

# ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LOS ACIDOS AMINOBENZOICOS EN FORMA SOLIDA Y EN DISOLUCION

## II.—ACIDO *meta*-AMINOBENZOICO

JUANA BELLANATO

Instituto de Optica. Madrid-6

### ABSTRACT

The infrared spectra of *m*-aminobenzoic acid were investigated in the 4000-220  $\text{cm}^{-1}$  region.

Infrared results for *m*-aminobenzoic acid in the crystalline state suggest the existence of a "zwitterion" structure and a nonpolar one.

Although it is known that *m*-aminobenzoic acid in water solution exists primarily as a dipolar ion, in other solvents including alcohols infrared spectra indicate the formation of uncharged molecules.

### INTRODUCCIÓN.

Como ya se indicaba en un trabajo anterior (1), las medidas de diversas constantes físicas han llevado a diversos autores a la conclusión de que en solución acuosa el equilibrio tautómero:

"zwitteriones"  $\rightleftharpoons$  aminoácido no cargado

se desplaza hacia la izquierda en el ácido *meta*-aminobenzoico. La constante de tautomería  $K_T$  en solución acuosa de KCl 0.1N indica la existencia de 2/3 de iones dipolares (2). Por otra parte, resultados infrarrojos (3) (4) revelan que también en estado sólido la molécula existe en la forma dipolar.

Como continuación del estudio por espectroscopía infrarroja del ácido antranílico —*orto*-aminobenzoico— objeto de la primera parte de este trabajo (1), nos ocupamos ahora del ácido *meta*-aminobenzoico, del que hemos obtenido dos modificaciones cristalinas completamente diferentes.

### PARTE EXPERIMENTAL.

Se ha estudiado la región infrarroja comprendida entre 4000 y 650  $\text{cm}^{-1}$  mediante un espectrofotómetro Beckman IR-7 con óptica de prisma-red. Para registrar la región 650-220  $\text{cm}^{-1}$  se ha utilizado un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 521.

El ácido *meta*-aminobenzoico, de la firma Schuchardt, calidad analítica, da el mismo espectro que cuando se recristaliza en metanol, etanol, éter o agua. En la mezcla agua-alcohol parece que cristaliza una segunda forma que difiere algo de la anterior, pero que no hemos podido aislar. Además, se ha obtenido otra modificación cristalina, por fusión de la sustancia y enfriamiento rápido posterior —para obtener la forma más "pura" se ha utilizado hielo— que da lugar a un espectro diferente por completo de los anteriores, con características propias, que veremos en su lugar.

El ácido *meta*-aminobenzoico es poco soluble en los disolventes inertes empleados en espectroscopía infrarroja. Los mejores disolventes son los aceptores de protones, como dioxano, dimetil sulfóxido y piridina, que sólo pueden ser empleados en células de espesor pequeño y en zonas limitadas de la región infrarroja que se estudia en este trabajo.

#### RESULTADOS.

La figura 1 representa los espectros obtenidos —en la región de 4000 a 220  $\text{cm}^{-1}$ — para la fase sólida en comprimidos de KBr y para la mues-

tra preparada por fusión y enfriamiento rápido.

En la figura 2, se representan las zonas estudiadas en el caso de las disoluciones en piridina y dimetil sulfóxido, y en la figura 3 los resultados obtenidos en dioxano, donde la sustancia es menos soluble.

En las tablas I y II se dan las frecuencias infrarrojas y una interpretación de las mismas para las bandas de absorción más importantes registradas en las diversas condiciones de trabajo. Las intensidades relativas de las bandas infrarrojas de la sustancia sólida vienen indicadas por mF, F, M, D, mD, L, var. y a., significando, respectivamente, muy

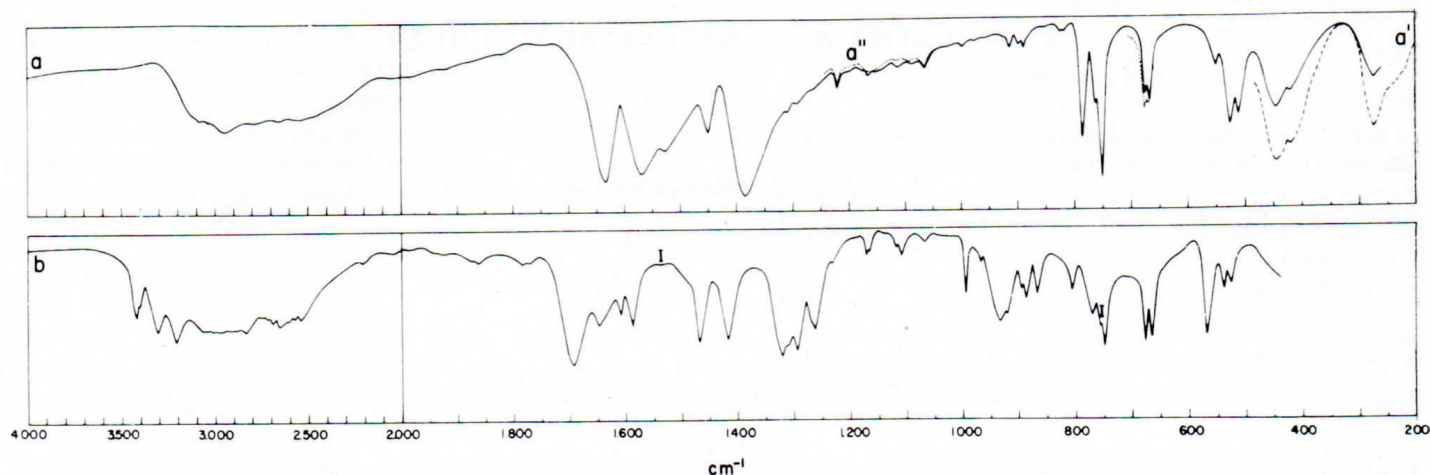


Fig. 1.—Espectros de absorción infrarroja del ácido *meta*-aminobenzoico. *a* y *a'*: forma iónica en comprimidos de KBr/KI; *a''*: suspensión en nujol; *b*: forma no iónica (obtenida por fusión y enfriamiento rápido); *I*: resto de forma iónica.

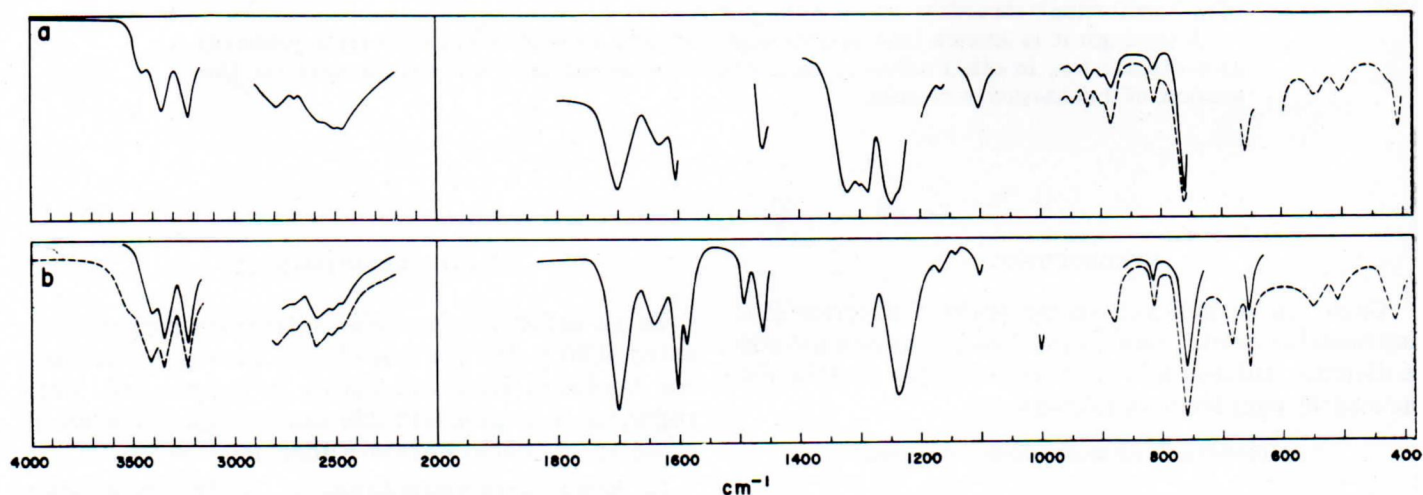


Fig. 2.—Espectros de absorción infrarroja del ácido *meta*-aminobenzoico en disolución (espesor de la célula = 0,03 mm — y 0,1 mm .....); *a*: en piridina; *b*: en dimetilsulfóxido.

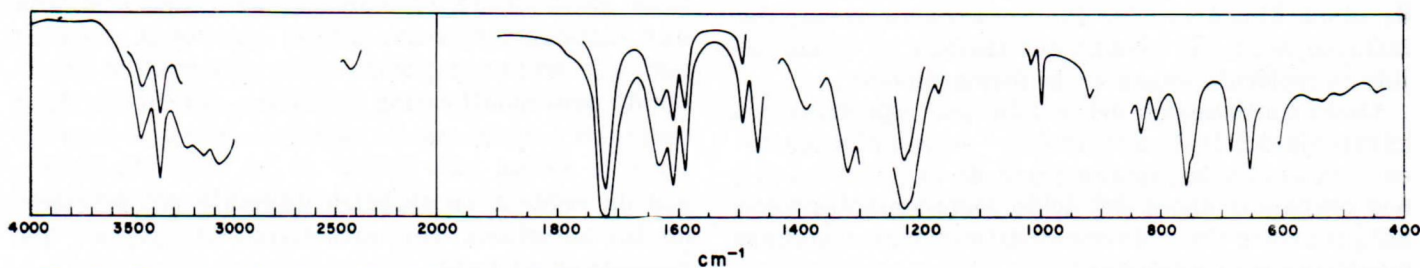


Fig. 3.—Espectro de absorción infrarroja del ácido *meta*-aminobenzoico en disolución en dioxano ( $l = 0,1$  mm)

TABLA I

*Frecuencias de vibración del ácido meta-aminobenzoico (forma iónica).*

| Fundido y solidificado |      | en KBr           |      | en nujol         |      | INTERPRETACION                                                                                |
|------------------------|------|------------------|------|------------------|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| cm <sup>-1</sup>       | Int. | cm <sup>-1</sup> | Int. | cm <sup>-1</sup> | Int. |                                                                                               |
| 3130                   | D    |                  |      |                  |      | $\left\{ \begin{array}{l} \nu\text{C-H a' (20b)} \\ \nu\text{C-H a' (2)} \end{array} \right.$ |
| 3100                   | D    |                  |      |                  |      |                                                                                               |
| 3080                   | D    | 3080             | M    | 3075             | D    |                                                                                               |
| ~ 3040                 | L    | 3040             | M    |                  |      |                                                                                               |
| 2928                   | D    | ~ 2950           | M    |                  |      | $\nu\text{NH}_3^+$ y                                                                          |
| 2858                   | D    |                  |      |                  |      | $\nu\text{N-H} \dots \text{O}^-$                                                              |
| 2760                   | D    |                  |      |                  |      |                                                                                               |
| 2625                   | D    | 2660             | M    | 2664             | D    |                                                                                               |
| 2590                   | D    |                  |      |                  |      |                                                                                               |
| 2520                   | L    | 2525             | M    |                  |      |                                                                                               |
| 2030                   | D    | 2060             | mD   | 2050             | mD   |                                                                                               |
| 1992                   | D    | 1990             | D    |                  |      |                                                                                               |
| 1984                   | D    |                  |      | 1984             | mD   |                                                                                               |
| 1950                   | mD   |                  |      |                  |      |                                                                                               |
| 1920                   | mD   | 1920             | D    |                  |      | (*)                                                                                           |
| 1877                   | ?    |                  |      |                  |      |                                                                                               |
| 1863                   | mD   |                  |      |                  |      |                                                                                               |
| 1840                   | mD   | 1815             | mD   | 1807             | mD   |                                                                                               |
| 1802                   | mD   |                  |      | ~ 1778           | mD   |                                                                                               |
|                        |      | 1757             | mD   | 1760             | mD   |                                                                                               |
| 1635                   | M    | 1635             | mF'  | 1634             | F'   | $\delta_a^+ \text{NH}_3$                                                                      |
|                        |      |                  |      | 1590             | L    | $\nu\text{C-C a' (8b)}$                                                                       |
| 1572                   | M    | 1567             | F'   | 1564             | F'   | $\nu\text{CO}_2^-$ asim.                                                                      |
| 1529                   | M    | 1530             | L    | 1527             | M    | $\delta_s^+ \text{NH}_3$                                                                      |
| ~ 1502                 | L    | ~ 1505           | L    |                  |      |                                                                                               |
| 1485                   | L    | 1490             | L    | 1485             | L    | $\nu\text{C-C a' (19a)}$                                                                      |
| 1452                   | M    | 1452             | M    |                  |      | $\nu\text{CO}_2$ sim.                                                                         |
| 1397                   | M    | 1386             | mF'  |                  |      |                                                                                               |
| 1372                   | M(L) |                  |      |                  |      | $\nu\text{C-C a' (14)}$                                                                       |
| 1307                   | D    | 1311             | D    | 1310             | mD   | $\nu\text{C-NH}_3^+ \text{ a' (13)}$                                                          |
| ~ 1295                 | L    | 1293             | D    | 1295             | mD   | $\delta\text{C-H a' (3)}$                                                                     |
|                        |      |                  |      | 1265             | L    | $\nu'\text{C-NH}_3^+ \text{ a' (13)}$                                                         |
| 1222                   | D    | 1222             | D    | 1220             | mD   | $\rho^+ \text{NH}_3$                                                                          |
| ~ 1200                 | L    | 1200             | L    |                  |      | $\delta\text{C-H a' (9b)}$                                                                    |
| 1166                   | mD   | 1166             | D    | 1165             | D    |                                                                                               |
|                        |      | 1153             | D    |                  |      | $\rho'^+ \text{NH}_3$                                                                         |
| 1140                   | mD   | 1138             | D    | ~ 1142           | L    |                                                                                               |
| 1116                   | mD   | 1115             | D    | 1116             | mD   |                                                                                               |
| 1106                   | L    |                  |      |                  |      | (**)                                                                                          |
| 1098                   | mD   | 1094             | D    | 1094             | mD   | $\delta\text{C-H a' (15)}$                                                                    |
| 1073                   | mD   | 1069             | D    | 1069             | mD   | $\delta\text{C-H a' (18a)}$                                                                   |
|                        |      |                  |      | ~ 1027           | a    | (**)                                                                                          |
| 1004                   | mD   | 1004             | mD   | 1004             | mD   | C-X "de respiración" a' (1)                                                                   |

TABLA I

(Continuación.)

| Fundido y solidificado |      | en KBr           |      | en nujol         |      | INTERPRETACION                        |
|------------------------|------|------------------|------|------------------|------|---------------------------------------|
| cm <sup>-1</sup>       | Int. | cm <sup>-1</sup> | Int. | cm <sup>-1</sup> | Int. |                                       |
|                        |      |                  |      | 977              | a    | (**)                                  |
|                        |      | 930              | mD   | 930              | mD   | (**)                                  |
| 922                    | mD   |                  |      |                  |      | $\gamma$ C-H a'' (5)                  |
| 917                    | mD   | 917              | mD   | 918              | mD   |                                       |
| 897                    | mD   | 903              | mD   | 903              | mD   | $\gamma$ C-H a'' (17b)                |
| 889                    | mD   | 893              | mD   | 894              | mD   |                                       |
|                        |      | 888              | L    | 888              | L    |                                       |
| ~ 846                  | a    |                  |      |                  |      | 2 × 423                               |
|                        |      | 830              | mD   | 830              | L    | 2 × 410                               |
|                        |      | 827              | mD   | 825              | mD   | $\gamma$ C-H a'' (10a)                |
| 820                    | mD   | 822              | mD   | 820              | mD   |                                       |
| 788                    | M    | 790              | F    | 790              | D    | $\nu$ C-CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  |
| 766                    | L    | 763              | L    | 766              | D    | $\gamma$ C-H a'' (11)                 |
| 759                    | M    | 757              | mF   | 756              | F    |                                       |
|                        |      | 676              | M    | 677              | D    | $\gamma$ C-C-C a'' (4)                |
| 674                    | M    | 672              | L    | 673              | L    | $\delta$ CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> |
|                        |      | 669              | M    | 670              | D(L) | $\delta$ C-C-C a' (12)                |
| 550                    | D    | 549              | mD   | 549              | mD   | $\gamma$ C-X a'' (17a)                |
| 524                    | M    | 526              | M    | 526              | D    | $\delta$ C-C-C a' (6a)                |
| 505                    | M    | 509              | M    | 509              | D    |                                       |
|                        |      | 445              | D    | 445              | D    | <sup>+</sup> NH <sub>3</sub> torsión  |
| ~ 423                  | M    | 421              | L    | 432              | D    | $\rho$ CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>   |
|                        |      | ~ 410            | L    | 410              | D    | $\delta$ C-X a' (9a)                  |
|                        |      | ~ 380            | L    |                  |      | $\gamma$ C-C a'' (16a)                |
|                        |      | 275              | mD   |                  |      | $\delta$ C-X a' (15)                  |
|                        |      | abs.             | L    |                  |      | $\gamma$ C-X a'' (10b)                |

(\*) Zona ancha de absorción (con varios submáximos), debida principalmente a vibraciones  $\nu$ NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, modificadas por asociación intermolecular con los grupos COO<sup>-</sup>. Algunos de los "submáximos de absorción" en esta región son debidos a bandas de combinación originadas por vibraciones  $\gamma$ C-H (véase tabla II).

(\*\*) Probablemente, frecuencias de combinación (de vibraciones a bajas frecuencias).

[illegible]

TABLA II  
(Continuación.)

| SOLIDO (*)       |      | DISOLUCION (**)  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          | INTERPRETACION |
|------------------|------|------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|----|---------------------------------|------------------------------------------|----------------|
| cm <sup>-1</sup> | Int. | CCl <sub>4</sub> | HC <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> | HCCl <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> OH | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | C <sub>1</sub> H <sub>9</sub> OH | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | <div><div>CH<sub>2</sub>—H<sub>2</sub></div><div>CH<sub>2</sub>—H<sub>2</sub></div><div>O</div></div> | <div><div>H<sub>3</sub>C</div><div>H<sub>3</sub>C</div><div>O</div></div> | SO | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N |                                          |                |
| 2520             | L    |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | νO-H dim. (**).                          |                |
| 2400             | a    |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
| 2300             | a    |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 | 2618                                                                                                  | 2777                                                                      |    | 2785                            | νO-H (O-H ... O, O-H ... N).             |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       | 2698                                                                      |    | 2690                            |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       | 2593                                                                      |    | 2588                            |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    | 2558                            | 751 + 1467.                              |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    | 2505                            |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    | 2460                            |                                          |                |
| 2217             | mD   |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 931 + 1263; 922 + 1263.                  |                |
| 2188             | mD   |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
| 2113             | mD   |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
| 2075             | mD   |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 806 + 1321.                              |                |
| 2030             | mD   |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
| 1991             | mD   |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
| 1946             | mD   |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 751 + 1321.                              |                |
| 1929             | mD   |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
| 1877             | mD   |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       | 1963                                                                      |    | ~ 1955                          | 772 + 1263; 868 + 1172.                  |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       | 1892                                                                      |    | ~ 1893                          |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 922 + 1069; 667 + 1321.                  |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 525 + 1416.                              |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 931 + 996; 751 + 1172.                   |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 889 + 996.                               |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
| 1863             | mD   |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 868 + 996; 568 + 1294;<br>2 × 931.       |                |
| ~ 1857           | L    |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
| 1784             | mD   |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
| 1772             | mD   |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 537 + 1321.                              |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 525 + 1263; 2 × 892.                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 2 × 889.                                 |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      | 1736             | 1732 L                          | 1721 L            | 1723 L             | 1722 L                           |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | νC≡O mon.                                |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | νC≡mon. (interacción con el disolvente). |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
| 1693             | F    |                  |                                 | 1715              | 1700               | 1699                             | 1698                             | 1719                                                            | 1721                                                                                                  | 1703                                                                      |    | 1700                            | νC≡O dim.                                |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
| 1647             | M    |                  | 1694                            | 1696              |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | δNH <sub>2</sub> (fuerte interacción).   |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1642                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1632                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1631                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1638                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1634                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1643                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1635                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1643                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1635                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1643                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1635                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1643                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1635                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1643                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1635                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1643                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1635                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1643                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1635                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1643                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1635                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1643                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1635                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1643                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1635                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1643                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1635                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1643                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1635                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1643                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1635                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1643                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1635                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1643                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1635                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1643                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1635                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 | 1643                                     |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                       |                                                                           |    |                                 |                                          |                |

| SOLIDO (*)       |      | DISOLUCION (**)  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                    |                                 | INTERPRETACION                                             |
|------------------|------|------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------------------|
| cm <sup>-1</sup> | Int. | CCl <sub>4</sub> | HC <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> | HCCl <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> OH | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 - \text{H}_2\text{C} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{O} \quad \text{O} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH}_2 - \text{H}_2\text{C}  \end{array}  $ | $  \begin{array}{c}  \text{H}_3\text{C} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{O} \quad \text{O} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{H}_3\text{C}  \end{array}  $ | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N |                                                            |
|                  |      | 1621             |                                 | 1622              |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                    |                                 | δNH <sub>2</sub> .                                         |
| 1609             | M.   |                  |                                 |                   | 1610               | 1609                             | 1609                             | 1609                                                            | 1608                                                                                                                                                                                           | 1605                                                                                                                                                               | 1604                            | νC-C a' (8a) +<br>δNH <sub>2</sub> "libre" (en dil. dil.). |
| 1588             | M    |                  |                                 | 1591              | 1594               | 1594                             | 1594                             | 1593                                                            | 1588                                                                                                                                                                                           | 1588                                                                                                                                                               |                                 | νC-C a' (8b).                                              |
| 1537             | mD   |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                    |                                 | Resto de forma iónica.                                     |
| 1493             | var. | 1493             | 1494                            |                   |                    |                                  |                                  | 1493                                                            | 1493                                                                                                                                                                                           | 1493                                                                                                                                                               | 1492                            | νC-C a' (19a).                                             |
| 1467             | F    | 1466             | 1466                            |                   |                    |                                  |                                  | 1468                                                            | 1465                                                                                                                                                                                           | 1465                                                                                                                                                               | 1459                            | νC-C a' (19b).                                             |
| 1442             | L    |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                    |                                 |                                                            |
| 1416             | F    | 1413             | 1419                            |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                    |                                 | νC-O dim. [1].                                             |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  | 1388                                                            |                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                    |                                 | νC-O mon. (o δOH) (interacción con el disolvente).         |
| 1321             | F    |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                    |                                 | νCO <sub>2</sub> sim.                                      |
| 1310             | L    | 1315             | 1322                            |                   |                    |                                  |                                  | 1319                                                            | 1315                                                                                                                                                                                           | 1315                                                                                                                                                               | 1321                            | νC-NH <sub>2</sub> a' (13).                                |
| 1294             | F    |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                    | 1298                            | δO-H dim. [1].                                             |
| 1268             | L    | 1285             | 1289                            |                   |                    |                                  |                                  | ~ 1290                                                          | 1287                                                                                                                                                                                           | 1287                                                                                                                                                               | 1287                            | ν'C-NH <sub>2</sub> a' (13).                               |
| 1263             | M    |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                    |                                 | δO-H mon. (o νC-O) (interacción con el disolvente).        |
| 1233             | mD   |                  |                                 |                   | 1240               |                                  |                                  | 1225                                                            | 1236                                                                                                                                                                                           | 1236                                                                                                                                                               | 1248<br>1238 L                  |                                                            |
|                  |      |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                    |                                 | δC-H a' (9b).                                              |
| 1172             | mD   |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                    |                                 |                                                            |
| 1167             | mD   |                  |                                 |                   | 1163               |                                  |                                  | 1168                                                            | 1166                                                                                                                                                                                           | 1166                                                                                                                                                               | 1162                            |                                                            |
| 1142             | mD   |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                                                                                                                | 1143                                                                                                                                                               | 1115 L                          | ρNH <sub>2</sub> .                                         |
| 1120             | mD   |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                    |                                 |                                                            |
| 1110             | mD   |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                    |                                 |                                                            |
| ~ 1102           | L    |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 | 1101                                                                                                                                                                                           | 1101                                                                                                                                                               | 1102                            | δC-H a' (15).                                              |
| 1069             | mD   |                  |                                 |                   |                    |                                  |                                  | ~ 1070                                                          |                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                    |                                 | δC-H a' (18a).                                             |

TABLA II  
(Continuación.)

| SOLIDO (*)       |      | DISOLUCION (**)  |                                 |                   |                    |                                  |                                  |                                                                 |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |  | INTERPRETACION |
|------------------|------|------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|----------------|
| cm <sup>-1</sup> | Int. | CCl <sub>4</sub> | HC <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> | HCCl <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> OH | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | O | <div><div><div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div><div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C</div></div></div></div> <div><div><div>CH<sub>2</sub></div><div>H<sub>2</sub>C&lt;/</div></div></div> |  |                |

[1] Modos de vibración intensamente acoplados.  
 (\*) Fundido y cristalizado por enfriamiento rápido.  
 (\*\*) Se han utilizado células de 1 cm. (con CCl<sub>4</sub>), 1.0, 0.1 y 0.03 mm. de espesor.  
 (\*\*\*). Parte de la absorción en esta región es debida a interacciones de tipo N-H ... O=C.  
 (\*\*\*\*) Probablemente, frecuencias de combinación (de vibraciones a bajas frecuencias).

NOTA.—En disolución en piridina se observan además tres bandas a 1036, 1007 y 623 cm<sup>-1</sup> y aumento de intensidad de las bandas 1217 cm<sup>-1</sup> —que se desplaza a 1212 cm<sup>-1</sup>— y 1068 cm<sup>-1</sup> de la piridina. Hemos observado también este efecto con los ácidos *orto* y *para*-aminobenzoico y benzoico y pensamos debe atribuirse al complejo RCOOH — piridina, correspondiendo estas bandas a vibraciones modificadas del aceptor de protones (todas ellas de clase A<sub>1</sub>).

fuerte, fuerte, media, débil, muy débil, lateral, variable y ancha. Para la interpretación de los resultados, se ha tenido en cuenta los hallados para el derivado *orto* en la primera parte de este estudio (1), la bibliografía tomada ya en consideración en el mismo y los resultados en el isómero *para* (trabajo en prensa). Las bandas más definidas van en cursiva.

#### DISCUSIÓN.

Si se asigna a la molécula de ácido *meta*-aminobenzoico una simetría  $C_s$ , las 30 vibraciones normales (21 de clase  $A'$ , polarizadas en el efecto Raman y 9 de clase  $A''$ , despolarizadas) se distribuyen en 12 vibraciones correspondientes al anillo bencénico ( $6\nu + 3\delta + 3\gamma$ ) 12 vibraciones C-H ( $4\nu + 4\delta + 4\gamma$ ) y 6 vibraciones que dependen de los sustituyentes ( $2\nu + 2\delta + 2\gamma$ ) y que en primera aproximación se puede esperar presenten frecuencias del mismo orden que en los derivados *orto* y *para*. A ellas hay que añadir las vibraciones de los grupos  $NH_2$  y  $COOH$ , o de los iones correspondientes, según el caso que se considere.

La asignación más probable de las bandas infrarrojas a estas vibraciones, para la mayoría de los casos, queda indicada en las tablas y sólo comentaremos algunos de los resultados que nos parecen más significativos.

Como queda patente en las figuras y tablas correspondientes, existen grandes diferencias en los espectros obtenidos para las dos diferentes formas cristalinas del ácido *meta*-aminobenzoico. Los resultados manifiestan que la forma cristalina que se obtiene normalmente a partir de los disolventes ordinarios está completamente ionizada: el espectro presenta las características de los aminoácidos típicos, es decir, ausencia de las vibraciones de los grupos  $NH_2$  y  $COOH$  y presencia de bandas relacionadas con los grupos ionizados  $+NH_3$  y  $COO^-$ . Los resultados infrarrojos para la otra modificación cristalina —obtenida por fusión y solidificación rápida— indican, como veremos a continuación, que en este caso hay que hablar de una forma no iónica. También en el caso de la disolución en piridina se obtuvieron cristales de una forma no iónica, pero éstos pasaron rápidamente a la forma polar. Los resultados para el ácido en disolución revelan que, en las concentraciones estudiadas, prácticamente sólo existen formas no iónicas; hacen excepción las disoluciones en agua ligera y pesada donde se manifiestan también las bandas correspondientes al grupo  $COO^-$ .

#### Vibraciones $NH_2$ y $+NH_3$

**Vibraciones de valencia N-H.**—El ácido *meta*-aminobenzoico, en su forma no ionizada, presenta tres bandas en la región de valencia N-H. En la banda de

frecuencia más elevada se observan, además, otras dos laterales, indicando las diversas interacciones existentes; la frecuencia principal,  $3421\text{ cm}^{-1}$ , intermedia entre las correspondientes al derivado *orto* en sus formas I y II, lleva a la conclusión de que se trata de una forma no iónica en que el grupo  $NH_2$  está sometido a interacciones relativamente fuertes (en el derivado *para* la frecuencia oscila entre  $3434$  y  $3479\text{ cm}^{-1}$ ).

En la interpretación de varios autores para otras aminas (véase, por ejemplo (5) y (6) sólo un hidrógeno del grupo  $NH_2$  toma parte en un enlace de hidrógeno intermolecular; la banda  $3421\text{ cm}^{-1}$  debe ser, entonces, atribuida al enlace N-H "libre" y la  $3310\text{ cm}^{-1}$  al N-H asociado. La tercera banda, con frecuencia  $3208\text{ cm}^{-1}$ , correspondería al armónico de la vibración de deformación  $NH_2$ , cuya intensidad ha aumentado por resonancia Fermi con la vibración N-H de valencia.

Una segunda interpretación sería considerar la banda a  $3208\text{ cm}^{-1}$ , originada por asociaciones intensas del grupo  $NH_2$  con el grupo  $COOH$  de otra molécula de la malla cristalina.

Hay que hacer observar que la frecuencia de la segunda banda,  $3310\text{ cm}^{-1}$ , también es intermedia entre las de las bandas correspondientes de las formas I y II del derivado *orto* e inferior a la del derivado *para*.

En la forma ionizada desaparecen todas estas bandas y, en su lugar, se presenta una absorción compleja, con varios máximos, que comprende prácticamente la región de  $3400$  a  $1770\text{ cm}^{-1}$ . Aparte de la contribución de las vibraciones de valencia C-H del núcleo y de algunos armónicos y frecuencias de combinación, la absorción está asociada con los grupos  $+NH_3$  que dan lugar a diferentes enlaces de hidrógeno  $N^+-H \dots O^-$  en la malla cristalina. En efecto, según hemos comentado en (1), la absorción en la región espectral de  $3100$ - $2000\text{ cm}^{-1}$  es característica del ion  $+NH_3$  —vibraciones fundamentales y de combinación— en las formas polares de aminoácidos e hidrohaleuros de aminas.

Los resultados para las disoluciones en tetracloruro de carbono, tricloroetileno y dioxano indican que el ácido *meta*-aminobenzoico —al menos en su mayor parte— no está ionizado. En el primer disolvente, las frecuencias de las bandas son normales,  $3493$  y  $3403\text{ cm}^{-1}$  (disolución muy diluida); por otra parte, la frecuencia de la vibración asimétrica es algo menor que en los derivados *orto* y *para*, y la de la vibración simétrica es también menor que en el *para* (en el caso del derivado *orto* el enlace quelato baja la frecuencia). El hecho de que ambas frecuencias sean mayores en el derivado *para*, en relación con el *meta*, está en contraposición con los resultados de Califano y Moccia en anilinas sustituidas (7). En tricloroetileno los resultados son comparables a los obtenidos en tetracloruro de carbono.

En disolución en dioxano, las frecuencias de las

bandas son 3449 y 3363  $\text{cm}^{-1}$ . Como las concentraciones estudiadas son mayores, los resultados no son estrictamente comparables. Según la interpretación de Farmer (5), la banda 3449  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al grupo N-H "libre" y la de frecuencia 3363  $\text{cm}^{-1}$  al N-H que toma parte en la asociación con el disolvente, aceptor de protones. Una tercera banda, a 3241  $\text{cm}^{-1}$ , —menos intensa que en dimetilsulfóxido y piridina— puede ser interpretada como el armónico de la vibración de deformación  $\text{NH}_2$ .

En disolución en dimetilsulfóxido se presentan las tres bandas esperadas a 3401, 3336 y 3223  $\text{cm}^{-1}$ . Como en el caso de la forma sólida no ionizada y en disolución en dioxano, también aquí la banda de menor frecuencia puede ascribirse al armónico de la vibración de deformación  $\text{NH}_2$ , cuya intensidad ha aumentado por resonancia Fermi. La frecuencia tan baja que presenta la vibración  $\text{NH}_2$  "asimétrica", —3401  $\text{cm}^{-1}$ — indica que posiblemente los dos hidrógenos del grupo amino toman parte en enlaces de hidrógeno con el disolvente, contrariamente a lo que ocurre en otros casos. La intensidad relativa de esta banda respecto a las otras bandas N-H es, asimismo, menor que en disolución en dioxano.

El estudio de la región de valencia N-H, en disolución en piridina, revela también la presencia de tres bandas a 3442, 3341 y 3214  $\text{cm}^{-1}$ , siendo los resultados similares a los que da la bibliografía para la anilina (5) y, en cierto grado, a los obtenidos en dioxano y en dimetilsulfóxido, a que nos hemos ya referido.

**Vibraciones de deformación  $\text{NH}_2$ .** — En principio hay que esperar que la banda correspondiente a esta vibración se desplace hacia mayores frecuencias en las disoluciones en disolventes aceptores de protones y hacia menores en los disolventes inertes.

De acuerdo a lo esperado, la frecuencia es menor en el caso de las disoluciones en tetracloroetileno, tricloroetileno y cloroformo, correspondiendo a una menor interacción con el disolvente.

En el resto de los disolventes estudiados la banda presenta una frecuencia entre 1631 y 1643  $\text{cm}^{-1}$ . En algunos casos (por ejemplo, dimetilsulfóxido) se ha comprobado que la intensidad, así como la frecuencia, aumentan con la dilución, lo que induce a pensar que en esta zona se presenta, además, la banda  $\delta^+\text{NH}_3$  correspondiente a formas iónicas, también presentes en las disoluciones.

**Vibraciones de balanceo ("rocking")  $\text{NH}_2$ .** — La sustancia sólida en forma no iónica presenta varias bandas en la región de 1100  $\text{cm}^{-1}$  que pueden ser atribuidas a la vibración de balanceo  $\text{NH}_2$ . En los disolventes que permiten estudiar esta región (dimetilsulfóxido y piridina) se observa una banda a 1102  $\text{cm}^{-1}$  que atribuimos a esta vibración. Las bandas en 1015  $\text{cm}^{-1}$  y en las proximidades de 1045  $\text{cm}^{-1}$ , observables en disolución en dioxano, parecen corresponder, por otra parte, a la vibración del grupo  $\text{NH}_2$  menos perturbado.

**Vibración de aleteo ("wagging")  $\text{NH}_2$ .** — Esta vibración, que se ha asignado a la banda 772  $\text{cm}^{-1}$  en la forma sólida no iónica, no queda suficientemente aclarada en disolución en los disolventes básicos. En dioxano podría atribuirse al hombro de frecuencia 748  $\text{cm}^{-1}$ , que parece corresponderse con una asimetría, en el lado de las bajas frecuencias, en la banda que se presenta a 760  $\text{cm}^{-1}$  en disolución en dimetilsulfóxido.

### Vibraciones COOH

También en este caso, se presentan marcadas diferencias en los espectros correspondientes a las diversas formas en que se ha estudiado el ácido *meta*-aminobenzoico. Las bandas infrarrojas atribuidas a vibraciones COOH en la forma "no ionizada" parecen originadas por vibraciones perturbadas por enlaces de hidrógeno N-H...O entre grupos COOH y  $\text{NH}_2$  de moléculas vecinas. Esta interpretación correspondería a la dada en el caso de la forma II —parcialmente ionizada— del ácido antranílico y, asimismo, a los resultados obtenidos en el ácido *para*-aminobenzoico. Por el contrario, en el espectro de la forma "ionizada" no aparece ninguna de estas bandas y, en su lugar, se presentan bandas debidas al grupo  $\text{COO}^-$  que son características de los aminoácidos típicos.

Los datos espectrales para el ácido *meta*-aminobenzoico disuelto en disolventes inertes y en cloroformo revelan la existencia de monómeros y dímeros normales en equilibrio, dependiendo de la concentración. En disolución en disolventes muy polares las asociaciones dimeras se rompen y las unidades monómeras se presentan asociadas con el disolvente a través de los grupos COOH y  $\text{NH}_2$ . En las disoluciones en agua ligera y pesada la sustancia está en gran parte ionizada.

**Región de valencia O-H.** — En la forma sólida "no ionizada" se observa la ancha zona de absorción característica de los ácidos en forma dímica entre 3100 y 2000  $\text{cm}^{-1}$ , con los submáximos correspondientes. Además, en la región de las frecuencias mayores, parece existir otra absorción superpuesta a la originada por la vibración O-H del dímero y que sería debida a vibraciones de tipo N-H...O (enlaces intermoleculares).

En las disoluciones en dimetilsulfóxido y piridina se observa, en la región 2800-2400  $\text{cm}^{-1}$  (a frecuencias mayores interfieren las bandas del disolvente), en lugar de la absorción general y los submáximos característicos de la forma dímica, otros submáximos a diferentes posiciones y con diferentes intensidades debidos al grupo O-H asociado con el disolvente.

Hay que hacer notar que tanto en esta región como en otras relacionadas con vibraciones del grupo COOH, los resultados son similares a los que hemos

obtenido con el ácido benzoico que, de acuerdo a Hadži y Pintar (8), forma un complejo con la piridina ( $\text{COOH}\cdots\text{N}$ ) y no muestra en el espectro ninguna banda característica del dímero.

En disolución diluida en  $\text{CCl}_4$  la frecuencia de la vibración de valencia O-H correspondiente al monómero es  $3544\text{ cm}^{-1}$ .

**Vibración de valencia  $\text{C}=\text{O}$ .**—En disolución en tricloroetileno, tetracloroetileno y cloroformo se observan dos bandas atribuibles a las formas monómeras y dímeras. En alcoholes, etilcelosolve y dioxano predominan las formas monómeras, observándose una gran influencia del disolvente, especialmente en el caso de los alcoholes, como se comentará después. En los disolventes, fuertemente básicos, dimetilsulfóxido y piridina, la sustancia se encuentra también en forma monómera; la mayor interacción con el disolvente se manifiesta en un mayor desplazamiento de la frecuencia  $\nu\text{C}=\text{O}$ , junto a un ensanchamiento de la banda.

**Otras vibraciones  $\text{COOH}$ .**—La asignación para las otras vibraciones relacionadas con el grupo  $\text{COOH}$  ( $\nu\text{C}-\text{O}$ ,  $\delta\text{O}-\text{H}$ ,  $\gamma\text{O}-\text{H}$ ,  $\delta\text{CO}_2$ , etc.) puede verse en las tablas.

Las bandas con frecuencias  $1572$  y  $1397\text{ cm}^{-1}$  son características del grupo  $\text{COO}^-$  en la forma iónica del ácido *meta*-aminobenzoico, teniendo la particularidad que la segunda suele ser débil en los aminoácidos, pero no lo es en nuestro caso. Las frecuencias de estas bandas varían algo según el método de preparación de la muestra y también dependen de la sustancia soporte, cuando se utiliza el método de los comprimidos.

Aunque tanto el dimetilsulfóxido como la piridina absorben en las regiones en que aparecen las bandas  $\text{COO}^-$ , la observación cuidadosa de los espectros, en las correspondientes disoluciones, parece indicar una absorción adicional producida por una pequeña participación de formas iónicas, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos para la banda  $^+\text{NH}_3$ .

### Vibraciones del núcleo aromático

Las bandas infrarrojas que asignamos a vibraciones del núcleo aromático, tanto en la forma ionizada como en la no iónica, difieren mucho en frecuencia e intensidad con los resultados en otros derivados metasustituídos recogidos de la bibliografía (véase, por ejemplo (9), en sustituyentes "donante-aceptor" de electrones) y con los obtenidos en los ácidos *orto*- y *para*-aminobenzoico. Posiblemente, estas diferencias son debidas a la influencia de los efectos inductivos de los sustituyentes.

### Disoluciones en alcoholes y etil-celosolve

Muchos componentes carbonílicos presentan dos bandas  $\text{C}=\text{O}$  en disolventes hidroxílicos. Según

BELLAMY (10), la aparición de estas dos bandas, una de las cuales se manifiesta corrientemente como un hombro débil de la absorción principal, puede indicar la existencia de dos tipos de interacción soluto-disolvente. En el ácido antranílico se presentan dos bandas, ambas claramente marcadas, y la relación de intensidades varía en la serie metanol, etanol, butanol, lo que hemos atribuido (1) a la coexistencia de moléculas con enlace quelato y otras en que los enlaces han desaparecido por ser más fuertes las interacciones soluto-disolvente. En los tres alcoholes mencionados, el ácido *meta*-aminobenzoico presenta una banda fundamental a  $1698\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ , con un hombro del lado de las frecuencias mayores (en el derivado *para* sólo existe una banda).

Esta diferencia de comportamiento de los ácidos aminobenzoicos en disoluciones alcohólicas se manifiesta también en un disolvente del tipo del etilcelosolve, en cuya molécula existen dos grupos capaces de formación de enlaces de hidrógeno, uno como aceptor y otro como donante de protones. Así, mientras que el ácido *orto*-aminobenzoico disuelto en etilcelosolve presenta una banda principal a  $1693\text{ cm}^{-1}$ , con un hombro a  $1678\text{ cm}^{-1}$ , en el ácido *meta*-aminobenzoico los máximos se encuentran a  $1719$  y  $1702\text{ cm}^{-1}$ , presentando ya un carácter marcado la banda de frecuencia menor. En el derivado *para* se revierte la intensidad de las bandas, y los

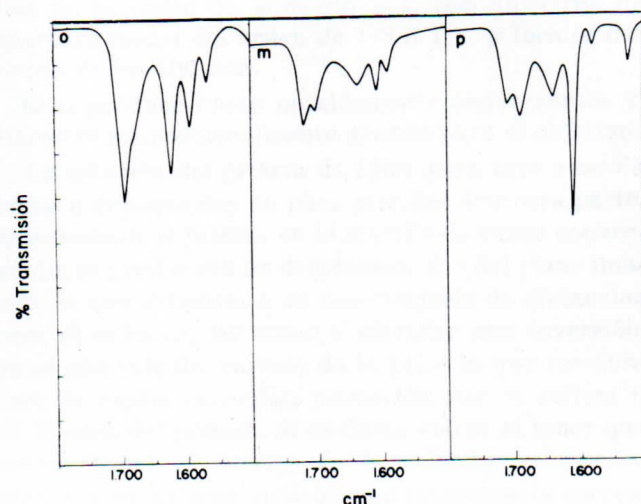


Fig. 4.—Espectros de absorción infrarroja (región  $1800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ ) de los ácidos *orto*-, *meta*- y *para*-aminobenzoico disueltos en etilcelosolve

máximos de absorción están a  $1707$  y  $1687\text{ cm}^{-1}$  (figura 4). Teniendo en cuenta los resultados con dioxano y alcohol etílico, es lógico suponer que la banda de frecuencia mayor corresponde a la vibración  $\text{C}=\text{O}$  de aquellas moléculas sometidas a interacciones en que toma parte el disolvente como aceptor de protones (del tipo a las producidas en disolución en dioxano). La banda de frecuencia menor puede atribuirse a los grupos  $\text{C}=\text{O}$  que forman enlaces de

hidrógeno con los grupos hidroxílicos del etilcelosolve.

En el ácido antranílico, debido a la existencia del enlace intramolecular ( $C=O \cdots H-N$ ), predominan las interacciones en que el disolvente actúa como aceptor de protones (es decir, en las que interviene el O-H del grupo carboxílico y el -O- de tipo éter del etilcelosolve). En los derivados *meta* y *para* se presentan claramente los dos tipos de interacciones con predominio en el primero de aquellas en que el ácido actúa como donante de protones y estando favorecidas la segunda clase de interacciones en el derivado *para*. Las constantes de Hammett del grupo  $NH_2$

$$\sigma_m = -0.161, \sigma_p = -0.660$$

explican esta diferencia de comportamiento.

Agradecemos a la señorita Pilar Vicente su ayuda en la parte experimental de este trabajo.

#### BIBLIOGRAFIA

1. J. BELLANATO: *Anal. Soc. Esp. Fis. Quím.*, **52** (A), 1 (1966).
2. A. WILLI y W. MEIER: *Helv. Chim. Acta*, **39**, 318 (1956).
3. A. MARXER: *Helv. Chim. Acta*, **39**, 335 (1956).
4. L. COPAL, C. I. JOSE y A. BISWAS: *Spectrochim. Acta*, **23** A, 513 (1967).
5. V. C. FARMER y R. H. THOMPSON: *Spectrochim. Acta*, **16**, 559 (1960).
6. G. DAVIDOVICS y J. CHOUTEAU: *Spectrochim. Acta*, **22**, 703 (1966).
7. S. CALIFANO y R. MOCCIA: *Gazz. Chim. Ital.*, **86**, 1.014 (1956).
8. D. HADŽI y M. PINTAR: *Spectrochim. Acta*, **12**, 162 (1958).
9. A. R. KATRIZKY y P. SIMMONS: *J. Chem. Soc.*, 2.058 (1959).
10. J. L. BELLAMY y R. L. WILLIAMS: *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 14 (1959).