

ESTUDO SOBRE AS BANDAS VIBRACIONAIS DE ESTIRAMENTO C=O DOS SISTEMAS O=C-X-C=O

A study of the C=O vibrational stretching bands in O=C-X-C=O systems

Y. Hase

Instituto de Química — Universidade Estadual de Campinas — C.P. 1170 — 13100 — Campinas — SP.

RESUMO

As separações das bandas e os deslocamentos das frequências dos modos vibracionais de estiramento C=O do sistema de ressonância O=C-X-C=O para anidrido maleico, maleimida, N-cloromaleimida, 4-ciclopenteno-1,3-diona, anidrido succínico, succinimida, N-clorosuccinimida, anidrido ftálico, ftalimida, e ftalimida de potássio foram discutidas usando os resultados obtidos pelo método de orbitais moleculares CNDO/2 e pelo tratamento de análise de coordenadas normais.

ABSTRACT

The band separations and frequency shifts of the C=O stretching vibrational modes of a resonating system O=C-X-C=O for maleic anhydride, maleimide, N-chloromaleimide, 4-cyclopentene-1, 3-dione, succinic anhydride, succinimide, N-chlorosuccinimide, phthalic anhydride, phthalimide and potassium phthalimide have been discussed using the results obtained by the CNDO/2 molecular orbital method and normal coordinate analysis.

INTRODUÇÃO

Recentemente, os espectros vibracionais Raman e infravermelho de 1,3-dicetonas, tais como, anidridos maleicos⁽¹⁻⁵⁾, maleimidias⁽⁶⁻⁷⁾, 4-ciclopenteno-1,3-diona⁽⁸⁾, anidridos succínicos⁽²⁾, succinimidias⁽⁹⁻¹⁰⁾, anidridos ftálicos⁽¹¹⁻¹⁶⁾, ftali-

midas (13, 15, 16), dianidrido piromelítico (17) e trianidrido piromelítico (17) e trianidrido melítico (18), foram estudados em detalhes e as bandas observadas foram atribuídas tentativamente para as estruturas moleculares planares.

Nestes trabalhos, discussões interessantes foram feitas sobre as vibrações de estiramento C=O do sistema O=C-X-C=O. Para os compostos estudados, duas bandas intensas foram sempre observadas no espectro Raman e/ou no espectro infravermelho. Em todos estes casos, a banda observada em frequência mais alta é mais intensa no espectro Raman enquanto que a outra é mais intensa no espectro infravermelho. Portanto, a primeira é atribuída sem dúvida alguma ao modo de estiramento C=O em fase e a última ao modo de estiramento C=O fora de fase. Estas atribuições foram confirmadas pelas medidas do fator de depolarização nos espectros Raman.

Neste estudo, estas duas bandas características das vibrações fundamentais de estiramento C=O dos compostos cíclicos de cinco membros, tais como, anidrido maleico (AM), maleimida (MI), N-cloromaleimida (MIC), 4-ciclopenteno-1,3-diona (CPD), anidrido succinico (AS), succinimida (SI), N-clorosuccinimida (SIC), anidrido ftálico (AF), ftalimida (FI) e ftalimida de potássio (FIP), são discutidas sob três aspectos: (a) separação de frequência entre os modos vibracionais de estiramento C=O em fase e fora de fase, (b) deslocamento de bandas observadas entre os compostos estudados, e (c) diferença na separação de frequência entre os compostos estudados.

DADOS EXPERIMENTAIS

As distribuições de carga para as moléculas AM, MI, MIC, CPD, AS, SI, SIC, AF, FI, e FIP foram calculadas através da aproximação de orbitais moleculares CNDO/2 (19), usando um programa de computação escrito em FORTRAN IV (20), no Centro de Computação Eletrônica da Universidade de São Paulo. As cargas calculadas dos átomos do sistema O=C-X-C=O são dados na Tabela 1.

Os valores das constantes de força definidas para o campo de força de valência modificado, bem como, as frequências observadas nos espectros Raman e infravermelho, foram sele-

cionados de trabalhos publicados para as moléculas AM (3), MI (6), MIC (7), CPD (8), AS (3), SI (9), SIC (10), AF (13-15) FI (13-15) e FIP (13-23). As frequências observadas de estiramento C=O são mostradas na Tabela 2 e as constantes de força na Tabela 3.

TABELA 1

Carga Calculada dos Átomos do Sistema O=C-X-C=O

	Z		
	O	X	Z
	ou O=C-Y-C=O (X=Y+Z)		
	O	X	Z
AM	-0,26	+0,39	-0,27
MI	-0,28	+0,35	-0,13
MIC	-0,27	+0,36	-0,19
CPD	-0,26	+0,26	+0,01
AS	-0,28	+0,39	-0,26
SI	-0,31	+0,36	-0,11
SIC	-0,30	+0,36	-0,16
AF	-0,28	+0,36	-0,26
FI	-0,31	+0,33	-0,11
FIP	-0,44	+0,28	-0,47

TABELA 2

Frequências Observadas de Estiramento C=O em fase e fora de fase (em cm⁻¹)

	frequência		diferença
	em fase	fora de fase	
AM	1857	1785	72 (a)
MI	1757	1712	45 (b)
MIC	1753	1690	63 (b)
MIC	1772	1729	43 (b)
CPD	1745	1711	34 (a)
AS	1865	1780	75 (a)
SI	1757	1690	67 (b)
SI	1752	1667	85 (b)
SIC	1776	1712	64 (b)
AF	1845	1764	81 (b)
FI	1758	1728	30 (b)
FI	1757	1707	50 (b)
FIP	1708	1585	123 (b)

TABELA 3
Constantes de Força do Sistema $O=C-X-C=O$

	K(C=O)	K(C-X)	K(C-C)	f(CO, CX)	f(CX, CX)	f(CX, CX)
AM	10.30	4.06	4.36	0.75	1.19	1.19
MI	9.40	5.74	4.95	0.55	1.30	1.30
MIC	10.27	4.94	5.62	1.86	1.36	1.36
CPD	9.21	3.89	(4.36)	(0.75)	1.01	1.01
AS	10.37	4.15	4.31	0.82	1.14	1.14
SI	11.61	5.30	3.93	1.53	1.05	1.05
SIC	12.07	3.15	3.63	1.47	0.79	0.79
AF	11.10	3.96	4.01	1.21	1.74	1.74
FI	9.85	4.87	4.21	0.94	1.03	1.03
FIP	8.87	5.04	4.49	1.55	1.58	1.58

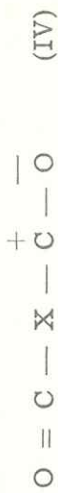
DISCUSSÃO

Com relação a separação das bandas fundamentais de estiramento C=O em fase e fora de fase, várias explicações foram propostas: acoplamento mecânico⁽²¹⁻²²⁾, pontes de hidrogênio⁽²³⁾ e efeito eletrônico⁽²⁴⁻²⁷⁾. Em investigação mais recente feita para N-cloroftalimida, N-bromoftalimida e N-iodoftalimida por Woldbaek, Klaboe e Christensen⁽²⁰⁾, concluiu-se que o abaixamento da frequência de estiramento C=O fora de fase pode ser devido a estabilização pela ressonância originada da interação entre a vibração fundamental fora de fase e as configurações eletrônicas (II) e (III).



As configurações (I), (II) e (III) mostram que o átomo X central possui carga parcial positiva e os átomos de oxigênio terminais carga parcial negativa. Os átomos de carbono são neutros. Todavia, os resultados obtidos pelos cálculos de orbitais moleculares (CNDO/2) apresentados na Tabela 1 indicam que o átomo X central e os oxigênios terminais são negativamente carregados ao passo que os átomos de carbono,

no sistema $O=C-X-C=O$, são positivamente carregados. Portanto, configurações eletrônicas adicionais devem ser consideradas para corrigir as distribuições de carga nos átomos do sistema $O=C-X-C=O$. Para este objetivo, as configurações (IV), (V), (VI) e (VII) são exemplos razoavelmente aceitáveis.



Em seguida, serão discutidos os deslocamentos das frequências de estiramento C=O entre as moléculas consideradas. Em virtude das energias cinéticas vibracionais das vibrações fundamentais de estiramento C=O serem quase as mesmas, os deslocamentos das frequências podem ser explicados considerando somente as energias potenciais, já que é bem conhecido que a energia potencial da ligação química está correlacionada com a ordem de ligação. Como facilmente podemos observar nas configurações eletrônicas (I) a (VII), a ordem de ligação C-X possui uma tendência contrária em relação a C=O. Por outro lado, é muito difícil discutir as diferenças nas ligações químicas usando somente as frequências observadas de estiramento C=O, em virtude do alto grau de acoplamento mecânico com o estiramento C-X. Como é mencionado anteriormente, as frequências fundamentais observadas não chegam a ser bons parâmetros para discutir a diferença na ligação química, desde que a energia vibracional é a soma das energias cinética e potencial, e como a energia cinética é a mesma para cada sistema, o acoplamento mecânico pode ser desprezado. Sendo assim, as constantes de força mostradas na Tabela 3 são mais úteis na comparação das ligações químicas.

Finalmente, a diferença entre as separações das bandas de estiramento C=O em fase e fora de fase será discutida. Para este problema, apenas uma sugestão é proposta quando comparamos os sistemas $O=C-O-C=O$, $O=C-NH-C=O$ e $O=C-CH_2-C=O$, ou seja, a diferença de separação nestes

- 11) Y. Hase, Tese, Universidade de Toyama, Toyama (1972).
- 12) Y. Hase, Tese, Universidade de São Paulo, São Paulo (1974).
- 13) Y. Hase, Tese, Universidade de São Paulo, São Paulo (1976).
- 14) Y. Hase, C.U. Davanzo, K. Kawai e O. Sala, J. Mol. Struct., 30, 37 (1976).
- 15) Y. Hase, J. Mol. Struct., a ser submetido para publicação.
- 16) Y. Hase, dados não publicados.
- 17) Y. Hase, K. Kawai e O. Sala, J. Mol. Struct., 26, 297 (1975).
- 18) Y. Hase e O. Sala, Ibidem, 31, 23 (1976).
- 19) J.A. Pople and D.L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York (1971).
- 20) Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE), Program CNDO/2-3R, Indiana University.
- 21) Z. Buczkowski, J. Lange e T. Urbanski, Roczn. Chem., 39, 231 (1965).
- 22) L.J. Bellamy, B.R. Connelly, A.R. Philipotts e R.L. Williams, Z. Electrochem., 64, 563 (1960).
- 23) T. Uno e K. Machida, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 276, (1962).
- 24) T. Matsuo, Ibidem, 37, 1844 (1964).
- 25) E.M. Popov, A. Kh. Khomenko e P.P. Shorygin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1, 51 (1965).
- 26) C.M. Lee e W.D. Kumler, J. Am. Chem. Soc., 83, 4586, (1961).
- 27) L.J. Bellamy e R.L. Williams, J. Chem. Soc., 1957, 4294.

sistemas é devido ao par isolado de elétrons no átomo central. De acordo com esta sugestão, as separações de $O=C-O-C=O$ e $O=C-N-C=O$ devem ser semelhantes. Os dados experimentais, na Tabela 2, mostram que a separação na FIP é bem maior do que as de AM, AS e AF. Este efeito pode ser explicado usando a diferença de energia entre orbital molecular ocupando por elétrons no nível de energia mais alto e orbital molecular não ocupado por elétrons no nível de energia mais baixo (HOMO e LUMO) calculada por CNDO/2⁽¹³⁾. Para as moléculas MI, SI e FI, uma das bandas de estiramento $C=O$ em fase e fora de fase mostra acoplamento com os estiramentos do esqueleto^(8, 6-8, 10, 13, 15). Por isso, as frequências observadas para $N-d-MI$, $N-d-SI$ e $N-d-FI$ são dadas na mesma Tabela.

AGRADECIMENTO

O autor agradece ao Centro de Computação Eletrônica da USP pela realização dos cálculos numéricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) P. Mirone e P. Chiorboli, Spectrochim. Acta, 18, 1425 (1962).
- 2) A. Rogstad, P. Klaboe, H. Baranska, E. Bjarnov, D.H. Christensen, F. Nicolaisen, O.F. Nielsen, B.N. Cyvin e S.J. Cyvin, J. Mol. Struct., 20, 403 (1972).
- 3) C. Di Lauro, S. Califano e G. Adembri, Ibidem, 2, 173 (1968).
- 4) A. Rogstad, P. Klaboe, B.N. Cyvin, S.J. Cyvin e D.H. Christensen, Spectrochim. Acta, 28A, 111 (1972).
- 5) Idem, Ibidem, 28A, 123 (1972).
- 6) T. Woldbaek, P. Klaboe and C.J. Nielsen, J. Mol. Struct., 27, 283 (1975).
- 7) Idem, Ibidem, 28, 269 (1975).
- 8) B. Fortunato and M.G. Giorgini, J. Mol. Struct., 37, 27 (1977).
- 9) T. Woldbaek, P. Klaboe and D.H. Christensen, Acta Chem. Scand., 430, 531 (1976).
- 10) Idem, Ibidem, 430, 547 (1976).