



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DEL ESPECTRO RAMAN DE ALGUNAS
CICLOOLEFINAS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

PRESENTA

NADIA MAYOLA VELEZ ZAMORA

MEXICO, D. F.

1973

Velez Zamora
Nadia Mayola



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE: DR. RAUL CETINA ROSADO
VOCAL: I.Q. ENRIQUE VILLALREAL TORINGUEZ
SECRETARIO: Q. FRANCISCO FERNANDEZ MORIAGA
1er. SUPLENTE Q. ROSA LARTEA GONZALEZ AUNOZ
2do. SUPLENTE Q. JORGE CROZCO LENDOZA.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: INSTITUTO MEXICANO DEL
PETROLEC.

SUSTENTANTE:

NADIA MAYOLA VELEZ ZAMORA



Handwritten signature of Nadia Mayola Velez Zamora, underlined.

ASESOR DEL TEMA:

DR. RAUL CETINA ROSADO



Handwritten signature of Dr. Raul Cetina Rosado, underlined.

SUPERVISOR TECNICO

I.Q. DANTE VELASCO LEONE



Handwritten signature of Dante Velasco Leone, underlined.

A MIS PADRES
Y
HERMANOS.

*Agradezco al
Instituto Mexicano del Petroleo
las facilidades brindadas para
la realización de esta tests.*

*ESTUDIO DEL ESPECTRO RAMAN DE ALGUNAS
CICLOOLEFINAS.*

PREFACIO.

INTRODUCCION.

PARTE TEORICA.

I.- EMPLEO DEL RAYO LASER EN LA ESPECTROSCOPIA RAMAN.

II.- PRINCIPIO DEL RAYO LASER.

III.- EFECTO RAMAN.

IV.- REGLAS DE SELECCION.

V.- ESPECTRO RAMAN DE ROTACION PURA.

VI.- ESPECTRO RAMAN DE VIBRACION.

VII.- RELACION DE DESPOLARIZACION.

PARTE EXPERIMENTAL.

I.- DATOS EXPERIMENTALES.

II.- MEDIDAS DE DESPOLARIZACION.

III.- ANALISIS DE RESULTADOS.

IV.- CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

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

La comprensión de los principios en que se basa la Espectroscopía, es esencial actualmente para los investigadores en las múltiples áreas de las ciencias Químicas y Físicas. La Espectroscopía es de gran importancia en Mecánica Cuántica porque proporciona la evidencia experimental más directa sobre la existencia de niveles de energía discretos en sistemas atómicos y moleculares.

Del estudio de los espectros de las moléculas diatómicas y poliatómicas, es posible obtener información acerca de los niveles de energía de vibración, rotación y electrónicos, y de estos niveles, la distancia internuclear, las frecuencias de vibración, las constantes de fuerza, las energías de disociación y otros datos referentes a la estructura.

Bajo este punto de vista y por el intenso desarrollo que la Espectroscopía Raman a adquirido en los últimos años, resulta interesante enfocar la atención y el estudio hacia esta técnica que había sido olvidada. Existen razones básicas aparte del interés intrínseco para el estudio de esta técnica; su campo de aplicación, las posibilidades sobre nuevas rutas, su limitación frente a la Espectroscopía en el Infrarrojo, técnica ampliamente utilizada.

P A R T E T E O R I C A

I.- EMPLEO DEL RAYO LASER EN LA ESPECTROSCOPIA RAMAN. (1)(2)(3)(4)

La espectroscopía Raman ha pasado por un largo período de evolución. La medida del efecto Raman se ha difundido notablemente desde que se dispone de nuevas técnicas fotoeléctricas y de otras fuentes de energía radiante, como son los rayos Laser. En un principio se utilizó como fuente de radiación en los espectrómetros, la lámpara de Mercurio, sin embargo los rayos Laser presentando características importantes hacen que sea una fuente luminosa ideal para la espectroscopía. Las ventajas que ofrece se enumeran a continuación.

1.- La manera de generar los rayos Laser hace que su banda de emisión sea muy estrecha por lo cual son prácticamente monocromáticos, siendo este tipo de fuente luminosa muy adecuado en la interpretación del espectro Raman,⁽⁵⁾ ya que no se requiere de soluciones filtrantes para aislar una línea monocromática. Cuando se emplea la lámpara de Mercurio son necesarias estas soluciones.

2.- Las muestras volátiles se pueden manejar con relativa facilidad. Con esta fuente luminosa no es necesario utilizar aparatos de enfriamiento. Las lámparas de vapor de Mercurio se calientan mucho durante la operación, por lo que deberán estar aisladas térmicamente del resto del instrumento, y con frecuencia son enfriadas con un ventilador durante su funcionamiento.

3.- La potencia eléctrica para su funcionamiento es menor que la empleada por la lámpara de Mercurio. La instalación es más simple utilizándose sólo 40 watts, 220 volts, 50-60 ciclos.

4.- La longitud de onda más grande del rayo Laser es de 6328\AA energía que difícilmente puede causar fotodescomposición ó fluorescencia en la muestra.⁽³⁾

5.- La longitud de onda de excitación de 6328\AA permite tratar mayor número de muestras coloreadas, que de otra manera absorberían la longitud de onda más corta de excitación de la

lámpara de Mercurio.

6.- Es posible realizar estudios en las relaciones de despolarización por las características que presenta el rayo Laser - de ser bastante polarizado y colimado.

7.- El carácter altamente monocromático del rayo Laser ayuda a que se pueda registrar mejor las líneas Raman, sobre todo - aquellas que se encuentran muy cerca de la línea de excitación.

8.- El orden del tamaño de la muestra es también muy importante. En líquidos se puede trabajar con 0.5- 25 μ l de muestra, - y en sólidos con 100 μ gramos. Esta condición tiene particular importancia en aquellos trabajos que se realizan en el -- área de productos naturales, donde a menudo sólo se dispone de microcantidades.

9.- Por el empleo del rayo Laser es posible explorar regiones del espectro rotatorio de frecuencia inferior a 200 cm^{-1} .

II.- PRINCIPIO DEL RAYO LASER.

El efecto Laser se basa en el hecho de que algunas sustancias tienen átomos que son susceptibles a excitarse, pudiendo ser ésta excitación por medio de ondas de radio- u otro tipo de radiación electromagnética, lo que permite a los átomos irradiar en una longitud de onda que les es característica, cuando regresan en uno o varios pasos a su estado-fundamental ó algún estado de menor excitación.

La siguiente figura muestra el diseño de un Laser gaseoso que produce un haz monocromático intenso de luz - linealmente polarizada.



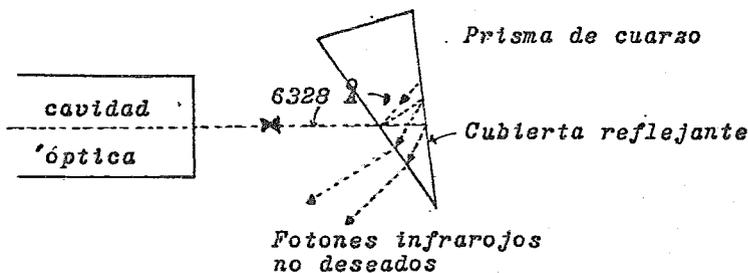
Laser que utiliza un tubo lleno de gas y dos espejos M_1 y M_2 . La luz emitida que emerge - del espejo parcialmente transmisor M_2 está - linealmente polarizada. Los átomos del interior del tubo se excitan con radiación de onda muy corta que incide transversalmente.

En sí el aparato consiste de un tubo lleno de gas con un espejo en cada extremo. Antes de que se pueda producir un haz intenso que tenga la energía E' deseada, billones de átomos gaseosos deben estar en estados excitados idénticos, metaestables, de energía E' . La reacción en cadena, puede producirse al hacer pasar algunos fotones de energía E' al través del gas. Algunos átomos excitados son inducidos a liberar su energía en forma de fotones. Estos viajan paralelamente al eje del tubo, salen de él, llegan al espejo y son reflejados dentro del tubo, disparando átomos adicionales. A continuación viene el proceso de autosimplificación. Los dos espejos se han dispuesto de modo que reflejen el haz eje varias veces a lo largo del gas, y su distancia es tal que el camino óptico entre ellos corresponda a un número entero de longitudes de onda, preferentemente de una longitud de onda que esté centrada con respecto a un intervalo pequeño de variabilidad de E' . De este modo la radiación que viaja paralelamente al eje del tubo forma una onda estacionaria confinada que domina el proceso de generación y extrae de los átomos excitados --- grandes cantidades de fotones que tienen la misma dirección, longitud de onda y fase. Dicho en otras palabras, la amplificación resultante exhibe una fuerte preferencia por la dirección dominante, por la longitud de onda y la fase dominante de la onda confinada. Es una amplificación coherente por excelencia. Los fotones que tengan características un poco distintas, pasan pocas veces por el haz, y juegan un papel muy secundario. Resulta problemático extraer una fracción de la --- energía de la onda confinada. Se resuelve comúnmente permitiendo que uno de los espejos transmita un pequeño porcentaje de la luz que sobre él incida. Ocasionalmente, una gran parte de la energía acumulada en la onda pasa a través de éste espejo y puede ser empleada en lo que se desea.

Es precisamente la oblicuidad de las ventanas en los extremos del tubo lo que asegura que sólo una polarización domine en la reacción en cadena. En consecuencia, se presenta un proceso de selección a medida que la luz pasa-

repetidas veces a lo largo del Laser.

La separación de fotones y la selección de estos, en un rayo Laser de longitud de onda de 6328 \AA se muestra en la siguiente figura, correspondiendo ésta parte, a uno de los extremos de la cavidad óptica. En el otro extremo se encuentra el espejo parcial que transmite aproximadamente el 3% de la luz incidente. Esta transmisión constituye el haz continuo de fotones de 6328 \AA , que se emplea para fines de experimentación.



La probabilidad de que un fotón estimule la emisión de otro fotón en el recorrido de la cavidad óptica de extremo a extremo es de 0.15 a 0.20. Por consiguiente, para que el haz de fotones no se extinga se requiere de varias reflexiones lo que nos indica que existen condiciones críticas para la operación. El polvo, los golpes y otros factores análogos producen un desajuste en las partes ópticas, que se traduce en pérdida de energía, que en forma de rayo Laser se obtiene del aparato.

III.- EFECTO RAHMAN. (6)(7)(8)(9)(10)(11)

Cuando la radiación electromagnética de energía $h\nu$ irradia una molécula, la energía se puede transmitir, absorber o dispersar. Existen varios tipos de dispersión de la luz, como son el efecto Rayleigh y el efecto Tyndall, en ambos

no hay cambio de longitud de onda de los fotones individuales.

En 1928 un físico de origen Hindú describió -- otro tipo de dispersión conocida ahora como efecto Raman, en honor a su descubridor. Sin embargo, en el año de 1923, A. Smekal había llegado a la conclusión de que la dispersión de la luz monocromática en determinadas circunstancias podía producir longitudes de onda diferentes a la del haz monocromático incidente. En el efecto Raman los fotones interaccionan con las moléculas de la muestra irradiada. Las energías de los fotones dispersados pueden incrementarse o decrecer de manera cuantizada, incrementos positivos o negativos que corresponden a las diferencias de energía entre los niveles vibratorios y rotatorios de las moléculas en estudio.

El efecto Raman es esencialmente de naturaleza física, constituyendo un parámetro por medio del cual el comportamiento de los átomos dentro de las moléculas se determina independientemente de su estado de agregación. El efecto de dispersión de la luz se encuentra relacionado con la naturaleza de la molécula, y el efecto Raman nos sirve para realizar estudios sobre la estructura molecular.⁽⁷⁾

Consideremos ahora con más detalle, lo que sucede cuando un haz de luz monocromática irradia una molécula. En el siguiente esquema las líneas designadas $v=0$ y $v=1$ representan la energía vibratoria de la molécula.

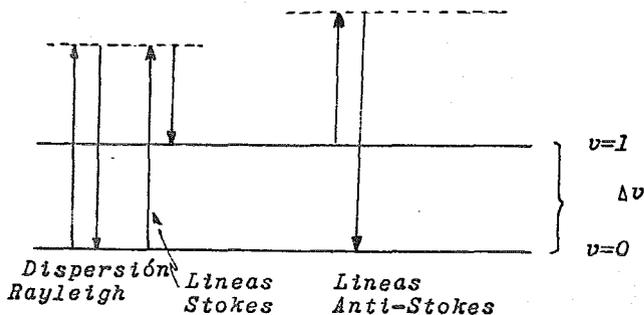


Diagrama de niveles energéticos para el efecto Raman.

Cuando un fotón interactúa con una molécula en el estado fundamental $v=0$, la molécula asciende momentáneamente a un nivel energético superior, que no es un nivel energético estable para la molécula a la temperatura ambiente. Dado que la molécula no puede permanecer en éste nivel inestable, puede dispersar un fotón y volver a su estado fundamental como se ilustra en el esquema. El fotón difractado tiene por lo tanto la misma energía y la misma frecuencia que el fotón que produjo la excitación y dá origen a la dispersión Rayleigh.

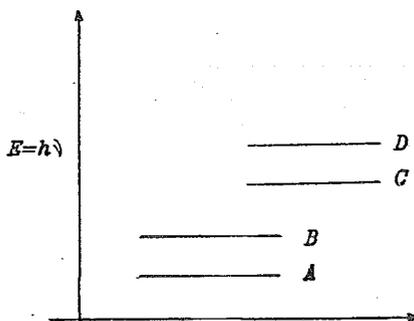
Sin embargo, la molécula, en lugar de retornar a su nivel fundamental, puede caer a un nivel energético correspondiente a un estado vibratorio excitado tal como el $v=1$. La energía del fotón difractado resulta igual a la diferencia entre los niveles $v=1$ y $v=0$. Por lo tanto la longitud de onda del fotón difractado es mayor que la de la luz incidente. Las líneas Raman de longitud más larga (ó menor frecuencia) que la radiación incidente de excitación reciben el nombre de líneas Stokes. La posibilidad final es que las moléculas en un nivel excitado de vibración sea elevada a un nivel superior inestable por la interacción con el fotón de excitación. Tal molécula puede difractar un fotón y concluir en su estado fundamental $v=0$. La energía del fotón difractado es igual a la energía del fotón de excitación más la diferencia de energía entre los niveles $v=1$ y $v=0$. La línea espectral observada tiene una longitud de onda más corta que la radiación incidente; esa línea recibe el nombre de línea anti-Stokes. A la temperatura ambiente la mayor parte de las moléculas se encuentran en el estado fundamental. En consecuencia, las líneas anti-Stokes son de más baja intensidad que las líneas Stokes.

No es posible registrar todas las vibraciones moleculares como efecto Raman. La naturaleza eléctrica de la vibración determinará si una banda se observa como absorción en el infrarojo o como emisión en el Raman. Una vibración molecular que origina un cambio en el momento dipolar de la molécula, es activa en el infrarojo. Para que una vibración molecular sea activa en el Raman debe haber un cambio en el mo-

mento dipolar inducido que resulta de un cambio en la polarizabilidad de la molécula. La polarizabilidad es una medida de la deformación elástica de la configuración vibratoria de una molécula y en el efecto Raman nos dá una medida del momento dipolar inducido en la molécula de la sustancia dispersa -- por la radiación electromagnética incidente en ella. La radiación Raman siempre está polarizada y mediante el estudio de la polarización de las bandas de emisión del espectro Raman se puede obtener información acerca de la simetría de la vibración molecular correspondiente y de la molécula. El llamado factor de despolarización se emplea en el efecto Raman para evaluaciones de la simetría de las moléculas.

El postulado básica de la Teoría Cuántica nos dice que los niveles de energía de los átomos y de las moléculas están cuantizados.

Se obtiene una línea del espectro cuando hay una emisión o absorción de un cuanto de radiación en una transición en ciertos niveles de energía. A continuación representamos algunos niveles de energía de una molécula, sin embargo no se ha especificado que niveles son:



Una transición del estado marcado por A al marcado por B comprenderá la absorción de un cuanto de radiación. Si ΔE es la diferencia de energías entre los estados A y B,

la frecuencia del cuanto estará dada por la relación de Planck.

$$\lambda = \Delta E / h$$

Una transición del estado D al estado C, comprende la emisión de un cuanto de energía. La magnitud de los dos cuantos es la misma, por lo tanto, la frecuencia asociada es idéntica, porque la diferencia de energías entre los estados A y B es la misma que entre C y D.

Los métodos espectroscópicos, detectan estos cuantos, y por lo tanto, registran la diferencia entre dos niveles de energía.

En un átomo los niveles energéticos representan los diferentes estados permitidos para los electrones. -- Una molécula también puede absorber o emitir energía como resultado de la transición entre diferentes niveles de energía electrónicos. Existen además otras dos formas de que una molécula cambie su energía. Una molécula puede absorber un cuanto de energía e incrementar su energía vibratoria o bien incrementar su energía rotatoria. Estas formas de energía se pueden tratar independientemente, y considerar la energía total constituida por:

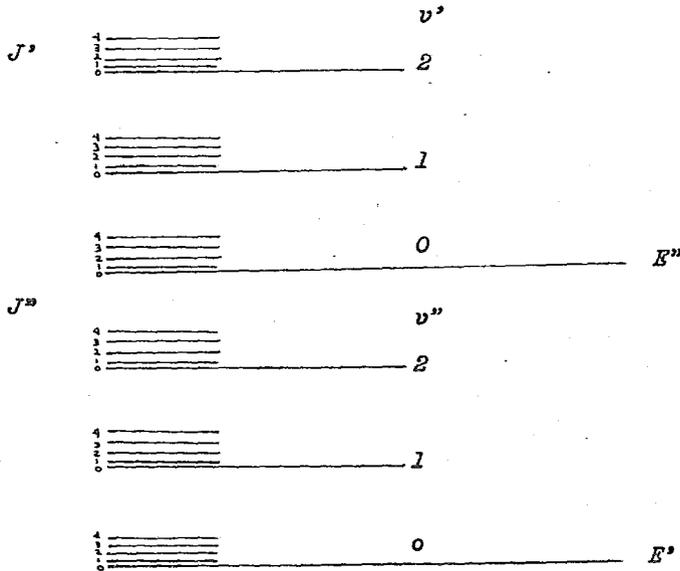
$$E_t = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$

En general el orden de magnitud de la diferencia entre niveles electrónicos es ~ 100 Kcal/ mol; entre niveles vibratorios ~ 5 Kcal/ mol; y entre niveles rotatorios de ~ 0.01 Kcal/ mol.

La transición entre los diferentes niveles electrónicos nos dá un espectro en la región visible ó ultravioleta del espectro electromagnético, y este espectro se conoce como espectro electrónico. La transición entre los niveles vibratorios dentro del mismo nivel electrónico nos dá el espectro vibratorio, en el infrarojo cercano. La transición entre los niveles rotatorios dentro del mismo nivel vibratorio nos dá el espectro rotatorio en la región del infrarojo lejano ó en la región de microondas. La transición entre dos niveles electrónicos generalmente va acompañada de cambios en los números cuánticos vibratorio y rotatorio, por lo tanto el espec

tro electrónico, es realmente un espectro electrónico-vibratorio-rotatorio. De la misma manera el espectro vibratorio es un espectro vibratorio-rotatorio.

El espectro correspondiente al cambio más pequeño en energía se llama espectro puro rotatorio. En el diagrama E' y E'' son dos niveles electrónicos.



El nivel inferior E'' tiene un cierto número de niveles vibratorios denotados por el número cuántico vibratorio $V'' = 0, 1, \dots$ y cada nivel vibratorio tiene sus propios niveles rotatorios representados por el número cuántico rotatorio $J'' = 0, 1, 2, \dots$. De la misma manera el nivel superior electrónico E' , tiene niveles vibratorios $V' = 0, 1, 2, \dots$; y cada nivel vibratorio tiene niveles rotatorios $J' = 0, 1, 2, \dots$.

IV.- REGLAS DE SELECCION. (10)

De lo dicho anteriormente es posible pensar que

puede ocurrir cualquier transición entre dos niveles de energía, sin embargo esto no ocurre así. Existen restricciones que son conocidas como las reglas de selección.

Cuando una molécula heteronuclear, vibra, por ejemplo el HCl, hay un desplazamiento neto de la carga. La molécula se comporta igual que una carga aislada vibrando y puede interactuar con la componente eléctrica de la radiación incidente. Entonces la vibración es permitida y es activa en el infrarojo. En una molécula homonuclear, como ejemplo el Cl₂, la simetría de la molécula exige que cualquier desplazamiento de una parte de la molécula esté balanceada. Por lo tanto no hay un desplazamiento neto de la carga y no hay interacción con la radiación incidente. La vibración es prohibida y será inactiva en el infrarojo.

Para las moléculas poliatómicas podemos aplicar argumentos similares. Cada frecuencia de vibración se puede asociar a un movimiento del núcleo. Para que una vibración sea activa en el infrarojo debe producir un cambio en el momento dipolar de la molécula. En moléculas diatómicas, esto no implica que la molécula tenga un momento dipolar permanente, entonces la vibración puede cambiar el momento del dipolo de un valor cero a un valor finito.

Esta regla de selección la podemos expresar de la siguiente manera:

$d\mu / dq \neq 0$ y que ΔE sea el resultado de un cambio del número cuántico vibratorio de n a $n \pm 1$.

μ es el momento dipolar de la molécula y "q" nos representa una coordenada o algunas coordenadas que definen el movimiento del núcleo. En forma similar, una molécula que presenta un espectro rotatorio, el momento dipolo de la molécula puede cambiar con respecto a la dirección de la radiación incidente. La molécula, por lo tanto, posee un momento dipolar permanente. La regla de selección para el espectro puro rotatorio será:

$$\mu \neq 0$$

En el efecto Raman la regla de selección para la vibración, establece que el movimiento del núcleo debe --

producir un cambio en la polarizabilidad de la molécula.

$$d\alpha / dq \neq 0$$

Reglas de selección que determinan la actividad en el Raman y en el Infrarojo.

ESPECTRO

REGLA DE SELECCION

Infrarojo vibratorio

La vibración deberá comprender cambios en el momento dipolar de la molécula y que $\Delta n=1$

Raman Vibratorio

La vibración deberá comprender cambios en la polarizabilidad de la molécula.

Infrarojo Rotatorio

La molécula deberá poseer un momento dipolar permanente.

Raman Rotatorio

La polarizabilidad perpendicular al eje de rotación deberá ser anisotrópica.

V.- ESPECTRO RAMAN DE ROTACION PURA. (9)(12)(13)

La rotación pura de una molécula dará origen a un espectro Raman de rotación, si la polarizabilidad de la molécula varía en cualquier dirección en el plano perpendicular al eje de rotación.

Con el objeto de simplificar la exposición sólo tomaremos en cuenta la rotación de las moléculas sin considerar las interacciones con los movimientos de vibración y electrónicos. El modelo del rotor rígido en la molécula sirve para explicar el espectro Raman de rotación pura. (14)

Consideremos dos átomos de masas m_1 y m_2 Unidos para formar una molécula diatómica. La distancia total --

entre los centros de masa de los dos átomos es r cm, y r_1 , r_2 son las distancias entre los átomos y el centro de gravedad de la molécula. El momento de inercia I de un sistema se expresa con la siguiente ecuación:

$$I = \sum_{i=1}^n m_i r_i^2 \quad (1)$$

y para nuestro sistema particular:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \quad (2)$$

Sin embargo, resulta más conveniente expresar I en términos de r , más que en términos de r_1 y r_2 , por lo cual:

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1} r_2 = \frac{m_2}{m_1} (r - r_1) \quad (3)$$

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \quad (4)$$

$$r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \quad (5)$$

Sustituyendo los resultados de la ecuación (4) y (5) en la ecuación (2) obtenemos:

$$I = m_1 \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 r^2 + m_2 \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 r^2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$I = \mu r^2 \quad (6)$$

El término $m_1 m_2 / m_1 + m_2$ es llamado comúnmente "masa reducida de la molécula".

De acuerdo a éste desarrollo todas las energías de rotación son posibles, Sin embargo, la mecánica cuántica nos dice que la energía de rotación está cuantizada, únicamente pueden existir niveles discretos de energía. Las energías de éstos niveles son:

$$E_{\text{rot}} = \frac{h^2 J(J+1)}{8 \pi^2 \mu r^2} = \frac{h^2 (J+1) J}{8 \pi^2 I} \quad (7)$$

h es la constante de Planck, J es el número cuántico de rotación cuyos valores pueden ser $J=0,1,2,3,\dots$

La ecuación (7) también la podemos expresar de la siguiente manera:

$$E_{\text{rot}} = B h c (J+1) J$$

en la cual B es la constante de rotación definida como:

$$B = h / 8 \pi^2 I c$$

De acuerdo con el postulado clásico, la energía de rotación es:

$$E_{\text{rot}} = \frac{I \omega^2}{2} = \frac{M^2}{2I} \quad (9)$$

Combinando las ecuaciones (7) y (9) tendremos:

$$M = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)} \quad (10)$$

Por lo tanto, para cualquier valor de J , el momento angular M se puede calcular.

La regla de selección para los cambios energéticos de rotación pura es $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$, y para las moléculas lineales es $\Delta J = 0, \pm 2$. La aplicación de ésta regla de selección a la ecuación de la energía rotatoria para las moléculas lineales conduce a las frecuencias expresadas en cm^{-1} de las líneas Stokes ($J \rightarrow J+2$).

$$\frac{\Delta E_{\text{rot}}}{h c} = B(2J+6) \quad ; \quad J=0,1,2,\dots$$

y para las líneas anti-Stokes ($J \rightarrow J-2$)

$$\frac{\Delta E_{\text{rot}}}{h c} = B(4J - 2) \quad ; \quad J=2,3,4,\dots$$

Ambos sistemas de líneas tienen un espaciamento igual a $4B$ con una separación entre la primera línea y la línea de excitación igual a $6B$.

Si los niveles de rotación permitidos por la Teoría Cuántica son:

$$F(J) \text{ cm}^{-1} = B \omega J (J+1) \quad (11)$$

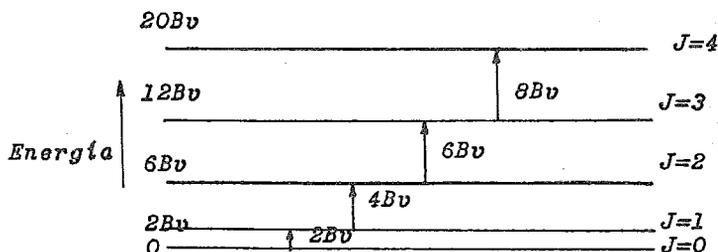
la siguiente tabla nos muestra varios niveles de energía.

NIVELES DE ENERGIA.

J	F(cm ⁻¹). Primeras diferencias.	
0	0	
1	2Bv	2Bv
2	6Bv	6Bv
3	12Bv	8Bv
4	20Bv	10Bv
5	30Bv	12Bv
6	42Bv	14Bv
7	56Bv	

Ahora bien, si las transiciones se observan entre dos niveles energéticos adyacente, tendremos el siguiente esquema.

NIVELES DE ENERGIA DE ROTACION PARA UNA MOLECULA DIATOMICA.



Los espaciamientos entre las líneas es igual a 2B.

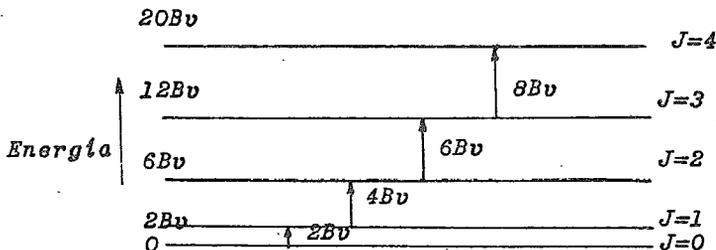
Como ya se hizo notar, el momento de inercia I de un cuerpo rígido que gira sobre un eje determinado, se da con la ecuación $I = \sum_{i=1}^n m_i r_i^2$. Al determinar el momento de inercia de un cuerpo en relación con varios ejes que pasan por un mismo punto, generalmente el centro de masa del cuerpo; se encuentra que existen tres ejes perpendiculares entre sí, para los cuales el momento de inercia es un máximo ó mínimo. Esos tres ejes son los ejes principales y los momentos de inercia correspondientes se les conoce como momentos principales de inercia. Al hacer una representación en el espacio, trazando los valores de $1/\sqrt{I}$ a lo largo de cada eje principal y tomando el momento de inercia respectivo, se encontrará que -

NIVELES DE ENERGIA.

J	$F(\text{cm}^{-1})$. Primeras diferencias.	
0	0	
1	2Bv	2Bv
2	6Bv	6Bv
3	12Bv	8Bv
4	20Bv	10Bv
5	30Bv	12Bv
6	42Bv	14Bv
7	56Bv	

Ahora bien, si las transiciones se observan entre dos niveles energéticos adyacente, tendremos el siguiente esquema.

NIVELES DE ENERGIA DE ROTACION PARA UNA MOLECULA DIATOMICA.



Los espaciamientos entre las líneas es igual a 2B.

Como ya se hizo notar, el momento de inercia I de un cuerpo rígido que gira sobre un eje determinado, se da con la ecuación $I = \sum m_i r_i^2$. Al determinar el momento de inercia de un cuerpo en relación con varios ejes que pasan por un mismo punto, generalmente el centro de masa del cuerpo; se encuentra que existen tres ejes perpendiculares entre sí, para los cuales el momento de inercia es un máximo ó mínimo. Estos tres ejes son los ejes principales y los momentos de inercia correspondientes se les conoce como momentos principales de inercia. Al hacer una representación en el espacio, trazando los valores de $1/\sqrt{I}$ a lo largo de cada eje principal y tomando el momento de inercia respectivo, se encontrará que -

3.- Para las moléculas esféricas no hay cambio en el momento-dipolar inducido por el campo eléctrico aplicado durante la rotación, y por consiguiente, éste tipo de moléculas no presentan espectro Raman de rotación.

4.- Las moléculas del tipo rotor asimétrico exhiben espectro-Raman de rotación sujeto a ciertas reglas de selección.

El aspecto del espectro Raman de rotación pura, es el de varias líneas a uno y a otro lado de la línea intensa de dispersión Rayleigh y de las líneas del espectro Raman de vibración. Las diferencias de frecuencias asociadas a éstas líneas nos permiten calcular distancias interatómicas, porque están relacionadas con los momentos de inercia y masas atómicas respectivas, así como los ángulos normales entre distintos enlaces moleculares.

VI.- ESPECTRO RAMAN DE VIBRACION. (11) (12)(13)(7)

Un átomo hipotético con una nube electrónica esféricamente simétrica no tiene momento dipolar permanente.- Cuando un átomo de tales características se coloca entre dos placas de un condensador cargado, los electrones serán atraídos por la placa positiva y los protones por la placa negativa. El átomo polarizado tiene ahora un dipolo inducido, presenta un momento dipolar inducido por el campo externo.

Si se representa la intensidad del campo eléctrico por E (volts/cm) y α la polarizabilidad del átomo, entonces la magnitud del momento dipolar inducido será:

$$|\mu| = \alpha |E| \quad (1)$$

La variación del campo eléctrico de una onda de luz cuya frecuencia en cm^{-1} es ν_0 se expresa con:

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (2)$$

en la que E_0 es el valor que tiene la intensidad del campo eléctrico en la posición de equilibrio. Combinando las ecuaciones (1) y (2) obtenemos:

$$\mu = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (3)$$

La radiación electromagnética incidente inducirá en el átomo un momento dipolar cuya frecuencia será la misma que la de la

radiación incidente. Esto constituye la dispersión Rayleigh.

Para sistemas completamente simétricos encontramos que μ y E son vectores, siendo μ paralelo y con el mismo sentido que E . Si el campo eléctrico se representa y se resuelve en un sistema cartesiano de coordenadas puede escribirse en términos de las componentes del momento dipolar inducido y del campo eléctrico.

$$\mu_x = \alpha E_x$$

$$\mu_y = \alpha E_y$$

$$\mu_z = \alpha E_z$$

Puesto que la mayor parte de las moléculas tienen una estructura que se aparta de la esféricamente simétrica, la polarizabilidad puede ser diferente para cada una de las direcciones X, Y, Z . Entonces la polarizabilidad será un tensor. Para este caso general se aplican las siguientes ecuaciones:

$$\mu_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \quad (4)$$

$$\mu_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \quad (5)$$

$$\mu_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \quad (6)$$

μ_x, μ_y, μ_z es el momento dipolar inducido en la dirección del eje X, Y, Z respectivamente. Un coeficiente como α_{xy} representa el momento eléctrico inducido en la dirección del eje de las X por el campo eléctrico unitario E_y a lo largo del eje de las Y .

El tensor polarizabilidad es un tensor simétrico, es decir, $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$, por lo tanto, el tensor α queda definido por seis coeficientes -- que junto con las coordenadas X, Y, Z se pueden expresar mediante la ecuación:

$$\alpha_{xx} X^2 + \alpha_{yy} Y^2 + \alpha_{zz} Z^2 + 2\alpha_{xy} XY + 2\alpha_{yz} YZ + 2\alpha_{zx} ZX = 1 \quad (7)$$

La polarizabilidad tiene tres componentes mutuamente ortogonales a lo largo de los ejes X, Y, Z , siendo estos valores los que

determinan el elipsoide de polarizabilidad. Si por efecto de las vibraciones o rotaciones moleculares el elipsoide cambia en orientación, forma o dimensiones, la molécula dará origen al espectro Raman.

Para pequeñas amplitudes de vibración la polarizabilidad de la molécula se relaciona con la coordenada normal de vibración q_v , por la ecuación:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_v} \right) q_v \quad (8)$$

para la cual α_0 es la polarizabilidad en el equilibrio y $\frac{\partial \alpha}{\partial q_v}$ es la rapidez de cambio de la polarizabilidad con respecto a q_v . La ecuación anterior se cumple para cada uno de los seis coeficientes de α .

Puesto que la vibración se considera como un movimiento armónico simple q_v se expresa de la siguiente forma:

$$q_v = q_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \quad (9)$$

Sustituyendo la ecuación (2) en la ecuación (4) obtenemos:

$$\mu_x = (\alpha_{xx} E_x^0 + \alpha_{xy} E_y^0 + \alpha_{xz} E_z^0) \cos 2\pi \nu_0 t \quad (10)$$

Ahora, sustituyendo el valor de la polarizabilidad α de la ecuación (8), y el de la coordenada normal q_v de la ecuación (9) en la ecuación (10) tendremos:

$$\begin{aligned} \mu_x = & (\alpha_{xx}^0 E_x^0 + \alpha_{xy}^0 E_y^0 + \alpha_{xz}^0 E_z^0) \cos 2\pi \nu_0 t + \\ & + \left\{ \left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial q_v} \right)_0 E_x^0 + \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial q_v} \right)_0 E_y^0 + \left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial q_v} \right)_0 E_z^0 \right\} q_0 \cos 2\pi \nu_0 t \cos 2\pi \nu_0 t \end{aligned} \quad (11)$$

La ecuación (11) la transformamos mediante la relación de los cosenos en:

$$\begin{aligned} \mu_x = & (\alpha_{xx}^0 E_x^0 + \alpha_{xy}^0 E_y^0 + \alpha_{xz}^0 E_z^0) \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{q_0}{2} \left\{ \left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial q_v} \right)_0 E_x^0 + \right. \\ & \left. + \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial q_v} \right)_0 E_y^0 + \left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial q_v} \right)_0 E_z^0 \right\} (\cos 2\pi (\nu_0 - \nu_0) t + \cos 2\pi (\nu_0 + \nu_0) t) \end{aligned} \quad (12)$$

En el primer miembro de la derecha en la ecuación (12), sólo encontramos un factor de frecuencia ν_0 , que es el de la radiación incidente. El segundo término contiene además de la frecuencia incidente ν_0 , las frecuencias $\nu_0 \pm \nu_v$.

Es decir, el momento dipolar inducido depende de las tres frecuencias componentes ν_0 , $\nu_0 - \nu_v$ y $\nu_0 + \nu_v$ y dan origen a los espectros de Rayleigh, Stokes y anti-Stokes respectivamente. Las intensidades del espectro Raman dependen de la variación $-\frac{\partial \alpha}{\partial q_v}$; la de Rayleigh de α . Para moléculas poliatómicas $-\frac{\partial \alpha}{\partial q_v}$ se reemplaza por la expresión general $-\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$ que es la rapidez con la que cambia α durante un modo normal Q de vibración a medida que el átomo pasa por su posición de equilibrio.

VII.- RELACION DE DESPOLARIZACION. (9) (11)

La dirección de propagación de la radiación incidente estará sobre el eje Z , y por lo tanto, la dirección de observación será perpendicular al eje Z , o sea en el plano XY . La relación de despolarización se define como la razón entre la intensidad de la luz dispersada la cual está polarizada perpendicular al campo eléctrico, es decir, en la dirección de propagación de la luz incidente, y la intensidad de la luz paralela al campo eléctrico.

Utilizando como agente de radiación luz polarizada y realizando las observaciones en la dirección perpendicular al campo eléctrico, las relaciones de intensidad serán:

$$\rho = \frac{I_{\perp}(\text{obs } \perp) - I_{\parallel}(\text{obs } \perp)}{I_{\parallel}(\text{obs } \perp)} = \frac{3\beta^2}{45\alpha^2 + 4\beta^2}$$

$$I_{\perp}(\text{obs } \perp) = \frac{16 \pi^4 y^4}{c^4} N I_0 \frac{45\alpha^2 + 7\beta^2}{45}$$

$$I_{\perp}(\text{obs } \parallel) = \frac{16 \pi^4 y^4}{c^4} N I_0 \frac{2\beta^2}{15}$$

$$I_{\parallel}(\text{obs } \perp) = \frac{16 \pi^4 y^4}{c^4} N I_0 \frac{45\alpha^2 + 4\beta^2}{45}$$

$$\alpha = \frac{1}{3} (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$$

$$\beta^2 = \frac{1}{2} [(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2]$$

para la cual α es la parte esférica de la polarizabilidad y β es la parte anisotrópica.

Cuando se emplea luz natural sin polarizar, las relaciones de despolarización se calculan promediando todas - las orientaciones de la elipsoide de polarizabilidad. Es decir, considerando a la luz dispersada como la suma de las intensidades de las observaciones hechas en paralelo y perpendicularmente al vector eléctrico incidente.

$$\rho = \frac{I_{\perp}(\text{obs } \perp) - I_{\parallel}(\text{obs } \perp) + \frac{1}{2} I_{\perp}(\text{obs } \parallel)}{I_{\parallel}(\text{obs } \perp) + \frac{1}{2} I_{\perp}(\text{obs } \parallel)} = \frac{6\beta^2}{45(\alpha')^2 + 7\beta^2}$$

en la que α' es la parte esférica o isotrópica de la polarizabilidad definida como el promedio de las tres principales polarizabilidades.

$$\alpha' = \frac{1}{3} (\alpha_{x'x'} + \alpha_{y'y'} + \alpha_{z'z'})$$

y β es la parte anisotrópica de la polarizabilidad definida - por:

$$\beta^2 = \frac{1}{2} \left[(\alpha_{x'x'} - \alpha_{y'y'})^2 + (\alpha_{y'y'} - \alpha_{z'z'})^2 + (\alpha_{z'z'} - \alpha_{x'x'})^2 + 6(\alpha_{x'y'}^2 + \alpha_{y'z'}^2 + \alpha_{z'x'}^2) \right]$$

En la dispersión Raman las componentes de la polarizabilidad $\alpha_{x'x'}$, $\alpha_{y'y'}$ etc, pueden sustituirse por el cambio en la polarizabilidad durante una vibración $\left(\frac{\partial \alpha_{i'j'}}{\partial Q} \right)$.

El máximo valor de ρ es en éste caso de 6/7 y ocurre cuando $\alpha' = 0$. Si una línea Raman presenta una relación de despolarización 3/4 ó 6/7, se dice que se encuentra despolarizada. Si la relación es menor que éstos valores, la línea estará polarizada. Se ha encontrado que únicamente las vibraciones totalmente simétricas producen las líneas Raman polarizadas.

En conclusión podemos decir que a partir de -- éstas medidas es posible distinguir vibraciones totalmente simétricas ($0 < \rho < 6/7$, $0 = \rho < 3/4$); y vibraciones asimétricas ($\rho = 6/7$, $\rho = 3/4$).

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

I.- DATOS EXPERIMENTALES.

La experimentación estuvo orientada hacia la - investigación del comportamiento de ocho cicloolefinas. Los - espectros Raman fueron registrados en el espectrómetro Raman, Cary, modelo 81, cuya fuente de iluminación es un rayo Laser- de H_e-N_e .

El control de los parámetros de operación tuvo por objeto la obtención de espectros adecuados para su interpretación. Estos parámetros fueron los siguientes:

Rendijas.- La pureza de la energía radiante depende del tamaño de las rendijas y del número de éstas. Seleccionando la -- rendija simple o doble se facilita la obtención de espectros- cerca de la línea de excitación. Y para las medidas de alta - resolución se varía el tamaño de la rendija.

Velocidad de registro de los espectros.

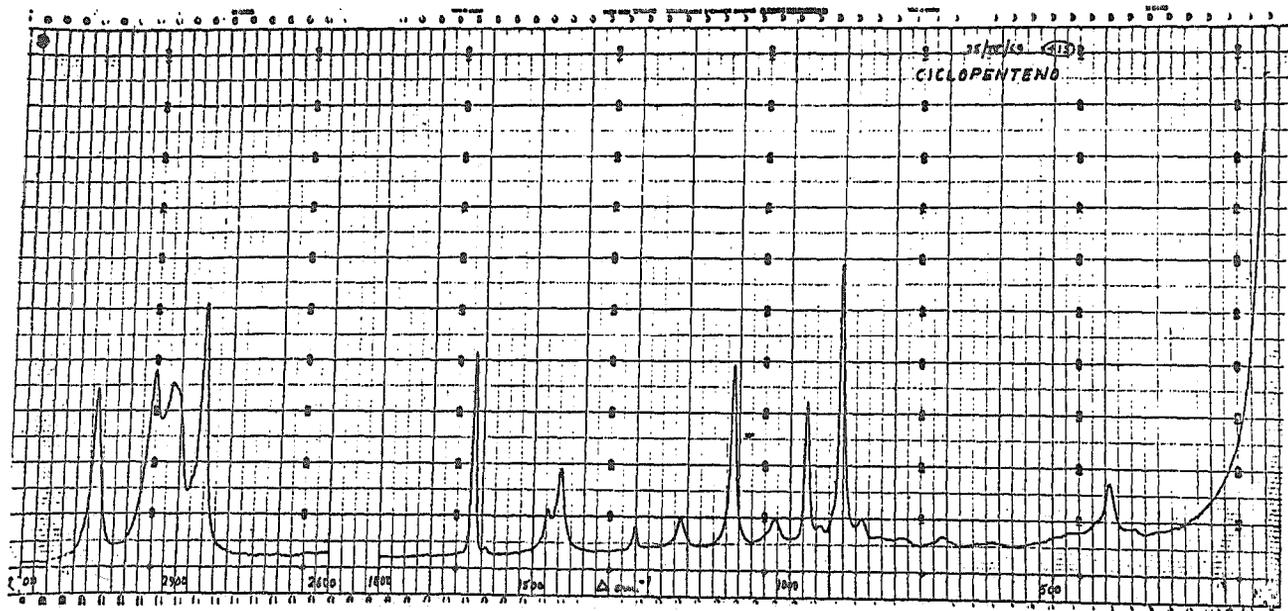
Control de sensibilidad.- Aumentando o disminuyendo la sensibilidad en el aparato, la altura de las bandas en los espec-- tros crece o decrece respectivamente, facilitando con estos - cambios la medida de las bandas.

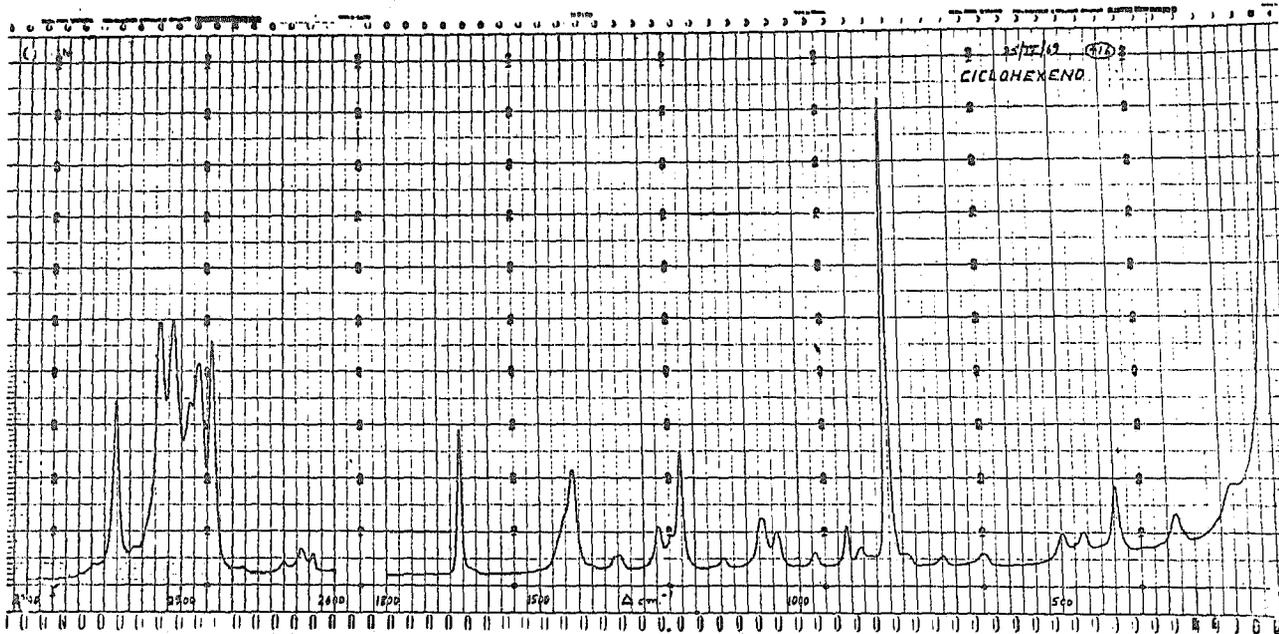
Período de control.- Para seleccionar el período de respuesta de registro de la pluma entre 0.5 y 60 seg (tiempo constante de 0.1 a 10 seg).

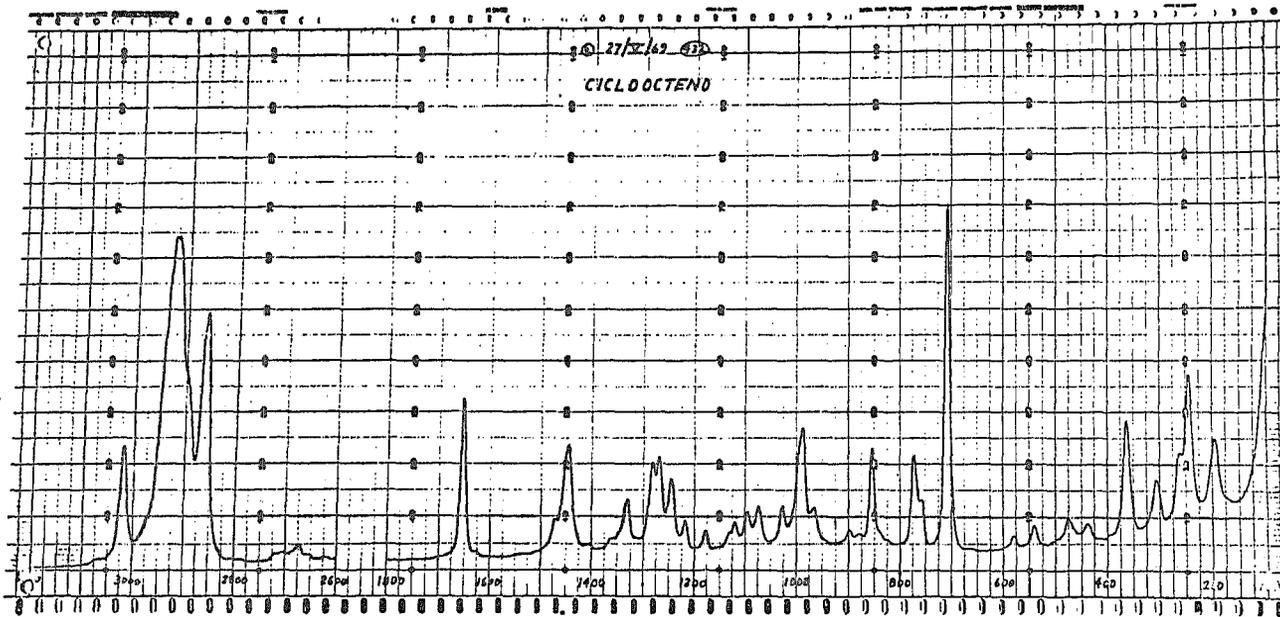
Control de supresión del cero.- Para el control en las señales de ruido.

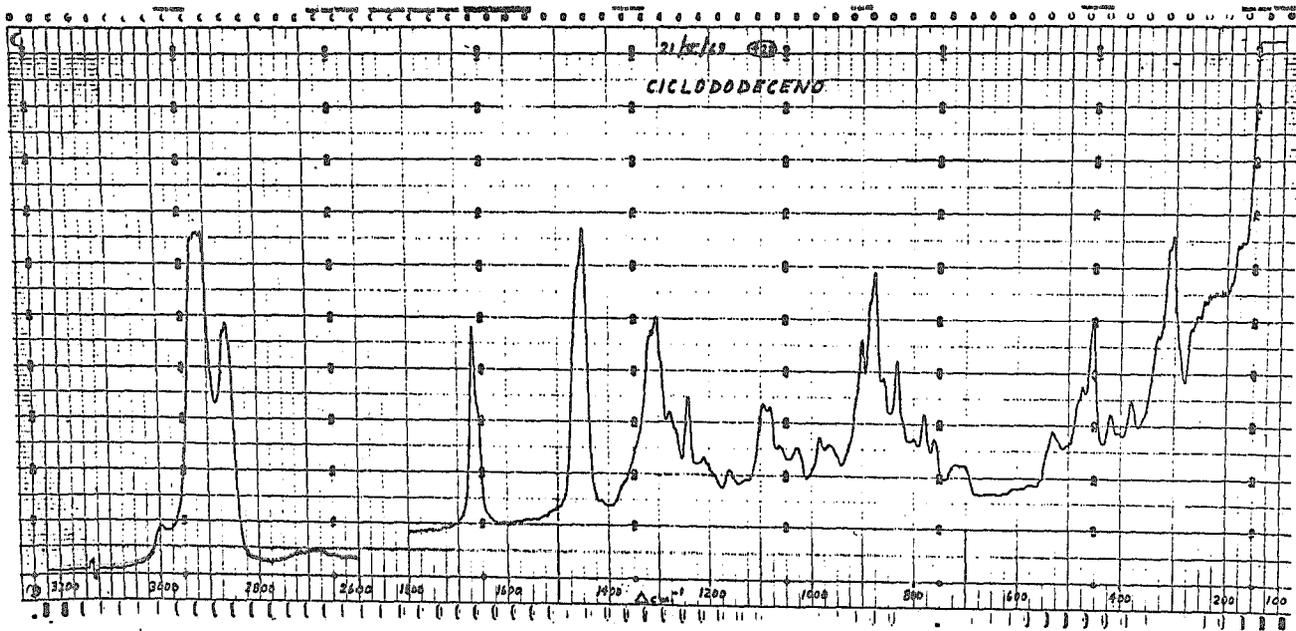
Los espectros Raman fueron registrados en un - intervalo de frecuencias de 100-1800 $\Delta \text{ cm}^{-1}$ y 2600 a 3200 $\Delta \text{ cm}^{-1}$ para cada cicloolefina.

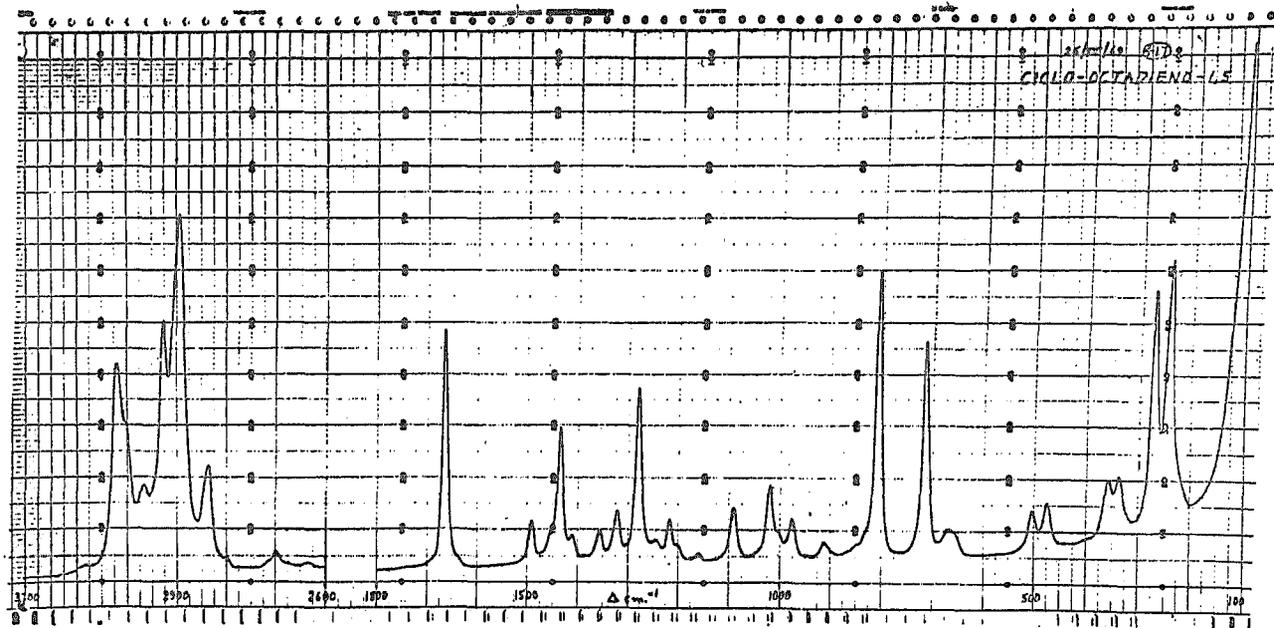
A continuación aparecen los espectros y las ta- bulaciones de las frecuencias ($\Delta \text{ cm}^{-1}$) y la altura de cada - banda correspondiente (cm) en los espectros de cada cicloole- fina.

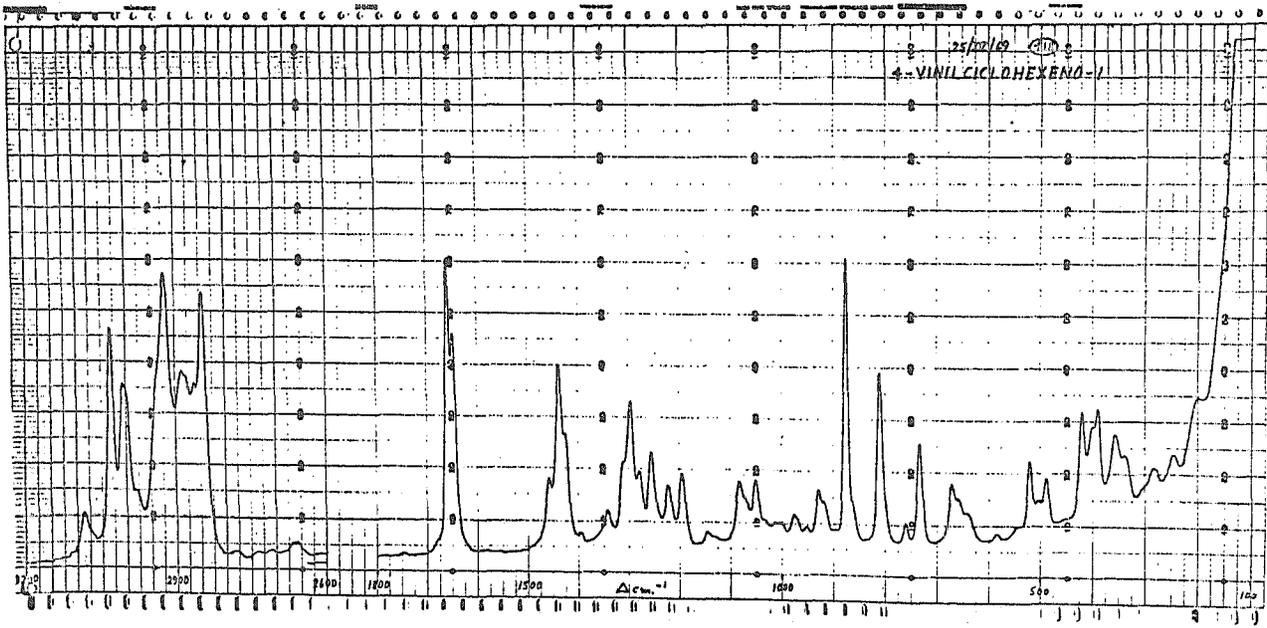












GRUPO DE FRECUENCIAS DEL ESPECTRO DEL CICLOPENTENO.

Condiciones de operación:

Rendijas: largo 10 - Ancho: 10 - Número: doble
Dinodo Raman: 4 ; Período Pluma: 2.0 ; Sensibilidad 1 x 20
Velocidad: 2.0 ; Escala 100 cm^{-1} / in.

Intervalo 100 - 1800 Δcm^{-1}

Frecuencias	cm^{-1}	Altura de la banda.
394	cm^{-1}	2.5 cm
708	"	0.4 "
866	"	1.25 "
903	"	13.75 "
944	"	1.05 "
970	"	7.05 "
1030	"	1.4 "
1112	"	9.05 "
1214	"	1.45 "
1302	"	1.1 "
1447	"	4.1 "
1472	"	2.1 "
1593	"	0.3 "
1616	"	9.9 "

Intervalo 2600 - 3200 Δcm^{-1}

Mismas condiciones de operación.- Sensibilidad 1.6 x 50

Frecuencias	cm^{-1}	Altura de la banda.
2854	cm^{-1}	12.4 cm
2916	"	8.5 "
2952	"	9.1 "
3065	"	8.2 "

GRUPO DE FRECUENCIAS DEL ESPECTRO DEL CICLOHEXANO.

Condiciones de operación:

Rendijas: largo 10 - Ancho: 10- Número: doble
 Diodo Raman: 4 ; Período Pluma: 2,0 ; Sensibilidad 1 x 20
 Velocidad: 5 x 20 ; Escala 100 cm⁻¹/ in

Intervalo 100- 1800 Δ cm⁻¹

Frecuencias	cm ⁻¹	Altura de la banda.
176	cm ⁻¹	2.25 cm
281	"	1.3 "
398	"	3.0 "
460	"	1.1 "
500	"	1.2 "
650	"	0.6 "
725	"	0.45 "
785	"	0.5 "
828	"	22.45 "
881	"	0.9 "
908	"	1.9 "
969	"	0.7 "
1041	"	1.6 "
1072	"	2.3 "
1146	"	0.5 "
1228	"	5.5 "
1248	"	1.6 "
1272	"	2.0 "
1345	"	0.75 "
1356	"	0.70 "
1437	"	4.85 "
1455	"	3.6 "
1656	"	6.8 "

Intervalo 2600- 3200 Δ cm⁻¹

Mismas condiciones de operación.- Sensibilidad 1.6 x 50

Frecuencias	cm ⁻¹	Altura de la banda
2646	cm ⁻¹	0.9 cm
2666	"	1.1 "
2700	"	0.45 "
2840	"	11.05 "
2866	"	10.0 "
2884	"	8.1 "
2916	"	12.2 "
2943	"	1.3 "
3028	"	8.2 "

GRUPO DE FRECUENCIAS DEL ESPECTRO DEL CICLOOCTENO.

Condiciones de operación:

Rendijas: largo 10- Ancho: 10 - Número: Doble
 Díodo Raman : 4 ; Período Pluma: 2.0 ; Sensibilidad 1 x 20
 Velocidad: 2.0 ; Escala 100 cm^{-1} / in

Intervalo 100- 1800 Δcm^{-1}

Frecuencias	Cm^{-1}	Altura de la banda.
196	cm^{-1}	3.3 cm
244	"	6.8 "
262	"	3.1 "
306	"	2.1 "
364	"	5.4 "
438	"	0.8 "
475	"	1.1 "
540	"	1.0 "
580	"	0.6 "
707	"	16.85 "
757	"	2.4 "
773	"	4.55 "
855	"	4.85 "
880	"	0.8 "
898	"	0.9 "
966	"	1.9 "
988	"	5.9 "
995	"	5.1 "
1026	"	2.0 "
1074	"	2.0 "
1096	"	1.8 "
1120	"	1.2 "
1132	"	0.8 "
1180	"	0.9 "
1218	"	1.3 "
1245	"	3.35 "
1268	"	4.4 "
1282	"	4.1 "
1332	"	2.3 "
1364	"	0.5 "
1404	"	0.3 "
1448	"	5.15 "
1472	"	1.5 "
1654	"	7.65 "

Intervalo 2600- 3200 Δcm^{-1}

Mismas condiciones de operación.- Sensibilidad 1 x 50

2675	cm^{-1}	0.8 cm
2708	"	0.4 "
2860	"	12.1 "

<i>Frecuencias</i>	cm^{-1}	<i>Altura de la banda.</i>
2867	cm^{-1}	11.4 cm
2900	"	8.2 "
2924	"	15.3 "
2930	"	15.9 "
3020	"	5.5 "

GRUPO DE FRECUENCIAS DEL ESPECTRO DEL CICLODODECENO.

Condiciones de operación:

Rejillas: largo 10 - Ancho: 10 - Número : Doble
Eñodo Raman: 4 ; Período Pluma: 2.0 ; Sensibilidad 1 x 20
Velocidad: 2.0 ; Escala 100 cm⁻¹/ in.

Intervalo 100- 1800 Δ cm⁻¹

Frecuencias cm⁻¹ Altura de la banda.

304 cm ⁻¹	7.6	cm
312 "	7.2	"
331 "	3.6	"
380 "	1.55	"
403 "	0.35	"
420 "	1.55	"
454 "	6.5	"
474 "	3.55	"
483 "	2.85	"
530 "	2.25	"
700 "	1.35	"
716 "	1.4	"
760 "	2.7	"
780 "	3.9	"
800 "	2.75	"
833 "	6.6	"
859 "	5.75	"
875 "	10.9	"
884 "	9.4	"
900 "	7.6	"
964 "	2.6	"
985 "	2.9	"
1028 "	2.5	"
1064 "	2.6	"
1082 "	4.5	"
1096 "	4.7	"
1161 "	1.5	"
1210 "	2.2	"
1242 "	5.15	"
1264 "	3.6	"
1280 "	4.4	"
1305 "	9.15	"
1317 "	8.4	"
1450 "	13.7	"
1462 "	11.5	"
1665 "	5.9	"
1670 "	9.8	"

Intervalo 2600- 3200 Δ cm⁻¹

Mismas condiciones de operación.- Sensibilidad 1 x 50

Frecuencia	cm^{-1}	Altura de la banda
2675	cm^{-1}	0.4 cm^{-1}
2860	"	11.75 "
2868	"	11.3 "
2906	"	16.2 "
2916	"	16.2 "
2928	"	15.85 "
2997	"	1.7 "

GRUPO DE FRECUENCIAS DEL ESPECTRO DEL 4-AMPLICICLOHEXENO

Condiciones de operación:

Rendijas: largo 10 - Ancho: 10 - Número: Doble
Disco Raman: 4 ; Período Pluma: 2.0 ; Sensibilidad 1 x 50
Velocidad: 2.0 ; Escala 100 cm^{-1}/in

Intervalo 100-1800 Δcm^{-1}

Frecuencias cm^{-1} Altura de la banda.

232 cm^{-1}	2.3	cm
296 "	0.8	"
315 "	1.65	"
342 "	0.8	"
390 "	7.9	"
424 "	4.0	"
453 "	15.2	"
508 "	5.4	"
536 "	1.2	"
625 "	0.7	"
661 "	2.7	"
675 "	2.1	"
734 "	17.6	"
773 "	8.8	"
794 "	18.0	"
824 "	0.85	"
850 "	1.1	"
872 "	13.4	"
888 "	3.3	"
904 "	6.6	"
969 "	3.2	"
994 "	2.7	"
1048 "	3.5	"
1087 "	4.4	"
1098 "	5.9	"
1127 "	4.5	"
1148 "	1.7	"
1184 "	1.0	"
1208 "	7.2	"
1232 "	8.35	"
1262 "	6.0	"
1305 "	3.7	"
1346 "	3.5	"
1370 "	1.8	"
1386 "	1.1	"
1436 "	15.3	"
1460 "	10.8	"
1656 "	18.15	"
1680 "	1.0	"

Intervalo 2600- 3200 Δcm^{-1}

Mismas condiciones de operación.- Sensibilidad 1 x 100

<i>Frecuencias</i>	cm^{-1}	<i>Altura de la banda</i>
2668	cm^{-1}	1.0 cm
2728	"	1.8 "
2844	"	16.4 "
2873	"	21.7 "
2916	"	18.5 "
2934	"	22.7 "
2960	"	7.9 "
3032	"	12.7 "

GRUPO DE FRECUENCIAS DEL ESPECTRO DEL CICLOOCTADIENO 1-5

Condiciones de operación:

Rendijas: largo 10 - Ancho: 10 - Número: doble
 Díodo Raman: 4 ; Período Pluma : 2.0 ; Sensibilidad 1 x 20
 Velocidad: 5 x 20 ; Escala 100 cm⁻¹/ in.

Intervalo 100- 1800 Δ cm⁻¹

Frecuencias	cm ⁻¹	Altura de la banda.
243	cm ⁻¹	12.2 cm
274	"	11.05 "
338	"	2.6 "
358	"	2.6 "
476	"	2.15 "
504	"	1.85 "
671	"	1.25 "
715	"	10.45 "
807	"	13.9 "
912	"	0.7 "
975	"	1.9 "
1002	"	1.35 "
1020	"	3.6 "
1092	"	2.5 "
1160	"	0.4 "
1200	"	0.8 "
1216	"	2.0 "
1244	"	1.0 "
1281	"	8.45 "
1321	"	2.45 "
1356	"	1.5 "
1410	"	1.3 "
1436	"	6.6 "
1456	"	1.65 "
1493	"	2.1 "
1668	"	11.55 "

Intervalo 2600- 3200 Δ cm⁻¹

Mismas condiciones de operación.- Sensibilidad 3 x 20

2634	cm ⁻¹	0.2 cm
2698	"	0.7 "
2799	"	0.4 "
2837	"	5.0 "
2893	"	17.2 "
2926	"	12.1 "
2968	"	4.0 "
3002	"	7.0 "
3018	"	9.9 "

GRUPO DE FRECUENCIAS DEL ESPECTRO DEL 4- VINILCICLOHEXENO-1

Condiciones de operación:

Rendijas: largo 10 - Ancho: 10 - Número: doble
Dinodo Raman: 4 ; Período Pluma: 2.0 ; Sensibilidad Ex 20
Velocidad: 2.0 ; Escala 100 cm⁻¹/ in.

Intervalo 100 - 1800 Δ cm⁻¹

Frecuencias	cm ⁻¹	Altura de la banda.
200	cm ⁻¹	2.65 cm
245	"	0.9 "
284	"	0.9 "
339	"	2.1 "
358	"	3.3 "
390	"	4.8 "
400	"	4.0 "
420	"	4.8 "
489	"	2.2 "
504	"	1.3 "
520	"	3.3 "
547	"	0.4 "
585	"	0.3 "
642	"	1.4 "
660	"	2.1 "
672	"	2.7 "
734	"	4.7 "
760	"	0.9 "
809	"	8.2 "
860	"	1.8 "
875	"	13.8 "
920	"	1.9 "
928	"	2.55 "
952	"	0.8 "
979	"	1.4 "
1000	"	1.0 "
1014	"	1.0 "
1032	"	1.1 "
1050	"	3.0 "
1072	"	2.2 "
1084	"	3.0 "
1125	"	0.3 "
1145	"	0.55 "
1196	"	3.45 "
1222	"	2.9 "
1256	"	4.55 "
1279	"	3.6 "
1296	"	7.1 "
1312	"	4.1 "
1342	"	1.8 "

Frecuencias	cm^{-1}	Altura de la banda.
1396	cm^{-1}	0.8 cm
1425	"	5.65 "
1437	"	9.0 "
1458	"	3.45 "
1648	"	10.7 "
1660	"	14.5 "

Intervalo 2600- 3200 Δcm^{-1}

Mismas condiciones de operación.- Sensibilidad 1×100

2657	cm^{-1}	0.6 cm
2670	"	0.6 "
2708	"	0.25 "
2740	"	0.25 "
2780	"	0.2 "
2846	"	12.9 "
2850	"	8.4 "
2887	"	8.95 "
2920	"	13.8 "
2939	"	8.7 "
2980	"	3.0 "
3006	"	8.3 "
3032	"	11.1 "
3080	"	1.9 "

GRUPO DE FRECUENCIAS DEL ESPECTRO DEL 1- CLOROCICLOHEXENO.

Condiciones de operación:

Rendijas: largo 10 - Ancho: 10- Número: doble
Dinodo Raman: 4 ; Período Pluma : 1.0; Sensibilidad 1.9 x 20
Velocidad: 5 x 20 ; Escala 100 cm⁻¹/ in.

Intervalo 100- 1800 Δ cm⁻¹

Frecuencias cm ⁻¹	Altura de la banda.
236 cm ⁻¹	2.4 cm
286 "	4.45 "
308 "	2.4 "
374 "	16.9 "
424 "	4.85 "
486 "	3.4 "
556 "	11.6 "
642 "	0.3 "
734 "	13.1 "
803 "	0.9 "
836 "	5.45 "
846 "	13.15 "
916 "	3.8 "
950 "	1.55 "
1008 "	1.3 "
1051 "	3.7 "
1078 "	3.75 "
1142 "	0.5 "
1172 "	3.15 "
1242 "	0.65 "
1266 "	4.6 "
1294 "	3.2 "
1336 "	1.05 "
1356 "	2.7 "
1432 "	10.1 "
1450 "	4.9 "
1660 "	7.1 "

Intervalo 2600- 3200 Δ cm⁻¹

Mismas condiciones de operación.- Sensibilidad 1 x 100

2662 cm ⁻¹	1.3 cm
2708 "	0.5 "
2848 "	12.6 "
2874 "	12.6 "
2894 "	11.3 "
2932 "	14.35 "
2948 "	16.4 "
3054 "	3.6 "

II.- MEDIDAS DE DESPOLARIZACION.

Cuando se emplea como fuente de radiación el rayo Laser, las medidas de despolarización se efectúan utilizando la placa de media onda colocada entre el rayo y la muestra y un monocromador. Rotando la placa de media onda un ángulo de 45° , el plano de polarización del rayo Laser cambia un ángulo de 90° ; el polarizador estará orientado de tal manera que su eje corresponda a la dirección de transmisión más eficiente del monocromador.

La relación de despolarización se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{I \text{ perpendicular}}{I \text{ paralelo}}$$

El máximo valor de ρ es de 0.75 para una línea completamente despolarizada.

El siguiente procedimiento nos ilustra la forma de cómo se efectuaron las medidas utilizando la fuente de radiación Laser, así mismo la manera de hacer las curvas de corrección. El uso de éstas curvas es necesario para corregir los errores debidos a las múltiples reflexiones.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.⁽¹⁵⁾

- 1.- Se inserta el polarizador en el tubo, al lado derecho del sistema óptico, teniendo cuidado de que este alineado.
- 2.- Se coloca la placa de media onda sobre el lente.
- 3.- Orientamos la placa hacia el lado izquierdo correspondiendo a la polarización en paralelo. Esta orientación nos dará la máxima señal para cualquier línea polarizada y despolarizada. A continuación obtenemos el espectro Raman de una sustancia que presente ambas líneas, fuertemente polarizadas y despolarizadas, sirviendo para éste objeto el CCl_4 .
- 4.- Rotamos la placa de media onda un ángulo de 45° hacia la derecha y obtenemos el espectro Raman con la polarización perpendicular.
- 5.- Calculamos la relación de despolarización aparente para las líneas 459 cm^{-1} y 314 cm^{-1} del CCl_4 .

6.- La carta de corrección se construye de la siguiente forma:

a).- Trazar una escala de 0 a 1 a lo largo del eje de las ordenadas. Llamando a éste eje ρ calculado.

b).- Trazar una escala de 0 a 0.75 a lo largo de las abscisas. Llamando a éste eje ρ verdadero.

c).- Graficar un punto de abscisa igual a cero (valor real -- 0.0065) y la ordenada igual al valor calculado para la banda de $459 \Delta \text{ cm}^{-1}$ del CCl_4 (banda fuertemente polarizada).

d).- Graficar un punto de abscisa igual a 0.75 y ordenada igual al valor calculado para la banda de $314 \Delta \text{ cm}^{-1}$ (despolarizada).

e).- Unir los dos puntos por medio de una línea recta.

7.- A continuación se llena la celda con la muestra cuya relación de despolarización se quiere determinar repitiendo el -- procedimiento anterior. Se calcula la relación de despolarización deseada y se lee los valores de ρ verdadera en la curva de corrección.

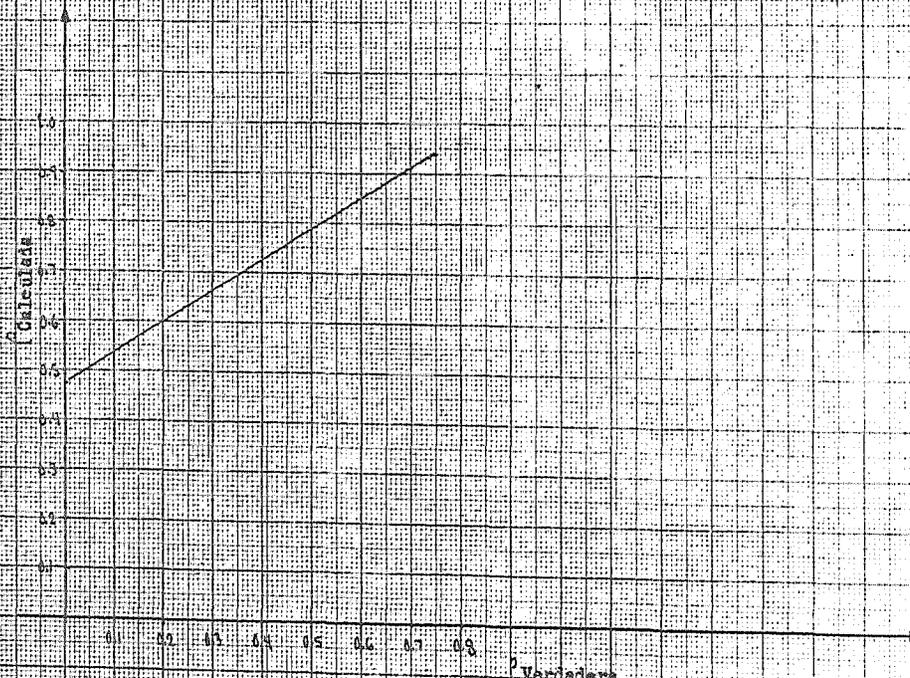
Obtenemos el espectro Raman del CCl_4 el cual -- presenta líneas fuertemente polarizadas y despolarizadas; para los números de onda $459 \Delta \text{ cm}^{-1}$ y $314 \Delta \text{ cm}^{-1}$; a continuación-- realizamos las medidas de las intensidades en paralelo y perpendicular, los resultados son los siguientes:

No. de Onda	I paralelo	I perpendicular	$\rho = \frac{I_{\text{perpendicular}}}{I_{\text{paralelo}}}$
$314 \Delta \text{ cm}^{-1}$	10.5 cm	9.9 cm	0.942
$459 \Delta "$	22.15 "	10.45 "	0.471

La carta de corrección se prepara como se indicó anteriormente con los valores obtenidos de las bandas del CCl_4 polarizadas y despolarizadas.

La tabulación de las medidas de la relación de despolarización en cada banda de las ocho cicloolefinas se muestra a continuación. Una vez obtenida la ρ calculada se hace -- uso de la tabla de corrección para obtener la ρ verdadera. Si $\rho = 0.75$ obtenemos una medida completamente despolarizada y -- la vibración correspondiente es asimétrica; si $0 = \rho < 0.75$ la vibración es totalmente simétrica.

Table de corrección



ESPECTRO RAMAN DEL CICLOPENTENO

Condiciones de operación:

Rendijas: largo 10- Ancho: 10 - Número: doble
 Dífracto Raman: 4 ; Período Pluma ; 1.0 ; Sensibilidad: 1.4 x 20
 Velocidad: 2.0 ; Escala 100 cm^{-1} / in.

Intervalo 100- 1800 Δcm^{-1}

Frecuencias cm^{-1}	$I_{\text{par.}}$	$I_{\text{perp.}}$	$I_{\text{calculada}}$	$I_{\text{verdadera}}$	
866 cm^{-1}	0.95 cm	0.6 cm	0.631	0.25	T.S
903 "	7.8 "	4.0 "	0.512	0.063	T.S
944 "	0.55 "	0.5 "	0.91	0.7	A
970 "	4.1 "	2.2 "	0.537	0.1	T.S
1030 "	0.7 "	0.65 "	0.93	0.73	A
1112 "	5.2 "	3.35 "	0.643	0.271	T.S
1214 "	0.8 "	0.7 "	0.876	0.642	S
1302 "	0.6 "	0.25 "	0.417		T.S
1447 "	2.4 "	1.8 "	0.75	0.442	T.S
1472 "	1.2 "	0.9 "	0.75	0.442	T.S
1593 "	0.2 "	0.05 "	0.25		T.S
1616 "	6.8 "	3.3 "	0.485	0.017	T.S

Intervalo 2600- 3200 Δcm^{-1}

Mismas condiciones de operación.- Sensibilidad: 1.4 x 20

2854 "	8.0 cm	4.15 cm	0.506	0.05	T.S
2916 "	6.15 "	3.9 "	0.634	0.254	T.S
2952 "	6.45 "	4.0 "	0.62	0.234	T.S
3065 "	5.85 "	3.2 "	0.548	0.118	T.S

ESPECTRO RAMAN DEL CICLOHEXANO.

Condiciones de operación.

Rendijas: Largo 10 - Ancho: 10 - Número: doble
 Disco Raman: 4 ; Período Pluma: 1.0 ; Sensibilidad 1.4 x 20
 Velocidad: 2.0 ; Escala 100 cm⁻¹/in.

Intervalo 100- 1300 Δcm⁻¹

Frecuencias	cm ⁻¹	I _{par}	I _{perp}	ρ calculada	ρ verdadera	
281	cm ⁻¹	1.1 cm	1.0 cm	0.91	0.7	A
398	"	2.75 "	1.95 "	0.71	0.38	T.S
460	"	1.0 "	0.7 "	0.7	0.36	T.S
500	"	1.1 "	0.8 "	0.728	0.405	T.S
650	"	0.5 "	0.45 "	0.9	0.68	T.S
725	"	0.35 "	0.35 "	1.0		T.A
785	"	0.5 "	0.3 "	0.8	0.2	T.S
828	"	2.7 "	10.7 "	0.431		T.S
881	"	0.7 "	0.7 "	1.0		T.A
908	"	2.05 "	1.1 "	0.536	0.1	T.S
968	"	0.65 "	0.6 "	0.925	0.725	A
1041	"	1.6 "	1.4 "	0.976	0.645	T.S
1072	"	2.2 "	1.8 "	0.82	0.553	T.S
1146	"	0.4 "	0.4 "	1.0		T.A
1223	"	5.8 "	3.55 "	0.612	0.221	T.S
1248	"	1.45 "	1.2 "	0.828	0.568	T.S
1272	"	2.0 "	1.65 "	0.829	0.569	T.S
1345	"	0.8 "	0.4 "	0.5	0.043	T.S
1356	"	0.75 "	0.4 "	0.532	0.093	T.S
1437	"	5.0 "	3.5 "	0.7	0.362	T.S
1455	"	2.6 "	2.05 "	0.789	0.505	T.S
1656	"	3.6 "	3.4 "	0.396		T.S

Intervalo 2600- 3200 Δcm⁻¹

Mismas condiciones de operación.- Sensibilidad 1.8 x 50

2840	"	15.0 "	6.7 "	0.446		T.S
2866	"	13.2 "	6.6 "	0.5	0.043	T.S
2884	"	9.9 "	6.2 "	0.625	0.243	T.S
2916	"	16.3 "	8.7 "	0.532	0.094	T.S
2943	"	16.4 "	8.2 "	0.5	0.043	T.S
3028	"	17.15 "	5.3 "	0.309		T.S

ESPECTRO RAMAN DEL CICLODODECENO.

Condiciones de operación.

Rendijas: Largo 10- Ancho: 10 - Número: doble
 Diodo Raman: 4 ; Período Pluma: 1.0 ; Sensibilidad: 1.4 x 50
 Velocidad: 2.0 ; Escala 100 cm⁻¹/ in.

Intervalo 100- 1800 Δ cm⁻¹

Frecuencias cm ⁻¹	I _{par}	I _{perp.}	ρ calculada	ρ verdadera	
304 cm ⁻¹	5.3 ca	2.3 cm	0.434		T.S
380 "	1.1 "	0.6 "	0.545	0.115	T.S
420 "	1.05 "	0.6 "	0.57	0.155	T.S
454 "	4.45 "	2.4 "	0.54	0.105	T.S
474 "	2.55 "	1.2 "	0.471		T.S
483 "	1.9 "	1.05 "	0.553	0.129	T.S
530 "	1.6 "	0.9 "	0.561	0.14	T.S
700 "	1.15 "	0.75 "	0.651	0.282	T.S
716 "	1.2 "	0.7 "	0.583	0.175	T.S
730 "	2.0 "	1.2 "	0.6	0.2	T.S
780 "	2.9 "	1.85 "	0.629	0.264	T.S
800 "	2.05 "	1.5 "	0.731	0.41	T.S
833 "	4.9 "	3.1 "	0.631	0.25	T.S
869 "	4.6 "	2.7 "	0.589	0.185	T.S
875 "	7.7 "	4.15 "	0.539	0.103	T.S
884 "	6.5 "	3.75 "	0.576	0.165	T.S
900 "	5.8 "	3.015 "	0.521	0.075	T.S
964 "	1.9 "	1.5 "	0.789	0.503	T.S
985 "	2.2 "	1.95 "	0.887	0.658	T.S
1028 "	2.0 "	1.5 "	0.75	0.442	T.S
1082 "	3.3 "	3.05 "	0.925	0.72	A
1093 "	3.5 "	3.1 "	0.895	0.657	T.S
1161 "	1.4 "	1.1 "	0.786	0.497	T.S
1210 "	1.9 "	1.4 "	0.737	0.42	T.S
1242 "	4.2 "	3.1 "	0.739	0.423	T.S
1450 "	11.4 "	7.2 "	0.631	0.21	T.S
1654 "	5.15 "	2.4 "	0.466		T.S
1665 "	8.1 "	3.9 "	0.482	0.012	T.S

Intervalo 2600- 3200 Δ cm⁻¹

Mismas condiciones de operación.- Sensibilidad 1.4 x 50

2860 "	11.6 "	5.6 "	0.483	0.013	T.S
2868 "	13.2 "	5.3 "	0.401		T.S
2875 "	12.6 "	4.7 "	0.373		T.S
2916 "	18.1 "	10.1 "	0.558	0.132	T.S
2928 "	18.1 "	9.1 "	0.502	0.042	T.S
2997 "	2.1 "	1.0 "	0.476		T.S

ESPECTRO RAMAN DEL CICLOOCTENO.

Condiciones de operación.

Rendijas: Largo 10- Ancho : 10 - Número: doble
 Dicho Raman: 4 ; Período Piuma 1.0 ; Sensibilidad: 1.4 x 20
 Velocidad: 2.0 ; Escala 100 cm^{-1} / in

Intervalo 100- 1800 Δcm^{-1}				$I_{\text{calculada}}$	$I_{\text{verdadera}}$	
Frecuencias cm^{-1}	$I_{\text{par.}}$	$I_{\text{perp.}}$				
196 cm^{-1}	1.7 cm	1.5 cm		0.893	0.652	T.S
244 "	3.6 "	3.4 "		0.944	0.75	T.A
262 "	1.6 "	1.5 "		0.934	0.735	A
306 "	1.1 "	1.05 "		0.954		T.A
364 "	3.3 "	1.65 "		0.5	0.043	T.S
442 "	0.4 "	0.35 "		0.875	0.64	T.S
475 "	0.6 "	0.6 "		1.0		T.A
540 "	0.45 "	0.45 "		1.0		T.A
580 "	0.3 "	0.23 "		0.766	0.464	T.S
707 "	11.7 "	5.65 "		0.483	0.012	T.S
757 "	1.6 "	0.9 "		0.562	0.141	T.S
773 "	3.0 "	1.6 "		0.534	0.095	T.S
855 "	3.2 "	1.6 "		0.5	0.043	T.S
898 "	0.4 "	0.35 "		0.875	0.645	T.S
966 "	1.1 "	1.0 "		0.909	0.693	T.S
988 "	3.7 "	2.5 "		0.676	0.323	T.S
995 "	2.75 "	2.2 "		0.8	0.52	T.S
1026 "	1.2 "	0.9 "		0.75	0.442	T.S
1074 "	1.2 "	1.05 "		0.875	0.643	T.S
1096 "	1.0 "	0.9 "		0.9	0.68	T.S
1120 "	0.75 "	0.5 "		0.666	0.305	T.S
1180 "	0.55 "	0.3 "		0.54	0.11	T.S
1218 "	0.9 "	0.5 "		0.556	0.13	T.S
1245 "	2.0 "	1.7 "		0.85	0.6	T.S
1268 "	2.75 "	2.35 "		0.855	0.61	T.S
1282 "	2.55 "	2.0 "		0.784	0.494	T.S
1332 "	1.6 "	1.3 "		0.812	0.542	T.S
1448 "	3.4 "	3.1 "		0.911	0.701	A
1472 "	1.0 "	0.9 "		0.9	0.68	T.S
1654 "	5.9 "	2.8 "		0.483	0.011	T.S

Intervalo 2600- 3200 Δcm^{-1}
 Mismas condiciones de operación.- Sensibilidad 1.4 x 50

2860 "	10.2 "	5.3 "		0.519	0.07	T.S
2900 "	7.7 "	4.7 "		0.61	0.22	T.S
2924 "	14.4 "	8.05 "		0.559	0.139	T.S
2930 "	13.3 "	7.4 "		0.556	0.13	T.S
2939 "	12.6 "	5.8 "		0.461		T.S
3020 "	5.0 "	2.6 "		0.52	0.074	T.S

ESPECTRO RAMAN DEL CICLOOCTADIENO 1-5

Condiciones de operación.

Rendijas: Largo 10- Ancho: 10- Número: doble
 Díodo Raman: 4 ; Período Pluma: 1.0 ; Sensibilidad: 1.2 x 20
 Velocidad: 2.0 ; Escala : 100 cm⁻¹/ in.

Intervalo 100- 1900 Δ cm⁻¹

Frecuencias cm ⁻¹	I par.	I perp.	ρ calculada	ρ verdadera	
243 cm ⁻¹	8.25 cm	7.65 cm	0.927	0.725	A
274 "	7.5 "	7.1 "	0.946		T.A
338 "	2.0 "	1.3 "	0.65	0.28	T.S
358 "	1.8 "	1.65 "	0.916	0.707	A
476 "	1.7 "	1.05 "	0.618	0.227	T.S
504 "	1.25 "	1.15 "	0.92	0.71	A
671 "	1.05 "	0.5 "	0.476		T.S
715 "	9.4 "	3.8 "	0.404		T.S
807 "	13.1 "	5.3 "	0.404		T.S
912 "	0.5 "	0.4 "	0.8	0.52	T.S
975 "	1.5 "	1.25 "	0.834	0.58	T.S
1020 "	3.0 "	2.3 "	0.767	0.467	T.S
1092 "	2.3 "	1.3 "	0.565	0.145	T.S
1160 "	0.2 "	0.1 "	0.5	0.043	T.S
1216 "	1.65 "	1.0 "	0.606	0.21	T.S
1244 "	0.7 "	0.55 "	0.795	0.495	T.S
1281 "	7.4 "	4.95 "	0.669	0.312	T.S
1321 "	1.9 "	1.4 "	0.736	0.416	T.S
1356 "	1.0 "	0.6 "	0.6	0.2	T.S
1410 "	0.9 "	0.7 "	0.778	0.487	T.S
1436 "	5.8 "	4.3 "	0.741	0.43	T.S
1456 "	1.3 "	1.1 "	0.846	0.595	T.S
1493 "	1.9 "	1.5 "	0.789	0.5	T.S
1668 "	12.65 "	4.75 "	0.375		T.S

Intervalo 2600- 3200 Δ cm⁻¹

Mismas condiciones de operación.- Sensibilidad: 1.4 x 50

2837 "	5.8 "	2.5 "	0.432		T.S
2893 "	19.0 "	9.9 "	0.521	0.079	T.S
2888 "	16.25 "	8.3 "	0.511	0.06	T.S
2926 "	15.0 "	6.4 "	0.426		T.S
2968 "	4.5 "	3.4 "	0.755	0.45	T.S
3002 "	8.1 "	3.75 "	0.463		T.S
3018 "	11.75 "	5.4 "	0.46		T.S

ESPECTRO RAMAN DEL 4-VINILICICLOHEXENO-1

Condiciones de operación.

Rendijas: Largo 10- Ancho: 10- Número: doble
 Díodo Raman: 4 ; Período Pluma: 1.0 ; Sensibilidad: 1 x 50
 Velocidad: 2.0 ; Escala 100 cm⁻¹/ in.

Intervalo 100- 1800 Δ cm⁻¹

Frecuencias cm ⁻¹	I _{par.}	I _{perp.}	ρ calculada	ρ verdadera	
339	1.6 cm	1.2 cm	0.75	0.442	S
358	2.5 "	1.7 "	0.68	0.33	T.S
387	3.65 "	2.95 "	0.909	0.535	S
400	3.0 "	2.2 "	0.734	0.415	T.S
420	4.1 "	2.2 "	0.536	0.1	T.S
487	1.85 "	1.2 "	0.649	0.28	T.S
504	1.05 "	0.95 "	0.904	0.696	S
520	2.9 "	1.9 "	0.621	0.24	T.S
642	1.1 "	0.85 "	0.772	0.48	T.S
660	1.65 "	1.25 "	0.757	0.452	T.S
672	2.3 "	1.5 "	0.652	0.285	T.S
734	4.2 "	2.3 "	0.547	0.115	T.S
760	1.0 "	0.4 "	0.4		T.S
909	7.5 "	3.9 "	0.52	0.073	T.S
875	13.4 "	6.65 "	0.496	0.035	T.S
920	1.8 "	1.5 "	0.833	0.574	T.S
928	2.3 "	1.6 "	0.696	0.355	T.S
952	0.8 "	0.65 "	0.812	0.542	T.S
973	1.25 "	1.1 "	0.88	0.65	S
1050	2.6 "	2.4 "	0.923	0.722	A
1084	2.6 "	2.25 "	0.865	0.625	S
1196	3.1 "	2.4 "	0.774	0.482	T.S
1222	2.4 "	1.95 "	0.812	0.54	T.S
1256	3.9 "	3.4 "	0.872	0.639	S
1279	3.0 "	2.4 "	0.8	0.52	T.S
1296	6.3 "	4.3 "	0.693	0.331	T.S
1312	3.5 "	2.3 "	0.658	0.297	T.S
1342	1.35 "	1.1 "	0.815	0.545	T.S
1425	5.0 "	3.7 "	0.74	0.43	T.S
1437	8.1 "	6.7 "	0.827	0.565	T.S
1458	3.0 "	2.55 "	0.85	0.6	S
1648	10.85 "	5.4 "	0.497	0.035	T.S
1660	16.0 "	7.15 "	0.446		T.S

Intervalo 2600- 3200 Δ cm⁻¹

Mismas condiciones de operación.- Sensibilidad: 1.2 x 100

2846	14.3 "	6.8 "	0.475		T.S
2858	8.7 "	5.0 "	0.575	0.165	T.S
2887	9.15 "	5.8 "	0.634	0.26	T.S
2920	15.1 "	8.4 "	0.556	0.131	T.S

frecuencias	cm^{-1}	$I_{\text{par.}}$	$I_{\text{perp.}}$	$\rho_{\text{calculada}}$	$\rho_{\text{verdadera}}$	
2930	cm^{-1}	12.4 cm	6.4 cm	0.516	0.065	T.S
2998	"	9.0 "	4.7 "	0.522	0.08	T.S
3006	"	9.15 "	4.9 "	0.524	0.091	T.S
3028	"	13.1 "	6.5 "	0.496	0.035	T.S
3088	"	2.3 "	1.9 "	0.826	0.563	T.S

ESPECTRO RAMAN DEL 4- METILCICLOHEXENO.

Condiciones de operación.

Rendijas: Largo 10 - Ancho : 10 - Número: doble
 Dinodo Raman: 4 ; Período Pluma: 1.0 ; Sensibilidad: 1.4 x 50
 Velocidad: 2.0 ; Escala 100 cm⁻¹/ in.

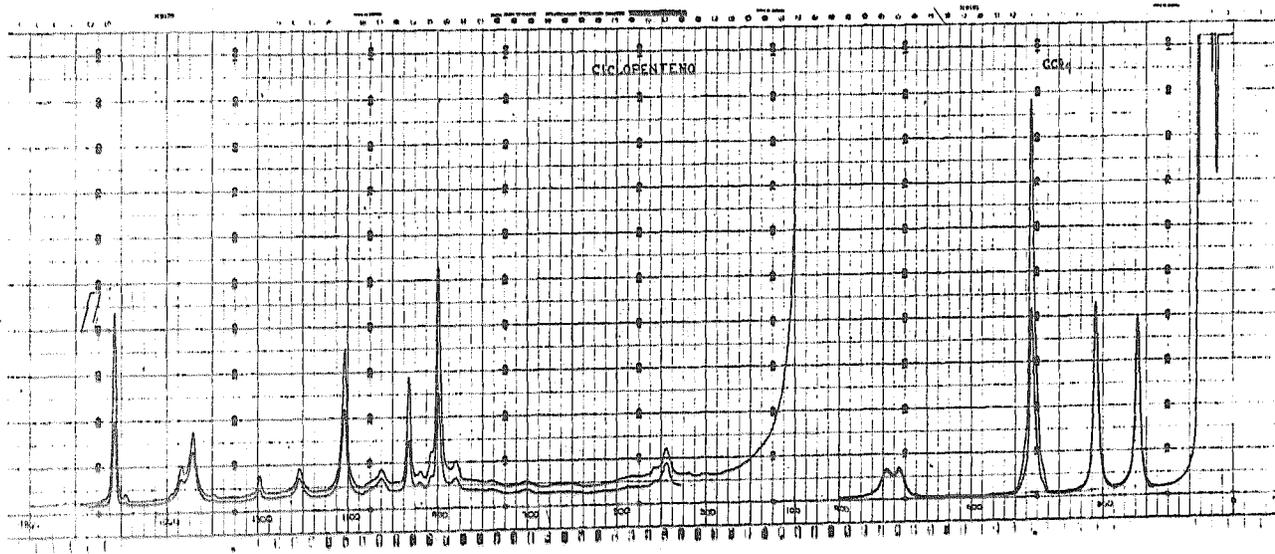
Intervalo 100- 1800 Δ cm⁻¹

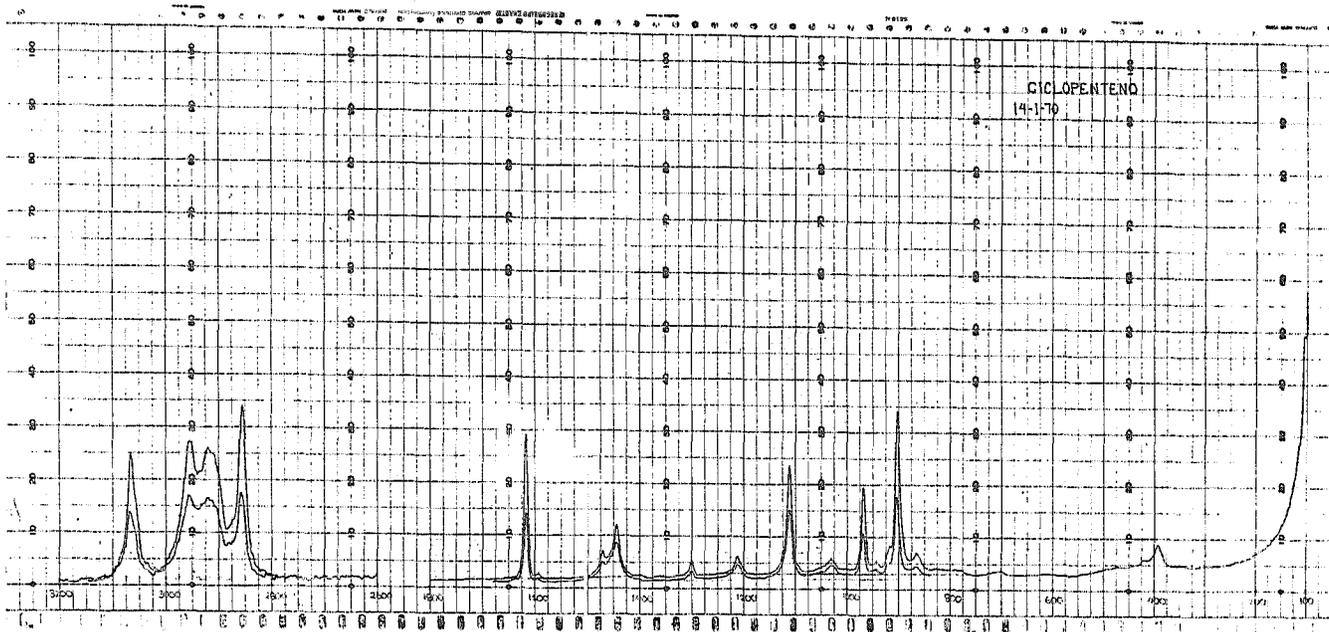
Frecuencias cm ⁻¹	I _{par.}	I _{perp.}	I calculada	I verdadera	
315 cm ⁻¹	1.2 cm	0.9 cm	0.75	0.442	T.S
390 "	3.05 "	2.3 "	0.755	0.45	T.S
424 "	1.9 "	1.3 "	0.684	0.34	T.S
453 "	6.0 "	3.2 "	0.532	0.096	T.S
508 "	2.3 "	1.65 "	0.719	0.39	T.S
661 "	0.9 "	0.7 "	0.779	0.489	T.S
675 "	0.8 "	0.4 "	0.5	0.043	T.S
734 "	7.2 "	3.6 "	0.5	0.043	T.S
773 "	3.75 "	1.9 "	0.509	0.059	T.S
794 "	6.95 "	3.55 "	0.51	0.06	T.S
824 "	1.5 "	9.5 "	0.632	0.255	T.S
872 "	6.95 "	3.7 "	0.531	0.091	T.S
904 "	2.85 "	1.5 "	0.527	0.085	T.S
969 "	1.4 "	1.1 "	0.786	0.495	T.S
994 "	1.2 "	1.0 "	0.831	0.571	T.S
1048 "	1.25 "	1.25 "	1.0		T.A
1087 "	1.9 "	1.65 "	0.87	0.632	S
1098 "	2.5 "	1.95 "	0.781	0.492	T.S
1127 "	1.75 "	1.7 "	0.972		T.A
1148 "	0.9 "	0.8 "	0.89	0.67	S
1208 "	3.4 "	2.7 "	0.795	0.515	T.S
1232 "	3.35 "	2.55 "	0.761	0.462	T.S
1262 "	2.5 "	2.3 "	0.92	0.71	A
1305 "	1.8 "	1.6 "	0.89	0.667	S
1346 "	1.7 "	1.4 "	0.822	0.555	T.S
1370 "	0.9 "	0.9 "	0.89	0.665	S
1436 "	6.5 "	5.4 "	0.83	0.57	T.S
1460 "	4.65 "	4.4 "	0.948		T.A
1656 "	9.35 "	4.7 "	0.502	0.043	T.S

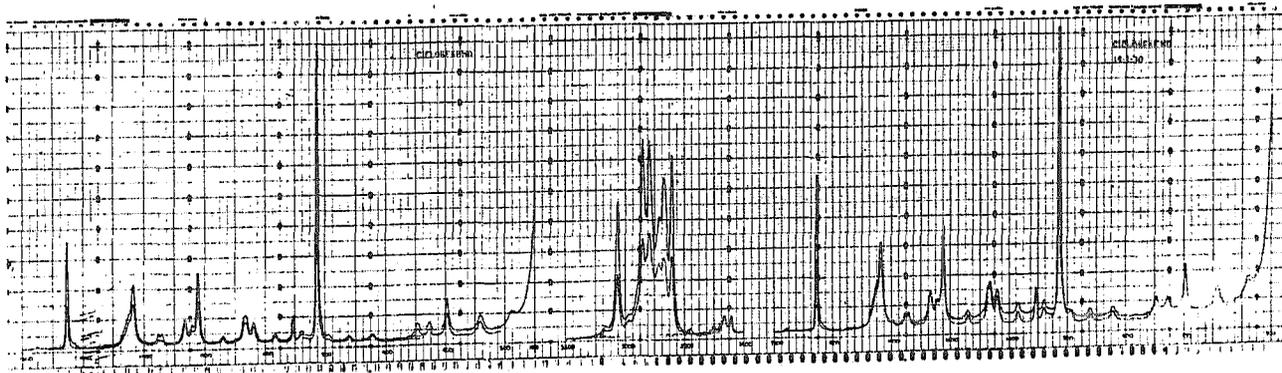
Intervalo 2600- 3200 Δ cm⁻¹

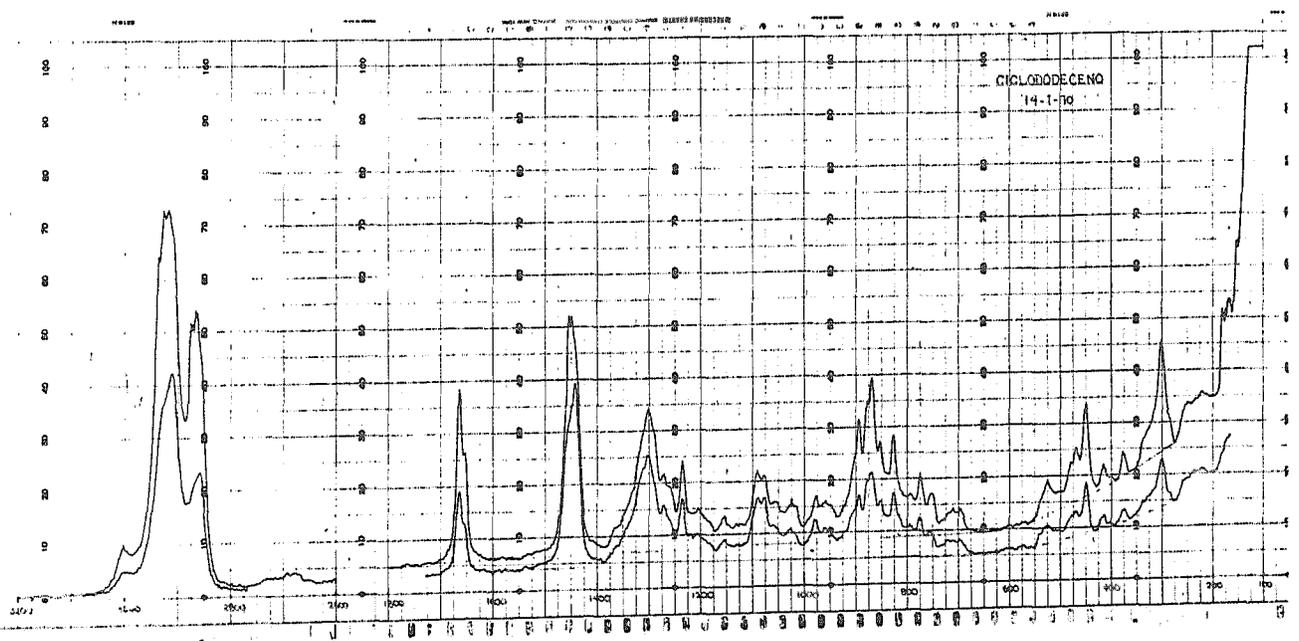
Mismas condiciones de operación.- Sensibilidad: 1.4 x 100

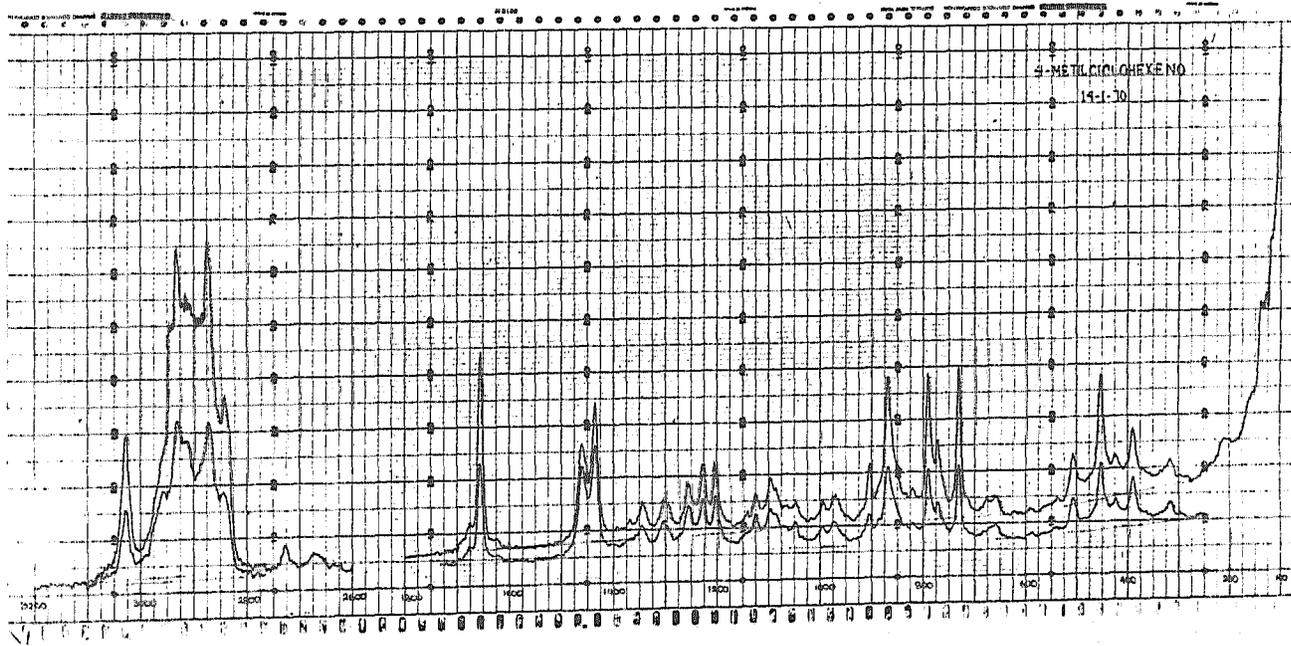
2844 "	8.35 "	4.1 "	0.492	0.03	T.S
2873 "	15.0 "	7.2 "	0.48	0.01	T.S
2875 "	15.8 "	7.4 "	0.468		T.S
2916 "	13.4 "	6.6 "	0.492	0.03	T.S
2934 "	15.6 "	7.6 "	0.487	0.02	T.S
2946 "	12.0 "	4.3 "	0.357		T.S
2960 "	5.6 "	4.3 "	0.77	0.475	T.S
3032 "	6.8 "	3.5 "	0.515	0.065	T.S

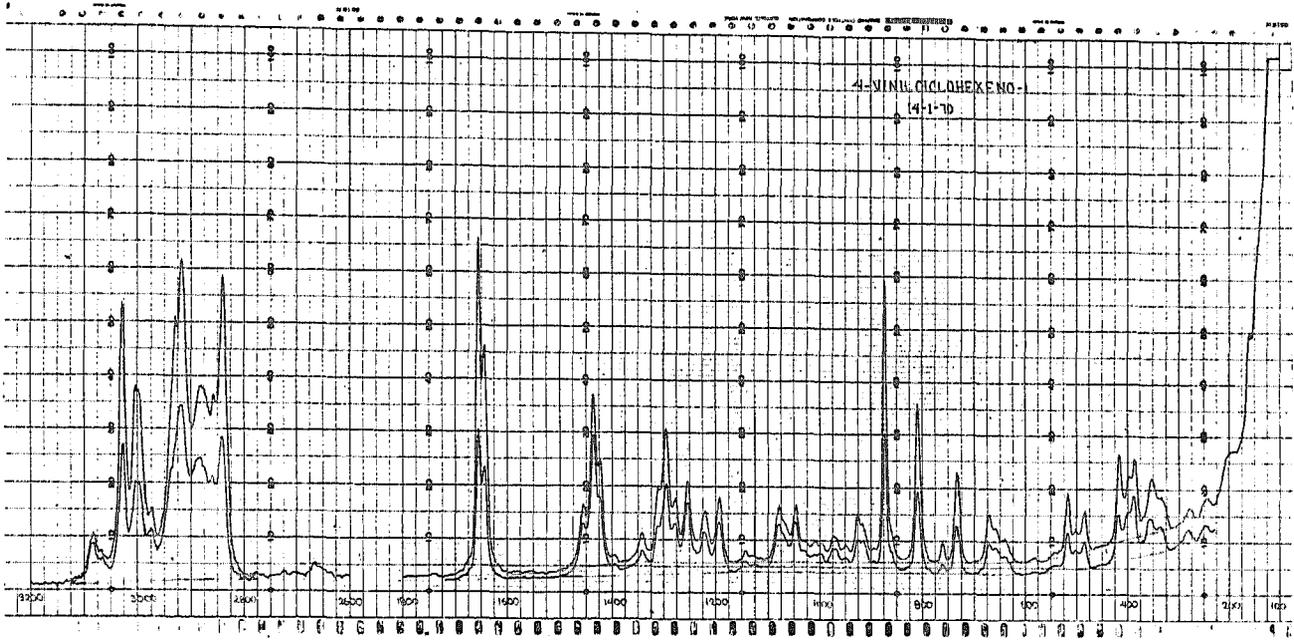


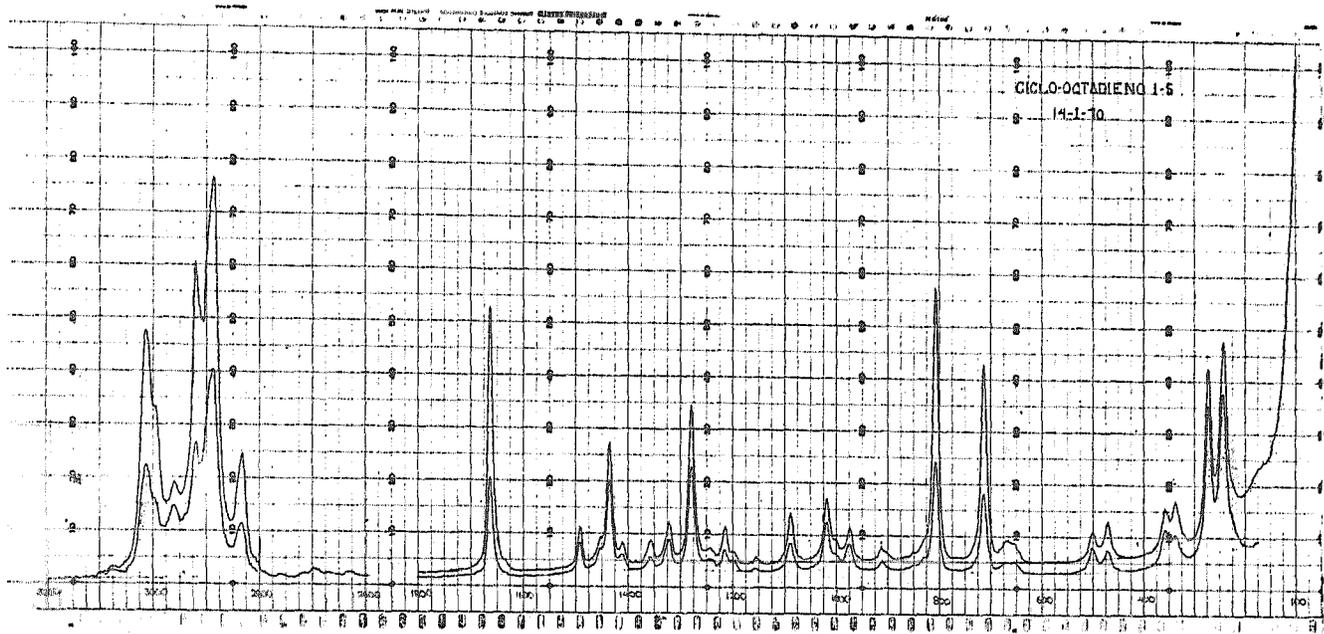












I II.- ANALISIS DE RESULTADOS.

Las frecuencias normales de vibración se calculan en forma simple. Si una molécula está formada por n átomos, se necesitan $3n$ coordenadas para poder dar en todo momento la situación de cada uno de los átomos separados. Como posibilidades de movimiento de la molécula se cuentan fundamentalmente la translación, la rotación y la vibración. Para describir la translación de la molécula completa, se necesitan de tres parámetros (por ejemplo, las tres componentes de la velocidad del centro de gravedad en un sistema de ejes rectangulares X, Y, Z). Para la rotación han de conocerse igualmente tres parámetros, por ejemplo las tres componentes del impulso de giro en las direcciones $X, Y - Y, Z$. Se han utilizado para la translación y la rotación seis de los $3n$ parámetros quedando para los grados de libertad de vibración $3n-6$, y este será en el caso general, el número de vibraciones normales (en las moléculas lineales será $3n-5$).

Las frecuencias normales de vibración registradas para las cicloolefinas, se reportaron anteriormente. En aquellos casos en los cuales éstas frecuencias son en número menor que las registradas por el Espectrofotómetro Raman, se debe a que las frecuencias restantes pueden aparecer en el Infrarojo, o bien pueden estar prohibidas en ambos casos, de acuerdo a las reglas de selección.

Examinaremos ahora las vibraciones normales de algunas moléculas. De acuerdo con algunos autores la simetría aplicable a las cicloolefinas es el grupo puntual $C_{2v}^{(16)}$ que incluye los siguientes elementos de simetría: $I, C_2(z), \sigma_v(x,z), \sigma_v(y,z)$. El grupo puntual C_{pv} incluye aquellas moléculas con un eje de rotación vertical de orden p , y con p planos verticales de simetría situados en el eje de rotación. El elemento de simetría C_p aparece cuando la molécula tiene un eje de simetría de rotación. Si la rotación es de $360^\circ/p$ la configuración molecular no se altera.

Una molécula tiene un plano de simetría σ si -

por reflexión en el plano, la molécula se transforma en sí misma; en otras palabras el plano de simetría bisecta a la molécula en partes equivalentes, una parte es la imagen al espejo de la otra.

Para caracterizar una vibración se requieren datos acerca de: (17)

- 1.- Tipo de vibración (de valencia o de deformación).
- 2.- Tipo de simetría (simétrica o antisimétrica, etc)
- 3.- Degeneración (grado).

Cuando una oscilación es simplemente una extensión de las líneas que representan los enlaces químicos se llama vibración de valencia Δ , Cuando el ángulo de enlace varía fuertemente mientras que las distancias de los enlaces quedan casi constantes, se trata de una oscilación de deformación Σ .

La nomenclatura para caracterizar el tipo de simetría es la siguiente: (17)

1.- Letras

A	vibración simétrica	Con respecto al eje de simetría de la molécula.
B	Antisimétrica	
E	Doblemente	
F	Triplemente	Degenerada
:		
:		

2.- Subíndices literales

g simétrica Con respecto al centro de simetría -
u asimétrica (en el caso de que éste exista).

3.- Virgulas

" simétrica Con respecto a un plano de simetría
" asimétrica (en el caso de que éste exista).

4.- Subíndices numéricos

1	
2	Subíndice menor= simetría más
3	alta.
:	
:	

Las degeneraciones de las vibraciones son aquellas que tienen la misma frecuencia pero en planos perpendiculares entre sí, por lo que no se observan como vibraciones diferentes.

Las diversas bandas asignadas al Ciclopenteno⁽²¹⁾ y Ciclohexeno se efectuaron en base a la simetría C_{2v} .

Espectro de vibración del Ciclopenteno.

Clase de simetría	A_1	A_2	B_1	B_2
Reglas de selección	Ra, IR	Ra	Ra, IR	Ra, IR
Flexión del anillo	607 Ra, IR	386 Ra		717 IR
Oscilaciones C-H	1020 Ra	696 IR
Oscilación CH_2	935 Ra	1046 IR
Alargamiento C-C	900 Ra, IR	975 Ra, IR
	1104 Ra			1129 IR
(Wagging) C-H	1287 Ra, IR	1352 IR
(Wagging) CH_2	1208? IR	1201 IR?
				1300 IR?
Torsión CH_2	(1330)(2)	(1330)(1)
Flexión CH_2	1437 Ra ?	1445? IR
	1462 Ra, IR			
Alargamiento C=C	1623 Ra, IR
Alargamiento C-H (olefínico)	3060 Ra, IR	3060 Ra, IR
Alargamiento C-H (CH_2)	(2950)(2)	(2950)	(2950)(2)	(2950)

Los valores del primer paréntesis, son valores promedios o valores esperados. El segundo paréntesis nos indica el número de modos que tiene esta frecuencia.

La regla de selección para el grupo puntual C_{2v} , (vibraciones prohibidas) es la siguiente: (9)

Infrarojo $A_2, A_1 \times A_2, B_1 \times B_2, A_2^n$ (n impar)
Raman ninguna.

Algunos autores⁽²¹⁾ señalan que la simetría aplicable al Ciclohexeno, es el grupo puntual C_2 . De acuerdo con la tabla de caracteres de grupo, la regla de selección (vibración

nes prohibidas) son:
 Infrarojo- Ninguna
 Raman- Ninguna

La asignación de frecuencias de vibración del Ciclohexeno se muestra a continuación, además se hace una comparación con las frecuencias de vibración del Ciclohexano. (13)

CICLOHEXENO			CICLOHEXANO		
Ra	IR	Asignación	Asignación	Clase de simetría	Tipo de movimiento
190		190	(231)(2)	E_u	Flexión C-C
281		281			
394		394	382	A_{1g}	Flexión C-C
451	456	456	(426)(2)	E_g	Flexión C-C
492		492			
642	645	642	522	A_{2u}	Flexión C-C
	670	670			
715	719	715			
	810	810	(802)(3)	E_g	Oscilación CH_2
823		823			
875	876	875	(864)(2)	E_u	Alargamiento C-C
904	904	904			
	917	917	903	A_{2u}	Oscilación CH_2
966	966	966	(1030)(5)	A_{1u}	Alargamiento C-C
1047		1047			
1066	1062	1066			
1138	1138	1138	1155	A_{1g}	Wagging CH_2
1219	1220	1219	(1176)	A_{1u}	Wagging CH_2
	1241	1241	(1185)	A_{2g}	Wagging CH_2
1246		1246	1261(2)	E_u	Wagging CH_2
1267	1266	1267	1266(2)	E_g	Wagging CH_2

CICLOHEXENO			CICLOHEXANO		
Ra	IR	Asignación	Asignación	Clase de simetría	Tipo de movimiento
	1307	1307	(1303)	A _{2g}	Torsión CH ₂
	1323	1323	1346(2)	E _g	Torsión CH ₂
	1340	1340	1348(2)	E _u	Torsión CH ₂
1350	1351	1351	(1375)	A _{1u}	Torsión CH ₂
1431	1437	1435(2)	(1443)(3)	A _{1g}	Flexión CH ₂
1454		1454(2)	1456(3)	E _u	Flexión CH ₂
1651	1649	1648			
		2950(10)			

El gran valor de los espectros Raman⁽⁶⁾ reside en las regularidades que ofrece y que pueden utilizarse para el esclarecimiento de estructuras⁽⁷⁾ aún sin un análisis exacto de las oscilaciones normales. Una de tales propiedades es la aparición de frecuencias que se pueden atribuir a enlaces particulares y que siempre tienen un valor constante. Desviaciones pequeñas se atribuyen a peculiaridades del resto de la molécula.

		Frecuencias de enlace ⁽¹⁷⁾ cm ⁻¹	
C≡N	2250 cm ⁻¹	C-H	3000 cm ⁻¹
C=N	1650 cm ⁻¹	C-C	1000 cm ⁻¹
C-H	1050 cm ⁻¹	C-I	500 cm ⁻¹

En el primer grupo de la izquierda, la frecuencia varía debido al cambio de la constante de fuerza del enlace. En el segundo grupo de la derecha, la diferencia en los valores de la frecuencia se debe a los cambios de masa de uno de los átomos.

En una molécula diatómica, la unión interatómica se considera como dos masas unidas por un resorte helicoidal, en la cual la frecuencia de vibración de acuerdo a la --

ley de Hooke es una función directa de la constante de fuerza del resorte y una función inversa de las masas.

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}$$

ν es la frecuencia en cm^{-1} , K es la constante de fuerza del enlace en dinas por cm , c es la velocidad de la luz, m_1 y m_2 son las masas en gramos. Una ecuación equivalente a la anterior es:

$$\nu = 1303 \sqrt{K' \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$$

en la cual M_1 y M_2 son los pesos atómicos y el valor de K' será: $K' = K \cdot 10^{-5}$

$$1303 = \left(\frac{1}{2\pi c} \right) \sqrt{N \cdot 10^5} ;$$

$N = \text{Número de Avogadro} = 6.02 \cdot 10^{23}$

Para ligaduras simples el valor de K fluctúa entre $4 \cdot 10^{-5}$ y $6 \cdot 10^{-5}$ dinas/cm; para la doble ligadura entre $8 \cdot 10^{-5}$ y $12 \cdot 10^{-5}$ dinas/cm; y en la triple ligadura entre $12 \cdot 10^{-5}$ y $18 \cdot 10^{-5}$ dinas/cm.

La siguiente tabla muestra las constantes de fuerza para diferentes tipos de enlace.⁽⁶⁾

ENLACE	FRECUENCIA	$K \cdot 10^{-5}$ dinas- cm^{-1}
C-H (aromático)	3000	5.02
C-C	1000	4.64
C-O	1030	5.00
C-N	1033	4.85
N-H	3370	6.20
O-H	3650	6.80
H-H	4158	5.05
Cl-H	2880	4.75
Br-H	2558	3.80
S-H	2572	3.78
C-S	650	2.14

ENLACE	FRECUENCIA	$K \times 10^{-5}$ dinas-cm ⁻¹
C=C	1620	10.60
C=O	1700	11.60
C=C	1556	11.40
C=N	1650	10.40
C=N	2150	17.50
C=C	2120	15.82
C=O	2146	18.50
N=O	2224	20.90
C-Cl	650	
C-Br	560	
C-I	500	

Los enlaces entre los átomos que tienen particular importancia en el estudio de las cicloolefinas mencionadas son los siguientes:

C-C	1000 cm ⁻¹
C-H	3000 "
C=C	1600-1680 cm ⁻¹
C-Cl	650 cm ⁻¹

Las moléculas diatómicas hipotéticas, por ejemplo C-C, C-H las podemos combinar para formar una molécula triatómica, tal como C-C-H, C-C-C, éstas tendrán dos frecuencias, una de vibración longitudinal y otra de flexión, la molécula además presentará un ángulo entre los dos enlaces. (4)

En el caso C-C-H podemos pensar que una frecuencia de vibración longitudinal estará cercana a la frecuencia del fragmento C-H en 3000 cm⁻¹ y la segunda cerca de la frecuencia de la porción C-C en 1000 cm⁻¹. Bajo éste análisis encontramos que éstas dos porciones vibran de tal manera que cuando un enlace se estira o se contrae, la otra unión no muestra cambio en su longitud. Esto se debe a que los osciladores individuales son casi independientes, por que presentan diferentes frecuencias, perturbándose entre sí ligeramente.

En la molécula C-C-C, los osciladores individuales (C-C) tienen frecuencias iguales y estarán acoplados puesto que hay un átomo común a ambos. La frecuencia de los -

enlaces es simétrica, mientras que un enlace aumenta su longitud el otro decrece. Por lo tanto, las frecuencias estarán -- arriba y abajo de la frecuencia original. Cuando un oscilador está unido a otro por medio de un átomo común con frecuencias casi iguales, estos interactúan completamente y el resultado será que las dos frecuencias se desplazan de sus posiciones originales, desplazamiento que depende de la fase y del acoplamiento de los osciladores .

Si la frecuencia de los osciladores individuales es muy diferente, la interacción será débil, entonces la frecuencia de la vibración será independiente del resto de la molécula.

El grupo $C=C$ unido a una molécula por simples ligaduras, presentará una interacción débil, puesto que la -- frecuencia de los osciladores individuales es muy diferente y como resultado la frecuencia del fragmente $C=C$ será independiente del resto de la molécula. Sin embargo, el efecto inductivo y mesomérico de grupos unidos a ella puede alterar la -- frecuencia de la vibración.

Oscilaciones de grupos.

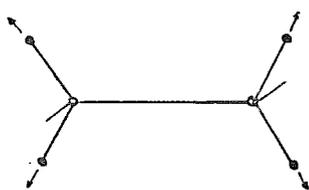
Al igual que los enlaces, los grupos atómicos-completos tienen sus frecuencias características, ligadas frecuentemente a vibraciones de deformación ζ .

Se observa que casi siempre las oscilaciones de deformación tienen frecuencias menores que las oscilaciones -- de enlace de la molécula considerada. Esto se comprende considerando que la variación de distancia de los átomos debe ser más difícil que el simple encorvamiento de los enlaces.

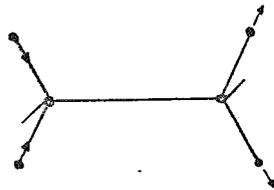
En un grupo como el CH_2 , la vibración de la ligadura $C-H$, no interactúa con las ligaduras $C-C$ a la cual -- puede estar unida, pero sí hay interacción entre los enlaces-individuales $C-H$. El resultado será que las dos frecuencias -- de alargamiento, simétrica y asimétrica del CH_2 es independiente del resto de la molécula; sin embargo ambas bandas se observarán como un grupo único. Se encuentra también que los grupos

CH_2 en una cadena alifática normal, no afectan a las otras -- frecuencias, aún cuando todas las ligaduras CH_2 vibren con la misma frecuencia.

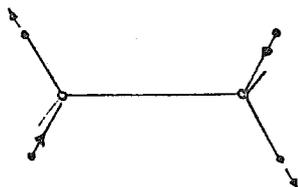
El grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, tiene cuatro uniones C-H y por lo tanto tendrá cuatro vibraciones de desplazamiento. - Estas vibraciones se representan en el siguiente esquema.



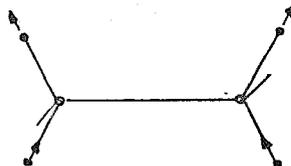
(a)



(b)



(c)



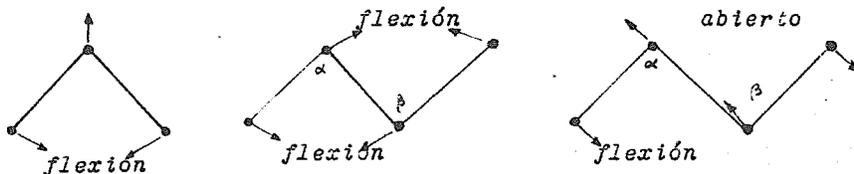
(d)

En (a), (b), cada grupo CH_2 está vibrando simétricamente, presentando la misma frecuencia. En (c), (d), los grupos CH_2 vibran asimétricamente y presentan casi la misma frecuencia.

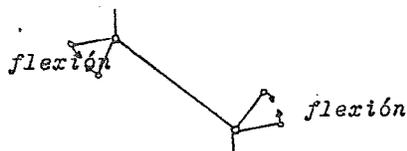
Un grupo de cuatro CH_2 presenta vibraciones C-H de desplazamiento, concentradas en dos bandas principales. En una banda aparecen los desplazamientos simétricos de los grupos CH_2 y en la otra los asimétricos. La doble y la triple ligadura generalmente están unidas por una ligadura sencilla. Dos -dobles ligaduras similares separadas por un enlace simple presentan dos bandas debidas a las vibraciones simétrica y asimé

trica de la doble ligadura. Sin embargo, si tenemos dos dobles ligaduras unidas por un átomo común como ocurre en el dióxido de carbono, alenos, etc, las frecuencias de desplazamiento si métrica y asimétrica, están muy alejadas de la frecuencia de la doble ligadura. Las frecuencias asimétricas aparecen cerca de la región del enlace triple mientras que las simétricas -- cerca de la unión simple.

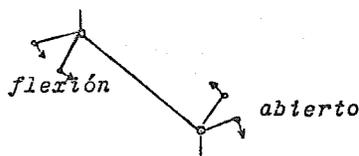
Las vibraciones debidas a la flexión de los en laces presentan un comportamiento similar. Hay interacción -- cuando las frecuencias individuales son las mismas.



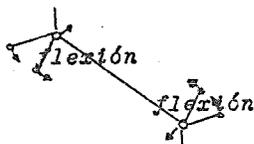
En el primer caso (a) los ángulos α y β se --- abren simétricamente, mientras que en el segundo caso (b), α se cierra y β se abre, por lo tanto las frecuencias son diferentes y no hay interacción. Otro ejemplo es el del grupo -- $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$



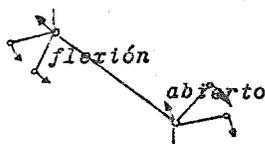
(a)



(b)



(c)



(d)

En los casos (a) (b), las deformaciones del CH_2 están en fase y fuera de fase, presentando la misma frecuencia, así mismo, no hay movimiento en el enlace común C-C porque están débilmente acoplados. Dentro del grupo CH_2 los movimientos de los hidrógenos se oponen y el carbon del siguiente grupo CH_2 difícilmente se mueve, es decir, las flexiones del grupo CH_2 no perturba a sus vecinos. Otras flexiones del grupo CH_2 son: la torsión, la oscilación, wagging en las cuales el ángulo H-C-H cambia apreciablemente. En los casos (c), (d) se observa flexión del ángulo C-C-H. Concluimos entonces, que mientras la frecuencia de flexión del CH_2 es más o menos independiente -- del resto de la molécula, la frecuencia (wagg) es dependiente de ese resto de molécula.

Cuando un sobretono de una vibración (la combinación de las bandas de dos vibraciones) aparece cerca de la frecuencia fundamental, o bien, de alguna otra vibración con la misma clase de simetría, entonces aparece la interacción conocida como " resonancia Fermi". Las dos frecuencias resultantes serán más altas o más bajas que la frecuencia fundamental o que el sobretono.

Efecto del ángulo de unión.

Estableceremos dos categorías principales en los ángulos de unión de las moléculas. El ángulo de 180° o lineal y el ángulo en las vecindades de 120° y 110° . El ángulo de 180° incluye casos como el dióxido de carbono, alenos, isocianatos, nitrilos, acetileno etc. Otros casos se encuentran en la segunda categoría, como son los compuestos aromáticos, olefinas de aproximadamente un ángulo de 120° hasta un ángulo tetrahédrico de 109° . La clase principal del compuesto que están dentro de ésta categoría son los compuestos cíclicos.

Si consideramos una molécula triatómica en donde los átomos en los extremos son iguales y unidos por medio de un átomo común por enlaces iguales (XY_2), se puede calcular las frecuencias de desplazamiento por medio de la siguiente ecuación:

$$\nu_{sim} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{K \left(\frac{1}{M_{end}} + \frac{1 + \cos \alpha}{M_{mid}} \right)}$$

$$\nu_{asim} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{K \left(\frac{1}{M_{end}} + \frac{1 - \cos \alpha}{M_{mid}} \right)}$$

ν es la frecuencia en cm^{-1} , c es la velocidad de la luz, K es la constante de fuerza en dinas/cm; M_{end} masa en gramos de un átomo en el extremo; M_{mid} es la masa del átomo intermedio, α es el ángulo de unión.

Las siguientes fórmulas son igualmente válidas:

$$\nu_{sim} = 1303 \sqrt{K' \left(\frac{1}{M_{end}} + \frac{1 + \cos \alpha}{M_{mid}} \right)}$$

$$\nu_{asim} = 1303 \sqrt{K' \left(\frac{1}{M_{end}} + \frac{1 - \cos \alpha}{M_{mid}} \right)}$$

M_{end} y M_{mid} son los pesos atómicos y $K' = K \times 10^{-5}$

La siguiente tabla, muestra los cálculos para casos específicos en donde los pesos atómicos varían entre 12 y 14.

α	$\nu_{simétrica} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{asimétrica} \text{ cm}^{-1}$
180°	349 K	604 K
120°	428 K	552 K
90°	493 K	493 K
60°	552 K	428 K

La máxima desviación entre las frecuencias simétricas y asimétricas ocurre en los 180°, esta desviación disminuye si el ángulo es más pequeño; las frecuencias son casi iguales si el ángulo es de 90°; la frecuencia simétrica es --

más alta que la asimétrica cuando el ángulo es de 60° . Estas diferencias son el resultado de los cambios en la geometría de la molécula y no de los cambios en la constante de fuerza.

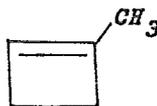
Dentro de las cicloolefinas el grupo de frecuencias características que más interesa para su determinación, es el grupo interno $-CH=CH-$. La frecuencia de éste grupo en un anillo de seis miembros no difiere grandemente de la parte cis no cíclica. Si el anillo se va haciendo más pequeño la frecuencia de desplazamiento disminuye. También disminuye el ángulo hasta 90° . Este cambio de frecuencias se debe a que existe una variación de la interacción de las uniones C-C directamente unidas a la doble ligadura. La interacción es mínima para un ángulo de 90° y se incrementa para un ángulo mayor o menor de 90° . La frecuencia de desplazamiento $=C-H$ es también sensible al tamaño del anillo.

Frecuencias de la ligadura interna $CH=CH$		Frecuencias de desplazamiento C-H	
Anillo de 6 miembros	Ciclohexeno	1646 cm^{-1}	3017 cm^{-1}
Anillo de 5 miembros	Ciclopenteno	1611 cm^{-1}	3045 cm^{-1}
Anillo de 4 miembros	Ciclobuteno	1566 cm^{-1}	3060 cm^{-1}
Anillo de 3 miembros	Ciclopropeno	1641 cm^{-1}	3076 cm^{-1}
Anillo de 2 miembros	Acetileno	1974 cm^{-1}	3374 cm^{-1}

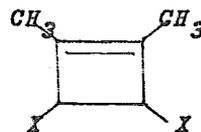
La sustitución de los hidrógenos, por carbonos, cambia la interacción:



1566 cm^{-1}



1641 cm^{-1}



1685 cm^{-1}

En éstos ciclobutenos, la tensión en la doble ligadura es la misma, pero la adición de ligaduras C-C fuera de la fase de interacción incrementa la frecuencia en C=C. Lo mismo sucede con los sustituyentes alquilo en el ciclopenteno y en el ciclohexeno.

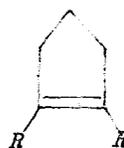
Cuando el ángulo formado entre la doble ligadura y la simple ligadura disminuye, se reduce la interacción y también la frecuencia, pero se ve compensado por un aumento en el ángulo no cíclico entre la doble y la simple ligadura que incrementa la interacción y la frecuencia. Este efecto de interacción se manifiesta en que la frecuencia no cambia aunque el esfuerzo sea mayor.



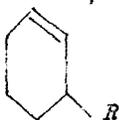
1617-1614 cm^{-1}



1657-1650 cm^{-1}



1686-1671 cm^{-1}



1655-1645 cm^{-1}



1682-1668 cm^{-1}



1685-1677 cm^{-1}

Un doble enlace exterior a un anillo es del mismo tipo que una cetona cíclica; esto es, la frecuencia aumenta, cuando el tamaño del anillo disminuye. Un doble enlace en el interior de un anillo tiene el sentido opuesto; la frecuencia disminuye cuando el tamaño del anillo decrece. La frecuencia de la vibración de alargamiento C-H aumenta ligeramente cuando la deformación del anillo crece.⁽¹⁹⁾

En el grupo metil CH_3 , hay tres uniones C-H, por lo tanto deberá haber tres vibraciones de alargamiento, en donde las vibraciones son simétricas los tres átomos de hidrógeno se

mueven hacia afuera del átomo de carbono. Para este grupo hay también dos vibraciones asimétricas, cuyas frecuencias son muy similares. También presenta dos frecuencias asimétricas de deformación. Las vibraciones asimétricas de alargamiento en un grupo CH_2 alifático aparece cerca de 2960 cm^{-1} , se diferencia del grupo CH_2 en una cadena de hidrocarburos porque este aparece en la banda de 2930 cm^{-1} . Las vibraciones simétricas aparecen cerca de 2870 cm^{-1} . En los compuestos alifáticos las frecuencias de deformación asimétricas se presentan cerca de 1465 cm^{-1} , mientras que las deformaciones simétricas cerca de 1375 cm^{-1} .

Las vibraciones del grupo CH_2 pueden ser de --- alargamiento y de deformación simétrica y asimétrica, pero en este grupo se pueden presentar vibraciones localizadas como balanceo (rock), Torsión (twist), aleteo (wag) por lo que las frecuencias se extienden sobre una amplia región. En el caso de balanceo (rock) la frecuencia más intensa donde todos los grupos CH_2 están en fase cae cerca de 724 cm^{-1} cuando hay cuatro o más grupos CH_2 en una cadena de hidrocarburos, y esta frecuencia aumentará o decrecerá dependiendo de los grupos CH_2 adyacentes. Las vibraciones de aleteo (wagging) aparecen aproximadamente en 1307 cm^{-1} .

En la mayoría de los hidrocarburos los alargamientos asimétricos de los grupos CH_2 aparecen cerca de 2930 cm^{-1} , los alargamientos simétricos cerca de 2850 cm^{-1} , y las deformaciones cerca de 1465 cm^{-1} , la insaturación en la cadena seguida de grupos CH_2 disminuye la deformación hasta 1440 cm^{-1} .

En los anillos hay un aumento en las frecuencias asimétricas de alargamiento desde el anillo de seis miembros - cerca de 2930 cm^{-1} hasta el anillo de tres miembros cerca de 3080 cm^{-1} . La banda entre $1050\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ es característica para todos los anillos ciclopropílicos.

IV.- CONCLUSIONES.

La espectroscopia Raman⁽⁷⁾ ofrece grandes posibilidades de suministrar información complementaria a la obtenida en los espectros infrarrojo o ultravioleta.

Los espectros Raman e Infrarrojo dependen de las diferentes características eléctricas de la vibración molecular, por lo tanto la información que proporcionan respecto a la estructura molecular es diferente. Para moléculas que poseen un centro de simetría; las oscilaciones normales activas en el infrarrojo están impedidas en el efecto Raman y las que poseen actividad Raman están impedidas en el espectro Infrarrojo, pero puede haber frecuencias excluidas para ambos efectos. Cuanto mayor es la simetría de una molécula tanto menor es el número de líneas-Raman observadas.

En la espectroscopia Infrarroja, muchos grupos-funcionales pueden ser identificados por sus frecuencias de vibración característica, constituyéndose como una herramienta importante en el análisis cualitativo y cuantitativo. En forma similar en la Espectroscopia Raman, es posible analizar un espectro de un compuesto separándolo en porciones y asignar conjuntos de frecuencias a fragmentos de las moléculas, constituyendo las frecuencias características de vibración.

En moléculas relativamente simples sí es posible desarrollar un procedimiento matemático para calcular las frecuencias de vibración, la dificultad aumenta en el análisis teórico cuando tratamos con moléculas poliatómicas, por lo tanto para evitar esto utilizamos la propiedad de que la aparición de frecuencias se puede atribuir a enlaces particulares y que siempre tienen un valor constante. Las frecuencias de vibración asignadas han resultado en concordancia con las determinadas experimentalmente.

Del número de frecuencias Raman observadas se pueden sacar conclusiones acerca del tipo de molécula. Sin em-

bargo, no es posible correlacionar las frecuencias particulares con las oscilaciones normales en cada caso. Esta correlación es posible mediante el estudio del estado de polarización de las distintas líneas. Esta es una ventaja sobre la Espectroscopía - Infrarroja donde no es posible desarrollar medidas de despolarización.

Las dificultades técnicas, inicialmente encontradas en el desarrollo de la Espectroscopía Raman, se han ido superando continuamente, por lo que en un futuro ésta técnica deberá adquirir la misma importancia que otras, como Infrarrojo, -- Rayos X, etc, mediante el estudio de sus posibilidades de aplicación.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) *He/Ne Laser Raman Spectroscopy, Chemistry in Britain, Vol. 3, No.8, August 1967.*
- (2) *Nuevo Espectrómetro Raman usando P-E Laser, Instruments News, Vol. 15, No. 3*
- (3) *P. K. Stratton, P.J. Hendra, Laser Raman Spectroscopy, Chem. Rev. 69: 325 (1969).*
- (4) *V.A. Zubov, M.M. Sushchinski, I.K. Shuvalov, Modern Trends in the Spectroscopy of Raman Scattering of Light, Usp. Fiz. Nauk 89, 49-88 (1966).*
- (5) *D.D. Tunnicliff and A.C. Jones, Spectrochim. Acta, 18, 569 (1962).*
- (6) *J. H. Hibben, The Raman effect and its Chemical Applications, Reinhold N. Y. 1939.*
- (7) *Mansel Davies (Ed), Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, Elsevier, Amsterdam, 1963.*
- (8) *Walker Straw, Spectroscopy, Vol. 2, Mc. Millan Ins.*
- (9) *N. B. Colthup, L.H. Daly, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press Inc, N.Y. 1964.*
- (10) *G. W. King, Spectroscopy and Molecular Structure, Holt, Rinehart and Winston, N. Y. 1964.*
- (11) *J.C. Decius, D.C. Cross, Molecular Vibrations, Van Nostrand; N.Y. 1945.*
- (12) *G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, Princeton N.Y. 1945.*
- (13) *B. P. Stoicheff, Advances in Spectroscopy, Vol. I, Interscience Publisher, Inc N.Y. 1959.*
- (14) *H. B. Dunford, Elements of Diatomic Molecular Spectra, Addison Wesley Publishing Company, 1968.*
- (15) *Modelo 81, Laser Raman Spectrophotometer, Manual.*

- (16) R.C. Lord, D. G. Rea, *The Vibrational Spectra and Structure of Cyclobutene*, *Anal. Chem.*, 26: 425 (1954).
- (17) W. Schulze, *Estructura de las Moléculas*, Unión Tipográfica Editorial Hispano Americana, 1962.
- (18) T. S. Jaseja, M. K. Dheer, *Stimulated Raman Spectrum of Cyclohexane*, *J. Appl. Phys.*, 37: 4596 (1966).
- (19) D. G. Rea, *Some Refinements in the correlations of the Raman Spectra with Molecular Structures for Acyclic Monocyclic Hydrocarbons*, *Anal. Chem.* 32: 1638 (1960).
- (20) E. R. Lippincott, J.P. Sibila, R.D. Fisher, *Optimum concentration Effect in Raman Spectroscopy*, *J. Opt. Soc. Am.* 49: 83 (1959).
- (21) A. W. Reitz, *Z. Physik, Chem* 33, 179 (1936).