

## Tesis Doctoral

# Espectroscopía vibracional de politianos

Torres, Noemí Marta

1984

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the Master's and Doctoral Theses Collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Torres, Noemí Marta. (1984). Espectroscopía vibracional de politianos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis\\_n1862\\_Torres](http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n1862_Torres)

**Cita tipo Chicago:**

Torres, Noemí Marta. "Espectroscopía vibracional de politianos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1984.

[http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis\\_n1862\\_Torres](http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n1862_Torres)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**  
**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES**

**ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL**  
**DE POLITIANOS**

**Tesis presentada para optar al título de Doctor en**  
**Química . Orientación Química-Física**

**Noemí Marta Torres**

**- 1984 -**

1862  
Ej. 2

a mis hijos: Romina y Lisandro

Olga Brioux de Mandirola

Este trabajo fue realizado en el  
Dpto. de Química Inorgánica, Ana-  
lítica y Química-Física de esta  
Facultad, bajo la dirección de la  
Doctora O. Brioux de Mandirola.

Deseo expresar mi gratitud

- A la Dra. O. Brioux de Mandirola por su permanente guía y aliento en la labor realizada.
- A la Dra. Alicia Batana por su colaboración en la resolución de problemas inherentes a los programas de cálculo.
- Al Dr. P.J. Aymonino de la Universidad Nacional de la Plata, por haberme facilitado el uso de los espectrógrafos de IR.
- Al Dr. O.Sala de la Universidad de San Pablo por la obtención de varios espectros Raman.
- A mi esposo, por la realización de todas las figuras y tablas incluídas en este estudio.
- A todos aquellos que en diversas formas alentaron la ejecución del presente trabajo.

## I N D I C E

Introducción	1
1. Parte experimental	3
1.1. Origen de las sustancias estudiadas	3
1.2. Instrumental utilizado	3
1.3. Obtención de espectros en los distintos estados de agregación	4
1.3.1. Espectros IR en fase gaseosa	4
1.3.2. Espectros en fase líquida y en solución	4
1.3.3. Espectros en fase sólida	6
2. Tritiano-Cálculo de sus modos normales	8
2.1. Introducción	8
2.2. Representación vibracional y reglas de selección	17
2.3. Parámetros moleculares	26
2.4. Coordenadas de simetría	30
2.5. La matriz G	31
2.6. El campo de fuerzas	37
2.7. Resultados obtenidos	39
3. Tetratiocano	45
3.1. Estructura	45
3.2. Representación vibracional y reglas de selección	46

3.3.	Discusión de los espectros obtenidos	50
3.3.1.	Espectros en estado sólido y en solución	50
3.3.2.	Espectros de Tetratiocano fundido	69
3.4.	Cálculo de modos normales	83
3.4.1.	Geometría de la molécula	83
3.4.2.	Coordenadas de simetría	88
3.4.3.	La matriz G	93
3.4.4.	El campo de fuerzas	99
3.4.5.	Descripción de los modos normales.	118
4.	Conclusiones	129
4.1.	Transferibilidad de las constantes de fuerzas	129
4.2.	Correlación entre los espectros y rangos de frecuencias de los distintos tipos de vibración.	133
4.2.1.	Vibraciones de estiramiento CH	133
4.2.2.	Vibraciones de deformación CH	134
4.2.3.	Vibraciones de estiramiento del anillo	136
4.2.4.	Vibraciones de deformación del anillo	136
	Bibliografía	137

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

El objeto del presente trabajo es continuar el estudio de los espectros de vibración y de las estructuras de compuestos con anillos del tipo  $(CX)_n$ , con  $n=3, 4$  y  $X = \text{Oxígeno, Azufre}$ , iniciados con Trioxano y Tetraoxacano (1,2). Siguiendo esta línea se presentan los resultados para Tritiano y Tetratiocano, trímero y tetrámero cíclicos de unidad química  $\text{CH}_2\text{S}$ , respectivamente y la correlación con los obtenidos para los compuestos análogos con oxígeno.

En el caso del Tetratiocano, no hemos encontrado ningún estudio vibracional previo al nuestro; mientras que la conformación molecular del Tritiano ha sido intensivamente investigada (3, 4, 5, 6, 7). Como resultado del análisis de los trabajos previos consideramos necesario rehacer el cálculo de modos normales: M Ohsaku y colaboradores (3) realizaron el cálculo en el sólido, considerando la simetría molecular  $C_s$ , cuando datos de estructura cristalina (7) indican simetría  $C_{3v}$ , implicando la necesidad de asignar un número muy grande de frecuencias fundamentales; ésto hace que muchas de ellas sean extremadamente débiles.

En los trabajos de Hitch y Klaboe, no se respeta la condición de orientación en la construcción de las coordenadas de simetría degeneradas (5, 7), necesaria para el correcto factoro de la ecuación secular. Efectuando los cálculos



con el campo propuesto por Hitch (5), casi diagonal no fue posible reproducir las frecuencias observadas; el segundo de los campos publicados referente al de Klaboe, no especifica el número de constantes de interacción elegidas, por lo cual se realiza el análisis de algunos de los valores - diagonales, encontrándose para las constantes de interacción entre ángulos HCS no unidos, valores mayores que entre aquellos unidos por dos átomos; ocurriendo lo mismo para otros casos como se muestra en la sección 2.1..

Con un campo de fuerzas de Valencia Modificado, se obtuvo un juego de constantes de fuerza consistente con los datos experimentales, en términos de las coordenadas internas y de simetría. Los valores resultaron ser suficientemente exactos para el análisis espectral.

La disponibilidad de un campo de fuerzas confiable para los sistemas en estudio, alienta al análisis vibracional de moléculas con grupos similares, incluyendo altos polímeros.

## 1. PARTE EXPERIMENTAL

### 1.1. Origen de las sustancias estudiadas

El 1, 3, 5 Tritiano fue sintetizado en el laboratorio por reacción de Sulfuro de Sodio hidratado ( $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) y cloruro de metileno ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), purificado luego por destilación y recristalización (P.F. =  $217^\circ$ ), según la metodología de los autores M. Schmidt et al. (13, 14).

El 1, 3, 5, 7 - Tetratiocano fue obtenido por gentileza del laboratorio de Química Orgánica de la Universidad de Rosario, de acuerdo al método descrito por Lautenschlaeger F. y Woodhams R.T. (15) (P.F. =  $48.5^\circ$ ).

### 1.2. Instrumental Utilizado

Los espectros IR de los compuestos estudiados se obtuvieron utilizando los espectrógrafos Perkin - Elmer 457 y Perkin Elmer 580 B (de la Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata) en el rango  $4.000- 200 \text{ cm}^{-1}$ . También se utilizaron espectrógrafos Beckman 4260 y Beckman IR 10, pertenecientes al laboratorio de Espectroscopía Molecular de este Departamento.

Los espectros Raman-Laser del Tetratiocano y Tritiano fueron obtenidos por gentileza del Dr. O. Sala de la Universi

dad de San Pablo, Brasil; usando un espectrógrafo Jarrell-ASH 25/300 con fuente de excitación Laser Ar<sup>+</sup> de 488 nm.

1.3. Obtención de espectros en los distintos estados de agregación.

1.3.1. Espectros IR en fase gaseosa.

Debido a la baja presión de vapor del Tetraticano no fue posible obtener su espectro en fase gaseosa mediante la celda calentable disponible, cuyo esquema se indica en la figura 1, que permite la obtención de espectros hasta temperaturas leídas en la termocupla de 185°C.

1.3.2. Espectros en fase líquida y en solución.

Se obtuvieron espectros en fase líquida y en solución saturada de  $CCl_4$ , con el objeto de investigar la presencia de más de una conformación.

Para la obtención del espectro del compuesto fundido se operó de la siguiente forma: se colocó la sustancia sólida entre las dos ventanas de NaCl de una celda para líquidos y se armó la celda sin apretar el sistema de cierre; se

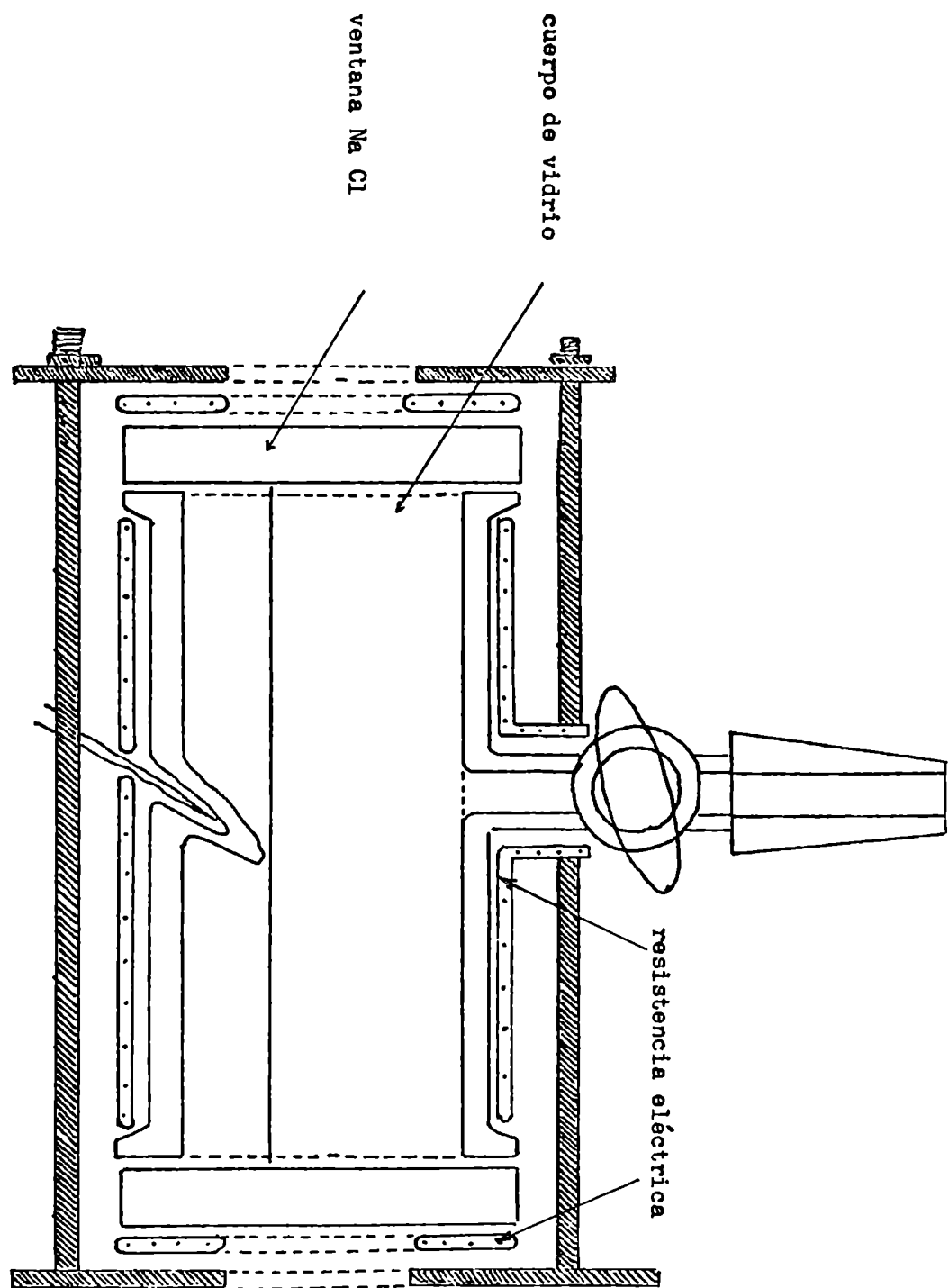


Fig. 1: Celda calentable para gases

calentó con lámpara infrarroja hasta fundir completamente la muestra y se oprimió fuertemente el mecanismo de cierre formándose entre las ventanas una película líquida cuyo espectro se obtuvo rápidamente para evitar el cambio de estado.

### 1.3.3. Espectros en fase sólida.

Se obtuvieron espectros en pastillas de CsI y en láminas solidificadas del compuestos luego de ser fundido según el procedimiento indicado en 1.3.2. Este último espectro resultó de gran utilidad para el análisis conformacional señalado en la sección anterior, como se verá más adelante.

Se obtuvo también el espectro del compuesto solidificado bajo la influencia de un gradiente de temperatura. Para esto se utilizó una celda enfriable, cuyo esquema se indica en la figura 2, cargada con una mezcla refrigerante hielo seco-acetona obteniendo espectros a temperaturas tendientes a la de equilibrio del sistema.

La comparación de estos espectros con los obtenidos en fase líquida resultaron de utilidad para el estudio de los efectos del cristal.

En el caso de tritiano se completó la información disponible, con la obtención del espectro en pastilla de K Br.

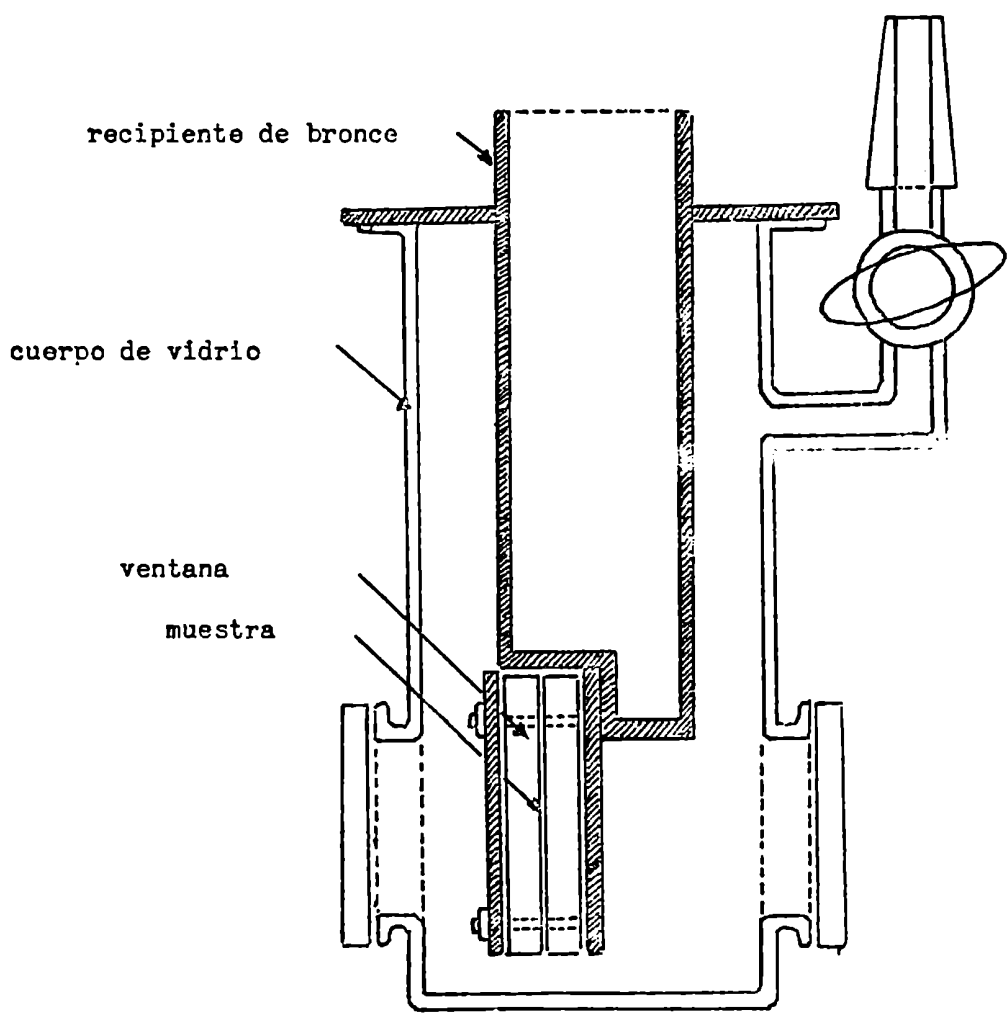


Fig. 2: Celda para baja temperatura

## 2. TRITIANO - CALCULO DE SUS MODOS NORMALES

### 2.1. Introducción

Para realizar el estudio vibracional del Tetratiocano, se pensó inicialmente en transferir el campo de fuerzas del Tritiano obtenido por otros autores (3, 5, 7) para el cálculo de sus modos normales. Esto llevó al análisis de los trabajos publicados para el Tritiano (3, 4, 5, 6, 7).

M. Ohsaku et al. (3) realizan el análisis como si la simetría de la molécula fuera  $C_s$ . Sin embargo datos de estructura cristalina (10) indican que la simetría de la molécula es  $C_{3v}$ , con una conformación silla igual que en solución (37). Si bien la simetría de posición es efectivamente  $C_s$ , la disminución de la simetría en el cristal solo puede producir efectos pequeños sobre el espectro (21, 22). El número de frecuencias fundamentales, todas activas para una simetría  $C_s$ , lleva a que las mismas sean asignadas a bandas muy débiles.

A pesar de que los autores realizan sus cálculos con una geometría bastante distorsionada de la  $C_{3v}$ , los resultados indican casi degeneración en las frecuencias que serían degeneradas en la simetría  $C_{3v}$ . No obstante efectúan la asignación de las mismas a frecuencias muy separadas. Así las correspondientes al estiramiento CS son asignadas a los valo-

res experimentales  $660 \text{ cm}^{-1}$  (muy fuerte) y  $602 \text{ cm}^{-1}$  (muy débil), mientras que los calculados son  $673 \text{ cm}^{-1}$  y  $676 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

La interpretación de las bandas se basa en la determinación del dicroísmo de las mismas. Los datos experimentales son discutibles ya que aparece un número muy grande de bandas en el cristal que no se observan en pastilla. Las intensidades relativas están completamente alteradas, más de lo que podría justificarse por efecto de la orientación. Los autores comparan la muestra orientada con la pastilla de Bromuro de Potasio o suspendida en Nujol, como si se tratara de fases distintas; ya que sobre esta base discuten las interacciones intermoleculares.

Por otra parte afirman que "las frecuencias observadas para el polvo (Nujol y  $\text{KB}_r$ ) y en estado cristalino son esencialmente iguales...". Esta observación requiere que las interacciones intermoleculares sean también esencialmente iguales.

Lo señalado anteriormente lleva a asignaciones difíciles de aceptar, por ejemplo:

Valor observado ( $\text{cm}^{-1}$ )		
Cristal	Nujol	descripción
1258 (débil)	1224 (débil)	"Wagging" $\text{CH}_2$
1227 (fuerte)	1218 (débil)	"Wagging" $\text{CH}_2$



El mismo modo tiene  $34 \text{ cm}^{-1}$  de diferencia al pasar del mull Nujol a lo que llaman "estado cristalino". Además en el mull de Nujol los dos modos tienen aproximadamente igual intensidad y en el "cristal" uno es débil y el otro es fuerte.

Por las razones anteriores no se tiene mayormente en cuenta el análisis de dichos autores, ya que los datos experimentales son poco confiables.

Los trabajos de J. Dalziel (4) y P. Klaboe (6) son de carácter experimental y no incluyen cálculo de modos normales. Para P. Klaboe el criterio fundamental para decidir la asignación de la simetría de las bandas, son los correspondientes a la depolarización de las frecuencias Raman, de la muestra fundida. Sin embargo sólo dan esa información para las bandas más intensas. Presentan en cambio una descripción muy detallada de los espectros de IR en vapor, líquido, solución, nujol y pastilla.

Varios de los modos asignados no tienen datos de polarización y a pesar de ello se le asigna a algunos la especie  $A_1$  y a otros la especie E que luego se corrige en un trabajo posterior (7) basado en el cálculo de modos normales. Así se asigna a  $908 \text{ cm}^{-1}$  la vibración correspondiente a "rocking"  $\text{CH}_2$  de simetría E y posteriormente lo atribuyen a la especie  $A_1$  de acuerdo al cálculo que como se verá es discutible.

No hemos podido obtener el espectro Raman en solución por presentar fluorescencia, no disponiéndose de datos de polarización que completara la información de Klabe (6).

La asignación de un modo  $A_2$  no parece correcta. Se tienen los siguientes datos:

Raman			IR	
Sólido	Fundido	Asignación	Sólido	Asignación
1178 (fuerte)		$A_2$	1180	(combinación)
1172 (fuerte)	1168 (mediano)	E		

El modo  $A_2$  debe ser inactivo en Raman en la simetría  $C_{3v}$ . Si bien puede aparecer de acuerdo a la simetría de posición no parece factible que lo haga con una intensidad similar a la de un modo E.

En IR en la misma zona se asigna a una combinación.

De acuerdo a los valores experimentales en estado sólido IR y Raman obtenidos en el presente trabajo (figura 12), Tabla 2.10) parece razonable interpretar esta zona en base al desdoblamiento por campo cristalino de un modo de simetría E ya que no se observan apreciables efectos de correlación (Tabla 2.5.)

Raman		IR	
(sólido)	(sólido)	(solución)	asignación
1172 (fuerte)	1170 (fuerte)	1162 (muy fuerte)	E "Twisting" $CH_2$
1178 (mediano)	1178 (mediano)		

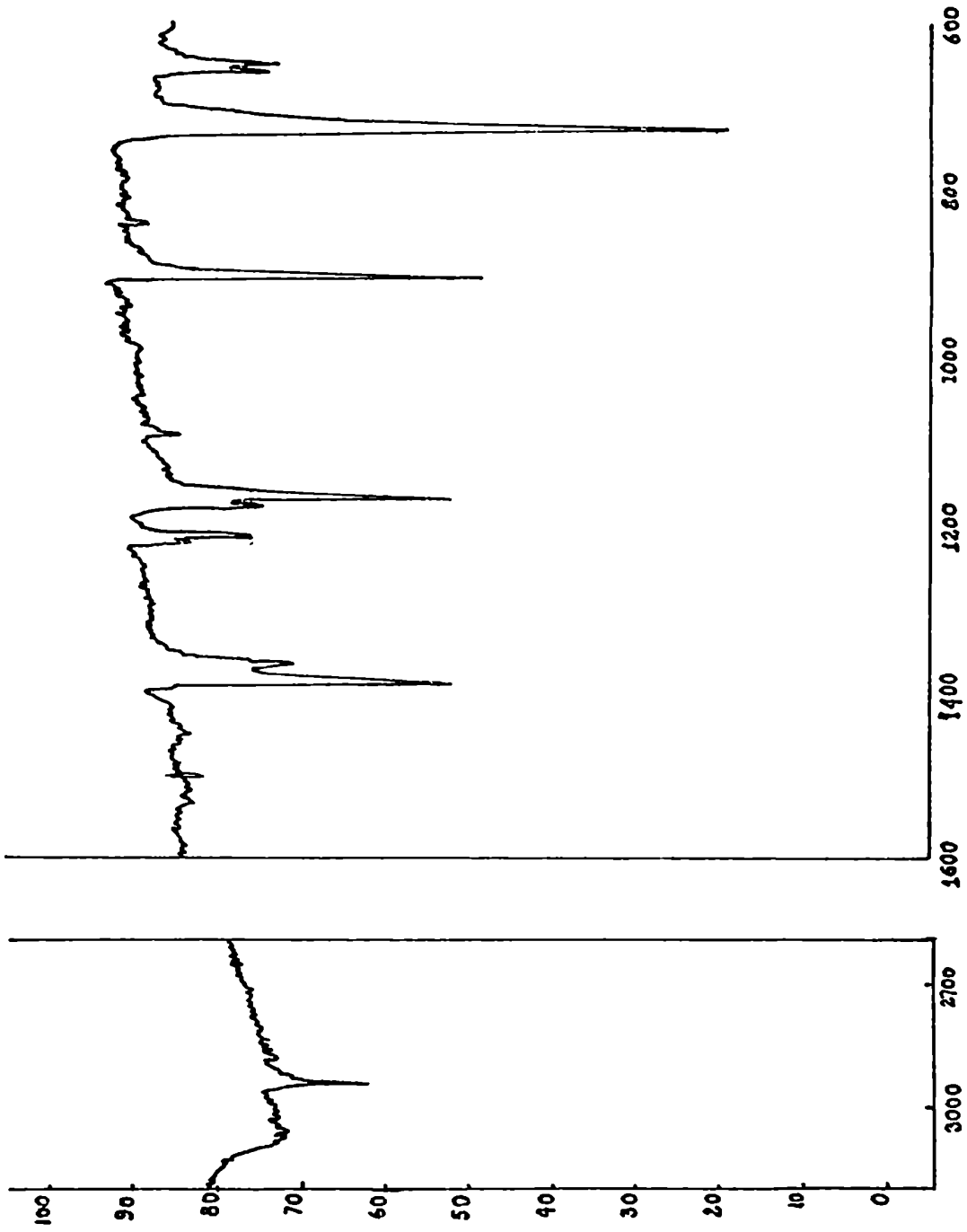


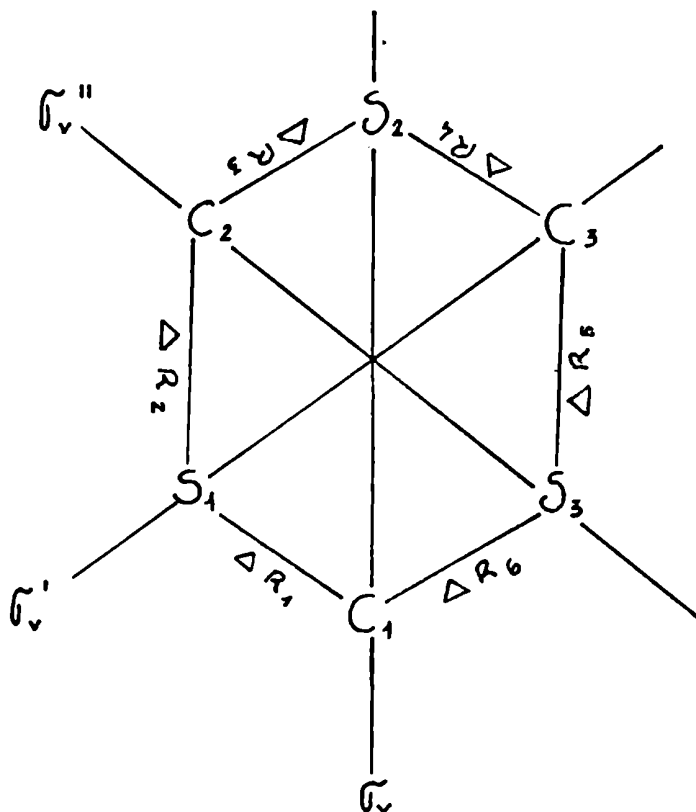
Fig. 12: Espectro IR de Tritiano en pastilla de KBr

M.J. Hitch (5) y P. Klaboe (7) interpretan los espectros vibracionales en base al cálculo de modos normales. Ambos utilizan como coordenadas para definir el anillo estiramientos y ángulos de valencia sin incluir los ángulos de torsión. Si bien el conjunto elegido es suficiente para describir los grados de libertad vibracionales se omiten coordenadas que pesan en los modos de baja energía como se encontró en Trioxano (31, 38, 41), Tetraoxacano (1, 2), Tritiano (8) y Tetratiocano en el presente trabajo.

M. J. Hitch (5) presenta un campo de valencia casi diagonal con sólo dos constantes de interacción.

Analizando las coordenadas de simetría propuestas, se encuentra que una de ellas, correspondiente a la especie E es incorrecta. Como indica Wilson (19) las coordenadas degeneradas deben estar "bien orientadas" para que el factorio de la ecuación secular sea correcto (27) lo que implica que las mismas deben tener los mismos coeficientes de transformación para todas las operaciones del grupo de simetría. Esto se consigue con la elección adecuada de las coordenadas generadoras para cada coordenada de simetría.

Las coordenadas de la especie E calculadas por M.J. Hitch quedan inalteradas por las operaciones E y  $\sigma_v$  indicadas en la figura:



Las coordenadas de simetría asociadas a  $\Delta R$  son:

$$S_{13} = 1/\sqrt{12} (-\Delta R_1 + 2\Delta R_2 - \Delta R_3 - \Delta R_4 + 2\Delta R_5 - \Delta R_6)$$

$$S_{14} = 1/2 (\Delta R_1 - \Delta R_3 + \Delta R_4 - \Delta R_6)$$

$S_{13}$  está bien orientada, no así la  $S_{14}$ , ya que  $S_{14} = -1S_{14}$ .

La misma debería ser  $S_{14} = 1/2 (\Delta R_1 - \Delta R_3 - \Delta R_4 + \Delta R_6)$

La elección de esas coordenadas lleva a los siguientes elementos diagonales de la matriz F:

$$F_{13,13} = F_{14,14} = f_R - f_{RR}$$

Donde  $f_R$  representa la constante de fuerza en coordenadas internas del estiramiento CS y  $f_{RR}$  la constante de interacción.

El elemento  $F_{13,13}$  es correcto mientras que el  $F_{14,14}$  con la coordenada corregida resulta ser  $f_R + f_{RR}$ , como correspondería a un estiramiento simétrico y a uno antisimétrico.

P.Klaboe et al (7) dan solamente la matriz F en coordenadas de simetría sin informar la naturaleza y el número de constantes de fuerza independientes con que realiza el cálculo.

Se parte de un campo diagonal, con constantes de fuerzas de valencia transferidos de moléculas relacionadas. Se agregan gradualmente constantes de interacción sin especificarlas y se ajusta el campo sin aclarar la metodología, de manera de reproducir exactamente las frecuencias observadas según la ecuación  $F = \tilde{L} \Lambda L$  en la cual  $\Lambda$  es una matriz diagonal que contiene las frecuencias observadas y L es la matriz de transformación de coordenadas normales ( $S = LQ$ ).

Con el objeto de evaluar las constantes de fuerza en coordenadas internas se analizan algunos valores diagonales.

La constante en coordenadas internas correspondiente a la deformación HCS ( $f_{\phi\phi}$ ) se obtiene a partir de las coordenadas de simetría  $S_6 (A_1)$ ,  $S_9 (A_2)$ ,  $S_{17} (E)$  y  $S_{18} (E)$ . Los elementos diagonales de la matriz F en simetría son ( $\text{md}/\text{A}^\circ$ )

$$F_{6,6}(A_1) = 0.9 = f_{\phi\phi} + f_{\phi_1\phi_4} + 2/3 f_{\phi_1\phi_5}$$

$$F_{9,9}(A_2) = 0.2 = f_{\phi\phi} - f_{\phi_1\phi_4} - 2/3 f_{\phi_1\phi_5}$$

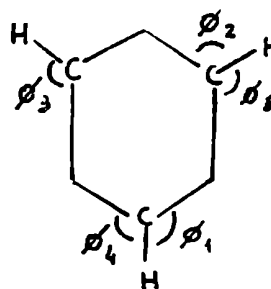
$$F_{17,17}(E) = 0.69 = f\phi\phi + 3/4f\phi_1\phi_4 - 1/6f\phi_1\phi_5$$

Se obtienen los siguientes valores:

$$f\phi\phi = 0.55$$

$$f\phi_1\phi_4 = 0.28$$

$$f\phi_1\phi_5 = 0.405$$



Con estos valores  $f_{18,18}(E)$  debería ser  $\sim 0.47$  mientras que los autores dan  $F_{18,18}(E) = 0.32$ . La única forma de hacer compatible los cuatro valores de  $F$ , sería introducir apreciables constantes de interacción entre ángulos no vecinos.

Agregando la constante de interacción  $f\phi_2\phi_3$  se obtienen los siguientes valores  $f\phi\phi = 0.43$ ,  $f\phi_1\phi_5 = 0.22$ ,  $f\phi_1\phi_4 = 0.32$  y  $f\phi_2\phi_3 = 0.36$ , resultando la constante de interacción entre ángulos no vecinos mayor que la que existe entre ángulos unidos por dos átomos, lo cual no parece factible. Lo mismo ocurre para otros valores.

Por todo lo mencionado, se considera necesario rehacer el cálculo de modos normales para esta molécula que proporcione un campo de fuerzas confiable.

## 2.2. Representación vibracional y reglas de selección

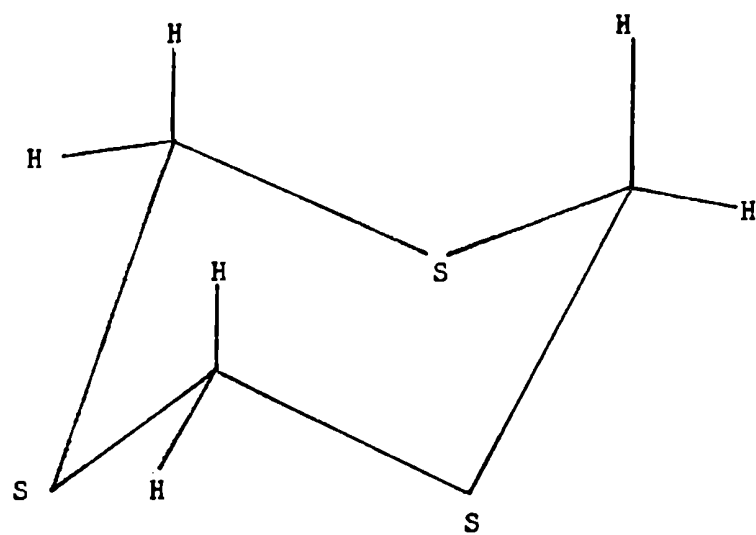
La molécula de Tritiano consta de 12 átomos y existe en la configuración silla de simetría  $C_{3v}$ , como se ha señalado en la sección anterior (figura 3).

A efectos del cálculo se numeran los átomos como lo hicieron Tadokoro et al (9) para el polioximetileno (figura 4) y se definen las coordenadas internas según dichos autores (Tabla 2.1.) Similarmente al estudio efectuado en Tetraoxacano (1, 2), se transforman las coordenadas internas, en un nuevo conjunto de coordenadas apropiado para la descripción de los movimientos reales de la molécula, llamadas coordenadas intermedias (31), cuya definición se da en la tabla 2.2.

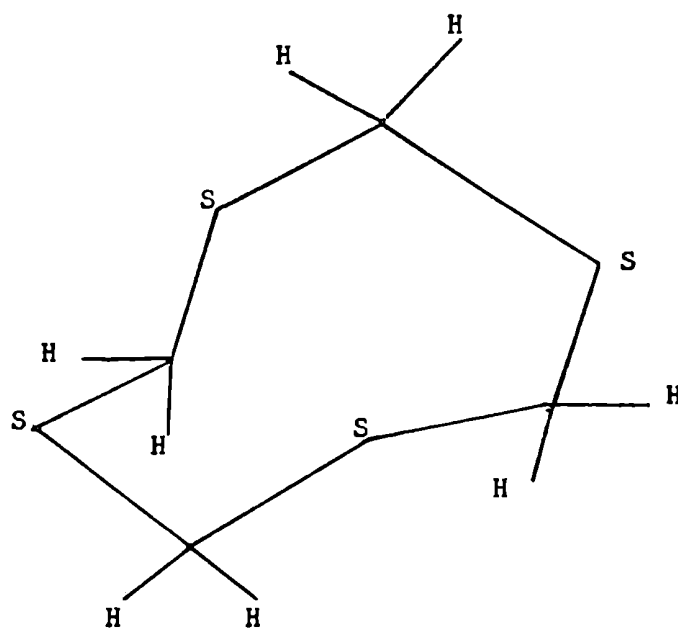
El conjunto elegido de coordenadas es redundante ya que hay mayor número de coordenadas que grados de libertad. Existen en total nueve redundancias; tres de ellas son locales, correspondientes a la suma de ángulos alrededor de cada átomo de carbono y seis son cíclicas e involucran en principio todas las coordenadas que definen el anillo (36).

Se estudian las propiedades de transformación de las coordenadas intermedias con el objeto de obtener la representación vibracional generada por cada conjunto de las mismas simétricamente equivalentes (19, 24, 26, 27). Para ello se definen los planos de simetría como se indica en la figura.





TRITIANO



TETRATICANO

Fig. 3: Estructuras de las moléculas

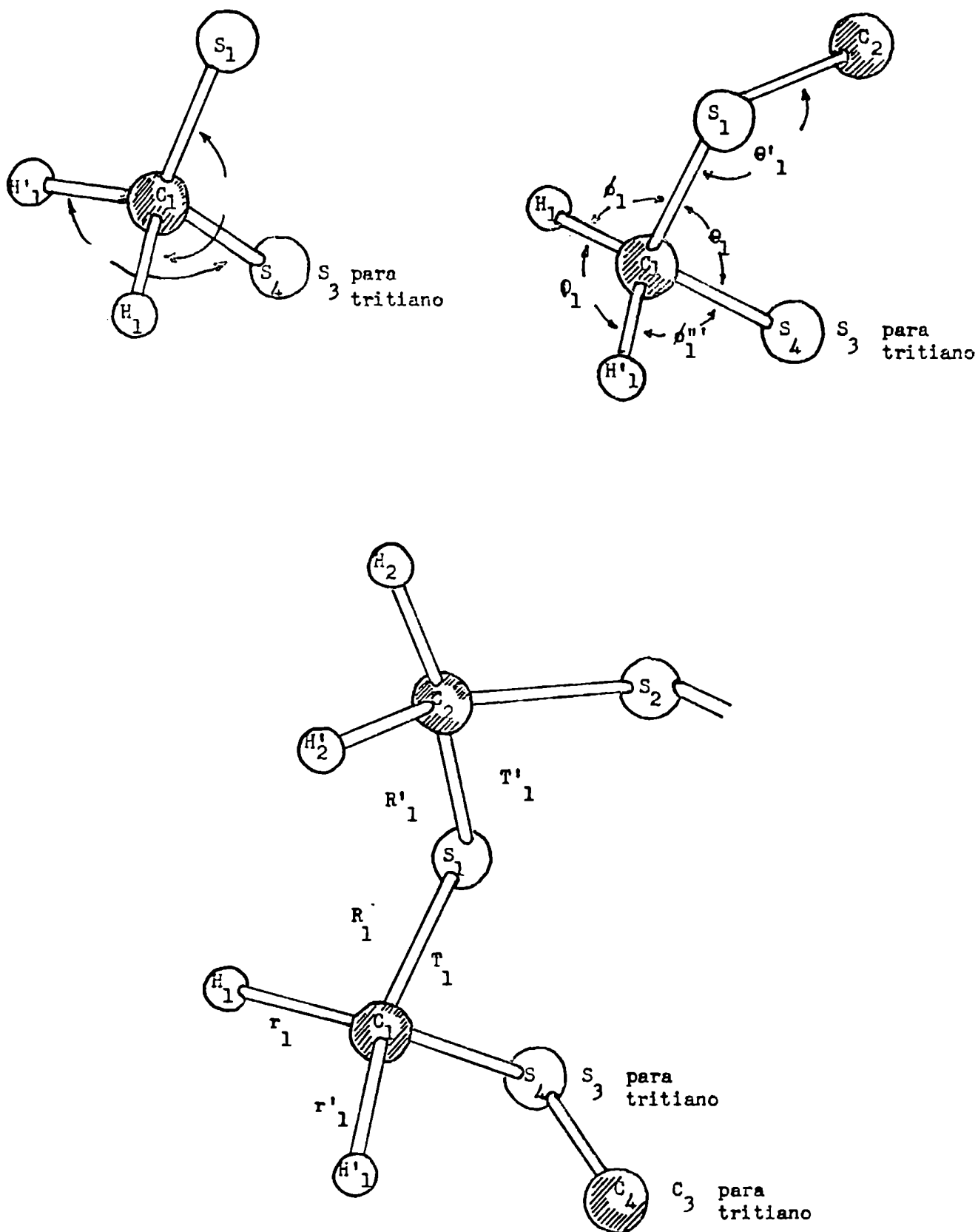


Fig. 4: Numeración de los átomos y definición de las coordenadas internas

**TABLA 2.1:** Definición de coordenadas internas

NCMENCLATURA	DEFINICION
$r_i$	variación distancia $C_i H_i$ ecuatorial
$r_i'$	variación distancia $C_i H_i'$ axial
$R_i$	variación distancia $C_i S_i$
$R_i'$	variación distancia $S_i C_{i\uparrow 1}$
$\phi_i$	variación ángulo $S_i C_i H_i$ ecuatorial
$\phi_i'$	variación ángulo $S_i C_i H_i'$ axial
$\phi_i''$	variación ángulo $S_{i-1} C_i H_i$ ecuatorial
$\phi_i'''$	variación ángulo $S_{i-1} C_i H_i'$ axial
$\theta_i$	variación ángulo $S_{i-1} C_i S_i$
$\theta_i'$	variación ángulo $C_i S_i C_{i\uparrow 1}$
$\varphi_i$	variación ángulo $H_i C_i H_i'$
$T_i$	variación ángulo diedro $S_{i-1} C_i S_i C_{i\uparrow 1}$
$T_i'$	variación ángulo diedro $C_i S_i C_{i\uparrow 1} S_{i\uparrow 1}$

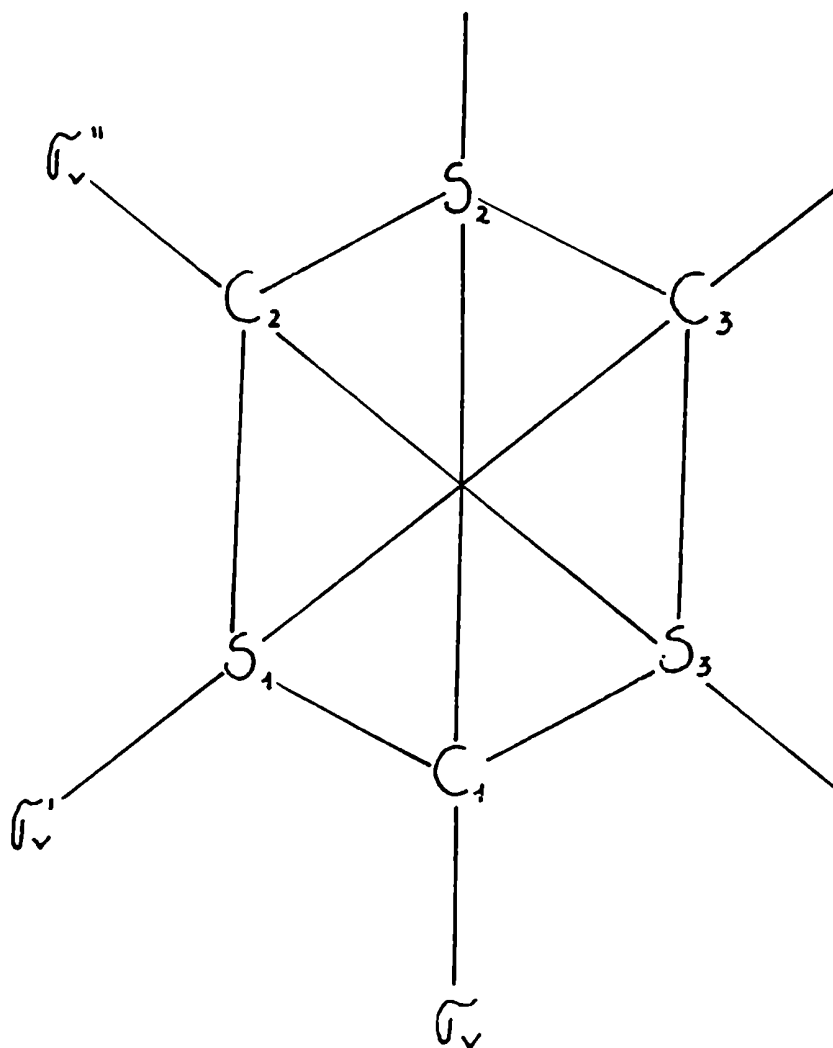
**TABLA 2.10:** Espectro Raman de 1 -3-5 Tritiano en estado sólido

2890 f	1370 m	745 m,h	276 m,h
2902 d	1223 d	737 mf	95 d
2952 m	1172 f	660 f,h	77 m
2959 d	1178 m	653 mf	60 m
1456 md	1097 mmd	399 mf	49 m
1390 d	908 md	308 d	
1379 m	792 d	283 m	

mf: muy fuerte , f: fuerte; m:mediana; d: débil; h: hombro

TABLA 2.2: Definición de coordenadas intermedias

Definición	Descripción	Nomen
$S_{1i} = (r_i \uparrow r_i') / \sqrt{2}$	estiramiento $\text{CH}_2$	$v_s \text{CH}_2$
$S_{2i} = (r_i - r_i') / \sqrt{2}$	estiramiento asim. $\text{CH}_2$	$v_a \text{CH}_2$
$S_{3i} = (4\varphi_i - \phi_i - \phi_i' - \phi_i'' - \phi_i''') / \sqrt{20}$	"bending" del $\text{CH}_2$	$\delta \text{CH}_2$
$S_{4i} = (5\theta_i - \varphi_i - \phi_i - \phi_i' - \phi_i'' - \phi_i''') / \sqrt{30}$	"bending" del CSC	$\delta \text{CSC}$
$S_{5i} = (\phi_i - \phi_i' - \phi_i'' - \phi_i''') / 2$	"rocking" del $\text{CH}_2$	$r \text{CH}_2$
$S_{6i} = \epsilon_i'$	"bending" del CSC	$\delta \text{CSC}$
$S_{7i} = (R_i \uparrow R_i') / \sqrt{2}$	estiramiento sim. CSC	$v_s \text{CSC}$
$S_{8i} = (T_i - T_i') / \sqrt{2}$	torsión simétrica	$T_s$
$S_{9i} = (\phi_i - \phi_i' - \phi_i'' \uparrow \phi_i''') / 2$	"twisting" de $\text{CH}_2$	$t \text{CH}_2$
$S_{10i} = (\phi_i \uparrow \phi_i' - \phi_i'' - \phi_i''') / 2$	"wagging" del $\text{CH}_2$	$w \text{CH}_2$
$S_{11i} = (R_i - R_i') / \sqrt{2}$	estiramiento asim. CSC	$v_a \text{CSC}$
$S_{12i} = (T_i \uparrow T_i') / \sqrt{2}$	torsión asimétrica	$T_a$
$S_{13i} = (\phi_i \uparrow \phi_i' \uparrow \phi_i'' \uparrow \phi_i''') \uparrow \epsilon_i \uparrow \varphi_i) / \sqrt{5}$	conduce a redundancia	$S_r$



El resultado de aplicar cada una de las operaciones de simetría del grupo puntual  $C_{3v}$  a la coordenada  $S_{ji}$ , se presenta en la tabla 2.3. En la misma, los grupos corresponden a coordenadas con idénticas propiedades de transformación. Dicha agrupación será útil en la construcción de las

.

**TABLA 2.3:** Propiedades de transformación de las coordenadas intermedias

Coordenada	Operaciones de Simetría						Grupo
	E	$C_3^1$	$C_3^2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$\sigma''_v$	
$S_{11}$	$S_{11}$	$S_{12}$	$S_{13}$	$S_{11}$	$S_{12}$	$S_{13}$	1
$S_{21}$	$S_{21}$	$S_{22}$	$S_{23}$	$S_{21}$	$S_{22}$	$S_{23}$	
$S_{31}$	$S_{31}$	$S_{32}$	$S_{33}$	$S_{31}$	$S_{32}$	$S_{33}$	
$S_{41}$	$S_{41}$	$S_{42}$	$S_{43}$	$S_{41}$	$S_{42}$	$S_{43}$	
$S_{51}$	$S_{51}$	$S_{52}$	$S_{53}$	$S_{51}$	$S_{52}$	$S_{53}$	
$S_{13,1}$	$S_{13,1}$	$S_{13,2}$	$S_{13,3}$	$S_{13,1}$	$S_{13,2}$	$S_{13,3}$	
$S_{61}$	$S_{61}$	$S_{62}$	$S_{63}$	$S_{63}$	$S_{61}$	$S_{62}$	2
$S_{71}$	$S_{71}$	$S_{72}$	$S_{73}$	$S_{73}$	$S_{71}$	$S_{72}$	
$S_{81}$	$S_{81}$	$S_{82}$	$S_{83}$	$S_{83}$	$S_{81}$	$S_{82}$	
$S_{91}$	$S_{91}$	$S_{92}$	$S_{93}$	$-S_{91}$	$-S_{92}$	$-S_{93}$	3
$S_{10,1}$	$S_{10,1}$	$S_{10,2}$	$S_{10,3}$	$-S_{10,1}$	$-S_{10,2}$	$-S_{10,3}$	
$S_{11,1}$	$S_{11,1}$	$S_{11,2}$	$S_{11,3}$	$-S_{11,3}$	$-S_{11,1}$	$-S_{11,2}$	4
$S_{12,1}$	$S_{12,1}$	$S_{12,2}$	$S_{12,3}$	$-S_{12,3}$	$-S_{12,1}$	$-S_{12,2}$	

coordenadas de simetría degeneradas.

Para obtener la simetría de las redundancias es necesario obtener la representación vibracional por molécula a partir de las coordenadas cartesianas. La misma se obtiene restando la representación correspondiente a las tres traslaciones y a las tres rotaciones, a la representación generada por las  $3n$  coordenadas cartesianas de los átomos. La diferencia entre la representación vibracional obtenida de esta manera y la obtenida a partir de las coordenadas intermedias da la simetría de las redundancias (Tabla 2.4.).

Las reglas de selección del grupo puntual  $C_{3v}$  (19), válidas para la molécula aislada, indican que las fundamentales  $A_1$  y E son activas en IR y Raman y las  $A_2$  inactivas. En el cristal es posible observar un mayor número de frecuencias si se considera que existe más de una molécula por celda unidad. Para el Tritiano, con dos moléculas por celda, el grupo factor es  $C_{2v}$  y el grupo de posición  $C_s$  (10, 20). Por cada vibración normal de la molécula aislada existen dos en el grupo factor, correspondientes a que las moléculas vibren en fase o desfasadas. La diferencia entre las frecuencias, correspondientes viene dada por la magnitud de las fuerzas intermoleculares. La correlación entre las especies de simetría del grupo molecular y el grupo factor está dada a través del grupo de posición que es un subgrupo de ambos (20, 21, 22, 23). Dicha correlación se presenta en la tabla 2.5.

TABLA 2.4: Representación vibracional por coordenada

Coordenada	Representación Vibracional	Grupo
$V_s CH_2$	$A_1 \uparrow E$	
$V_a CH_2$	$A_1 \uparrow E$	
$d CH_2$	$A_1 \uparrow E$	1
$d SCS$	$A_1 \uparrow E$	
$r CH_2$	$A_1 \uparrow E$	
$S_r$	$A_1 \uparrow E$	
$d CSC$	$A_1 \uparrow E$	
$T_s$	$A_1 \uparrow E$	2
$V_s CSC$	$A_1 \uparrow E$	
$t CH_2$	$A_2 \uparrow E$	
$w CH_2$	$A_2 \uparrow E$	3
$T_a$	$A_2 \uparrow E$	
$V_a CSC$	$A_2 \uparrow E$	4
Rep.Coord.Intermedias	$9A_1 \uparrow 4A_2 \uparrow 13 E$	
Rep.Coord.Cartesianas	$7A_1 \uparrow 3A_2 \uparrow 10 E$	
Redundancias	$2A_1 \uparrow A_2 \uparrow 3 E$	



### 2.3. Parámetros Moleculares

Para el cálculo de la matriz de energía cinética  $G$  (19) es necesario conocer el valor de los parámetros que determinan la geometría y dimensión de la molécula en su posición de equilibrio. Dichos valores han sido determinados experimentalmente en estado cristalino (11, 12).

Los valores tomados son:

$$r_{CS} = 1.82 \text{ \AA}$$

$$r_{CH} = 1.10 \text{ \AA}$$

$$\widehat{SCS} = 115.2^\circ$$

$$\widehat{CSC} = 99.9^\circ$$

$$\widehat{SCH} = 109.5^\circ$$

También es necesario conocer para el cálculo de la matriz  $G$  el valor de los ángulos diedros

$$T_i = T_{Si-1CiSiCi+1}$$

$$T'_i = T_{CiSiCi+1Si+1}$$

$$t_i = t_{HiCiSiCi+1}$$

$$t'_i = t'_{HiCiSiCi+1}$$

Para calcular  $T_i$  se define un sistema de coordenadas con el eje  $z$  coincidente con el eje de simetría, y la molécula en la posición indicada en la figura a.

Las coordenadas de los átomos del anillos se escriben en función de tres parámetros a, b, y c a determinar.

$$C_1 (0, a, 0)$$

$$C_2 (a \cos 30, -a \sin 30, 0)$$

$$C_3 (-a \cos 30, -a \sin 30, 0)$$

$$S_1 (b \cos 30, b \sin 30, c)$$

$$S_2 (0, -b, c)$$

$$S_3 (-b \cos 30, b \sin 30, c)$$

$$r_{CC}^2 = r_{CS}^2 + r_{CS}^2 - 2r_{CS}r_{CS} \cos \theta' = 2r_{CS}^2 (1 - \cos \theta') = 2.3438 r_{CS}^2$$

$$r_{CC} = 1.5309 r_{CS}$$

$$\text{pero } r_{CC}^2 = 3a^2$$

$$\text{luego } a = 0.8838 r_{CS}$$

De la misma manera

$$r_{SS}^2 = 3b^2$$

$$\text{y } r_{SS}^2 = r_{CS}^2 + r_{CS}^2 - 2r_{CS}r_{CS} \cos \theta = 2.8515 r_{CS}^2$$

$$b = 0.9749 r_{CS}$$

Finalmente

$$r_{CS}^2 = c^2 + (b \cos 30)^2 + (a - b \sin 30)^2$$

con  $c = 0.3607 r_{CS}$

Para cuatro átomos sucesivos se tienen las siguientes coordenadas (en unidades de  $r_{CS}$ )

$S_3$  (-0.8443, 0.4874, 0.3607)

$C_1$  ( 0, 0.8838, 0)

$S_1$  (0.8443, 0.4879, 0.3607)

$C_2$  (0.7654, -0.4419, 0)

Los vectores unitarios a lo largo de los enlaces resultan ser:

$$\vec{e}_{12} = \vec{e}_{S_3C_1} = (0.8443, 0.3964, -0.3607)$$

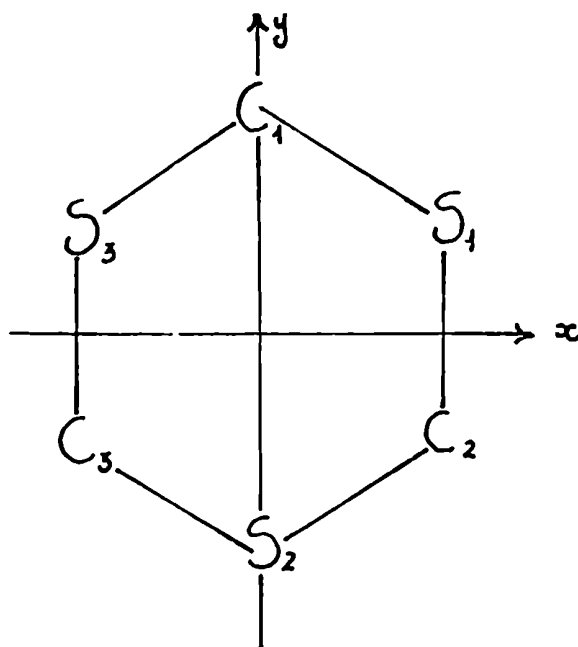
$$\vec{e}_{23} = \vec{e}_{C_1S_1} = (0.8443, -0.3964, 0.3607)$$

$$\vec{e}_{34} = \vec{e}_{S_1C_2} = (-0.0789, -0.9293, -0.3607)$$

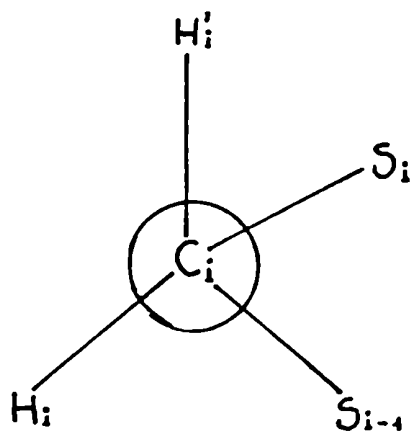
El valor del ángulo diedro formado por los cuatro átomos está dada por la fórmula de Wilson (19), que en este caso es:

$$\cos T_{S_3C_1S_1C_2} = \frac{(\vec{e}_{12} \times \vec{e}_{23}) \cdot (\vec{e}_{23} \times \vec{e}_{34})}{\text{sen } \theta \quad \text{sen } \theta'} = 0.4241$$

El ángulo  $T_i$  resulta ser  $64,9^\circ$ .  $T'_i$  es por razones de simetría igual a  $T_i$ , pero de signo contrario según la convención de Decius (35).



El valor de los ángulos diedros  $t_i$  y  $t'_i$ , como también del ángulo HCH se determinan a partir de la figura



Los valores obtenidos son:

$$t_i = -171.2^\circ$$

$$t'_i = -59^\circ$$

$$\text{HCH} = 102.96^\circ$$

Debe tenerse en cuenta además al calcular los elementos de la matriz G que

$$t_{\text{HiCiSiCi+1}} = -t_{\text{HiCiSi-1Ci-1}}$$

Esto también vale para los restantes ángulos diedros.

#### 2.4. Coordenadas de Simetría

Conocidas la representación vibracional por coordenada intermedia y sus propiedades de transformación (Sec. 2.2.), es posible construir las coordenadas de simetría correspondientes a partir de la expresión (19)

$$s_i^{\gamma} = \sum_R \chi_R^{\gamma} \hat{R} s_{ij}$$

que dan origen a la matriz U.

Como se ha indicado en la sec. 2.1. para que las coordenadas de simetría pertenecientes a la especie E estén "bien orientadas", deben tener idénticas propiedades de transformación. En la tabla 2.3. se han agrupado las coordenadas que se transforman de la misma manera. En base a dicha tabla es posible una vez elegida arbitrariamente la coordenada generadora de un grupo, obtener las coordenadas generadoras para los grupos restantes, teniendo en cuenta que deben quedar inalteradas por las mismas operaciones del grupo de simetría.

Así si la coordenada generadora de las coordenadas de simetría del grupo 1 es  $S_{i2}$ , las siguientes resultan ser:

$$\text{Grupo 2 : } S_{i1} + S_{i2}$$

$$\text{Grupo 3 : } S_{i1} - S_{i3}$$

$$\text{Grupo 4 : } S_{i1} - S_{i2}$$

Las coordenadas generadoras de todos los grupos quedan inalteradas en este caso por las operaciones E y  $\tilde{v}''$ , lo que asegura que el factoro de la ecuación secular sea correcto (19, 27).

Las expresiones genéricas para las coordenadas de simetría se presentan en la tabla 2.6. Para construir la matriz U es necesario expresar las coordenadas de simetría en función de las coordenadas internas, usando la definición de  $S_{ij}$  (Tabla 2.2.).

Las coordenadas de simetría calculadas resultaron ser adecuadas ya que los autovalores de GF en coordenadas internas y en coordenadas de simetría ( $\zeta \mathcal{F}$ ) resultaron idénticas como corresponde a matrices similares (27)

$$\tilde{U}^{-1} GF \tilde{U} = \zeta \mathcal{F}$$

## 2.5. La matriz G

El valor de los elementos correspondientes a la ma-

Tabla 2.5.: Diagrama de correlación entre los grupos  $C_{3v}$ ,  $C_s$

y  $C_{2v}$

Grupo Molecular	Grupo de Posición	Grupo Factor
$C_{3v}$	$C_s$	$C_{2v}$
$A_1$ (IR, R)	$A'$	$A_1$ (IR, R) $B_1$ (IR, R)
$A_2$	$A''$	$A_2$ (R) $B_2$ (IR, R)
$E$ (IR, R)	$A+A''$	$A_1$ (IR, R) $B_1$ (IR, R) $A_2$ (R) $B_2$ (IR, R)

Tabla 2.6 : Coordenadas de Simetría

Especie	Coordenada de Simetría	Coordenadas internas intermedias
$A_1$ y $A_2$	$(S_{i1}+S_{i2}+S_{i3})/3^{\frac{1}{2}}$	Todas
$E$	$(2S_{i2}-S_{i1}-S_{i3})/6^{\frac{1}{2}}$	Grupo 1
	$(S_{i1}+S_{i2}-2S_{i3})/6^{\frac{1}{2}}$	Grupo 2
	$(S_{i1}-S_{i3})/2^{\frac{1}{2}}$	Grupo 3
	$(S_{i1}-S_{i2})/2^{\frac{1}{2}}$	Grupo 4

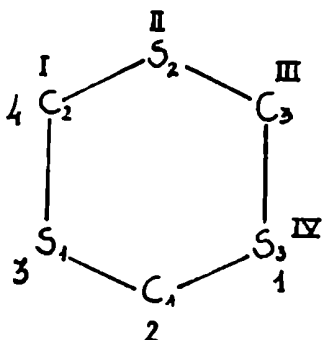
triz G se obtienen a través de las fórmulas derivadas de las tablas de Decius (35) (Tabla 3.7.).

El elemento G ( $T_1 T'_2$ ) corresponde a una configuración cíclica y por lo tanto no puede obtenerse directamente de la tabla de Decius. Puede calcularse a partir de la definición de los elementos de G (19)

$$G_{T_1 T'_2} = \sum_a u_a \vec{s}_{T_{1a}} \cdot \vec{s}_{T'_{2a}}$$

Existen 2 átomos comunes a ambas coordenadas, luego hay que calcular dos términos en la sumatoria,  $a_1$  y  $a_2$ .

Si se numeran los átomos como se indica en la figura



$$a_1 = u_s \left[ \begin{array}{cc} -\frac{Q_{CS}}{\text{sen } \theta} & \frac{e_{12} \times e_{23}}{\text{sen } \theta} \end{array} \right] \left[ \begin{array}{cc} -\frac{Q_{CS}}{\text{sen } \theta} & \frac{e_{1V} \text{ III} \times}{\text{sen } \theta'} \\ \frac{x e_{1V} \text{ III}}{\text{sen } \theta'} \end{array} \right]$$

Además de las coordenadas calculadas en la sec. 2.3. se necesitan las coordenadas de los átomos  $C_3$ ,  $S_3$  y  $S_2$  que resultan ser:

$$C_3 = (-0.7654, -0.4419, 0)$$

$$S_3 = (-0.8443, 0.4874, 0.3607)$$

$$S_2 = (0, -0.9749, 0.3607)$$

Se obtienen los siguientes versores unitarios:

$$\vec{e}_{12} = \vec{e}_{S_3 C_1} = (0.8443, 0.3964, -0.3607)$$



$$\vec{e}_{23} = \vec{e}_{C_1 S_1} = (0.8443, -0.3964, 0.3607)$$

$$\vec{e}_{IV III} = \vec{e}_{S_3 C_3} = (0.0789, -0.9293, -0.3607)$$

$$\vec{e}_{IV II} = \vec{e}_{C_3 S_2} = (0.7654, -0.5330, 0.3607)$$

$$y a_1 = -0.00339$$

De la misma manera

$$a_2 = u_C \begin{bmatrix} -Q_{CS} & e_{43} \times e_{32} \\ \text{sen } \theta' & \text{sen } \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -Q_{CS} & e_{1 II} \times e_{II III} \\ \text{sen } \theta' & \text{sen } \theta' \end{bmatrix}$$

$$\vec{e}_{43} = \vec{e}_{C_2 S_1} = (0.0789, 0.9293, 0.3607)$$

$$\vec{e}_{32} = \vec{e}_{S_1 C_1} = (-0.8443, 0.3964, -0.3607)$$

$$\vec{e}_{1 II} = \vec{e}_{C_2 S_2} = (-0.7654, -0.5330, 0.3607)$$

$$\vec{e}_{II III} = \vec{e}_{S_2 C_3} = (-0.7654, 0.5330, -0.3607)$$

$$y a_2 = -0.01491$$

$$\text{Con lo cual } G_{T_1 T_2'} = -0.01830$$

Las unidades de los elementos de G se dan en la sec. 3.4.3. La expresión de la matriz G en coordenadas de simetría se presenta en la Tabla 2.8'.

Tabla 2.8': Matriz G en coordenadas de Simetría - Tritiano

$A_1$	$vsCH_2$	$vaCH_2$	$dCH_2$	$dSCS$	$rCH_2$	$dCSC$	$vsCSC$	$Ts$	$Sr$
$vsCH_2$	1.0567	0.0	-0.0971	0.0781	0.0	-0.0289	-0.0556	-0.0518	-0.0079
$vaCH_2$		1.0940	0.0	0.0	-0.1304	-0.0917	0.0	0.1489	0.0
$dCH_2$			2.1084	-0.1438	0.0012	0.0410	0.0861	0.0691	0.0923
$dSCS$				0.1385	0.0056	-0.0453	-0.0559	-0.1021	-0.0128
$rCH_2$					0.5083	0.1339	-0.0179	-0.2247	-0.0002
$dCSC$						0.1174	0.0010	-0.1331	0.0040
$vsCSC$							0.0736	0.0687	0.0064
$Ts$								0.3469	0.0080
$Sr$									0.0041

$A_2$	$tCH_2$	$wCH_2$	$vaCSC$	$Ta$
$tCH_2$	1.3245	0.0028	0.0179	0.0048
$wCH_2$		1.6354	-0.1889	-0.0502
$vaCSC$			0.1553	0.0412
$Ta$				0.0106

1.0940	0.0	0.0	-0.1304	-0.0458	0.0	0.0744	0.0	0.0	0.0	-0.0756	0.0
2.1069	-0.1505	-0.0006	0.0205	0.0430	0.0363	0.0011	-0.0019	-0.0702	0.0472	0.0926	0.0926
0.1085	-0.0028	-0.0227	-0.0279	-0.0432	0.0048	-0.0086	0.0680	-0.0403	-0.0403	-0.0115	-0.0115
0.5020	0.0670	-0.0090	-0.1065	0.0036	-0.0024	-0.0155	0.1104	0.1104	0.0001	0.0001	0.0001
0.0498	-0.0363	-0.0195	0.0144	0.0398	-0.0215	0.0518	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
0.1268	-0.0236	-0.0155	-0.1734	0.0307	0.0127	0.0127	0.0032	0.0032	0.0032	0.0032	0.0032
0.1082	-0.0050	0.0781	-0.0240	-0.0617	-0.0617	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037
1.3331	-0.0014	0.0090	0.0083	0.0083	0.0083	-0.0002	-0.0002	-0.0002	-0.0002	-0.0002	-0.0002
1.6428	-0.0945	-0.0290	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004
0.1021	-0.0314	-0.0063	0.0920	0.0920	0.0920	0.0920	0.0920	0.0920	0.0920	0.0920	0.0920
0.0040	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040

## 2.6. El Campo de Fuerzas

El método utilizado para la determinación del campo de fuerzas consiste esencialmente en resolver la ecuación de autovalores  $L^{-1} GFL = \lambda$  (27) con una matriz  $F$  inicial, propuesta con valores transferidos de moléculas relacionadas, que se modifica paulatinamente con el objeto de reproducir las frecuencias observadas.

Se intentó resolver el sistema con un campo de fuerzas de valencia diagonal, pero las frecuencias calculadas solo se ajustaron en un 10% a las frecuencias observadas. Posteriormente se agregaron constantes de interacción que fueron modificándose hasta lograr un mejor ajuste de los autovalores y una descripción más definida de los modos normales.

Los resultados de esta etapa inicial del cálculo de la matriz  $F$  en coordenadas internas se resumen en la tabla 2.7. Finalmente se modificaron las constantes de fuerzas diagonales de la matriz  $F$  en coordenadas de simetría, para mejorar las frecuencias calculadas. Esto fue hecho por prueba y error, ya que no pudo usarse el método iterativo (27), para reproducir exactamente las frecuencias observadas a través de la ecuación  $\Delta \lambda = J \Delta F$  ya que el determinante de la matriz Jacobiano ( $J$ ) se hace singular debido a las redundancias.

Tabla 2.7 : Constantes de Fuerza de la Matriz F en Coordenadas Internas.

Constante de Fuerza	Tipo	Valor <sup>a</sup>
$f_r$	Estiramiento CH	4.75
$f_R$	Estiramiento CS	3.0
$f_{\emptyset}$	Deformación HCS	0.5
$f_{\emptyset}$	Deformación HCH	0.52
$f_T$	Torsión CSCS	0.25
$f_e$	Deformación SCS	0.8
$f_{e'}$	Deformación CSC	0.65
$f_{Rr}$	Interacción Rr	0.30
$F_{RR'}$	Interacción RR'	0.18
$f_{R_1'R_2}$	Interacción $R_1'R_2$	0.6
$f_{\emptyset R}$	interacción $\emptyset R$	0.25
$f_{eR}$	Interacción eR	0.26
$f_{e'R}$	Interacción e'R	0.10
$f_{\emptyset r}$	Interacción $\emptyset r$	0.24
$f_{\emptyset e}$	Interacción $\emptyset e$	0.03
$f_{\emptyset \emptyset}$	Interacción $\emptyset \emptyset$	0.03
$f_{\emptyset \emptyset'}$	Interacción $\emptyset \emptyset'$	0.03

<sup>a</sup> Las unidades correspondientes son:

estiramiento - estiramiento : md/A°

estiramiento - deformación : md

deformación - deformación : md.A°

En la tabla 2.8 se da la matriz F en coordenadas de simetría.

## 2.7. Resultados obtenidos

Para el cálculo de las frecuencias y modos normales se resolvió la ecuación de autovalores, según el método que implica la diagonalización de matrices simétricas (27, 39). El mismo fue realizado en la computadora IBM/360 del Hospital Escuela de esta Universidad.

En la tabla 2.9. se presentan las frecuencias calculadas y experimentales y la correspondiente distribución de energía potencial en términos de las coordenadas intermedias.

Se obtuvo en general una buena coincidencia entre los valores experimentales y los calculados para la mayor parte de las bandas, teniendo en cuenta que se han usado las frecuencias del estado sólido (Tabla 2.10). En estado gaseoso y líquido las frecuencias no están bien definidas y no hay información por debajo de  $650 \text{ cm}^{-1}$  lo que dificulta la asignación en esa zona.

Comparando estos resultados con los obtenidos por M.J. Hitch (5) y P. Klaboe (7) se encuentra que la descripción de los modos es muy parecida. Solo hay diferencias apreciables en la asignación de las frecuencias de estiramiento

**Tabla 2.8:** Matriz F en coordenadas de Simetría

Especie A	vsCH <sub>1</sub>	vaCH <sub>2</sub>	dCH <sub>2</sub>	dSCS	rCH <sub>2</sub>	dCSC	vsCSC	Ts	Sr
vsCH <sub>2</sub>	4.75								
vaCH <sub>2</sub>	0.0	4.75							
dCH <sub>2</sub>	-0.152	0.0	0.52						
dSCS	-0.124	0.0	-0.038	0.87					
rCH <sub>2</sub>	0.0	0.339	0.0	0.0	0.65				
dCSC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.67			
vsCSC	0.6	0.0	-0.158	0.207	0.0	0.141	3.72		
Ts	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	
Sr	0.277	0.0	0.018	0.137	0.0	0.0	0.44	0.0	0.613

Especie A	tCH <sub>2</sub>	wCH <sub>2</sub>	vaCSC	Ta
tCH <sub>2</sub>	0.53			
wCH <sub>2</sub>	0.0	0.54		
vaCSC	0.0	0.354	2.5	
Ta	0.0	0.0	0.0	0.22

vsCH <sub>2</sub>	4.75																		
vaCh <sub>2</sub>	0.0	4.75																	
dCH <sub>2</sub>	-0.152	0.0	0.52																
dSCS	-0.124	0.0	-0.038	0.87															
rCH <sub>2</sub>	0.0	0.339	0.0	0.0	0.59														
dCSC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.67													
vsCSC	0.3	0.0	-0.08	0.103	0.0	0.141	2.78												
Ts	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.25											
tCH <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.57										
wCH <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.006	0.0	0.0	0.57									
vaCSC	-0.52	0.0	0.137	-0.179	0.0	0.0	-0.52	0.0	0.0	0.177	3.28								
Ta	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.25							
Sr	0.277	0.0	0.04	0.137	0.0	0.0	0.219	0.0	0.0	0.0	-0.38	0.0	0.613						



Tabla 2.9 : Frecuencias y descripción de los modos normales

Simetría	Frecuencias		Descripción
	Exp. (°)	Calc.	
A 1	2952	2952	vaCH (100) 2
	2902	2912	vsCH (99 ) 2
	1370	1360	dCH (96 ) 2
	792	793	rCH (73 ) 2
	653	673	vsCSC(69)†dSCS(17)†rCH (9) 2
	398	381	dSCS(57) †dCSC (23)
	308	319	Ts(44)†dCSC(31)†dSCS(7)
A 2		1170	wCH (96) 2
	1097	1092	tCH (99) 2
		751	vaCSC(98)
E	2959	2951	vaCH (100) 2
	2890	2912	vsCH (99) 2
	1390	1362	dCH (96) 2

Tabla 2.9 : continuación

Simetría	Frecuencias		Descripción
	Exp. (^)	Calc.	
E	1213	1206	wCH <sub>2</sub> (94)
	1161	1136	tCH <sub>2</sub> (100)
	745	752	vaCSC(52)†rCH <sub>2</sub> (25)†vsCSC(11)
	737	691	vsCSC(86)
	660	688	rCH <sub>2</sub> (56)†vaCSC(31)
	283	271	dSCS(51)†dCSC(27)†Ta(10)
	276	238	Ts(42)†Ta(26)†dCSC(18)

(^) Frecuencias de Raman (sólido). Tabla 2.10

(i) Frecuencias de IR (solución). Ref. 6

del anillo y "rocking" del  $\text{CH}_2$ , resultando las coordenadas de las mismas mezcladas en la distribución de la energía potencial.

Con respecto a las frecuencias de deformación del anillo se encontró que resultan muy sensibles al valor de la constante de torsión, especialmente en la región de  $300 \text{ cm}^{-1}$ , como lo muestra la descripción de los modos normales (Tabla 2.9).

### 3. TETRATIOCANO

#### 3.1. Estructura

La estructura cristalina del 1.3.5.7 - Tetratiocano fue determinada por difracción de Rayos x (16) habiéndose encontrado que la molécula tiene simetría puntual Cs y una conformación silla-bote (figura 3).

El grupo espacial es  $C_{2h}^5 - P2_1/c$  con tres moléculas cristalográficamente no equivalentes en la unidad asimétrica.

La sustancia fue también estudiada en solución por Resonancia Nuclear Magnética (17) y a diferencia de Tetraoxacano (1, 2), no exhibe la conformación corona sino la conformación de silla-bote.

Los espectros IR obtenidos en solución y en fase sólida, son coherentes con los resultados de RMN y difracción de Rayos X respectivamente. No ocurre lo mismo con los espectros IR y Raman obtenidos en fase líquida, los que presentan apreciables diferencias con los anteriores. Estas consisten fundamentalmente en la aparición de un número menor de bandas en las zonas de las vibraciones de CH<sub>2</sub>. Del análisis realizado de los espectros (sección 3.3.) surge la posibilidad de considerar la presencia de dos conformaciones en fase líquida: silla-bote y corona. Se ha sugerido en base a modelos -

que esta última sería la conformación más estable para la molécula.

Debido a la complicación señalada anteriormente, a los efectos del cálculo de las frecuencias fundamentales, el estudio vibracional del Tetratiocano se centrará en los espectros obtenidos en solución y en fase sólida.

### 3.2. Representación Vibracional y Reglas de Selección.

Con el objeto de efectuar el análisis vibracional, numeramos los átomos como se indica en la figura 4. En la figura 3 el plano de simetría contiene los carbonos  $C_1$  y  $C_3$ .

Las coordenadas internas intermedias elegidas son las mismas que las definidas en la sección 2.2. para la molécula de Tritiano.

Para determinar la representación vibracional generada por cada tipo de coordenada estudiamos sus propiedades de transformación bajo las operaciones de simetría del grupo. Con ese fin las clasificamos según los grupos funcionales se encuentren en el plano de simetría o fuera de él. Los resultados se presentan en la tabla 3.1.

En base a dicha tabla se obtiene la representación vibracional generada por cada conjunto de coordenadas equivalentes. Los resultados se resumen en la tabla 3.2.

**TABLA 3.1:** Propiedades de transformación de las coordenadas intermedias

Coordenadas relacionadas con el grupo funcional en el plano.	E	
S (j= 1 y 3)		
1j	S	S
S <sub>1j</sub>	1j	1j
S	S	S
2j	2j	2j
S	S	S
3j	3j	3j
S	S	S
4j	4j	4j
S	S	S
5j	5j	5j
S	S	-S
9j	9j	9j
S	S	-S
10j	10j	10j
S	S	S
13j	13j	13j
Grupo funcional fuera del plano		
S	S	S
12	12	14
S	S	S
22	22	24
S	S	S
32	32	34
S	S	S
42	42	44
S	S	S
52	52	54
S	S	S
13,2	13,2	13,4
S	S	S
61	61	64
S	S	S
62	62	63
S	S	S
71	71	74

**TABLA 3.1:** continuación

S	S	S
72	72	73
S	S	S
81	81	84
S	S	S
82	82	83
S	S	-S
92	92	94
S	S	-S
10,2	10,2	10,4
S	S	-S
11,1	11,1	11,4
S	S	-S
11,2	11,2	11,3
S	S	-S
12,1	12,1	12,4
S	S	-S
12,2	12,2	12,3

**TABLA 3.2:** Representación vibracional por coordenada

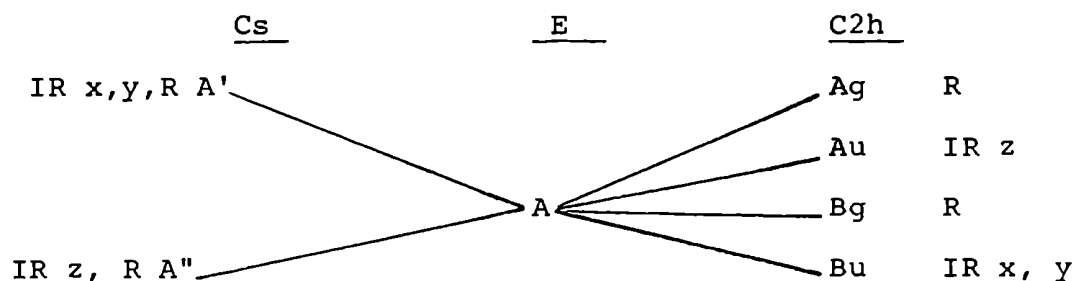
Coordenada	Sobre el plano de simetría	Fuera del plano de simetría
v CH	2 A'	A' + A''
s <sub>2</sub>		
v CH	2 A'	A' + A''
a <sub>2</sub>		
d CH <sub>2</sub>	2 A'	A' + A''
d SCS	2 A'	A' + A''
r CH <sub>2</sub>	2 A'	A' + A''
d CSC		2A' + 2A''
v <sub>s</sub> CSC		2A' + 2A''
T <sub>s</sub>		2A' + 2A''
tCH <sub>2</sub>	2 A''	A' + A''
wCH <sub>2</sub>	2 A''	A' + A''
v <sub>a</sub> CSC		2A' + 2A''
T <sub>a</sub>		2A' + 2A''
S <sub>13</sub>	2 A'	A' + A''
Rep.Coord.Intermedias	30A' +	22A''
Rep.Coord.Cartesianas	24A' +	18A''
Redundancias	6A' +	4A''

La tabla de caracteres del grupo  $C_s$  indica que las fundamentales  $A'$  y  $A''$  son activas en IR y Raman. Esto es válido para la molécula aislada; en el sólido se espera que aparezcan efectos de correlación (Sec. 2.2.).

El grupo factor es  $C_{2h}$  y el único elemento de simetría puntual en el mismo, es el centro de inversión (20). Como la molécula no posee dicho elemento, la simetría de posición debe ser E.

El diagrama de correlación entre el grupo de la molécula, el grupo de posición y el grupo factor se indica en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3.: Diagrama de correlación entre los grupos  $C_s$ , E y  $C_{2h}$



De acuerdo a dicho diagrama, dado que ambas especies  $A'$  y  $A''$  son activas en IR y Raman, el único efecto de correlación observable sería que cada banda del grupo de posición puede - dar origen a dos bandas Raman ( $Ag+Bg$ ) y a dos IR ( $Au+Bu$ ). La



simetría y actividad de los sobretonos y bandas de combinación para el grupo Cs se dan en la tabla 3.4.

Tabla 3.4.: Simetría de los sobretonos y combinaciones Cs

Grupo	Combinación	Actividad
Cs	$A' \times A' = 2A' = A'$	IR , R
	$A'' \times A'' = 2A'' = A'$	IR , R
	$A' \times A'' = A''$	IR , R

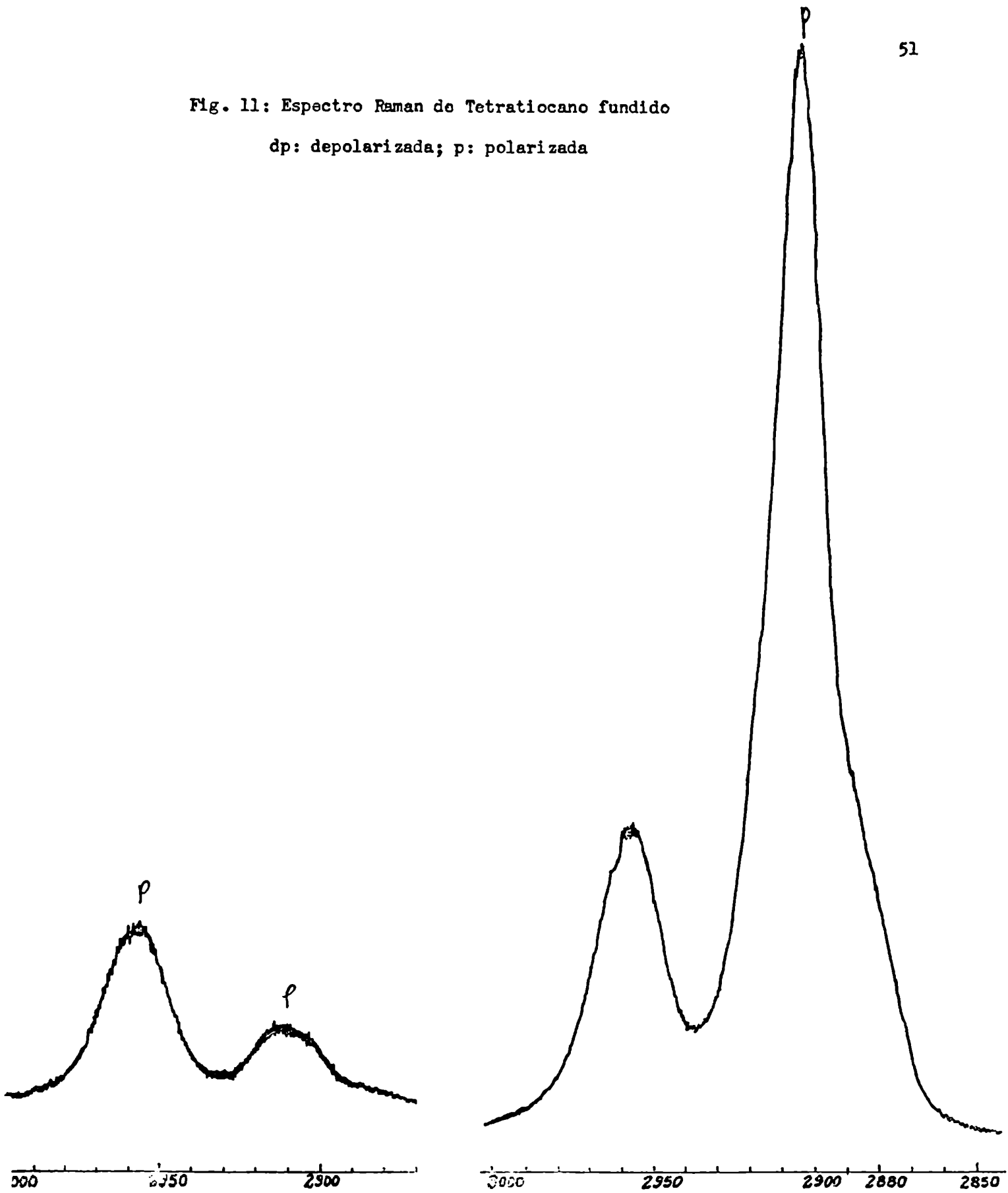
### 3.3. Discusión de los espectros obtenidos

#### 3.3.1. Espectros en estado sólido y en solución.

Se pensó inicialmente que la información de depolarización de las bandas Raman (figura 11), obtenida del compuesto fundido, sería de gran utilidad para la asignación. La sospecha de la presencia de dos conformaciones en dicho estado, introduce complicaciones que dificultan el análisis. Por el contrario, resultó de gran utilidad la comparación con el análisis vibracional efectuado en Tritiano (sec. 2.7) si bien la asignación final se basa en el cálculo de modos normales.

La tabla 3.5. muestra las frecuencias de los espectros del Tetratiocano en solución (figura 9) y en fase sólida (figura 7 y 8) juntamente con la interpretación. También

Fig. 11: Espectro Raman de Tetraticano fundido  
dp: depolarizada; p: polarizada



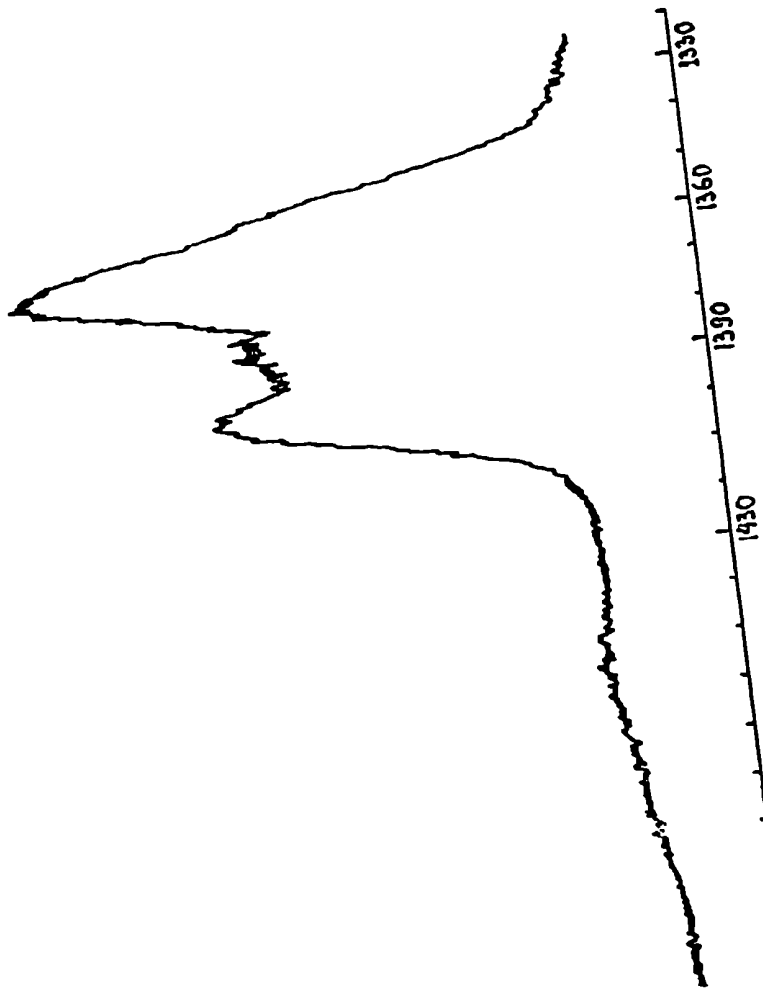
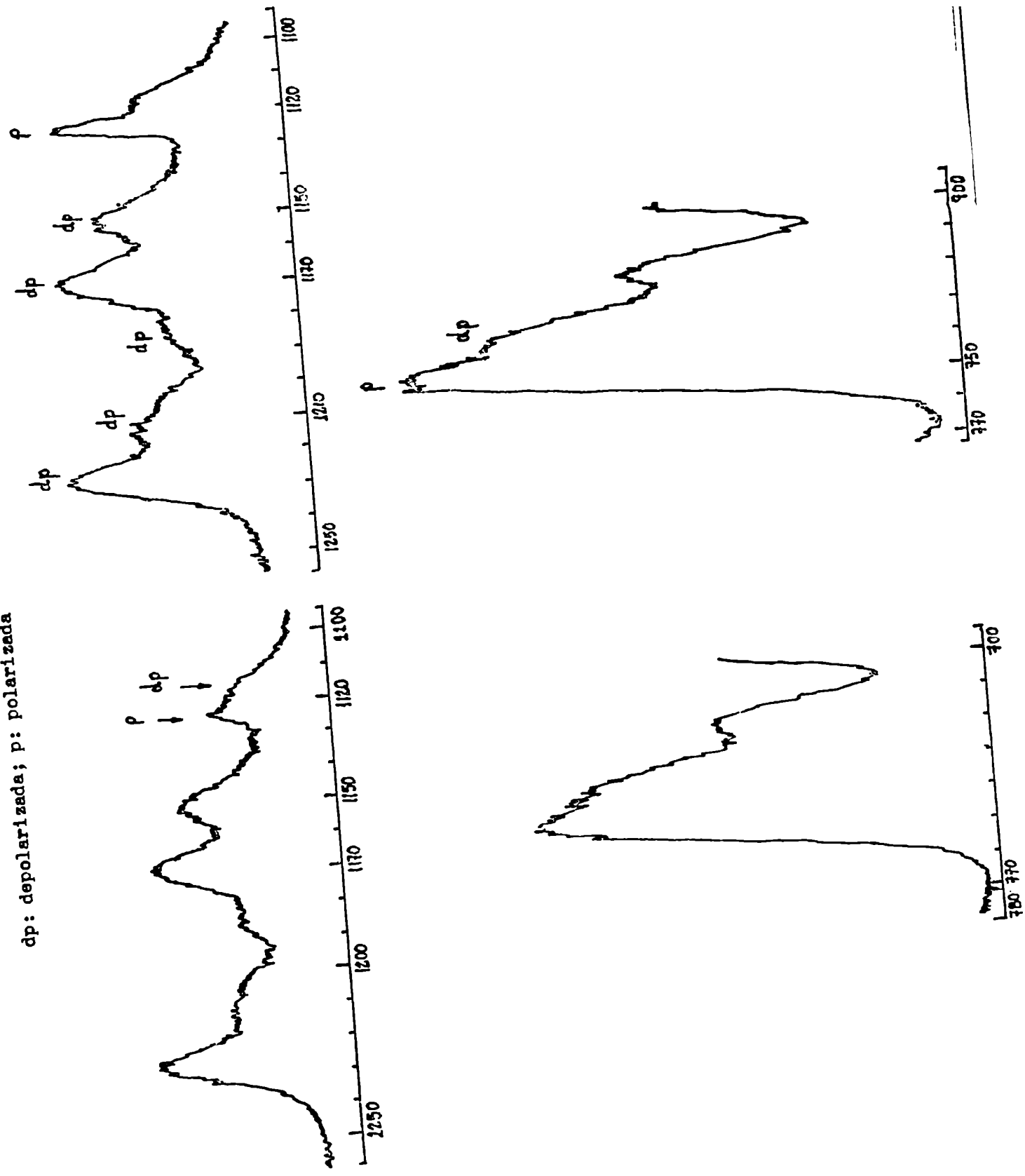


Fig. 11: Espectro Raman de Tetratiocano fundido

dp: depolarizada; p: polarizada

Fig. 11: Espectro Raman de Tetratlocano fundido

dp: depolarizada; p: polarizada



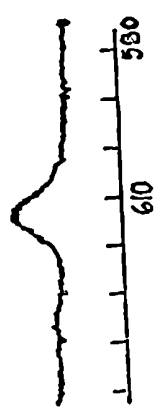
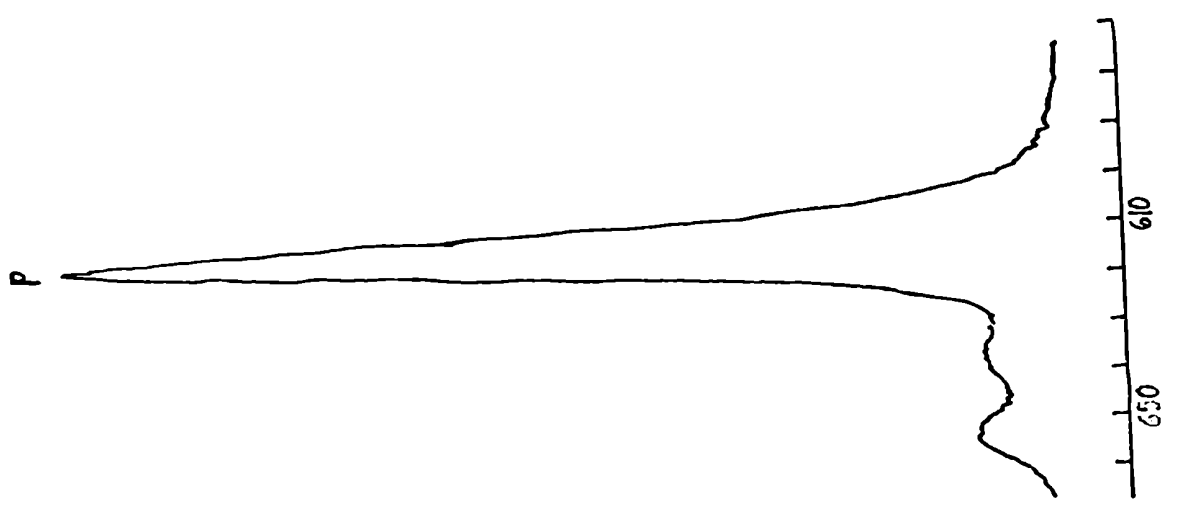
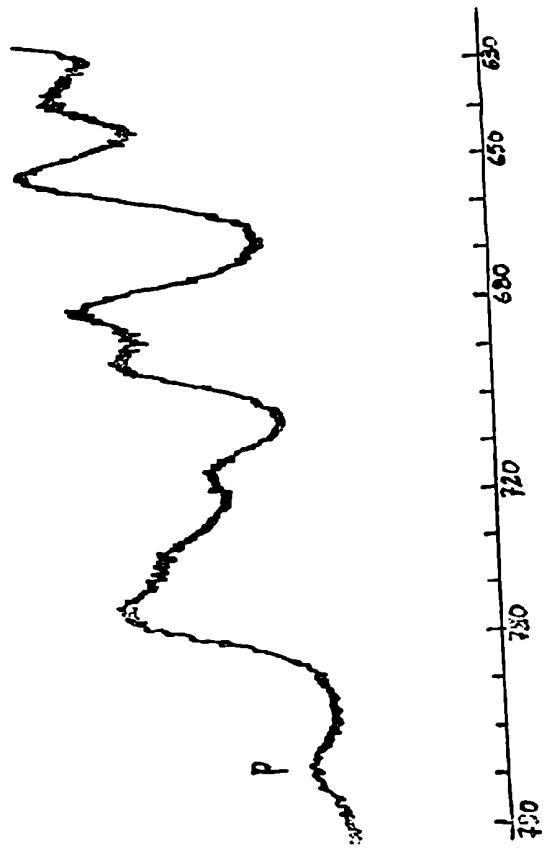
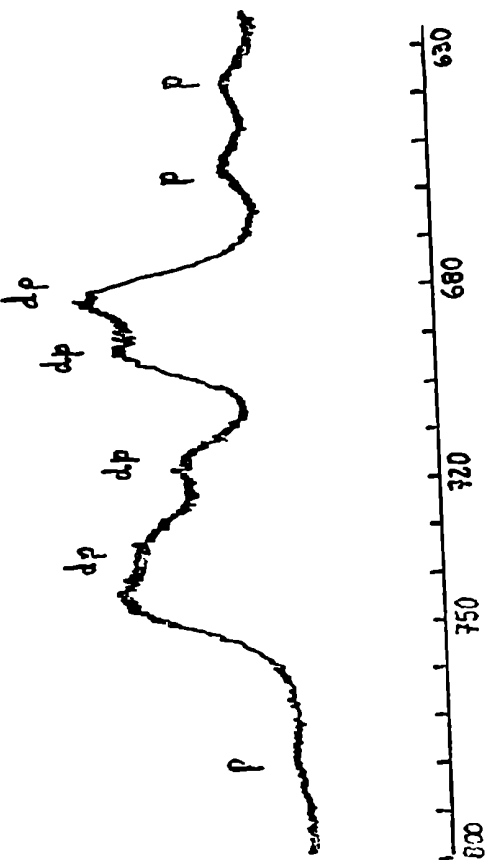
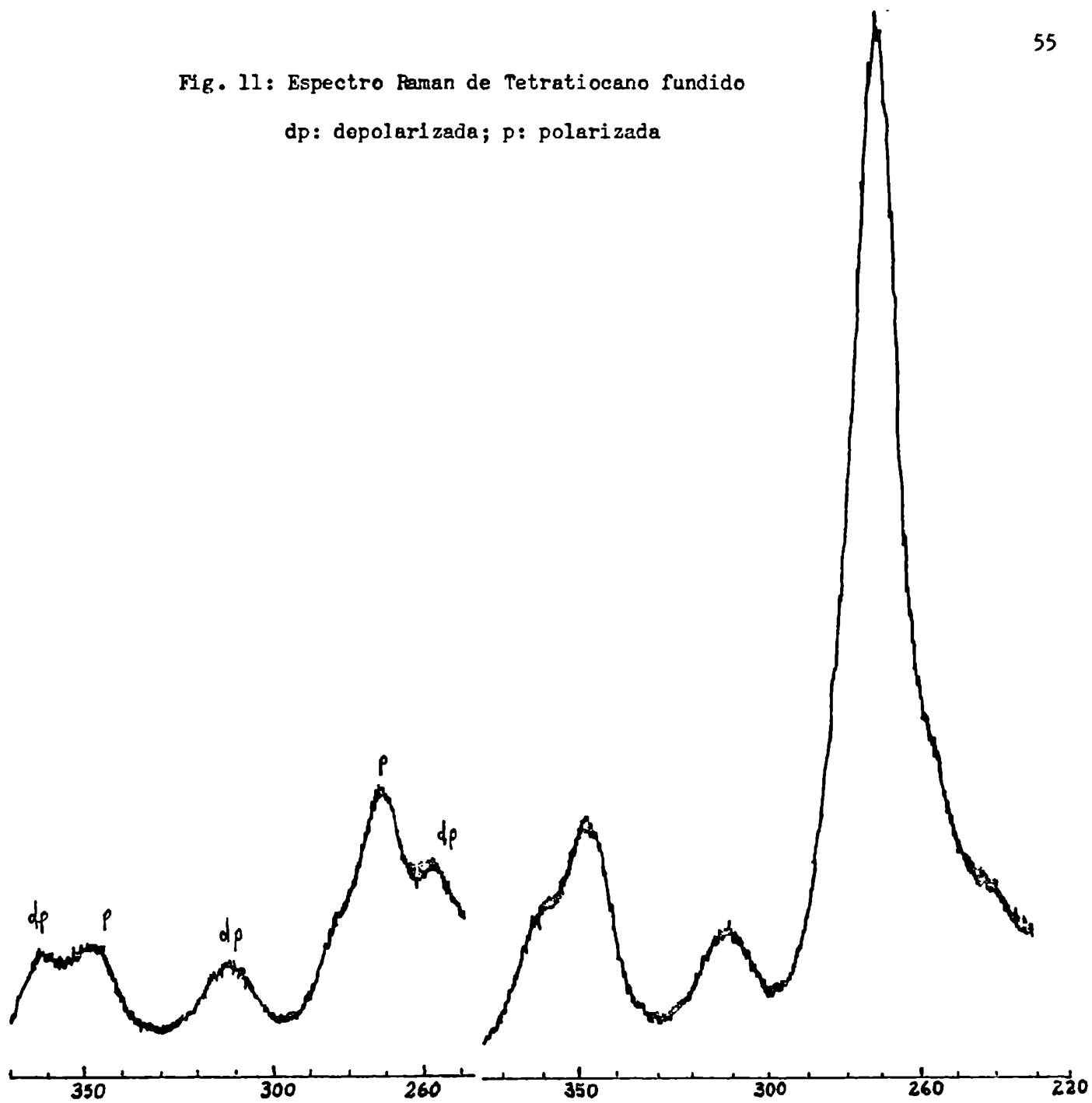


Fig. 11: Espectro Raman de Tetratiocano fundido

dp: depolarizada; p: polarizada



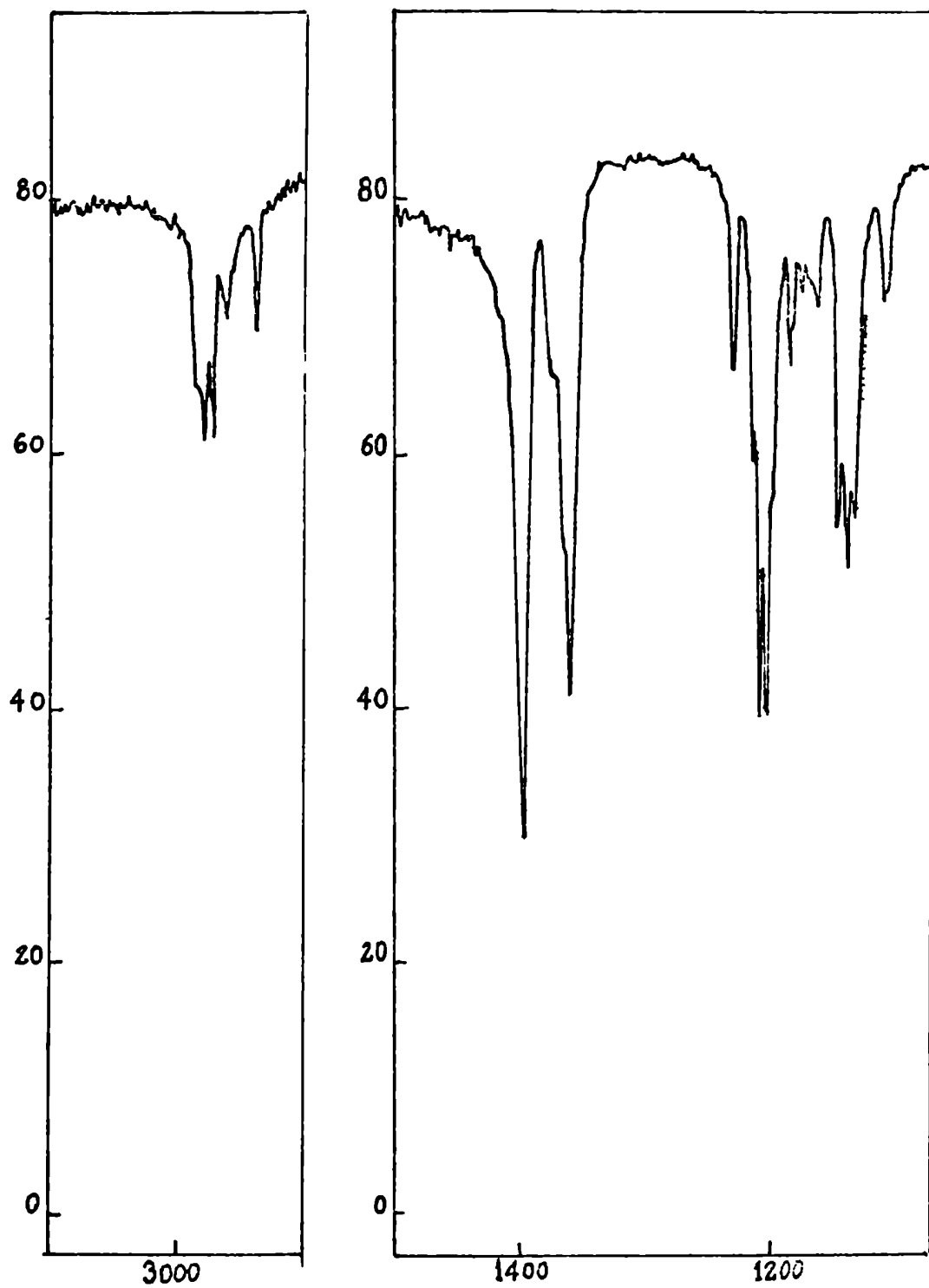


Fig. 7: Espectro IR de Tetratiocano en pastilla de CsI

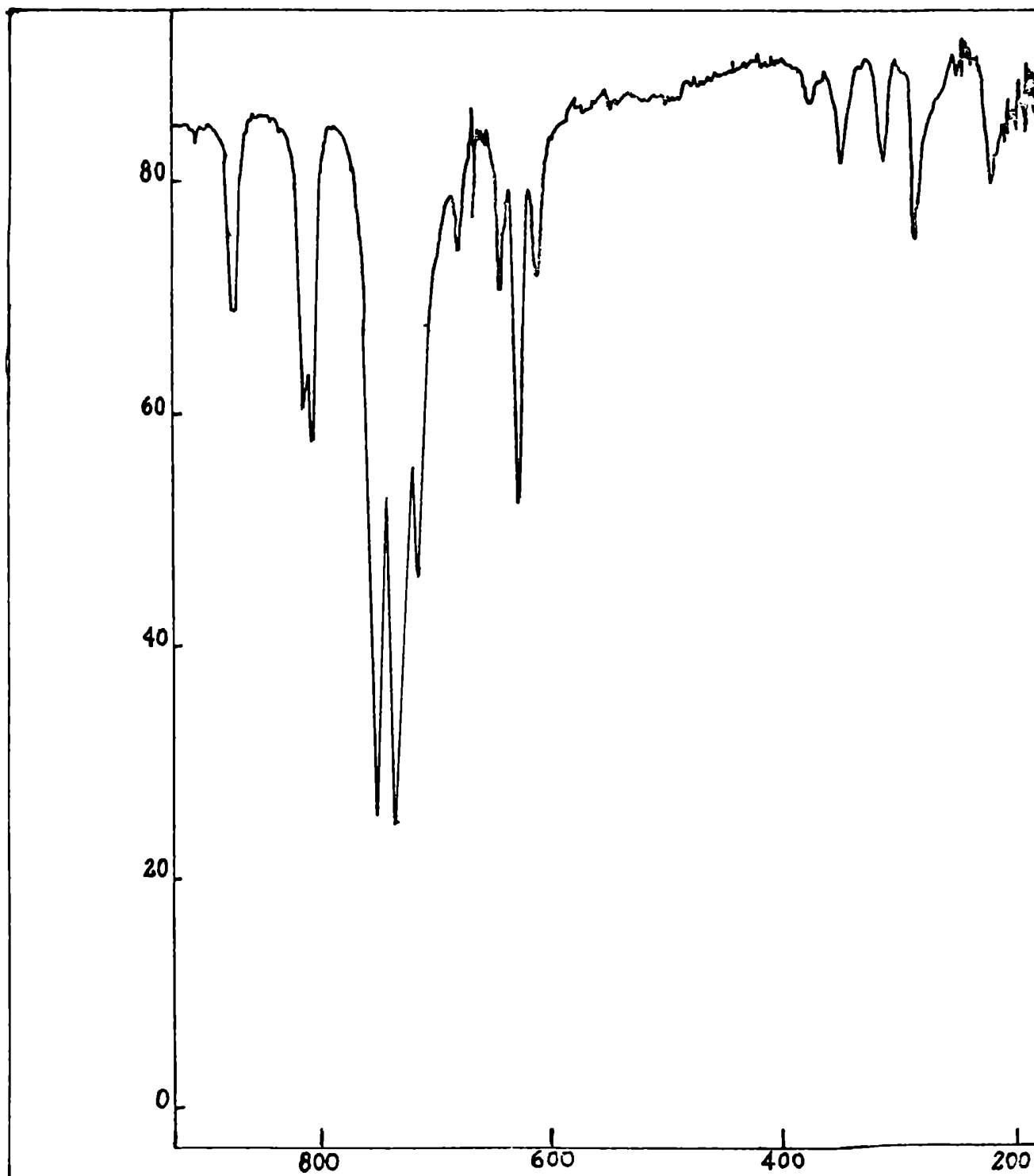


Fig. 7: Espectro IR de Tetrathioethano en pastilla de CsI



FIG. 8: Espectro Raman de Tetratlocano sólido

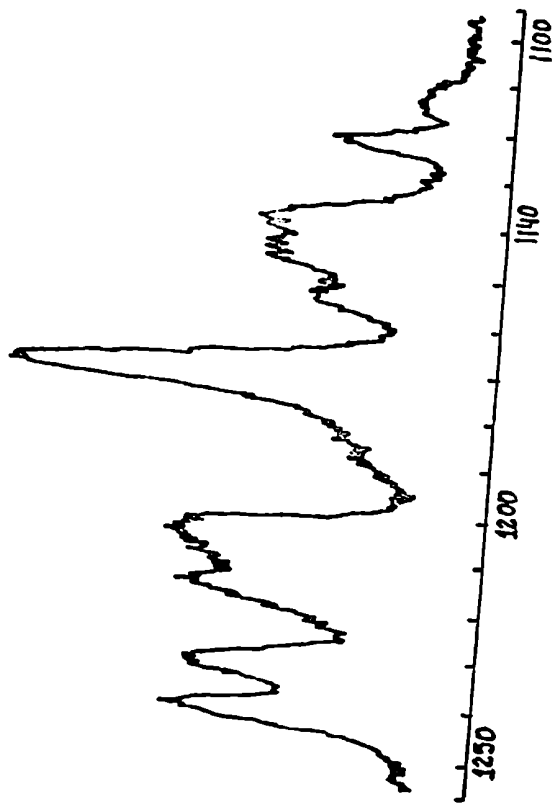
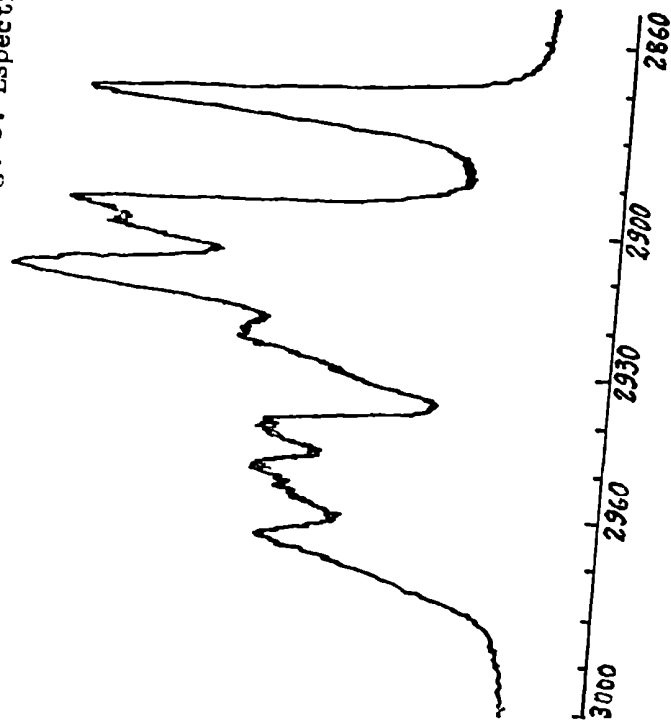
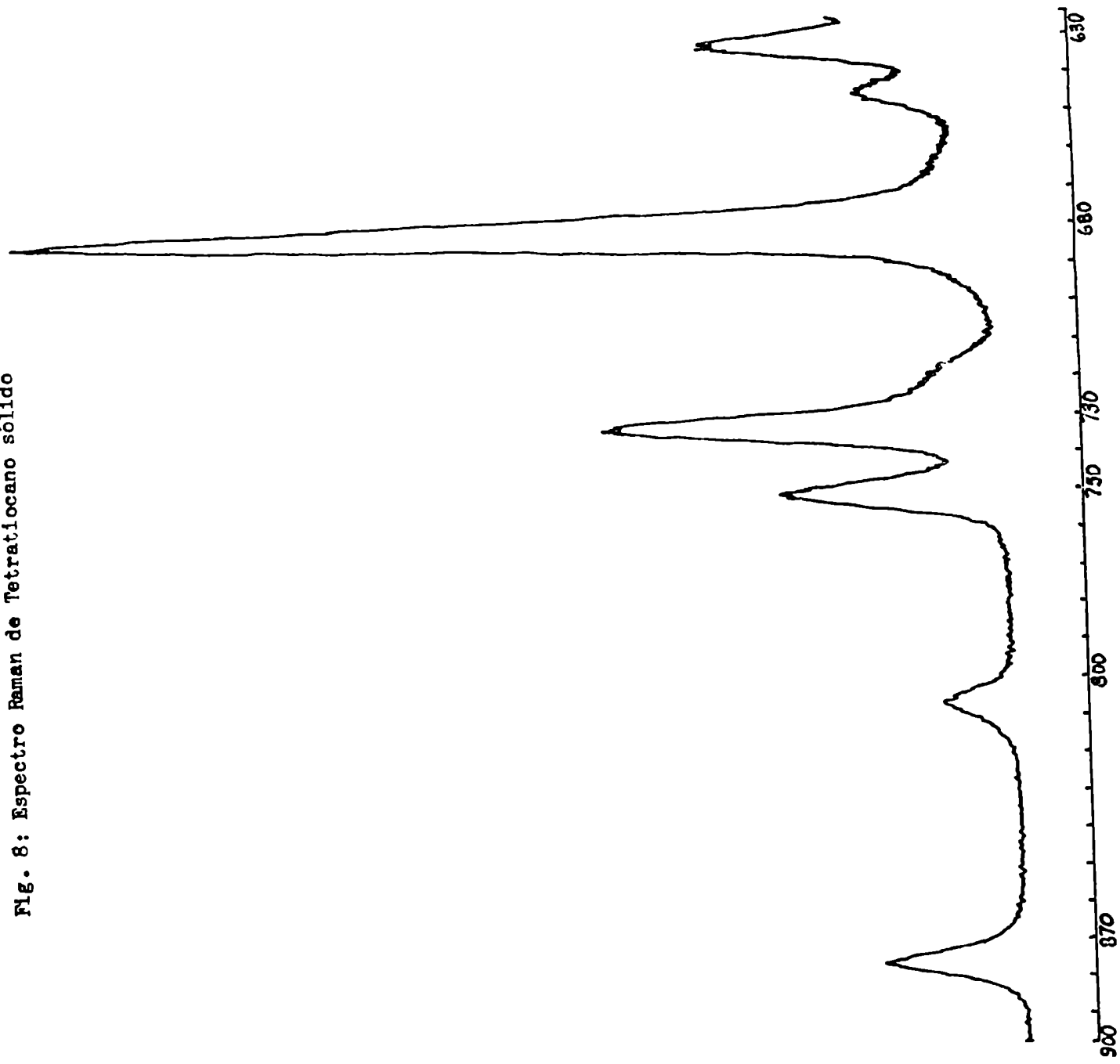


Fig. 8: Espectro Raman de Tetratlocano sólido





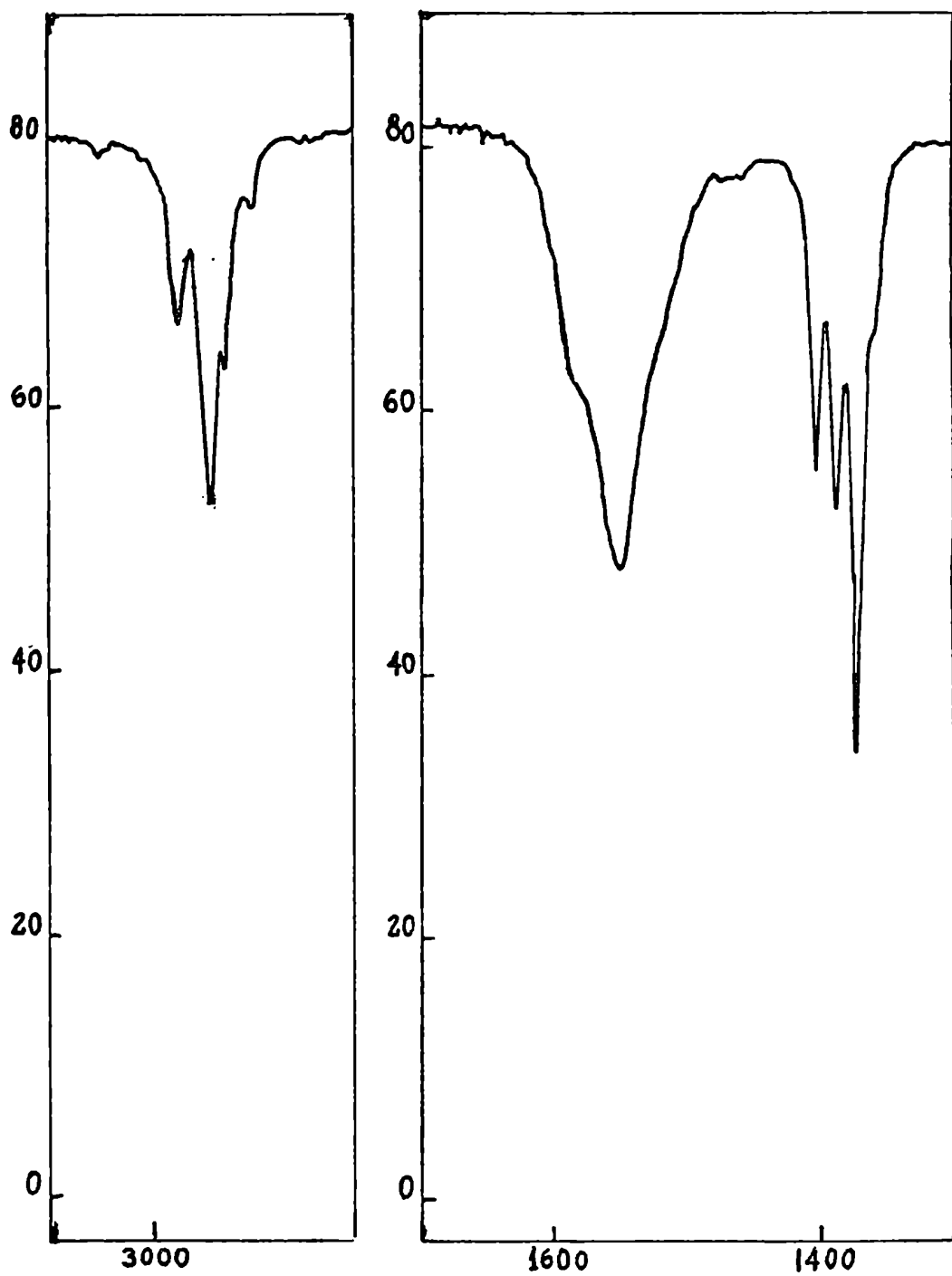


Fig. 9: Espectro IR de Tetratocano en solución saturada de  $\text{CCl}_4$

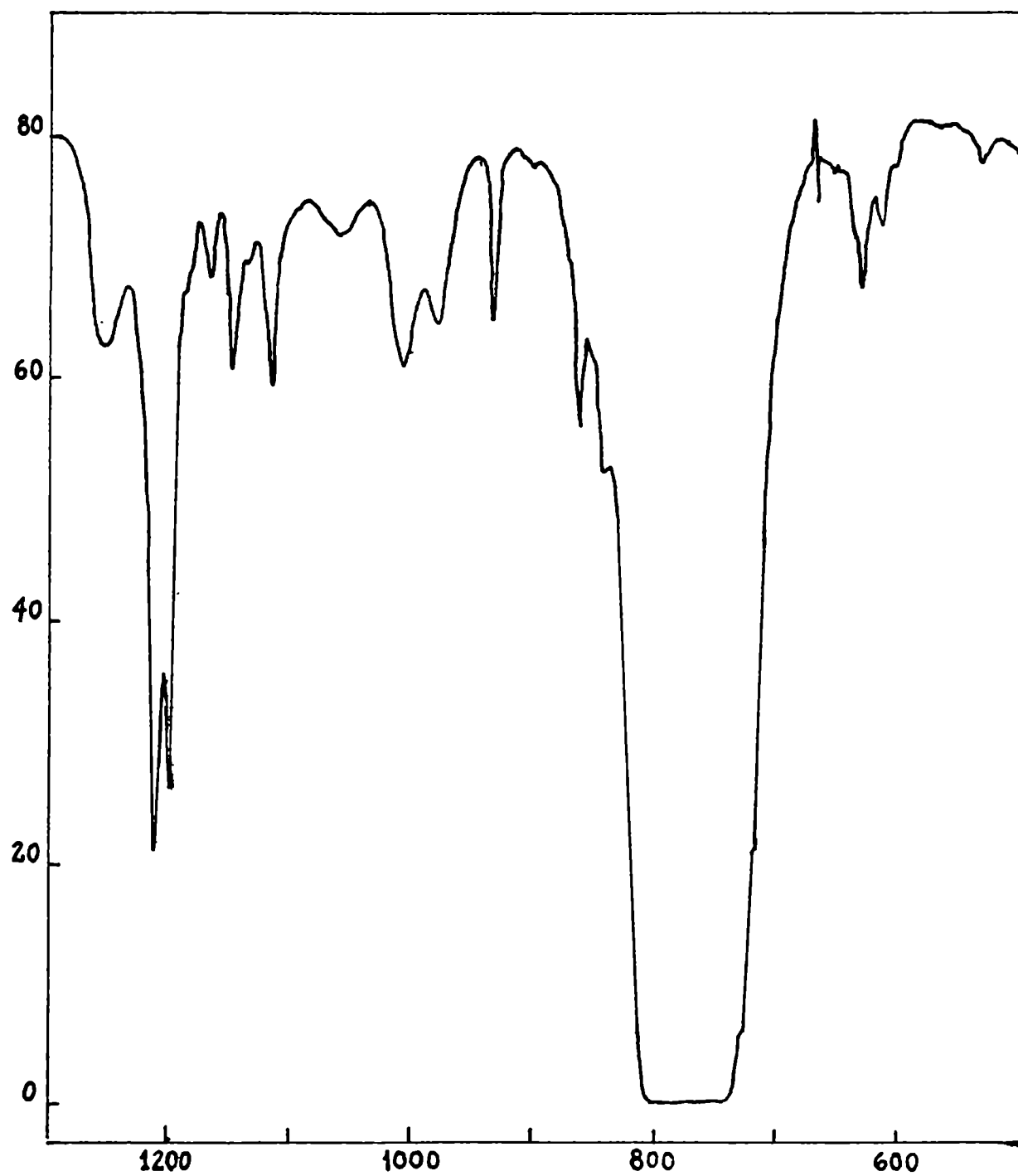


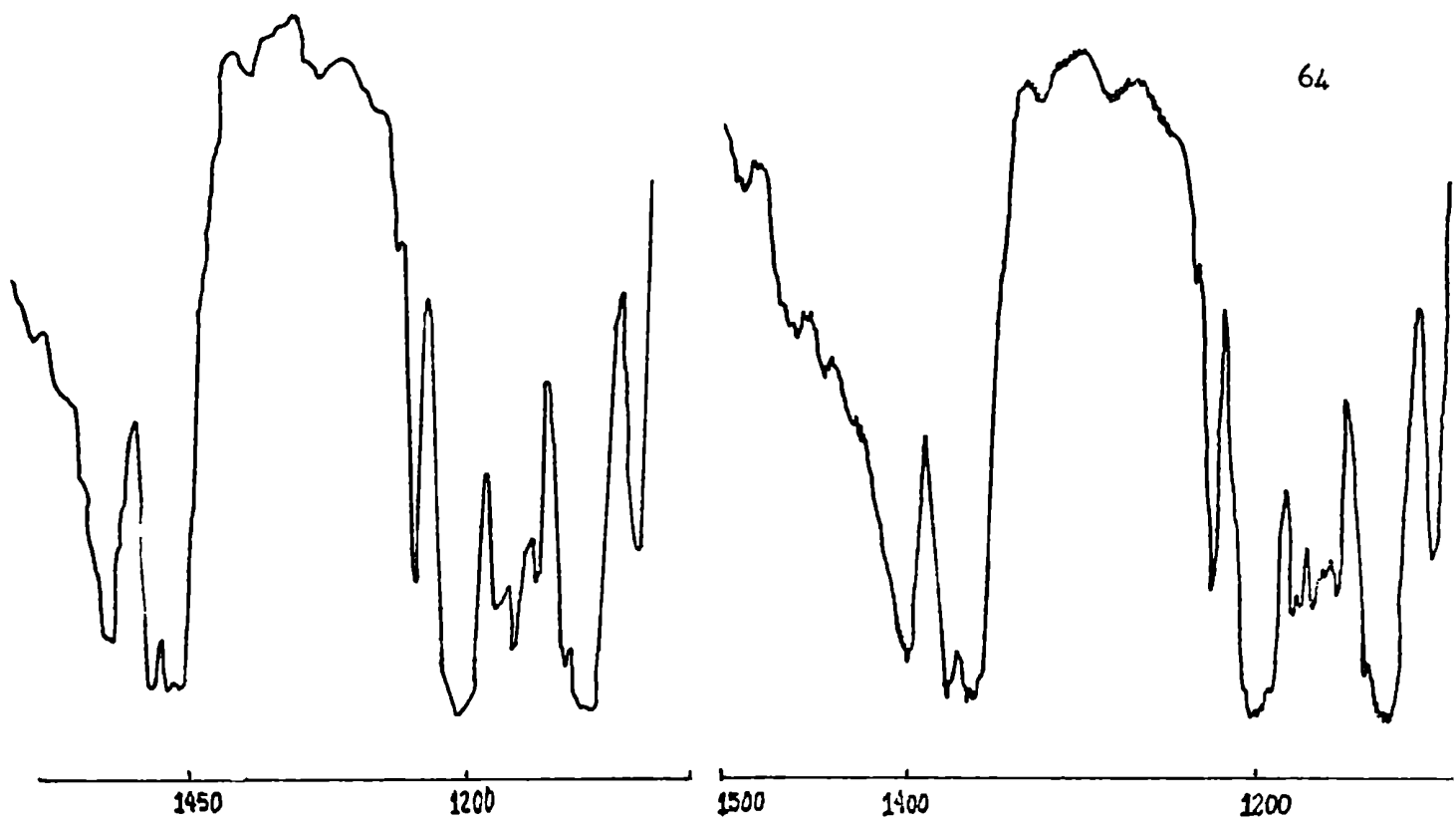
Fig. 9: Espectro IR de Tetratiocano en solución saturada de  $\text{CCl}_4$

se han incluido las frecuencias de los correspondientes modos normales del Tritiano para su comparación.

La asignación de las frecuencias de combinación es tentativa. En todos los casos pueden obtenerse combinaciones binarias que coinciden aceptablemente con las bandas a asignar. En algunos casos hay más de una posibilidad igualmente factible.

Los desdoblamientos en el sólido, son atribuidos a la existencia de efectos de correlación por campo cristalino, los cuales se hacen apreciablemente visibles en los espectros del compuesto solidificado bajo la influencia de un gradiente de temperatura (figura 14). Este efecto juntamente con el acoplamiento de las vibraciones de deformación del grupo  $\text{CH}_2$ , sobre todo en "twisting" y Wagging" hacen que dicha zona sea de gran complejidad para su análisis, si se tiene en cuenta además que los modos de vibración son todos activos para una simetría Cs.

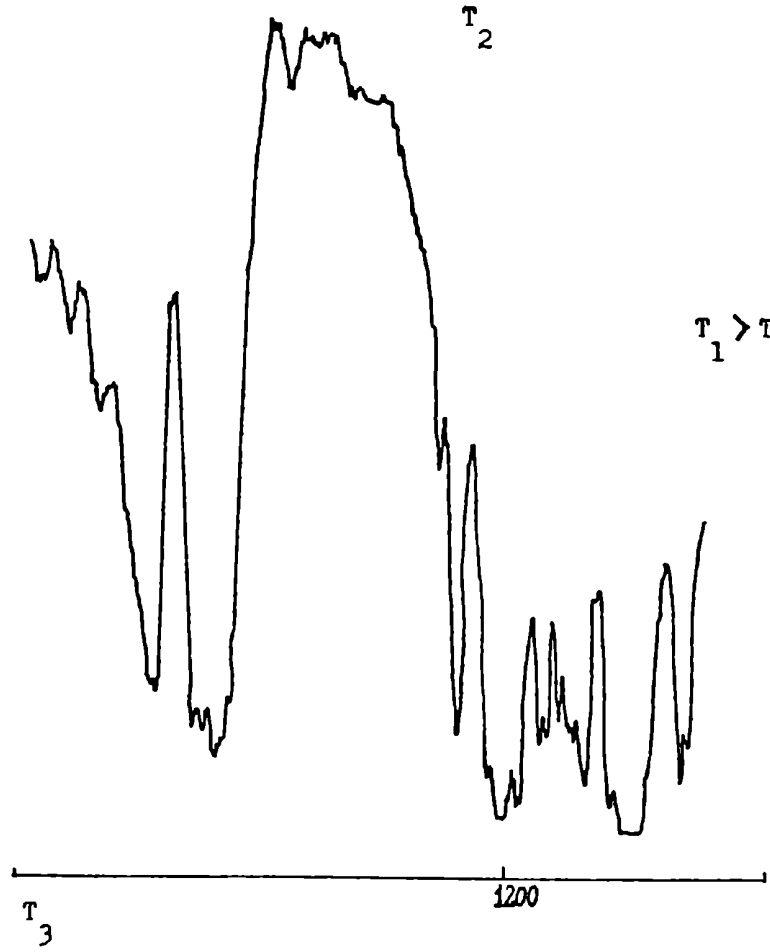
En la zona de las frecuencias de "rocking" y estiramiento del anillo se suma a las características señaladas en el párrafo anterior, una considerable mezcla de ambas coordenadas, como lo indican los datos de distribución de energía potencial (Sec. 3.4.). El análisis con el modelo atómico, de las ocho vibraciones posibles de estiramiento CSC, indica que las correspondientes de estiramiento simétrico A', en el que todos los grupos CSC vibran en fase y A" con los grupos des-



$T_1$

$T_2$

$T_1 > T_2 > T_3$



$T_3$

Fig. 14: Espectro IR de Tetratiocano sólido a bajas temperaturas

2.955d,h ?	2.945 m	2.945 d	$\nu_{\text{CH}_2 \text{ A}'}$	2.902
2.930d,h	2.935 f	2.932d,h	$\nu_{\text{CH}_2 \text{ A}'}$	
2.920m,h		2.925 d	$\nu_{\text{CH}_2 \text{ A}'}$	
2.915 m	2.918 f	2.915d,h	$\nu_{\text{CH}_2 \text{ A}'}$	
2.895 d	2.905 f,h	2.906 m 2.902 m	$\nu_{\text{CH}_2 \text{ A}'}$	2.890
2.870md,h	2.870 f	2.875 d	$\nu_{\text{CH}_2 \text{ A}''}$	
2.855 md	2.855h ?			
	2.790 d		1.392(A')x 2 = 2.784 (A')	
	2.740 d		1.372(A')x 2 = 2.744 (A')	
	2.705 d		1.358(A')x 2 = 2.716 (A') o' 1.358(A')† 1361 (A'') = 2.719 (A'')	
	2.438 d		1.232(A'')† 1208 (A') = 2.440 (A'')	
	2.402 d		1.208(A')x 2 = 2.416 (A')	
	2.315 md		1.171(A')† 1151 (A'') = 2.322 (A'')	
	2.265 md		1.151(A'')† 1162 (A') = 2.263 (A'')	
	2.245 md		1.138(A'')† 1112 (A'') = 2.250 (A'')	



2.225 md				1.112(A'')x 2 = 2.224 (A')	
2.195 md				1.392(A') + 805(A') = 2.197 (A')	
2.170 md,h				1.372(A') + 805(A') = 2.177 (A')	
2.160 d				1.358(A') + 805(A') = 2.163 (A')	
2.105 d				1.392(A') + 712(A'') = 2.104 (A'')	
1.402 m	1.392 m	1.400 f	1.400 m	dCH <sub>2</sub> A'	1.390
1.388 m	1.372 f	1.378 m	1.376 d	dCH <sub>2</sub> A'	1.379
1.372 f	1.361 m,h	1.362 f	1.365 d,h	dCH <sub>2</sub> A''	
1.358 d,h	1.358 f	1.360 m,h	1.359 m	dCH <sub>2</sub> A'	
	1.248 m,h		1.241 md	631(A') + 604(A') = 1.235(A')	
	1.239 m,h } <sup>††</sup>		1.232 md	wCH <sub>2</sub> A''	
	1.232 f } <sup>††</sup>	1.232 d	1.215 md	wCH <sub>2</sub> A''	1.213
1.221 m,h	1.215 f,h	1.218 m	1.210 md	wCH <sub>2</sub> A'	
1.212 f	1.208 f	1.212 f	1.206 md	wCH <sub>2</sub> A''	
1.200 f	1.200 f,h	1.208 f	1.202 m,h		
1.185 d	1.185 m	1.190 d		875 (A') + 315(A'') = 1.190 (A'')	
1.182 d,h	1.178 mh	1.180 d		808 (A') + 378(A') = 1.186 (A')	
1.165 d	1.171 f } <sup>††</sup>	1.172 md,h } <sup>††</sup>	1.172 d	tCH <sub>2</sub> A'	1.161
	1.162 f } <sup>††</sup>	1.168 d			
1.148 m	1.151 f	1.150 m } <sup>††</sup>	1.156 md	tCH <sub>2</sub> A''	
		1.145 m } <sup>††</sup>			

1.120 <sub>md,h</sub>	1.119 <sub>md,h</sub>	1.123 md	680(A') + 349(A') = 1.129 (A')
1.115 m	1.112 m	1.114 md	tCH <sub>2</sub> A"
862 m	875 m	875 d	rCH <sub>2</sub> A'
855 d,h			716 (A'') + 135(A'') = 851 (A') <sup>†</sup>
805 mf ,n,r	805 f	806 d	rCH <sub>2</sub> A'
750 mf ,n,r	748 f	750 d	rCH <sub>2</sub> A'
730 mf ,h	728 f	730 m	rCH <sub>2</sub> A"
716 mf h	712 f	716 h,d	v <sub>s</sub> CSC A"
670 d	678 m	680 f	v <sub>s</sub> CSC A'
640 d,h	641 m,h	645 d	v CSC A"
630 d	623 f	631 m	v <sub>a</sub> CSC A'
612 d	610 f	604 f	v <sub>a</sub> CSC A'
		375 md	def. Anillo A'
		355 d,h } <sup>††</sup> 349	def. Anillo A'
		315 md	def. anillo A"
	286 d } <sup>††</sup> 285 d,h }	282 f	def. anillo A'

270 d,h	272 mf	def. anillo A"
225 d	233 d,h	def. anillo A'
	222 m	def. anillo A'
	210 d,h	def. anillo A'
	179 m } <sup>††</sup>	T A"
	171 m,h }	s
	135 m,f	dCSC A"

† : Existen otras posibilidades igualmente factibles

† † : Desdoblada por efecto de campo estático

mf : muy fuerte; f: fuerte; m: mediana; d: débil; md: muy débil; h: hombro; n.r: no resuelta

fasados entre sí, no tendrían intensidad apreciable en IR pues el momento de la transición tiende a anularse. Lo mismo ocurre con el estiramiento asimétrico A", en el cual los grupos CSC no relacionados por el plano de simetría vibran en fase.

En la zona correspondiente a la deformación del anillo, sólo se tiene información en el estado sólido. Se asigna, en algunos casos, las frecuencias fundamentales a bandas extremadamente débiles en IR. Se ha señalado (33) que en una serie de compuestos hexaatómicos (ciclohexano, dioxano, trioxano) y octaatómicos (ciclooctano) (34), algunos de los modos de deformación son muy débiles en IR. Pues los momentos de la transición correspondientes son muy pequeños.

### 3.3.2. Espectros de Tetratiocano fundido

Como se ha señalado en 3.1, los espectros IR y Raman del compuesto fundido (figura 5 y 6) presentan diferencias con los obtenidos en estado sólido y en solución. Una de ellas es que en el espectro del fundido aparecen menos bandas en la zona asignada a las frecuencias fundamentales de vibración de mayores energías.

Se observa además en el espectro IR, la aparición de un número considerable de bandas muy débiles en la zona

1420-2790  $\text{cm}^{-1}$ .

El espectro IR obtenido al solidificar el compuesto fundido (figura 10) coincide razonablemente en la zona asignada a las frecuencias fundamentales, con los espectros del cristal, obtenidos en pastillas de CsI en IR y por espectros copia Raman, mientras que retiene en parte, las bandas débiles del fundido.

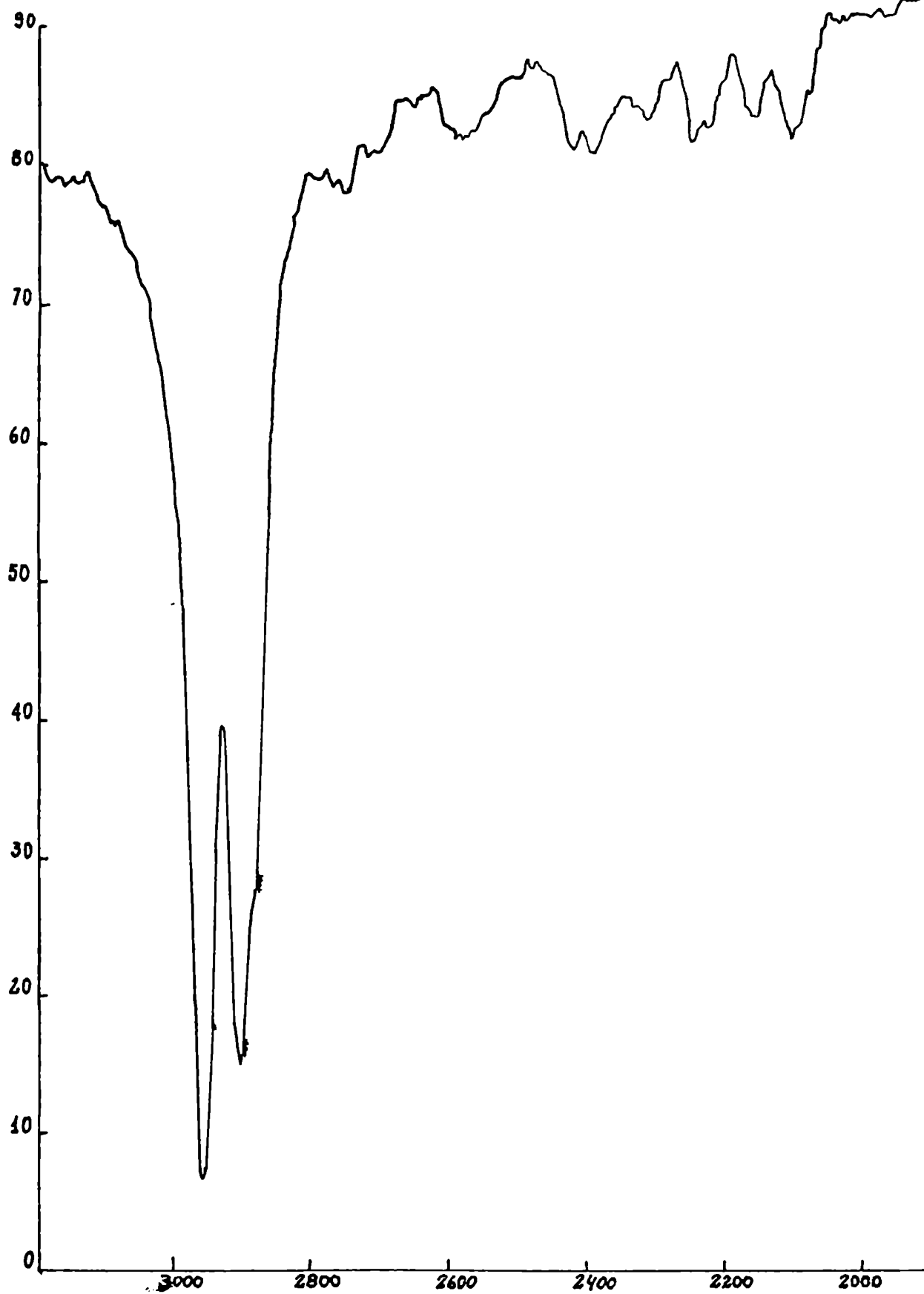
El aumento en la intensidad de las bandas, en los espectros del compuesto fundido y solidificado, con relación a los analizados en 3.3.1. puede atribuirse a las diferentes técnicas de obtención.

Los espectros IR en solución y en pastilla presentan en general bandas medianas o débiles, observándose la intensidad aún más disminuída en los espectros Raman.

Con relación a la aparición de nuevas bandas en el espectro del compuesto fundido, inicialmente se pensó que las mismas podían deberse a la descomposición parcial de la muestra, hecho que se descarta pues no se observó variación en el punto de fusión, luego del proceso de fusión y posterior solidificación de la muestra.

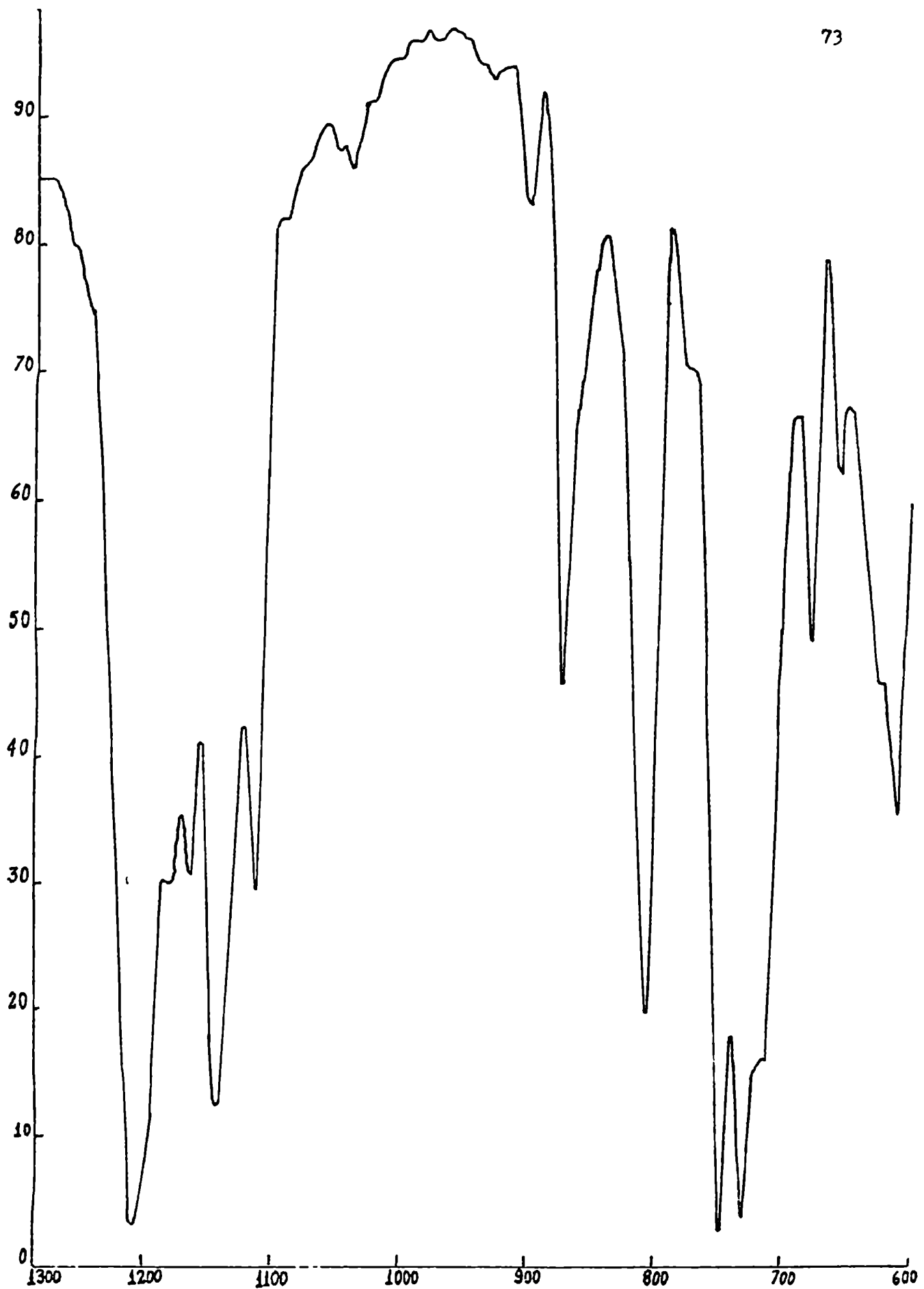
Sin embargo es probable la existencia de asociación molecular en ese estado debido a la aparición en esa zona de bandas ( $2390 \text{ cm}^{-1}$ - $2420 \text{ cm}^{-1}$ ), ausentes en el solidificado, cuyas frecuencias son asignadas por trabajos de correlación (28) al estiramiento del grupo SH ligado.

Fig. 5: Espectro IR de Tetratlocano fundido



**Fig. 5: Espectro IR de Tetratiocano fundido**

Fig. 5: Espectro IR de Tetraciccano fundido





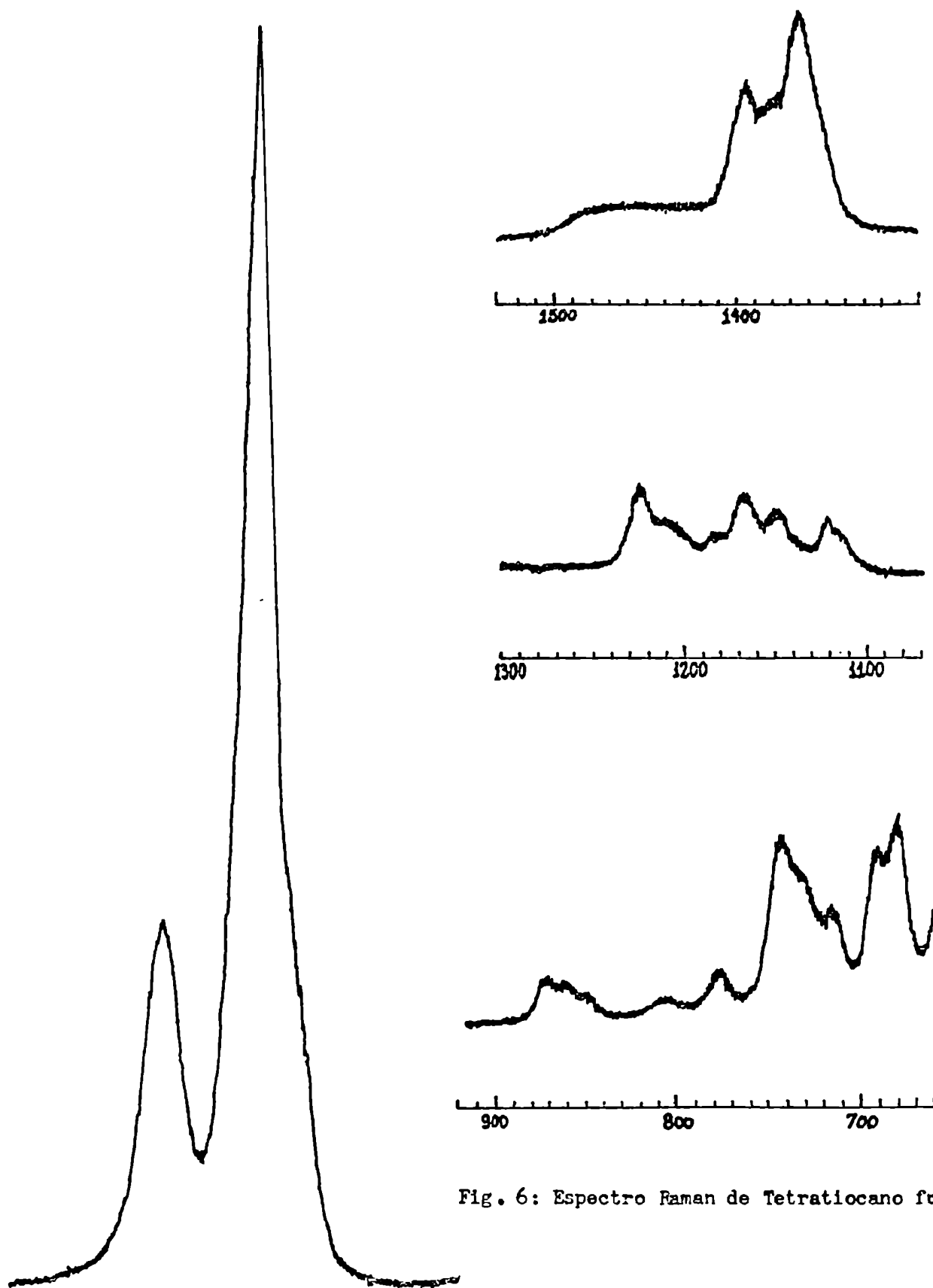


Fig. 6: Espectro Raman de Tetratiocano fundido

Fig. 6: Espectro Raman de  
Tetraticano fundido

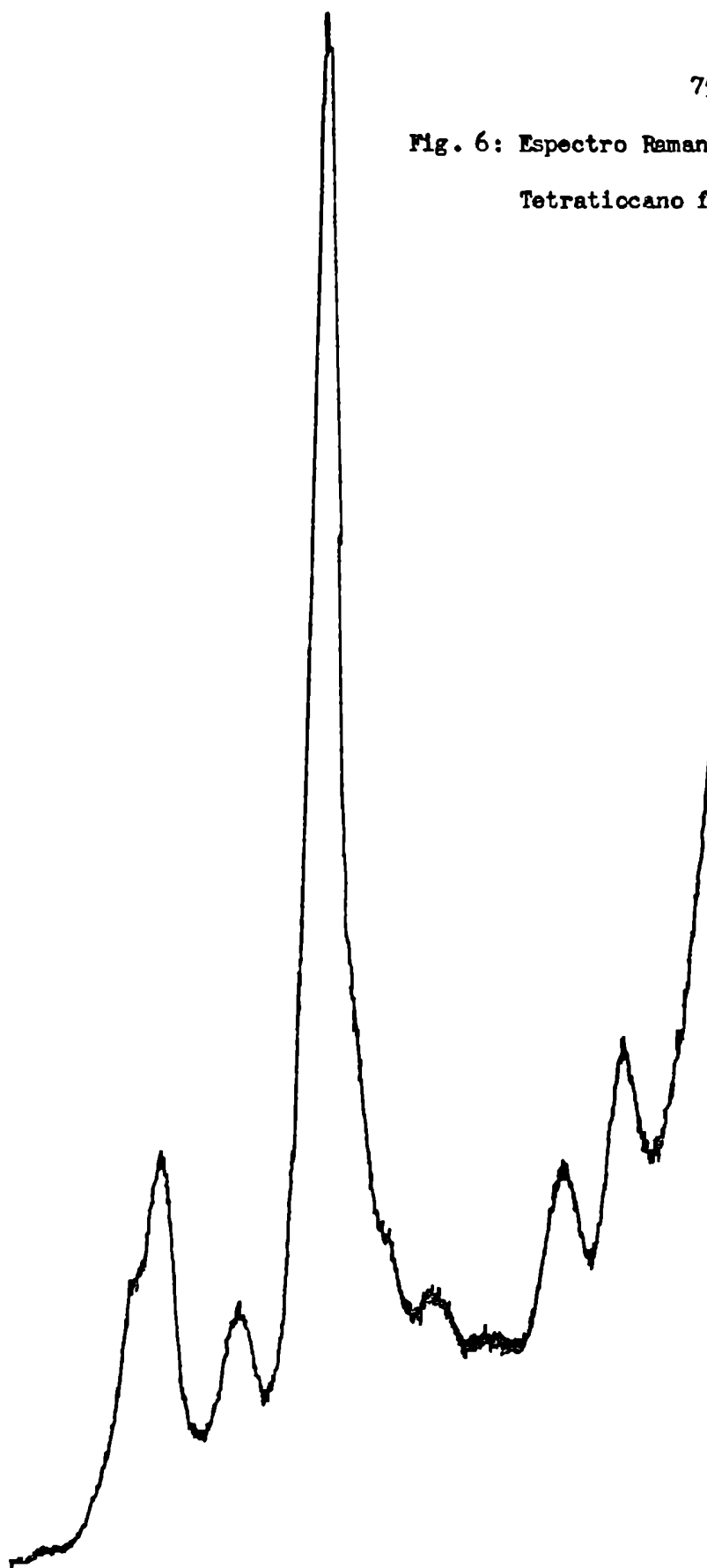


Fig. 10: Espectro IR de Tetraticano sólido ( lámina )

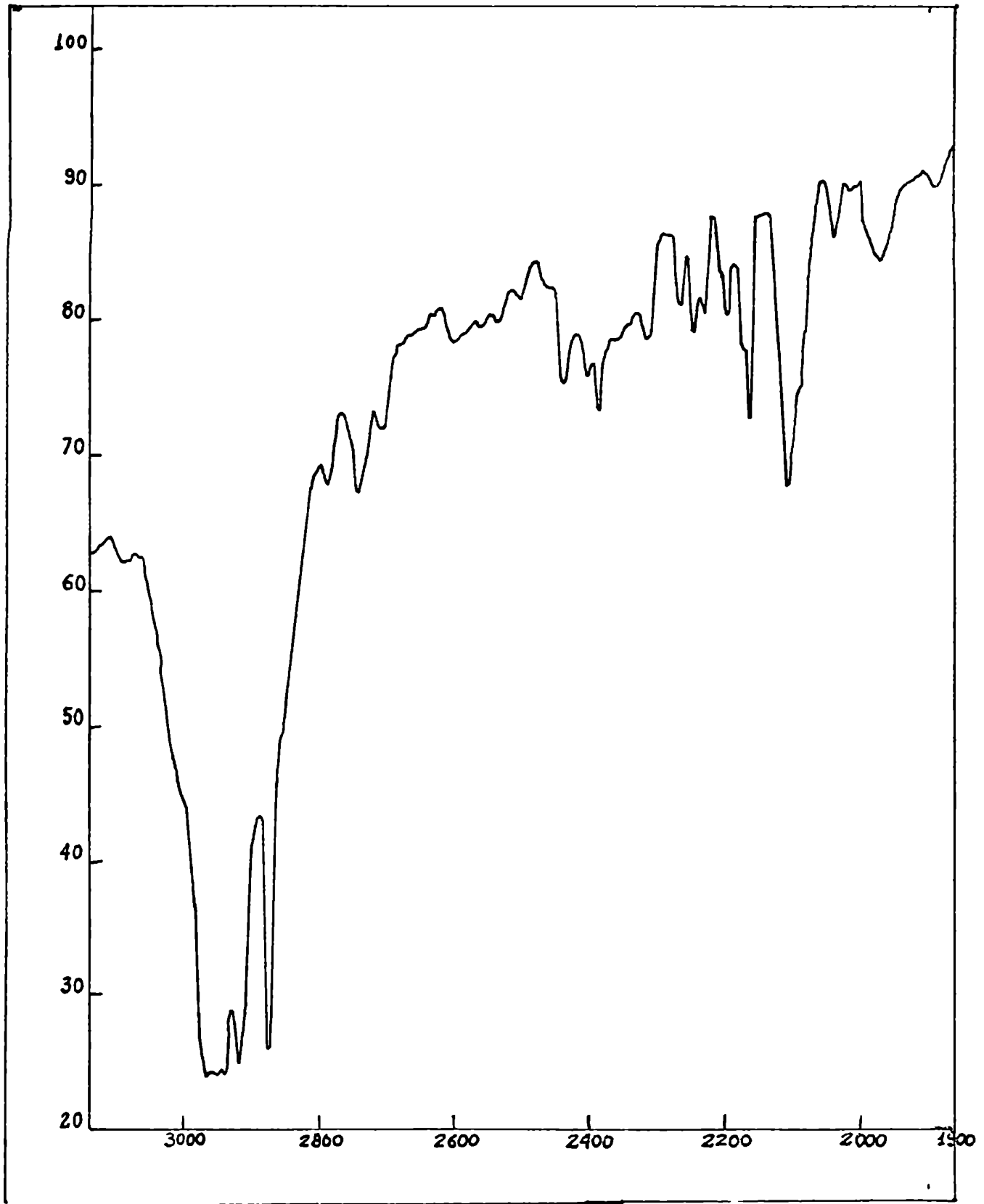


Fig. 10: Espectro IR de Tetratlocano sólido ( lámina )

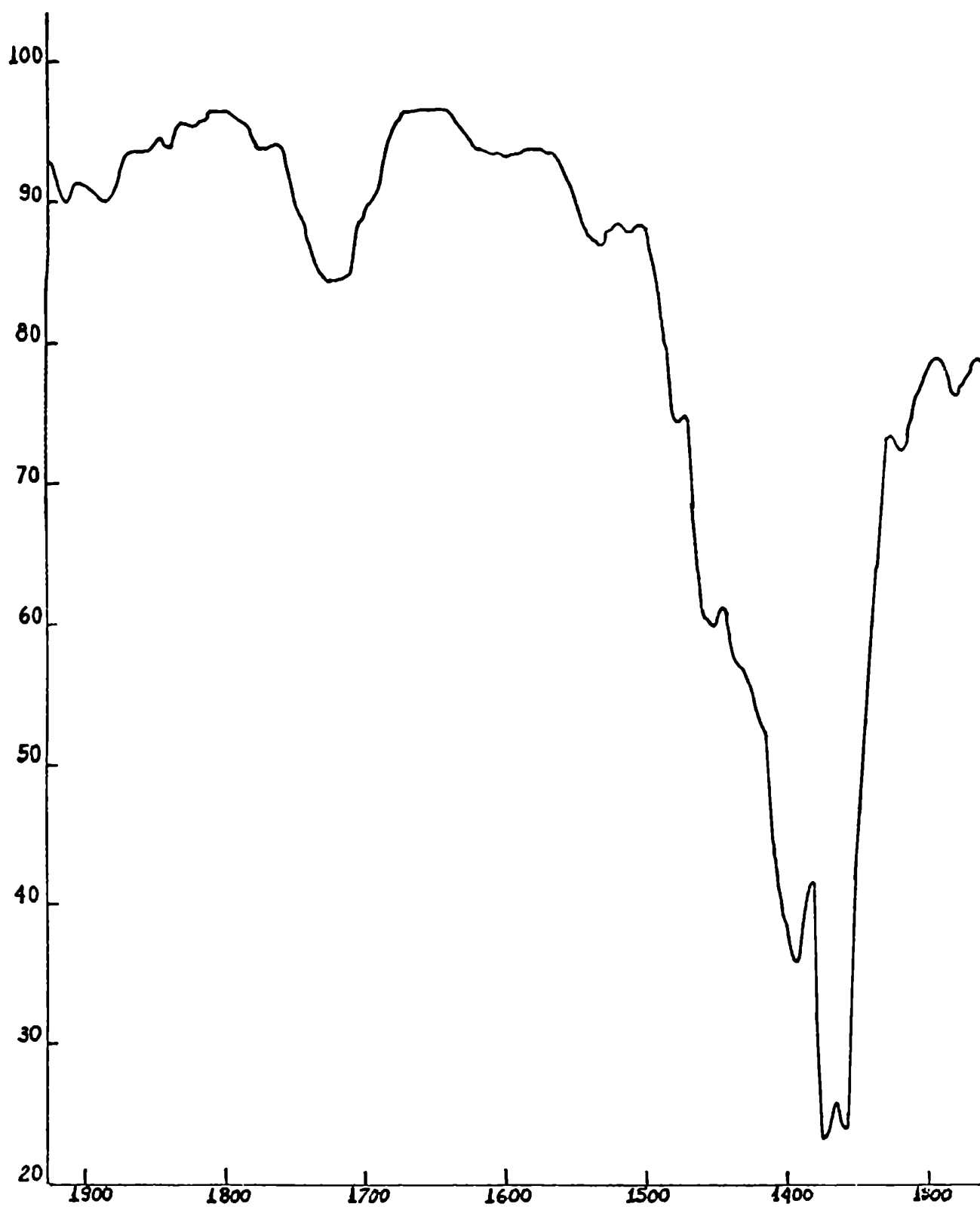
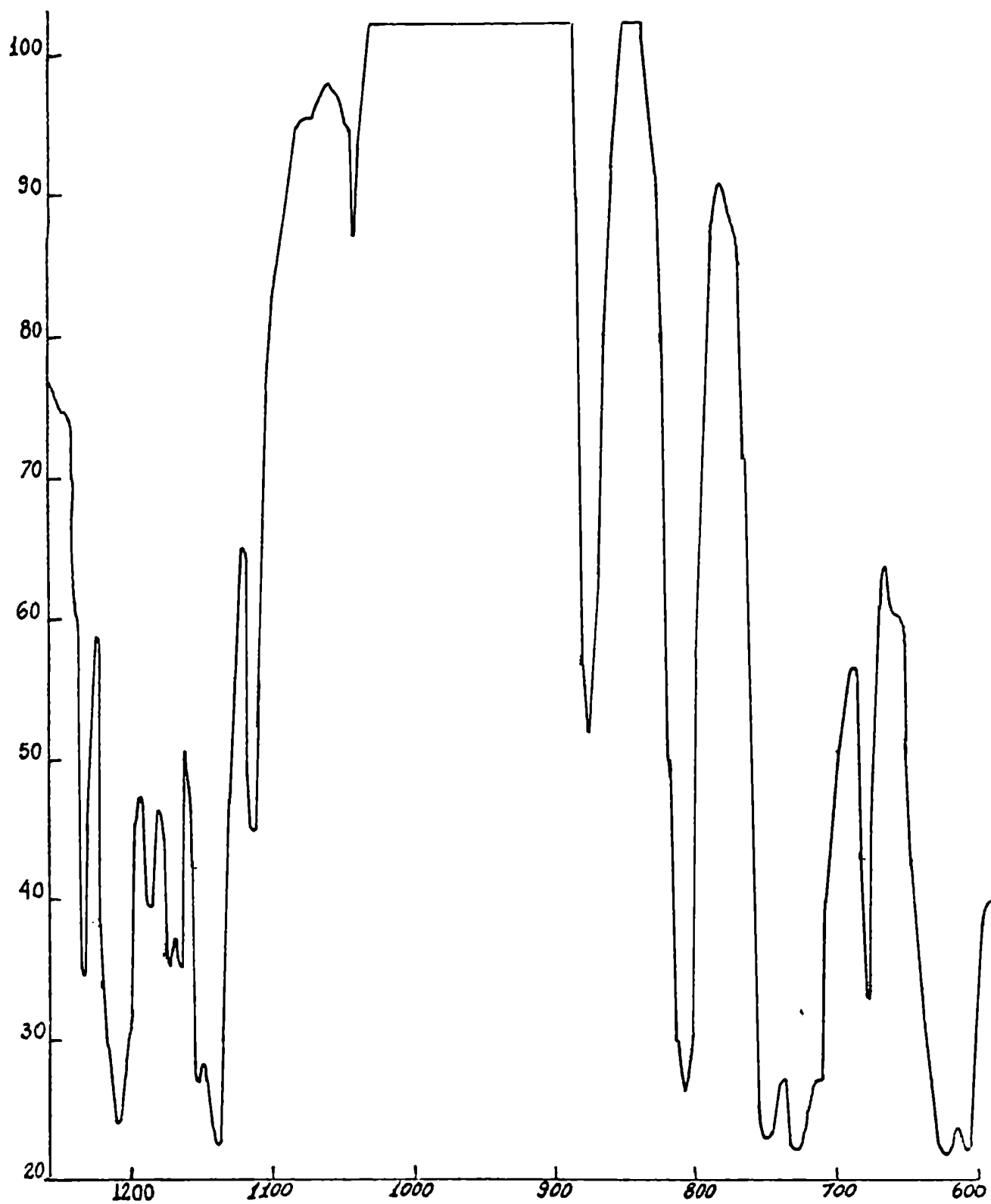


Fig. 10: Espectro IR de Tetraticcano sólido (lámina )



Resulta de gran complejidad el análisis espectral en la región antes nombrada pues no se descarta la presencia de dos conformaciones. Además no se esperan bandas fundamentales en la misma.

El análisis de los espectros correspondientes al compuesto fundido, considerando la simetría y actividad de las bandas según las conformaciones posibles (16, 17, 18), silla-bote ( $C_s$ ) y corona ( $C_{4v}$ ) y su comparación con el espectro del solidificado (IR) y el cristal (IR y Raman) se resumen en la tabla 3.6.

En la zona asignada a las frecuencias de deformación del grupo  $CH_2$  "bending", "twisting" y "wagging", es notable la variación en la actividad de las bandas con relación al sólido, como la ausencia de bandas polarizadas. Esto puede interpretarse considerando la presencia de dos conformaciones.

Las bandas polarizadas de una conformación pueden superponerse con las correspondientes depolarizadas de la segunda y alterar esta información. En la zona de las vibraciones "twisting" y "wagging", se analizan ocho frecuencias correspondientes a dos modos internos de vibración en un rango de  $100\text{ cm}^{-1}$ , siendo razonable que en presencia de dos conformaciones haya superposición de bandas.

Las bandas ausentes en el fundido son medianas o débiles en el sólido. Esto estará de acuerdo con una dismi-

TARLA 3.4: Análisis conformacional del Tetratiocano en fase líquida

Movimiento	Simetría	Rep. Vibracional	frecuencias observadas	
			fundido	críst
estiramiento CH <sub>2</sub>	C <sub>4v</sub>	2A <sub>1</sub> + 2B <sub>1</sub> + 2E <sub>1</sub>	2955 (IR, R) pol.	2965 (IR, R)
		(IR, R) (R) (IR, R)	2912 (R) pol.	2950 (IR, R)
	C <sub>s</sub>	6A' + 2A''	2902 (IR, R) pol.	2935 (IR, R)
		(IR, R) (IR, R)	2885 (IR, R)	2918 (IR, R)
"banding" CH <sub>2</sub>	C <sub>4v</sub>	A <sub>1</sub> + B <sub>1</sub> + E <sub>1</sub>	1393 (IR, R) depol.	1392 (IR, R)
		(IR, R) (R) (IR, R)	1373 (IR)	1372 (IR, R)
	C <sub>s</sub>	3A' + A''	1368 (R)	1361 (IR, R)
		(IR, R) (IR, R)	1365 (IR, R) depol.	1358 (IR, R)
"wagging" CH <sub>2</sub>	C <sub>4v</sub>	A <sub>2</sub> + B <sub>2</sub> + E <sub>2</sub>	1225 (R) depol.	1232 (IR, R)
		(R) (R, IR)	1207 (IR)	1218 (IR, R)
	C <sub>s</sub>	3A' + A''	1198 (IR, R) depol.	1208 (IR, R)
		(IR, R) (IR, R)	1180 (IR, R) depol.	1202 (IR, R)
	C <sub>s</sub>	(IR, R) (IR, R)	1165 (IR, R) depol.	1171 (IR, R)
			1150 (R) depol	1151 (IR, R)
			1142 (IR)	1140 (IR, R)
			1112 (IR, R) depol.	1115 (IR, R)

716 (IR, R)  
 680 (IR, R)  
 645 (IR, R)  
 630 (IR, R)  
 612 (IR, R)

712  
 678  
 641  
 623  
 610

712 (IR, R) depol.  
 692 (R) depol.  
 678 (IR, R) depol.  
 655 (IR, R) pol.  
 623 (IR)  
 632 (R) pol.  
 610 (IR, R) pol.

C 4v	A <sub>1</sub> + B <sub>2</sub> + E (IR, R)(R) (IR, R)	712 (IR, R) depol. 692 (R) depol. 678 (IR, R) depol. 655 (IR, R) pol. 623 (IR) 632 (R) pol. 610 (IR, R) pol.	716 (IR, R) 680 (IR, R) 645 (IR, R) 630 (IR, R) 612 (IR, R)
	asimétrico A <sub>2</sub> + B <sub>1</sub> + E (R) (IR, R)		
C B	4A' + 4A'' (IR, R) (IR, R)		

Estiramiento

CSC



nución de moléculas de conformación  $C_s$  en el fundido.

En las zonas de "rocking" de  $CH_2$  y de estiramiento CSC las frecuencias asignadas a la conformación  $C_s$  están más dispersas. Aparecen además bandas, sólo en el fundido, que serían debidas a la conformación  $C_{4v}$  por su actividad y depolarización, aunque no se descarta que sean combinaciones.

La zona de estiramiento  $CH_2$  es de difícil interpretación ya que en el espectro IR aparecen dos bandas agudas fuertes ( $2955\text{ cm}^{-1}$  y  $2902\text{ cm}^{-1}$ ) y un hombro ( $2885\text{ cm}^{-1}$ ), mientras que en el solidificado hay cinco bandas fuertes y un hombro coincidentes con la pastilla y tres de ellas se encuentran en una zona ensanchada no resulta donde se encontrarían las dos faltantes.

La conformación  $C_{4v}$  está fuertemente apoyada ya que en IR aparecen tres bandas contra cuatro esperadas, mientras que en Raman se observan cuatro contra seis. En cambio para  $C_s$  se esperan ocho bandas en las dos técnicas. Sin embargo, en presencia de ambas conformaciones, aunque hubiera una disminución de las moléculas  $C_s$  en el fundido, las bandas fuertes en el solidificado ( $C_s$ ) deberían aparecer en el espectro del compuesto fundido.

La zona de deformación del anillo a bajas energías, no puede analizarse como las discutidas anteriormente, ya que la misma es descripta en términos de varias coordenadas como lo indica la distribución de energía potencial obtenida

(Sec. 3.4.); no se dispone además de información en IR ni de depolarización de las bandas en Raman.

Las frecuencias de los espectros del compuesto fundido se resumen en la tabla 3.13.

#### 3.4. Cálculo de Modos Normales

Con el objeto de completar la asignación presentada anteriormente en cuanto a la simetría de las bandas y confirmar la asignación por correlación de los grupos funcionales, se realiza un cálculo de modos normales para el Tetratiocano.

El procedimiento es similar al utilizado en el cálculo para el Tritiano, con un campo de fuerzas de valencia con algunos términos fuera de la diagonal.

Las coordenadas internas utilizadas y la simetría de los modos normales ya se han indicado en la Sec. 2.2. y Sec. 3.2. respectivamente.

##### 3.4.1. Geometría de la Molécula.

Los parámetros que definen la geometría de la molécula, necesarios para calcular la matriz de energía cinética  $G$  se obtienen de la información cristalográfica (16). Los valores experimentales  $r_{CS} = 1.82 \text{ \AA}$ ;  $\widehat{SCS} = 116^\circ$ ,  $\widehat{CSC} = 103^\circ$

TABLA 3.13: Espectros vibracionales del Tetratiocano fundido

<u>IR</u>	<u>RAMAN</u>
2955 f	2960 m(p)
	2912 m,h(p)
2902 f	2900 mf (p)
2885 m,h	2885 h, ?
2770 md	
2750 md	
2720 md	
2700 md	
2590 md	
2580 md	
2570 md	
2560 md	
2480 md	
2420 md	
2390 md	
2330 md	
2310 md	
2280 md	
2245 md	
2220 md	
2155 md	
2100 md	
1393 f	1393 d(D)
1373 f,h	

TABLA 3.13: continuación

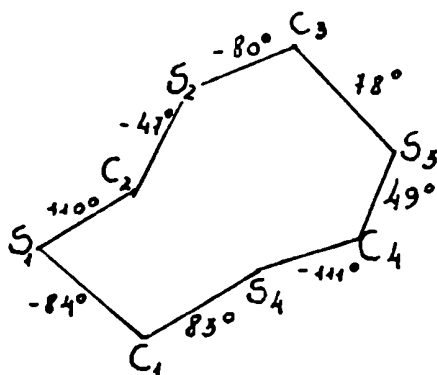
IR	RAMAN
	1368 h(?)
1360 f	1365 d (D)
	1225 md (D)
1207 f	
1198 f,h	1205 md,h (D)
1180 m	1185 md (D)
1165 m	1168 md (D)
	1150 md (D)
1142 f	
	1120 md (p)
1112 m	1112 md,h (D)
872 m	872 md
860 m,h	862 md
	850 mmd
805 m	806 d
747 f	742 d (p)
730 f	730 d,h (D)
720 f,h	
712 m	715 d (D)
	692 d (D)
678 m	680 d (D)
655 d	652 d (p)
623 m	632 d (p)
610 m	612 mf (p)

TABLA 3.13: continuación

<u>IR</u>	<u>RAMAN</u>
	360 d,h(D)
	347 m(p)
	312 d(D)
	270 mf(p)
	258 h(D)
	242 h(D)
	220 d(D)
	192 d
	160 m(8?)
	132 m(D)

md: muy débil; d: débil; m: mediana; f: fuerte; mf: muy fuerte; D: depolarizada;  
p: polarizada; h: hombro.

son el resultado de promediar sobre las tres moléculas no equivalentes en la unidad asimétrica. Lo mismo ocurre para los ángulos de torsión indicados en la figura.



Para el cálculo de la matriz G es preciso conocer además los ángulos diedros  $t_{\text{HCSC}}$  y  $t_{\text{H'CSC'}}$ , los cuales son determinados fácilmente con la convención de signos dada por Wilson (19).

Los parámetros moleculares salvo las torsiones, no difieren apreciablemente de los de Tritiano, así que se toman los de este compuesto con el objeto de simplificar el cálculo (Sex. 2.3.).

Para las torsiones del anillo se toman los siguientes valores

$$T_1 (T_{S_4 C_1 S_1 C_2}) = 84^\circ = -T'_4 (T_{C_4 S_4 C_1 S_1})$$

$$T'_1 (T_{C_1 S_1 C_2 S_2}) = -110^\circ = -T_4 (T_{S_3 C_4 S_4 C_1})$$

$$T_2 (T_{S_1 C_2 S_2 C_3}) = 47^\circ = -T'_3 (T_{C_3 S_3 C_4 S_4})$$

$$T'_2 (T_{C_2 S_2 C_3 S_3}) = 80^\circ = -T_3 (T_{S_2 C_3 S_3 C_4})$$

Los ángulos diedros calculados son:

$$t_1 (H_1 C_1 S_1 C_2) = -152.1^\circ$$

$$t'_1 (H'_1 C_1 S_1 C_2) = -39.9^\circ$$

$$t_2 (H_2 C_2 S_2 C_3) = 170.9^\circ$$

$$t'_2 (H'_2 C_2 S_2 C_3) = -76.9^\circ$$

$$t_3 (H_3 C_3 S_3 C_4) = 43.9^\circ$$

$$t'_3 (H'_3 C_3 S_3 C_4) = 156.1^\circ$$

$$t_4 (H_4 C_4 S_4 C_1) = -126.1^\circ$$

$$t'_4 (H'_4 C_4 S_4 C_1) = -13.9^\circ$$

#### 3.4.2. Coordenadas de simetría.

En la sección 3.2. se ha indicado la simetría de los

modos normales y las propiedades de transformación de las coordenadas intermedias. Se construyen a partir de cada coordenada intermedia, las coordenadas de simetría adecuadas para el factoro de la ecuación secular (19).

Los grupos de coordenadas obtenidos para las especies de simetría A' y A'' se indican a continuación.

Especie A'

$$S_1 = S_{11}$$

$$S_2 = S_{13} \quad v_s CH_2$$

$$S_3 = (S_{12} + S_{14}) / \sqrt{2}$$

$$S_4 = S_{21}$$

$$S_5 = S_{23} \quad v_a CH_2$$

$$S_6 = (S_{22} + S_{24}) / \sqrt{2}$$

$$S_7 = S_{31}$$

$$S_8 = S_{33} \quad d CH_2$$

$$S_9 = (S_{32} + S_{34}) / \sqrt{2}$$

$$S_{10} = S_{4,1}$$

$$S_{11} = S_{4,3} \quad d SCS$$

$$S_{12} = (S_{42} + S_{44}) / \sqrt{2}$$



$$S_{13} = S_{51}$$

$$S_{14} = S_{53}$$

$$S_{15} = (S_{52} + S_{54}) / \sqrt{2}$$

r CH<sub>2</sub>

$$S_{16} = (S_{61} + S_{64}) / \sqrt{2}$$

$$S_{17} = (S_{62} + S_{63}) / \sqrt{2}$$

d CSC

$$S_{18} = (S_{71} + S_{74}) / \sqrt{2}$$

$$S_{19} = (S_{72} + S_{73}) / \sqrt{2}$$

vs CSC

$$S_{20} = (S_{81} + S_{84}) / \sqrt{2}$$

$$S_{21} = (S_{82} + S_{83}) / \sqrt{2}$$

T<sub>s</sub>

$$S_{22} = (S_{92} - S_{94}) / \sqrt{2}$$

t<sub>CH<sub>2</sub></sub>

$$S_{23} = (S_{10,2} - S_{10,4}) / \sqrt{2}$$

w<sub>CH<sub>2</sub></sub>

$$S_{24} = (S_{11,1} - S_{11,4}) / \sqrt{2}$$

$$S_{25} = (S_{11,2} - S_{11,3}) / \sqrt{2}$$

va CSC

$$S_{26} = (S_{12,1} - S_{12,4}) / \sqrt{2}$$

$$S_{27} = (S_{12,2} - S_{12,3}) / \sqrt{2}$$

Ta

$$S_{28} = S_{13,1}$$

$$S_{29} = S_{13,3}$$

Red. local

$$S_{30} = (S_{13,2} + S_{13,4}) / \sqrt{2}$$

## Especie A"

$$S_{31} = (S_{12} - S_{14}) / \sqrt{2} \quad \text{vs CH}_2$$

$$S_{32} = (S_{22} - S_{24}) / \sqrt{2} \quad \text{va CH}_2$$

$$S_{33} = (S_{32} - S_{34}) / \sqrt{2} \quad \text{d CH}_2$$

$$S_{34} = (S_{42} - S_{44}) / \sqrt{2} \quad \text{d SCS}$$

$$S_{35} = (S_{52} - S_{54}) / \sqrt{2} \quad \text{r CH}_2$$

$$S_{36} = (S_{61} - S_{64}) / \sqrt{2}$$

d CSC

$$S_{37} = (S_{62} - S_{63}) / \sqrt{2}$$

$$S_{38} = (S_{71} - S_{74}) / \sqrt{2}$$

vs CSC

$$S_{39} = (S_{72} - S_{73}) / \sqrt{2}$$

$$S_{40} = (S_{81} - S_{84}) / \sqrt{2}$$

T<sub>S</sub>

$$S_{41} = (S_{82} - S_{83}) / \sqrt{2}$$

$$S_{42} = S_{91}$$

$$S_{43} = S_{93}$$

$$S_{44} = (S_{92} + S_{94}) / \sqrt{2}$$

 $t_{CH_2}$ 

$$S_{45} = S_{10,1}$$

$$S_{46} = S_{10,3}$$

$$S_{47} = (S_{10,2} + S_{10,4}) / \sqrt{2}$$

 $w_{CH_2}$ 

$$S_{48} = (S_{11,1} + S_{11,4}) / \sqrt{2}$$

$$S_{49} = (S_{11,2} + S_{11,3}) / \sqrt{2}$$

 $v_{aCSC}$ 

$$S_{50} = (S_{12,1} + S_{12,4}) / \sqrt{2}$$

$$S_{51} = (S_{12,2} + S_{12,3}) / \sqrt{2}$$

 $T_a$ 

$$S_{52} = (S_{13,2} - S_{13,4}) / \sqrt{2}$$

 $Red.local$ 

Las expresiones explícitas de las coordenadas de si metría en función de las coordenadas internas, se obtienen fácilmente de la definición de las coordenadas intermedias  $S_{ij}$  (Sec. 2.2.).

### 3.4.3. La Matriz G.

Para el cálculo de los elementos de G se usan los valores indicados en la Sec. 3.4.1. para la dimensión de la molécula.

En la tabla 3.7. se dan las fórmulas obtenidas a partir de las tablas de Decius (35) y los valores numéricos correspondientes.

Las unidades de los mismos son:

$$\begin{aligned} \text{estiramiento - estiramiento: } & (\text{uma})^{-1} \\ \text{estiramiento - deformación : } & (\text{A}^\circ \text{uma})^{-1} \\ \text{deformación - deformación : } & (\text{A}^\circ{}^2 \text{uma})^{-1} \end{aligned}$$

La expresión de la matriz G en coordenadas de simetría se obtiene mediante la transformación de semejanza correspondiente. Los resultados para las especies de simetría A' y A'' se presentan en la tabla 3.8. Las matrices respectivas son simétricas y sólo se indica la mitad superior.

### 3.4.4. El campo de fuerzas

El campo de fuerzas inicial corresponde al obtenido para Tritiano (sec. 2.6.). Posteriormente fue modificado muy ligeramente de modo de lograr un mejor ajuste con las frecuencias experimentales del Tetratiocano.

TABLA 3.7.: Elementos de la Matriz G

Elemento	Fórmula	Tritiano	Tetratiocano
$G(rr)$	$(m_C \uparrow m_H)/m_C m_H$	1.07535	1.07535
$G(rr')$	$\cos \varphi/m_C$	-0.01867	-0.01867
$G(rR)$	$\cos \phi/m_C$	-0.02779	-0.02779
$G(\phi r)$	$-\text{sen } \phi/r_{CS} m_C$	-0.04312	-0.04312
$G(\phi' r)$	$-\left(\frac{\cos \phi - \cos \varphi \cos \phi'}{r_{CH} \uparrow} + \frac{\cos \varphi - \cos \phi \cos \phi'}{r_{CS}}\right) / m_C \text{ sen } \phi'$	0.04910	0.04910
$G(\theta r)$	$-\left(\frac{\cos \phi - \cos \phi'' \cos \theta}{r_{CS} \uparrow} + \frac{\cos \phi'' - \cos \phi \cos \theta}{r_{CS}}\right) / m_C \text{ sen } \theta$	0.04812	0.04812
$G(\theta' r)$	$\text{sen } \phi \cos t / r_{CS} m_C$	-0.04261	
$G(\theta'_1 r'_1)$			-0.03811
$G(\theta'_1 r'_2)$			-0.02541
$G(\theta'_2 r'_2)$			-0.04258
$G(\theta'_2 r'_3)$			0.03107
$G(\theta' r')$	$\text{sen } \phi' \cos t' / r_{CS} m_C$	0.02221	
$G(\theta'_1 r'_1)$			0.03308
$G(\theta'_1 r'_2)$			0.04186
$G(\theta'_2 r'_2)$			0.00977
$G(\theta'_2 r'_3)$			-0.03942
$G(\varphi r)$	$-\text{sen } \varphi / r_{CH} m_C$	-0.07376	-0.07376
$G(Tr)$	$-\text{sen } \phi (\text{sen}(T-t) / r_{CS} \text{ sen } \theta \uparrow + \text{cot } \theta' \text{ sen } t - \text{cot } \theta \text{ sen}(T-t)) / r_{CS} / m_C$	0.05525	

TABLA 3.7.: continuación

Elemento	Fórmula	Tritiano	Tetratiocano
G (T <sub>1</sub> r <sub>1</sub> )			0.05288
G (T <sub>2</sub> r <sub>2</sub> )			0.05759
G (T <sub>3</sub> r <sub>3</sub> )			0.06162
G (T <sub>4</sub> r <sub>4</sub> )			0.05032
G (Tr')	$-\text{sen } \phi' (\text{sen}(T-t')/r_{CS} \text{ sen } \theta \uparrow (\text{cot } \theta' \text{ sen } t' - \text{cot } \theta \text{ sen}(T-t')/r_{CS})/m_C$	-0.06285	
G(T <sub>1</sub> r <sub>1</sub> ' )			-0.06123
G(T <sub>2</sub> r <sub>2</sub> ' )			-0.06373
G(T <sub>3</sub> r <sub>3</sub> ' )			-0.05335
G(T <sub>4</sub> r <sub>4</sub> ' )			-0.05821
G(T' r )	$-\text{sen } \phi \text{ sen } t / \text{sen } \theta' r_{CS} m_C$	0.00670	
G(T <sub>1</sub> 'r <sub>1</sub> )			0.02048
G(T <sub>2</sub> 'r <sub>2</sub> )			-0.00692
G(T <sub>3</sub> 'r <sub>3</sub> )			-0.03035
G(T <sub>4</sub> 'r <sub>4</sub> )			0.03537
G(T'r')	$-\text{sen } \phi' \text{ sen } t' / \text{sen } \theta' r_{CS} m_C$	0.03752	
G(T <sub>1</sub> ' r <sub>1</sub> ' )			0.02808
G(T <sub>2</sub> 'r <sub>2</sub> ' )			0.04263
G(T <sub>3</sub> 'r <sub>3</sub> ' )			-0.01773
G(T <sub>4</sub> 'r <sub>4</sub> ' )			0.01052
G(RR )	$(m_S \uparrow m_C) / m_S m_C$	0.11444	0.11444
G(RR' )	$\text{cos } \theta' / m_S$	-0.00536	0.00536
G( $\phi$ R )	$-\text{sen } \phi / r_{CH} m_C$	-0.07135	0.07135
G( $\phi$ R' )	$\text{sen } \theta' \text{ cos } t / r_{CS} m_S$	-0.01668	
G( $\phi$ <sub>1</sub> R <sub>1</sub> ' )			-0.01492
G( $\phi$ <sub>2</sub> R <sub>2</sub> ' )			-0.01667

TABLA 3.7.: continuación

Elemento	Fórmula	Tritiano	Tetratiocano
$G(\phi_3 R'_3)$			0.01216
$G(\phi_4 R'_4)$			-0.00995
$G(\phi' R')$	$\text{sen } \theta' \cos t' / r_{CS} m_S$	0.00869	
$G(\phi'_1 R'_1)$			0.01295
$G(\phi'_2 R'_2)$			0.00383
$G(\phi'_3 R'_3)$			-0.01543
$G(\phi'_4 R'_4)$			0.01639
$G(\phi'' R)$	$-\left(\cos \theta - \cos \phi \cos \phi''\right) / r_{CH} \uparrow$ $\uparrow (\cos \phi - \cos \theta \cos \phi'') / r_{CS} / m_C$ $\text{sen } \phi''$	0.06623	0.00823
$G(\theta R)$	$-\text{sen } \theta / r_{CS} m_C$	-0.04139	-0.04139
$G(\theta' R)$	$-\text{sen } \theta' / r_{CS} m_S$	-0.01688	-0.01688
$G(\theta R')$	$\text{sen } \theta' \cos T / r_{CS} m_S$	0.00716	
$G(\theta_1 R'_1)$			0.00177
$G(\theta_2 R'_2)$			0.01151
$G(\theta_3 R'_3)$			0.00293
$G(\theta_4 R'_4)$			-0.00577
$G(\varphi R)$	$-(\cos \phi' - \cos \phi \cos \varphi \uparrow \cos \phi -$ $-\cos \phi' \cos \varphi) / r_{CH} m_C \text{ sen } \varphi$	0.06348	0.06348
$G(T R')$	$-\text{sen } \theta' \cot \theta \text{ sen } T / r_{CS} m_S$	0.00719	
$G(T_1 R'_1)$			0.00790
$G(T_2 R'_2)$			0.00581
$G(T_3 R'_3)$			-0.00782
$G(T_4 R'_4)$			0.00747
$G(\phi \phi)$	$(1/r_{CH}^2 m_H) \uparrow (1/r_{CS}^2 m_S) \uparrow (1/r_{CH}^2 \uparrow 1/$ $/r_{CS}^2 - 2 \cos \phi / r_{CH} r_{CS}) / m_C$	0.95103	0.95103

TABLA 3.7. ; continuación

Elemento	Fórmula	Tritiano	Tetratiocano
$G(\phi \phi')$	$\frac{(\cos \varphi - \cos \phi \cos \phi') / \text{sen } \phi \text{ sen } \phi'}{(1/r_{CS}^2 m_S \uparrow ((1/r_{CS} - 2\cos \phi' / r_{CH}) / r_{CS} \uparrow (\cos \varphi \cos \phi \cos \phi' - 2\cos \phi \uparrow 1)) / (\cos \varphi - \cos \phi \cos \phi') r_{CH}^2) / m_C}$	0.03470	0.03470
$G(\phi \phi'')$	$\frac{(\cos \theta - \cos \phi \cos \phi'') / \text{sen } \phi \text{ sen } \phi''}{(1/r_{CH}^2 m_H \uparrow ((1/r_{CH} - \cos \phi / r_{CS} - \cos \phi'' / r_{CS}) / r_{CH} \uparrow (\cos \theta \cos \phi \cos \phi'' - \cos^2 \phi - \cos^2 \phi'' \uparrow 1)) / (\cos \theta - \cos \phi \cos \phi'') r_{CS}^2) / m_C}$	-0.53344	-0.53344
$G(\phi' \phi'')$	$\frac{((\cos \theta - \cos \phi \cos \phi'' - \cos \phi' (\cos \phi'' - \cos \varphi \cos \phi'')) / r_{CH}^2 \uparrow (\cos \phi - \cos \theta \cos \phi'' - \cos \phi' (\cos \varphi - \cos \phi'' \cos \phi'')) / r_{CH} r_{CS} \uparrow (\cos \phi'' - \cos \varphi \cos \phi'' - \cos \phi' (\cos \theta - \cos \phi \cos \phi'')) / r_{CS} r_{CH} \uparrow (\cos \varphi - \cos \phi'' \cos \phi'' - \cos \phi' (\cos \phi - \cos \theta \cos \phi'')) / r_{CS}^2) / m_C \text{ sen } \phi' \text{ sen } \phi''}$	-0.12119	-0.12119
$G(\theta \phi)$	$\frac{(\cos \phi'' - \cos \phi \cos \theta) / \text{sen } \phi \text{ sen } \theta}{(1/r_{CS}^2 m_S \uparrow ((1/r_{CS} - \cos \phi / r_{CH} - \cos \theta / r_{CS}) / r_{CS} \uparrow (\cos \phi'' \cos \phi \cos \theta - \cos^2 \phi - \cos^2 \theta \uparrow 1)) / (\cos \phi'' - \cos \phi \cos \theta) r_{CH} r_{CS}) / m_C}$	-0.00083	-0.00083
$G(\theta' \phi)$	$-\cos t / r_{CS} ((1 - \cos \theta') / r_{CS} m_S \uparrow (1/r_{CS} - \cos \phi / r_{CH}) / m_C)$	0.04946	



TABLA 3.7.: continuación

Elemento	fórmula	Tritiano	Tetratiocano
$G(e_1\phi_1')$			0.04423
$G(e_2\phi_2')$			0.04942
$G(e_3\phi_3')$			-0.03606
$G(e_4\phi_4')$			0.02949
$G(e'\phi')$	$-\cos t'/r_{CS}((1/r_{CS}-\cos \theta'/r_{CS})/m_S \uparrow$ $\uparrow(1/r_{CS}-\cos \phi'/r_{CH})/m_C)$	-0.02578	
$G(e_1\phi_1'')$			-0.03840
$G(e_2\phi_2'')$			-0.01134
$G(e_3\phi_3'')$			0.04576
$G(e_4\phi_4'')$			-0.04859
$G(e'\phi'')$	$((\text{sen } \phi \cos \phi'' \cos t - \text{sen } \theta \cos T)$ $/r_{CH} \uparrow (\text{sen } \theta \cos \phi'' \cos T - \text{sen } \phi \cos t)$ $/r_{CS})/r_{CS} m_C \text{ sen } \phi''$	0.01821	
$G(e_1\phi_1''')$			0.02947
$G(e_2\phi_2''')$			0.00581
$G(e_3\phi_3''')$			-0.03644
$G(e_4\phi_4''')$			0.03940
$G(e'\phi''')$	$((\text{sen } \theta \cos \phi''' \cos T - \text{sen } \phi' \cos t')/r_{CS} \uparrow$ $\uparrow (\text{sen } \phi' \cos \phi''' \cos t' - \text{sen } \theta \cos T)/$ $/r_{CH})/r_{CS} m_C \text{ sen } \phi'''$	-0.04044	
$G(e_1\phi_1''')$			-0.03495
$G(e_2\phi_2''')$			-0.04156
$G(e_3\phi_3''')$			0.02734
$G(e_4\phi_4''')$			-0.02147

TABLA 3.7.: continuación

Elemento	fórmula	Tritiano	Tetratiocano
$G(\phi\phi)$	$\frac{(\cos \phi' - \cos \phi \cos \phi) / \sin \phi \sin \phi (1 / r_{CH}^2 m_H \uparrow ((1 / r_{CH} - \cos \phi / r_{CS} - \cos \phi / r_{CH} \uparrow (\cos \phi' \cos \phi \cos \phi - \cos^2 \phi - \cos^2 \phi \uparrow 1) / (\cos \phi' - \cos \phi \cos \phi) r_{CS} r_{CH}) / m_C))}{}$	-0.37159	-0.37159
$G(T\phi)$	$\frac{((\cot \theta \sin(t-T) \uparrow \cot \theta' \sin t) / r_{CS} - \sin t / r_{CS} \sin \theta') / r_{CS} m_S \uparrow \uparrow ((\cot \theta \sin(t-T) \uparrow \cot \theta' \sin t) / r_{CS} - \sin(t-T) / r_{CS} \sin \theta) (1 / r_{CS} - \cos \phi / r_{CH}) / m_C}{}$	-0.05195	
$G(T_1\phi_1)$			-0.04628
$G(T_2\phi_2)$			-0.05756
$G(T_3\phi_3)$			-0.06720
$G(T_4\phi_4)$			-0.04015
$G(T\phi')$	$\frac{((\cot \theta \sin(t'-T) \uparrow \cot \theta' \sin t') / r_{CS} - \sin t' / r_{CS} \sin \theta') / r_{CS} m_S \uparrow \uparrow ((\cot \theta \sin(t'-T) \uparrow \cot \theta' \sin t') / r_{CS} - \sin(t'-T) / r_{CS} \sin \theta) (1 / r_{CS} - \cos \phi' / r_{CH}) / m_C}{}$	0.07014	
$G(T_1\phi'_1)$			0.06626
$G(T_2\phi'_2)$			0.07225
$G(T_3\phi'_3)$			0.04741
$G(T_4\phi'_4)$			0.05903

TABLA 3.7.: continuación

Elemento	fórmula	Tritiano	Tetratiocano
$G(T\phi'')$	$\frac{\text{sen}\phi'' \text{sen}(T-t) / \text{sen}\phi'' \text{sen}\theta r_{CS}^2 m_S}{\dagger(\text{sen}(T-t)(1/r_{CS} - \cos\phi''/r_{CH})(1/r_{CS} \text{sen}\theta - (\cos T \cot \theta) \dagger \cot \theta) / r_{CS}) \dagger \cot \theta' \text{sen} T / \text{sen} \phi'' r_{CS} (\text{sen} \phi'' \cos(T-t)(1/r_{CS} - \cos\phi''/r_{CH}) \dagger \text{sen} \theta (1/r_{CH} - \cos\phi''/r_{CS}))} / m_C$	-0.06621	
$G(T_1\phi''_1)$			-0.06481
$G(T_2\phi''_2)$			-0.06687
$G(T_3\phi''_3)$			-0.05614
$G(T_4\phi''_4)$			-0.06203
$G(T\phi''')$	$\frac{\text{sen}\phi''' \text{sen}(T-t') / \text{sen}\phi''' \text{sen}\theta r_{CS}^2 m_S \dagger(\text{sen}(T-t')(1/r_{CS} - \cos\phi'''/r_{CH})(1/r_{CS} \text{sen} \theta - (\cos T \cot \theta) \dagger \cot \theta) / r_{CS}) \dagger \cot \theta' \text{sen} T / \text{sen} \phi''' r_{CS} (\text{sen}\phi''' \cos(T-t') (1/r_{CS} - \cos\phi'''/r_{CH}) \dagger \text{sen} \theta (1/r_{CH} - \cos\phi'''/r_{CS}))} / m_C$	0.05792	
$G(T_1\phi'''_1)$			0.05571
$G(T_2\phi'''_2)$			0.06018
$G(T_3\phi'''_3)$			0.06515
$G(T_4\phi'''_4)$			0.05343
$G(T'\phi)$	$\frac{((\text{sen} t (1/r_{CS} \text{sen}\theta' - (\cos T' \cot \theta) \dagger \cot \theta') / r_{CS}) \dagger \cos \theta' \cot \theta_2 \text{sen} T' \cos t / r_{CS}) / m_S \dagger \text{sen} t / m_C \text{sen} \theta' (1/r_{CS} - \cos\phi/r_{CH})} / r_{CS}$	-0.00738	
$G(T'_1\phi_1)$			-0.02243

TABLA 3.7.: continuación

Elemento	fórmula	Tritiano	Tetratiocano
$G(T_2'\phi_2)$			0.00742
$G(T_3'\phi_3)$			0.03692
$G(T_4'\phi_4)$			-0.04098
$G(T'\phi')$	$((\text{sen } t'(1/r_{CS}\text{sen}\theta' - (\cos T'\cot \theta' \text{cote}')/r_{CS}) \uparrow \cos \theta' \cot \theta' \text{sen } T' \cos t'/r_{CS})/m_S \uparrow \text{sen } t'/\text{sen} \theta' (1/r_{CS} - \cos \phi'/r_{CH})/m_C)/r_{CS}$	-0.04552	
$G(T_1'\phi_1')$			-0.03217
$G(T_2'\phi_2')$			-0.05006
$G(T_3'\phi_3')$			0.02232
$G(T_4'\phi_4')$			-0.01305
$G(T'\phi'')$	$((\text{sen} \phi' \text{sen } t - \text{sen} \theta' \text{sen } T \cos \phi'')/r_{CS} \uparrow (\text{sen} \theta' \text{sen } T - \text{sen} \phi' \text{sen } t \cos \phi'')/r_{CH})/r_{CS} m_C \text{sen} \theta' \text{sen} \phi''$	0.03804	
$G(T_1'\phi_1'')$			0.02990
$G(T_2'\phi_2'')$			0.04188
$G(T_3'\phi_3'')$			-0.02049
$G(T_4'\phi_4'')$			0.01376
$G(T'\phi''')$	$((\text{sen} \phi' \text{sen } t' - \text{sen} \theta' \text{sen } T \cos \phi''')/r_{CS} \uparrow (\text{sen} \theta' \text{sen } T - \text{sen} \phi' \text{sen } t' \cos \phi''')/r_{CH})/r_{CS} m_C \text{sen} \theta' \text{sen} \phi'''$	0.01015	
$G(T_1'\phi_1''')$			0.02303
$G(T_2'\phi_2''')$			-0.00296
$G(T_3'\phi_3''')$			-0.03191
$G(T_4'\phi_4''')$			0.03625
$G(\theta\theta)$	$2/r_{CS}^2 m_S \uparrow 2(1 - \cos \theta)/r_{CS}^2 m_C$	0.09050	

TABLA 3.7.: continuación

Elemento	fórmula	Tritiano	Tetratiocano
$G(e e')$	$-\cos T / r_{CS}^2 ((1 - \cos e') / m_S \uparrow (1 - \cos e) / m_C)$	-0.01988	
$G(e_1 e'_1)$			-0.00490
$G(e_2 e'_2)$			-0.03197
$G(e_3 e'_3)$			-0.00814
$G(e_4 e'_4)$			0.01603
$G(\varphi e)$	$((\cos \varphi'' - \cos \varphi' \cos e - \cos \varphi (\cos \varphi'' - \cos \varphi \cos e)) / r_{CH} r_{CS} \uparrow (\cos \varphi' - \cos \varphi'' - \cos e - \cos \varphi (\cos \varphi - \cos \varphi'' \cos e)) / r_{CH} r_{CS} \uparrow (\cos \varphi'' - \cos \varphi \cos e - \cos \varphi (\cos \varphi'' - \cos \varphi \cos e)) / r_{CH} r_{CS} \uparrow (\cos \varphi - \cos \varphi'' \cos e - \cos \varphi (\cos \varphi' - \cos \varphi'' \cos e)) / r_{CH} r_{CS}) / m_C \sin \varphi \sin e$	-0.10992	-0.10992
$G(Te)$	$\sin T / r_{CS} \sin e' (\cos e' (1 - \cos e) / r_{CS} m_C - (1 - \cos e') / r_{CS} m_S)$	-0.01581	
$G(T_1 e_1)$			-0.01736
$G(T_2 e_2)$			-0.01277
$G(T_3 e_3)$			0.01719
$G(T_4 e_4)$			-0.01640
$G(T'e)$	$((\sin T (1 / r_{CS} \sin e' - (\cos T' \cot e \uparrow \cot e') / r_{CS}) \uparrow \cos e' \cot e \sin T' \cos T / r_{CS}) / m_S \uparrow \sin T (1 - \cos e) / \sin e' r_{CS} m_C) / r_{CS}$	0.04450	
$G(T'_1 e_1')$			0.04574
$G(T'_2 e_2')$			0.03587

TABLA 3.7.: continuación

Elemento	fórmula	Tritiano	Tetratioceno
$G(T_3'e_3)$			-0.04993
$G(T_4'e_4)$			0.04540
$G(e'e')$	$2/r_{CS}^2 m_C \uparrow 2(1-\cos\theta')/r_{CS}^2 m_S$	0.07234	0.07234
$G(\varphi \theta')$	$((\text{sen}\varphi \cos \varphi \cos t - \text{sen} \varphi' \cos t')/$ $/r_{CH} \uparrow (\text{sen}\varphi' \cos \varphi \cos t' - \text{sen}\varphi \cos t)/$ $/r_{CH})/r_{CS} m_C \text{sen} \varphi$	0.02330	
$G(\tau_1\theta_1')$			0.00574
$G(\tau_2\theta_2')$			0.03747
$G(\tau_3\theta_3')$			0.00954
$G(\tau_4\theta_4')$			-0.01879
$G(T\theta')$	$\text{sen} T/r_{CS} \text{sen}\theta (\cos\theta (1-\cos\theta')/r_{CS}$ $m_S - (1-\cos\theta)/r_{CS} m_C)$	-0.04057	
$G(T_1\theta_1')$			-0.04455
$G(T_2\theta_2')$			-0.03276
$G(T_3\theta_3')$			0.04412
$G(T_4\theta_4')$			-0.04210
$G(\varphi \varphi)$	$2/r_{CH}^2 m_H \uparrow (2/r_{CH}^2 - 2\cos \varphi/r_{CH}^2)/m_C$	1.8083	1.8083
$G(T\varphi)$	$((\text{sen}\varphi \text{sen}(T-t)(1-\cos\varphi)/r_{CH} \uparrow$ $\uparrow \text{sen}\varphi' \text{sen}(T-t')(1-\cos\varphi)/r_{CH})(1/$ $/\text{sen}\theta - (\cos T \cot\theta' \uparrow \cot\theta))/r_{CS} \uparrow$ $\uparrow \cot\theta' \text{sen} T/r_{CS} (\text{sen}\varphi \cos(T-t)$ $(1-\cos\varphi)/r_{CH} \uparrow \text{sen}\varphi' \cos(T-t')(1-$ $-\cos\varphi)/r_{CH})) / m_C \text{sen} \varphi$	0.00868	
$G(T_1\varphi_1)$			0.00954
$G(T_2\varphi_2)$			0.00701
$G(T_3\varphi_3)$			-0.00944
$G(T_4\varphi_4)$			0.00901

TABLA 3.7.: continuación

Elemento	fórmula	Tritiano	Tetratiocano
$G(T'\varphi)$	$((\text{sen}\varphi' \text{sen } t' - \text{sen}\varphi \text{sen } t \cos\varphi)/r_{CH}$ $\uparrow (\text{sen}\varphi \text{sen } t - \text{sen}\varphi' \text{sen } t' \cos\varphi)/$ $/r_{CH})/r_{CS} m_C \text{sen}\theta' \text{sen}\varphi$	-0.05050	
$G(T'_1\varphi_1)$			-0.05546
$G(T'_2\varphi_2)$			-0.04078
$G(T'_3\varphi_3)$			0.05492
$G(T'_4\varphi_4)$			-0.05240
$G(TT)$	$1/r_{CS}^2 \text{sen}^2 \theta m_S \uparrow 1/r_{CS}^2 \text{sen}^2 \theta' m_C \uparrow ((1/$ $/r_{CS} \text{sen}\theta - (\cos T \cot\theta \uparrow \cot\theta)/r_{CS})^2 \uparrow$ $\cot^2 \theta' \text{sen}^2 T/r_{CS}^2)/m_C \uparrow ((1/r_{CS} \text{sen}$ $\theta' - (\cos T \cot\theta \uparrow \cot\theta')/r_{CS})^2 \uparrow \cot^2$ $\theta \text{sen}^2 T/r_{CS}^2)/m_S$	0.12632	
$G(T_1T_1)$			0.11853
$G(T_2T_2)$			0.13260
$G(T_3T_3)$			0.12022
$G(T_4T_4)$			0.10765
$G(TT')$	$((\cot\theta' \uparrow \cot\theta \cos T')/r_{CS} - \cos T' /$ $/\text{sen}\theta r_{CS})/r_{CS} m_C \text{sen}\theta' \uparrow ((\cot\theta' \cot\theta$ $\cos T) r_{CS} - \cos T' / \text{sen}\theta r_{CS})/r_{CS} m_C$ $\text{sen}\theta' - ((1/r_{CS} \text{sen}\theta' - (\cos T \cot\theta \uparrow$ $\uparrow \cot\theta')/r_{CS}) (1/r_{CS} \text{sen}\theta' - (\cos T'$ $\cot\theta \uparrow \cot\theta')/r_{CS}) \uparrow \cot\theta \cot\theta \cos\theta'$ $\text{sen} T \text{sen} T' / r_{CS}^2)/m_S$	-0.06148	
$G(T_1T'_1)$			-0.01169
$G(T_2T'_2)$			-0.06113
$G(R_1R_2)$	$\cos\theta/m_C$	-0.03545	-0.03545
$G(\theta_1R_2)$	$\text{sen}\theta \cos T'_1/r_{CS} m_C$	0.01756	-0.01416

TABLA 3.7.: continuación

Elemento	fórmula	Tritiano	Tetratiocano
$G(\phi_3''\phi_2')$	$-(\text{sen}(-t_3)\text{sen } t_2' \uparrow \text{cos}(-t_3)\text{cos } t_2' \text{cos}\theta') / r_{CS}^2 m_S$		-0.00609
$G(\phi_4''\phi_3')$	$-(\text{sen}(-t_2)\text{sen } t_3' \uparrow \text{cos}(-t_2)\text{cos } t_3' \text{cos}\theta') / r_{CS}^2 m_S$		0.00207
$G(\phi_1''\phi_4')$	$-(\text{sen}(-t_1)\text{sen } t_4' \uparrow \text{cos}(-t_1)\text{cos } t_4' \text{cos}\theta') / r_{CS}^2 m_S$		-0.00033
$G(\phi_2''\phi_1')$	$-(\text{sen}(-t')\text{sen } t' \uparrow \text{cos}(-t')\text{cos } t' \text{cos}\theta') / r_{CS}^2 m_S$	0.00735	
$G(\phi_2''\phi_1')$	$-(\text{sen}(-t_4')\text{sen } t_1' \uparrow \text{cos}(-t_4')\text{cos } t_1' \text{cos}\theta') / r_{CS}^2 m_S$		0.00266
$G(\phi_3''\phi_2')$	$-(\text{sen}(-t_3)\text{sen } t_2' \uparrow \text{cos}(-t_3)\text{cos } t_2' \text{cos}\theta') / r_{CS}^2 m_S$		-0.00405
$G(\phi_2''e_1)$	$-(\text{sen}T_1\text{sen}(-t) \uparrow \text{cos}T_1\text{cos}(-t)\text{cos}\theta') / r_{CS}^2 m_S$	-0.00198	
$G(\phi_2''e_1)$	$-(\text{sen}T_1\text{sen}(-t_4) \uparrow \text{cos}T_1\text{cos}(-t_4)\text{cos}\theta') / r_{CS}^2 m_S$		-0.00767
$G(\phi_3''e_2)$	$-(\text{sen}T_2\text{sen}(-t_3) \uparrow \text{cos}T_2\text{cos}(-t_3)\text{cos}\theta') / r_{CS}^2 m_S$		0.00557
$G(\phi_4''e_3)$	$-(\text{sen}T_3\text{sen}(-t_2) \uparrow \text{cos}T_3\text{cos}(-t_2)\text{cos}\theta') / r_{CS}^2 m_S$		-0.00174
$G(\phi_1''e_4)$	$-(\text{sen}T_4\text{sen}(-t_1) \uparrow \text{cos}T_4\text{cos}(-t_1)\text{cos}\theta') / r_{CS}^2 m_S$		-0.00365
$G(\phi_2''e_1)$	$-(\text{sen}T_1\text{sen}(-t') \uparrow \text{cos}T_1\text{cos}(-t')\text{cos}\theta') / r_{CS}^2 m_S$	-0.00696	
$G(\phi_2''e_1)$	$-(\text{sen}T_1\text{sen}(-t_4) \uparrow \text{cos}T_1\text{cos}(-t_4)\text{cos}\theta') / r_{CS}^2 m_S$		-0.00767
$G(\phi_3''e_2)$	$-(\text{sen}T_2\text{sen}(-t_3) \uparrow \text{cos}T_2\text{cos}(-t_3)\text{cos}\theta') / r_{CS}^2 m_S$		0.00178



TABLA 3.7.: continuación

Elemento	fórmula	Tritiano	Tetratiocano
$G(\theta_2^R R_3)$	$\text{sen} \theta \cos T_2' / r_{CS} m_C$	0.01756	0.00719
$G(\theta_3^R R_4)$	$\text{sen} \theta \cos T_3' / r_{CS} m_C$	0.01756	0.02823
$G(\theta_4^R R_1)$	$\text{sen} \theta \cos T_4' / r_{CS} m_C$	0.01756	-0.01688
$G(R_2 T_1)$	$-\text{sen} \theta \text{sen} T_1' / \text{sen} \theta' r_{CS} m_C$	0.03805	0.03948
$G(R_3 T_2)$	$-\text{sen} \theta \text{sen} T_2' / \text{sen} \theta' r_{CS} m_C$	0.03805	-0.04138
$G(R_4 T_3)$	$-\text{sen} \theta \text{sen} T_3' / \text{sen} \theta' r_{CS} m_C$	—————	0.03073
$G(R_1 T_3)$	$-\text{sen} \theta \text{sen} T_3' / \text{sen} \theta' r_{CS} m_C$	0.03805	—————
$G(R_1 T_4)$	$-\text{sen} \theta \text{sen} T_4' / \text{sen} \theta' r_{CS} m_C$	—————	0.04179
$G(R_2 T_1')$	$-\text{sen} \theta \cos \theta' \text{sen} T_1' / r_{CS} m_C$	-0.00654	-0.00679
$G(R_3 T_2')$	$-\text{sen} \theta \cos \theta' \text{sen} T_2' / r_{CS} m_C$	-0.00654	0.00711
$G(R_4 T_3')$	$-\text{sen} \theta \cos \theta' \text{sen} T_3' / r_{CS} m_C$	—————	-0.00528
$G(R_1 T_3')$	$-\text{sen} \theta \cos \theta' \text{sen} T_3' / r_{CS} m_C$	-0.00654	—————
$G(R_1 T_4')$	$-\text{sen} \theta \cos \theta' \text{sen} T_4' / r_{CS} m_C$	—————	-0.00718
$G(R_2 T_1'')$	$-\text{sen} \theta' \text{sen} T_2' / \text{sen} \theta' r_{CS} m_S$	-0.01689	-0.01364
$G(R_3 T_2'')$	$-\text{sen} \theta' \text{sen} T_3' / \text{sen} \theta' r_{CS} m_S$	-0.001689	0.01837
$G(R_4 T_3'')$	$-\text{sen} \theta' \text{sen} T_4' / \text{sen} \theta' r_{CS} m_S$	—————	-0.01753
$G(R_1 T_3'')$	$-\text{sen} \theta' \text{sen} T_1' / \text{sen} \theta' r_{CS} m_S$	-0.01689	—————
$G(R_1 T_4'')$	$-\text{sen} \theta' \text{sen} T_1' / \text{sen} \theta' r_{CS} m_S$	—————	-0.01855
$G(\phi_2'' \phi_1)$	$-(\text{sen}(-t) \text{sen} t_1' \cos(-t) \cos t' \cos \theta') / r_{CS} m_S$	0.00180	
$G(\phi_2'' \phi_1')$	$-(\text{sen}(-t_4) \text{sen} t_1' \cos(\cos(-t_4) \cos t_1' \cos \theta')) / r_{CS}^2 m_S$		0.00440
$G(\phi_3'' \phi_2)$	$-(\text{sen}(-t_3) \text{sen} t_2' \cos(-t_3) \cos t_2' \cos \theta') / r_{CS}^2 m_S$		-0.00012
$G(\phi_2'' \phi_1'')$	$-(\text{sen}(-t) \text{sen} t_1' \cos(-t) \cos t' \cos \theta') / r_{CS}^2 m_S$	0.00041	
$G(\phi_2'' \phi_1''')$	$-(\text{sen}(-t_4) \text{sen} t_1' \cos(-t_4) \cos t_1' \cos \theta') / r_{CS}^2 m_S$		0.00415

TABLA 3.7.: continuación

Elemento	fórmula	Tritiano	Tetratiocano
$G(\theta_4'' e_3)$	$-(\text{sen}T_3 \text{sen}(-t_2') \uparrow \text{cos}T_3 \text{cos}(-t_2'))$ $\text{cose}'/r_{CS}^2 m_s$		0.00910
$G(\theta_1'' e_4)$	$-(\text{sen}T_4 \text{sen}(-t_1') \uparrow \text{cos}T_4 \text{cos}(-t_1'))$ $\text{cose}'/r_{CS}^2 m_s$		-0.00610
$G(e_1 e_2)$	$-(\text{sen}T_1' \text{sen}T_1 \uparrow \text{cos}T_1' \text{cos}T_1 \text{cose}')/$ $/r_{CS}^2 m_s$	0.00801	0.00874
$G(e_2 e_3)$	$-(\text{sen}T_2' \text{sen}T_2 \uparrow \text{cos}T_2' \text{cos}T_2 \text{cose}')/$ $r_{CS}^2 m_s$		-0.00659
$G(e_1' e_2')$	$-(\text{sen}T_2 \text{sen}T_1' \uparrow \text{cos}T_2 \text{cos}T_1' \text{cose})/$ $/r_{CS}^2 m_c$	0.02254	0.01478
$G(e_2' e_3')$	$-(\text{sen}T_3 \text{sen}T_2' \uparrow \text{cos}T_3 \text{cos}T_2' \text{cose})/$ $/r_{CS}^2 m_c$		0.02470
$G(e_4' e_1')$	$-(\text{sen}T_1 \text{sen}T_4' \uparrow \text{cos}T_1 \text{cos}T_4' \text{cose})/$ $/r_{CS}^2 m_c$		0.02498
$G(T_1 \theta_2')$	$(\text{sen}T_1' \text{cos}T_2 \text{cose} - \text{cos}T_1' \text{sen}T_2)/$ $/r_{CS}^2 m_c \text{sene}'$	-0.00563	0.01334
$G(T_2 \theta_3')$	$(\text{sen}T_2' \text{cos}T_3 \text{cose} - \text{cos}T_2' \text{sen}T_3)/$ $/r_{CS}^2 m_c \text{sene}'$		0.00251
$G(T_3 \theta_4')$	$(\text{sen}T_3' \text{cos}T_4 \text{cose} - \text{cos}T_3' \text{sen}T_4)/$ $/r_{CS}^2 m_c \text{sene}'$		-0.01907
$G(T_4 \theta_1')$	$(\text{sen}T_4' \text{cos}T_1 \text{cose} - \text{cos}T_4' \text{sen}T_1)/$ $/r_{CS}^2 m_c \text{sene}'$		-0.00152
$G(T_1' \theta_2')$	$((\text{sen}T_2 (1/r_{CS} \text{sene} - (\text{cos}T_1' \text{cote}' \uparrow$ $\uparrow \text{cote})/r_{CS}) \uparrow \text{cose} \text{cote}' \text{sen}T_1' \text{cos}T_2/$ $/r_{CS})/m_c \uparrow \text{sen}T_2 (1 - \text{cose}')/ \text{sene}$ $r_{CS} m_s)/r_{CS}$	0.04788	0.03559

TABLA 3.7.: continuación

Elemento	fórmula	Tritiano	Tetraticano
$G(T_2^1 \theta_3)$	$\left( \frac{\text{sen} T_3 (1/r_{CS} \text{sen} \theta - (\cos T_2^1 \cot \theta' + \cot \theta))}{r_{CS}} + \frac{\text{cosec} \cot \theta' \text{sen} T_2^1 \cos T_3 / r_{CS}}{m_C + \text{sen} T_3 (1 - \cos \theta')} / \frac{\text{sen} \theta r_{CS} m_S}{r_{CS}} \right)$		-0.05144
$G(T_3^1 \theta_4)$	$\left( \frac{\text{sen} T_4 (1/r_{CS} \text{sen} \theta - (\cos T_3^1 \cot \theta' + \cot \theta))}{r_{CS}} + \frac{\text{cosec} \cot \theta' \text{sen} T_3^1 \cos T_4 / r_{CS}}{m_C + \text{sen} T_4 (1 - \cos \theta')} / \frac{\text{sen} \theta r_{CS} m_S}{r_{CS}} \right)$		0.05196
$G(T_4^1 \theta_1)$	$\left( \frac{\text{sen} T_1 (1/r_{CS} \text{sen} \theta - (\cos T_4^1 \cot \theta' + \cot \theta))}{r_{CS}} + \frac{\text{cosec} \cot \theta' \text{sen} T_4^1 \cos T_1 / r_{CS}}{m_C + \text{sen} T_1 (1 - \cos \theta')} / \frac{\text{sen} \theta r_{CS} m_S}{r_{CS}} \right)$		0.05178
$G(T_2^1 \phi_1)$	$\frac{(\text{sen} T_1^1 \cos t \cos \theta' - \cos T_1^1 \text{sen} t) / r_{CS}^2 m_S \text{sen} \theta}{}$	-0.00093	-0.00315
$G(T_3^1 \phi_2)$	$\frac{(\text{sen} T_2^1 \cos t_2 \cos \theta' - \cos T_2^1 \text{sen} t_2) / r_{CS}^2 m_S \text{sen} \theta}{}$		0.00145
$G(T_4^1 \phi_3)$	$\frac{(\text{sen} T_3^1 \cos t_3 \cos \theta' - \cos T_3^1 \text{sen} t_3) / r_{CS}^2 m_S \text{sen} \theta}{}$		-0.00398
$G(T_1^1 \phi_4)$	$\frac{(\text{sen} T_4^1 \cos t_4 \cos \theta' - \cos T_4^1 \text{sen} t_4) / r_{CS}^2 m_S \text{sen} \theta}{}$		-0.00017
$G(T_2^1 \phi_1')$	$\frac{(\text{sen} T_1^1 \cos t' \cos \theta' - \cos T_1^1 \text{sen} t') / r_{CS}^2 m_S \text{sen} \theta}{}$	0.00452	-0.0010
$G(T_3^1 \phi_2')$	$\frac{(\text{sen} T_2^1 \cos t_2' \cos \theta' - \cos T_2^1 \text{sen} t_2') / r_{CS}^2 m_S \text{sen} \theta}{}$		0.00135
$G(T_4^1 \phi_3')$	$\frac{(\text{sen} T_3^1 \cos t_3' \cos \theta' - \cos T_3^1 \text{sen} t_3') / r_{CS}^2 m_S \text{sen} \theta}{}$		-0.00407

TABLA 3.7.: continuación

Elemento	fórmula	Tritiano	Tetratiocano
$G(T_1\theta_4)$	$(\text{sen}T_4' \cos t_4' \cos\theta' - \cos T_4' \text{sen} t_4') / r_{CS}^2 m_S \text{sen} \theta$		0.00199
$G(T_2\theta_1)$	$(\text{sen}T_1' \cos T_1' \cos\theta' - \cos T_1' \text{sen} T_1') / r_{CS}^2 m_S \text{sen} \theta$	-0.00331	0.00372
$G(T_3\theta_2)$	$(\text{sen}T_2' \cos T_2' \cos\theta' - \cos T_2' \text{sen} T_2') / r_{CS}^2 m_S \text{sen} \theta$		-0.00252
$G(T_4\theta_3)$	$(\text{sen}T_3' \cos T_3' \cos\theta' - \cos T_3' \text{sen} T_3') / r_{CS}^2 m_S \text{sen} \theta$	_____	0.00722
$G(T_1\theta_4)$	$(\text{sen}T_4' \cos T_4' \cos\theta' - \cos T_4' \text{sen} T_4') / r_{CS}^2 m_S \text{sen} \theta$	_____	-0.00163
$G(T_1T_2)$	$((\cos T_1' (1/r_{CS} \text{sen}\theta - (\cos T_2' \cot\theta' + \cot\theta) / r_{CS}) - \cot\theta' \cos\theta \text{sen} T_1' \text{sen} T_2' / r_{CS}) / m_C \text{sen}\theta' + (\cos T_1' (1/r_{CS} \text{sen}\theta' - (\cos T_1' \cot\theta' + \cot\theta') / r_{CS}) - \cot\theta \cos\theta' \text{sen} T_1' \text{sen} T_1' / r_{CS}) / m_S \text{sen}\theta) / r_{CS}$	0.02623	-0.01711
$G(T_2T_3)$	$((\cos T_2' (1/r_{CS} \text{sen}\theta - (\cos T_3' \cot\theta' + \cot\theta) / r_{CS}) - \cot\theta' \cos\theta \text{sen} T_2' \text{sen} T_3' / r_{CS}) / m_C \text{sen}\theta' + (\cos T_2' (1/r_{CS} \text{sen}\theta' - (\cos T_2' \cot\theta' + \cot\theta') / r_{CS}) - \cot\theta \cos\theta' \text{sen} T_2' \text{sen} T_3' / r_{CS}) / m_S \text{sen}\theta) / r_{CS}$		0.01108
$G(T_3T_4)$	$((\cos T_3' (1/r_{CS} \text{sen}\theta - (\cos T_4' \cot\theta' + \cot\theta) / r_{CS}) - \cot\theta' \cos\theta \text{sen} T_3' \text{sen} T_4' / r_{CS}) / m_C \text{sen}\theta' + (\cos T_3' (1/r_{CS} \text{sen}\theta' - (\cos T_4' \cot\theta' + \cot\theta') / r_{CS}) - \cot\theta \cos\theta' \text{sen} T_3' \text{sen} T_4' / r_{CS}) / m_S \text{sen}\theta) / r_{CS}$	_____	0.03610

Elemento	fórmula	Tritiano	Tetratiocano
$G(T_4 T_1)$	$((\cos T_4 (1/r_{CS} \operatorname{sen} \theta - (\cos T_1 \cot \theta' \uparrow \uparrow \cot \theta) / r_{CS}) - \cot \theta' \cos \theta \operatorname{sen} T_4 \operatorname{sen} T_1 / r_{CS}) / m_C \operatorname{sen} \theta' \uparrow (\cos T_4 (1/r_{CS} \operatorname{sen} \theta' - (\cos T_1 \cot \theta' \uparrow \cot \theta') / r_{CS}) - \cot \theta \cos \theta' \operatorname{sen} T_4 \operatorname{sen} T_1 / r_{CS} / m_S \operatorname{sen} \theta) / r_{CS}$		0.00803
$G(T_1 T_2')$	$(\operatorname{sen} T_1' \operatorname{sen} T_2 \cos \theta - \cos T_1' \cos T_2) / r_{CS}^2 \operatorname{sen}^2 \theta' m_C$	—	0.01362
$G(T_2 T_3')$	$(\operatorname{sen} T_2' \operatorname{sen} T_3 \cos \theta - \cos T_2' \cos T_3) / r_{CS}^2 \operatorname{sen}^2 \theta' m_C$	—	0.00991
$G(T_4 T_1')$	$(\operatorname{sen} T_4' \operatorname{sen} T_1 \cos \theta - \cos T_4' \cos T_1) / r_{CS}^2 \operatorname{sen}^2 \theta' m_C$	—	0.01662
$G(T_1' T_3)$	$(\operatorname{sen} T_2' \operatorname{sen} T_2 \cos \theta' - \cos T_2' \cos T_2) / r_{CS}^2 \operatorname{sen}^2 \theta m_S$	—	-0.00279
$G(T_3' T_1)$	$(\operatorname{sen} T_4' \operatorname{sen} T_4 \cos \theta' - \cos T_4' \cos T_4) / r_{CS}^2 \operatorname{sen}^2 \theta m_S$	—	0.00226
$G(T_1' T_2)$	$((\cot \theta \uparrow \cot \theta' \cos T_1') / r_{CS} - \cos T_1' / \operatorname{sen} \theta' r_{CS}) / r_{CS} m_S \operatorname{sen} \theta \uparrow ((\cot \theta \uparrow \cot \theta' \cos T_2) / r_{CS} - \cos T_2 / \operatorname{sen} \theta' r_{CS}) / r_{CS} m_S \operatorname{sen} \theta - ((1/r_{CS} \operatorname{sen} \theta - (\cos T_2 \cot \theta' \uparrow \cot \theta) / r_{CS}) (1/r_{CS} \operatorname{sen} \theta - (\cos T_1' \cot \theta' \uparrow \cot \theta) / r_{CS}) \uparrow \cot^2 \theta' \cos \theta \operatorname{sen} T_2 \operatorname{sen} T_1' / r_{CS}^2) / m_C$	-0.08897	-0.07881
$G(T_2' T_3)$	$((\cot \theta \uparrow \cot \theta' \cos T_2') / r_{CS} - \cos T_2' / \operatorname{sen} \theta' r_{CS}) / r_{CS} m_S \operatorname{sen} \theta \uparrow ((\cot \theta \uparrow \cot \theta' \cos T_3) / r_{CS} - \cos T_3 / \operatorname{sen} \theta' r_{CS}) / r_{CS} m_S \operatorname{sen} \theta - ((1/r_{CS} \operatorname{sen} \theta - (\cos T_3 \cot \theta' \uparrow \cot \theta) / r_{CS}) (1/r_{CS} \operatorname{sen} \theta - (\cos T_2' \cot \theta' \uparrow \cot \theta) / r_{CS}) \uparrow \cot^2 \theta' \cos \theta \operatorname{sen} T_3 \operatorname{sen} T_2' /$		-0.07924

TABLA 3.7.: continuación

Elemento	fórmula	Tritiano	Tetratiocano
	$/r_{CS}^2)/m_C$		
$G(T_4^1 T_1)$	$\begin{aligned} & ((\cot\theta + \cot\theta' \cos T_4^1)/r_{CS} - \cos T_4^1 / \text{sene}' \\ & r_{CS}) / r_{CS} m_S \text{sene}' + ((\cot\theta + \cot\theta' \cos T_1) / \\ & r_{CS} - \cos T_1 / \text{sene}' r_{CS}) / r_{CS} m_S \text{sene}' - ((1 / \\ & / r_{CS} \text{sene}' - (\cos T_1 \cot\theta' + \cot\theta) / r_{CS} (1 / r_{CS} \\ & - (\cos T_4^1 \cot\theta' + \cot\theta) / r_{CS}) + \cot^2 \theta' \cos \theta \\ & \text{sene}' T_1 \text{sene}' T_4^1 / r_{CS}^2) / m_C \end{aligned}$		-0.07657

1.0567	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.0971	0.0
	1.0940	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		1.0940	0.0	0.0	0.0	0.0,	0.0,	0.0	0.0	0.0
			1.0940	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
				2.1074	0.0	0.0008	-0.1483			
					2.1074	-0.0006	0.0			
						2.1074	0.0035			
										0.1185

TABLA 3.8. continuación

A'	dSCS	dSCS	rCH <sub>2</sub>	rCH <sub>2</sub>	rCH <sub>2</sub>	rCH <sub>2</sub>	dCSC	dCSC	dCSC	V <sub>s</sub> CSC	V <sub>s</sub> CSC	T <sub>s</sub>
V <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.0050	0.0	-0.0393	0.0	0.0	-0.0402
V <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>	0.0781	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.0084	0.0	-0.0393	0.0	0.0
V <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>	0.0	0.0781	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0116	-0.0232	-0.0278	-0.0278	-0.0269	-0.0269
V <sub>a</sub> CH <sub>2</sub>	0.0	0.0	-0.1304	0.0	0.0	0.0	-0.0712	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0861
V <sub>a</sub> CH <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	-0.1304	0.0	0.0	0.0	0.0705	0.0	0.0	0.0	0.0
V <sub>a</sub> CH <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1304	0.0	-0.0476	-0.0370	0.0	0.0	0.0	0.0418
dCH <sub>2</sub>	0.0	0.0034	0.0	0.0	0.0	-0.0010	0.0072	0.0	0.0595	0.0	0.0	0.0553
dCH <sub>2</sub>	-0.1483	-0.0026	0.0	0.0	0.0	-0.0019	0.0	0.0119	0.0	0.0598	0.0	0.0018
dCH <sub>2</sub>	-0.0026	-0.1483	0.0004	0.0007	0.0	-0.0166	0.0330	0.0408	0.0438	0.0438	0.0363	0.0363
dSCS	0.0	0.0154	0.0	0.0	0.0	-0.0044	-0.0079	0.0	-0.0455	0.0	0.0	-0.0718
dSCS	0.1185	-0.0116	0.0	0.0	0.0	-0.0086	0.0	-0.0131	0.0	-0.0442	0.0	0.0081
dSCS	0.1185	0.0019	0.0030	0.0	0.0	0.0183	-0.0365	-0.0382	-0.0245	-0.0245	-0.0510	-0.0510
rCH <sub>2</sub>	0.0	0.5041	0.0	0.0012	0.0	0.1040	0.0	-0.0139	0.0	0.0	0.0	-0.1248
rCH <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.5041	-0.0001	0.0	-0.1030	0.0	0.0138	0.0138	0.0138	0.0001	0.0001
rCH <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.5041	0.0	0.0	0.0695	0.0541	-0.0093	-0.0073	-0.0073	-0.0588	-0.0588
dCSC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0973	0.0148	-0.0208	-0.0100	-0.0100	-0.0990	-0.0990
dCSC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0970	0.0200	-0.0188	-0.0188	-0.0188	-0.0157	-0.0157
V <sub>s</sub> CSC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0914	-0.0177	0.0415	0.0415	0.0415	0.0415	0.0415
V <sub>s</sub> CSC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0914	0.0914	0.0300	0.0300	0.0300	0.0300	0.0300
T <sub>s</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1658



TABLA 3.8. continuación

A'	T <sub>s</sub>	tCH <sub>2</sub>	WCH <sub>2</sub>	V <sub>p</sub> CSC	V <sub>p</sub> CSC	T <sub>a</sub>	T <sub>a</sub>	S <sub>r</sub>	S <sub>r</sub>	S <sub>r</sub>
V <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	-0.0393	0.0	0.0284	0.0	-0.0079	0.0	0.0
V <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>	0.0399	0.0	0.0	0.0	0.0393	0.0	0.0282	0.0	-0.0079	0.0
V <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>	-0.0209	0.0	0.0	0.0278	-0.0278	-0.0190	0.0148	0.0	0.0	-0.0079
V <sub>p</sub> CH <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0753	0.0	0.0	0.0	0.0
V <sub>p</sub> CH <sub>2</sub>	0.0902	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.0724	0.0	0.0	0.0
V <sub>p</sub> CH <sub>2</sub>	0.0854	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.0667	0.0359	0.0	0.0	0.0
d CH <sub>2</sub>	0.0009	0.0010	0.0017	0.0586	0.0	-0.0431	0.0009	0.0925	0.0	-0.0002
d CH <sub>2</sub>	-0.0536	-0.0019	0.0013	0.0	-0.0583	-0.0018	-0.0416	0.0	0.0925	0.0001
d CH <sub>2</sub>	0.0279	0.0	0.0	-0.0428	0.0397	0.0282	-0.0216	-0.0002	0.0001	0.0925
d SCS	0.0042	0.0044	0.0077	-0.0495	0.0	0.0326	0.0042	-0.0120	0.0	-0.0007
d SCS	0.0762	-0.0086	0.0058	0.0	0.0508	-0.0081	0.0375	0.0	-0.0120	0.0005
d SCS	-0.0411	0.0	0.0	0.0290	-0.0427	-0.0240	0.0207	-0.0007	0.0005	-0.0120
rCH <sub>2</sub>	-0.0011	-0.0012	0.0010	0.0139	0.0	-0.1082	-0.0011	0.0	0.0	-0.0001
rCH <sub>2</sub>	-0.1310	-0.0001	-0.0015	0.0	0.0138	-0.0001	0.1049	0.0	0.0	-0.0001
rCH <sub>2</sub>	-0.1270	0.0	0.0	-0.0093	0.0073	0.0930	-0.0547	0.0002	0.0004	0.0
dCSC	-0.0502	-0.0086	0.0185	0.0031	-0.0100	-0.0373	-0.0233	0.0007	0.0	-0.0016
dCSC	0.0462	0.0067	0.0369	-0.0200	-0.0051	0.0346	-0.0890	0.0	0.0012	0.0032
V <sub>s</sub> CSC	0.0268	0.0093	0.0950	-0.0177	-0.0177	-0.0078	-0.0040	0.0048	0.0	0.0036
V <sub>s</sub> CSC	-0.0344	-0.0073	-0.1018	0.0177	0.0177	0.0095	-0.0011	0.0	0.0047	0.0030
T <sub>s</sub>	0.0424	-0.0069	-0.0471	-0.0150	0.0163	0.0490	0.0171	0.0059	-0.0003	0.0041

TABLA 3.8. continuación

A'	T <sub>B</sub>	tCH <sub>2</sub>	WCH <sub>2</sub>	V <sub>a</sub> CSC	V <sub>a</sub> CSC	T <sub>a</sub>	T <sub>a</sub>	T <sub>a</sub>	S <sub>r</sub>	S <sub>r</sub>	S <sub>r</sub>
T <sub>B</sub>	0.2333	-0.0054	0.0374	-0.0092	0.0083	-0.0754	-0.0384	-0.0002	-0.0061	0.0032	0.0032
tCH <sub>2</sub>		1.3286	0.0	0.0093	0.0073	0.0046	0.0035	-0.0002	0.0004	0.0	0.0
WCH <sub>2</sub>			1.6403	-0.0996	-0.0927	-0.0277	-0.0223	-0.0003	-0.0002	0.0	0.0
V <sub>a</sub> CSC				0.1021	0.0177	-0.0343	0.0215	0.0049	0.0	-0.0032	-0.0032
V <sub>a</sub> CSC					0.1021	0.0232	0.0273	0.0	-0.0050	0.0038	0.0038
T <sub>a</sub>						0.1264	-0.0228	0.0034	0.0003	0.0024	0.0024
T <sub>a</sub>							0.0869	-0.0002	-0.0036	-0.0019	-0.0019
S <sub>r</sub>								0.0040	0.0	0.0	0.0
S <sub>r</sub>									0.0040	0.0	0.0
S <sub>r</sub>										0.0040	0.0040

TABLA 3.8. continuación

A"	$V_{S CH_2}$	$V_a CH_2$	$dCH_2$	$dSCS$	$rCH_2$	$dCSC$	$dCSC$	$V_g CSC$	$V_S CSC$	$T_s$	$T_s$
$V_S CH_2$	1.0567	0.0	-0.0971	0.0781	0.0	0.0116	-0.0232	-0.0278	-0.0278	-0.0269	-0.0209
$V_a CH_2$		1.0940	0.0	0.0	-0.1304	-0.0476	-0.0370	0.0	0.0	0.0418	0.0854
$dCH_2$			2.1074	-0.1483	0.0	-0.0166	0.0330	0.0408	0.0438	0.0369	0.0288
$dSCS$				0.1185	0.0	0.0183	-0.0365	-0.0382	-0.0245	-0.0484	-0.0371
$rCH_2$					0.5041	0.0695	0.0541	-0.0093	-0.0073	-0.0573	-0.1270
$dCSC$					0.0474	0.0148	-0.0269	-0.0100	-0.0236	-0.0502	
$dCSC$						0.0476	0.0200	-0.0290	-0.0157	-0.0301	
$V_S CSC$							0.1268	-0.0177	-0.0261	0.0268	
$V_a CSC$								0.1268	0.0300	0.0324	
$T_s$									0.0838	0.0418	
$T_s$											0.1418
$tCH_2$											
$tCH_2$											
$tCH_2$											
$WCH_2$											
$WCH_2$											
$WCH_2$											
$V_a CSC$											
$V_a CSC$											
$T_a$											
$T_a$											
$S_r$											

TABLA 3.8. continuación

A"	tCH <sub>2</sub>	tCH <sub>2</sub>	tCH <sub>2</sub>	WCH <sub>2</sub>	WCH <sub>2</sub>	WCH <sub>2</sub>	V <sub>a</sub> CSC	V <sub>a</sub> CSC	T <sub>a</sub>	T <sub>a</sub>	S <sub>r</sub>
V <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0276	-0.0276	-0.0190	0.0148	-0.0074
V <sub>a</sub> CH <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.0667	0.0359	0.0
d CH <sub>2</sub>	0.0004	-0.0007	0.0	-0.0017	-0.0013	0.0	-0.0428	0.0397	0.0287	-0.0225	0.0925
dSOS	0.0019	-0.0030	0.0	-0.0077	-0.0058	0.0	0.0290	-0.0427	-0.0222	0.0167	-0.0120
rCH <sub>2</sub>	0.0012	0.0001	0.0	0.0022	-0.0043	0.0	-0.0093	0.0073	0.0945	-0.0546	0.0
dCSC	0.0129	0.0	-0.0086	0.0080	0.0	0.0185	-0.0031	-0.0100	0.0338	-0.0233	-0.0016
dCSC	0.0	0.0128	0.0067	0.0	-0.0133	0.0369	-0.0200	0.0051	0.0346	-0.0198	0.0032
V <sub>s</sub> CSC	-0.0139	0.0	0.0093	-0.1386	0.0	0.0950	0.0177	-0.0177	0.0083	-0.0040	0.0036
V <sub>s</sub> CSC	0.0	-0.0138	-0.0073	0.0	0.1392	-0.1018	0.0177	-0.0177	0.0095	0.0148	0.0030
T <sub>s</sub>	0.0026	-0.0001	-0.0084	0.0683	0.0040	-0.0459	-0.0154	0.0163	-0.0382	0.0221	0.0040
T <sub>s</sub>	-0.0011	-0.0018	-0.0055	-0.0021	0.0702	0.0354	-0.0092	-0.0219	-0.0703	0.0508	0.0031
tCH <sub>2</sub>	1.3286	0.0	-0.0012	0.0	0.0	0.0010	0.0139	0.0	0.0054	-0.0011	-0.0001
tCH <sub>2</sub>		1.3286	0.0001	0.0	0.0	0.0015	0.0	-0.0138	0.0001	0.0049	0.0001
tCH <sub>2</sub>			1.3286	-0.0022	-0.0043	0.0	0.0093	0.0073	0.0031	0.0035	0.0
WCH <sub>2</sub>				1.6404	0.0	-0.0039	-0.1366	0.0	-0.0392	-0.0021	0.0003
WCH <sub>2</sub>					1.6404	0.0029	0.0	-0.1360	-0.0040	0.0414	0.0002
WCH <sub>2</sub>						1.6403	-0.0996	-0.0927	-0.0264	-0.0203	0.0
V <sub>a</sub> CSC							0.1375	0.0177	0.0189	0.0215	-0.0032
V <sub>a</sub> CSC								0.1375	0.0232	-0.0253	0.0038
T <sub>a</sub>									0.0765	-0.0234	0.0023
T <sub>a</sub>										0.0417	-0.0018
S <sub>r</sub>											0.0040

Las constantes de fuerza originales y finales se indican en la tabla 3.9. La nomenclatura usada es similar a la de los elementos de la matriz G.

Las unidades correspondientes son:

estiramiento - estiramiento : md/A°

estiramiento - deformación : md

deformación - deformación : md.A°

En la tabla 3.10 se dan los factores de la matriz F en coordenadas de simetría.

#### 3.4.5. Descripción de los modos normales

El cálculo de las frecuencias y modos normales se realizó en la computadora IBM 370 del Centro de Tecnología y Ciencia de Sistemas de esta Universidad, según el método indicado para el Tritiano (Sec. 2.6 - 2.7.). Los resultados se presentan en la Tabla 3.11.

La descripción obtenida de los modos normales es muy parecida a la de Tritiano. Las vibraciones del grupo CH<sub>2</sub> son en general descriptos en términos de una sola coordenada, excepto la de "rocking" que se mezcla con el estiramiento CSC; mientras que las vibraciones de deformación del anillo involucran varias coordenadas.

Puede observarse en la tabla anterior que en general las frecuencias de las vibraciones "bending", "twisting" y "wagging" del grupo  $\text{CH}_2$  tienen poco acoplamiento, ya que los distintos modos para un mismo tipo de coordenada difieren en la frecuencia por una cantidad comparativamente pequeña. Los valores calculados correspondientes, en algunos casos no reproducen esa pequeña diferencia observada. Como se ha indicado en la sec. 2.6. el ajuste de las frecuencias es aproximado. Para reproducir exactamente las frecuencias observadas habría que eliminar las coordenadas redundantes y aplicar el método iterativo de cálculo de modos normales (27, 40).

Si se compara las frecuencias de vibración de  $\text{CH}_2$  para las sustancias estudiadas (TABLA 3.5.) se encuentra que existe una estrecha correlación. En cambio las frecuencias de deformación de anillo no resultan muy características. Este comportamiento es razonable si se tiene en cuenta que en la zona de bajas energías se encuentra involucrada la coordenada de torsión. Se ha señalado (sec. 3.4.1.) que en los elementos de la matriz de energía cinética correspondiente a la deformación del anillo se encuentran las mayores diferencias para ambos compuestos pues los ángulos de torsión de equilibrio son diferentes.

Tabla 3.9: Constantes de fuerza iniciales y finales en coordenadas internas

Constante de Fuerza	Tipo	Valor	
		inicial	final
f	Estiramiento CH	4.75	4.75
f <sub>r</sub>	Estiramiento CS	3.0	2.67
f <sub>R</sub>	Deformación HCS	0.5	0.597
f <sub>∅</sub>	Deformación HCH	0.52	0.562
f <sub>∅</sub>	Torsión CSCS	0.25	0.25
f <sub>T</sub>	Deformación SCS	0.8	0.92
f <sub>∅</sub>	Deformación CSC	0.65	0.66
f <sub>∅'</sub>	Interacción Rr	0.30	0.30
f <sub>Rr</sub>	Interacción RR'	0.18	0.408
f <sub>RR'</sub>	Interacción R'R	0.6	0.6
f <sub>R'R</sub> 1 2	Interacción ∅ r	0.25	0.24
f <sub>∅r</sub>	Interacción ∅R	0.26	0.26
f <sub>∅R</sub>	Interacción ∅'R	0.10	0.10
f <sub>∅'R</sub>	Interacción ∅r	0.24	0.24
f <sub>∅r</sub>	Interacción ∅∅	0.03	0.006
f <sub>∅∅</sub>	Interacción ∅∅	0.03	0.025
f <sub>∅∅</sub>	Interacción ∅∅'	0.03	-0.033
f <sub>∅∅'</sub>	Interacción ∅∅''	0.03	0.017
f <sub>∅∅''</sub>	Interacción ∅∅'''	0.03	-0.023
f <sub>∅∅'''</sub>	Interacción ∅'∅'	0.0	-0.01
f <sub>∅'∅'</sub> 1 4			

Tabla 3.10: Matriz F en coordenadas de simetría - Tetratiocano

A'	V CH s 2	V CH s 2	V CH s 2	V CH a 2	V CH a 2	V CH a 2	V CH a 2	dCH 2	dCH 2	dCH 2	dCH 2	dSCS
V CH s 2	4.77	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.152	0.0	0.0	0.0	-0.124
V CH s 2		4.76	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.152	0.0	0.0	0.0
V CH s 2			4.75	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.152	0.0
V CH a 2				4.77	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
V CH a 2					4.76	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
V CH a 2						4.74	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
d CH 2							0.52	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.038
d CH 2								0.52	0.0	0.0	0.0	0.0
d CH 2									0.52	0.0	0.0	0.0
dSCS												0.87
dSCS												
dSCS												
FCH2												
FCH2												
FCH2												
dCSC												
dCSC												
Vs CSC												
Vs CSC												
Ts												





Tabla 3.10: continuación

A'	T <sub>s</sub>	tCH <sub>2</sub>	wCH <sub>2</sub>	v CSC <sub>a</sub>	T <sub>a</sub>	T <sub>a</sub>	T <sub>a</sub>	S <sub>r</sub>	S <sub>r</sub>	S <sub>r</sub>
v CH <sub>B</sub> <sup>2</sup>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.277	0.0	0.0
v CH <sub>s</sub> <sup>2</sup>	0.0	0.0	0.0	-0.424	0.0	0.0	0.0	0.0	0.277	0.0
v CH <sub>s</sub> <sup>2</sup>	0.0	0.0	0.0	0.30	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.277
v CH <sub>a</sub> <sup>2</sup>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
v CH <sub>a</sub> <sup>2</sup>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
v CH <sub>a</sub> <sup>2</sup>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
dCH <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	-0.112	0.0	0.0	0.0	0.018	0.0	0.0
dCH <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.018	0.0
dCH <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.079	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.018
dSCS	0.0	0.0	0.0	0.146	0.0	0.0	0.0	0.119	0.0	0.0
dSCS	0.0	0.0	0.0	-0.146	0.0	0.0	0.0	0.0	0.119	0.0
dSCS	0.0	0.0	0.0	-0.103	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.119
rCH <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
rCH <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
rCH <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
dcSC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
dcSC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
v CSC <sub>s</sub>	0.0	0.0	-0.177	0.30	0.0	0.0	0.0	0.31	0.0	0.219
V CSC <sub>s</sub>	0.0	0.0	0.177	-0.30	0.0	0.0	0.0	0.0	0.31	0.22
T <sub>s</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0



TABLA 3.10 : continuación

A"	V <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>	V <sub>p</sub> CH <sub>2</sub>	dCH <sub>2</sub>	dSCS	rCH <sub>2</sub>	dCSC	dCSC	V <sub>s</sub> CSC	T <sub>s</sub>	T <sub>s</sub>	t <sub>CH 2</sub>
V <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>	4.75	0.0	-0.152	-0.124	0.0	0.0	0.0	0.30	0.0	0.0	0.0
V <sub>p</sub> CH <sub>2</sub>	4.75	4.75	0.0	0.0	0.339	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
dCH <sub>2</sub>			0.52	-0.038	0.0	0.0	0.0	-0.079	0.0	0.0	0.0
dSCS			0.87	0.0	0.0	0.0	0.0	0.103	0.0	0.0	0.0
rCH <sub>2</sub>				0.65	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
dCSC					0.67	0.0	0.0	0.141	0.0	0.0	0.0
dCSC						0.67	0.0	0.141	0.0	0.0	0.0
V <sub>s</sub> CSC							2.72	0.30	0.0	0.0	0.0
V <sub>s</sub> CSC								2.72	0.0	0.0	0.0
T <sub>s</sub>									0.25	0.0	0.0
T <sub>s</sub>									0.25	0.0	0.0
tCH <sub>2</sub>											0.0
tCH <sub>2</sub>											0.0
tCH <sub>2</sub>											0.0
WCH <sub>2</sub>											0.0
WCH <sub>2</sub>											0.0
WCH <sub>2</sub>											0.0
V <sub>p</sub> CSC											0.0
V <sub>p</sub> CSC											0.0
T <sub>s</sub>									0.25	0.0	0.0
T <sub>s</sub>									0.25	0.0	0.0
S <sub>r</sub>										0.25	0.59



Tabla 3.11: Frecuencias y descripción de los modos normales

Sim.	Frecuencias (cm <sup>-1</sup> )		Descripción
	Exp.	Calc.	
A'	2965	2958	v CH (100) a <sub>2</sub>
	2955	2955	v CH (100) a <sub>2</sub>
	2930	2948	v CH (100) a <sub>2</sub>
	2920	2918	v CH (99) s <sub>2</sub>
	2915	2915	v CH (99) s <sub>2</sub>
	2895	2912	v CH (99) s <sub>2</sub>
	1402	1390	d CH (96) 2
	1388	1359	d CH (97) 2
	1358	1357	d CH (96) 2
	1212	1202	wCH (95) 2
	1165	1164	tCH (100) 2
	862	794	rCH (70)†v CSC(12) 2 s
	805	779	rCH (76)†v CSC(10) 2 s
	750	764	rCH (87) 2
	692† ?	698	v CSC(71)†rCH (14) s 2
	670	673	v CSC(72)†rCH (7) s 2
	630	631	v CSC(66)†dSCS(20) a
	604	603	v CSC(84)†dSCS(8) a
	360 ^	338	dCSC(42)† dSCS(38)
	349 ^	322	dSCS(36)† T (35)†v CSC(13) s a
	282 ^	296	dSCS(59)† dCSC(25)
	233 ^	228	dCSC(34)† T (25)†dSCS(14)†T (12) s a
	222 ^	199	dSCS(60)† dCSC(14)†T (12)†T (6) s a
210 ^	187	dSCS(32)† T (31)†T (17)†dCSC(13) a s	

Tabla 3.11: (continuación)

Sim.	Frecuencias (cm <sup>-1</sup> )		Descripción
	Exp.	Calc.	
A <sup>n</sup>	2960	2952	v CH (100) a <sup>2</sup>
	2870	2912	v CH (99) s <sup>2</sup>
	1372	1362	d CH (96) 2
	1232	1217	w CH (96) 2
	1221	1213	w CH (96) 2
	1200	1198	w CH (96) 2
	1148	1155	t CH (100) 2
	1132	1154	t CH (100) 2
	1115	1123	t CH (99) 2
	730	764	r CH (78)†v CSC(7) 2 <sup>s</sup>
	716	704	v CSC (94) s
		680	v CSC (78)†dSCS(11) s
		653	r CSC (78)†v CSC(9) a <sup>s</sup>
	640	634	v CSC (96) a <sup>s</sup>
	315	308	dSCS(60)† dCSC(19) a
	272 *	282	T (37)†dCSC(27)†T (23) s <sup>a</sup>
	171 *	140	T (85)†T (6) s <sup>a</sup>
	135 *	135	dCSC(83)†T (10) a

† Fundido Raman

\*Cristal. Las demás frecuencias son de la solución

#### 4. CONCLUSIONES

##### 4.1. Transferibilidad de las constantes de fuerza.

Los cálculos descritos en las secciones precedentes tienen como último propósito la determinación precisa del campo de fuerzas a partir de las frecuencias observadas. La comparación de las distintas constantes en una dada molécula y de las constantes de fuerza de moléculas diferentes con grupos similares es de importancia, ya que la misma permite inferir la naturaleza de las fuerzas que mantienen los átomos unidos, o sea de la estructura electrónica de las moléculas. Si la fuerza restauradora entre dos átomos es la misma en dos moléculas diferentes, se puede concluir que la estructura de la unión es al menos muy similar en ambos casos. Consecuentemente si se sabe que la estructura electrónica es la misma, se esperarían las mismas constantes de fuerza, pudiendo transferirlas de unas moléculas a otras. Sin embargo surgirán ligeras diferencias al incrementar la precisión de las observaciones y los cálculos, dado que siempre habrá alguna diferencia en el entorno de algún dado grupo en moléculas diferentes.

En el presente trabajo se presenta el campo de fuerzas de valencia modificado obtenido para Tritiano y Tetratio-cano (Tabla 3.9.) derivado de las vibraciones fundamentales asumidas para ambos compuestos (Tabla 3.5.) los valores resul



taron ser bastantes razonables, aunque no son exactos, como se señala en la sec. 3.4. Si bien no se reproducen exactamente todas las frecuencias observadas, la mayoría de las mismas pueden predecirse dentro del 1 ó 2 por ciento (Tabla 3.11.) por lo cual se espera que no haya grandes variaciones del campo de fuerzas en un posterior proceso de refinamiento. Para incrementar la confiabilidad en dicho campo sería interesante utilizar las constantes de fuerza definitivas, para predecir las fundamentales del compuesto deuterado y verificar la concordancia con los valores experimentales.

Con el propósito ya señalado de lograr la asignación de las frecuencias observadas en moléculas más complicadas o aún, obtener valores aproximados para esas frecuencias sin observación previa, se analiza la transferibilidad de las constantes de fuerza. Para ello se comparan las obtenidas en este estudio, con las constantes determinadas para los compuestos homólogos con oxígeno.

Debe señalarse que las constantes de fuerza de interés son las expresadas en términos de las coordenadas internas. Sin embargo dado que no se dispone de las mismas para los compuestos con oxígeno, pues las constantes se dan en coordenadas de simetría, se usan éstos valores para la comparación. Esta resulta útil, pero aproximadamente válida ya que las coordenadas internas elegidas son las mismas para ambos compuestos pero es necesario notar que los valores usados

para la comparación en algunos casos varían ligeramente según la especie de simetría considerada.

El campo de fuerzas de Tetraoxacano (2) determinado a partir del campo obtenido para Trioxano (31, 38, 41) permitió reproducir todas las frecuencias observadas. Los valores diagonales, ajustados en el proceso de refinamiento se presentan en la tabla 3.13. juntamente con los obtenidos para el Tetratiocano (Tabla 3.10.).

Para el movimiento correspondiente al estiramiento  $\text{CH}_2$ , en el cual los átomos de H se desplazan a lo largo de la unión en un plano que bisecta al ángulo  $\text{XCX}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) se observa constancia en la constante de fuerza para ambos compuestos por lo que la misma es independiente de la presencia del átomo X. En cambio para los movimientos del  $\text{CH}_2$  en las cuales el desplazamiento de los átomos es perpendicular a la unión: "bending", "twisting", "wagging" y "rocking", la interacción con oxígeno es mayor que con azufre, lo que se manifiesta es una mayor constante de fuerza.

Los valores correspondientes al estiramiento  $\text{CXC}$  y deformación  $\widehat{\text{XCX}}$  y  $\widehat{\text{CXC}}$  también varían con el heteroátomo, siendo mayores los correspondientes a  $\text{X} = \text{O}$ , como sería razonable esperar considerando la electronegatividad de los mismos.

El valor obtenido de la constante de torsión de Tetratiocano sería demasiado alto. Si se tiene en cuenta que es en la zona de bajas energías donde se haría necesario un cálculo

Tabla 3.13: Constantes de fuerza diagonales en coordenadas de Simetría

Coordenada	Constante de fuerza <sup>^</sup>	
	Tetraoxacano	Tatretiocano
$\nu_s \text{CH}_2$	4.78	4.77
$\nu_a \text{CH}_2$	4.79	4.77
$d \text{CH}_2$	0.56	0.52
$w \text{CH}_2$	0.78	0.57
$t \text{CH}_2$	0.73	0.60
$r \text{CH}_2$	0.86	0.67
$\nu_s \text{CSC}$	-	3.48
$\nu_s \text{COC}$	5.19	-
$\nu_a \text{CSC}$	-	2.40
$\nu_s \text{COC}$	4.40	-
$d \text{SCS}$	-	0.87
$d \text{OCO}$	1.02	-
$d \text{CSC}$	-	0.65
$d \text{COC}$	1.83	-
$T_s$	0.098	0.25
$T_a$	0.09	0.25

<sup>^</sup>: Las unidades correspondientes son:

estiramiento - estiramiento : md/ A<sup>2</sup>

estiramiento - deformación : md

deformación - deformación : md.A<sup>2</sup>

lo más refinado para mejorar el ajuste de las frecuencias observadas, dicho valor puede no ser correcto.

4.2. Correlación entre los espectros y rangos de frecuencias de los distintos tipos de vibración.

4.2.1. Vibraciones de estiramiento CH

Se analizan estas frecuencias en el grupo  $\text{CH}_2$  de los compuestos  $(\text{CH}_2\text{X})_3$  y  $(\text{CH}_2\text{X})_4$  con  $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ . Se encuentra que en Tetraoxacano existe un acoplamiento algo mayor entre los grupos  $\text{CH}_2$  si se compara con los compuesto con azufre, ya que las frecuencias aparecen dispersas en un rango más amplio. Así para Tetraoxacano (2) dicho rango es  $2805\text{--}2996\text{ cm}^{-1}$  mientras que para los compuestos con azufre (Tabla 3.5.) es  $2870\text{--}2965\text{ cm}^{-1}$ . Para Trioxano (31,41) no se dispone de información experimental en dicha zona. Se ha señalado (31,32) que la misma es de cierta complejidad en algunos compuestos con oxígeno, lo cual es aún materia de discusión. (29,30).

Sin embargo a pesar de la ligera diferencia señalada, dado que es en el rango común de frecuencias para las sustancias analizadas, donde aparece el mayor número de bandas del Tetraoxacano, puede decirse que no es determinante para esta vibración la presencia del heteroátomo, resultado concor

dante con el encontrado en el análisis de las constantes de fuerzas (sec. 4.1.). Este hecho también puede interpretarse en base al tamaño del núcleo del átomo de hidrógeno, mucho más pequeño que los restantes núcleos en la molécula. En primera aproximación puede considerarse que el núcleo de H oscila contra una masa infinitamente grande. De esta manera la frecuencia de vibración depende prácticamente sólo de la fuerza por la que el átomo de hidrógeno está unido al resto de la molécula y será aproximadamente la misma para diferentes moléculas con la misma constante de fuerza CH.

#### 4.2.2. Vibraciones de deformación CH

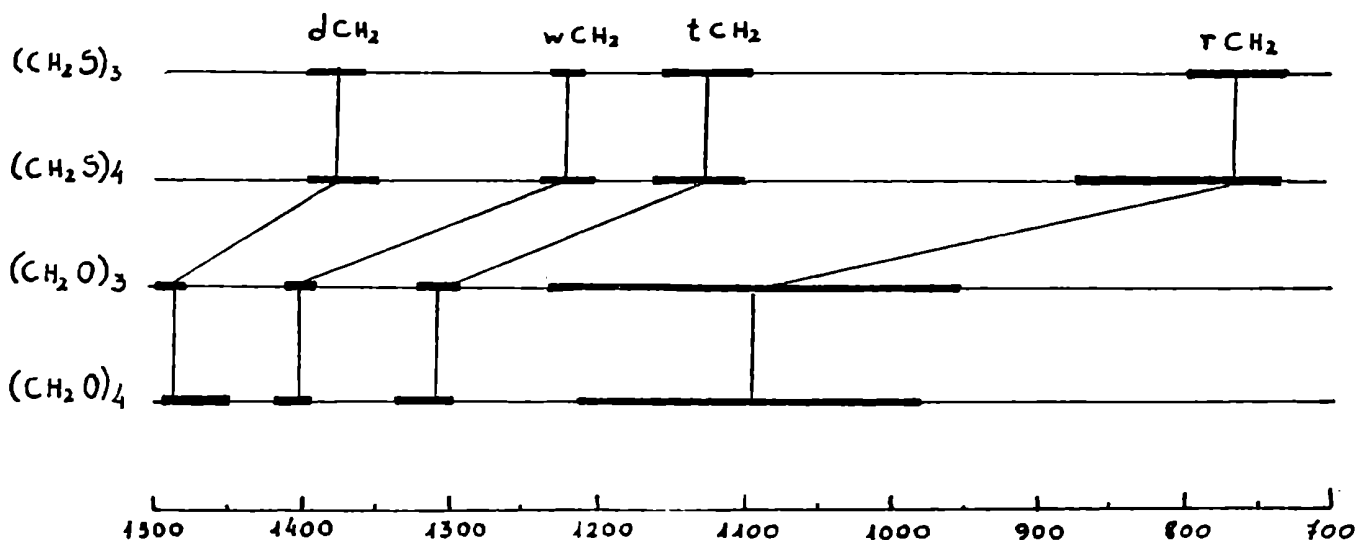
Las vibraciones del grupo  $\text{CH}_2$ : "bending", "wagging" y "twisting", tienen frecuencias muy características y muy poco acoplamiento. Existe una estrecha correlación entre los compuestos  $(\text{CH}_2\text{X})_3$  y  $(\text{CH}_2\text{X})_4$  con el mismo átomo X. Además para los compuestos con  $\text{X}=\text{S}$  las frecuencias están desplazadas hacia menores energías, siendo esto más notable en los modos "twisting" y "wagging". Esto puede interpretarse en base a las diferentes masas del heteroátomo. P. Klaboe (7) ha señalado que en la serie  $(\text{CH}_2\text{S})_3$ ,  $(\text{CH}_2\text{Se})_3$ ,  $(\text{CH}_2\text{Te})_3$ , estas frecuencias disminuyen a medida que el heteroátomo se hace más pesado.

Los rangos de frecuencias para los diferentes compuestos se resumen en la figura 13.

Puede señalarse también que los modos "twisting" y "wagging" parecen bastante característicos para este tipo de compuestos, ya que en cadenas con grupos  $\text{CH}_2$  vecinos, estas vibraciones están muy acopladas y las frecuencias aparecen en un rango mucho más amplio (22).

El modo "rocking", se encuentra en todos los casos mezclado considerablemente con el estiramiento del anillo. Esto hace que las frecuencias estén dispersas sobre un rango más amplio y varíen bastante de un compuesto a otro.

Figura 13



#### 4.2.3. Vibraciones de estiramiento del anillo

Estas vibraciones aparecen para los compuestos con  $X=0$  en el rango  $900-1200\text{ cm}^{-1}$ , mientras que el correspondiente a  $X = S$  es  $600-700\text{ cm}^{-1}$ .

En general estos modos no son descriptos en términos de una coordenada, sino como se ha señalado hay una contribución importante del "rocking" del  $\text{CH}_2$ . Además la naturaleza de algunos modos cambia mucho al pasar de  $(\text{CH}_2\text{X})_3$  a  $(\text{CH}_2\text{X})_4$ .

#### 4.2.4. Vibraciones de deformación del anillo.

Estas frecuencias son muy poco características. Hay considerable mezcla de coordenadas y las frecuencias varían mucho al pasar de un compuesto a otro. Asimismo estas frecuencias son en general muy débiles en IR y en muchos casos no se las observa.

B I B L I O G R A F I A

- 1) J.F. Rey Boero y O. Brioux de Mandirola: An. Asoc. Quim. Argent., 62, 253 (1974).
- 2) J.F. Rey Boero, A. Batana y O. Brioux de Mandirola: An. Asoc. Quim. Argent., 71, 421 (1983).
- 3) M. Ohsaku and H. Murata: J. Sci. Hiroshima Univ., Ser.A-11.33, N° 2, 179 (1969)
- 4) J.A. W. Dalziel, T.G. Hewitt and S.D. Ross: Spectrochim. Acta, 22, 1267 (1966)
- 5) M.J. Hitch and S.D. Ross: Spectrochim. Acta, 25A, 1047 (1969)
- 6) P. Klaboe: Spectrochim. Acta, 25A, 1437 (1969)
- 7) O.H. Ellestad and P. Klaboe: Spectrochim. Acta, 28A, 149. (1972).
- 8) N. Torres y O. Brioux de Mandirola: An. Asoc. Quim. Argent., 71, 434 (1983)
- 9) H. Tadokoro, M. Kobayashi, Y. Kawaguchi, A. Kobayashi, Sh. Murahashi: J. Chem. Phys. , 17, 1315 (1949)
- 10) J.E. Fleming and H. Luntton: Can. I. Chem., 45(4), 352 (1967)
- 11) G. Valle, Carazzolo y M. Mammi: RCI. SCI. Rend., Ser A 8 (6), 1469 (1965).
- 12) G. Valle, V. Buseti, M. Mammi: Acta Crystallogr., B25, 1432 (1969).



- 13) M. Schmidt, K. Blaettner, P. Kochendorfer and H. Ruf:  
Z. Naturforsch, 21b, 622 (1966).
- 14) C.A. 58, 10.221 g (1963).
- 15) Lautensch Paeger, F.; Woodhams, R.T.: High Plym., 26,  
341 (1972).
- 16) Franks, G.W.; Degen. P.J.; Anet, F.A.L.: J. Am. Chem.  
Soc., 94, 13 (1972).
- 17) Frank, G. W.; Degen P.J.: Acta Crystallog., Sect. B,  
29 (Pt.9), 1815 (1973).
- 18) R.T. Wragg: Tetrahedron Letters, Nº 56, 4959 (1969).
- 19) E.B. Wilson, J.C. Decius, P.C. Cross: Molecular Vibra-  
tions, Mc Graw Hill, 1955.
- 20) R.S. Halford: J. Chem. Phys., 14, 8 (1946)
- 21) H. Tadokoro: Structure of Crystalline Polymers, J. Wiley  
Interscience, 1979.
- 22) R. Zbinden: Infrared Spectroscopy of High Polymers,  
Academic, 1964.
- 23) D. F. Horning: J. Chem. Phys., 16, 1063 (1948).
- 24) F.A. Cotton: Chemical Applications of Group Theory,  
Wiley-Interscience 1971.
- 25) H. Margenau and G.M. Murphy: The Mathematics of Physics  
and Chemistry, Van Nostrand, 1943.
- 26) S. Bagavantam and T. Venkatarayudu: Theory of Groups  
and its Applications to Physical Problems, Waltair,  
1951.

- 27) P. Gans: Vibrating Molecules, Chapman and Hall LTD, 1971.
- 28) A. Weissberger: Chemical Applications of Spectroscopy, Interscience, 1956.
- 29) E.L. Saier, L.R. Cousins, M.R. Basila: J.Phys. Chem., 66, 232 (1962).
- 30) J. Deroault: Spectrochim. Acta, A28, 329. (1972).
- 31) M. Kobayashi, R. Iwamoto, H. Tadokoro: J. Chem. Phys., 44, 9.22 (1966)
- 32) A. Marcou, G. Capderroque, R. Freymann: C.R. Acad. Sci. Paris, B. 275, 785 (1972).
- 33) H.M. Pickett, H. Strauss: J. Chem. Phys., 53, 376.(1970)
- 34) H.E. Bellis, E.J. Slowinsky: Spectrochim. Acta, 15, 1103 (1959).
- 35) J.C. Decius: J. Chem. Phys., 16, 1025 (1948)
- 36) J.C. Decius: J. Chem. Phys., 17, 1315 (1949)
- 37) E. Campaigne, N.F. Chamberlain, and Ben E. Edwards: J. Org. Chem, 27, 135 (1962).
- 38) J.F. Rey Boero, A. Batana y O.B. de Mandirola: comunicac ión XV Cong. Lat. Quim, San Juan de Puerto Rico. 1982.
- 39) A. Batana y O.B. de Mandirola: comunicaci3n XIV Cong. Lat. Quim.,216 i, 1981.
- 40) C.D. Needham and J. Overend: Spectrochim. Acta. 22, 1383 (1966).
- 41) L. Dicelio, A.Batana, y O.B. de Mandirola: comunicaci3n XVI Cong.Lat.Amer.Quim.Rio de Janeiro, 1984.

