

Asignación del espectro vibracional del furilo

J. FERNÁNDEZ BERTRÁN Y O. CUENCA DÍAZ

Dpto. Espectroscopia Molecular, Centro Nacional de Investigaciones Científicas e ISPETP, Ciudad de la Habana, Cuba

Recibido: 1ro. de diciembre de 1980

Recibido: 9 de enero de 1981

ABSTRACT. The infrared and Raman spectra of furil have been studied. This has permitted the assignment of the vibrational spectra of this compound and the confirmation that this molecule must be quasi planar with the carbonyl groups in trans position. The presence of a series of band doublets with inverted intensities in infrared and Raman, confirms the mechanical coupling of the two furoyl groups, while the simplicity of the spectra is only compatible with high molecular symmetry.

RESUMEN. Se ha realizado un estudio de los espectros infrarrojo y Raman del furilo que ha permitido la asignación del espectro vibracional de este compuesto y la confirmación de que su molécula debe ser casi plana con los grupos carbonilos en posición trans. La aparición de una serie de parejas de bandas con intensidad invertida en infrarrojo y Raman confirman el acoplamiento mecánico de los dos grupos furoilo, mientras que la poca complejidad de los espectros sólo se explica en una molécula de elevada simetría.

INTRODUCCION

Para la α β dicetonas aromáticas como el bencilo y el piridilo en que los grupos sustituyentes en el grupo oxalil son grandes se han reportado en la literatura ángulos de torsión entre los grupos carbonilo cercanos a 70° y 80° respectivamente¹⁻².

Para el furilo existen indicios, a partir de mediciones dieléctricas y de la comparación del espectro ultravioleta de este compuesto con el del bencilo y derivados sustituidos, a favor de una estructura más planar, en la cual los dos grupos furoilo interactúan entre sí³⁻⁵.

El estudio de los espectros infrarrojo y Raman de la región carbonilo de este compuesto a permitido afirmar que la molécula debe ser casi plana con los grupos carbonilos en posición trans. Por otra parte, el cálculo de energía de interacción entre átomos no enlazados para las posibles

formas planares, da como rotámero más probable al s-cis-s-cis, aunque las formas s-trans-s-cis y s-trans-s-trans también podrían encontrarse⁶.

En este trabajo se ha realizado un estudio de los espectros infrarrojo (200-4000 cm^{-1}) y Raman (150-1700 cm^{-1}) que ha permitido la asignación del espectro vibracional del furilo y la confirmación de los planteamientos anteriores acerca de la estructura de su molécula.

TEORIA

Posibles formas rotaméricas planares del furilo. Además, de la rotación de los grupos carbonilo alrededor del enlace C-C central, las moléculas de furilo presentan la posibilidad de isomerismo rotacional del anillo furánico con el grupo carbonilo adyacente⁷⁻¹⁰. Por otra parte, los voluminosos anillos furánicos impiden la existencia de conformaciones s-cis del grupo oxalilo. Por tanto, pueden construirse tres especies rotaméricas diferentes dependiendo de las estructuras de las unidades furoilo: s-cis-s-cis, s-cis-s-trans y s-trans-s-trans. (Fig. 1)

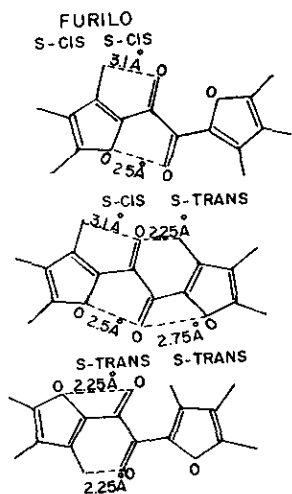


Fig. 1.

En estas conformaciones planares, estos rotámeros tendrían simetrías C_{2h} , C_s y C_{2h} , respectivamente, mientras que en las formas oblicuas sus

simetrías serían C_2 , C_1 y C_2 . Los cálculos de energía de interacción entre átomos no enlazados para los tres rotámeros posibles son 0,6 0,9 y 1,2 kcal/mol para las formas s-cis-s-cis, s-cis-s-trans y s-trans-s-trans respectivamente, por lo que el rotámero s-cis-s-cis parece ser el más estable⁶.

El cálculo de esta energía para una supuesta forma planar del bencilo, da un valor de 11,2 kcal/mol. (Fig. 2).

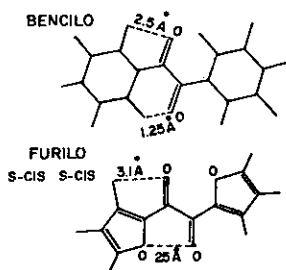


Fig. 2.

Esta gran diferencia con los valores obtenidos para el furilo se debe a que el anillo furánico es más pequeño que el bencílico y a que el furánico no tiene hidrógeno en la posición ocupada por el oxígeno.

Asignación del espectro vibracional del furilo. En la Tabla I se relacionan las bandas que aparecen en los espectros IR ($200-4000\text{ cm}^{-1}$) y Raman ($150-1700\text{ cm}^{-1}$) del furilo en estado sólido así como la asignación preliminar realizada tomando como base la sistematización propuesta en la literatura para los derivados furánicos sustituidos en posición 2¹¹ considerando además las intensidades de las bandas en infrarrojo y Raman.

Primeramente se asignaron las bandas furánicas y luego se asignaron las bandas no furánicas correspondientes a las vibraciones del grupo oxalilo.

Análisis del espectro vibracional del furilo. La molécula de furilo posee 20 átomos y por tanto el espectro vibracional debe presentar 54 bandas fundamentales ($3n - 6$ vibraciones). Sin embargo, el espectro es sorpren-

dentemente simple; esto sólo es posible si la molécula posee una gran simetría que haga que las reglas de selección sean sumamente restrictivas.

En el estudio de los espectros infrarrojo y Raman de la región carbonilo del furilo⁶ se señaló que los dos grupos carbonilo vecinos están acoplados mecánicamente, dando como resultado dos nuevos modos de vibración en lugar de dos vibraciones independientes. Uno de estos modos, el simétrico, implica en fase de los carbonilos y el otro, el antisimétrico, es el movimiento fuera de fase de los carbonilos¹². La frecuencia del modo simétrico es normalmente más alta que la correspondiente al modo antisimétrico, pero su separación es difícil de predecir teóricamente¹³. De acuerdo con las reglas de selección en las espectroscopias infrarroja y Raman, en conformaciones centrosimétricas planares de simetría C_{2h} , la vibración simétrica sólo sería permitida en Raman y la antisimétrica en infrarrojo. Para la forma planar no centrosimétrica C_s serían permitidas ambas vibraciones en infrarrojo y Raman, pero debido a la simetría local del grupo oxalilo, la simétrica sería intensa en Raman y débil en infrarrojo y a la inversa la antisimétrica¹⁴.

El fenómeno anteriormente analizado en la banda carbonilo se extiende a un buen número de bandas del espectro que aparecen como parejas con intensidades invertidas en infrarrojo y Raman; estas son, por ejemplo:

1565 — 1555 cm^{-1} , 1470 — 1455 cm^{-1} , 1394 — 1388 cm^{-1}

1165 — 1157 cm^{-1} , 1098 — 1082 cm^{-1} , 1030 — 1020 cm^{-1}

y 942 — 915 cm^{-1} , entre otras.

Todas estas bandas furánicas se pueden interpretar como vibraciones en fase y fuera de fase que confirman el acoplamiento mecánico de los dos grupos carbonilo, mientras que la aparición de algunos hombros y la simetría en algunas de ellas debe corresponder al posible isomerismo.

Es de particular interés la banda que aparece en 1340 cm^{-1} , que hemos asignado al C-C del grupo oxalilo, la cual aparece débil en infrarrojo y muy fuerte en Raman y a una frecuencia muy alta para una vibración de esta naturaleza lo que confirma aún más la estructura propuesta anteriormente para esta molécula. (Fig. 3).

TABLA I

IR	Raman	Asignación	Descripción
3155 d		I	ν CH
3140 d		II	ν CH
3135 d		III	ν CH
3100 d			arm.
1657 h	1656 f}	ν CO no furánica
1650 f	1650 h}		
1565 d	1570 d}	IV	ν N
1555 f			
1470 h	1470 f}	V	ν N
1455 f			
1388 h		VI	ν N
1394 f	1404 d}		
1340 d	1340 f}		δ C - C no furánica
1282 f		VII	δ CH + N C - X
1235 d	1241 d	VIII	δ CH + N
1165 d	1172 m}		δ CH + N
1157 m		IX	
1098 d	1098 m}	X	δ CH + N
1082 m	1087 d}		
1030 f	1027 m}	XI	δ CH + N
1020 m			
942 f		XII	δ CH + N C - X
915 d	919 d}		
900 d			no furánica
885 m	887 m}	XIII	ν N
882 m			
855 d		XIV	γ CH
848 d			
812 m		XV	γ CH
768 f		XVI	γ CH
758 f			no furánica
752 f			no furánica
715 m	722 m}	XVII	γ N
625			no furánica
610 d		XVIII	γ N
595 f			no furánica
520 d	518 d		no furánica
485 m	490 m	XIX	γ N C - X
365 d		XX	γ C - X
270 m		XXI	γ C - X
	191 f		no furánica

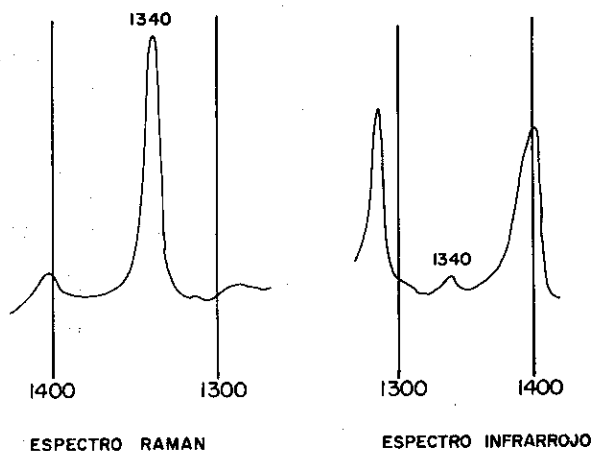


Fig. 3.

METODOS EXPERIMENTALES

El furilo utilizado fue suministrado por el C. D. Luis Montero y su pureza se controló mediante RMN y UV. Los espectros IR fueron corridos en un espectrofotómetro UR-20 Zeiss. Los espectros Raman se corrieron en un espectrofotómetro Raman Láser 6DM-1000 Zeiss.

CONCLUSIONES

Se propone una asignación vibracional del furilo y de su análisis se desprende una correspondencia satisfactoria con las formas planares centrosimétricas, con una mayor probabilidad para el rotámero s-cis/s-cis.

REFERENCIAS

1. BROWN C. J. AND SADANAGA R. *Acta Cryst.* 18, 158, 1965.
2. HIROKAWA S. AND ASHIDA T. *Acta Cryst.* 14, 774, 1961.
3. CURETON P. H., LEFEVRE C. G. AND LEFREVE R. J. W. *J. Chem. Soc.* 4447, 1961.
4. SUBRAHMANYAM B. AND SUBBA RAO N. V. *Indian J. Chem.* 8, 33, 1970.
5. STERK H. *Monat.* 99, 999, 1968.

6. FERNÁNDEZ BERTRÁN J., CUENCA O. Y MONTERO L. A. *Revista CENIC, Ciencias Físicas*, 9, 245, 1978.
7. RUDOLPH H. D., MÖNNING F. AND DREIZLER H. *Z Naturforsch.* 21A, 1633, 1966.
8. MÖNNING F., DREIZLER H. AND RUDOLPH H. D. *Z. Naturforsch.* 20A, 1323, 1965.
9. DAHLQUIST K. AND FORSEN F. *J. Phys. Chem.* 69, 4062, 1965.
10. MILLER F. A., FATELAY W. G. AND WITKOWSKI R. E. *Spectrochim. Acta* 23A, 891, 1967.
11. SÉNÉCHAL M. Partie de la these de 3^e cycle de M. S. Brest. 1971.
12. BELLAMY L. J. *Advances in Infrared Group Frequencies*. Methuen and Co. Ltd. London, 1968.
13. COLTHUP N. B. AND ORLOFF M. K. *Spectrochim. Acta* 30A, 425, 1974.
14. BRIGHT WILSON E. JR., DECIUS J. C. AND CROSS P. C. *Molecular Vibrations*. Mc. Graw Hill. London, 1955.