquido al estado de vapor, ya que desaparecen los posibles puentes de hidrógeno.

Las asignaciones realizadas para estas vibraciones de deformación fuera del plano γ (CH) coinciden en buena medida con las de Perchard y Novak excepto la correspondiente a γ_1 (CH) que asignan a un hombro asignado a 860 cm^{-1} en el infrarrojo del líquido puro, mientras que la correspondiente al fundamental w_6 del anillo la asignan a una banda intensa a 909 cm^{-1} en el mismo registro. Nosotros proponemos esta última, medida en nuestro registro a 907.9 cm^{-1} como γ_1 (CH) basándonos en el hecho de que esta vibración fundamental se presenta siempre de forma intensa en los espectros de los distintos derivados estudiados, mientras que, como se razonará en el apartado correspondiente, por correlación también con las asignaciones de otros compuestos, el fundamental del anillo w_7 , se asigna a una banda en forma de hombro que se mide en el espectro del líquido a 915.5 cm^{-1} y que en el trabajo referenciado permanece sin asignación concreta.

b) Vibraciones del anillo.

Para estos modos normales de vibración, seguiremos utilizando la notación w_1 a w_7 , todos de especie A' , para las vibraciones en el plano, y r_1 y r_2 de especie de simetría A'' , para las vibraciones fuera del plano. A continuación, pasamos a describir y justificar las asignaciones realizadas en el registro del líquido puro, haciendo uso de los espectros realizados en vapor como confirmación de las mismas.

Vibraciones en el plano.- Al pertenecer a la especie de simetría A' , aparecerán en el espectro del gas, como anteriormente comentábamos, como bandas de tipo A, B, o híbridos de ellas.

El fundamental W_1 se ha asignado en el espectro del líquido, a la banda muy intensa a 1517.3 cm^{-1} por correlación con la banda a 1537.7 cm^{-1} de la molécula base. En el espectro en fase de vapor se observa como una banda tipo A a una frecuencia ligeramente inferior encontrándose la rama R a 1516.9 cm^{-1} y la rama P a 1498.4 cm^{-1} con un $\Delta\nu_{PR}$ de 18.2 cm^{-1} .

El fundamental W_2 no se encuentra resuelto en el espectro en fase de vapor ya que se presenta a una frecuencia próxima al fundamental W_1 , pero sí se ha observado en el espectro infrarrojo en estado líquido a 1507.1 cm^{-1} , como una banda muy intensa y que mantiene una buena correlación con la de 1482.0 cm^{-1} que se asignaba a dicho fundamental en el imidazol.

La banda de intensidad media que aparece en el espectro del líquido a 1362.0 cm^{-1} se ha asignado al fundamental W_3 , A', que se ha desplazado notablemente hacia menor frecuencia con la correspondiente en la molécula base, hecho que también se observará cuando se estudie el 2-Mercapto-1-Metilimidazol, pudiendo explicarse por la presencia en zona próxima de la correspondiente a la de $\delta_s(\text{CH}_3)$. En el espectro del vapor, aparece como una banda con estructura tipo B a 1361.1 cm^{-1} y con un $\Delta\nu_{PR}$ de 10.8 cm^{-1} .

El fundamental W_4 que se asignaba a 1328.0 cm^{-1} en el espectro del imidazol sólido, se mantiene a una frecuencia próxima 1330.4 cm^{-1} en el espectro del 1-Metilimidazol líquido, apareciendo en forma de banda tipo B en el espectro en fase de vapor a 1320.5 cm^{-1} , con una rama R a 1326.2 cm^{-1} y a 1315.6 cm^{-1} la correspondiente rama P.

La vibración W_5 , A', se corresponde al modo

de respiración del imidazol, va a verse influenciada por la frecuencia del grupo metilo unido al nitrógeno en posición 1 dado que las frecuencias características correspondientes a W_5 y a ν (N-C) están muy próximas. Existirá un acoplamiento entre ambas vibraciones lo que se traducirá en el espectro en un desplazamiento de las mismas hacia más alta y más baja frecuencia.

En el espectro infrarrojo del líquido, se observa una banda muy intensa medida a 1231.9 cm^{-1} que nosotros hemos asignado a ν (N-C) y W_5 ; el efecto de acoplamiento anteriormente comentado, puede comprobarse con el desplazamiento unos 100 cm^{-1} por encima del valor asignado a W_5 en el imidazol (1148.3 cm^{-1}), aunque la banda correspondiente mantiene la misma estructura. En el registro del vapor, dicha banda aparece como característica de tipo A con un $\Delta\nu_{PR}$ de 17.1 cm^{-1} y con un valor de frecuencia de 1247.6 cm^{-1} .

Las asignaciones anteriormente realizadas, concuerdan en buena medida con las realizadas por Perchard y Novak, que también describen este efecto. Para la banda que debería aparecer a más baja frecuencia, sugieren un valor sobre 665 cm^{-1} junto con el fundamental del anillo r_1 , A'' . En el registro del líquido puro, aparece en esa zona una banda muy intensa, que asignamos al modo r_1 , pero es difícil evaluar sobre los datos experimentales la frecuencia de asignación para W_5 y ν (N-C) en esta zona.

Hay que hacer constar, que los hechos descritos, también se presentan en el otro derivado con sustituyente en posición 1 estudiado, para el que, como se comentará

más adelante, se observa un desplazamiento del mismo orden en la banda asignada al fundamental W_5 .

De la vibración fundamental W_6 , ya hicimos referencia en la discusión correspondiente a las vibraciones de deformación fuera del plano de los enlaces C-H del anillo, habiéndose asignado a una banda en forma de hombro a 915.5 cm^{-1} , junto a la banda muy intensa correspondiente a la $\gamma_1(\text{CH})$, estructura que se corresponde con el anillo base. Este razonamiento, se completa con el análisis de la región similar en el espectro del vapor, donde a 905.0 cm^{-1} se observa una banda característica de tipo A con un $\Delta\nu_{\text{PR}}$ de 17.9 cm^{-1} , lo que confirma el orden de asignación de los fundamentales implicados en esta zona.

El mismo tipo de desplazamiento observado para la W_5 con respecto al imidazol, se presenta para la vibración W_7 , aunque en este caso hacia frecuencias más bajas. En el espectro IR del 1-Metilimidazol en estado líquido, identificamos la W_7 en la banda intensa y ancha para la que ya realizamos la asignación del $\gamma_1(\text{CH})$, a 822.5 cm^{-1} , con lo que puede decirse, que en el espectro IR aparece la envolvente correspondiente a estos dos modos normales. Sin embargo, en el espectro en fase de vapor, aparecen resueltas, dada la diferente especie de simetría de las mismas, A'' para $\gamma_1(\text{CH})$ y A' para W_7 , apareciendo una banda tipo A a una frecuencia de 770.7 cm^{-1} , con un $\Delta\nu_{\text{PR}}$ de 17.8 cm^{-1} que se ha asignado al fundamental W_7 . Este desplazamiento en la frecuencia asignada en el 1-Metilimidazol con respecto al imidazol era de esperar dada la descripción de la vibración normal del anillo W_7 presentada en la Fig. 24. Este fundamental no ha sido identificado en el trabajo de Perchard y Novak.

Vibraciones fuera del plano.- Las vibraciones de deformación fuera del plano Γ_1 y Γ_2 de especies de simetría A'' , en el espectro infrarrojo del imidazol sólido se asignaron a frecuencias de 661.3 cm^{-1} y 623.1 cm^{-1} respectivamente. Para el caso del 1-Metilimidazol, se han asignado a las bandas intensas a 665.7 cm^{-1} y a 618.4 cm^{-1} en el espectro IR del líquido, y que en el espectro en fase de vapor aparecen como bandas de estructura tipo C, correspondientes a fundamentales de especie de simetría A'' , una de ellas a 667.3 cm^{-1} y con un ΔP_R a 29.0 cm^{-1} , asignada a Γ_1 , la otra con una rama Q a 612.9 cm^{-1} asignada a la Γ_2 .

c) Vibraciones del grupo metilo sustituyente.

Vibraciones de tensión.- La discusión de de estas vibraciones, en general, puede ser fundamental para conocer la conformación del CH_3 con respecto al resto de la molécula cuando se estudian compuestos más complicados, dependiendo de dicha conformación la simetría global de la molécula y la asignación de las vibraciones fundamentales. De un modo general, las frecuencias e intensidades relativas a estas bandas dependen de la orientación del radical metilo con respecto al grupo al que está unido, variando de un isómero rotacional a otro, que generalmente son de distinta simetría.

En nuestro caso, el grupo metilo está unido a un grupo con simetría C_s , lo que dará lugar a un descenso de simetría del grupo metilo de C_{3v} a C_s , por lo que aparecerán las vibraciones fundamentales ya descritas en el apartado correspondiente al estudio

de la simetría del grupo sustituyente.

El rango de observación de las vibraciones de tensión fuera de fase ν_{as} y ν'_s del grupo metilo unido a un anillo aromático está en torno a $2975\text{--}2945\text{ cm}^{-1}$. En el caso del 1-Metilimidazol, han sido asignadas a las bandas que en el espectro del vapor aparecen a 3004.2 cm^{-1} como una rama Q, y a 2964.8 cm^{-1} en forma de banda tipo B con un $\Delta\nu_{PR}$ de 9.8 cm^{-1} ; en el registro del líquido puro en película capilar, se observan a menor frecuencia, correspondiéndoles una banda débil y ancha a 2984.1 cm^{-1} y otra de intensidad media a 2949.2 cm^{-1} y que hemos asignado como $\nu_{as}(\text{CH}_3)$, A'' , y $\nu'_s(\text{CH}_3)$, A' respectivamente.

Para el caso de la tensión del grupo metilo totalmente simétrica, $\nu_s(\text{CH}_3)$, de especie de simetría A' , se describe generalmente la aparición de dos bandas sobre 2925 cm^{-1} y 2865 cm^{-1} , asignadas ambas sobre una fuerte resonancia Fermi entre el fundamental $\nu_s(\text{CH}_3)$ y el sobretono de una de las de deformación $\delta(\text{CH}_3)$. (80). En el espectro en fase de vapor realizado por nosotros, se observan estas dos bandas con una única rama Q a 2924.7 cm^{-1} y a 2856.7 cm^{-1} , mientras que en el líquido aparece una banda débil como envolvente de las dos anteriores sobre 2913.0 cm^{-1} . Este desdoblamiento de bandas se ha explicado en términos de resonancia Fermi entre la $\nu_s(\text{CH}_3)$ y, en nuestro caso, el sobretono de la deformación $\delta_{as}(\text{CH}_3)$, ó $\delta'_s(\text{CH}_3)$.

Estas asignaciones realizadas para las vibraciones de tensión en el grupo metilo, están dentro del rango descrito en la bibliografía (80) para este tipo de compuestos, aunque no coinciden con los expuestos por Perchard y Novak que mantienen una asignación a la misma frecuencia para ν_s y ν_{as} .

Vibraciones de deformación.- El comportamiento de las bandas que aparecen en la zona comprendida entre 1350 cm^{-1} y 1475 cm^{-1} permite estudiar conjuntamente las vibraciones de deformación del radical metilo. Haciendo las mismas consideraciones que para las vibraciones tensión, un radical $-\text{CH}_3$ unido a otro grupo de simetría Cs , como es el resto de la molécula, dará origen a tres vibraciones de deformación, una simétrica sobre $1375\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ y dos vibraciones no en fase correspondiente a la asimétrica doblemente degenerada del grupo $-\text{CH}_3$ aislado entre $1475\text{--}1410\text{ cm}^{-1}$ (69). Sobre esta base, se observa en el espectro infrarrojo del 1-Metilimidazol en fase de vapor una banda de estructura tipo B a 1460 cm^{-1} con una rama R a 1463.8 cm^{-1} y otra P a 1456.1 cm^{-1} que se asigna a ambas vibraciones $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, A'' y $\delta'_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, A' , correspondientes a las vibraciones fuera de fase del grupo $-\text{CH}_3$. En el espectro del líquido puro, se presenta como una banda ancha entre $1473\text{--}1457\text{ cm}^{-1}$, que representa la envolvente de ambos fundamentales no resueltos.

La correspondiente deformación en fase, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ con especie de simetría A' , se ha asignado a la banda que con estructura de tipo A se presenta en el espectro del vapor con una rama R a 1426.2 cm^{-1} , la rama Q a 1419.0 cm^{-1} y la rama P a 1408.7 cm^{-1} . En el espectro del líquido puro, la asignación se realiza a una banda intensa medida a 1471.8 cm^{-1} , confirmándose así el hecho generalmente observado del no desplazamiento de las bandas debidas a las deformaciones de los enlaces C-H al pasar de estado líquido a la fase vapor.

Como se ha indicado anteriormente, la frecuencia de la banda correspondiente a esta vibración,-

hizo difícil la asignación correspondiente al W_3 del anillo dado el notable desplazamiento observado con respecto a la molécula de imidazol, no obstante, las asignaciones realizadas para las vibraciones de deformación coinciden en buena medida con las descritas por Perchard y Novak.

Vibraciones de rocking.- El grupo metilo del 1-Metilimidazol, deberá presentar dos tipos de vibraciones $r(CH_3)$, una de especie de simetría A' , $r_s(CH_3)$ y otra de especie de simetría A'' , $r_{as}(CH_3)$, vibraciones que deforman el ángulo de enlace N-CH y que al igual que ocurre en la deformación simétrica, $\delta_s(CH_3)$, la frecuencia de aparición variará en función de la electronegatividad del átomo al que está unido el sustituyente.

En nuestro caso, el $r_{as}(CH_3)$, A'' , lo hemos asignado en el espectro del líquido a una banda intensa de frecuencia igual a 1060.9 cm^{-1} , que en el espectro del vapor se presenta como una rama Q a 1061.7 cm^{-1} . Para la correspondiente vibración simétrica, $r_s(CH_3)$ proponemos como asignación una banda de intensidad media en el líquido a 1030.1 cm^{-1} , confirmándose esta asignación por la presencia en dicha zona en el espectro del vapor de una banda tipo A, característica de la especie de simetría A' , que se mide a 1028.9 cm^{-1} y con un $\Delta\nu_{PR}$ igual a 17.9 cm^{-1} . Debe tenerse en cuenta, que dado el enlace N-CH₃, es posible una interacción entre el $r_s(CH_3)$ y la $\nu(N-C)$, ambas con la misma especie de simetría A' .

Vibración de torsión.- La vibración fundamental $t(CH_3)$, de especie de simetría A'' , va implicar el

giro del grupo metilo sobre el enlace de unión al anillo, cabe esperarla a muy baja frecuencia y no ha podido ser observada y, por lo tanto, asignada, en los registros realizados en el presente trabajo.

d) Vibraciones del enlace N-C.

La vibración de tensión del enlace N-C, $\nu(\text{N-C})$, de especie de simetría A' , presenta un rango variable de aparición en la zona de $1250\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$. En nuestro caso, ya ha sido comentada en la discusión correspondiente al modo del anillo W_5 . Las otras dos vibraciones, que corresponden a las de deformación en el plano y fuera del plano, $\delta(\text{N-C})$ y $\gamma(\text{N-C})$ con especies de simetría A' y A'' respectivamente, cabe esperarla en la región de baja frecuencia del espectro. Así, para el fundamental $\delta(\text{N-C})$, A' , proponemos como asignación la banda de intensidad media que en el espectro del líquido puro se mide a 353.9 cm^{-1} , valor que está en buena correlación con el asignado a esta misma vibración en 2-Mercapto-1-metilimidazol, aunque aquí se presente a una frecuencia ligeramente más alta, debido probablemente a la presencia en la zona de baja frecuencia de bandas propias de otros modos normales y que se discutirán en el apartado correspondiente. La vibración de deformación fuera del plano, $\gamma(\text{N-C})$, A'' , suele encontrarse en el rango de los 200 cm^{-1} y en los registros realizados para el 1-Metilimidazol no ha sido posible observarlo.

En la Tabla XIII se resumen las frecuencias de vibración y asignaciones del 1-Metilimidazol, tanto para el espectro del líquido puro como para el del vapor.

e) Sobretonos, bandas combinación y bandas diferencia.

Junto con las asignaciones de las vibraciones fundamentales, el análisis de los espectros se completa con la asignación de un número de sobretonos, bandas combinación y bandas diferencia que pasamos a describir a continuación.

En el espectro del vapor, junto a la banda- con estructura tipo C, asignada al fundamental ν_1 , se observa una rama Q medida a 658.3 cm^{-1} que ha sido identificada como la banda caliente de dicho fundamental $2\nu_1 - \nu_1$, con especie de simetría A'' ; en el espectro del líquido no es posible observarla, aunque la estructura de la banda parece indicar la presencia de la correspondiente banda caliente pero sin llegar a resolverse. Similares razonamientos pueden aplicarse para la rama Q medida a 766.9 cm^{-1} junto a la banda correspondiente en el espectro del vapor al fundamental ν_7 , y que ha sido asignada a $2\nu_7 - \nu_7$, con especie de simetría A' .

A 1353.5 cm^{-1} , junto a la banda de intensidad media asignada al modo de deformación simétrica del CH_3 , en el espectro del líquido, aparece un hombro que ha sido identificado como la combinación $\nu_3(\text{CH}) + \nu_2$, con especie de simetría resultante A' y con una corrección de anarmonicidad de 12.1 cm^{-1} . En el registro del vapor, sobre 1536 cm^{-1} se muestra una rama Q, que no aparece en el espectro del líquido y que hemos asignado al sobretono del fundamental del anillo ν_7 . Hay que hacer constar, que tanto la banda caliente como el sobretono correspondientes a ν_7 se han observado en el registro del vapor, al igual que ocurre con la vibración fundamental.

La banda de intensidad media registrada en

el espectro del líquido puro a 1674.4 cm^{-1} se ha asignado a la combinación $r_{as}(\text{CH}_3) + r_2$, de especie resultante A' y con un valor de $\nu_{\text{exp.}} - \nu_{\text{cal.}}$ igual a 4.9 cm^{-1} lo que puede confirmar la asignación realizada. Asimismo, la banda muy débil que en el mismo registro se mide a 1895.3 cm^{-1} la hemos asignado a la combinación $\delta_3(\text{CH}) + W_7$, A' . Ninguna de las dos bandas anteriormente asignadas se observa en el espectro del vapor.

En la región de $1900-2500 \text{ cm}^{-1}$, aparecen en el registro del líquido una serie de bandas, todas ellas débiles que se han asignado a diferentes sobretonos y combinaciones. Así, la de 1943.2 cm^{-1} , se ha identificado como la combinación $r_s(\text{CH}_3) + W_6$, A' , mientras que para la de 2149.3 cm^{-1} proponemos el sobretono de una deformación del enlace C-H del anillo, $2x \delta_3(\text{CH})$, A' . Los valores para la diferencia entre las frecuencias calculadas y las teóricas, permiten confirmar las asignaciones realizadas.

La banda débil 2214.7 cm^{-1} se asigna al sobretono de la correspondiente a $\delta_2(\text{CH})$; para las que se miden a 2257.8 cm^{-1} y 2304.5 cm^{-1} proponemos combinaciones en las que participa el fundamental W_5 del anillo, $r_s(\text{CH}_3) + W_5$, de especie A' para la primera, y $\delta_3(\text{CH}) + W_5$, A' , para la segunda. Para dicho modo normal de respiración del anillo, también hemos identificado el sobretono en una banda muy débil que se mide en el espectro del líquido a 2448.3 cm^{-1} , mientras que la que aparece a una frecuencia menor, de 2361.8 cm^{-1} se asigna a la combinación de dos modos de deformación de los enlaces C-H imidazólicos, $\delta_1(\text{CH}) + \delta_2(\text{CH})$, con especie de simetría resultante A' .

En el espectro del vapor aparece una rama Q, medida a 2475.1 cm^{-1} , que no se observa en el registro del líquido y que nosotros hemos asignado a la combinación $W_3 + \delta_2(\text{CH})$ con especie de simetría resultante A'.

A 2561.2 cm^{-1} se mide en el registro del líquido puro una banda muy débil, no observada en el espectro del vapor y que se ha asignado al sobretono $2x \delta_1(\text{CH})$, A'; asimismo, en el espectro del vapor se observa una rama Q a 2625.0 cm^{-1} identificada como $2xW_4$, A', mientras que la banda muy débil en el líquido puro a 2705.1 cm^{-1} se asigna al sobretono del fundamental del anillo W_3 ; en el espectro del vapor dicha banda se presenta como una rama Q a 2724.8 cm^{-1} .

Junto con el fundamental $\nu_s(\text{CH}_3)$, y tal y como indicábamos en la discusión correspondiente, identificamos el sobretono de las vibraciones de deformación fuera de fase del grupo metilo, $2 \delta_{as}(\text{CH}_3)$ ó $2 \delta'_s(\text{CH}_3)$ habiéndose explicado en dicho contexto el efecto de resonancia Fermi entre ambas.

Por último, y próxima a la banda correspondiente a la $\nu_{as}(\text{CH}_3)$, se muestra en el espectro del líquido una banda débil con una frecuencia de 3013.9 cm^{-1} y que en el presente trabajo se asigna a la combinación entre dos fundamentales del anillo, $W_1 + W_2$, con especie de simetría A'.

Todas las asignaciones realizadas para sobretonos, bandas combinación y diferencia, que para este compuesto se efectúan por primera vez, se encuentran resumidas en la Tabla XII.

Asignación	$\nu_{\text{exp.}}$	$\nu_{\text{calc.}}$	$\nu_{\text{exp.}} - \nu_{\text{calc.}}$
$2 \times \Gamma_1 - \Gamma_1^*$	658.3	658.7	- 0.4
$2 \times W_7 - W_7^*$	766.9	766.0	+ 0.9
$\gamma_3(\text{CH}) + \Gamma_2$	1353.5	1365.6	- 12.1
$2 \times W_7^*$	1536.7	1541.4	- 4.7
$r_{\text{as}}(\text{CH}_3) + \Gamma_2$	1674.4	1679.3	- 4.9
$\delta_3(\text{CH}) + W_7$	1895.3	2901.8	- 6.5
$r_s(\text{CH}_3) + W_6$	1943.2	1945.6	- 2.4
$2 \times \delta_3(\text{CH})$	2149.3	2158.6	- 9.3
$2 \times \delta_2(\text{CH})$	2214.7	2217.8	- 3.1
$r_s(\text{CH}_3) + W_5$	2257.8	2262.0	- 4.2
$\delta_3(\text{CH}) + W_5$	2304.5	2311.2	- 6.7
$\delta_1(\text{CH}) + \delta_3(\text{CH})$	2361.8	2365.0	- 3.2
$2 \times W_5$	2448.3	2463.8	- 15.5
$W_3 + \delta_2(\text{CH})^*$	2475.1	2475.8	- 0.7
$2 \times \delta_1(\text{CH})$	2561.2	2571.4	- 10.2
$2 \times W_4^*$	2625.0	2636.8	- 11.8
$2 \times W_3$	2705.1	2714.0	- 8.9
$2 \times \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2913.0	2924.4	- 11.4
$W_1 + W_2$	3013.9	3024.4	- 10.5

* Sobretonos y/o bandas combinación que se muestran en el espectro del vapor.

Tabla XII.- Resumen de las vibraciones y asignaciones de los sobretonos, bandas combinación y/o diferencia del 1-Metilimidazol.

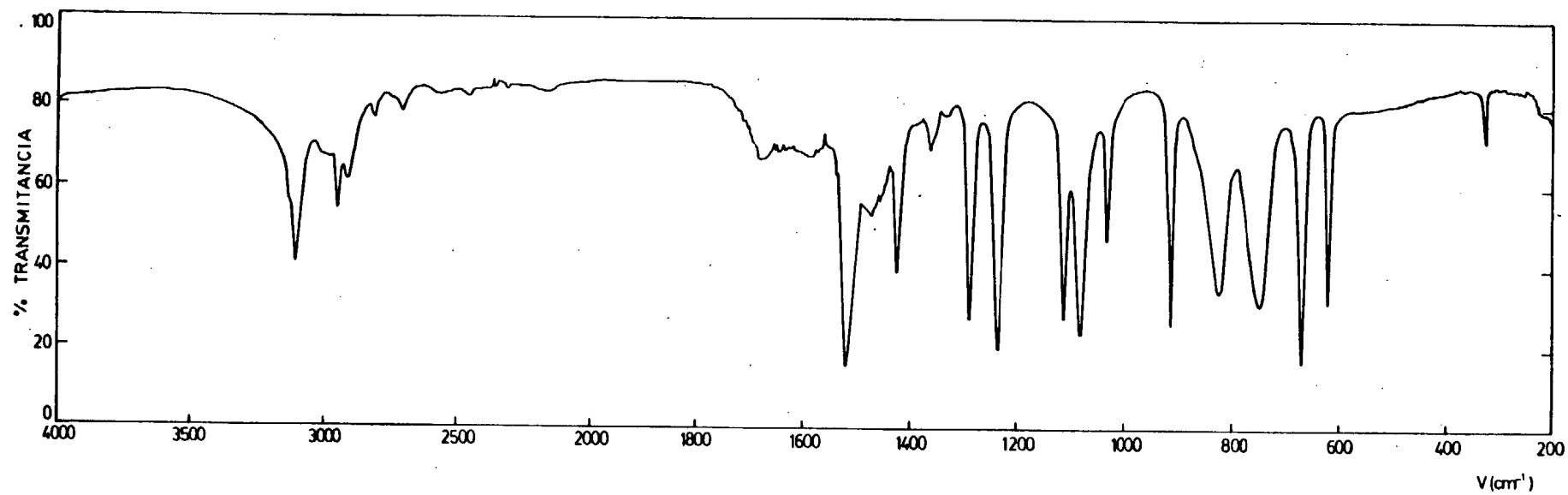


Fig. 23.- Espectro infrarrojo del 1-metilimidazol en estado líquido.

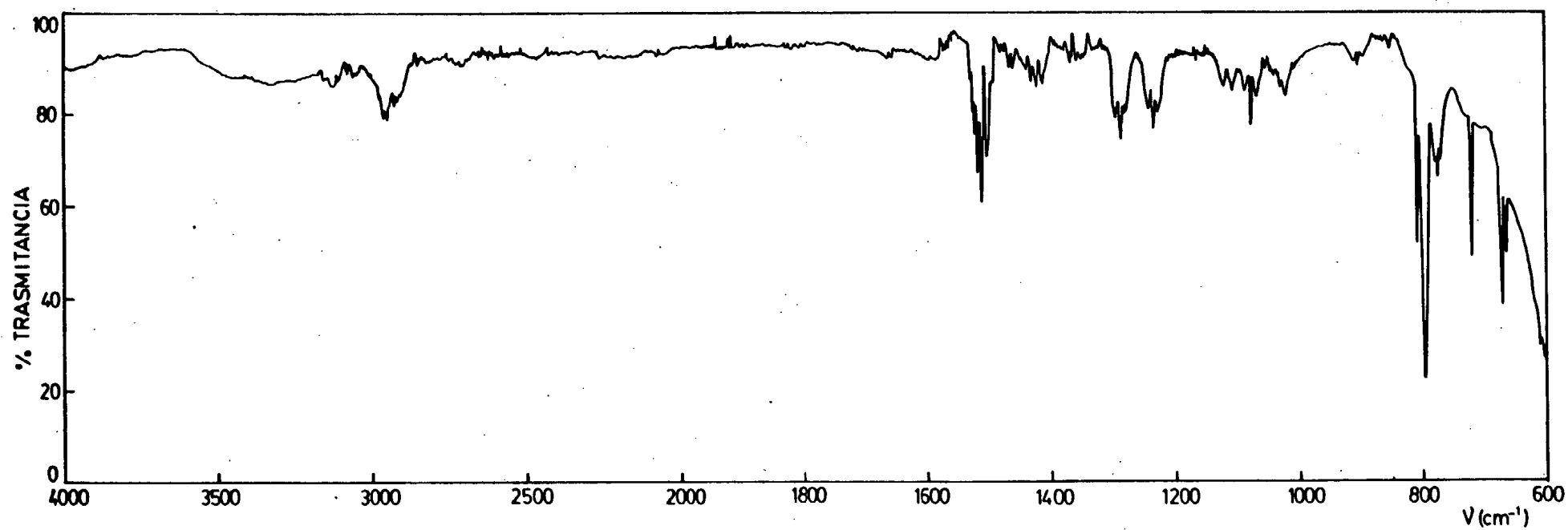


Fig. 24.- Espectro infrarrojo del 1-metilimidazol en fase vapor.

TABLA XII.- RESUMEN DE LAS FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN Y
ASIGNACIONES DEL 1-METILIMIDAZOL (ν en cm^{-1}).

INFRARROJO				
Vapor		Líquido		Asignación
ν	$\Delta\nu$ PR	I	ν	
		m	353.9	$\delta(\text{N-C}); \text{A}'$
612.9 Q		s	618.4	$r_2; \text{A}''$
658.3 Q				$2x r_1 - r_1; \text{A}''$
642.5 P				
667.3 Q	29.0	vs	665.7	$r_1; \text{A}''$
671.5 R				
708.2 P				
718.2 Q	22.9	sb	747.2	$\gamma_3(\text{CH}); \text{A}''$
731.1 R				
766.9 Q				$2x W_7 - W_7; \text{A}'$
757.4 P				
770.7 Q	17.8	sb	822.5	$W_7; \text{A}'$
775.2 R				
794.3 Q		sb	822.5	$\gamma_2(\text{CH}); \text{A}''$
807.2 R				
855.8 Q		w	907.9	$\gamma_1(\text{CH}); \text{A}''$
892.6 P				
905.0 Q	17.9	sh	915.5	$W_6; \text{A}'$
910.5 R				
1017.4 P				
1028.9 Q	17.9	m	1030.1	$r_s(\text{CH}_3); \text{A}'$
1035.3 R				
1061.7 Q		s	1060.9	$r_{as}(\text{CH}_3); \text{A}''$
1067.2 P				
1076.6 Q	17.4	s	1079.3	$\delta_3(\text{CH}); \text{A}'$
1084.6 R				

TABLA XIII .- (Continuación)

INFRARROJO				
Vapor		Líquido		Asignación
ν	$\Delta\nu_{PR}$	I	ν	
1109.4 P	11.1	s	1108.9	$\delta_2(\text{CH}); \text{A}'$
1120.5 R				
1222.8 P	17.1	vs	1231.9	$\text{W}_5; \text{A}'$ y $\nu(\text{N-C}); \text{A}'$
1230.8 Q				
1239.9 R				
1267.4 P	17.1	s	1285.7	$\delta_1(\text{CH}); \text{A}'$
1274.6 Q				
1284.9 R				
1315.6 P	10.6	w	1330.4	$\text{W}_4; \text{A}'$
1326.2 R				
	10.8	sh	1353.5	$\gamma_3(\text{CH}) + \Gamma_2; \text{A}'$
1357.1 P		m	1362.0	$\text{W}_3; \text{A}'$
1367.9 R				
1408.7 P	17.5	s	1421.8	$\delta_s(\text{CH}_3); \text{A}'$
1419.0 Q				
1426.2 R				
1456.1 P	7.7	mb	1457.0	$\delta'_s(\text{CH}_3); \text{A}'$ y $\delta_{as}(\text{CH}_3); \text{A}''$
1463.8 R			1473.0	
		vs	1507.1	$\text{W}_2; \text{A}'$
1498.7 P	18.2	vs	1517.3	$\text{W}_1; \text{A}'$
1511.3 Q				
1516.9 R				
1536.7				$2x\text{W}_7; \text{A}'$
		m	1674.4	$\tau_{as}(\text{CH}_3) + \Gamma_2; \text{A}'$
		vw	1895.3	$\delta_3(\text{CH}) + \text{W}_7; \text{A}'$

TABLA XIII.- (Continuación)

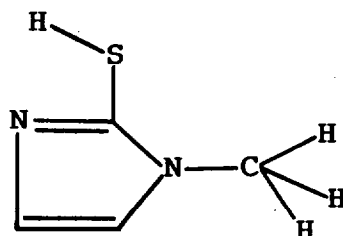
INFRARROJO				
Vapor		Líquido		Asignación
ν	$\Delta\nu_{PR}$	I	ν	
		vw	1943.2	$r_s(\text{CH}_3)+W_6; A'$
		vw	2149.3	$2x\delta_3(\text{CH}); A'$
		vw	2214.7	$2x\delta_2(\text{CH}); A'$
		vw	2257.8	$r_s(\text{CH}_3)+W_5; A'$
		vw	2304.5	$\delta_3(\text{CH})+W_5; A'$
		w	2361.8	$\delta_1(\text{CH})+\delta_3(\text{CH}); A'$
		vw	2448.3	$2xW_5; A'$
2475.1				$W_3 + \delta_2(\text{CH}); A'$
		vw	2561.2	$2x\delta_1(\text{CH}); A'$
2625.0				$2xW_4; A'$
2724.8		w	2705.1	$2xW_3; A'$
2856.7				$\nu_s(\text{CH}_3); A' \text{ y}$
2924.7		w	2913.0	$2x\delta_{as}(\text{CH}_3); A'$
2959.8 P	9.8	m	2949.2	$\nu'_s(\text{CH}_3); A'$
2969.6 R				
3004.2		wb	2984.1	$\delta_{as}(\text{CH}_3); A''$
		w	3013.9	$W_1+W_2; A'$
3110.0 P				
3117.2 Q	22.8	s	3105.5	$\nu_2(\text{CH}) \text{ y } \nu_3(\text{CH}); A'$
3124.1 Q				
3132.8 R				
3154.3 Q		s	3130.4	$\nu_1(\text{CH}); A'$

III.E.- 2 - M E R C A P T O - 1 - M E T I L -
I M I D A Z O L.

E.1.- Simetría de las vibraciones normales del 2-Mercapto-1-metilimidazol.

La molécula del 2-Mercapto-1-metilimidazol presenta como sustituyente un grupo metilo en posición 1 y un grupo mercapto en posición 2. La discusión correspondiente a dichos grupos considerados de forma aislada ya se realizó cuando se procedió al estudio del 1-Metilimidazol y del 2-Mercaptoimidazol respectivamente, por lo que en el presente apartado abordamos directamente la clasificación y descripción de las vibraciones fundamentales del conjunto, es decir, de la molécula completa.

El 2-Mercapto-1-metilimidazol, cuya estructura se presenta en la figura adjunta, pertenece al grupo puntual de simetría Cs.



Dado que en este caso $m = 1$ y $m_o = 11$, la distribución de los $3N - 6 = 33$ modos normales de vibración será la siguiente:

$$A' : 3m + 2m_o - 3 = 22$$

$$A'' : 3m + m_o - 3 = 11$$

Por lo tanto, tendremos 22 A' + 11 A'' todas ellas activas tanto en el infrarrojo como en el Raman.

La descripción de los modos normales de vibración se realiza, al igual que en todos los derivados estudiados, atendiendo a su descripción en:

Vibraciones del anillo

Vibraciones de los sustituyentes,

que a continuación pasamos a comentar, teniendo en cuenta la exposición realizada para dichos sustituyentes en el caso del 1-Metilimidazol y 2-Mercaptoimidazol.

Vibraciones del anillo.

A pesar de la presencia de los grupos $-CH_3$ y $-SH$ unidos al anillo, y siguiendo los criterios realizados en otros compuestos, suponemos que la variación en las vibraciones del anillo imidazólicos van a ser lo suficientemente pequeñas como para permitirnos seguir trabajando dentro del concepto de vibraciones características. Estas consideraciones, se verán confirmadas como observaremos más adelante para todos los fundamentales de anillo, quizás con la excepción del correspondiente a W_5 , cuyo comportamiento, al igual que ocurría en el 1-Metilimidazol se interpretará en términos de acoplamiento con la $\nu(N-C)$.

Por lo tanto, las vibraciones del anillo para el 2-Mercapto-1-metilimidazol quedan de la forma:

Vibraciones en el plano

$W_1, W_2, W_3, W_4, W_5, W_6, W_7$.

Vibraciones fuera del plano

$\Gamma_1 \quad \Gamma_2$

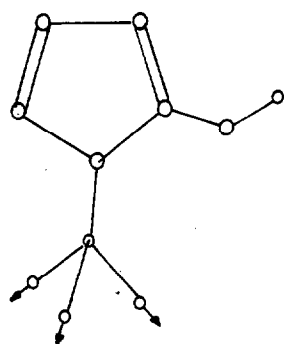
Vibraciones de los sustituyentes.

De los dos sustituyentes unidos al anillo, solamente uno, el -SH, afecta a los enlaces C-H imidazólicos por lo que pertenecientes a dichos enlaces, sólo se presentarán vibraciones fundamentales correspondientes a los C-H en posiciones 4 y 5 y que serán: dos de tensión $\nu(\text{CH})$, dos de deformación en el plano $\delta(\text{CH})$ y dos de deformación fuera del plano $\gamma(\text{CH})$.

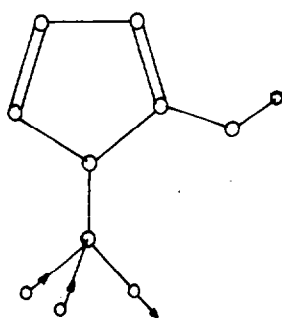
El grupo metilo en posición 1, eliminará las correspondientes al enlace N-H, apareciendo como consecuencia las propias del enlace N-CH₃ como son la $\nu(\text{N-C})$, $\delta(\text{N-C})$ y $\gamma(\text{N-C})$, además de la torsión del grupo N-CH₃ una vez que se produce la unión.

El resto de las vibraciones fundamentales corresponderán a la de los grupos sustituyentes y han sido descritas en otros apartados de la presente Memoria. La Fig. 25 presenta la descripción de las vibraciones de los sustituyentes en el 2-Mercapto-1-metilimidazol.

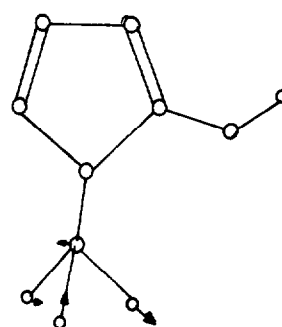
De acuerdo con la Tabla de caracteres del grupo puntual Cs, la clasificación por especies de simetría de cada uno de los 33 modos normales de vibración se establece de la forma recogida en la Tabla XIII.



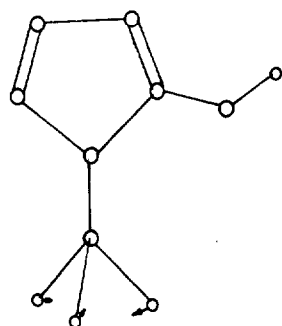
$\nu_s(\text{CH}_3), A'$



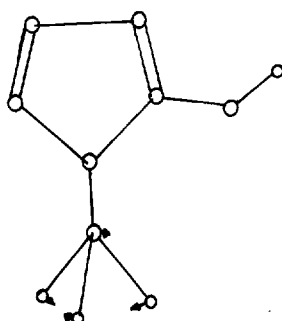
$\nu_{as}(\text{CH}_3), A''$



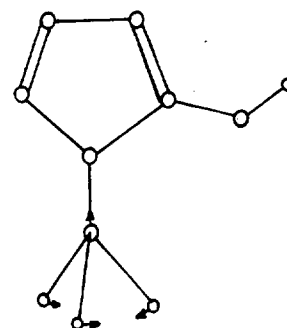
$\nu'_s(\text{CH}_3), A'$



$\delta_s(\text{CH}_3), A'$

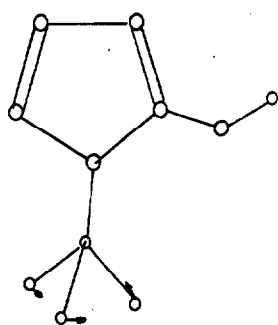


$\delta_{as}(\text{CH}_3), A''$

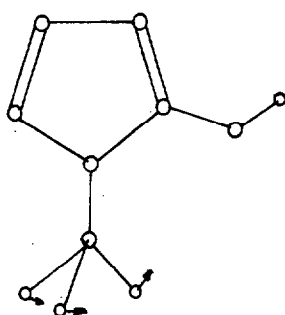


$\delta'_s(\text{CH}_3), A'$

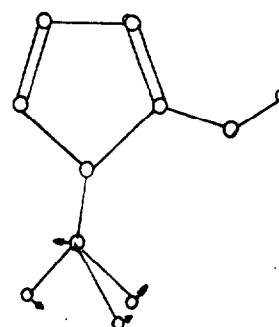
Fig. 25.- Vibraciones características de los grupos
sustituyentes $-\text{CH}_3$ y $-\text{SH}$.



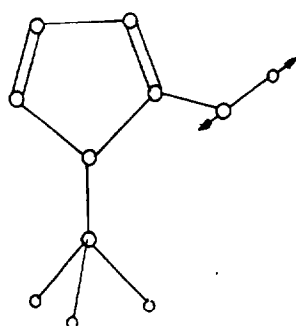
$t(\text{CH}_3), A''$



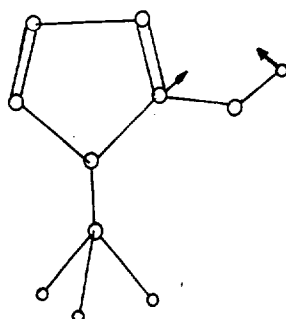
$r_{||}(\text{CH}_3), A'$



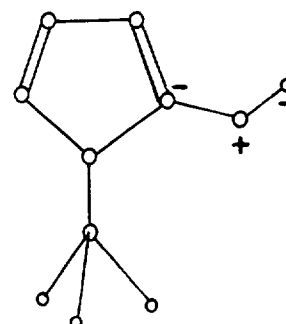
$r_{\perp}(\text{CH}_3), A''$



$v(\text{SH}), A'$



$\delta(\text{CSH}), A'$



$\gamma(\text{CSH}), A'$

Fig. 25.- Continuación.

TABLA XIII.- Clasificación por especies de simetría de los modos normales de vibración del 2-Mercapto-1-metilimidazol

<u>Anillo</u>	<u>A'</u>	<u>A''</u>
	W_1	r_1
	W_2	r_2
	W_3	
	W_4	
	W_5	
	W_6	
	W_7	
<u>Sustituyentes</u>	<u>A'</u>	<u>A''</u>
	$\nu(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH})$
	$\nu(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH})$
	$\delta(\text{CH})$	$\gamma(\text{C-S})$
	$\delta(\text{CH})$	$\gamma(\text{C-SH})$
	$\nu(\text{C-S})$	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
	$\delta(\text{C-S})$	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
	$\nu(\text{SH})$	$r_{as}(\text{CH}_3)$
	$\delta(\text{C-SH})$	$t(\text{N-CH}_3)$
	$\nu_s(\text{CH}_3)$	$\gamma(\text{N-C})$
	$\nu'_s(\text{CH}_3)$	
	$\delta_s(\text{CH}_3)$	
	$\delta'_s(\text{CH}_3)$	
	$r_s(\text{CH}_3)$	
	$\nu(\text{N-C})$	
	$\delta(\text{N-C})$	

E.2.- Interpretación de los espectros infrarrojos y Raman del 2-Mercapto-1-metilimidazol.

Para la interpretación de los espectros del 2-Mercapto-1-metilimidazol y el establecimiento de las asignaciones correspondientes, han resultado de gran utilidad los diagramas de correlación a través de los cuales, y en los análisis realizados en los otros derivados ha sido posible identificar y/o asegurar las asignaciones a las bandas propias de los diferentes modos normales de vibración de la molécula objeto de estudio.

Es por éello, por lo que a lo largo de la discusión de los fundamentales de los distintos grupos haremos referencia a los correspondientes en los derivados con grupos sustituyentes comunes. La información se completa en el registro del espectro Raman, que ha permitido en la zona de baja frecuencia, identificar algunas vibraciones fundamentales que aparecen en dicha región. Los registros del espectro IR y Raman se presentan en las Fig.26 y 27, y sus asignaciones en la Tabla XIV.

a) Vibraciones de los enlaces C-H.

Vibración de tensión.- En la zona donde cabe esperar la aparición de bandas debidas a las tensiones de los enlaces C-H imidazólicos, el espectro presenta la misma estructura que en el resto de los derivados estudiados, es decir: una amplia envolvente con bandas intensas y una serie de bandas adjuntas en el tramo ascendente del registro, abarcando desde los 3200 cm^{-1} hasta

los 2300 cm^{-1} .

En ese sistema, en el espectro infrarrojo del sólido en pastilla de CsI, hemos identificado la $\nu_1(\text{CH})$ y $\nu_2(\text{CH})$, ambos de especie de simetría A' , con las dos bandas intensas medidas a 3153.8 cm^{-1} y a 3125.7 cm^{-1} respectivamente. De estos dos valores, se observa un ligero desplazamiento hacia más alta frecuencia en la asignación de $\nu_1(\text{CH})$ lo que puede explicarse como consecuencia de la proximidad de las vibraciones de tensión del grupo metilo y de una banda intensa que se ha asignado como sobretono de un modo de anillo. No obstante, la correlación es buena con las medidas obtenidas en los demás derivados.

En el espectro Raman del sólido, las bandas correspondientes aparecen con intensidad media y con unos valores de frecuencias de 3160.7 cm^{-1} y 3128.0 cm^{-1} respectivamente.

Vibraciones de deformación en el plano.-

La estructura de las bandas correspondientes a las vibraciones de deformación en el plano de los enlaces C-H también se ha mantenido de forma constante en todos los registros, presentándose además como bandas muy intensas. Por correlación con los valores asignados en otros derivados, asignamos la $\delta_1(\text{CH})$ y $\delta_2(\text{CH})$, ambas de simetría A' , a una banda muy intensa en el espectro IR del sólido a 1275.7 cm^{-1} la primera y otra intensa en el mismo registro, a 1153.4 cm^{-1} , la segunda.

El espectro Raman también muestra las bandas

correspondientes a estos dos fundamentales, una intensa a 1277.7 cm^{-1} y otra débil, a 1149.2 cm^{-1} .

La proximidad de los modos correspondientes al rocking o balanceo del grupo metilo sustituyente, puede justificar, al igual que en el caso del 1-Metilimidazol, los valores más elevados en la frecuencia de asignación de estos fundamentales.

Vibraciones de deformación fuera del plano.-

Las dos bandas que se han identificado como propias de los dos modos de deformación fuera del plano son las correspondientes a las de más baja frecuencia (γ_2 y γ_3 en el caso del imidazol y 1-metilimidazol), apareciendo la estructura típica de una banda ancha e intensa junto a otra más aguda y también intensa.

Las medidas de frecuencias para estos fundamentales γ_1 (CH) y γ_2 (CH) han sido respectivamente de 770.7 cm^{-1} y 745.1 cm^{-1} en el espectro infrarrojo, mientras que en el Raman se presentan como bandas débiles a 772.5 cm^{-1} la γ_1 (CH), A'' y a 736.8 cm^{-1} , la γ_2 (CH), A'', valores que concuerdan en buena medida con los asignados en los otros compuestos.

b) Vibraciones del anillo.

Como ya se ha indicado anteriormente, es de esperar ligeras variaciones en los valores de frecuencia asignados a los fundamentales del anillo, debido a la presencia de dos grupos sustituyentes. No obstante, las asignaciones realizadas a las vibraciones correspon-

dientes a dichos grupos junto con el estudio de los diagramas de correlación, han permitido identificar las nuevas vibraciones del anillo según exponemos a continuación.

Vibraciones en el plano.- La vibración de anillo que aparece a más alta frecuencia, W_1 , ha sido asignada a una banda muy intensa medida a 1570.5 cm^{-1} en el espectro infrarrojo, mientras que en el espectro Raman también se presenta intensa y con un valor de frecuencia de 1571.9 cm^{-1} . Estos valores se correlacionan en mejor medida con el registrado para el 2-Mercaptoimidazol.

La vibración W_2 , A' , se ha identificado en una banda ancha e intensa y que no presenta su estructura resuelta tanto en el infrarrojo como en el Raman. En dicha banda, suponemos presentes los modos de deformación en el plano δ'_s y δ_{as} del grupo metilo sustituyente por lo que para el valor de medida del pico máximo, 1461.7 cm^{-1} presentamos la asignación de los tres fundamentales. En el espectro Raman, la banda correspondiente, muy intensa, se mide a 1464.1 cm^{-1} .

Para la W_3 , se asigna en el espectro infrarrojo una banda intensa que mantiene la misma forma que en otros derivados, aunque en este caso se presenta con mayor intensidad. El valor de la frecuencia de asignación en este registro es de 1400.1 cm^{-1} mientras que en el espectro Raman, aparece como una banda de intensidad media a 1406.7 cm^{-1} . Tal y como ocurría en el caso del 1-Metilimidazol, debido a la proximidad del sistema de bandas correspondientes a las deformaciones en el

plano del grupo metilo, este fundamental de anillo, se encuentra desplazado hacia frecuencias más bajas.

La banda intensa que se mide a 1335.9 cm^{-1} en el infrarrojo y a 1338.4 cm^{-1} en el espectro Raman, se ha asignado a la vibración W_4 , en muy buena correlación con las asignaciones en otros derivados, mientras que para el modo de respiración del anillo, que corresponde al fundamental W_5 , se propone, juntamente con la $\nu(\text{N-C})$, la banda intensa medida a 1247.1 cm^{-1} en el IR y 1250.6 cm^{-1} en el Raman.

Respecto a este modo de respiración, cabe hacer los mismos comentarios realizados en el caso del 1-Metilimidazol. En efecto, el valor de la frecuencia de asignación está sobre los 100 cm^{-1} más alto que en el anillo base, explicándose en términos de participación en forma acoplada de la correspondiente $\nu(\text{N-C})$, no detectándose la banda que se presentaría a baja frecuencia. Debido a estas consideraciones, es por lo que asignamos la banda comentada como $\nu(\text{N-C}) + W_5$.

Las dos vibraciones en el plano del anillo que quedan por asignar son las que aparecen a más baja frecuencia y se han identificado en dos bandas, débiles en el espectro infrarrojo cuyos valores de frecuencia están en muy buena correlación con los correspondientes a los otros derivados. Así, la que se mide a 917.3 cm^{-1} se asigna al fundamental W_6 , y la de 854.3 cm^{-1} a la vibración W_7 .

En el espectro Raman, la banda débil correspondiente al W_6 se corresponde con una muy intensa, hecho

frecuente y que también se encontrará en el caso del $\nu(\text{C-S})$, medido a 914.9 cm^{-1} , mientras que la correspondiente a W_7 , se observa a 849.7 cm^{-1} como una banda débil.

Vibraciones fuera del plano.- Las dos vibraciones fuera del plano del anillo r_1 y r_2 , se observan en el rango espectral de $700\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ y en todos los registros realizados presentan la misma estructura. Concretamente, en el caso del 2-Mercapto-1-metilimidazol han sido identificadas en el espectro infrarrojo como una banda intensa a 678.1 cm^{-1} , la r_1 , y como una banda débil a 602.1 cm^{-1} , la r_2 , ambas de especie A'' .

Dichas vibraciones, se presentan en el espectro Raman del sólido como bandas de intensidad media a 681.0 cm^{-1} y 601.3 cm^{-1} respectivamente.

c) Vibraciones del grupo metilo.

Dentro de este apartado, analizaremos las asignaciones realizadas a las vibraciones de tensión, deformación en el plano y deformación fuera del plano del grupo CH_3 , junto con la torsión del enlace N-CH_3 .

Para las vibraciones de tensión del grupo metilo, mantendremos el mismo criterio en cuanto a orden de aparición que seguimos en el estudio del 1-Metilimidazol y se han identificado en el sistema de bandas intensas en la región de 3000 cm^{-1} . Así, un máximo en una banda intensa y ancha, no resuelta en su totalidad y medida a 3007.9 cm^{-1} en el espectro IR, se ha asignado a ambas $\nu_s(\text{CH}_3)$, A' y $\nu_{as}(\text{CH}_3)$, A'' mientras que el

pico que se mide a 2935.7 cm^{-1} se ha identificado como la correspondiente vibración de tensión totalmente simétrica $\nu_s(\text{CH}_3)$, A' . En el espectro Raman este sistema de bandas aparece como una envolvente ancha y débil en intensidad, lo que hace difícil la medida aunque para el máximo se propone un valor sobre 3012 cm^{-1} correspondiente a $\nu'_s(\text{CH}_3)$ y $\nu_{as}(\text{CH}_3)$. La correspondiente a la tensión simétrica, se resuelve como una banda de intensidad media, medida a 2945.0 cm^{-1} .

Ya comentamos, en la discusión correspondiente al fundamental del anillo W_2 , la asignación efectuada para los modos de deformación asimétricos y degenerados del grupo metilo, en la banda no totalmente resuelta medida a 1461.7 cm^{-1} en el infrarrojo y a 1464.1 cm^{-1} en el Raman, mientras que para la deformación totalmente simétrica $\delta_s(\text{CH}_3)$, A' asignamos un pico en la misma banda anterior, medido a 1444.7 cm^{-1} en el espectro infrarrojo y a 1449.1 cm^{-1} , mejor resuelto, en el espectro Raman.

Los dos modos de rocking o balanceo del grupo metilo, se presentarán en la zona del espectro próxima a $1100\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$. En dicha región, observamos en el infrarrojo del sólido dos bandas, la primera intensa y la segunda de intensidad media, medidas a 1095.2 cm^{-1} y 1016.9 cm^{-1} respectivamente y que nosotros asignamos, en correlación con los valores asignados en el 1-Metilimidazol, a los fundamentales $r_{as}(\text{CH}_3)$, A'' y $r_s(\text{CH}_3)$ A' , manteniendo para la vibración no simétrica, el valor más alto de frecuencia.

Estas asignaciones, se ven confirmadas por

la aparición en el espectro Raman de dos bandas de intensidad media a frecuencias muy próximas a las asignadas en el infrarrojo, concretamente a 1092.6 cm^{-1} y 1015.4 cm^{-1} respectivamente.

La banda correspondiente a la torsión del enlace N-CH_3 , $t(\text{N-CH}_3)$, A'' , es de esperar que aparezca a más baja frecuencia del límite de los registros realizados por nosotros y, aunque en el espectro Raman identificamos fundamentales sobre los 200 cm^{-1} , no ha sido posible detectar ninguna banda asignable a esta vibración, por lo que el fundamental $t(\text{N-CH}_3)$ no ha sido observado por nosotros.

d) Vibraciones del enlace N-C.

La vibración de tensión del enlace N-C, de especie de simetría A' , ya° ha sido discutida junto al fundamental de respiración del anillo W_5 , habiéndose asignado en el infrarrojo a 1247.1 cm^{-1} y en el Raman 1250.6 cm^{-1} . Para estas dos vibraciones proponemos la existencia de acoplamiento que refuerza la intensidad de la banda correspondiente al tiempo que la desplaza hacia frecuencias más altas. Los valores observados están en concordancia con el referido para el mismo sistema en el 1-Metilimidazol.

Por correlación en el espectro del derivado con el grupo metilo en posición 1, la vibración de deformación en el plano $\delta(\text{N-C})$, A' , se ha asignado a una banda de intensidad media de frecuencia 413.7 cm^{-1} en el espectro infrarrojo. Esta banda se observó

tanto en el espectro del líquido puro 1-metilimidazol, como en el del 2-Mercaptoimidazol en disolución de 1-Metilimidazol diferenciándose de una próxima atribuida al δ (C-S) y medida a 353.9 cm^{-1} . El valor más alto de frecuencia asignado en el 2-Mercapto-1-metilimidazol puede explicarse por la proximidad de bandas debidas a otros fundamentales, algunos de los cuales se presentan sobre el límite de baja frecuencia del registro infrarrojo, pero han podido ser identificados en el espectro Raman, donde la correspondiente a δ (N-C) se observa como una banda intensa a 407.5 cm^{-1} .

La vibración fundamental de deformación fuera del plano γ (N-C), A'' , que como ya indicamos al hablar de la misma en el estudio del 1-Metilimidazol, cabe esperarla sobre los 200 cm^{-1} de acuerdo con los valores descritos para dicho fundamental en compuestos similares, la hemos asignado en el espectro Raman del sólido a una banda de intensidad media con un valor de frecuencia de 222.4 cm^{-1} . En dicho registro, en la zona de $200-270 \text{ cm}^{-1}$ se muestran tres bandas, todas ellas de mediana intensidad, que hemos atribuido a vibraciones de deformación de grupos sustituyentes o de enlaces con los grupos sustituyentes. Teniendo en cuenta el orden de aparición lógico de los fundamentales asignados, hemos atribuido la banda de más baja frecuencia, 222.4 cm^{-1} a la vibración γ (N-C), A'' . No ha sido posible correlacionarla con la correspondiente del 1-Metilimidazol, al no disponer del espectro Raman de este compuesto.

e) Vibraciones del grupo sustituyente -SH.

Los seis modos normales de vibración que

quedan por asignar los hemos agrupado para su discusión en este apartado y en él incluiremos las tres vibraciones correspondientes al enlace C-S, ν (C-S), δ (C-S) y γ (C-S) y los tres del grupo -SH que hemos denominado ν (SH), δ (SH) y γ (SH).

La vibración de tensión del enlace C-S se describe en la bibliografía como una banda de intensidad media en el rango de $720\text{--}570\text{ cm}^{-1}$ en el espectro IR, mientras que en el Raman suele aparecer muy intensa. Por correlación con el espectro del 2-Mercaptoimidazol, hemos asignado dicho fundamental a la banda de intensidad media medida en el infrarrojo a 692.1 cm^{-1} . La aparición en el espectro Raman de una banda muy intensa a 692.7 cm^{-1} confirma las asignaciones realizadas para la ν (C-S), A', en los dos derivados.

Para la δ (C-S), A', es de esperar un desplazamiento hacia más baja frecuencia con respecto a la misma vibración en el 2-Mercaptoimidazol por las mismas consideraciones expuestas para el fundamental δ (N-C). Concretamente la banda correspondiente a dicho fundamental se identifica con la de más baja frecuencia en el espectro suma 1-Metilimidazol+2-Mercaptoimidazol, observándose sobre 325 cm^{-1} . En el espectro infrarrojo del sólido 2-Mercapto-1-metilimidazol no se observa, pero si se ha identificado en el Raman, como una banda de intensidad media a 266.6 cm^{-1} . Este valor está dentro del rango de observación para dicho fundamental en otros compuestos (67).

La vibración de deformación fuera del plano del enlace C-S, γ (C-S), A'', no fue observada en el infrarrojo del 2-Mercaptoimidazol ya que se espera

a muy baja frecuencia. Para ella se han descrito valores del orden de $140-160\text{ cm}^{-1}$ en otros heterociclos (67); en el espectro Raman del sólido aparece una banda débil, medida a 88.5 cm^{-1} que pudiera corresponder a este fundamental. No obstante, la presencia de dicha banda junto a otras del láser y la imprecisión posible en la medida de la misma en esa zona, nos inducen a dar como no observado dicho fundamental.

La vibración de tensión del enlace S-H tiene un rango definido de observación entre $2600-2500\text{ cm}^{-1}$ como una banda generalmente débil. Nosotros hemos asignado dicho fundamental a la banda de intensidad media-débil con una frecuencia de 2659.0 cm^{-1} . Como ya indicamos en el desarrollo correspondiente al 2-Mercaptoimidazol, la posibilidad de formación de asociaciones intermoleculares es pequeña.

La deformación en el plano del grupo CSH, $\delta(\text{C-SH})$, A' , se identificó en el 2-Mercaptoimidazol, con la ayuda del espectro infrarrojo suma con el 1-Metilimidazol, como una banda intensa a 518.0 cm^{-1} . Dicha situación, se mantiene en el caso del 2-Mercapto-1-metilimidazol donde en el infrarrojo del sólido, se observa una banda intensa 530.4 cm^{-1} que se corresponde con otra intensa en el Raman a 529.0 cm^{-1} , proponiéndose para dichas bandas la asignación correspondiente a la vibración $\delta(\text{C-SH})$, A' .

El último fundamental que queda por asignar, corresponde a la deformación fuera del plano $\gamma(\text{C-SH})$, de especie de simetría A'' que fue identificado en el

en el infrarrojo del 2-Mercaptoimidazol sobre 273 cm^{-1} . Para el 2-Mercapto-1-metilimidazol, no hemos observado ni asignado ninguna banda en esa zona del espectro infrarrojo, pero sí se observa en el Raman una banda intensidad media, a 250.5 cm^{-1} y que por correlación con el otro derivado que contiene el grupo -SH, se asigna al fundamental $\gamma(\text{C-SH})$, A'.

El conjunto de las asignaciones realizadas, junto con las características de las bandas, se reflejan en la Tabla XIV.

f) Sobretonos y bandas combinación.

El espectro infrarrojo, además de las bandas asignadas a las vibraciones fundamentales, muestran otra serie de bandas la mayoría débiles que hemos identificado bien como sobretonos o bien como combinaciones entre modos normales.

Así, el hombro que aparece junto a la banda del infrarrojo asignada al fundamental del anillo W_3 , y que se mide a 1378.5 cm^{-1} se ha asignado como $2\nu(\text{C-S})$, A', en el espectro Raman se muestra como una banda muy débil a 1377.7 cm^{-1} .

A 1560.5 cm^{-1} se observa una banda de intensidad media adosada al fundamental W_1 , no detectada en el Raman, para la que nosotros proponemos la combinación $\delta_2(\text{CH}) + \delta(\text{N-C})$, de especie de simetría resultante A', y con una corrección debida a la anarmonicidad de las vibraciones de 6.7 cm^{-1} .

La mayor parte de las bandas débiles asignadas en este apartado aparecen en la región del espectro comprendida entre $2000-3000\text{ cm}^{-1}$, y ninguna de ellas se observa en el espectro Raman.

Para la banda débil medida a 2059.4 cm^{-1} se propone la combinación entre la vibración de anillo W_6 y el rocking asimétrico del grupo metilo, de especie A'' , mientras que a 2251.6 cm^{-1} identificamos la de $\nu(N-C) + r_s(CH_3)$, A' y a 2340.9 cm^{-1} la correspondiente a $W_4 + r_s(CH_3)$, también con especie de simetría resultante A' . La corrección debida a la anarmonicidad, interpretada en términos de la diferencia en la frecuencia experimental y la teórica, para estas tres últimas asignaciones se situa en torno a los 12 cm^{-1} .

Los sobretonos correspondientes a los fundamentales $\nu(N-C)$ y $\delta_1(CH)$ se han asignado a dos bandas débiles medidas a 2471.6 cm^{-1} y 2548.7 cm^{-1} respectivamente, mientras que a más baja frecuencia, una banda también débil que se mide a 2415.7 cm^{-1} se asigna como combinación entre dos vibraciones normales δ_s y r_s del grupo metilo, con especie de simetría A' . El alto valor experimental encontrado entre la frecuencia experimental y la teórica para el sobretono de la vibración de tensión del enlace N-C, se corresponde con el acoplamiento propuesto entre este fundamental y el W_5 lo que hará variar la frecuencia de aparición del mismo.

A partir de los 2600 cm^{-1} , las bandas que se registran en el espectro, aumentan de intensidad y así la de intensidad media con una frecuencia de

2701.1 cm^{-1} se asigna a la combinación $W_3 + \delta_1$ (CH), A', mientras que la de 2792.2 cm^{-1} se propone como el sobretono correspondiente al fundamental del anillo W_3 .

Por último, en esta zona quedan por asignar en el espectro infrarrojo tres bandas, dos de ellas de intensidad media a 2812.0 cm^{-1} y 2895.0 cm^{-1} propuestas como combinaciones de fundamentales del anillo, así $W_1 + W_5$, A' para la primera y $W_1 + W_4$, A' para la segunda, justificándose su intensidad como consecuencia de la intensidad las bandas correspondientes a las vibraciones que intervienen en la combinación. La tercera intensa, con un valor de frecuencia de 3108.5 cm^{-1} , ya ha sido comentada en el transcurso de la discusión y ha sido asignada a $2 \times W_1$. La zona donde se muestra esta banda justifica la intensidad observada y la diferencia de 32.5 cm^{-1} entre el valor experimental y el teórico.

Estas asignaciones realizadas se encuentran resumidas en la Tabla XV

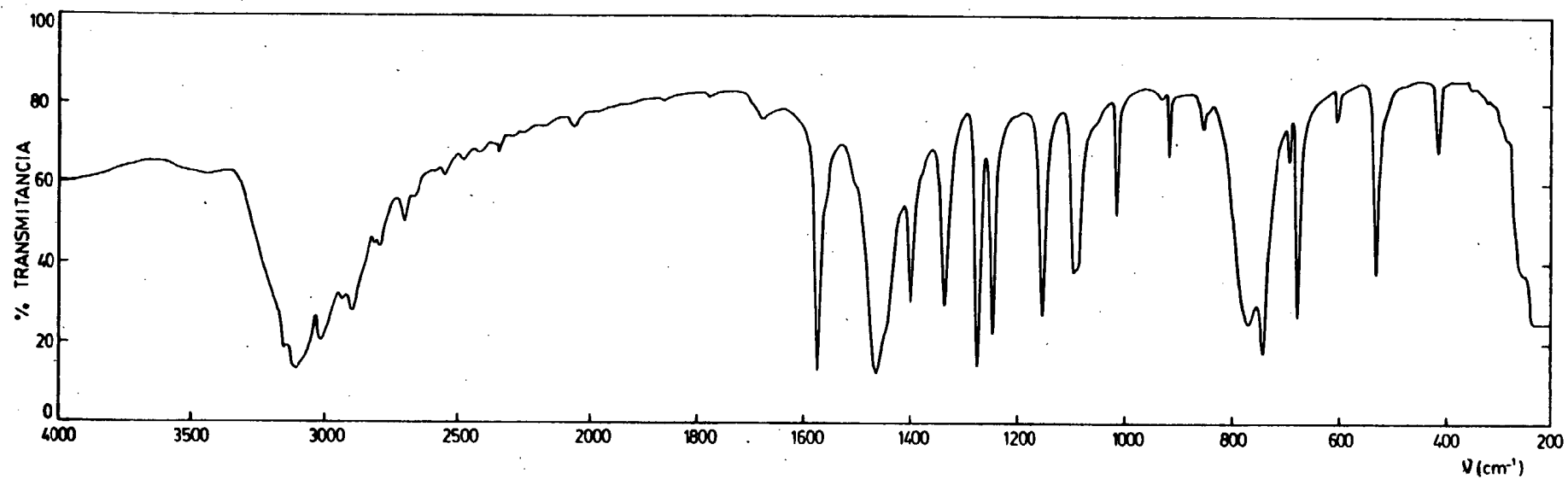


Fig. 26.- Espectro infrarrojo del 2-mercapto-1-metilimidazol sólido.

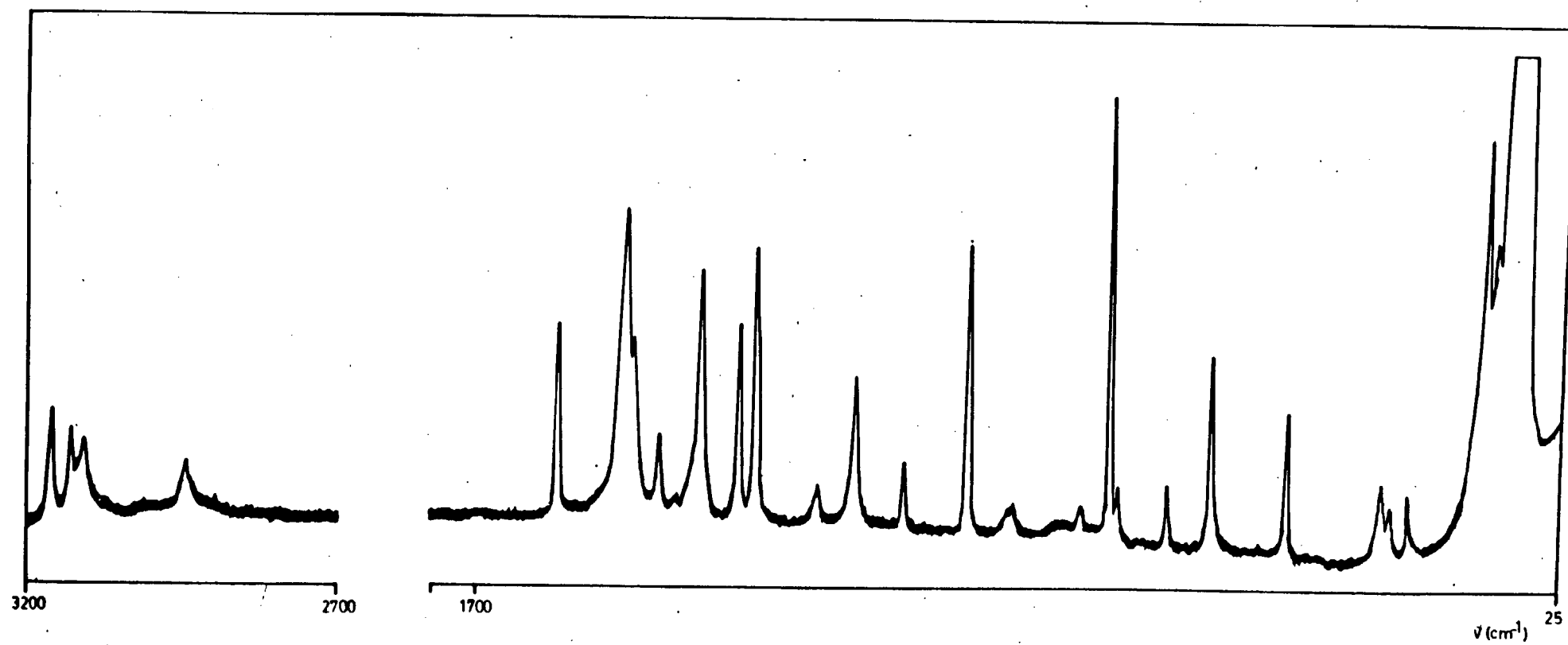


Fig. 27.- Espectro Raman del 2-mercapto-1-metilimidazol sólido.

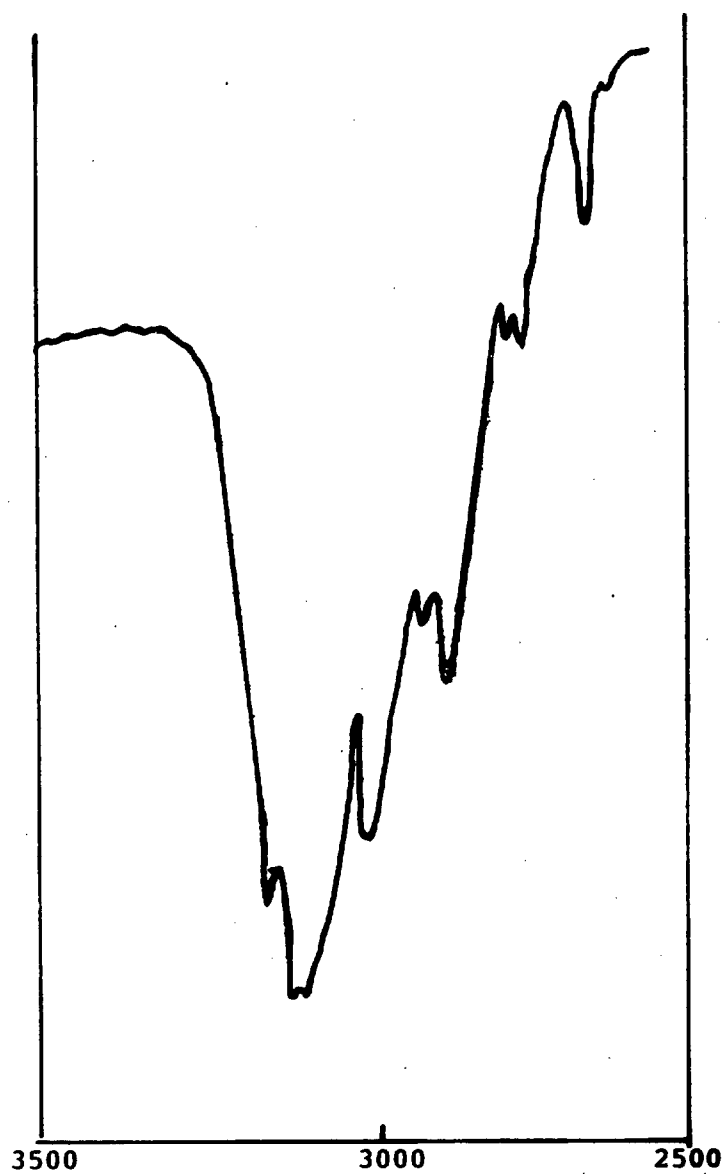


Fig. 28.- Espectro infrarrojo del 2-mercapto-1-metilimidazol en la región 3500-2500 cm^{-1} .

TABLA XIV.- RESUMEN DE LAS FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN Y
ASIGNACIONES DEL 2-MERCAPTO-1-METILIMIDAZOL

<u>INFRARROJO</u>		<u>RAMAN</u>		<u>asignación</u>
<u>sólido</u>		<u>sólido</u>		
<u>I</u>	<u>v</u>	<u>I</u>	<u>v</u>	
		w	88.5	
		m	222.4	γ (N-C);A''
		m	250.5	γ (SH);A''
		m	266.6	δ (C-S);A'
m	413.7	s	407.5	δ (N-C);A'
s	530.4	s	529.0	δ (SH);A'
w	602.1	m	601.3	τ_2 ;A''
s	678.1	m	681.0	τ_1 ;A''
m	692.1	vs	692.7	ν (C-S);A'
vs	745.1	w	736.8	γ_2 (CH);A''
sb	770.7	wb	772.5	γ_1 (CH);A''
w	854.3	w	849.7	w_7 ;A'
w	917.3	vs	914.9	w_6 ;A'
m	1016.9	m	1015.4	r_s (CH ₃);A'
s	1095.2	m	1092.6	r_{as} (CH ₃);A''
s	1153.4	w	1149.2	δ_2 (CH);A'
s	1247.1	s	1250.6	ν (N-C);A'
				γ
				w_5 ;A'
vs	1275.7	s	1277.7	δ_1 (CH);A'

TABLA XIV .- (Continuación)

<u>INFRARROJO</u>		<u>RAMAN</u>		<u>asignación</u>
<u>sólido</u>		<u>sólido</u>		
<u>I</u>	<u>v</u>	<u>I</u>	<u>v</u>	
s	1335.9	s	1338.4	$W_4; A'$
sh	1378.5	vw	1377.7	$2 \times v(C-S); A'$
s	1400.1	m	1406.7	$W_3; A'$
sh	1444.7	sh	1449.1	$\delta_s(CH_3); A'$
sb	1461.7	vs	1464.1	$W_2; A'$
sb	1461.7	vs	1464.1	$\delta_{as}(CH_3); A''$
sb	1461.7	vs	1464.1	$\delta_s(CH_3); A'$
sh	1560.5			$\delta_2(CH) + \delta(N-C); A'$
vs	1570.5	s	1571.9	$W_1; A'$
w	2059.4			$r_{as}(CH_3) + W_6; A''$
w	2251.6			$v(N-C) + r_s(CH_3); A'$
w	2340.9			$W_4 + r_s(CH_3); A'$
w	2415.7			$\delta_s(CH_3) + r_s(CH_3); A'$
w	2471.6			$2 \times v(N-C); A'$
w	2548.7			$2 \times \delta_1(CH); A''$
m	2659.0			$v(SH); A'$
m	2701.1			$W_3 + \delta_1(CH); A'$
m	2792.1			$2 \times W_3; A'$

TABLA XIV .- (Continuación)

<u>INFRARROJO</u>		<u>RAMAN</u>		<u>asignación</u>
<u>sólido</u>		<u>sólido</u>		
<u>I</u>	<u>ν</u>	<u>I</u>	<u>ν</u>	
m	2812.4			$W_1 + W_5; A'$
m	2895.6	vw	2898.1	$W_1 + W_4; A'$
s	2935.7	m	2945.0	$\nu_s(CH_3); A'$
sb	3007.9	wb	3012.1	$\nu_{as}(CH_3); A''$
sb	3007.9	wb	3012.1	$\nu_s(CH_3); A'$
s	3108.5			$2 \times W_1; A'$
s	3125.7	m	3128.0	$\nu_2(CH); A'$
s	3153.8	m	3160.7	$\nu_1(CH); A'$

<u>Asignación</u>	<u>$\nu_{\text{exp.}}$</u>	<u>$\nu_{\text{calc.}}$</u>	<u>$\nu_{\text{exp.}} - \nu_{\text{calc.}}$</u>
$2 \times W_1$	3108.5	3141.0	- 32.5
$W_1 + W_4$	2895.0	2907.4	- 12.4
$W_1 + W_5$	2812.0	2821.0	- 9.0
$2 \times W_3$	2792.1	2800.2	- 8.1
$W_3 + \delta_1(\text{CH})$	2701.3	2719.1	- 17.8
$2 \times \delta_1(\text{CH})$	2548.7	2551.0	- 2.3
$2 \times \nu(\text{N-C})$	2471.2	2494.2	- 23.0
$W_3 + r_s(\text{CH}_3)$	2415.7	2417.0	- 1.3
$W_4 + r_s(\text{CH}_3)$	2340.9	2352.8	- 11.9
$\nu(\text{N-C}) + r_s(\text{CH}_3)$	2251.6	2264.0	- 12.4
$W_6 + r_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2059.4	2071.3	- 11.9
$\delta_2(\text{CH}) + \delta(\text{N-C})$	1560.5	1567.2	- 6.7
$2 \times \nu(\text{C-S})$	1378.5	1384.2	- 6.2

Tabla XV.- Resumen de las vibraciones y asignaciones de los sobretonos, bandas combinación y/o diferencia del 2-mercapto-1-metilimidazol.

IV.- CORRELACIONES Y CONSIDERACIONES DE CONJUNTO.

En la presente Memoria se ha venido utilizando el análisis de correlaciones como método de trabajo para efectuar asignaciones sobre bandas que planteaban algunas dudas en los diferentes registros efectuados para cada molécula objeto de estudio.

Por é^llo, y una vez efectuadas las asignaciones en los espectros de las moléculas individuales, y aunque en el transcurso de la discusión se han realizado alusiones a correlaciones entre bandas y/o vibraciones, hemos estimado conveniente establecer consideraciones de conjunto deducidas de las Tablas y diagramas correspondientes y que en gran medida, permiten reforzar las asignaciones realizadas en el análisis vibracional de los diferentes espectros.

Así, la discusión con todos los derivados la hemos comenzado con el estudio de las vibraciones de los enlaces C-H imidazólicos, tomando siempre como referencia el anillo base, continuamos con el análisis de las vibraciones fundamentales del anillo y por último abordamos las del grupo -NH, caso de no estar sustituido y la de los grupos sustituyentes.

Al objeto de visualizar la correlación entre los espectros de todos los compuestos estudiados se han construido las Tablas XVI y XVII y las figuras 29 y 30. En la Tabla XVI se han representado las vibraciones del grupo -CH y en la Tabla XVII las correspondientes al anillo. La Fig. 29 muestra las correlaciones entre las vibraciones fundamentales asignadas en el

Imidazol e Imidazol-2-carboxialdehído, mientras que la Fig. 30 , hemos representado las asignaciones para la serie de restantes compuestos.

Del análisis de tales diagramas, resaltamos los aspectos más fundamentales que son los siguientes:

- Las vibraciones correspondientes a los enlaces C-H imidazólicos se alteran en muy poca medida al pasar del imidazol a otros derivados. No obstante, se observa alguna desviación en una de las deformaciones del plano del 2-Mercapto-1-metilimidazol, habiéndose explicado tal circunstancia en el apartado correspondiente.

- Para las vibraciones de anillo, podemos trabajar dentro del concepto de vibraciones características ya que se observa una muy buena correlación entre todos los fundamentales en los distintos derivados estudiados. Solamente, en los casos en los que existe sustitución en el anillo en posición 1, se observa un desplazamiento hacia alta frecuencia en el modo de respiración, debido al acoplamiento entre este fundamental y el correspondiente a la tensión del enlace anillo - sustituyente.

La observación de las bandas debidas al grupo -NH, fundamentalmente, las de ν (NH), han sido determinante para establecer el criterio de asociaciones intermoleculares en diferentes derivados estudiados, habiéndose mantenido la estructura y frecuencia de asignación de la banda correspondiente a la ν (NH) asociado en los distintos registros de los derivados para los que se describe tal tipo de asociaciones por enlaces de hidrógeno a través del grupo -NH de una molécula y el nitrógeno en posición 3 del anillo de otra.

- Las vibraciones características del grupo metilo, también se han mantenido dentro de un estrecho rango en los derivados que poseen tal grupo como sustituyente, no habiéndose detectado en ningún caso, la banda debida al modo de torsión del enlace anillo-sustituyente. Las ligeras variaciones que puedan encontrarse en algunos fundamentales, pueden explicarse en función de la presencia de otro grupo sustituyente en el caso del 2-Mercapto-1-metilimidazol.

- Estas últimas consideraciones pueden aplicarse al caso del grupo -SH unido al carbono en posición 2. Para el caso de las vibraciones del enlace C-S, se observa una buena correlación para la de tensión, lo mismo que para la correspondiente al enlace S-H. Para las vibraciones de deformación dentro y fuera del plano, los valores asignados en los distintos registros también se mantienen en buena medida, aunque algunas de ellas, sólo se han identificado en un derivado, el 2-Mercapto-1-metilimidazol, para el que se dispone de una información más completa a través de su espectro Raman. Es de resaltar, que la realización del espectro del 2-Mercaptoimidazol en disolución de 1-Metilimidazol, ha sido de gran ayuda para el establecimiento de asignaciones correspondientes a los enlaces del anillo con los grupos sustituyentes -CH₃ y -SH.

TABLA XVI .- RESUMEN DE LAS FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN Y ASIGNACIONES DE LOS ENLACES C-H DEL ANILLO EN LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS. (ν en cm^{-1})

		$\nu_1(\text{CH})$	$\nu_2(\text{CH})$	$\nu_3(\text{CH})$	$\delta_1(\text{CH})$	$\delta_2(\text{CH})$	$\delta_3(\text{CH})$	$\gamma_1(\text{CH})$	$\gamma_2(\text{CH})$	$\gamma_3(\text{CH})$
IMIDAZOL	IR sólido	3144.8	3125.3	3125.3	1263.5	1099.5	1056.8	923.3	842.2	759.1
	RAMAN sól.	3147.4	3124.9	3124.9	1263.6	1101.2	1062.1	924.9	840.1	747.6
IMIDAZOL										
2-CARBOXI	IR sólido	3150.8	3124.7			1085.7	1058.1		766.8	742.1
ALDEHIDO										
2-MERCAP-	IR sólido	3144.8	3124.2		1226.6		1073.1		780.0	737.4
TOIMIDAZOL										
	RAMAN sól.	3136.2			1227.9					
1-METILIMI										
DAZOL	IR líquido	3130.4	3105.5	3105.5	1285.7	1108.9	1079.3	907.9	822.5	747.2
1-METIL-2-										
MERCAPTO-	IR sólido	3153.8	3125.7		1275.7	1153.4			770.7	745.1
IMIDAZOL	RAMAN sól.	3160.8	3128.0		1277.7	1149.0			772.5	736.8

TABLA XVII .- RESUMEN DE LAS FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN Y ASIGNACIONES DE LOS FUNDAMENTALES EN EL ANILLO
IMIDAZÓLICO DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS. (ν en cm^{-1})

		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7	1	2
IMIDAZOL	IR sólido	1540.7	1478.9	1445.9	1328.0	1147.7	936.1	896.8	661.3	623.1
	RAMAN sólido	1543.7	1482.0	1449.0	1328.8	1148.3	934.0	900.1	662.7	623.9
IMIDAZOL-2-CARBOXIALDEHÍDO										
	IR sólido	1512.9	1494.9	1444.5	1337.3	1145.5	940.5	868.8	704.2	630.7
2-MERCAPTO IMIDAZOL	IR sólido	1586.1	1477.8	1421.8	1266.6	1123.7	912.0	872.7	675.1	602.8
	RAMAN sólido		1477.7	1424.8		1127.4	916.2	880.5		
1-METILIMI- DAZOL	IR líquido	1517.3	1507.1	1421.8	1353.5	1231.9	915.5	822.5	665.7	618.4
1-METIL-2- MERCAPTO- IMIDAZOL	IR sólido	1570.5	1461.7	1444.7	1335.9	1249.5	917.7	854.3	678.1	602.1
	RAMAN sólido	1571.9	1464.1	1449.1	1338.4	1250.6	914.9	849.7	681.0	601.3

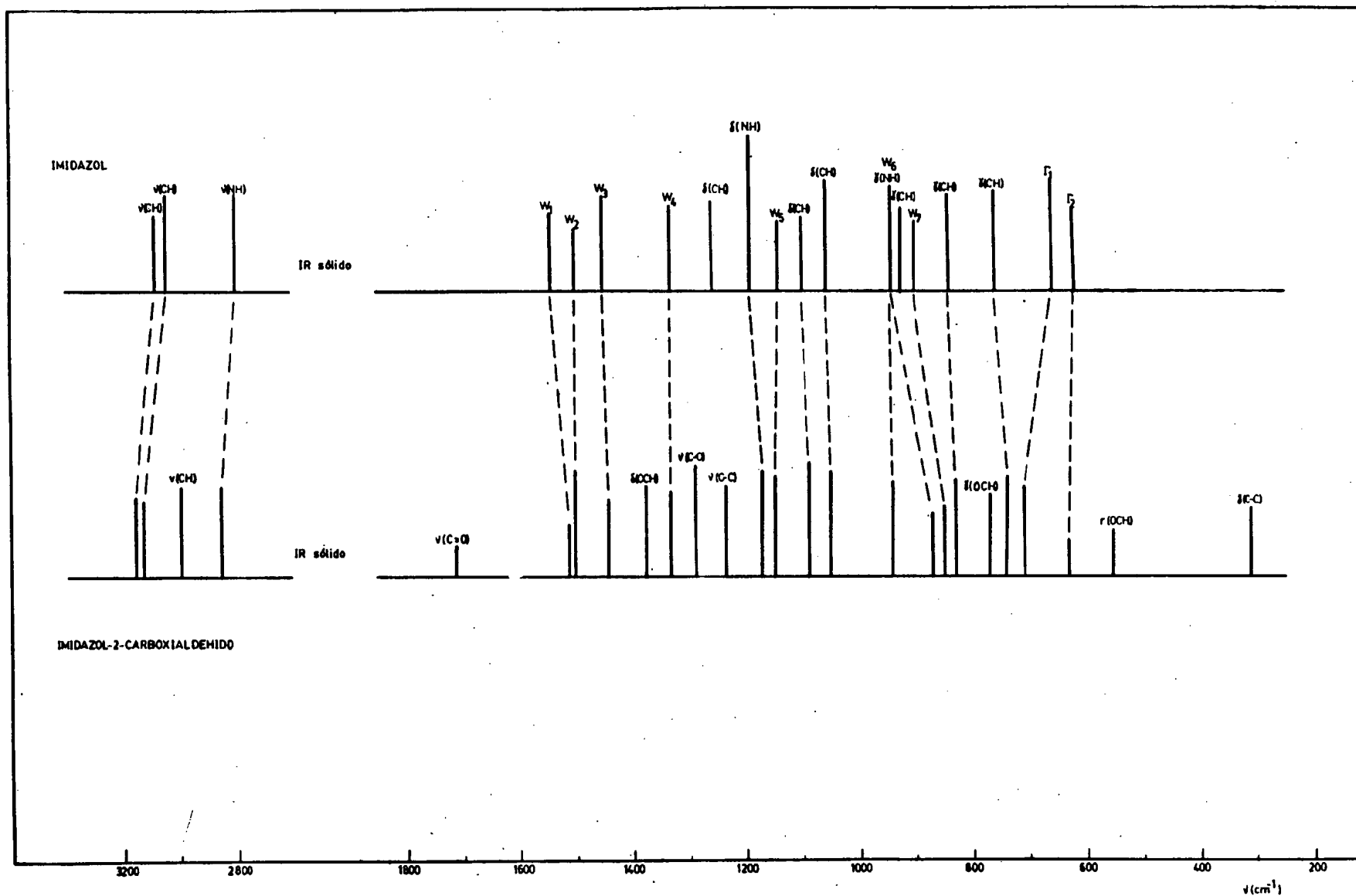


Fig. 29. Diagrama de correlación entre el imidazol y el imidazol-2-carboxialdehído

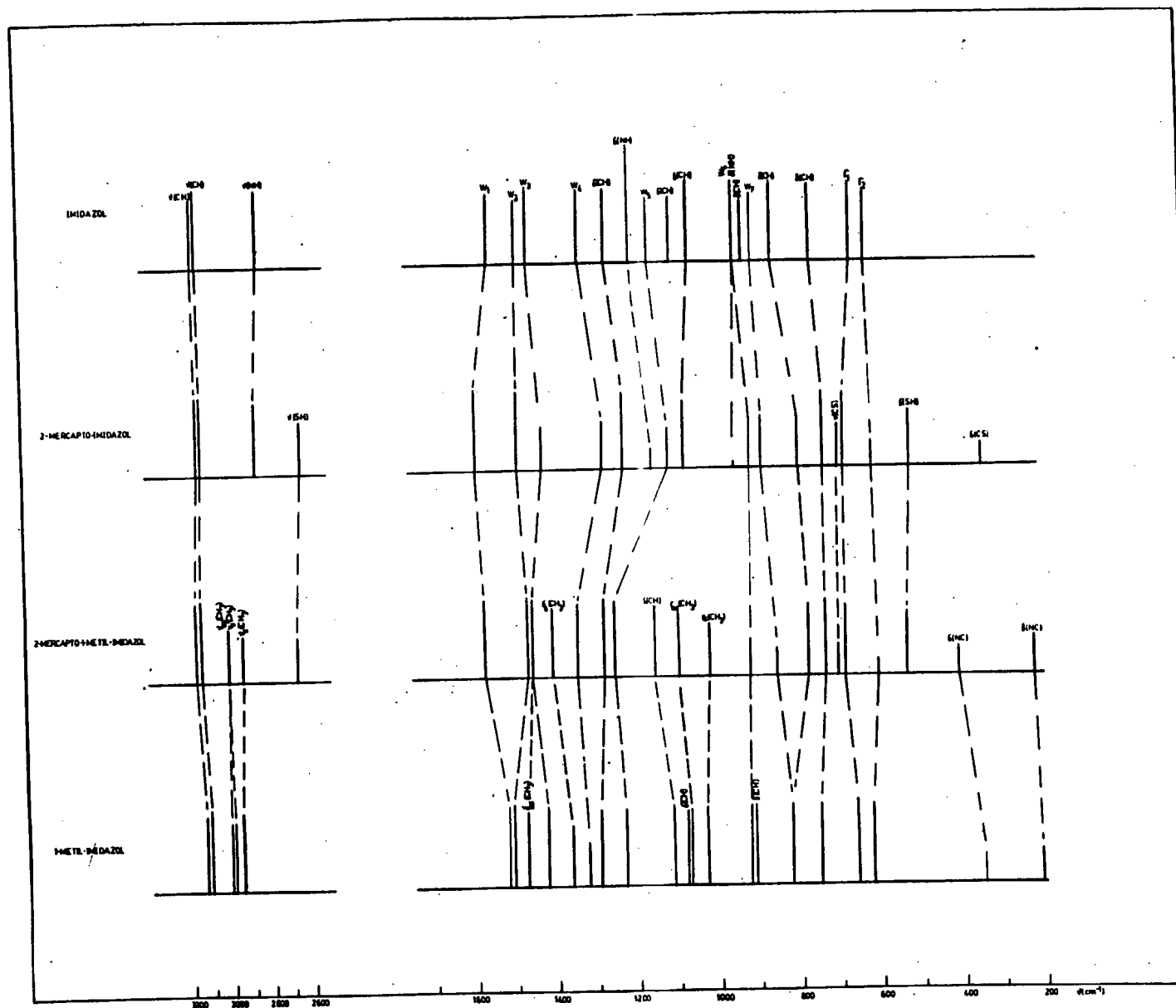


Fig. 30.- Diagrama de correlación entre el imidazol, 2-mercaptoimidazol, 2-mercapto-1-metilimidazol y 1-metilimidazol.

V.- CALCULO DE FUNCIONES

TERMODINAMICAS

Uno de los campos de aplicación inmediata de la espectrofotometría Infrarroja y la espectroscopía Raman, cuando se estudian moléculas como las anteriormente descritas, es, sin lugar a dudas, la determinación de las estructuras, niveles de energía, campos de fuerzas, etc., de estas moléculas. Sin embargo, es interesante hacer uso de los espectros vibracionales para el cálculo de algunas propiedades a nivel macroscópico, ya que sería de importancia práctica el poder interrelacionarlas. De esta manera se puede determinar el valor de diferentes propiedades termodinámicas, utilizando expresiones que proporciona la Termodinámica Estadística, propiedades, por otra parte, muchas veces difíciles de medir de forma experimental. A menudo este método basado en datos espectroscópicos proporciona valores mucho más precisos que las medidas experimentales térmicas directas, teniendo en cuenta, incluso, las aproximaciones que se realizan en los desarrollos de los métodos estadísticos.

En la presente Memoria se ha realizado el cálculo de las magnitudes termodinámicas usuales, C_p/R , $(H - H_0)/RT$, $-(F - H_0)/RT$ y S/R para cuatro de los compuestos estudiados (Imidazol, Imidazol-2-carboxialdehído, 2-Mercaptoimidazol y 1-Metilimidazol). Para dicho cálculo se ha utilizado la aproximación RRHO (rotor rígido y oscilador armónico), y en el supuesto de que se trata de una muestra gaseosa que se comporta como un gas ideal a la presión de una atmósfera. Para la determinación de las funciones termodinámicas

anteriores se ha hecho uso del programa THERMO, en la versión distribuída como QCPE 263 (83). No se han hecho modificaciones esenciales en el mismo, salvo las relativas a su implatación en un ordenador Micro-Vax-II y la completación con un subprograma gráfico, para la representación de los datos obtenidos. Este programa es capaz de aplicar y corregir los cálculos RRHO teniendo en cuenta los efectos de anarmonicidad (84), de distorsión centrífuga (85), interacción ro-vibracional a través de la constante α (84), efecto cuántico azimutal (85), resonancia Fermi e interacciones de Coriolis (86).

- IMIDAZOL Y DERIVADOS.-

Para las contribuciones de rotación, se ha determinado las constantes rotacionales a partir de los momentos de inercia calculados haciendo uso de los datos geométricos experimentales y ayudados por un programa para el cálculo de Coordenadas Cartesianas a partir de Coordenadas Internas. Los valores obtenidos se encuentran resumidos en la Tabla XVIII y fueron utilizados como datos de entrada al programa junto con los referentes a los modos normales de vibración de cada molécula.

La multiplicidad del estado electrónico fundamental se ha tomado como $g_0 = 1$ y el número de simetría para una molécula Cs, se ha tomado como $\sigma = 1$, es decir, el número de posiciones indistinguibles en las cuales la molécula se puede convertir por una simple rotación rígida. El peso molecular de cada compuesto se ha calculado sobre la base $^{12}\text{C} = 12.00$.

En la Tabla XIX y figuras 31-34, se presentan los resultados obtenidos para el Imidazol, indicando las contribuciones vibracionales, rotacionales y traslacionales a las funciones totales en un rango de temperatura de 50 a 1100°K.

Conviene resaltar que, de este rango de temperatura, dadas las características del programa y de las consideraciones del mismo, el rango de aplicabilidad es aquél en el que se encuentra la muestra como gas, considerado ideal, y como límite superior aquél en el que no se produzca la descomposición del mismo.

Tanto en el compuesto base Imidazol, como en los demás derivados estudiados cabe destacar, que la contribución vibracional a las funciones termodinámicas calculadas es diferente. Así, para la entropía, dicha contribución vibracional es muy pequeña comparada con las demás contribuciones a temperaturas altas. De esta manera, un cálculo estadístico de la entropía es mucho menos dependiente de un dato vibracional determinado que, por ejemplo, la capacidad calorífica o la entalpía del compuesto.

Para el caso del Imidazol-2-carboxialdehído, los valores de las magnitudes termodinámicas se presentan en la Tabla XX y las figuras 35,36. La Tabla XXI y los gráficos 37,38 representan los valores de esas funciones termodinámicas para el 2-Mercaptoimidazol. El 1-Metilimidazol muestra los valores de esas magnitudes en la Tabla XXII y figuras 39,40.

TABLA XVIII. Momentos de inercia de las moléculas estudiadas calculados a partir de valores geométricos de las mismas. (valores en u.a.m.Å²).

IMIDAZOL	$I_c = 105.1140$ $I_b = 53.5386$ $I_a = 51.5753$
IMIDAZOL-2-CARBOXIALDEHÍDO	$I_c = 304.3038$ $I_b = 251.6239$ $I_a = 52.6799$
2-MERCAPTOIMIDAZOL	$I_c = 283.5899$ $I_b = 228.6165$ $I_a = 54.9733$
1-METILIMIDAZOL	$I_c = 189.4856$ $I_b = 137.4695$ $I_a = 54.1959$

TABLA XIX.- Funciones termodinámicas calculadas para la
molécula de imidazol.

=====
imidazol
=====

LA MOLECULA ES ASIMETRICA		CONSTANTES ROTACIONALES		FUNDAMENTALES Y DEGENERACION		
-----		-----		-----		
SIGMA = 1		A =	0.314961	NO.	FRECUENCIA	DEGENERACION
PESO MOLECULAR =	68.037445	B =	0.326950	1	3144.8000	1
		C =	0.160422	2	3125.3000	1
				3	3125.3000	1
				4	2831.8000	1
				5	1540.7000	1
				6	1478.9000	1
				7	1445.9000	1
				8	1328.0000	1
				9	1263.5000	1
				10	1190.5000	1
				11	1147.7000	1
				12	1099.5000	1
				13	1056.8000	1
				14	936.1000	1
				15	936.1000	1
				16	923.3000	1
				17	896.8000	1
				18	842.2000	1
				19	756.1000	1
				20	661.3000	1
				21	623.1000	1

de Gran Canaria. Biblioteca Digital. 2003

ESTE CALCULO USA LAS CONSTANTES FUNDAMENTALES

N = 0.60221691E+24, K = 0.13806220E-15, H = 0.66261959E-26, C = 0.29979251E+11

T	Cp/R	(H-Ho)/RT	-(F-Ho)/RT	S/R	
50.00	4.000008	3.998462	20.392984	24.391447	
	2.500000	2.500000	12.445162	14.945162	TRASLACION
	0.000007	0.000000	0.000000	0.000000	VIBRACION
	1.500000	1.498461	7.947823	9.446284	ROTACION
100.00	4.021337	4.001450	23.165014	27.166464	
	2.500000	2.500000	14.178030	16.678030	TRASLACION
	0.021336	0.002219	0.000233	0.002453	VIBRACION
	1.500000	1.499231	8.986751	10.485981	ROTACION
150.00	4.276853	4.039731	24.792381	28.832113	
	2.500000	2.500000	15.191692	17.691692	TRASLACION
	0.276853	0.040244	0.006001	0.046244	VIBRACION
	1.500000	1.499487	9.594688	11.094175	ROTACION
200.00	4.984795	4.177808	25.970495	30.148304	
	2.500000	2.500000	15.910897	18.410898	TRASLACION
	0.984795	0.178192	0.033516	0.211708	VIBRACION
	1.500000	1.499615	10.026081	11.525697	ROTACION
250.00	6.087385	4.444305	26.929010	31.373316	
	2.500000	2.500000	16.468758	18.968758	TRASLACION
	2.087385	0.444613	0.099533	0.544145	VIBRACION
	1.500000	1.499692	10.360719	11.860411	ROTACION
300.00	7.405294	4.826237	27.771521	32.597759	
	2.500000	2.500000	16.924561	19.424561	TRASLACION
	3.405294	0.826493	0.212811	1.039304	VIBRACION
	1.500000	1.499744	10.634150	12.133893	ROTACION
350.00	8.778137	5.292818	28.549652	33.842472	
	2.500000	2.500000	17.309937	19.809937	TRASLACION
	4.778137	1.293038	0.374377	1.667415	VIBRACION
	1.500000	1.499780	10.865339	12.365120	ROTACION

TABLA XIX. (Continuación)

400.00	10.103471	5.812160	29.289886	35.102047	
	2.500000	2.500000	17.643766	20.143766	TRASLACION
	6.103471	1.812352	0.580511	2.392864	VIBRACION
	1.500000	1.499808	11.065609	12.565416	ROTACION
450.00	11.329985	6.358151	30.005827	36.363979	
	2.500000	2.500000	17.938223	20.438223	TRASLACION
	7.329984	2.358322	0.825342	3.183664	VIBRACION
	1.500000	1.499829	11.242261	12.742090	ROTACION
500.00	12.440072	6.911824	30.704378	37.616203	
	2.500000	2.500000	18.201626	20.701626	TRASLACION
	8.440072	2.911978	1.102467	4.014445	VIBRACION
	1.500000	1.499846	11.400285	12.900131	ROTACION
550.00	13.434711	7.460448	31.388954	38.849403	
	2.500000	2.500000	18.439901	20.939901	TRASLACION
	9.434711	3.460588	1.405815	4.866403	VIBRACION
	1.500000	1.499860	11.543237	13.043097	ROTACION
600.00	14.323407	7.996027	32.061172	40.057201	
	2.500000	2.500000	18.657429	21.157429	TRASLACION
	10.323407	3.996155	1.730003	5.726158	VIBRACION
	1.500000	1.499872	11.673741	13.173614	ROTACION
650.00	15.118450	8.513887	32.721775	41.235664	
	2.500000	2.500000	18.857536	21.357536	TRASLACION
	11.118450	4.514006	2.070443	6.584449	VIBRACION
	1.500000	1.499882	11.793796	13.293677	ROTACION
700.00	15.832062	9.011578	33.371063	42.382641	
	2.500000	2.500000	19.042805	21.542805	TRASLACION
	11.832062	5.011688	2.423309	7.434997	VIBRACION
	1.500000	1.499890	11.904948	13.404839	ROTACION
750.00	16.475182	9.488078	34.009171	43.497250	
	2.500000	2.500000	19.215288	21.715288	TRASLACION
	12.475182	5.488181	2.785451	8.273631	VIBRACION
	1.500000	1.499897	12.008431	13.508328	ROTACION
800.00	17.057165	9.943255	34.636158	44.579414	
	2.500000	2.500000	19.376633	21.876633	TRASLACION
	13.057164	5.943352	3.154294	9.097646	VIBRACION
	1.500000	1.499904	12.105232	13.605136	ROTACION
850.00	17.585825	10.377515	35.252102	45.629616	
	2.500000	2.500000	19.528194	22.028194	TRASLACION
	13.585825	6.377605	3.527742	9.905347	VIBRACION
	1.500000	1.499910	12.196164	13.696074	ROTACION
900.00	18.067665	10.791563	35.857079	46.648643	
	2.500000	2.500000	19.671091	22.171091	TRASLACION
	14.067664	6.791648	3.904090	10.695739	VIBRACION
	1.500000	1.499915	12.281897	13.781811	ROTACION
950.00	18.508106	11.186278	36.451206	47.637486	
	2.500000	2.500000	19.806259	22.306259	TRASLACION
	14.508106	7.186359	4.281955	11.468314	VIBRACION
	1.500000	1.499919	12.362992	13.862911	ROTACION
1000.00	18.911711	11.562604	37.034634	48.597237	
	2.500000	2.500000	19.934492	22.434492	TRASLACION
	14.911710	7.562681	4.660213	12.222894	VIBRACION
	1.500000	1.499923	12.439929	13.939852	ROTACION

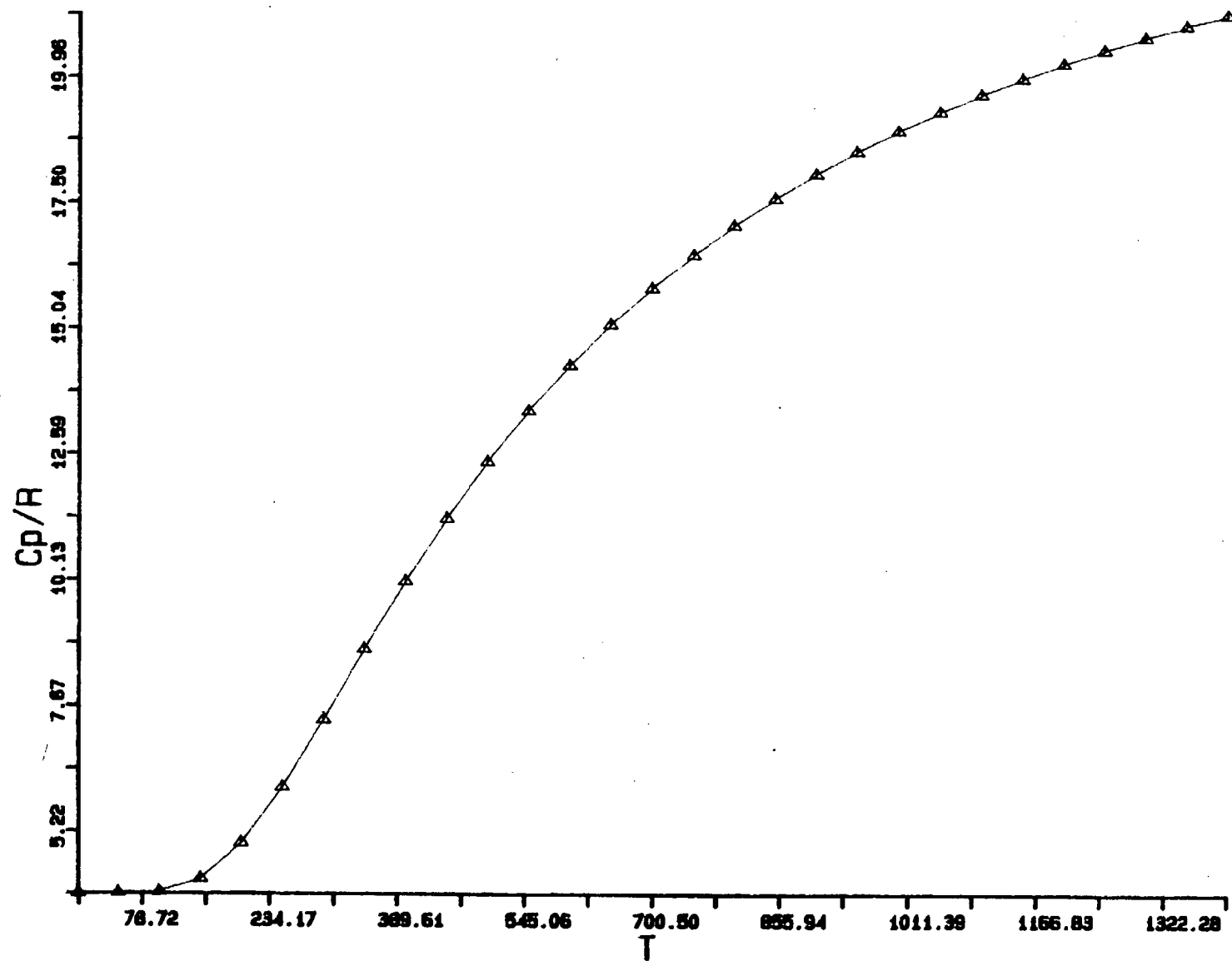


Fig. 31.- Dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura para el imidazol.

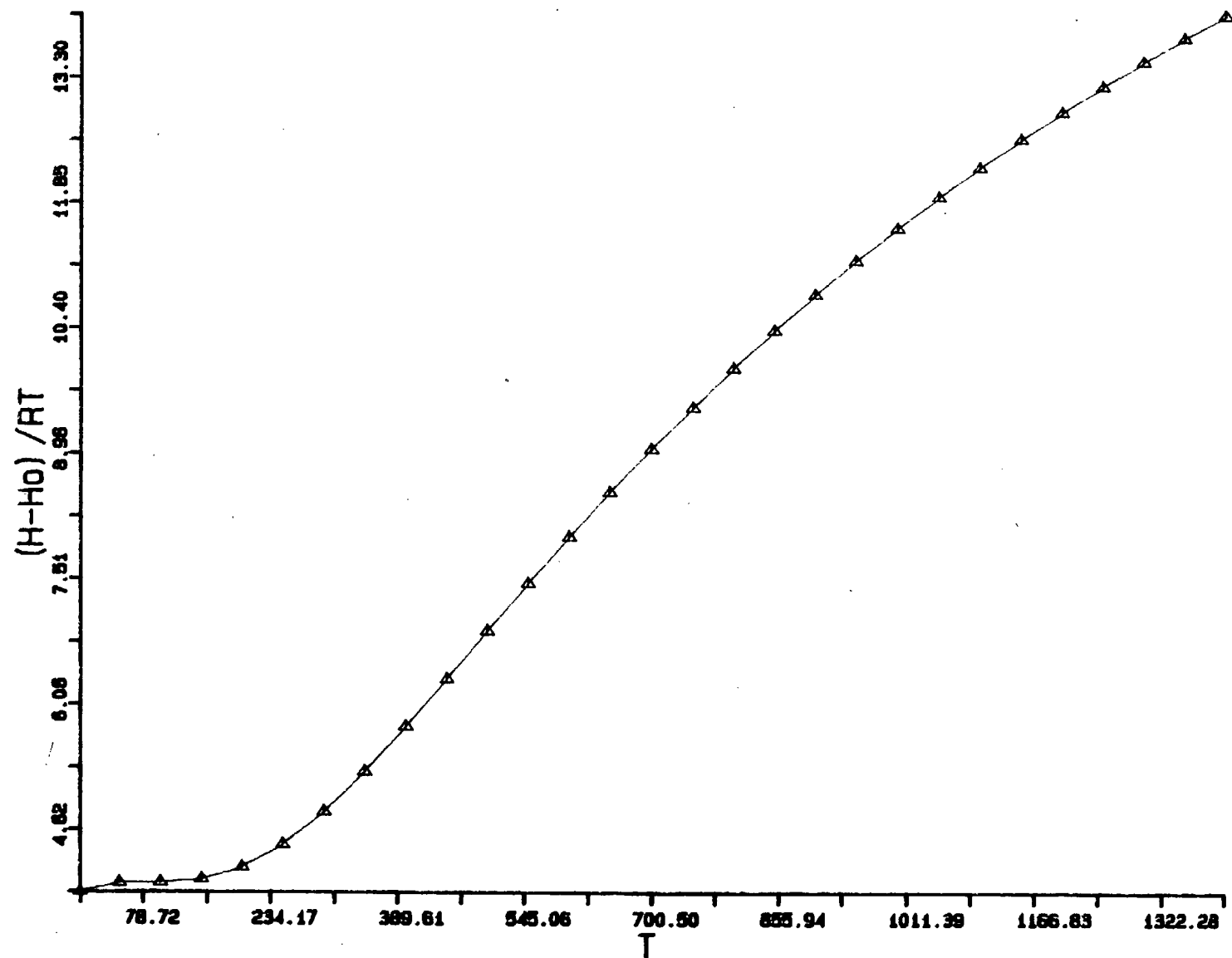


Fig. 32.- Dependencia de la entalpía con la temperatura para el imidazol.

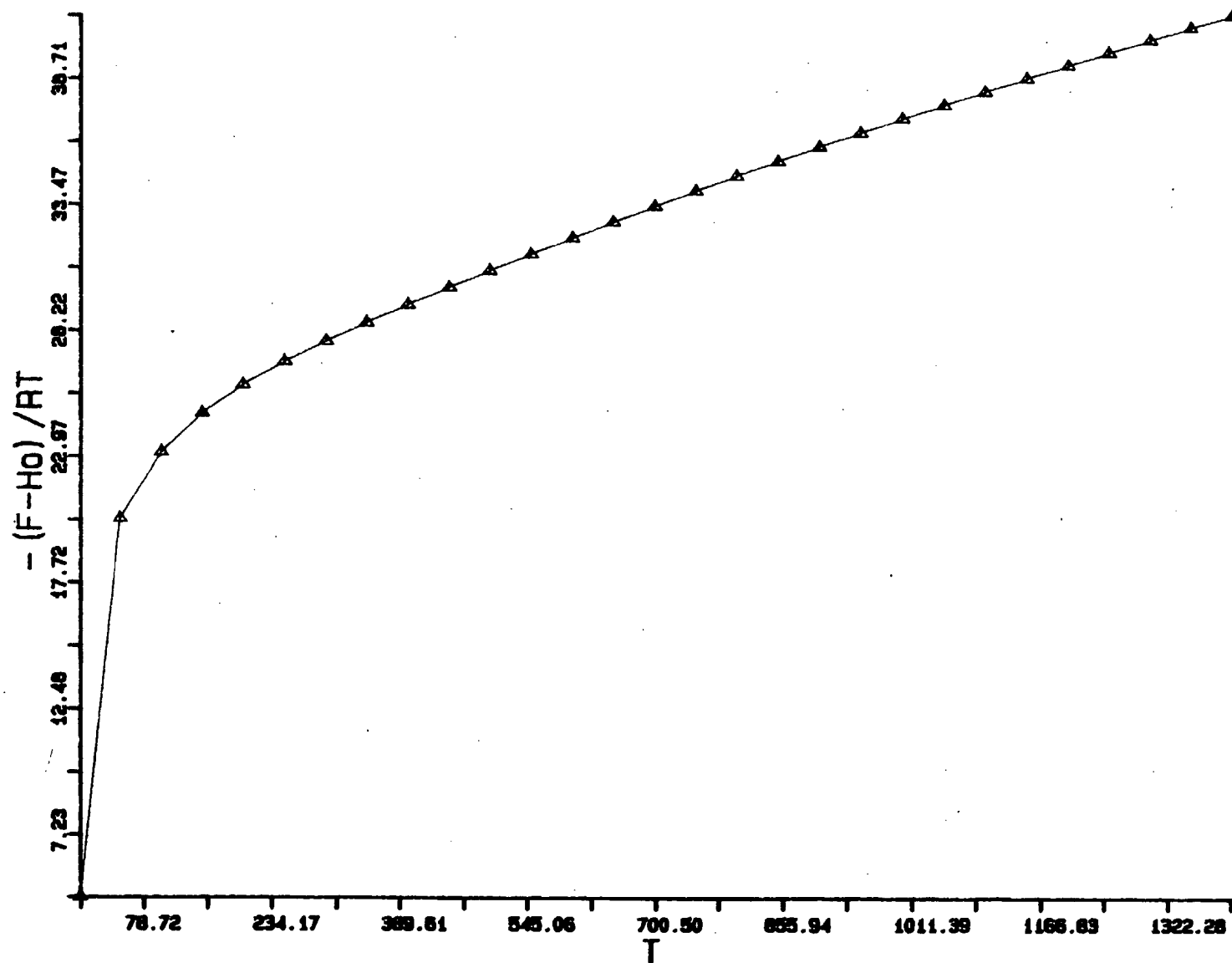


Fig. 33.- Dependencia de la energía libre con la temperatura para el imidazol.

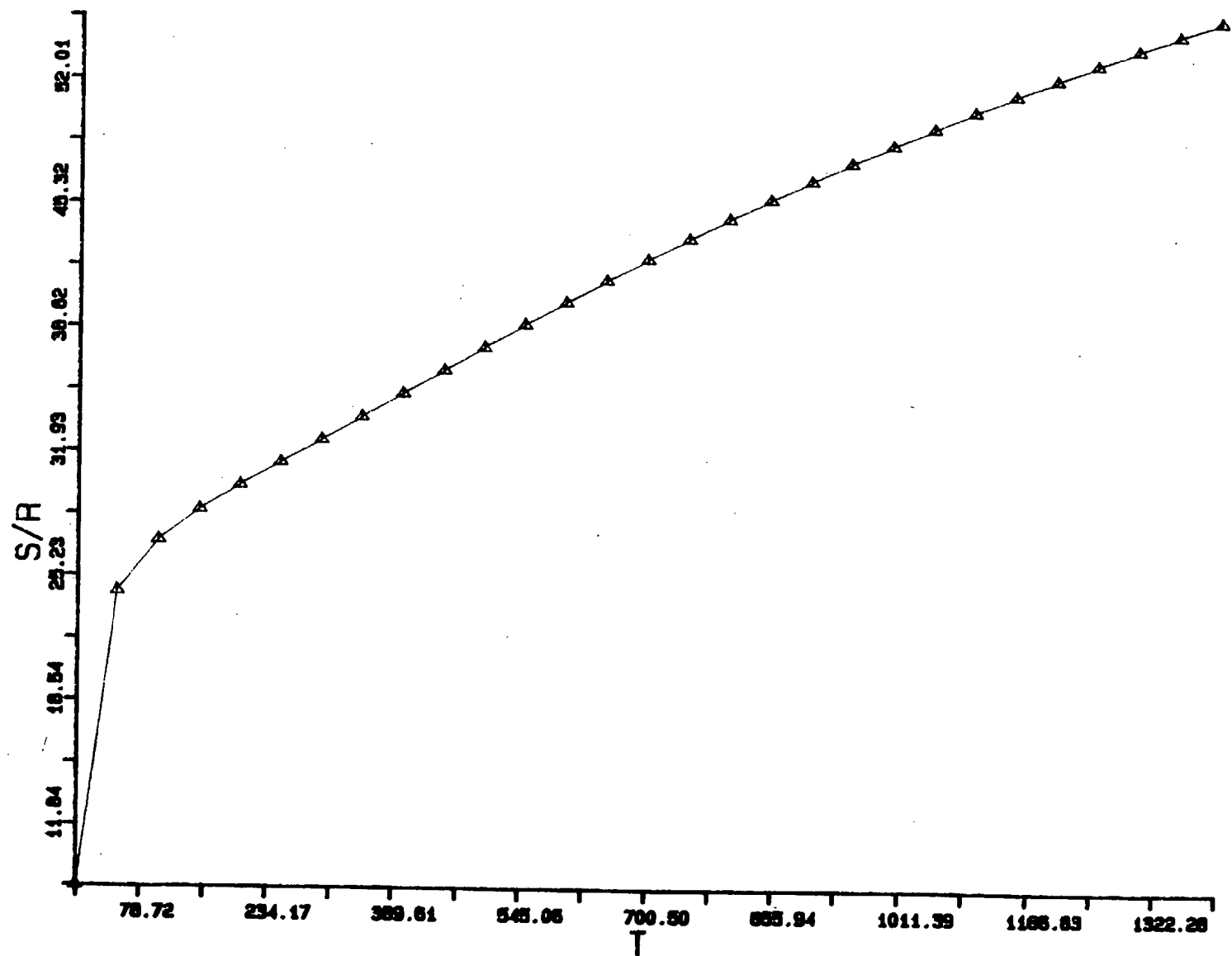


Fig. 34.- Dependencia de la entropía con la temperatura para el imidazol.

TABLA XX.- Funciones termodinámicas calculadas para la
molécula de imidazol-1-carboxialdehído.

=====

imidazol-1-carboxialdehído

=====

LA MOLECULA ES ASIMETRICA	CONSTANTES ROTACIONALES	FUNDAMENTALES Y DEGENERACION
SIGMA = 1 PESO MOLECULAR = 96.032356	A = 0.320095 B = 0.067015 C = 0.055414	NO. FRECUENCIA DEGENERACION
		1 3150.8000 1
		2 3124.7000 1
		3 2991.8000 1
		4 2847.8000 1
		5 1686.2000 1
		6 1512.9000 1
		7 1494.9000 1
		8 1444.5000 1
		9 1374.9000 1
		10 1337.3000 1
		11 1237.4000 1
		12 1181.6000 1
		13 1154.5000 1
		14 1085.7000 1
		15 1058.1000 1
		16 940.5000 1
		17 868.8000 1
		18 854.9000 1
		19 828.7000 1
		20 766.8000 1
		21 742.9000 1
		22 704.2000 1
		23 630.7000 1
		24 564.3000 1
		25 312.1000 1
		26 210.0000 1
		27 145.0000 1

ESTE CALCULO USA LAS CONSTANTES FUNDAMENTALES

N = 0.60221691E+24, K = 0.13806220E-15, H = 0.66261959E-26, C = 0.29979251E+11

T	Cp/R	(H-Ho)/RT	-(F-Ho)/RT	S/R	
50.00	4.374090	4.080296	22.242783	26.323078	
	2.500000	2.500000	12.962103	15.462103	
	0.374090	0.080828	0.018035	0.098862	TRASLACION
	1.500000	1.499468	9.262644	10.762113	VIBRACION
					ROTACION
100.00	5.467606	4.505637	25.191355	29.696993	
	2.500000	2.500000	14.694971	17.194971	
	1.467606	0.505903	0.194292	0.700195	TRASLACION
	1.500000	1.499734	10.302092	11.801826	VIBRACION
					ROTACION
150.00	6.499266	4.994823	27.110113	32.104935	
	2.500000	2.500000	15.708633	18.208633	
	2.499266	0.994999	0.491282	1.486281	TRASLACION
	1.500000	1.499823	10.910198	12.410021	VIBRACION
					ROTACION
200.00	7.773479	5.523980	28.618032	34.142014	
	2.500000	2.500000	16.427837	18.927837	
	3.773479	1.524113	0.848518	2.372631	TRASLACION
	1.500000	1.499867	11.341677	12.841544	VIBRACION
					ROTACION
250.00	9.298551	6.123260	29.913692	36.036953	
	2.500000	2.500000	16.985697	19.485697	
	5.298551	2.123366	1.251630	3.374997	TRASLACION
	1.500000	1.499894	11.676364	13.176258	VIBRACION
					ROTACION
300.00	10.938609	6.788510	31.088036	37.876545	
	2.500000	2.500000	17.441502	19.941502	
	6.938609	2.788599	1.696705	4.485304	TRASLACION
	1.500000	1.499911	11.949829	13.449740	VIBRACION
					ROTACION
350.00	12.570575	7.498612	32.187393	39.686005	
	2.500000	2.500000	17.826878	20.326878	
	8.570575	3.498688	2.179472	5.678160	TRASLACION
	1.500000	1.499924	12.181042	13.680000	VIBRACION
					ROTACION

TABLA XX.- (Continuación).

400.00	14.116057 2.500000 10.116057 1.500000	8.230367 2.500000 4.230433 1.499934	33.236340 18.160706 2.694302 12.381330	41.466705 20.660706 6.924736 13.881264	TRASLACION VIBRACION ROTACION
450.00	15.536352 2.500000 11.536352 1.500000	8.964486 2.500000 4.964545 1.499941	34.248177 18.455164 3.235014 12.557998	43.212662 20.955164 8.199560 14.057939	TRASLACION VIBRACION ROTACION
500.00	16.819828 2.500000 12.819827 1.500000	9.686987 2.500000 5.687040 1.499947	35.230221 18.718565 3.795624 12.716033	44.917210 21.218565 9.482663 14.215980	TRASLACION VIBRACION ROTACION
550.00	17.970348 2.500000 13.970347 1.500000	10.388694 2.500000 6.388742 1.499952	36.186592 18.956841 4.370756 12.858994	46.575287 21.456841 10.759499 14.358945	TRASLACION VIBRACION ROTACION
600.00	18.999104 2.500000 14.999103 1.500000	11.064163 2.500000 7.064207 1.499956	37.119690 19.174370 4.955813 12.989506	48.183853 21.674370 12.020020 14.489462	TRASLACION VIBRACION ROTACION
650.00	19.919685 2.500000 15.919685 1.500000	11.710599 2.500000 7.710640 1.499959	38.031021 19.374477 5.546975 13.109567	49.741619 21.874477 13.257615 14.609526	TRASLACION VIBRACION ROTACION
700.00	20.745529 2.500000 16.745529 1.500000	12.326983 2.500000 8.327022 1.499962	38.921612 19.559746 6.141140 13.220725	51.248596 22.059746 14.468162 14.720687	TRASLACION VIBRACION ROTACION
750.00	21.488785 2.500000 17.488785 1.500000	12.913423 2.500000 8.913458 1.499965	39.792252 19.732229 6.735812 13.324212	52.705673 22.232229 15.649270 14.824177	TRASLACION VIBRACION ROTACION
800.00	22.159998 2.500000 18.159998 1.500000	13.470708 2.500000 9.470741 1.499967	40.643608 19.893574 7.329017 13.421018	54.114315 22.393574 16.799759 14.920984	TRASLACION VIBRACION ROTACION
850.00	22.768126 2.500000 18.768126 1.500000	14.000018 2.500000 10.000050 1.499969	41.476288 20.045135 7.919198 13.511953	55.476307 22.545135 17.919247 15.011922	TRASLACION VIBRACION ROTACION
900.00	23.320747 2.500000 19.320747 1.500000	14.502727 2.500000 10.502756 1.499970	42.290859 20.188032 8.505137 13.597689	56.793587 22.688032 19.007895 15.097659	TRASLACION VIBRACION ROTACION
950.00	23.824276 2.500000 19.824276 1.500000	14.980287 2.500000 10.980314 1.499972	43.087887 20.323200 9.085896 13.678787	58.068172 22.823200 20.066212 15.178760	TRASLACION VIBRACION ROTACION
1000.00	24.284174 2.500000 20.284174 1.500000	15.434155 2.500000 11.434181 1.499973	43.867912 20.451433 9.660751 13.755727	59.302067 22.951433 21.094933 15.255700	TRASLACION VIBRACION ROTACION

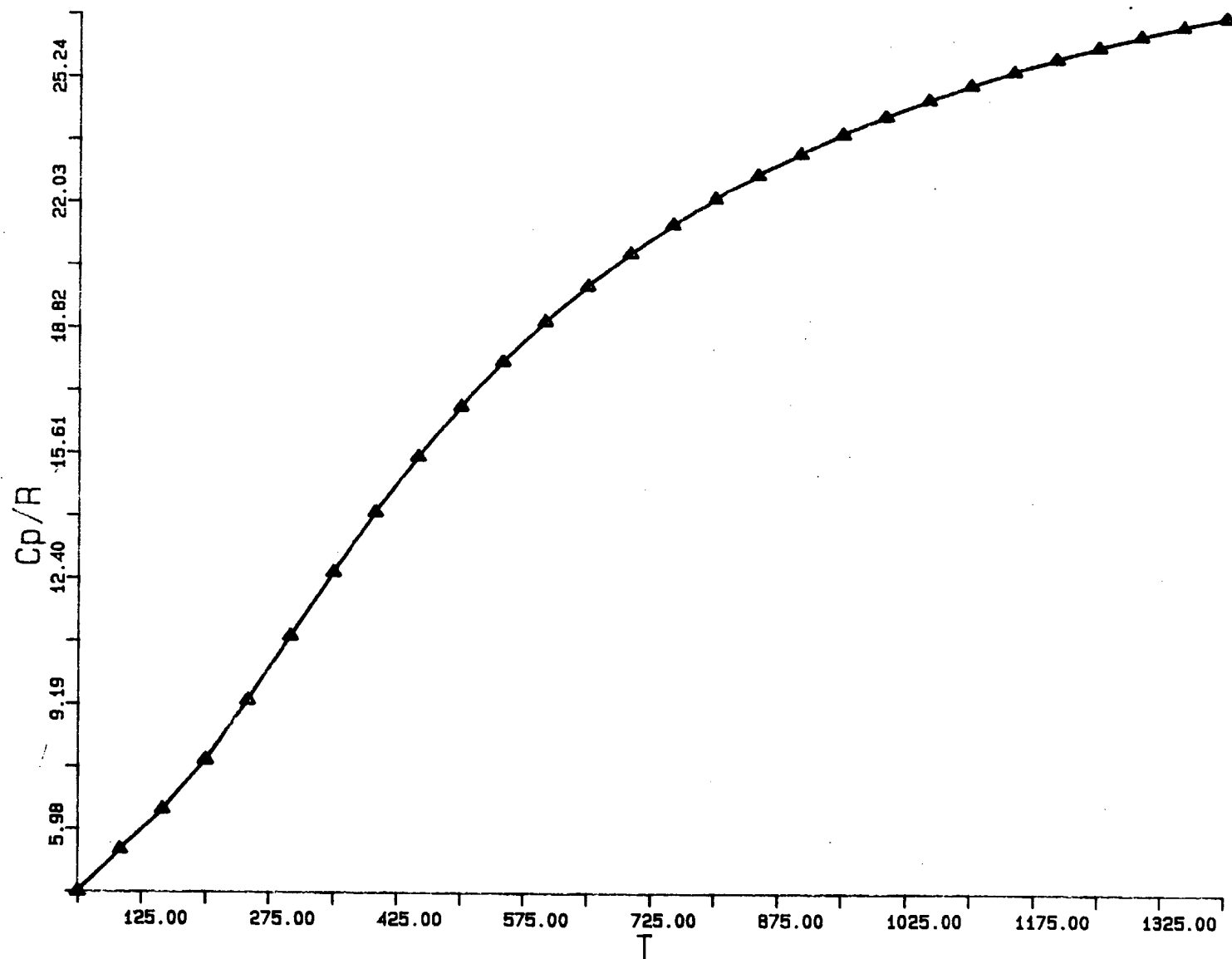


Fig. 35.- Dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura para el imidazol-2-carboxialdehído.

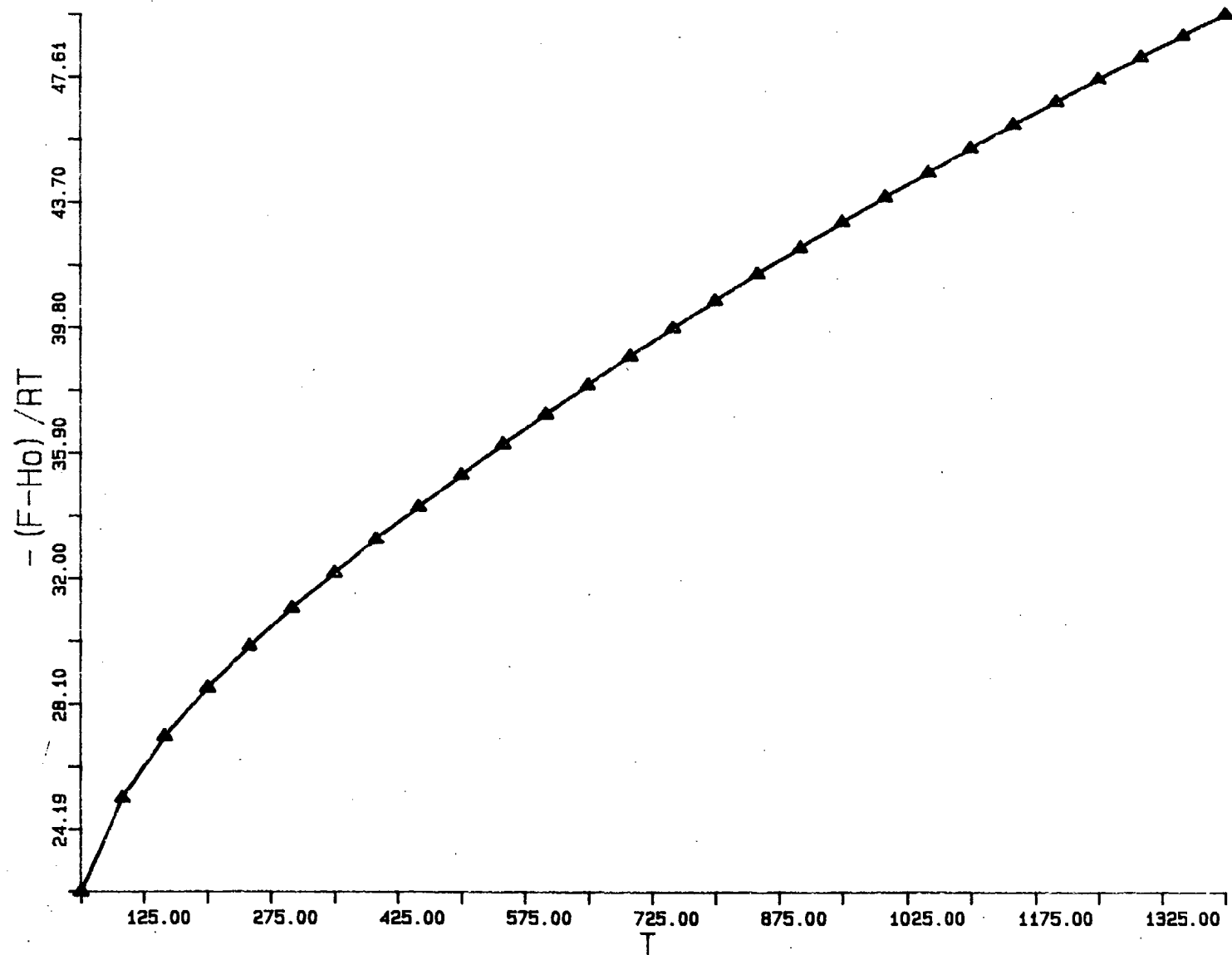


Fig. 36.- Dependencia de la energía libre con la temperatura para el imidazol-2-carboxialdehído.

TABLA XXI.- Funciones termodinámicas calculadas para la
molécula de 2-mercaptoimidazol.

=====

2-mercaptoimidazol

=====

LA MOLECULA ES ASIMETRICA	CONSTANTES ROTACIONALES	FUNDAMENTALES Y DEGENERACION
SIGMA = 1 PESO MOLECULAR = 100.009514	A = 0.306741 B = 0.073759 C = 0.059461	NO. FRECUENCIA DEGENERACION
		1 3144.8000 1
		2 3124.2000 1
		3 2862.3999 1
		4 2532.6001 1
		5 1586.1000 1
		6 1477.8000 1
		7 1421.9000 1
		8 1266.6000 1
		9 1226.6000 1
		10 1144.8000 1
		11 1123.7000 1
		12 1073.1000 1
		13 955.0000 1
		14 912.0000 1
		15 872.7000 1
		16 780.0000 1
		17 737.4000 1
		18 687.3000 1
		19 675.1000 1
		20 602.8000 1
		21 518.0000 1
		22 346.8000 1
		23 250.0000 1
		24 88.5000 1

ESTE CALCULO USA LAS CONSTANTES FUNDAMENTALES

N = 0.60221691E+24, K = 0.13806220E-15, H = 0.66261959E-26, C = 0.29979251E+11

T	Cp/R	(H-Ho)/RT	-(F-Ho)/RT	S/R	
50.00	4.641749	4.221765	22.306149	26.527914	
	2.500000	2.500000	13.022972	15.522972	TRASLACION
	0.641749	0.222335	0.082374	0.304709	VIBRACION
	1.500000	1.499430	9.200803	10.700233	ROTACION
100.00	5.483251	4.637583	25.359941	29.997524	
	2.500000	2.500000	14.755840	17.255840	TRASLACION
	1.483251	0.637868	0.363871	1.001739	VIBRACION
	1.500000	1.499715	10.240230	11.739944	ROTACION
150.00	6.525923	5.085537	27.323082	32.408619	
	2.500000	2.500000	15.769503	18.269503	TRASLACION
	2.525923	1.085727	0.705247	1.790974	VIBRACION
	1.500000	1.499810	10.848330	12.348141	ROTACION
200.00	7.847236	5.605613	28.855392	34.461006	
	2.500000	2.500000	16.488708	18.988708	TRASLACION
	3.847236	1.605756	1.086876	2.692632	VIBRACION
	1.500000	1.499857	11.279807	12.779665	ROTACION
250.00	9.345379	6.202046	30.169046	36.371094	
	2.500000	2.500000	17.046568	19.546568	TRASLACION
	5.345378	2.202160	1.507987	3.710146	VIBRACION
	1.500000	1.499886	11.614492	13.114378	ROTACION
300.00	10.880417	6.854163	31.356812	38.210976	
	2.500000	2.500000	17.502371	20.002371	TRASLACION
	6.880417	2.854258	1.966484	4.820743	VIBRACION
	1.500000	1.499905	11.887956	13.387860	ROTACION
350.00	12.352654	7.535656	32.464344	40.000000	
	2.500000	2.500000	17.887747	20.387747	TRASLACION
	8.352654	3.535737	2.457427	5.993165	VIBRACION
	1.500000	1.499918	12.119167	13.619086	ROTACION

TABLA XXI.- (Continuación).

400.00	13.709151	8.223915	33.515549	41.739464	
	2.500000	2.500000	18.221577	20.721577	TRASLACION
	9.709151	4.223987	2.974517	7.198503	VIBRACION
	1.500000	1.499929	12.319455	13.819384	ROTACION
450.00	14.931256	8.902542	34.523521	43.426064	
	2.500000	2.500000	18.516033	21.016033	TRASLACION
	10.931256	4.902606	3.511367	8.413973	VIBRACION
	1.500000	1.499937	12.496121	13.996058	ROTACION
500.00	16.020586	9.560948	35.495785	45.056732	
	2.500000	2.500000	18.779436	21.279436	TRASLACION
	12.020585	5.561005	4.062193	9.623199	VIBRACION
	1.500000	1.499943	12.654157	14.154099	ROTACION
550.00	16.988468	10.193049	36.436909	46.629959	
	2.500000	2.500000	19.017712	21.517712	TRASLACION
	12.988468	6.193100	4.622082	10.815183	VIBRACION
	1.500000	1.499948	12.797116	14.297065	ROTACION
600.00	17.849504	10.795900	37.349888	48.145790	
	2.500000	2.500000	19.235239	21.735239	TRASLACION
	13.849504	6.795948	5.187017	11.982965	VIBRACION
	1.500000	1.499952	12.927629	14.427582	ROTACION
650.00	18.618168	11.368598	38.236835	49.605434	
	2.500000	2.500000	19.435347	21.935347	TRASLACION
	14.618167	7.368641	5.753798	13.122440	VIBRACION
	1.500000	1.499956	13.047689	14.547646	ROTACION
700.00	19.307377	11.911477	39.099388	51.010864	
	2.500000	2.500000	19.620615	22.120615	TRASLACION
	15.307377	7.911518	6.319922	14.231441	VIBRACION
	1.500000	1.499959	13.158848	14.658807	ROTACION
750.00	19.928116	12.425582	39.938889	52.364471	
	2.500000	2.500000	19.793098	22.293098	TRASLACION
	15.928115	8.425620	6.883453	15.309073	VIBRACION
	1.500000	1.499962	13.262335	14.762297	ROTACION
800.00	20.489491	12.912320	40.756493	53.668812	
	2.500000	2.500000	19.954443	22.454443	TRASLACION
	16.489491	8.912355	7.442910	16.355265	VIBRACION
	1.500000	1.499964	13.359139	14.859104	ROTACION
850.00	20.999044	13.373261	41.553257	54.926517	
	2.500000	2.500000	20.106005	22.606005	TRASLACION
	16.999044	9.373295	7.997177	17.370472	VIBRACION
	1.500000	1.499967	13.450075	14.950042	ROTACION
900.00	21.462996	13.810001	42.330128	56.140129	
	2.500000	2.500000	20.248901	22.748901	TRASLACION
	17.462996	9.810033	8.545414	18.355448	VIBRACION
	1.500000	1.499968	13.535810	15.035779	ROTACION
950.00	21.886572	14.224104	43.087986	57.312092	
	2.500000	2.500000	20.384069	22.884069	TRASLACION
	17.886572	10.224133	9.087006	19.311140	VIBRACION
	1.500000	1.499970	13.616909	15.116879	ROTACION
1000.00	22.274172	14.617059	43.827667	58.444725	
	2.500000	2.500000	20.512302	23.012302	TRASLACION
	18.274172	10.617087	9.621514	20.238602	VIBRACION
	1.500000	1.499972	13.693849	15.193820	ROTACION

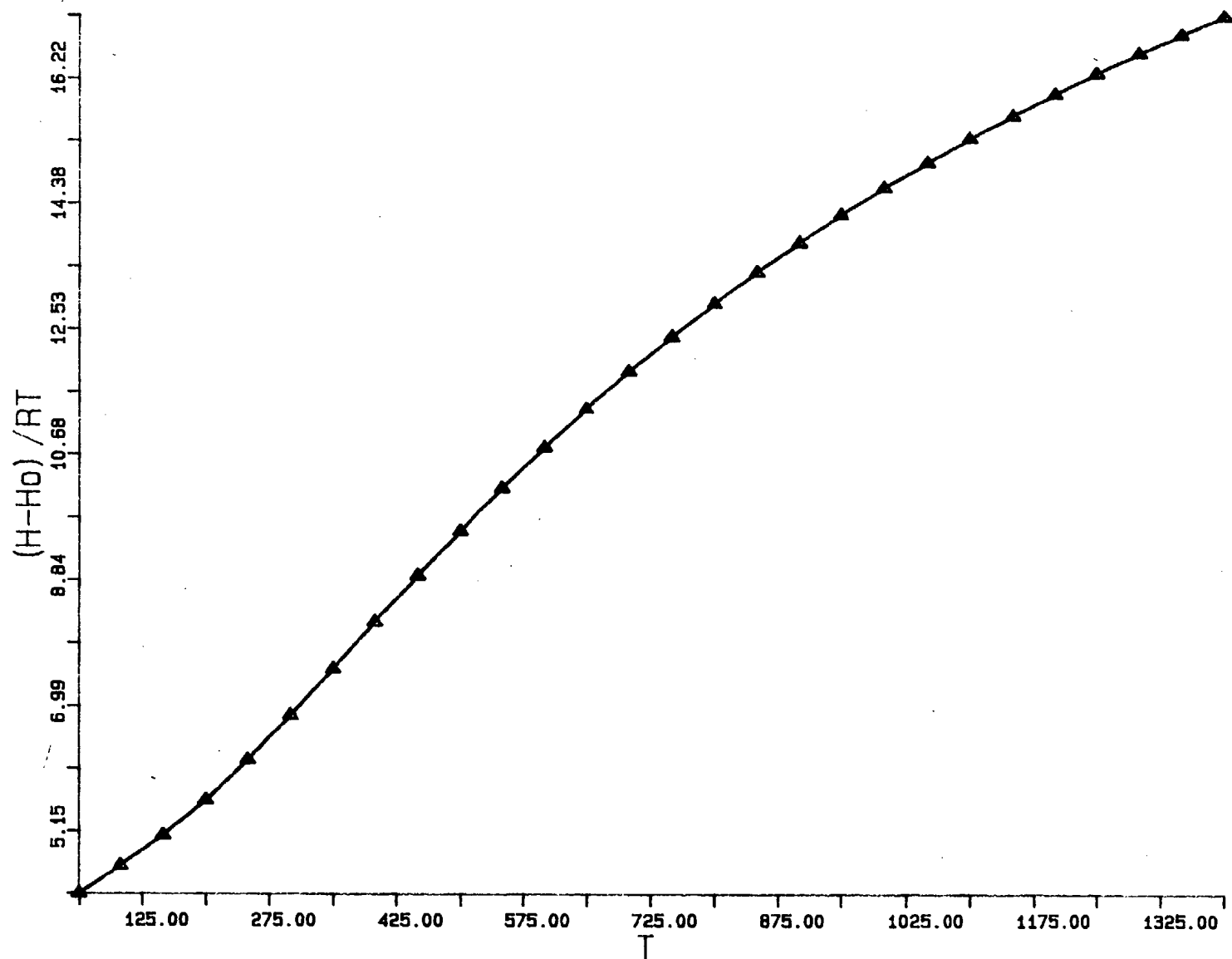


Fig. 37.- Dependencia de la entalpía con la temperatura para el 2-mercaptoimidazol.

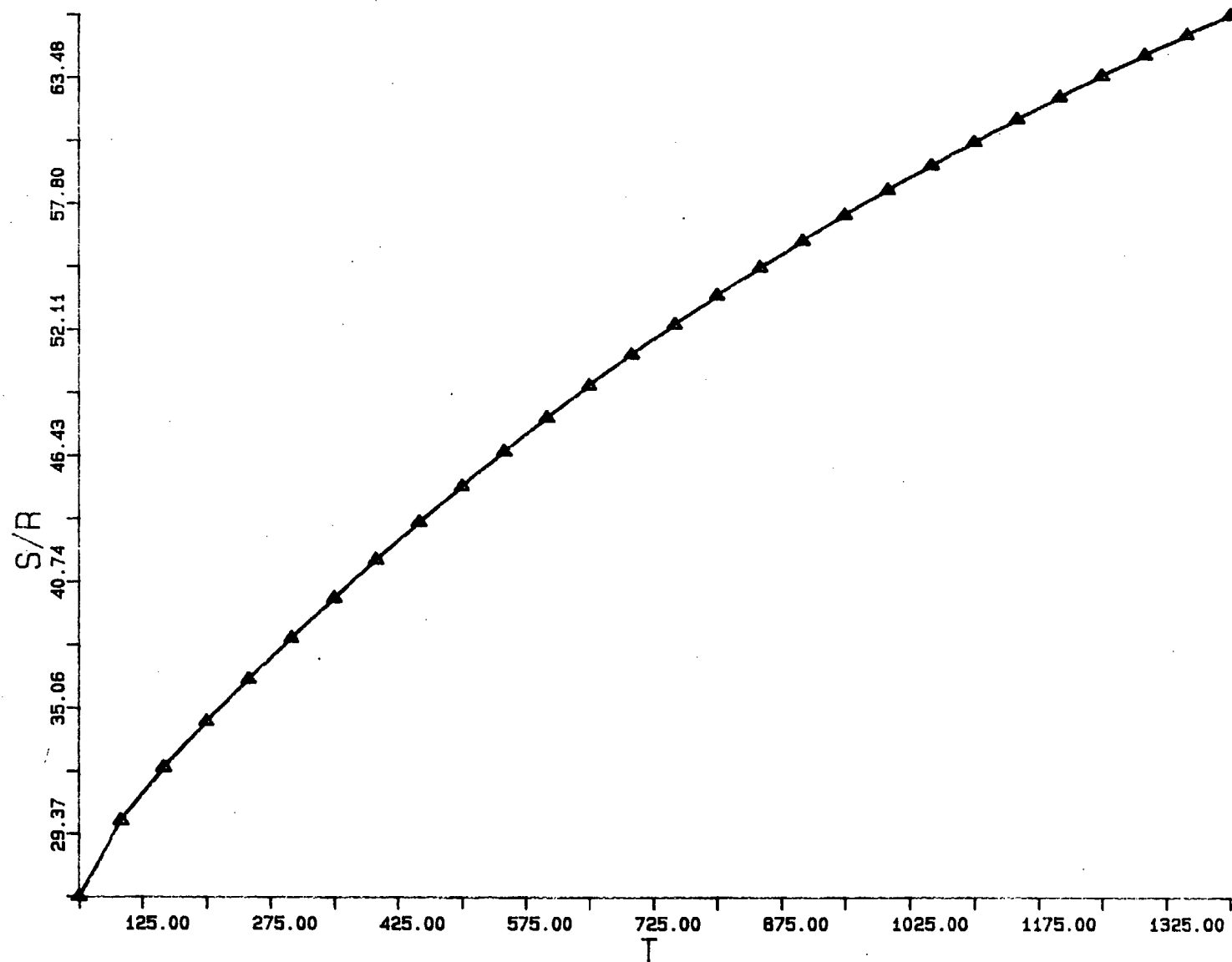


Fig. 38.- Dependencia de la entropía con la temperatura para el 2-mercaptoimidazol.

TABLA XXII.- (Continuación).

350.00	12.039196 2.500000 8.039196 1.500000	7.210358 2.500000 3.210480 1.499878	31.292313 17.590641 2.045515 11.656157	38.502670 20.090641 5.255995 13.156034	TRASLACION VIBRACION ROTACION
400.00	13.669437 2.500000 9.669437 1.500000	7.916609 2.500000 3.916715 1.499893	32.300903 17.924471 2.519992 11.856439	40.217514 20.424471 6.436707 13.356332	TRASLACION VIBRACION ROTACION
450.00	15.203757 2.500000 11.203757 1.500000	8.642114 2.500000 4.642208 1.499905	33.275131 18.218927 3.023104 12.033101	41.917244 20.718927 7.665313 13.533007	TRASLACION VIBRACION ROTACION
500.00	16.615154 2.500000 12.615154 1.500000	9.369917 2.500000 5.370002 1.499915	34.223381 18.482330 3.549917 12.191133	43.593300 20.982330 8.919919 13.691048	TRASLACION VIBRACION ROTACION
550.00	17.898678 2.500000 13.898678 1.500000	10.087872 2.500000 6.087948 1.499922	35.150215 18.720606 4.095519 12.334090	45.238087 21.220606 10.183468 13.834013	TRASLACION VIBRACION ROTACION
600.00	19.060911 2.500000 15.060911 1.500000	10.788004 2.500000 6.788075 1.499929	36.058144 18.938133 4.655407 12.464602	46.846149 21.438133 11.443482 13.964530	TRASLACION VIBRACION ROTACION
650.00	20.113180 2.500000 16.113180 1.500000	11.465519 2.500000 7.465584 1.499934	36.948559 19.138241 5.225658 12.584660	48.414078 21.638241 12.691242 14.084594	TRASLACION VIBRACION ROTACION
700.00	21.067785 2.500000 17.067785 1.500000	12.117846 2.500000 8.117908 1.499939	37.822277 19.323509 5.802950 12.695816	49.940125 21.823509 13.920857 14.195755	TRASLACION VIBRACION ROTACION
750.00	21.936260 2.500000 17.936260 1.500000	12.743907 2.500000 8.743964 1.499943	38.679825 19.495993 6.384529 12.799302	51.423733 21.995993 15.128493 14.299245	TRASLACION VIBRACION ROTACION
800.00	22.728737 2.500000 18.728737 1.500000	13.343567 2.500000 9.343620 1.499947	39.521576 19.657337 6.968134 12.896106	52.865143 22.157337 16.311754 14.396052	TRASLACION VIBRACION ROTACION
850.00	23.453880 2.500000 19.453880 1.500000	13.917274 2.500000 9.917324 1.499950	40.347874 19.808899 7.551932 12.987041	54.265148 22.308899 17.469257 14.486990	TRASLACION VIBRACION ROTACION
900.00	24.119020 2.500000 20.119020 1.500000	14.465824 2.500000 10.465872 1.499953	41.159008 19.951796 8.134436 13.072775	55.624832 22.451796 18.600307 14.572727	TRASLACION VIBRACION ROTACION
950.00	24.730391 2.500000 20.730391 1.500000	14.990200 2.500000 10.990245 1.499955	41.955288 20.086964 8.714451 13.153872	56.945488 22.586964 19.704697 14.653828	TRASLACION VIBRACION ROTACION
1000.00	25.293325 2.500000 21.293325 1.500000	15.491473 2.500000 11.491516 1.499957	42.737026 20.215197 9.291019 13.230811	58.228500 22.715197 20.782536 14.730768	TRASLACION VIBRACION ROTACION

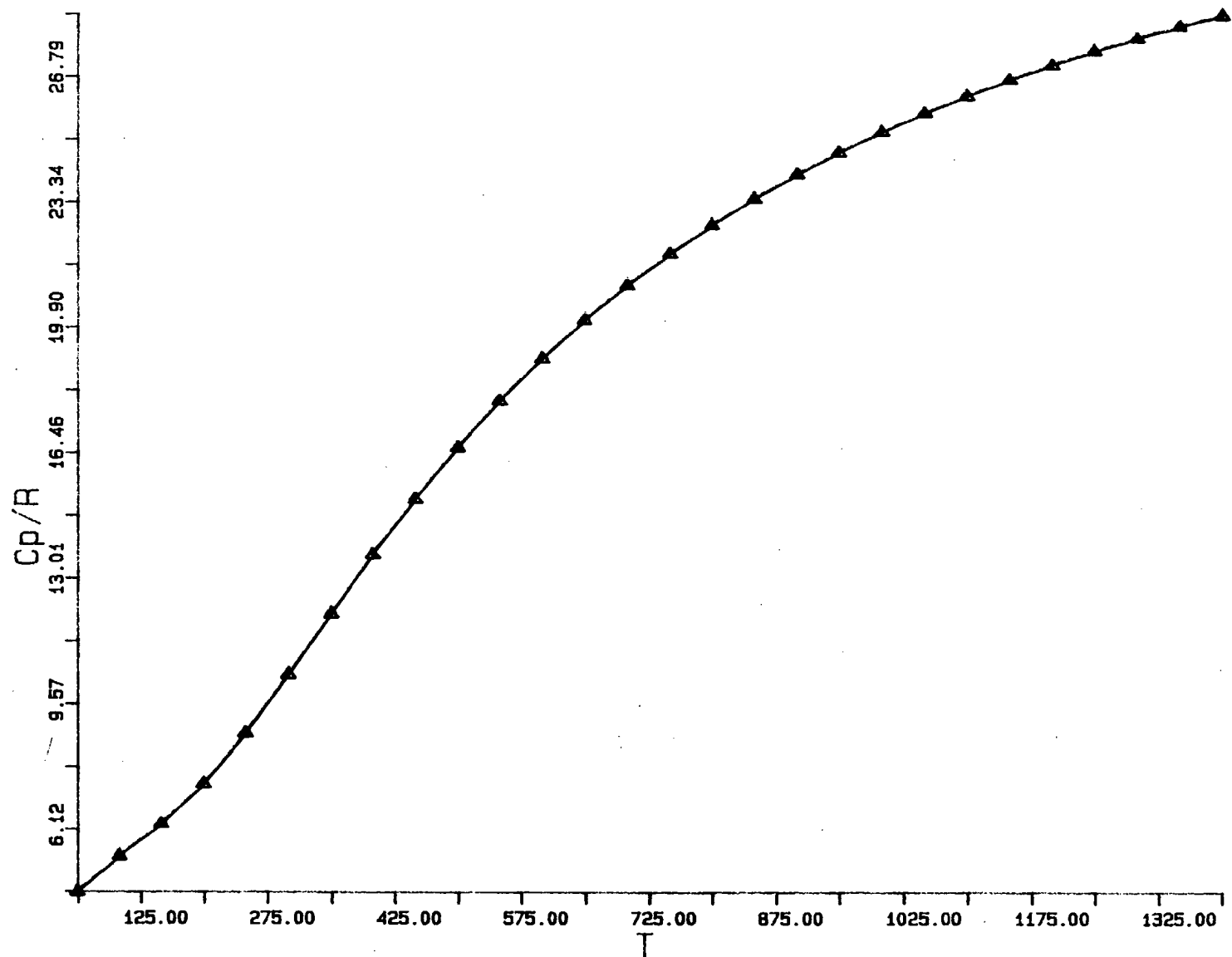


Fig. 39.- Dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura para el 1-metilimidazol.

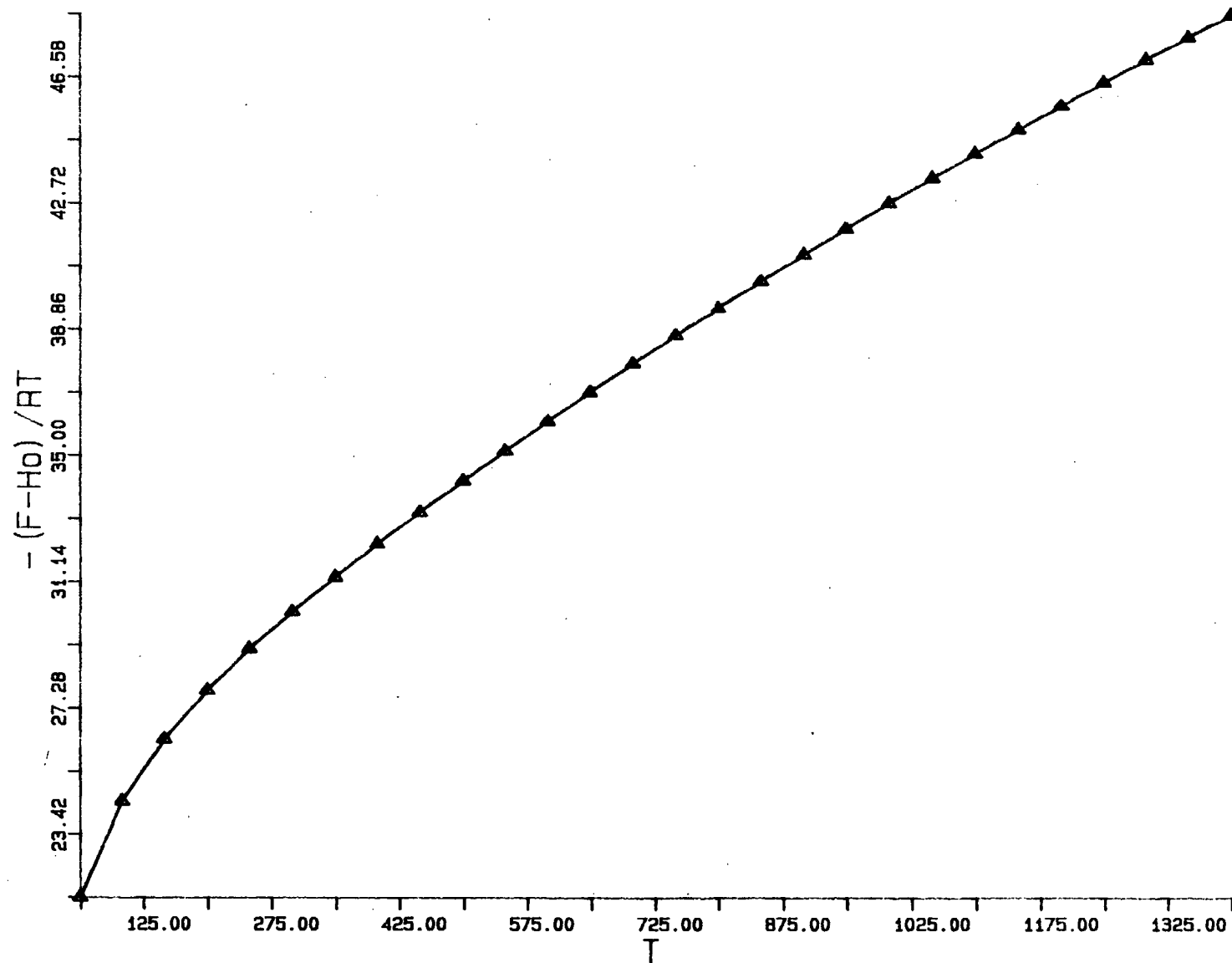


Fig. 40.- Dependencia de la energía libre con la temperatura para el 1-metilimidazol.

VI.- C O N C L U S I O N E S

Como consecuencia de este trabajo se han obtenido una serie de resultados que pueden resumirse en las siguientes conclusiones:

1.- Se han registrado los espectros infrarrojos en diferentes estados físicos y espectro Raman de los compuestos sólidos para Imidazol, Imidazol-2-carboxialdehído, 2-Mercaptoimidazol, 1-Metilimidazol y 2-Mercapto-1-metilimidazol.

2.- La simetría que se ha mantenido relevante en el espectro vibracional para todos los compuestos estudiados ha sido Cs, que se corresponde con una estructura plana de las moléculas, por lo que las vibraciones normales se distribuirán por especies de simetría A' y A'', todas ellas activas tanto en el infrarrojo como en el Raman.

3.- En los espectros infrarrojos y Raman del Imidazol se ha procedido a la asignación de todos los fundamentales de la molécula confirmándose, en la mayoría de las vibraciones, las asignaciones ya existentes. El análisis vibracional se completa con la identificación por primera vez en la molécula de Imidazol de una serie de sobretonos, bandas combinación y bandas diferencia.

4.- El estudio del espectro infrarrojo del Imidazol, tanto sólido como en disolución de CHCl_3 y CDCl_3 ha permitido establecer para dicha molécula la formación de una asociación por enlaces de hidrógeno del tipo $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$ entre el grupo $-\text{NH}$ de una molécula y el nitrógeno básico en posición 3 del anillo en

la otra. Dicha asociación, se mantiene sólo parcialmente en disolución dado que en el espectro correspondiente se detecta la banda debida a la $\nu(\text{NH})$ libre.

5.- Se describen por primera vez las asignaciones para las vibraciones fundamentales en la molécula de Imidazol-2-carboxialdehído, aunque las correspondientes a la $\delta(\text{OCH})$ y $\gamma(\text{OCH})$ no han podido ser observadas por tener un rango de aparición por debajo del límite de los registros efectuados por nosotros.

Junto con las vibraciones normales, el análisis se completa con la identificación de una serie de sobretonos y bandas combinación.

6.- Del análisis vibracional efectuado para el Imidazol-2-carboxialdehído se deduce que la forma más estable de los dos conformeros posibles es la forma "syn", lo que lleva implícito la aparición de una atracción electrostática entre el nitrógeno en posición 1 del anillo imidazólico y el oxígeno del grupo aldehído, N ---O .

Todo ello se refleja en la presencia de una asociación intramolecular, que llevará consigo el debilitamiento del doble enlace $\text{C}=\text{O}$ y el desplazamiento de la $\nu(\text{C}=\text{O})$ hasta zonas próximas del enlace sencillo, mostrándose como una banda muy intensa a 1286.8 cm^{-1} . La presencia de la banda correspondiente a un $\nu(\text{NH})$ libre y el reforzamiento en intensidad de la correspondiente $\nu(\text{C}=\text{O})$ a 1686.5 cm^{-1} en disolución de DMSO, indica la rotura parcial de las asociaciones intramoleculares anteriormente escritas.

7.- Se ha procedido a la asignación más completa posible en los espectros infrarrojo y Raman del 2-mercaptoimidazol sólido, tanto referente a vibraciones fundamentales como a sobretonos y bandas combinación.

Para este tipo de compuestos, se ha descrito la posibilidad de coexistencia de formas tautómeras -mercapto y tio. El análisis vibracional llevado a cabo en el presente trabajo indica que en estado sólido, la molécula del 2-mercaptoimidazol se presenta en la forma -mercapto, es decir, con el grupo -SH como sustituyente, sin que se detecten en el espectro las bandas debidas a los grupos C=S y N -H que aparecerían en la forma tio como consecuencia de la reestructuración de los enlaces.

8.- Para la molécula anteriormente citada, y como consecuencia del análisis vibracional llevado a cabo, se mantiene la asociación intermolecular en base al mismo mecanismo descrito para el imidazol.

La asociación a través del enlace S-H...N es improbable según los hechos experimentales observados, lo que está de acuerdo en lo descrito en la bibliografía.

9.- El espectro infrarrojo del 1-metilimidazol se registró en estado líquido en película capilar y en fase vapor, procediéndose en ambos registros a la asignación de las bandas presentes en los mismos.

Como consecuencia del estudio llevado a cabo, se proponen algunos cambios en las asignaciones realizadas con respecto a las propuestas por otros autores, así como se presenta por primera vez una identificación completa de las bandas del registro asignadas una serie de sobretonos, bandas combinación y/o diferencia.

10.- Se ha procedido por primera vez a la interpretación de los espectros infrarrojos y Raman para el 2-mercapto-1-metilimidazol, proponiéndose una asignación lo más completa posible, tanto para vibraciones fundamentales como para sobretonos y bandas combinación.

Al igual que ocurre en el otro derivado con el grupo -SH sustituyente, no se detecta la presencia de asociación intermolecular a través del enlace $S-H \cdots N$.

11.- Las vibraciones del anillo y del grupo -CH se alteran muy poco al pasar del imidazol a cada uno de los compuestos, aún cuando los sustituyentes sean tan distintos como el $-CH_3$, $-CHO$ ó $-SH$. La vibración W_1 , que implica al doble enlace $N=C$ del anillo, se muestra como la más sensible al efecto del sustituyente. Para el caso de los derivados sustituidos en posición 1, se presenta un acoplamiento entre el fundamental del anillo W_5 , y la vibración de tensión del enlace N_1-C sustituido. lo que hace que la banda correspondiente se desplace a frecuencias más altas, del orden de 100 cm^{-1} , participando ambos fundamentales en la vibración.

Similares razonamientos se establecen para la relación entre la correlación para las vibraciones características de los grupos sustituyentes, $-CH_3$ y $-SH$, aunque las que aparecen a baja frecuencia presentan una ligera variación entre los derivados correlacionados, interpretada en términos de la presencia en zonas próximas de otras fundamentales.

El estudio de las vibraciones correspondientes al grupo -NH , principalmente las de tensión $\nu(\text{NH})$ ha permitido establecer los criterios de formación de asociaciones intermoleculares para el caso del imidazol y 2-mercaptoimidazol.

12.- A partir de los datos espectroscópicos relativos a las asignaciones vibracionales de los fundamentales de las moléculas estudiadas y de los datos geométricos de las mismas, se han obtenido los valores de las funciones termodinámicas C_p , $(H-H_0)$, $-(F-H_0)$ y S como una función de la temperatura con cálculo de las diferentes contribuciones rotacionales, vibracionales y traslacionales a los valores totales, poniéndose de manifiesto la poca contribución vibracional a la entropía comparada a las otras contribuciones para temperaturas muy altas. Esto mismo es aplicable al cálculo de la energía libre o a la entalpía del compuesto.

VII.- BIBLIOGRAFIA

- (1) DAVID J. FUTOMA, S. RUVEN SMITH, TRUDY E. SMITH
Y JOHN TANAKA:
"Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Systems"
CRC Press. Boca Raton, Florida. 1981.

- (2) S. ROTTERI
"Determination of Total Hydrocarbons in Water"
Concawe, Babylon. 1981.

- (3) ALFRED S.Y. CHAU Y B.K. AFGHAN
"Analysis of Pesticides in Water"
Vol. 1,2. CRC Press. Boca Raton, Florida 1982.

- (4) JOHN S. WAID
"PCBs and the Environment"
Vol. 1,2,3. CRC Press. Boca Raton, Florida. 1986.

- (5) THE ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS
*"Manual fo Chemical Methods for Pesticides and
Devices"*
U.S. Environment Protection Agency. 1982.

- (6) MILE SYLVAIN THIBAUT Y JEAN TALBOT
Met.:Corros-Ind. Vol 50, 51 (1975).

- (7) SUEKICHI HATAKEYAMA Y CHOEI SATO
Sci. Rep. Hirosaki Univ. Vol 17, 7. (1970)

- (8) CLAUDINE PERCHARD Y ALEXANDRE NOVAK
Journal de Chimie Physique. Vol 65, 1964. (1968).

- (9) J. REEDIJK
Requeil. Vol 90, 117. (1971).

- (10) STIVEN J. ARCHER, THOMAS P.E. AUF DER HEYDE Y
GARY A. FOULES
Fransition Met. Chem. Vol 7, 59. (1982).

- (11) JOHN B. HODGSON, GORDON C. PERCY Y DAVID ATHORNTON
Journal of Molecular Structure. Vol 66, 81. (1980).
- (12) FREDERICK P. ENG Y HATSUO ISHIDA
Journal of Material Science. Vol 21, 1561. (1986).
- (13) SHUJI YOSHIDA Y HATSUO ISHIDA
American Institute of Physics. Vol 78, 6960. (1983).
- (14) S. FORENZA, L. MINALE, R. RICCIO Y E. FATTORUSSO
Journal Chem. Soc. . Vol 1, 16. (1972).
- (15) G. M. SHARMA Y P. R. BURKHOLDER
Chem. Comm. . 151. (1971).
- (16) F. E. RUSSELL
Fed. Proc. Fed. Amer. Soc. Exp. Biol. . Vol 26, 1206. (1967).
- (17) F. E. MURTHA
Ann. N. E. Acad. Sci. . Vol 90, 820. (1960).
- (18) J. E. SCHANTZ
Ann. N. E. Acad. Sci. . Vol 90, 843. (1960).
- (19) J. E. SCHANTZ
J. Agr. Food Chem. . Vol 17, 413. (1969).
- (20) J. E. SCHANTZ
"Microbial toxins". Academic Press. New York. 1971.
- (21) J. E. SCHANTZ Y W. H. MAGNUSSON
Journal Protozool. Vol 11, 239. (1964).

- (22) J. E. SCHANTZ, J. D. MOL Y COL.
J. Amer. Chem. Soc. . Vol 79, 5230. (1957).
- (23) J. E. SCHANTZ, J. D. MOL Y COL.
Can. J. Chem. . Vol 39, 2117. (1961).
- (24) J. E. SCHANTZ Y M. J. LYNCH
Biochemistry. Vol 5, 1191. (1966).
- (25) J. D. MOL, J. P. BOURDEN Y COL.
J. Amer. Chem. Soc. . Vol 79, 5235. (1957).
- (26) ANNE-MARIE BELLOCQ, CLAUDINE PERCHARD, ALEXANDRE
NOVAK Y MARIE-LOUISE JOSIEN
J. Ch. Phys. . Vol 62, 1334. (1965). Part I.
- (27) CLAUDINE PERCHARD, ANNE-MARIE Y ALEXANDRE NOVAK
J. Ch. Pys. .Vol 62, 1344. (1965).Part II.
- (28) MARSIA CORDES Y J. L. WALTER
Spectrochimica Acta. Vol 24a, 237. (1968).
- (29) JOHN B. HODGSON, GORDON C. PERSY Y DAVID A. THORNTON
J. Mol. Struct. . Vol 66, 75. (1980).
- (30) LIDIJA COLOMBO
J. Chem. Phys. . Vol 49, 4688. (1968).
- (31) M. MAJOUBE Y G. VERGOTEN
J. Chem. Phys. . Vol 15, 2838. (1982).
- (32) H. R. ZELSMANN, P. EXCOFFON Y Y. MARECHAL
Chem. Phys. Letters. . Vol 110, 285. (1984).

- (33) L. COLOMBO, P. BLECKMANN, B. SCHRADER, R. SCHNEIDER
Y TH. PLESSER
J. Chem. Phys. .Vol 61, 3270. (1974).
- (34) KANGNIAN FAN, YAOMING XIE Y JAMES E. BOGGS
J. Mol Struct. . Vol 136, 339. (1986).
- (35) C. PERCHARD Y A. NOVAK
Spectrochim. Acta. .Vol 23a, 1953. (1967).
- (36) ANNE-MARIE BELLOCQ Y CHANTAL GARRIGOU-LAGRANGE
J. Chim. Phys. .Vol 66, 1511. (1969).
- (37) H. WOLFF Y HELM. MÜLLER
J. Chem. Phys. .Vol 60, 2938. (1974).
- (38) E. SPINNER
Spectrochim. Acta .Vol 95, 1237. (1959).
- (39) G. D. THORM
Can. J. Chem. . Vol 38, 2349. (1960).
- (40) C. N. R. RAO Y R. VENKATARAGHAVAN
Spectrochim. Acta .Vol 18, 541. (1962).
- (41) GILBERT MILLE, M. JULIANO, P. HASSANALY Y J.
KISTERR
C. R. Acad. Sci. Paris . Vol 288,B-9. (1979).
- (42) G. D. THORM
Can. J. Chem. . Vol 38, 1439. (1960).
- (43) P. C. JOCELYN
J. Chem. Soc. . 3305. (1957).

- (44) "IUPAC Tables of wavenubers for the calibration of Infrared Spectrometers". Butherworths, London 1961.
- (45) S. MARTINEZ-CARRERAS
Acta Cryst. . Vol 35, 688. (1979).
- (46) G. WILL
Z. Kristallographie . Vol 129, 211. (1969).
- (47) M. CRAVEN, R. K. MCMULLAN
Acta Cryst. . Vol 33, 2585. (1977).
- (48) R. K. MACMULLAN, J. EPSTEIN, J. R. RUBLE Y B. M. CRAVEN
Acta Cryst. . Vol 35, 688. (1979).
- (49) D. CHRISTEN, J. H. GRIFFITHS Y J. SHERIDAN
Z. Naturforsch. .Vol 36, 1378. (1981).
- (50) J. F. ARENAS, J. PEREZ Y M. GONZALEZ
Coll. Czech. Chem. . (In press).
- (51) L. J. BELLAMY
"Advances in Infrared Group Frequencies" Chapman and Hall. London. 1968.
- (52) C. PERCHARD Y A. NOVAK
Spechim. Acta. Vol 23a, 3080. (1967).
- (53) ANNE-MARIE BELLOCQ Y CHANTAL GARRIGOU-LAGRANGE
C. R. Acad. Sci. Paris. Vol 268, 1420. (1969).
- (54) L. COLOMBO, K. FURIC Y D. KIRIM
J. Mol. Spectroscopy. Vol 39, 217. (1971).

- (55) H. WOLFF Y E. WOLFF
Spectrochim. Acta. Vol 27a, 2109. (1971).
- (56) P. EXCOFFON Y Y. MARECHAL
Chem. Phys. . Vol 52, 237. (1980).
- (57) P. EXCOFFON Y Y. MARECHAL
Chem. Phys. . Vol 53, 23. (1980).
- (58) M. MAJOUBE
J. Mol. Struct. . Vol 61, 129. (1980).
- (59) J. H. CLARK, MICHAEL GREEN Y RAYMOND G. MADDEN
J. Chem. Soc., Chem. Commun. . 136. (1983).
- (60) P. EXCOFFON Y Y. MARECHAL
J. Chim. Phys. .Vol 78, 353. (1981).
- (61) M. F. CLAYDON Y N. SHEPPARD
Chem. Comm. . 1431. (1969).
- (62) M. F. CLAYDON Y N. SHEPPARD
Chem. Comm.. 1287. (1970).
- (63) E. J. BROWNE Y J. B. POLYA
J. Chem. Soc. . 1056. (1969).
- (64) J. BELLANATO, C. AVENDAÑO, P. BALLESTEROS Y M. MARTINEZ
Spectrochim. Acta. Vol 35a, 807 (1979).
- (65) R. L. JONES Y C. SANDORFY
"Technique of Organic Chemistry" Vol 9. New York 1956.

- (66) A. ZECCHINA, L. CERRUTI, S. COLUCCA Y E. BORELLO
J. Chem. Soc. . 1363. (1967).
- (67) S. P. GUPTA, S. SHARMA Y R. K. GOEL
Spectrochim. Acta. Vol 42a, 1171. (1986)
- (68) S. T. KING
J. Phys. Chem. .Vol 74, 2133. (1970).
- (69) C. N. R. RAO
"Chemical Applications of Infrared Spectroscopy"
Academic Press. New York. 1963.
- (70) E. BORELLO, A. ZECCHINA Y ANNA APPIANO
Spectrochim. Acta. Vol 22a, 977. (1966).
- (71) M. RICO, J. M. ORZA Y J. MORCILLO
Spectrochim. Acta. Vol 21, 689. (1965).
- (72) S. CALIFANO, F. PIANSETI Y G. SBRANA
Spectrochim. Acta. Vol 20, 339. (1964).
- (73) G. SBRANA, E. CASTELLUCCI Y M. GINANNESCHI
Spectrochim. Acta. Vol 23a, 751. (1967).
- (74) JOINT COMMISSION FOR SPECTROSCOPY
J. Chem. Phys. . Vol 23, 1997. (1955).
- (75) P. T. KAYE, R. MACRAE, G. D. MEAKINS Y C. H. PATTERSON
J. Chem. Soc. .1631. (1980).
- (76) R. WEST Y L. S. WHATLEY
Chem. Ind. (London). 333. (1959).

- (77) D. F. EGGERS Y W. E. LINGREN
Ann. Chem. .Vol 28, 1328. (1956).
- (78) S. PINCHAS
Ann. Chem. .Vol 29, 334. (1957).
- (79) P. PRUSINER Y M. SUNDARALINGAN
Acta Crys. . Vol 32b, 853. (1976).
- (80) N. B. COLTHUP, L. H. DALY Y S. E. WIBERLEY
"Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy"
Academic Press. New York. 1975.
- (81) J. F. ARENAS, J. PEREZ Y MELCHOR GONZALEZ
Tetrahedron. (in Press).
- (82) M. IKRAM Y D. B. POWELL
Spectrochim. Acta. Vol 28a, 59. (1972).
- (83) A. S. MCDOWELL
J. Chem. Phys. . Vol 39, 526. (1963).
- (84) C. F. WOORLEY
J. Res. Nbs. . Vol 56, 105. (1956).
- (85) M. WILSON
J. Chem. Phys. .Vol 4, 526. (1936).
- (86) C. F. WOORLEY
J. Res. Nbs. . Vol 54, 299. (1955).