UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

ANÁLISE VIBRACIONAL DE FTALIMIDAS

YOSHIYUKI HASE
Tese de Doutorado

SÃO PAULO
1976

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

*Ao Prof. Dr. Senise,
com os cumprimentos,
do Yoshiyuki.
2/77*

ANÁLISE VIBRACIONAL DE FTALIMIDAS

YOSHIYUKI HASE
Tese de Doutorado

Orientador:
Prof. Dr. Oswaldo Sala

SÃO PAULO
1976

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Oswaldo Sala, pela orientação e sugestões.

Ao Prof. Dr. Paschoal Senise, pela oportunidade de realizar estudos e pesquisas no Brasil.

Ao saudoso Prof. Dr. Jair de Paiva Campello do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pela permissão de concluir esta tese na Universidade de São Paulo.

Aos Profs. Drs. Kiyoyasu Kawai e Isao Kanesaka da Faculdade de Literaturas e Ciências da Universidade de Toyama (Japão), pelos estímulos e valiosas sugestões.

Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem da Universidade Estadual de Campinas, pelas sugestões e preparações de alguns compostos.

Ao Prof. Dr. Yoshio Kawano e ã Keiko Takashima, pelas valiosas colaborações.

Aos colegas dos grupos de Espectroscopia Vibracional do Instituto de Química da Universidade de São Paulo e Universidade Estadual de Campinas, pelos estímulos dados.

À FAPESP, pela concessão da Bolsa de Doutorado.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1-a. Histórico	1
1-b. Estudos mais Recentes	5
1-c. Neste Trabalho	6
1-d. Bibliografia	7
2. PARTE EXPERIMENTAL	11
2-a. Compostos Químicos	11
2-b. Espectros Raman	13
2-c. Espectros Infravermelho	14
2-d. Bibliografia	15
3. ATRIBUIÇÕES VIBRACIONAIS	17
3-a. Estruturas Moleculares	17
3-b. Regra de Seleção	18
3-c. Anidrido Ftálico (ATHF)	
Ftalimida de Potássio (THFI-K)	
N-h-Ftalimida (THFI-H)	
N-d-Ftalimida (THFI-D)	20
3-d. Anidrido Tetracloroftálico (ATCF)	
Tetracloroftalimida de Potássio (TCFI-K)	
N-h-Tetracloroftalimida (TCFI-H)	
N-d-Tetracloroftalimida (TCFI-D)	38
3-e. Anidrido Tetrabromoftálico (ATBF)	
Tetrabromoftalimida de Potássio (TBFI-K)	
N-h-Tetrabromoftalimida (TBFI-H)	
N-d-Tetrabromoftalimida (TBFI-D)	56
3-f. Anidrido Tetraiodoftálico (ATIF)	

N-h-Tetraiodoftalimida (TIFI-H)	
N-d-Tetraiodoftalimida (TIFI-D)	75
3-g. Bibliografia	93
4. ANÁLISE DE COORDENADAS NORMAIS	96
4-a. Análise de Coordenadas Normais	96
4-b. Sistemas das Coordenadas	97
4-c. Campo de Força Molecular	103
4-d. Resultados dos Cálculos	107
4-e. Bibliografia	144
5. DISCUSSÃO	147
5-a. Frequências Fundamentais	147
5-b. Vibrações Fundamentais de Estiramento C=O	149
5-c. Vibrações Fundamentais de Grupo N-H e N-D	167
5-d. Interações entre Sistema O=C-Y-C=O e Anel Benzênico	171
5-e. Conclusão	180
5-f. Bibliografia	181
6. SUMÁRIO	185
6-a. Sumário	185
6-b. Summary	186

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos cinco anos, o autor tem estudado os espectros vibracionais de anidridos carboxílicos cíclicos, tais como, anidrido ftálico^{1,2}, anidrido tetracloroftálico¹, anidrido tetrabromoftálico¹, anidrido tetraiodoftálico¹, dianidrido piromelítico³ e trianidrido melítico⁴, usando os métodos de espectroscopia vibracional Raman e infravermelho e os tratamentos de análise de coordenadas normais.

Os estudos vibracionais de imidas carboxílicas cíclicas são agora muito interessantes em relação aos anidridos carboxílicos cíclicos porque as moléculas de anidridos e imidas são isoeletrônicas.

1-a. Histórico

A natureza das ligações químicas do sistema $O=C-Y-C=O$, onde Y é O , N^- , NH ou CH_2 , foi estudada por diversos autores aplicando a técnica de espectroscopia vibracional molecular, e os dados dos espectros observados foram discutidos e interpretados por movimentos de elétrons do sistema π .

O primeiro estudo surgido no "Chemical Abstract" foi realizado por Hartley e Hedley⁵ para compostos de anidrido ftálico e ftalimida utilizando a técnica de espectroscopia ultravioleta, os quais mostraram que o sistema $O=C-NH-C=O$ da ftalimida é mais estável em solução etanólica do que o sistema $O=C-O-C=O$ do anidrido ftálico. Em 1937, Kohlrausch, Skrabal, Kahovec e Mardaschew^{6,7,8} estudaram os espectros vibracionais Raman dos anidridos maleicos usando uma lâmpada de mercúrio para excitar as amostras e os resultados observados foram discuti-

dos em relação à tensão do anel da molécula. As estruturas moleculares do anidrido ftálico, anidrido succínico, ftalimida e succinimida foram estudadas considerando-se os momentos dipolares medidos em solução de benzeno ou 1,4-dioxano^{9,10}.

Em 1952, Tschamber e Leutner¹¹ fizeram medidas no espectro infravermelho de compostos orgânicos contendo grupos -COC- , -COC= , =COC= e -COCOC- , e discutiram as vibrações de estiramento C-O simétrico e assimétrico. Chiorboli e Mirone¹² estudaram os espectros Raman e infravermelho de maleimida, relatando a existência de dois tipos de bandas de estiramento N-H, um devido a ligação N-H da molécula livre e outro em virtude da ligação N-H da molécula formando ponte de hidrogênio. Em 1955, Cooke¹³ mostrou que a separação característica de duas bandas de absorção do grupo carbonílico no espectro infravermelho, pode ser uma função da estrutura molecular. Em 1956, Kellie, O'Sullivan e Sadler¹⁴ apresentaram as correlações de frequências vibracionais em moléculas orgânicas heterocíclicas e concluíram ser esperada uma ponte de hidrogênio intermolecular para a ftalimida em solução de clorofórmio.

Figura 1-1

Estruturas de ressonância

Para vários anidridos e imidas carboxílicos cíclicos e não cíclicos, os espectros vibracionais Raman e infravermelho mostraram duas bandas características na região de frequência do grupo carbonílico. Em 1956, Jones e Sandor deram a primeira explicação dessa separação, considerando as estruturas de ressonância conforme a Figura 1-1,

e foi discutido que as bandas desdobradas podem ser atribuídas às vibrações de estiramento do grupo carbonílico em fase e fora de fase originadas da interação entre duas ligações carbonílicas através do sistema de elétron π ¹⁵. Em 1958, Bellamy publicou um livro "Infrared Spectra of Complex Molecules" e neste livro, introduziu o modelo de estrutura de ressonância iônica para explicar o desdobramento da banda de estiramento C=O¹⁶. Todavia, em 1960, Bellamy, Connelly, Philpotts e Williams estudaram os espectros infravermelho de anidridos e peróxidos, e chegaram a conclusão que a banda de desdobramento é devido ao efeito de acoplamento mecânico vibracional¹⁷. Por outro lado, Mirone e Chiorboli estudaram os espectros Raman e infravermelho de anidrido maleico e interpretaram o desdobramento da banda de estiramento C=O utilizando os efeitos de estabilização de potencial pela interação das estruturas de ressonância iônica com a vibração de estiramento carbonílico fora de fase^{18,19}.

Para descobrir a natureza do desdobramento de estiramento C=O, diversos trabalhos experimentais foram realizados usando a técnica de espectroscopia vibracional. Em 1959, Dauben e Epstein estudaram as intensidades nos espectros infravermelho das bandas de estiramento C=O na região de frequência de 1750 a 1850 cm^{-1} de anidridos de ácidos carboxílicos, usando os parâmetros D_L (densidade óptica de banda de frequência mais baixa), D_H (densidade óptica de banda de frequência mais alta) e D_L/D_H (razão entre intensidades das duas bandas observadas)²⁰. Eles concluíram que o dublete é principalmente originado do acoplamento entre duas vibrações carbonílicas e, no caso do anidrido cíclico, a constrição produzida pela formação do anel pode aumentar o ângulo entre os dois grupos carbonílicos, tendo como limite um arranjo colinear. A banda de frequência mais alta do dublete pode ser atribuída à vibração em fase, por causa da diminuição da intensidade do espectro infravermelho com o cancelamento do momento dipolar de liga-

ções carbonílicas. Uno e Machida estudaram, em 1962, as frequências vibracionais do sistema $O=C-NH-C=O$ característico para as succinimidas e maleimidas no estado cristalino²¹. Bassignana, Cogrossi, Polla-Mattiot e Gillio-Tos também estudaram as imidas carboxílicas cíclicas na região de estiramento carbonílico²². A relação entre os dados dos espectro infravermelho e dos momentos dipolares foi estudada por Lee e Kumler²³ para imidas e anidridos aromáticos. Neste estudo, foi mostrado que há menos ressonância nos anidridos do que nas imidas. Em 1962, Bakhshiev introduziu uma consideração teórica e um método geral para determinar o momento dipolar e o ângulo entre dois momentos dipolares usando os dados experimentais obtidos do espectro infravermelho²⁴. Em 1963, Bobrov e Sobolev mediram o grau de depolarização de bandas observadas dos estiramentos carbonílicos do anidrido maleico e mostraram que as duas bandas podem ser atribuídas como vibrações fundamentais simétricas e assimétricas²⁵.

Em 1964, Matsuo²⁶ correlacionou as bandas observadas de estiramentos carbonílicos nos espectros infravermelho de algumas imidas cíclicas com um anel de cinco membros. Pelo menos duas bandas de estiramento $C=O$ foram observadas em todos os casos, sendo que a banda de frequência mais baixa é sempre mais intensa no espectro infravermelho do que a banda de frequência mais alta. A banda de frequência mais baixa de imidas carboxílicas cíclicas é fortemente afetada pela substituição no átomo de nitrogênio em virtude de: (a) doação de elétron do átomo de nitrogênio e (b) impedimento estérico no anel de cinco membros. A banda de frequência mais alta é muito menos sensível a estes fatores.

Em 1965, Popov, Khomenko e Shorygin discutiram a separação de duas bandas de desdobramento de estiramento carbonílico e sugeriram a importância do valor anormal da constantes de força não-diagonal que é definida como sendo a interação de duas ligações carbonílicas

distantes²⁷.

Vários estudos de intensidade das bandas observadas foram realizados a partir de 1966 e discutidos usando a delocalização de elétrons para as vibrações de estiramento C=O e usando os termos de ponte de hidrogênio para as de estiramento N-H^{28,29,30,31,32,33,34,35,36,37}.

Cyvin e Cyvin³⁸ fizeram o primeiro tratamento de análise de coordenadas normais do anidrido carboxílico cíclico nas vibrações no plano e também calcularam as amplitudes médias de vibrações para todas as distâncias interatômicas.

Em 1971, as bandas observadas nos espectros infravermelho e Raman do anidrido maleico foram classificadas nas espécies de simetria, medindo o fator de depolarização no espectro Raman³⁹. Foram ainda discutidas neste trabalho as deformações C-H ou C-D no plano e os estiramentos C-O. No mesmo ano, Baranska, Christensen, Nicolaisen, Nielsen e Klaboe⁴⁰ estudaram os espectros Raman e infravermelho do anidrido maleico na região de baixa frequência e confirmaram as atribuições vibracionais previamente feitas.

1-b. Estudos mais Recentes

O tratamento completo de análise vibracional dos anidridos e imidas carboxílicos cíclicos foi realizado apenas para anidrido maleico e seu deuterio derivado, até 1970.

Em 1972, os estudos vibracionais minuciosos destes compostos foram estendidos ao anidrido cloromaleico e anidrido bromomaleico⁴¹ e anidrido dicloromaleico e anidrido dibromomaleico⁴² por Rogstad, Klaboe, Cyvin, Cyvin e Christensen, relatando não somente os espectros Raman e infravermelho mas também a análise de coordenadas normais.

Konarski⁴³ explicou as bandas desdobradas de estiramento C=O

pela teoria da perturbação, em 1972, mas Ernstbrunner estudou as bandas do estiramento C=O nos espectros infravermelho cujas frequências e intensidades dependem do solvente e concluiu que o desdobramento das bandas é devido a ressonância de Fermi⁴⁴.

Em 1974, os espectros vibracionais do anidrido maleico foram estudados por Rogstad, Klaboe, Branska, Bjarnov, Christensen, Nicolaisen, Nielsen, Cyvin e Cyvin para três moléculas isotópicas aplicando a regra de produto⁴⁵. Em 1975, tratamentos similares foram usados para discutir os espectros vibracionais de N-h-maleimida, N-d-maleimida e N-Cl-maleimida^{46,47}.

Como foi mencionado acima, alguns tratamentos completos dos espectros vibracionais Raman e infravermelho foram feitos para os anidridos e imidas carboxílicos cíclicos, mas foram limitados a anidridos maleicos e maleimidas. Também, as vibrações de estiramento C=O foram discutidas considerando apenas o sistema O=C-Y-C=O, onde Y é O, NH, ND ou NCl.

Em 1975, Hase, Kawai e Sala³ relataram os espectros Raman e infravermelho do dianidrido piromelítico e mostraram que as quatro ligações C=O são acopladas através da ligação delocalizada π incluindo o anel benzênico. Para o trianidrido melítico, Hase e Sala também discutiram as frequências de estiramento carbonílico considerando os termos de estrutura de ressonância com o anel benzênico. Em 1976, esta consideração foi confirmada pela análise de coordenadas normais e atribuições vibracionais para o anidrido ftálico por Hase, Davanzo, Kawai e Sala².

1-c. Neste Trabalho

Muitos estudos sobre as vibrações normais do sistema O=C-Y-C=O

foram realizados para os anidridos carboxílicos cíclicos, mas poucos trabalhos foram feitos para as imidas carboxílicas cíclicas. Para discutir a natureza das ligações químicas, é muito conveniente estudar as imidas com os anidridos, porque ambas são moléculas isoeletrônicas.

Neste estudo, os espectros vibracionais infravermelho e Raman são analisados para os compostos de N-h-ftalimida, N-d-ftalimida, ftalimida de potássio, N-h-tetracloroftalimida, N-d-tetracloroftalimida, tetracloroftalimida de potássio, N-h-tetrabromoftalimida, N-d-tetrabromoftalimida, tetrabromoftalimida de potássio, N-h-tetraiodoftalimida, N-d-tetraiodoftalimida e tetraiodoftalimida de potássio comparando com os de anidrido ftálico, anidrido tetracloroftálico, anidrido tetrabromoftálico e anidrido tetraiodoftálico. Para confirmar e discutir as atribuições vibracionais tentativas, as análises de coordenadas normais são também feitas e as ligações químicas das moléculas acima mencionadas são discutidas usando as constantes de força obtidas. Outras análises vibracionais são realizadas considerando as funções potenciais moleculares usando os dados obtidos de espectros infravermelho e Raman.

1-d. Bibliografia

1. Y. Hase, Dissertação de Mestrado, "Programas de Computação para Análise de Coordenadas Normais e sua Aplicação ao Espectro Vibracional do Anidrido Ftálico e seus Tetrahalo Derivados", Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo (1974).
2. Y. Hase, C. U. Davanzo, K. Kawai e O. Sala, J. Mol. Struct. 30, 37 (1976).
3. Y. Hase, K. Kawai e O. Sala, J. Mol. Struct., 26, 297 (1975).
4. Y. Hase e O. Sala, J. Mol. Struct., 31, 23 (1976).

5. W. N. Hartley e E. P. Hedley, J. Chem. Soc., 91, 314.
6. K. W. F. Kohlrausch e K. Skrabal, Z. Elektrochem., 43, 282 (1937).
7. L. Kahovec e K. W. F. Kohlrausch, Z. Elektrochem., 43, 285 (1937).
8. L. Kahovec e S. Mardaschew, Z. Elektrochem., 43, 288 (1937).
9. E. G. Cowley e J. R. Partington, J. Chem. Soc., 1936, 47.
10. M. A. Govinda Rau e N. Anantaranayanan, Proc. Indian Acad. Sci., 5A, 185 (1937).
11. H. Tschamber e R. Leutner, Monatsh., 83, 1502 (1952).
12. P. Chiorboli e P. Mirone, Ann. chim. (rome), 42, 681 (1952).
13. R. G. Cooke, Chemistry & Industry, 1955, 142.
14. A. E. Kellie, D. G. O'Sullivan e P. W. Sadler, J. Chem. Soc., 1956, 3809.
15. R. N. Jones e C. Sandor, "Techniques of Organic Chemistry", Interscience Publishing Co., Inc., New York, Vol. IX, p. 495 (1956).
16. L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen, London, p. 188 (1958).
17. L. J. Bellamy, B. R. Connelly, A. R. Philpotts e R. L. Williams, Z. Elektrochem., 64, 563 (1960).
18. P. Mirone e P. Chiorboli, Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat., e Nat., 30, 526 (1961).
19. P. Mirone e P. Chiorboli, Spectrochim. Acta, 18, 1425 (1962).
20. Wm. G. Dauben e Wm. W. Epstein, J. Org. Chem., 24, 1595 (1959).
21. T. Uno e K. Machida, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 276 (1962).
22. P. Bassignana, C. Cogrossi, G. Polla-Mattiot e Gillia-Tos, Spectrochim. Acta, 18, 809 (1962).
23. C. M. Lee e W. D. Kumler, J. Org. Chem., 27, 2055 (1962).
24. N. G. Bakhshiev, Optika i Spektroskopiya, 13, 192 (1962).
25. A. V. Bobrov e E. V. Sobolev, Zh. Strukt. Khim., 4, 108 (1963).
26. T. Matsuo, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1844 (1964).
27. E. M. Popov, A. Kh. Khomenko e P. P. Shorygin, Izv. Akad. Nauk

- SSSR, Ser. Khim., 1965, 51.
28. F. H. Marquardt, J. Chem. Soc., B, 1966, 1242.
 29. C. Fayat e A. Foucaud, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. A,B, 263B, 860 (1966).
 30. N. A. Borisevich e N. N. Khovratovich, Zh. Prikl. Spektrosk., 7, 538 (1967).
 31. G. A. Zalesskaya, Opt. Spektrosk., Akad. Nauk SSSR, Otd. Fiz.-Mat. Nauk, Sb. Statei, 3, 121 (1967).
 32. N. N. Khovratovich e N. A. Borisevich, Opt. Spektrosk., Akad. Nauk SSSR, Otd. Fiz.-Mat. Nauk, Sb. Statei, 3, 123 (1967).
 33. N. N. Khovratovich e N. A. Borisevich, Zh. Prikl. Spektrosk., 1968, 8, 443.
 34. A. B. Wood e B. Buckingham, Spectrochim. Acta, 26A, 465 (1970).
 35. B. E. Zaitsev, V. N. Kostylev, E. V. Pankratova e V. A. Titkov, Spektrosk., Tr. Sib. Soveshch., 4th., 1965, 125.
 36. C. Fayat e A. Foucaud, Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, 4505.
 37. C. Fayat e A. Foucaud, Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, 4501.
 38. S. J. Cyvin e B. N. Cyvin, J. Mol. Struct., 8, 167 (1971).
 39. J. Maillols, L. Bardet e L. Maury, C. R. Acad. Sci., Ser. B, 272, 840 (1971).
 40. H. Baranska, D. H. Christensen, F. M. Nicolaisen, O. F. Nielsen e P. Klaboe, Acta Chem. Scand., 25, 2364 (1971).
 41. A. Rogstad, P. Klaboe, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin e D. H. Christensen, Spectrochim. Acta, 28A, 123 (1972).
 42. A. Rogstad, P. Klaboe, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin e D. H. Christensen, Spectrochim. Acta, 28A, 111 (1972).
 43. J. Konarski, J. Mol. Struct., 13, 45 (1972).
 44. E. E. Ernstbrunner, J. Mol. Struct., 16, 499 (1973).
 45. 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 (1974).

46. T. Woldbaek, P. Klaboe e C. J. Nielsen, J. Mol. Struct., 27, 283 (1975).

47. T. Woldbaek, P. Klaboe e C. J. Nielsen, J. Mol. Struct., 28, 269 (1975).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2-a. Compostos Químicos

Os compostos químicos das ftalimidas e seus tetrahalo-derivados utilizados neste trabalho foram obtidos das seguintes maneiras:

N-h-ftalimida (THFI-H), $C_6H_4(CO)_2NH$, foi preparado aplicando um método muito comum e descrito na literatura¹. O anidrido ftálico foi fundido com pequeno excesso de hidróxido de amônio em solução aquosa, durante duas horas para completar a reação. A seguir, foi resfriado até a temperatura ambiente e obtido THFI-H sólido de alta pureza. Este mesmo composto, THFI-H, foi obtido comercialmente da Nakarai Chemicals Ltd. (extra-pure reagent) e purificado por sublimação. Os espectros infravermelho das duas amostras foram registrados nas mesmas condições e comparados minuciosamente, mas não foi observada nenhuma diferença. *N-d-ftalimida* (THFI-D), $C_6H_4(CO)_2ND$, foi preparado refluxando THFI-H com o solvente C_2H_5OD . Este procedimento foi repetido até desaparecer a banda de estiramento N-H do espectro infravermelho. Utilizando-se D_2O ao invés de C_2H_5OD , foi necessário repetir o processo diversas vezes para obter quase 100% de troca. *Ftalimida de potássio* (THFI-K), $C_6H_4(CO)_2NK$, foi preparado usando o método descrito na literatura², a partir dos reagentes THFI-H e KOH, e C_2H_5OH como solvente. THFI-K foi também obtido comercialmente da Nakarai Chemicals Ltd. (extra-pure reagent) e os espectros infravermelho destes foram registrados e comparados com detalhes nas mesmas condições.

N-h-tetracloroftalimida (TCFI-H), $C_6Cl_4(CO)_2NH$, e *N-h-tetrabromoftalimida* (TBFI-H), $C_6Br_4(CO)_2NH$, foram obtidos comercialmente da Aldrich Chemical Co., Inc. e os espectros vibracionais Raman e

infravermelho foram obtidos sem recristalizações. Por outro lado, *N-h-tetraiodoftalimida* (TIFI-H), $C_6I_4(CO)_2NH$, foi preparado fazendo a reação entre anidrido tetraiodoftálico e formamida, usando o nitrobenzeno como solvente térmico³. A pureza dos compostos, TCFI-H, TBFI-H e TIFI-H, foi examinada analisando as bandas observadas de estiramento C=O simétrico e assimétrico nos espectros infravermelho e não foi observada a existência de impurezas devido ao anidrido tetracloroftálico, anidrido tetrabromoftálico e anidrido tetraiodoftálico, respectivamente.

Foram preparados os compostos, *N-d-tetracloroftalimida* (TCFI-D), $C_6Cl_4(CO)_2ND$, *N-d-tetrabromoftalimida* (TBFI-D), $C_6Br_4(CO)_2ND$, e *N-d-tetraiodoftalimida* (TIFI-D), $C_6I_4(CO)_2ND$, refluxando os compostos policristalinos de TCFI-H, TBFI-H e TIFI-H, respectivamente, com C_2H_5OD como já foi descrito para obter o composto THFI-D. - O mesmo procedimento foi repetido várias vezes, mas os espectros infravermelho destes compostos mostraram sempre bandas de estiramento N-H e estiramento N-D nos mesmos espectros, indicando que as deuterações não foram completas.

Tetracloroftalimida de potássio (TCFI-K), $C_6Cl_4(CO)_2NK$, *tetrabromoftalimida de potássio* (TBFI-K), $C_6Br_4(CO)_2NK$, e *tetraiodoftalimida de potássio* (TIFI-K), $C_6I_4(CO)_2NK$, foram preparados aplicando uma reação semelhante a utilizada para preparar THFI-K partir de THFI-H, e como solvente foi usado C_2H_5OH para o primeiro composto e dioxano para os demais⁴.

As purezas de THFI-H, TCFI-H, TBFI-H, TIFI-H, THFI-K, TCFI-K, TBFI-K e TIFI-K foram testadas aplicando-se o método espectroscópico. As análises elementares de C, H, e N destes foram feitas no Laboratório de Microanálise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Os resultados em percentagem estão dentro do erro experimental como são mostrados na Tabela 2-1. A pureza dos compostos,

THFI-D, TCFI-D, TBFI-D e TIFI-D, foi verificada somente pelo método espectroscópico.

Tabela 2-1

Resultados da análise elementar de C, H e N

	%C		%H		%N	
	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.
ATHF	64,87	64,61	2,72	2,72	-	-
ATCF	33,61	33,66	-	-	-	-
ATBF	20,72	20,66	-	-	-	-
ATIF	14,74	14,69	-	-	-	-
THFI-H	65,31	65,59	3,43	3,47	9,52	9,53
TCFI-H	33,73	33,64	0,35	0,36	4,92	5,05
TBFI-H	20,77	21,30	0,22	0,25	3,03	2,94
TIFI-H	14,77	14,90	0,15	0,18	2,15	1,99
THFI-K	51,88	51,22	2,18	2,40	7,55	7,33
TCFI-K	29,75	30,81	-	-	4,34	3,96
TBFI-K	19,19	18,75	-	-	2,80	2,87
TIFI-K	13,95	14,53	-	-	2,03	1,73

2-b. Espectros Raman

Os espectros vibracionais Raman dos compostos de ftalimidas foram registrados para amostras policristalinas em tubos de vidro capilares ou prensado em pastilhas, na região de frequência de 4000 a 50 cm^{-1} , usando o espectrômetro Jarrell-Ash Modelo 25-300. Como linhas excitantes, foram utilizadas as radiações de 488,0 nm (azul) e

514,5 nm (verde) de um laser de íon de argônio e a de 647,1 nm (vermelho) de um laser de íon de criptônio. As frequências observadas foram medidas com uma precisão de 2 cm^{-1} .

Foi tentado registro do espectro Raman polarizado da amostra fundida de THFI-H usando um sistema de cela a alta temperatura, mas não foi obtido bom espectro Raman em virtude da fluorescência, motivada pela decomposição da amostra fundida de THFI-H dada a dificuldade de controle de alta temperatura para o sistema de cela usado neste trabalho. O ponto de fusão da THFI-H é $238,0^{\circ}\text{C}^5$. Para os outros compostos de ftalimidas, não foram registrados os espectros Raman das amostras fundidas, porque seus pontos de fusão são maiores que 300°C .

Os espectros Raman das amostras gasosas não foram obtidos, porque os pontos de ebulição das ftalimidas estudadas são muito altos e as pressões de vapor muito baixas.

Estes compostos se dissolvem em solventes orgânicos, particularmente os aromáticos, formando complexos de transferência de carga, cujos espectros vibracionais apresentam deslocamentos das bandas^{6,7,8}. É também muito difícil separar ou classificar as bandas observadas dos complexos de transferência de carga aromáticos entre bandas de ftalimidas e de solventes. Assim, medidas de polarização de espectro Raman de soluções não auxiliam nas atribuições das bandas observadas das ftalimidas.

2-c. Espectros Infravermelho

Os espectros vibracionais infravermelho dos compostos das ftalimidas foram registrados na região de frequência entre 4000 e 160 cm^{-1} , usando o espectrofotômetro Perkin-Elmer Modelo IR 180. As amostras foram preparadas pelo método de "mull" com Nujol, Fluorolube, Kel-F e

hexacloro-1,3-butadieno, entre duas placas de KRS-5, CsI ou polietileno. Para os compostos TCFI-K, TBFI-K e TIFI-K, os procedimentos de preparações das amostras para obtenção de espectros infravermelho para amostras policristalinas foram realizados numa câmara seca em atmosfera de nitrogênio.

As frequências das bandas observadas foram corrigidas considerando-se as bandas características do filme de poliestireno e do "mull" de indeno. A precisão na medida das frequências dos espectros infravermelho está dentro do limite de 2 cm^{-1} na região de frequência de 4000 a 2000 cm^{-1} e de 3 cm^{-1} na região de 2000 a 160 cm^{-1} . Os espectros obtidos na região de 200 a 160 cm^{-1} foram registrados nas condições de alto ganho.

Os espectros infravermelho das amostras fundidas, gasosas e soluções não foram obtidos, pelas razões já mencionadas para espectros Raman.

2-d. Bibliografia

1. Laurent, Ann., 19, 47 (1836), Ann., 41, 110 (1842); Marignac, Ann., 42, 220 (1842); Cohn, Ann., 205, 300 (1880); Landsberg, Ann., 215, 181 (1882).
2. Gabriel, Ber., 20, 2225 (1887), 21, 566 (1888), 22, 1137 (1889).
3. D. S. Pratt e G. A. Perkins, J. Am. Chem. Soc., 40, 198 (1918).
4. S. M. Spatz e H. Stone, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 8, 397 (1969).
5. R. C. Weast, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 52nd., The Chemical Rubber Co., Ohio(1971).
6. Ng. Ph. Buu-Hoï e P. Jacquignon, Bull. soc. Chim. Fr., 1960, 1712.
7. T. Matsuo, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1844 (1964).

8. C. Fayat e A. Foucaud, Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, 4505; Bull.
Soc. Chim. Fr., 1970, 4501.

3. ATRIBUIÇÕES VIBRACIONAIS

3-a. Estruturas Moleculares

As análises estruturais pelo método de raio-X foram feitas apenas para os compostos ATCF¹ e ATBF². Para os compostos ATHF^{3,4,5} e THFI-H⁶, foram estudados os parâmetros cristalinos aplicando método de raio-X para amostras em pó. Os dados estruturais destes compostos mostraram que as estruturas moleculares destes não tem qualquer elemento de simetria no estado cristalino. Ainda, nenhuma informação com relação a estrutura dos demais compostos tratados neste trabalho é conhecida mesmo dentro de métodos como, por exemplo, difração de raio-X, difração de elétron e espectroscopia de microonda.

Considerando-se que as estruturas moleculares dos anidridos succínicos e maleicos são planares na fase gasosa^{7,8}, as estruturas moleculares de ATHF, ATCF, ATBF e ATIF podem ser pensadas como planares com aproximação de molécula livre, como já foi discutido anteriormente⁹ e as simetrias moleculares são consideradas C_{2v} para realizar as análises vibracionais dos espectros infravermelho e Raman observados, embora as simetrias locais de ATHF, ATCF e ATBF não pertençam ao grupo de ponto C_{2v} no estado cristalino. As moléculas de THFI-K, TCFI-K, TBFI-K e TIFI-K são isoeletrônicas em relação a ATHF, ATCF, ATBF e ATIF, respectivamente, podendo desta forma, ser consideradas como planares, C_{2v} . As estruturas de esqueleto de succinimidas são aproximadamente planares com desvios bastante pequenos nas fases cristalinas^{10,11}. Utilizando-se deste argumento, as análises vibracionais de N-h-maleimida, N-d-maleimida e N-Cl-maleimida foram feitas considerando a estrutura molecular planar C_{2v} . As

considerações e aproximações propostas para estes casos foram suficientes para descrever os problemas das vibrações moleculares internas^{12,13}. Portanto, os tratamentos vibracionais dos compostos THFI-H, TCFI-H, TBFI-H, TIFI-H, THFI-D, TCFI-D, TBFI-D e TIFI-D podem ser feitos considerando-se as estruturas planares.

3-b. Regra de Seleção

Considerando-se as estruturas moleculares planares C_{2v} , os 39 graus de liberdade vibracional de ATXF e TXFI-K e os 42 graus de liberdade vibracional de TXFI-H e TXFI-D, onde X é H, C, B ou I, são classificados em quatro espécies de simetria do grupo de ponto C_{2v} e as representações destes são:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{ATXF}} &= 14a_1 + 6a_2 + 6b_1 + 13b_2 \\ \Gamma_{\text{TXFI-K}} & \\ \Gamma_{\text{TXFI-H}} &= 15a_1 + 6a_2 + 7b_1 + 14b_2. \\ \Gamma_{\text{TXFI-D}} &\end{aligned}$$

Os modos vibracionais das espécies de simetria a_1 , b_1 e b_2 são ativos tanto no espectro Raman como no infravermelho e os da espécie de simetria a_2 , ativos apenas no Raman. Entretanto, todos os modos vibracionais podem ser esperados nos espectros Raman e infravermelho, em virtude dos pequenos desvios das estruturas moleculares planares na fase cristalina. As vibrações das espécies de simetria a_1 e b_2 possuem seus modos vibracionais no plano e as das espécies de simetria a_2 e b_1 , fora do plano. A inexistência do centro de simetria nas moléculas sugere que as regras de exclusão mútua vibracional infravermelho-Raman não são esperadas nos espectros observados.

Os modos vibracionais podem ser denominados aproximadamente como

são mostrados na Tabela 3-1. Para os compostos de anidridos ftálicos e ftalimidas, os modos fundamentais são muito diferentes das descrições aproximadas porque os acoplamentos vibracionais entre as coordenadas de simetria são muito importantes, mas este tratamento é realmente bastante útil para discutir as vibrações moleculares nos espectros infravermelho e Raman.

Tabela 3-1

Descrições aproximadas dos modos vibracionais fundamentais

espécie a_1	espécie b_2	espécie a_2	espécie b_1
$\nu(\text{C-X})$	$\nu(\text{C-X})$	$\gamma(\text{C-X})$	$\gamma(\text{C-X})$
$\nu(\text{C-X})$	$\nu(\text{C-X})$	$\gamma(\text{C-X})$	$\gamma(\text{C-X})$
$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=O})$	$\gamma(\text{C=O})$	$\gamma(\text{C=O})$
$\nu(\text{C-C})$	$\nu(\text{C-C})$	$\omega(\text{CCC})$	$\omega(\text{CCC})$
$\nu(\text{C-C})$	$\nu(\text{C-C})$	$\tau(\text{C-C})$	$\tau(\text{C-C})$
$\nu(\text{C-C})$	$\nu(\text{C-C})$	$\tau(\text{C-C})$	$\tau(\text{C-C})$
$\nu(\text{C-C})$	$\nu(\text{C-Y})$		$\gamma(\text{N-Z})$
$\nu(\text{C-C})$	$\beta(\text{C-X})$		
$\nu(\text{C-Y})$	$\beta(\text{C-X})$		
$\beta(\text{C-X})$	$\beta(\text{C=O})$		
$\beta(\text{C-X})$	$\delta(\text{CCC})$		
$\beta(\text{C=O})$	$\delta(\text{CCC})$		
$\delta(\text{CYC})$	$\delta(\text{CCC})$		
$\delta(\text{CCC})$	$\delta(\text{N-Z})$		
$\nu(\text{N-Z})$			

X = H, Cl, Br ou I.

Y = O ou N.

Z = H ou D.

Na Tabela 3-1, os símbolos tem os seguintes significados: ν = estiramento da ligação, β = deformação do ângulo da valência no plano, δ = deformação do esqueleto no plano, γ = deformação do ângulo sólido

fora do plano, ω = deformação do esqueleto fora do plano, τ = torção.

Comparando-se os dados experimentais nos espectros infravermelho e Raman dos anidridos ftálicos e ftalimidas, as frequências observadas das ftalimidas foram atribuídas tentativamente e as dos anidridos ftálicos foram também reatribuídas. Os resultados das atribuições feitas são mostrados nas Tabelas 3-2 a 3-17, junto com os dados dos espectros observados.

Nas Tabelas 3-2 a 3-17, os símbolos das intensidades das bandas Raman e infravermelho tem os significados:

vvs = muito muito forte
 vs = muito forte
 s = forte
 m = média
 w = fraca
 vw = muito fraca
 vvw = muito muito fraca.

3-c. Anidrido Ftálico (ATHF)

Ftalimida de Potássio (THFI-K)

N-h-Ftalimida (THFI-H)

N-d-Ftalimida (THFI-D)

As atribuições tentativamente feitas são mostradas nas Tabelas 3-2, 3-3, 3-4 e 3-5, respectivamente, para os compostos ATHF, THFI-K, THFI-H e THFI-D.

Na região de frequência de 3000 a 3100 cm^{-1} , são esperadas quatro bandas de estiramento C-H, $\nu(\text{C-H})$, devido aos átomos de hidrogênio

do anel benzênico. Duas bandas em 3070 e 3050 cm^{-1} relativamente intensas nos espectros Raman são atribuídas às vibrações fundamentais de estiramento C-H da espécie a_1 , utilizando os dados de espectro Raman polarizado de anidrido ftálico no estado fundido^{14,15}. Mais duas vibrações de estiramento C-H da espécie b_2 são atribuídas às bandas em 3090 e 3060 cm^{-1} .

As vibrações fundamentais de estiramento C=O simétrico e assimétrico são facilmente atribuídas porque a primeira é muito intensa no espectro Raman e a última no espectro infravermelho^{16,17,18,19}, as quais são esperadas na região de frequência de 1600 a 1900 cm^{-1} ^{20,21}. Para ATHF, THFI-H e THFI-D, estas vibrações são atribuídas às bandas em 1850 e 1760 cm^{-1} , em 1765 e 1735 cm^{-1} e em 1765 e 1715 cm^{-1} , respectivamente. O modo assimétrico de THFI-K é atribuído tentativamente em 1590 cm^{-1} , apesar de que isto seja complicado devido ao acoplamento mecânico e o modo simétrico de THFI-K se dá na frequência de 1705 cm^{-1} . Nos casos de THFI-H e THFI-D, há separação considerável entre as frequências observadas Raman e infravermelho, e o deslocamento de frequência entre as bandas de modos assimétricos de THFI-H e THFI-D é também observado.

Quatro tipos de deformação C-H no plano são esperados nas regiões de frequência 1290 (b_2), 1170 (a_1), 1100 (b_2) e 1010 (a_1) cm^{-1} ²² e estes modos são facilmente atribuídos às bandas observadas.

Outros modos vibracionais fundamentais no intervalo de frequência relativamente alta são devidos aos estiramentos do esqueleto. Estas vibrações para ATHF são atribuídas às frequências observadas em 1600 (a_1, b_2), 1470 (a_1), 1450 (b_2), 1345 (a_1), 1260 (a_1), 1175 (b_2), 1110 (a_1), 905 (b_2) e 735 (a_1) cm^{-1} . As classificações entre duas espécies de simetria são realizadas considerando-se o fator de depolarização do espectro Raman do estado fundido^{14,15}. Fazendo-se uma comparação com as atribuições para ATHF, as vibrações de estiramento do esqueleto de

Tabela 3-2

Frequências observadas e atribuições tentativas do ATHF

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
		3099	vvw	$\nu_6 + \nu_{29}$		B_2
3090	w	3093	w	ν_{27}	$\nu(C-H)$	b_2
3069	vvw	3073	m	ν_1	$\nu(C-H)$	a_1
3059	vvw	3061	vvw	ν_{28}	$\nu(C-H)$	b_2
3049	vvw	3051	vw	ν_2	$\nu(C-H)$	a_1
3033	vvw	3036	vvw	$\nu_{30} + \nu_{31}$		A_1
		2934	vvw	$2\nu_5$		A_1
2728	vvw			$\nu_5 + \nu_7$		A_1
2719	vvw			$3\nu_{35}$		B_2
2165	vw			$\nu_6 + \nu_{36}$		b_2
2097	vvw	2097	vvw	$\nu_7 + \nu_{36}$		B_2
2027	vvw			$\nu_9 + \nu_{21}$		B_1
2017	vvw			$2\nu_{10}$		A_1
		2006	vvw	$\nu_5 + \nu_{13}$		A_1
1983	vw			$\nu_7 + \nu_{11}$		A_1
1931	vvw	1932	vvw	$\nu_7 + \nu_{37}$		B_2
1901	vw	1902	vw	$\nu_8 + \nu_{11}$		A_1
1886	vvw	1888	vvw	$2\nu_{31}$		A_1
		1874	vvw	$\nu_6 + \nu_{13}$		A_1
		1854	vvw	$\nu_4 + \nu_{39}$		B_2
1852	vs					
		1845	vs	ν_3	$\nu(C=O)$	a_1 *1
1827	vvw	1828	vw	$\nu_5 + \nu_{14}$		A_1
		1813	w	$\nu_{12} + \nu_8$		A_1
1806	vvw	1802	w	$2\nu_{35}$		A_1

Tabela 3-2
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
1792	m	1793	vw	$\nu_9 + \nu_{37}$		B_2
1773	vvw	1778	vw	$\nu_{34} + \nu_{37}$		A_1
1762	vs	1764	s	ν_{29}	$\nu(C=O)$	b_2
1745	vvw	1747	vw	$\nu_9 + \nu_{12}$		A_1
1735	vvw	1735	vvw	$\nu_{10} + \nu_{11}$		A_1
1707	vvw	1704	vvw	$\nu_{13} + \nu_{33}$		B_2
1646	vvw	1645	vw	$\nu_{10} + \nu_{12}$		A_1
1617	vvw	1620	w	$\nu_{22} + \nu_{35}$		A_2
1610	vvw	1612	vvw	$\nu_7 + \nu_{14}$		A_1
1599	m	1602	s	ν_4	$\nu(C-C)$	a_1 *2
				ν_{30}	$\nu(C-C)$	b_2 *2
1575	vvw			$\nu_8 + \nu_{38}$		B_2
1517	vw	1518	vvw	$\nu_{14} + \nu_{33}$		B_2
1471	s	1472	w	ν_5	$\nu(C-C)$	a_1
1447	vw			ν_{31}	$\nu(C-C)$	b_2
1419	w	1420	vvw	$2\nu_{22}$		A_1
1383	w	1382	vvw	$\nu_{22} + \nu_{37}$		A_2
1360	m	1359	w	$\nu_{10} + \nu_{14}$		A_1 *3
1336	m	1336	w	ν_6	$\nu(C-C)$	a_1 *3
1288	w	1289	w	ν_{32}	$\beta(C-H)$	b_2
1258	vs	1257	s	ν_7	$\nu(C-O)$	a_1
1243	m	1245	vw	$\nu_{13} + \nu_{22}$		B_1
1213	w	1212	vw	$\nu_{13} + \nu_{37}$		B_2
1207	vvw	1208	vvw	$3\nu_{38}$		B_2
1175	m			ν_{33}	$\nu(C-C)$	b_2

Tabela 3-2
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
		1171	m	ν_8	$\beta(\text{C-H})$	a_1
1126	vvw			$\nu_{21} + \nu_{24}$		A_1
1115	vvw			$\nu_{24} + \nu_{35}$		A_2
1107	s	1109	m	ν_9	$\nu(\text{C-C})$	a_1
1093	vvw	1093	vvw	ν_{34}	$\beta(\text{C-H})$	b_2
1070	w	1071	vvw	$2\nu_{31}$		A_1
1014	vvw			$\nu_{23} + \nu_{24}$		A_1
1006	w	1008	vs	ν_{10}	$\beta(\text{C-H})$	a_1
		976	vvw	ν_{15}	$\gamma(\text{C-H})$	a_2
		922	vw	ν_{21}	$\gamma(\text{C-H})$	b_1
906	vs	906	w	ν_{35}	$\nu(\text{C-O})$	b_2
893	w	894	vw	ν_{16}	$\gamma(\text{C-H})$	a_2
887	vvw	887	vvw	$\nu_{24} + \nu_{37}$		A_2
839	m	840	w	ν_{36}	$\beta(\text{C=O})$	b_2
		817	vvw	ν_{17}	$\gamma(\text{C=O})$	a_2
800	w	796	vw	ν_{23}	$\gamma(\text{C=O})$	b_1
734	vw	737	vs	ν_{11}	$\nu(\text{C-C})$	a_1
714	vs	714	vvw	ν_{22}	$\gamma(\text{C-H})$	b_1
679	m	679	w	ν_{37}	$\delta(\text{CCC})$	b_2
		662	vw	$\nu_{38} + \nu_{39}$		A_1
643	m	641	s	ν_{12}	$\delta(\text{COC})$	a_1
		585	vvw	ν_{18}	$\tau(\text{C-C})$	a_2
541	vvw	541	s	ν_{13}	$\delta(\text{CCC})$	a_1 *3
536	s	534	vvw	$\nu_{19} + \nu_{20}$		A_1 *3
		409	vw	ν_{38}	$\delta(\text{CCC})$	b_2

Tabela 3-2

(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
		377	vw	ν_{19}	$\omega(\text{CCC})$	a_2
355	m	353	m	ν_{14}	$\beta(\text{C=O})$	a_1
348	vvw			$2\nu_{26}$		A_1
300	vvw			$\nu_{25}^{+}(114)$		?
256	w	258	m	ν_{39}	$\delta(\text{CCC})$	b_2
212	w	211	w	ν_{24}	$\omega(\text{CCC})$	b_1
		202	w	$\nu_{20}^{+}(42)$		? *4
188	m	193	vw	ν_{25}	$\tau(\text{C-C})$	b_1
173	m	177	vvw	ν_{26}	$\tau(\text{C-C})$	b_1
		162	vs	ν_{20}	$\tau(\text{C-C})$	a_2
		114	vs	lattice		?
		58	vw	lattice		?

*1 separação por campo cristalino.

*2 degenerescência accidental.

*3 ressonância de Fermi.

*4 Y. Hase, C. U. Davanzo, K. Kawai e O. Sala, J. Mol. Struct., 30, 37 (1976).

Tabela 3-3

Frequências observadas e atribuições tentativas do THFI-K

infravermelho		Raman		atribuição tentativa	
3269	w			$\nu_1 + \nu_{25}$	B_1
3154	w			$\nu_3 + \nu_5$	A_1

Tabela 3-3

(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
		3087	vw	ν_{27}	$\nu(\text{C-H})$	b_2
3075	vw	3079	w	ν_1	$\nu(\text{C-H})$	a_1
3063	vvw	3068	w	ν_{28}	$\nu(\text{C-H})$	b_2
		3053	vvw	$\nu_3 + \nu_6$		A_1
3043	vw	3046	m	ν_2	$\nu(\text{C-H})$	a_1
3036	w	3036	vvw	$\nu_{30} + \nu_{31}$		A_1
3015	vw			$3\nu_{10}$		A_1
1965	vvw			$\nu_3 + \nu_{12}$		A_1
1932	vw			$\nu_{11} + \nu_{33}$		B_2
1908	vvw			$\nu_8 + \nu_{11}$		A_1
1870	vvw			$\nu_9 + \nu_{11}$		A_1
1840	vw			$\nu_9 + \nu_{22}$		B_1
1771	vvw			$\nu_{34} + \nu_{37}$		A_1
		1759	vw	$\nu_{10} + \nu_{11}$		A_1
		1724	vvw	$\nu_{13} + \nu_{33}$		B_2
1704	m	1708	vs	ν_3	$\nu(\text{C=O})$	a_1
1687	w	1686	vw	$\nu_{32} + \nu_{38}$		A_1
1665	vvw	1668	vw	$\nu_{10} + \nu_{12}$		A_1
1608	s	1611	m	ν_{30}	$\nu(\text{C-C})$	b_2
1593	s	1598	m	ν_4	$\nu(\text{C-C})$	a_1
1588	s	1585	m	ν_{29}	$\nu(\text{C=O})$	b_2
1552	vw			$\nu_{22} + \nu_{36}$		A_2
1507	vw			$\nu_{12} + \nu_{36}$		B_2
1481	vvw			$2\nu_{11}$		A_1
1465	vvw	1466	w	ν_5	$\nu(\text{C-C})$	a_1

Tabela 3-3

(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
1457	vvw			$\nu_{11} + \nu_{22}$	B_1	
1449	vvw			ν_{31}	$\nu(C-C)$	b_2
		1410	vw	$\nu_{11} + \nu_{12}$	A_1	
1398	w	1395	vvw	$\nu_{22} + \nu_{37}$	A_2	
1372	s	1378	s	ν_6	$\nu(C-C)$	a_1 *1
1356	m	1359	m	$\nu_{10} + \nu_{14}$	A_1	*1
		1337	vvw	$\nu_{13} + \nu_{23}$	B_1	
1297	s	1302	s	ν_7	$\nu(C-N)$	a_1
1286	w	1288	vw	ν_{32}	$\beta(C-H)$	b_2
1267	vvw			$\nu_{13} + \nu_{22}$	B_1	
1231	w			$\nu_{13} + \nu_{37}$	B_2	
1209	vw			$3\nu_{38}$	B_2	
1184	s			ν_{33}	$\nu(C-C)$	b_2
1160	vvw	1163	m	ν_8	$\beta(C-H)$	a_1
1136	vvw	1140	m	$2\nu_{18}$		A_1 *1
1128	s	1129	vw	ν_9	$\nu(C-C)$	a_1 *1
1091	vvw			ν_{34}	$\beta(C-H)$	b_2
1069	vvw	1072	vvw	$2\nu_{13}$		A_1
1051	w			ν_{35}	$\nu(C-N)$	b_2
		1040	vw	$\nu_{24} + \nu_{36}$	A_2	
1006	vvw	1010	s	ν_{10}	$\beta(C-H)$	a_1
988	vvw			$\nu_{23} + \nu_{25}$	A_1	
974	vvw			ν_{15}	$\gamma(C-H)$	a_2
951	w			$\nu_{13} + \nu_{38}$	B_2	
918	vvw			ν_{21}	$\gamma(C-H)$	b_1

Tabela 3-3
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
889	vvw	893	vvw	ν_{16}	$\gamma(\text{C-H})$	a_2
851	vw	851	vvw	$\nu_{12} + \nu_{25}$		B_1
840	m	845	vvw	ν_{36}	$\beta(\text{C=O})$	b_2
820	vw	822	vvw	ν_{17}	$\gamma(\text{C=O})$	a_2
799	vvw	804	vvw	ν_{23}	$\gamma(\text{C=O})$	b_1
		792	vvw	$\nu_{13} + \nu_{39}$		B_2
769	vw	773	vvw	$\nu_{14} + \nu_{38}$		B_2
756	vw			$\nu_{14} + \nu_{19}$		A_2
743	vw	747	s	ν_{11}	$\nu(\text{C-C})$	a_1
717	vs			ν_{22}	$\gamma(\text{C-H})$	ν_1
688	vvw	690	vvw	ν_{37}	$\delta(\text{CCC})$	b_2
		681	vvw	$\nu_{13} + \nu_{20}$		A_2
664	vvw	668	vs	ν_{12}	$\delta(\text{CNC})$	a_1
629	w			$\nu_{14} + \nu_{39}$		B_2
573	vw			ν_{18}	$\tau(\text{C-C})$	a_2
559	vw	561	w	$\nu_{19} + \nu_{20}$		A_1 *1
538	m	542	vw	ν_{13}	$\delta(\text{CCC})$	a_1 *1
465	vvw			$\nu_{24} + \nu_{39}$		A_2
416	vvw	420	vvw	$2\nu_{24}$		A_1
408	vw	409	vvw	ν_{38}	$\delta(\text{CCC})$	b_2
399	vvw			ν_{19}	$\omega(\text{CCC})$	a_2
364	m	368	w	ν_{14}	$\beta(\text{C=O})$	a_1
340	vvw	342	vvw	$\nu_{20} + \nu_{25}$		B_2
269	vw	267	w	ν_{39}	$\delta(\text{CCC})$	b_2
		228	vw	$2\nu(114)$		?

Tabela 3-3
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
208	vw	209	w	ν_{24}	$\omega(\text{CCC})$	b_1
190	m	190	vw	ν_{25}	$\tau(\text{C-C})$	b_1
164	m	167	vw	ν_{26}	$\tau(\text{C-C})$	b_1
		156	vw	ν_{20}	$\tau(\text{C-C})$	a_2
		133	vw	$2x(67)$		?
		114	vs	lattice		?
		89	s	lattice		?
		67	s	lattice		?

*1 ressonância de Fermi.

Tabela 3-4

Frequências observadas e atribuições tentativas do THFI-H

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
3518	w			$\nu_3 + \nu_{29}$		B_2
3454	w			$2x\nu_{29}$		A_1
		3407	w	$\nu_N + \nu_{25}$		B_1
3200	s	3206	w	ν_N	$\nu(\text{N-H})$	a_1 *1
3094	w			ν_N	$\nu(\text{N-H})$	a_1 *1
3085	vw	3087	s	ν_{27}	$\nu(\text{C-H})$	b_2
		3076	m	ν_1	$\nu(\text{C-H})$	a_1
3061	w	3065	vw	ν_{28}	$\nu(\text{C-H})$	b_2
		3056	vw	$\nu_3 + \nu_7$		A_1
3047	vw	3048	m	ν_2	$\nu(\text{C-H})$	a_1

Tabela 3-4
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa			
		3037	w	$\nu_{30} + \nu_{31}$		A_1	
		2932	vw	$2\nu_5$		A_1	
2764	vvw			$2\nu_6$		A_1	
2716	w			$\nu_{31} + \nu_{32}$		A_1	
2557	vvw			$\nu_6 + \nu_{33}$		B_2	
2460	vvw			$\nu_{32} + \nu_{33}$		A_1	
2345	vvw			$\nu_8 + \nu_{33}$		B_2	
2184	vw			$\nu_6 + \nu_{36}$		B_2	
2133	vvw			$\nu_{34} + \nu_{35}$		A_1	
2104	vvw			$\nu_7 + \nu_{23}$		B_1	
2000	vw			$2\nu_{10}$		A_1	
1971	w			$\nu_{10} + \nu_{15}$		A_2	
1938	vw			$2\nu_{15}$		A_1	
1904	w			$\nu_8 + \nu_{11}$		A_1	
1868	w			$\nu_9 + \nu_{11}$		A_1	
1836	vw			$\nu_{35} + \nu_{36}$		A_1	
1819	vvw			$\nu_{12} + \nu_{33}$		B_2	
1774	m			ν_3	$\nu(C=O)$	a_1	*2
		1758	vs				
1744	vs			ν_{29}	$\nu(C=O)$	b_2	*2
		1728	s				
1691	vw			$\nu_{32} + \nu_{38}$		A_1	
1605	s	1609	s	ν_4	$\nu(C-C)$	a_1	*3
				ν_{30}	$\nu(C-C)$	b_2	*3
1597	vw			$\nu_{23} + \nu_{36}$		A_2	

Tabela 3-4
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa			
1559	vvw			$\nu_{11} + \nu_{16}$		A_2	
1535	vvw			$\nu_{11} + \nu_{36}$		B_2	
1509	vw			$\nu_{22} + \nu_{36}$		A_2	
1468	s	1470	w	ν_5	$\nu(C-C)$	a_1	
1432	w			ν_{31}	$\nu(C-C)$	b_2	
1384	vs	1387	m	ν_{Δ}	$\delta(N-H)$	b_2	*3
				ν_6	$\nu(C-C)$	a_1	*3,4
1375	vs	1376	m	$\nu_{10} + \nu_{14}$		A_1	*4
1359	vw	1355	vw	$\nu_{12} + \nu_{22}$		B_1	
1342	vvw	1345	vw	$\nu_{13} + \nu_{23}$		b_1	
1304	vs	1308	m	ν_7	$\nu(C-N)$	a_1	
1287	w	1292	vw	ν_{32}	$\beta(C-H)$	b_2	
1210	w			$3\nu_{38}$		B_2	
1181	m	1180	vw	ν_{33}	$\nu(C-C)$	b_2	
1166	vvw	1167	m	ν_8	$\beta(C-H)$	a_1	
1140	s	1145	s	ν_9	$\nu(C-C)$	a_1	
1083	w	1093	w	ν_{34}	$\beta(C-H)$	b_2	
1069	w	1072	vvw	$\nu_{14} + \nu_{22}$		B_1	
1052	vs	1053	w	ν_{35}	$\nu(C-N)$	b_2	
		1026	vvw	$\nu_{23} + \nu_{24}$		A_1	
1009	vvw	1015	s	ν_{10}	$\beta(C-H)$	a_1	
974	w			ν_{15}	$\gamma(C-H)$	a_2	
968	vvw			$\nu_{23} + \nu_{26}$		A_1	
916	vvw			ν_{21}	$\gamma(C-H)$	b_1	
892	vvw			ν_{16}	$\gamma(C-H)$	a_2	

Tabela 3-4
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
814	w	813	w	ν_{17}	$\gamma(\text{C=O})$	a_2
802	vvw	807	w	ν_{23}	$\gamma(\text{C=O})$	b_1
793	m	795	w	ν_{36}	$\beta(\text{C=O})$	b_2
744	s	747	s	ν_{11}	$\nu(\text{C-C})$	a_1
739	vvw	736	vvw	$\nu_{13}^{+\nu_{25}}$		B_1
715	vs	709	vvw	ν_{Γ}	$\gamma(\text{N-H})$	b_1 *3
				ν_{22}	$\gamma(\text{C-H})$	b_1 *3
691	vvw	690	vvw	ν_{37}	$\delta(\text{CCC})$	b_2
667	m	668	m	$\nu_{38}^{+\nu_{39}}$		A_1 *4
647	s	644	s	ν_{12}	$\delta(\text{CNC})$	a_1 *4
628	vw			$\nu_{19}^{+\nu_{39}}$		B_1
579	vvw			ν_{18}	$\tau(\text{C-C})$	a_2
548	vs	553	s	ν_{13}	$\delta(\text{CCC})$	a_1 *4
534	vs	535	vw	$\nu_{19}^{+\nu_{20}}$		A_1 *4
499	vvw			$\nu_{14}^{+\nu_{20}}$		A_2
452	w	453	vw	$\nu_{25}^{+\nu_{39}}$		A_2
404	w	406	vw	ν_{38}	$\delta(\text{CCC})$	b_2
380	vw	384	vw	ν_{19}	$\omega(\text{CCC})$	a_2
355	vs	353	m	ν_{14}	$\beta(\text{C=O})$	a_1
		341	vvw	$\nu_{20}^{+\nu_{25}}$		B_2
256	w	261	s	ν_{39}	$\delta(\text{CCC})$	b_2
218	vvw			ν_{24}	$\omega(\text{CCC})$	b_1
198	m	202	m	ν_{25}	$\tau(\text{C-C})$	b_1
167	s	167	s	ν_{26}	$\tau(\text{C-C})$	b_1
		157	vvw	ν_{20}	$\tau(\text{C-C})$	a_2

Tabela 3-4

(continuação)

infravermelho	Raman		atribuição tentativa	
	62	m	lattice	?
*1	ponte de hidrogênio.			
*2	separação por campo cristalino.			
*3	degenerescência accidental.			
*4	ressonância de Fermi.			

Tabela 3-5

Frequências observadas e atribuições tentativas do THFI-D

infravermelho	Raman		atribuição tentativa		
3445	vvw		$2\nu_{29}$		A_1
3201	vvw	3207	vvw	$2\nu_4$	A_1
3182	vvw		$\nu_5 + \nu_{29}$		B_2
3091	vvw		$\nu_6 + \nu_{29}$		B_2
3084	vvw	3087	s	ν_{27}	$\nu(C-H)$ b_2
		3075	m	ν_1	$\nu(C-H)$ a_1
3060	vvw	3066	vw	ν_{28}	$\nu(C-H)$ b_2
		3058	vw	$\nu_3 + \nu_7$	A_1
3045	vw	3047	w	ν_2	$\nu(C-H)$ a_1
		3036	vw	$\nu_{30} + \nu_{31}$	A_1
		2929	vw	$2\nu_5$	A_1
2909	vvw		$\nu_4 + \nu_7$		A_1
2692	vvw		$\nu_4 + \nu_{34}$		B_2
2670	vvw		$\nu_6 + \nu_7$		A_1

Tabela 3-5
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa			
2436	s	2439	w	ν_N	$\nu(N-D)$	a_1	*1,2
2389	vw			ν_N	$\nu(N-D)$	a_1	*1,2
2328	s	2328	w	$2\nu_{35}$		A_1	*1,2
2244	vw			$2\nu_{35}$		A_1	*1,2
2163	vvw			$\nu_{\Delta} + \nu_{35}$		A_1	
2134	vvw			$\nu_{\Delta} + \nu_{33}$		A_1	
2097	vvw			$\nu_7 + \nu_{23}$		B_1	
1970	w			$\nu_{10} + \nu_{15}$		A_2	
1944	vw			$2\nu_{15}$		A_1	
1918	vw			$2\nu_{\Delta}$		A_1	
1904	vvw			$\nu_8 + \nu_{11}$		A_1	
1869	w			$\nu_9 + \nu_{11}$		A_1	
1838	vvw			$\nu_{12} + \nu_{35}$		B_2	
1818	w			$\nu_{12} + \nu_{33}$		B_2	
1772	s			ν_3	$\nu(C=O)$	a_1	*3
		1757	vs				
		1741	vw	$\nu_{13} + \nu_{35}$		B_2	
1726	vs			ν_{29}	$\nu(C=O)$	b_2	*3
		1707	s				
1635	vw			$\nu_{13} + \nu_{34}$		B_2	
1602	s	1607	s	ν_4	$\nu(C-C)$	a_1	*4
				ν_{30}	$\nu(C-C)$	b_2	*4
1543	vvw			$\nu_{11} + \nu_{23}$		B_1	
1508	vvw			$\nu_{22} + \nu_{36}$		A_2	
1468	s	1470	vw	ν_5	$\nu(C-C)$	a_1	

Tabela 3-5
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa			
1432	w			ν_{31}	$\nu(\text{C-C})$	b_2	
1386	vs	1386	m	ν_6	$\nu(\text{C-C})$	a_1	*2
1374	vs	1377	m	$\nu_{10} + \nu_{14}$		A_1	*2
1360	vw	1359	vw	$\nu_{12} + \nu_{22}$		B_1	
1346	vvw	1343	vvw	$\nu_{13} + \nu_{23}$		B_1	
1303	vvw			$\nu_{\Delta} + \nu_{14}$		B_2	
1296	vs	1299	m	ν_7	$\nu(\text{C-N})$	a_1	
1288	w			ν_{32}	$\beta(\text{C-H})$	b_2	
1201	s	1207	w	ν_{35}	$\nu(\text{C-N})$	b_2	*5
1170	m	1172	vw	ν_{33}	$\nu(\text{C-C})$	b_2	
1167	vvw	1166	m	ν_8	$\beta(\text{C-H})$	a_1	
1133	m	1140	s	ν_9	$\nu(\text{C-C})$	a_1	
1086	m	1091	w	ν_{34}	$\beta(\text{C-H})$	b_2	
1068	m			$\nu_{14} + \nu_{22}$		B_1	
1048	m			$\nu_{36} + \nu_{39}$		A_1	
1010	vvw	1015	s	ν_{10}	$\beta(\text{C-H})$	a_1	
973	vw			ν_{15}	$\gamma(\text{C-H})$	a_2	
962	s	966	w	ν_{Δ}	$\delta(\text{N-D})$	b_2	*5
920	vvw			ν_{21}	$\gamma(\text{C-H})$	b_1	
895	vvw			ν_{16}	$\gamma(\text{C-H})$	a_2	
812	vw	819	vw	ν_{17}	$\gamma(\text{C=O})$	a_2	
802	vvw	804	vw	ν_{23}	$\gamma(\text{C=O})$	b_1	
793	m	795	w	ν_{36}	$\beta(\text{C=O})$	b_2	
770	w	769	w	$\nu_{18} + \nu_{25}$		B_2	
740	m	742	s	ν_{11}	$\nu(\text{C-C})$	a_1	

Tabela 3-5
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
715	vs	720	vvw	ν_{22}	$\gamma(\text{C-H})$	b_1
690	vvw			ν_{37}	$\delta(\text{CCC})$	b_2
668	vw	669	vvw	$\nu_{\Gamma} + \nu_{20}$		B_2
646	s	643	s	ν_{12}	$\delta(\text{CNC})$	a_1 *2
640	m	636	m	$\nu_{38} + \nu_{39}$		A_1 *2
624	vvw	624	vw	$\nu_{19} + \nu_{39}$		B_1
580	vvw			ν_{18}	$\tau(\text{C-C})$	a_2
545	m	549	s	ν_{13}	$\delta(\text{CCC})$	a_1 *2
531	vs	532	vw	$\nu_{19} + \nu_{20}$		A_1 *2
510	vw			ν_{Γ}	$\gamma(\text{N-D})$	b_1
450	w	455	vvw	$\nu_{25} + \nu_{39}$		A_2
403	w	406	vvw	ν_{38}	$\delta(\text{CCC})$	b_2
		380	vw	ν_{19}	$\omega(\text{CCC})$	a_2
354	vs	352	m	ν_{14}	$\beta(\text{C=O})$	a_1
256	vw	263	s	ν_{39}	$\delta(\text{CCC})$	b_2
220	vvw			ν_{24}	$\omega(\text{CCC})$	b_1
193	m	199	m	ν_{25}	$\tau(\text{C-C})$	b_1
164	m	166	s	ν_{26}	$\tau(\text{C-C})$	b_1
		157	vw	ν_{20}	$\tau(\text{C-C})$	a_2
		62	m	lattice		?

*1 ponte de hidrogênio.

*2 ressonância de Fermi.

*3 separação por campo cristalino.

*4 degenerescência accidental.

*5 acoplamento mecânico.

THFI-K, THFI-H e THFI-D são tentativamente atribuídas em 1610 (b_2), 1600 (a_1), 1465 (a_1), 1450 (b_2), 1375 (a_1), 1300 (a_1), 1185 (b_2), 1130 (a_1), 1050 (b_2) e 745 (a_1) cm^{-1} ; em 1605 (a_1, b_2), 1470 (a_1), 1430 (b_2), 1385 (a_1), 1305 (a_1), 1180 (b_2), 1145 (a_1), 1050 (b_2), e 745 (a_1) cm^{-1} ; e em 1605 (a_1, b_2), 1470 (a_1), 1430 (b_2), 1385 (a_1), 1300 (a_1), 1205 (b_2), 1170 (b_2), 1140 (a_1) e 740 (a_1) cm^{-1} , respectivamente, considerando-se os efeitos de acoplamento mecânico.

Além das vibrações fundamentais atribuídas acima, há cinco deformações do esqueleto no plano e duas deformações C=O no plano e para o caso de ATHF, estas vibrações já foram razoavelmente atribuídas às bandas em 840 (b_2), 680 (b_2), 640 (a_1), 540 (a_1), 410 (b_2), 355 (a_1) e 255 (b_2) cm^{-1} . As atribuições destas vibrações fundamentais para THFI-K, THFI-H e THFI-D são 840 (b_2), 690 (b_2), 665 (a_1), 540 (a_1), 410 (b_2), 365 (a_1), e 265 (b_2) cm^{-1} ; 795 (b_2), 690 (b_2), 645 (a_1), 545 (a_1), 405 (b_2), 355 (a_1) e 260 (b_2) cm^{-1} ; e 795 (b_2), 690 (b_2), 645 (a_1), 540 (a_1), 405 (b_2), 355 (a_1) e 260 (b_2) cm^{-1} . Os pequenos deslocamentos de frequência nas atribuições podem ser devido a força externa originada da ponte de hidrogênio no estado cristalino.

Com relação as vibrações fundamentais fora do plano, são esperados os modos vibracionais, tais como, quatro deformações C-H, duas deformações C=O, duas deformações do esqueleto e quatro vibrações de torção fora do plano. As deformações C-H fora do plano do anel benzênico são as vibrações caracterizadas conforme o tipo de substituição, as quais podem ser atribuídas diretamente às frequências observadas em 980 (a_2), 920 (b_1), 890 (a_2) e 715 (b_1) cm^{-1} para os benzenos substituídos nas posições 1 e 2 pelos grupos leves²². Analisando os resultados através do cálculo de coordenadas normais para ATHF^{14,15}, as deformações C=O fora do plano são atribuídas às bandas em 820 (a_2) e 800 (b_1) cm^{-1} . As deformações do esqueleto e torções

são atribuídas numa tentativa grosseira às bandas em 380 (a_2) e 210 (b_1) cm^{-1} e em 580 (a_2), 190 (b_1), 170 (b_1) e 160 (a_2) cm^{-1} , respectivamente.

Para os compostos THFI-H e THFI-D, há mais três modos fundamentais originados dos movimentos de grupo N-H ou N-D. Estes modos vibracionais podem ser atribuídos considerando-se os deslocamentos isotópicos de frequência. A vibração de estiramento N-H é atribuída em 3200 cm^{-1} intensa no espectro infravermelho, e um ombro em 3094 cm^{-1} é também atribuído ao mesmo modo vibracional que pode ser explicado pela função potencial de duplo mínimo da ponte de hidrogênio N-H.....O=C^{23,24,25,26}. A vibração de estiramento N-D é observada na região de frequência de 2400 cm^{-1} com dois tipos de desdobramentos das bandas, tais como, a ponte de hidrogênio e a ressonância de Fermi, cujas frequências observadas são 2435, 2389, 2328 e 2244 cm^{-1} . As deformações N-H e N-D no plano são muito acopladas com as vibrações de estiramento do esqueleto e são grosseiramente atribuídas às bandas em 1385 e 965 cm^{-1} . O último modo vibracional, ou seja, a deformação N-H ou N-D fora do plano, é atribuído em 710 cm^{-1} para THFI-H e em 510 cm^{-1} para THFI-D, levando-se em consideração o deslocamento de frequência pelo efeito isotópico. Esta separação das bandas de 200 cm^{-1} é razoável comparando com o dado de N-h-maleimida e N-d-maleimida nos espectros Raman e infravermelho¹².

3-d. Anidrido Tetracloroftálico (ATCF)

Tetracloroftalimida de Potássio (TCFI-K)

N-h-Tetracloroftalimida (TCFI-H)

N-d-Tetracloroftalimida (TCFI-D)

As frequências observadas e intensidades relativas dos compostos

ATCF, TCFI-K, TCFI-H e TCFI-D são mostradas nas Tabelas 3-6, 3-7, 3-8 e 3-9, respectivamente, com as atribuições tentativas.

Como já foi discutido para os anidridos ftálicos¹⁴, o efeito de substituição em anel benzênico é muito pequeno para as vibrações do sistema $O=C-Y-C=O$. Portanto, as atribuições de estiramento $C=O$ simétrico e assimétrico para ATCF, TCFI-K, TCFI-H e TCFI-D podem ser feitas comparando com as de ATHF, THFI-K, THFI-H e THFI-D, respectivamente. Os modos fundamentais de estiramento $C=O$ simétrico são atribuídos às bandas intensas em 1840, 1708, 1772 e 1772 cm^{-1} para os compostos acima citados e os de estiramento assimétrico em 1775, 1607, 1705 e 1701 cm^{-1} . A vibração assimétrica de TCFI-K está intimamente acoplada com a vibração de estiramento de anel do esqueleto em 1556 cm^{-1} como foi mencionado para o THFI-K.

Considerando o espectro Raman polarizado do ATCF fundido¹⁴, as vibrações de estiramento do esqueleto são atribuídas indubitavelmente para as bandas observadas do ATCF. As bandas nos espectros infravermelho e Raman de ATCF em 1575 (a_1, b_2), 1390 (b_2), 1375 (a_1), 1332 (b_2), 1297 (a_1), 1220 (a_1), 1174 (a_1), 1043 (a_1) e 940 (b_2) cm^{-1} são as fundamentais de estiramento do esqueleto cujas frequências estão situadas na região relativamente alta. Comparando com as de ATHF, estas frequências de ATCF mostram um pequeno deslocamento na região baixa devido a efeito de massa. Estas atribuições tentativas são razoáveis comparando-se com as de benzeno polihaloderivado^{27,28,29}. Entendendo-se a relação entre as frequências de estiramento do esqueleto de ATHF e ATCF, as vibrações fundamentais de TCFI-K, TCFI-H e TCFI-D podem ser facilmente atribuídas às bandas observadas em 1579 (a_1), 1555 (b_2), 1390 (b_2), 1379 (a_1), 1354 (b_2), 1316 (a_1), 1270 (a_1), 1200 (a_1), 1131 (b_2) e 1041 (a_1) cm^{-1} ; em 1577 (a_1, b_2), 1387 (b_2), 1370 (a_1), 1336 (b_2), 1320 (a_1), 1275 (a_1), 1195 (a_1), 1085 (b_2) e 1044 (a_1) cm^{-1} ; e em 1573 (a_1, b_2), 1391 (b_2), 1370 (a_1), 1341 (b_2), 1318

Tabela 3-6

Frequências observadas e atribuições tentativas do ATCF

infravermelho		Raman		atribuição tentativa			
3670	vw			$2\nu_1$		A_1	
		3151	vw	$2\nu_2$		A_1	
2376	vw			$\nu_7 + \nu_{30}$		B_2	
2141	vw			$\nu_1 + \nu_{12}$		A_1	
2106	vw			$\nu_{18} + \nu_{27}$		B_1	
1918	vw	1922	vw	$\nu_2 + \nu_{11}$		A_1	
1912	m	1914	w	$\nu_6 + \nu_8$		A_1	
1872	vw	1873	vw	$\nu_2 + \nu_{12}$		A_1	
1850	s	1847	vs	ν_1	$\nu(C=O)$	a_1	*1
1834	s	1833	vs	$\nu_3 + \nu_{10}$		$\tilde{A}_1$	*1
		1816	vw	$\nu_6 + \nu_9$		A_1	
1813	vw	1811	m	$\nu_5 + \nu_{35}$		B_2	
1798	vw	1796	vw	$\nu_2 + \nu_{24}$		B_1	
1789	vw	1788	vw	$\nu_2 + \nu_{13}$		A_1	
1774	vs	1775	vs	ν_{27}	$\nu(C=O)$	b_2	
1751	vw	1751	w	$\nu_2 + \nu_{14}$		A_1	
1699	w	1692	vw	$\nu_{29} + \nu_{37}$		A_1	
		1664	vvw	$\nu_3 + \nu_{12}$		A_1	
1635	vvw			$\nu_4 + \nu_{11}$		A_1	
1582	vw			$\nu_3 + \nu_{13}$		A_1	
1574	vw	1575	vs	ν_2	$\nu(C-C)$	a_1	*2
				ν_{28}	$\nu(C-C)$	b_2	*2
1558	vvw	1556	w	$\nu_3 + \nu_{14}$		A_1	
1542	w	1542	vw	$\nu_{29} + \nu_{39}$		A_1	
1528	vvw			$\nu_3 + \nu_{39}$		B_2	

Tabela 3-6
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
		1515	vw	$\nu_4 + \nu_{24}$		B ₁
		1507	vw	$\nu_6 + \nu_{18}$		A ₂
		1494	vw	$\nu_8 + \nu_{21}$		B ₁
		1474	vw	$\nu_4 + \nu_{14}$		A ₁
1435	vw			$\nu_5 + \nu_{13}$		A ₁
1411	vw			$\nu_{10} + \nu_{32}$		B ₂
1390	m	1390	vw	ν_{29}	$\nu(\text{C-C})$	b ₂
1374	vs	1377	vs	ν_3	$\nu(\text{C-C})$	a ₁
1332	vw	1331	w	ν_{30}	$\nu(\text{C-C})$	b ₂
1297	s	1297	vs	ν_4	$\nu(\text{C-O})$	a ₁
1284	vw			$\nu_{11} + \nu_{32}$		B ₂
1234	s	1232	s	ν_5	$\nu(\text{C-C})$	a ₁ *1
1219	s	1218	s	2x ν_{16}		A ₁ *1
		1204	vw	$\nu_8 + \nu_{10}$		A ₁
1180	m	1181	vw	2x ν_{35}		A ₁
1173	m	1174	vs	ν_6	$\nu(\text{C-C})$	a ₁
1143	vw	1145	vw	$\nu_{21} + \nu_{22}$		A ₁
		1126	vw	$\nu_8 + \nu_{22}$		B ₁
1111	vw			$\nu_{32} + \nu_{38}$		A ₁
1078	vw			$\nu_{10} + \nu_{16}$		A ₂
1056	vw			ν_{31}	$\delta(\text{CCC})$	b ₂
1043	vw			ν_7	$\nu(\text{C-C})$	a ₁
1009	vw			$\nu_{20} + \nu_{32}$		B ₁
973	vw			$\nu_{22} + \nu_{35}$		A ₂
957	s	956	m	ν_{32}	$\nu(\text{C-O})$	b ₂ *1

Tabela 3-6
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
948	s	949	w	$\nu_9 + \nu_{37}$	B_2	*1
923	vs	925	m	$\nu_8 + \nu_{38}$	B_2	*1
916	vs	917	vw	$\nu_{11} + \nu_{35}$	B_2	*1
826	vw			ν_{33}	$\beta(C=O)$ b_2	
798	vw	799	w	ν_{15}	$\gamma(C=O)$ a_2	
757	s	758	vw	ν_{21}	$\gamma(C=O)$ b_1	
742	vvw	743	m	$\nu_{35} + \nu_{39}$	A_1	*1
735	vs	737	vvw	ν_8	$\nu(C-Cl)$ a_1	*1
718	vvw	713	vvw	$\nu_{18} + \nu_{22}$	B_2	
697	vvw	696	vw	$2\nu_{11}$	$\tilde{A}_1$	
669	vvw			ν_{34}	$\nu(C-Cl)$ b_2	
638	w	637	vs	ν_9	$\delta(COC)$ a_1	
614	w	616	w	ν_{16}	$\gamma(C-Cl)$ a_2	
		604	vvw	$\nu_{22} + \nu_{24}$	A_1	
589	m	588	vvw	ν_{35}	$\delta(CCC)$ b_2	
564	vvw	562	vvw	$\nu_{10} + \nu_{25}$	B_1	
535	vvw	536	vvw	$\nu_{24} + \nu_{37}$	A_2	
460	s	463	vs	ν_{10}	$\beta(C=O)$ a_1	
418	vvw			ν_{17}	$\omega(CCC)$ a_2	
384	vvw	387	m	ν_{22}	$\gamma(C-Cl)$ b_1	
362	vw	363	vvw	ν_{36}	$\delta(CCC)$ b_2	
349	vvw	352	vs	ν_{11}	$\nu(C-Cl)$ a_1	*1
		348	s	$2\nu_{14}$	A_1	*1
334	vvw	335	s	ν_{18}	$\gamma(C-Cl)$ a_2	
312	w	314	vs	ν_{37}	$\nu(C-Cl)$ b_2	

Tabela 3-6

(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
298	w	300	vs	ν_{12}	$\delta(\text{CCC})$	a_1
279	vvw			ν_{23}	$\gamma(\text{C-Cl})$	b_1
245	vvw			$\nu_{19} + \nu_{26}$		B_2
223	vw	228	s	ν_{24}	$\tau(\text{C-C})$	b_1
		212	vs	ν_{13}	$\beta(\text{C-Cl})$	a_1
200	w			ν_{38}	$\beta(\text{C-Cl})$	b_2
176	w	180	m	ν_{14}	$\beta(\text{C-Cl})$	a_1
		157	m	ν_{39}	$\beta(\text{C-Cl})$	b_2
		108	w	ν_{25}	$\omega(\text{CCC})$	b_1
		96	vw	ν_{19}	$\tau(\text{C-C})$	a_2
		71	m	ν_{20}	$\tau(\text{C-C})$	a_2
		57	vs	ν_{26}	$\tau(\text{C-C})$	b_1

*1 ressonância de Fermi.

*2 degenerescência accidental.

Tabela 3-7

Frequências observadas e atribuições tentativas do TCFI-K

infravermelho		Raman		atribuição tentativa	
		3864	vvw	$\nu_4 + \nu_6 + \nu_{30}$	B_2
		3559	vvw	$\nu_3 + \nu_{16} + \nu_{28}$	B_1
2723	vw			$\nu_{27} + \nu_{32}$	A_1
2672	vw			$\nu_4 + \nu_{30}$	B_2
		2563	vvw	$\nu_3 + \nu_6$	A_1

Tabela 3-7

(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
2522	vvw			$2\nu_5$	A_1	
2463	vvw			$\nu_1 + \nu_{21}$	B_1	
		2291	vvw	$\nu_8 + \nu_{28}$	B_2	
		2178	vvw	$\nu_{16} + \nu_{28}$	B_1	
		1803	vvw	$\nu_1 + \nu_{25}$	B_1	
1752	vw			$\nu_{13} + \nu_{28}$	B_2	
1714	vw	1719	w	$\nu_7 + \nu_9$	A_1	*1
1707	s	1708	s	ν_1	$\nu(C=O)$	a_1 *1
1691	vvw			$\nu_{18} + \nu_{30}$	B_1	
1633	vw	1629	vw	$2\nu_{33}$	A_1	
1605	vs	1608	vvw	ν_{27}	$\nu(C=O)$	b_2 *2
1579	m	1577	vw	ν_2	$\nu(C-C)$	a_1
1554	m	1560	w	ν_{28}	$\nu(C-C)$	b_2 *2
1451	w			$\nu_5 + \nu_{14}$	A_1	
1390	vvw			ν_{29}	$\nu(C-C)$	b_2
1379	m			ν_3	$\nu(C-C)$	a_1
1354	vs	1351	w	ν_{30}	$\nu(C-C)$	b_2
1316	vs	1319	m	ν_4	$\nu(C-N)$	a_1
		1311	vw	$\nu_{14} + \nu_{32}$	B_2	
1281	w			$\nu_{32} + \nu_{39}$	A_1	*1
1260	m	1263	w	ν_5	$\nu(C-C)$	a_1 *1
1215	vw			$\nu_{31} + \nu_{39}$	A_1	
1207	m			$\nu_8 + \nu_{10}$	A_1	*1
1190	m	1194	m	ν_6	$\nu(C-C)$	a_1 *1
1171	w			$\nu_{10} + \nu_{34}$	B_2	

Tabela 3-7
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
1157	vvw			$\nu_8 + \nu_{17}$	A_2	
1131	s			ν_{32}	$\nu(C-N)$	b_2
		1114	vvw	$\nu_{11} + \nu_{21}$		B_1
1079	vvw	1072	vw	$\nu_8 + \nu_{18}$		A_2
1059	vw	1062	m	ν_{31}	$\delta(CCC)$	b_2
		1041	vvw	ν_7	$\nu(C-C)$	a_1
1020	vvw			$\nu_9 + \nu_{11}$		A_1
968	vw			$\nu_{13} + \nu_{21}$		B_1
915	vw	913	vvw	$\nu_8 + \nu_{14}$		A_1
880	m			$\nu_9 + \nu_{24}$		B_1
844	vvw			$\nu_8 + \nu_{25}$		B_1
822	vvw	822	vvw	ν_{33}	$\beta(C=O)$	b_2
800	vvw			ν_{15}	$\gamma(C=O)$	a_2
765	s			ν_{21}	$\gamma(C=O)$	b_1
735	s	739	m	ν_8	$\nu(C-Cl)$	a_1
723	vw			$\nu_{14} + \nu_{35}$		B_2
709	w			$2\nu_{11}$		A_1
672	w	674	w	ν_{34}	$\nu(C-Cl)$	b_2
		667	s	ν_9	$\delta(CNC)$	a_1
648	vvw	652	vvw	$\nu_{11} + \nu_{12}$		A_1
		641	vvw	$\nu_{25} + \nu_{35}$		A_2
619	w			ν_{16}	$\gamma(C-Cl)$	a_2
587	w			$\nu_{13} + \nu_{22}$		B_1
		563	s	$\nu_{11} + \nu_{38}$		B_2
						*1
537	vvw	531	vs	ν_{35}	$\delta(CCC)$	b_2
						*1

Tabela 3-7
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa	
511	vvw	506	vvw	$\nu_{11} + \nu_{39}$	B_2
485	m	490	w	$\nu_{18} + \nu_{39}$	B_1
		478	vvw	$\nu_{12} + \nu_{14}$	A_1
467	vvw	468	vvw	ν_{10} $\beta(C=O)$	a_1
446	vvw			$\nu_{18} + \nu_{25}$	B_2
418	vvw			ν_{17} $\omega(CCC)$	a_2
381	m	383	m	ν_{22} $\gamma(C-Cl)$	b_1
		361	vw	ν_{36} $\delta(CCC)$	a_2
		354	vs	ν_{11} $\nu(C-Cl)$	a_1
332	w	338	w	ν_{18} $\gamma(C-Cl)$	$\tilde{a}_2$
310	vvw			ν_{37} $\nu(C-Cl)$	b_2
300	m	303	w	ν_{12} $\delta(CCC)$	a_1
274	vw			ν_{23} $\gamma(C-Cl)$	b_1
		235	vvw	$\nu_{19} + \nu_{39}$	B_1
		224	vs	ν_{24} $\tau(C-C)$	b_1
208	vw	204	vvw	ν_{13} $\beta(C-Cl)$	a_1
203	vvw			ν_{38} $\beta(C-Cl)$	b_2
190	w	187	vvw	ν_{14} $\beta(C-Cl)$	a_1
176	vvw			$2\nu_{19}$	A_1
167	vw			$\nu_{20} + \nu_{25}$	B_1
		156	vw	ν_{39} $\beta(C-Cl)$	b_2
		135	vvw	$2\nu_{20}$	A_1
		106	m	ν_{25} $\omega(CCC)$	b_1
		92	vw	ν_{19} $\tau(C-C)$	a_2
		67	vw	ν_{20} $\tau(C-C)$	a_2

Tabela 3-7

(continuação)

infravermelho	Raman		atribuição tentativa		
	55	w	ν_{26}	$\tau(\text{C-C})$	b_1
	50	vw	lattice		?

*1 ressonância de Fermi.

*2 acoplamento mecânico.

Tabela 3-8

Frequências observadas e atribuições tentativas do TCFI-H

infravermelho	Raman		atribuição tentativa			
3206	s		ν_N	$\nu(\text{N-H})$	a_1	*1
3136	w		$\nu_1 + \nu_3$		A_1	
3077	w		ν_N	$\nu(\text{N-H})$	a_1	*1
2920	vvw		$\nu_{28} + \nu_{30}$		A_1	
2848	vvw		$\nu_1 + \nu_{32}$		B_2	
2717	w		$2\nu_3$		A_1	
2628	vvw		$2\nu_4$		A_1	
2094	vvw		$\nu_T + \nu_3$		B_1	
1921	vvw		$\nu_2 + \nu_{11}$		A_1	
1820	w		$\nu_3 + \nu_{10}$		A_1	
1782	vw	1789	m	$\nu_2 + \nu_{13}$	A_1	*2
1770	s	1774	vs	ν_1	$\nu(\text{C=O})$	a_1
1729	vw		$\nu_3 + \nu_{11}$		A_1	
1703	vs	1708	s	ν_{27}	$\nu(\text{C=O})$	b_2
		1692	vw	$\nu_{29} + \nu_{37}$	A_1	

Tabela 3-8
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa			
1657	vvw			$\nu_3 + \nu_{12}$		A_1	
1609	vvw			$\nu_4 + \nu_{12}$		A_1	
1575	w	1579	m	ν_2	$\nu(C-C)$	a_1	*3
				ν_{28}	$\nu(C-C)$	b_2	*3
1543	vw			$\nu_3 + \nu_{14}$		A_1	
1456	vvw			$\nu_{\Gamma} + \nu_{21}$		A_1	
1448	vvw			$\nu_{\Gamma} + \nu_8$		B_1	
1434	vvw			$\nu_{11} + \nu_{32}$		B_2	
1425	vvw			$2\nu_{\Gamma}$		A_1	
		1407	vw	$\nu_{32} + \nu_{37}$		$\tilde{A}_1$	
1387	vvw			ν_{29}	$\nu(C-C)$	b_2	
1376	vvw	1381	s	ν_3	$\nu(C-C)$	a_1	*2
1364	s	1369	w	$\nu_8 + \nu_9$		A_1	*2
		1343	w	ν_{Δ}	$\delta(N-H)$	b_2	
1339	m	1333	m	ν_{30}	$\nu(C-C)$	b_2	
1318	s	1322	vvw	ν_4	$\nu(C-N)$	a_1	
		1294	vvw	$2\nu_9$		A_1	
1275	w			ν_5	$\nu(C-C)$	a_1	
		1268	vw	$\nu_{32} + \nu_{38}$		A_1	
		1258	vw	$\nu_9 + \nu_{16}$		A_2	
		1230	vvw	$\nu_9 + \nu_{35}$		B_2	
1213	vvw			$\nu_{10} + \nu_{21}$		B_1	
1192	m	1196	vs	ν_6	$\nu(C-C)$	a_1	
1177	vw	1178	vw	$2\nu_{35}$		A_1	
1169	w	1172	vw	$\nu_{\Gamma} + \nu_{10}$		B_1	

Tabela 3-8
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa			
1143	vw			$\nu_{20} + \nu_{32}$		B_1	
1111	vw			$\nu_9 + \nu_{10}$		A_1	
1084	s	1088	vw	ν_{32}	$\nu(C-N)$	b_2	
				ν_{31}	$\delta(CCC)$	b_2	*3
1044	vw			ν_7	$\nu(C-C)$	a_1	*3
966	vw			$\nu_{21} + \nu_{24}$		A_1	
933	vw			$2\nu_{10}$		A_1	
923	m	927	vw	$\nu_{17} + \nu_{24}$		A_1	
912	m	915	vw	$\nu_9 + \nu_{23}$		B_1	
895	vw			$\nu_{12} + \nu_{16}$		$\tilde{A}_2$	
800	vw			ν_{15}	$\gamma(C=O)$	a_2	
		777	vw	$\nu_{10} + \nu_{37}$		B_2	
766	w			ν_{33}	$\beta(C=O)$	b_2	
750	s	751	vw	ν_{21}	$\gamma(C=O)$	b_1	
744	m			ν_8	$\nu(C-Cl)$	a_1	
713	s			ν_{17}	$\gamma(N-H)$	b_1	
677	w			ν_{34}	$\nu(C-Cl)$	b_2	
648	m	646	s	ν_9	$\delta(CNC)$	a_1	
604	w	609	vw	ν_{16}	$\gamma(C-Cl)$	a_2	
586	w	591	vw	ν_{35}	$\delta(CCC)$	b_2	
		544	vw	$\nu_{11} + \nu_{38}$		B_2	
533	w			$\nu_{18} + \nu_{38}$		B_1	
		470	s	ν_{10}	$\beta(C=O)$	a_1	*2
444	s	439	vw	$2\nu_{24}$		A_1	*2
		424	vw	$\nu_{13} + \nu_{24}$		B_1	

Tabela 3-8
(continuação)

infravermelho	Raman	atribuição tentativa			
	417 vw	ν_{17}	$\omega(\text{CCC})$	a_2	
	387 vw	ν_{22}	$\gamma(\text{C-Cl})$	b_1	
365 vw		ν_{36}	$\delta(\text{CCC})$	b_2	
	353 s	ν_{11}	$\nu(\text{C-Cl})$	a_1	
	340 vw	ν_{18}	$\gamma(\text{C-Cl})$	a_2	
333 vw		$\nu_{13} + \nu_{25}$		B_1	
320 w	312 m	ν_{37}	$\nu(\text{C-Cl})$	b_2	
297 vvw	299 m	ν_{12}	$\delta(\text{CCC})$	a_1	
282 w		ν_{23}	$\gamma(\text{C-Cl})$	b_1	
	231 vw	$\nu_{14} + \nu_{20}$		A_2	
225 vvw	221 m	ν_{24}	$\tau(\text{C-C})$	b_1	
204 vvw	210 vvw	ν_{13}	$\beta(\text{C-Cl})$	a_1	
194 m	194 vw	ν_{38}	$\beta(\text{C-Cl})$	b_2	
	180 vvw	$\nu_{20} + \nu_{25}$		B_2	
175 vw	173 vw	ν_{14}	$\beta(\text{C-Cl})$	a_1	
	170 vvw	$\nu_{25} + \nu_{26}$		A_1	
	147 vvw	ν_{39}	$\beta(\text{C-Cl})$	b_2	
	123 s	ν_{25}	$\omega(\text{CCC})$	b_1	
	96 vs	ν_{19}	$\tau(\text{C-C})$	a_2	
	64 vs	ν_{20}	$\tau(\text{C-C})$	a_2	
	53 m	ν_{26}	$\tau(\text{C-C})$	b_1	

*1 desdobramento por ponte de hidrogênio.

*2 ressonância de Fermi.

*3 degenerescência acidental

Tabela 3-9

Frequências observadas e atribuições tentativas do TCFI-D

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
3470	vw			$\nu_1 + \nu_{27}$	B_2	
3197	w			$2\nu_{\Delta} + \nu_6$	A_1	
3142	vw			$\nu_1 + \nu_3$	A_1	
3062	vvw			$\nu_3 + \nu_{27}$	B_2	
2724	vw			$2\nu_3$	A_1	
2493	vw			$\nu_{15} + \nu_{27}$	B_1	
2464	m			ν_N	$\nu(N-D)$	a_1 *1,2
2396	vw			ν_N	$\nu(N-D)$	a_1 *1,2
2373	m			$2\nu_6$	A_1	*2
2311	vvw			$2\nu_6$	A_1	*2
2295	vvw			$\nu_{27} + \nu_{35}$	A_1	
2227	vvw			$\nu_1 + \nu_{10}$	A_1	
2168	vvw			$\nu_{10} + \nu_{27}$	B_2	
2100	vvw			$\nu_3 + \nu_{21}$	B_1	
2057	vvw			$\nu_{11} + \nu_{27}$	B_2	
2012	vvw			$\nu_{27} + \nu_{37}$	A_1	
1970	vvw			$\nu_9 + \nu_{30}$	B_2	
1908	vvw			$\nu_8 + \nu_{32}$	B_2	
1819	vvw			$\nu_3 + \nu_{10}$	A_1	
1811	w			$\nu_{25} + \nu_{27}$	A_2	
1783	m	1786	m	$\nu_2 + \nu_{13}$	A_1	*2
1772	s	1773	vs	ν_1	$\nu(C=O)$	a_1 *2
		1754	vvw	$\nu_{31} + \nu_{34}$	A_1	
1701	vs	1701	s	ν_{27}	$\nu(C=O)$	b_2
1678	vvw			$\nu_3 + \nu_{37}$	B_2	

Tabela 3-9
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa			
		1665	vw	$\nu_4 + \nu_{11}$		A_1	
1650	vw			$\nu_3 + \nu_{12}$		A_1	
1608	vvw			$\nu_4 + \nu_{12}$		A_1	
		1579	w	$\nu_3 + \nu_{24}$		B_1	
1574	vw	1572	w	ν_2	$\nu(C-C)$	a_1	*3
				ν_{28}	$\nu(C-C)$	b_2	*3
1554	vw			$\nu_3 + \nu_{14}$		A_1	
1519	vvw			$\nu_{11} + \nu_{32}$		B_2	
1406	vvw	1406	vvw	$\nu_6 + \nu_{24}$		B_1	
		1391	vw	ν_{29}	$\nu(C-C)$	b_2	
		1379	s	ν_3	$\nu(C-C)$	a_1	*2
1365	s			$\nu_8 + \nu_9$		A_1	*2
1340	w	1342	w	ν_{30}	$\nu(C-C)$	b_2	
1317	s	1319	m	ν_4	$\nu(C-N)$	a_1	
1298	vvw			$\nu_6 + \nu_{25}$		B_1	
1279	vw			ν_5	$\nu(C-C)$	a_1	
1261	w	1263	vvw	$\nu_{34} + \nu_{35}$		A_1	
1223	vw	1224	vw	$\nu_9 + \nu_{35}$		B_2	
1215	m	1212	vvw	$\nu_{10} + \nu_{21}$		B_1	
1190	m	1194	s	ν_6	$\nu(C-C)$	a_1	
1168	m	1171	vw	ν_{32}	$\nu(C-N)$	b_2	*4
1082	m	1084	vvw	ν_{31}	$\delta(CCC)$	b_2	
1032	vvw			ν_7	$\nu(C-C)$	a_1	
1003	m			ν_Δ	$\delta(N-D)$	b_2	*4
971	vw			$\nu_{21} + \nu_{24}$		A_1	

Tabela 3-9

(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa			
936	vvw			$\nu_9 + \nu_{12}$		A_1	
918	w	921	vvw	$2\nu_{10}$		A_1	
912	vw			$\nu_9 + \nu_{23}$		B_1	
888	vvw			$\nu_{24} + \nu_{34}$		A_2	
865	m			$\nu_9 + \nu_{24}$		B_1	
828	s			ν_{15}	$\gamma(C=O)$	a_2	*2
802	vvw			$\nu_8 + \nu_{20}$		A_2	*2
750	s	748	vvw	ν_{21}	$\gamma(C=O)$	b_1	
743	m			ν_8	$\nu(C-Cl)$	a_1	
713	w			ν_{33}	$\beta(C=O)$	b_2	
677	m			ν_{34}	$\nu(C-Cl)$	b_2	
		656	vvw	$\nu_{11} + \nu_{37}$		B_2	
645	m	644	s	ν_9	$\delta(CNC)$	a_1	
603	vvw			ν_{16}	$\gamma(C-Cl)$	a_2	
591	vw	595	vw	ν_{35}	$\delta(CCC)$	b_2	
584	w			$\nu_{10} + \nu_{25}$		B_1	
554	m			ν_{Γ}	$\gamma(N-D)$	b_1	
538	vw	541	vvw	$\nu_{24} + \nu_{37}$		A_2	
525	vvw			$\nu_{10} + \nu_{20}$		A_2	
511	vvw	514	vvw	$\nu_{12} + \nu_{24}$		B_1	
464	s	464	s	ν_{10}	$\beta(C=O)$	a_1	
		436	vvw	$2\nu_{24}$		A_1	
426	vvw			ν_{17}	$\omega(CCC)$	a_2	
383	vvw	386	vw	ν_{22}	$\gamma(C-Cl)$	b_1	
362	vvw			ν_{36}	$\delta(CCC)$	b_2	

Tabela 3-9

(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
349	vvw	351	s	ν_{11}	$\nu(\text{C-Cl})$	a_1
334	vw	338	w	ν_{18}	$\gamma(\text{C-Cl})$	a_2
		310	m	ν_{37}	$\nu(\text{C-Cl})$	b_2
		300	m	ν_{12}	$\delta(\text{CCC})$	a_1
289	vw			ν_{23}	$\gamma(\text{C-Cl})$	b_1
278	vvw			$\nu_{20} + \nu_{24}$		B_2
242	vvw			$2\nu_{25}$		A_1
		231	w	$\nu_{14} + \nu_{20}$		A_2
		222	m	ν_{24}	$\tau(\text{C-C})$	b_1
		214	vvw	ν_{13}	$\beta(\text{C-Cl})$	a_1
189	vw	190	vvw	ν_{38}	$\beta(\text{C-Cl})$	b_2
176	vvw	178	vw	ν_{14}	$\beta(\text{C-Cl})$	a_1
		170	vw	$\nu_{25} + \nu_{26}$		A_1
		147	vvw	ν_{39}	$\beta(\text{C-Cl})$	b_2
		122	s	ν_{25}	$\delta(\text{CCC})$	b_1
		93	vs	ν_{19}	$\tau(\text{C-C})$	a_2
		64	s	ν_{20}	$\tau(\text{C-C})$	a_2
		53	w	ν_{26}	$\tau(\text{C-C})$	b_1

*1 desdobramento por ponte de hidrogênio.

*2 ressonância de Fermi.

*3 degenerescência accidental.

*4 acoplamento mecânico.

(a_1), 1279 (a_1), 1192 (a_1), 1170 (b_2) e 1032 (a_1) cm^{-1} , respectivamente.

O resultado da análise de coordenadas normais mostrou que as vibrações de deformações C=O no plano e deformação do esqueleto COC ou CNC são quase independentes dos outros modos vibracionais do esqueleto e de C-Cl¹⁴, e são atribuídas às bandas em 820 (b_2), 460 (a_1) e 640 (a_1) cm^{-1} . As bandas em 460 e 640 cm^{-1} são as polarizadas no espectro Raman de ATCF fundido. As quatro deformações do esqueleto no plano remanescentes são atribuídas grosseiramente às bandas em 1050 (b_2), 590 (b_2), 360 (b_2) e 300 (a_1) cm^{-1} . A banda em 300 cm^{-1} é polarizada no espectro Raman de ATCF fundido. A banda em 1050 cm^{-1} é acoplada com as vibrações de estiramento do esqueleto e deslocada a cerca de 30 cm^{-1} entre ATCF, TCFI-K, TCFI-H e TCFI-D.

As quatro vibrações de estiramento C-Cl são atribuídas com dificuldade por causa do acoplamento mecânico de alto grau com deformação do esqueleto¹⁴. Comparando com as de 1,2,3,4-tetraclorobenzeno²⁷, as bandas observadas em 740 (a_1), 670 (b_2), 350 (a_1) e 315 (b_2) cm^{-1} que são, de modo geral, relativamente intensas ou no espectro Raman ou no infravermelho são atribuídas como estiramentos C-Cl. As deformações C-Cl no plano são atribuídas grosseiramente na região de frequência mais baixa levando-se em consideração o resultado da análise de coordenadas normais¹⁴ às bandas em 210 (a_1), 200 (b_2), 180 (a_1) e 160 (b_2) cm^{-1} .

Os cálculos de coordenadas normais de ATCF mostraram que as deformações C=O fora do plano são esperadas na região de frequência de 800 cm^{-1} . Portanto, estes modos vibracionais são atribuídos facilmente às bandas observadas em 800 e 760 cm^{-1} , respectivamente, para a espécie de simetria a_2 e a de simetria b_1 .

Outros modos vibracionais dos movimentos fora do plano estão muito acoplados e as bandas em 615, 420, 335, 100 e 70 cm^{-1} são atribuí-

das à espécie de simetria a_2 e as bandas em 390, 280, 225, 110 e 55 cm^{-1} à espécie de simetria b_1 . Estas vibrações dão pequenos deslocamentos de frequência entre ATCF, TCFI-K, TCFI-H e TCFI-D causados pelas interações de deformações N-H e N-D fora do plano.

A vibração de estiramento N-H de TCFI-H é atribuída às duas bandas em 3206 e 3077 cm^{-1} , cujo desdobramento é devido ao efeito túnel proveniente da ponte de hidrogênio. Para TCFI-D, esta vibração de estiramento N-D é afetada pela ressonância de Fermi com um "overtone" de banda de 1190 cm^{-1} e atribuída às bandas observadas em 2464, 2396, 2373 e 2311 cm^{-1} . As deformações N-H e N-D no plano são atribuídas às bandas em 1343 e 1003 cm^{-1} , respectivamente, e a deformação N-D é bastante acoplada mecanicamente com a vibração de estiramento C-N da espécie de simetria b_2 . A vibração de deformação N-H fora do plano é atribuída à banda intensa no espectro infravermelho em 713 cm^{-1} e a de deformação N-D fora do plano à banda intensidade média no espectro infravermelho em 554 cm^{-1} . Estas atribuições de modos vibracionais N-H e N-D, o estiramento e as deformações no plano e fora do plano, são razoáveis e os deslocamentos de frequências podem ser explicados pelos efeitos isotópicos.

3-e. Anidrido Tetrabromoftálico (ATBF)

Tetrabromoftalimida de Potássio (TBFI-K)

N-h-Tetrabromoftalimida (TBFI-H)

N-d-Tetrabromoftalimida (TBFI-D)

As frequências observadas nos espectros Raman e infravermelho e as atribuições tentativas dos compostos ATBF, TBFI-K, TBFI-H e TBFI-D são, respectivamente dadas nas Tabelas 3-10, 3-11, 3-12 e 3-13, para as simetrias moleculares C_{2v} planares.

Da mesma maneira utilizada para as atribuições de ATHF, THFI-K, THFI-H, THFI-D, ATCF, TCFI-K, TCFI-H e TCFI-D, as vibrações fundamentais de estiramento C=O simétrico e assimétrico de ATBF, TBFI-K, TBFI-H e TBFI-D são atribuídas diretamente às bandas intensas observadas em $1823 (a_1)$ e $1770 (b_2) \text{ cm}^{-1}$, $1700 (a_1)$ e $1615 (b_2) \text{ cm}^{-1}$, $1770 (a_1)$ e $1720 (b_2) \text{ cm}^{-1}$ e $1770 (a_1)$ e $1725 (b_2) \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Algumas destas mostram acoplamento mecânico com a vibração de estiramento do esqueleto e também mostram ressonância de Fermi com as bandas de combinação como foi descrito nas tabelas.

São esperadas para as vibrações fundamentais de estiramento de anel do esqueleto um pequeno deslocamento de frequência em relação aos compostos tetraclorosubstituídos pelo efeito de massa. Estes modos vibracionais podem ser atribuídos às bandas observadas nos espectros Raman e infravermelho em $1558 (a_1, b_2)$, $1365 (b_2)$, $1360 (a_1)$, $1342 (b_2)$, $1269 (a_1)$, $1205 (a_1)$, $1149 (a_1)$, $1023 (a_1)$ e $930 (b_2) \text{ cm}^{-1}$ para ATBF, em $1585 (a_1)$, $1543 (b_2)$, $1368 (b_2)$, $1351 (a_1)$, $1336 (b_2)$, $1293 (a_1)$, $1205 (a_1)$, $1123 (a_1)$, $1100 (b_2)$ e $1023 (a_1) \text{ cm}^{-1}$ para TBFI-K, em $1564 (a_1, b_2)$, $1388 (b_2)$, $1370 (a_1)$, $1339 (b_2)$, $1292 (a_1)$, $1209 (a_1)$, $1155 (a_1)$, $1070 (b_2)$ e $1019 (a_1) \text{ cm}^{-1}$ para TBFI-H, e em $1560 (a_1, b_2)$, $1366 (a_1, b_2)$, $1342 (b_2)$, $1292 (a_1)$, $1223 (a_1)$, $1155 (a_1)$, $1124 (b_2)$ e $1020 (a_1) \text{ cm}^{-1}$ para TBFI-D e as intensidades relativas das bandas apresentam uma razoável relação em comparação com as de ATCF, TCFI-K, TCFI-H e TCFI-D. Em virtude do deslocamento para baixo das frequências fundamentais de estiramento do esqueleto, há uma diminuição no acoplamento mecânico entre o modo de estiramento C=O assimétrico e o modo de estiramento do esqueleto de TBFI-K.

As atribuições vibracionais de banda de outros modos fundamentais são também realizadas considerando as atribuições de ATCF, TCFI-K, TCFI-H e TCFI-D e o abaixamento de frequência influenciado pela

Tabela 3-10

Frequências observadas e atribuições tentativas do ATBF

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
2142	vw			$\nu_1 + \nu_{18}$	A_2	
2082	vw			$\nu_1 + \nu_{11}$	A_1	
2033	vw			$\nu_1 + \nu_{37}$	B_2	
		1947	vvw	$\nu_5 + \nu_{21}$	B_1	
1939	vw			$\nu_4 + \nu_8$	A_1	
		1901	vw	$\nu_4 + \nu_9$	A_1	
1881	m	1880	m	$2\nu_{32}$	A_1	*1
1868	m	1866	m	$\nu_5 + \nu_8$	A_1	*1
1838	vw	1835	w	$\nu_5 + \nu_9$	A_1	*1
1823	s	1823	vs	ν_1	$\nu(C=O)$ a_1	*1
		1809	vw	$\nu_6 + \nu_8$	A_1	
1780	vw	1778	m	$\nu_2 + \nu_{37}$	B_2	*1
1769	vs	1770	m	ν_{27}	$\nu(C=O)$ b_2	*1
1748	vw	1745	vw	$\nu_2 + \nu_{12}$	A_1	
1698	vvw			$\nu_2 + \nu_{14}$	A_1	
1606	vw			$\nu_{11} + \nu_{30}$	B_2	
1594	vvw	1593	vvw	$\nu_8 + \nu_{32}$	B_2	
1565	vvw	1569	vw	$\nu_3 + \nu_{37}$	B_2	
1559	m	1558	s	ν_2	$\nu(C-C)$ a_1	*2
				ν_{28}	$\nu(C-C)$ b_2	*2
1538	vw			$\nu_3 + \nu_{24}$	B_1	
		1517	vw	$\nu_5 + \nu_{18}$	A_2	
		1489	vvw	$\nu_3 + \nu_{14}$	A_1	
1477	vvw			$\nu_{14} + \nu_{30}$	B_2	
1458	vvw	1462	vvw	$\nu_5 + \nu_{11}$	A_1	

Tabela 3-10
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
1414	vvw			$\nu_4 + \nu_{13}$		A_1
		1397	vvw	$\nu_4 + \nu_{14}$		A_1
1365	m			ν_{29}	$\nu(C-C)$	b_2
1361	m	1359	vs	ν_3	$\nu(C-C)$	a_1
1342	vs	1343	w	ν_{30}	$\nu(C-C)$	b_2
1332	vvw			$\nu_5 + \nu_{14}$		A_1
1319	vvw	1320	w	$\nu_5 + \nu_{39}$		B_2
1309	vvw			$\nu_{21} + \nu_{35}$		A_2
1303	vvw			$\nu_6 + \nu_{13}$		A_1
1294	vvw	1293	vvw	$\nu_6 + \nu_{14}$		A_1
1269	s	1268	s	ν_4	$\nu(C-O)$	a_1
1252	vvw	1257	vvw	$2\nu_9$		A_1
1246	vw	1249	vvw	$\nu_{18} + \nu_{32}$		B_1
1220	m	1217	vw	$\nu_{32} + \nu_{36}$		A_1
1210	s	1208	w	$\nu_7 + \nu_{12}$		A_1 *1
1201	s	1199	s	ν_5	$\nu(C-C)$	a_1 *1
1186	vvw	1183	vw	$\nu_{11} + \nu_{32}$		B_2
		1164	vw	$\nu_{10} + \nu_{21}$		B_1
1149	vw	1149	s	ν_6	$\nu(C-C)$	a_1 *1
1142	m	1142	vvw	$\nu_{32} + \nu_{37}$		A_1 *1
		1130	w	$2\nu_{35}$		A_1
1117	vvw	1117	vw	$\nu_{12} + \nu_{32}$		B_2
1097	vw	1095	vw	$\nu_8 + \nu_{10}$		A_1
1061	vw			$\nu_{14} + \nu_{32}$		B_2
1043	vw			$\nu_{21} + \nu_{36}$		A_2

Tabela 3-10
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
1036	vvw			ν_{31}	$\delta(\text{CCC})$	b_2
1023	vvw			ν_7	$\nu(\text{C-C})$	a_1
1007	vvw			$\nu_{11} + \nu_{21}$		B_1
989	vvw			$\nu_8 + \nu_{18}$		A_2
975	vw			$\nu_{26} + \nu_{32}$		A_2
937	s	935	w	$\nu_9 + \nu_{36}$		B_2 *1
928	vs			ν_{32}	$\nu(\text{C-O})$	b_2 *1
908	w			$\nu_{15} + \nu_{25}$		B_1
897	vw			$\nu_{13} + \nu_{21}$		B_1
878	vw	875	vw	$\nu_{14} + \nu_{21}$		B_1
803	vvw	796	vw	ν_{15}	$\gamma(\text{C=O})$	a_2 *2
				ν_{33}	$\beta(\text{C=O})$	b_2 *2
745	vs	744	vw	ν_{21}	$\gamma(\text{C=O})$	b_1
740	w	737	vw	$\nu_{10} + \nu_{18}$		A_2
733	vvw			$\nu_8 + \nu_{20}$		A_2
708	vw			$\nu_{14} + \nu_{35}$		B_2
684	vw	676	w	$\nu_{35} + \nu_{39}$		A_1
670	vs	668	vw	ν_8	$\nu(\text{C-Br})$	a_1
658	vvw			$\nu_{26} + \nu_{34}$		A_2
		647	vw	$\nu_{10} + \nu_{37}$		B_2
637	m	633	vs	ν_9	$\delta(\text{COC})$	a_1
		614	vvw	ν_{34}	$\nu(\text{C-Br})$	b_2
		606	vvw	$\nu_{10} + \nu_{24}$		B_1
		596	vvw	$2\nu_{36}$		A_1
		588	vvw	ν_{16}	$\gamma(\text{C-Br})$	a_2

Tabela 3-10
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
581	vw	578	vw	$\nu_{10} + \nu_{13}$		A ₁
569	m	565	vw	ν_{35}	$\delta(\text{CCC})$	b ₂
549	vw	548	w	$\nu_{10} + \nu_{39}$		B ₂
529	vw	525	vw	$\nu_{18} + \nu_{37}$		B ₁
490	vw			$\nu_{10} + \nu_{20}$		A ₂
479	vw			$\nu_{11} + \nu_{37}$		B ₂
		437	vw	$\nu_{14} + \nu_{36}$		B ₂
428	m	427	m	ν_{10}	$\beta(\text{C=O})$	a ₁
		356	vw	ν_{17}	$\omega(\text{CCC})$	a ₂
340	vw			ν_{22}	$\gamma(\text{C-Br})$	b ₁
		325	vw	$\nu_{11} + \nu_{20}$		A ₂
321	vw	319	s	ν_{18}	$\gamma(\text{C-Br})$	a ₂
299	w	300	m	ν_{36}	$\delta(\text{CCC})$	b ₂
289	vw	290	vw	ν_{23}	$\gamma(\text{C-Br})$	b ₁
263	vw	265	vs	ν_{11}	$\nu(\text{C-Br})$	a ₁
216	vw	219	vs	ν_{37}	$\nu(\text{C-Br})$	b ₂
199	vw	200	vw	ν_{12}	$\delta(\text{CCC})$	a ₁
178	vw	179	w	ν_{24}	$\tau(\text{C-C})$	b ₁
161	vw			$2\nu_{19}$		A ₁
		153	s	ν_{13}	$\beta(\text{C-Br})$	a ₁
144	vw			ν_{38}	$\beta(\text{C-Br})$	b ₂
		141	vs	ν_{14}	$\beta(\text{C-Br})$	a ₁
		124	w	ν_{39}	$\beta(\text{C-Br})$	b ₂
		106	vw	ν_{25}	$\omega(\text{CCC})$	b ₁
		85	m	ν_{19}	$\tau(\text{C-C})$	a ₂

Tabela 3-10
(continuação)

infravermelho	Raman		atribuição tentativa		
	70	s	ν_{20}	$\tau(\text{C-C})$	a_2
	51	vs	ν_{26}	$\tau(\text{C-C})$	b_1

*1 ressonância de Fermi.

*2 degenerescência accidental.

Tabela 3-11
Frequências observadas e atribuições tentativas do TBFI-K

infravermelho	Raman		atribuição tentativa	
	3673	vvw	$\nu_2 + \nu_{30} + \nu_{33}$	A_1
3525	vvw		$2\nu_{29} + \nu_{33}$	B_2
3493	w		$\nu_{29} + \nu_{30} + \nu_{33}$	B_2
	3225	vvw	$2\nu_{27}$	A_1
3168	vw		$2\nu_2$	A_1
2854	vw		$\nu_6 + \nu_{14} + \nu_{27}$	B_2
2756	vvw		$\nu_{21} + \nu_{30} + \nu_{33}$	B_1
2724	vw		$\nu_6 + \nu_{27}$	B_2
2670	vvw		$\nu_2 + \nu_{32}$	B_2
2639	vvw		$\nu_3 + \nu_4$	A_1
2488	vvw		$\nu_4 + \nu_5$	A_1
2447	vvw		$\nu_3 + \nu_{32}$	B_2
	2387	vvw	$\nu_4 + \nu_{32}$	B_2
	2168	m	$\nu_{29} + \nu_{33}$	A_1
	2103	m	$\nu_{30} + \nu_{33}$	A_1

Tabela 3-11
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa			
1853	vw			$\nu_5 + \nu_9$		A_1	
1773	vw			$\nu_8 + \nu_{32}$		B_2	
1708	w	1708	s	ν_1	$\nu(C=O)$	a_1	*1
1698	s	1695	vvw	$\nu_{28} + \nu_{38}$		A_1	*1
1677	vw			$\nu_{20} + \nu_{27}$		B_1	
1648	m			$\nu_2 + \nu_{20}$		A_2	
1613	vs	1617	vvw	ν_{27}	$\nu(C=O)$	b_2	*2
1585	m			ν_2	$\nu(C-C)$	a_1	
1543	m	1546	vw	ν_{28}	$\nu(C-C)$	b_2	*2
1488	w			$\nu_5 + \nu_{23}$		$\tilde{B}_1$	
1461	vw			$\nu_3 + \nu_{25}$		B_1	
1415	w			$\nu_9 + \nu_{21}$		B_2	
1399	vvw			$\nu_6 + \nu_{11}$		A_1	
1368	w			ν_{29}	$\nu(C-C)$	b_2	
1352	w	1351	m	ν_3	$\nu(C-C)$	a_1	
1341	m	1342	w	ν_{30}	$\nu(C-C)$	b_2	*1
1331	m	1333	vw	$\nu_6 + \nu_{37}$		B_2	*1
1324	vvw			$\nu_8 + \nu_9$		A_1	
1293	vs	1298	w	ν_4	$\nu(C-N)$	a_1	
1254	m	1258	w	$\nu_{10} + \nu_{33}$		B_2	
1205	vs			ν_5	$\nu(C-C)$	a_1	
1164	vvw			$\nu_{20} + \nu_{32}$		B_1	
1150	m	1152	m	$\nu_{26} + \nu_{32}$		A_2	
1124	vw	1123	vs	ν_6	$\nu(C-C)$	a_1	
1100	s	1096	vvw	ν_{32}	$\nu(C-N)$	b_2	

Tabela 3-11
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa			
1071	vvw			$\nu_{11} + \nu_{33}$		B_2	
				ν_7	$\nu(C-C)$	a_1	*3
1023	vw			ν_{31}	$\delta(CCC)$	b_2	*3
		978	vvw	$\nu_{21} + \nu_{37}$		A_2	
973	w			$\nu_9 + \nu_{22}$		B_1	
936	vvw			$\nu_8 + \nu_{11}$		A_1	
893	vvw			$\nu_{22} + \nu_{35}$		A_2	
871	vw			$\nu_9 + \nu_{37}$		B_2	
853	vvw			$\nu_{15} + \nu_{26}$		B_1	
				ν_{15}	$\gamma(C=O)$	a_2	*3
803	w			ν_{33}	$\beta(C=O)$	b_2	*3
766	vs			ν_{21}	$\gamma(C=O)$	b_1	
735	vw			$\nu_8 + \nu_{20}$		A_2	
721	w			$\nu_9 + \nu_{20}$		A_2	
		684	w	$\nu_{17} + \nu_{22}$		B_2	
		675	vvw	$2\nu_{22}$		A_1	
671	vs			ν_8	$\nu(C-Br)$	a_1	
657	vw	658	m	ν_9	$\delta(CNC)$	a_1	
624	vvw	626	vvw	ν_{34}	$\nu(C-Br)$	b_2	
		588	vvw	ν_{16}	$\gamma(C-Br)$	a_2	
578	vw			$\nu_{11} + \nu_{36}$		B_2	
564	vw			ν_{35}	$\delta(CCC)$	b_2	
555	vvw			$\nu_{10} + \nu_{25}$		B_1	
		521	m	$\nu_{10} + \nu_{20}$		A_2	
474	vvw			$\nu_{11} + \nu_{37}$		B_2	

Tabela 3-11
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
449	w	451	vvw	ν_{10}	$\beta(\text{C=O})$	a_1
		359	vvw	ν_{17}	$\omega(\text{CCC})$	a_2
		337	vw	ν_{22}	$\gamma(\text{C-Br})$	b_1
316	w	315	w	ν_{18}	$\gamma(\text{C-Br})$	a_2
310	vvw			ν_{36}	$\delta(\text{CCC})$	b_2
282	vw	283	vw	ν_{23}	$\gamma(\text{C-Br})$	b_1
275	w			$\nu_{12} + \nu_{20}$		A_2
		271	m	ν_{11}	$\nu(\text{C-Br})$	a_1
232	vvw			$\nu_{13} + \nu_{20}$		A_2
224	vvw			$\nu_{20} + \nu_{38}$		$\tilde{B}_1$
		216	s	ν_{37}	$\nu(\text{C-Br})$	b_2
196	vvw	199	vvw	ν_{12}	$\delta(\text{CCC})$	a_1
178	w	178	vvw	ν_{24}	$\tau(\text{C-C})$	b_1
162	w	160	vvw	ν_{13}	$\beta(\text{C-Br})$	a_1
		149	m	ν_{14}	$\beta(\text{C-Br})$	a_1
		147	vvw	ν_{38}	$\beta(\text{C-Br})$	b_2
		130	vvw	ν_{39}	$\beta(\text{C-Br})$	b_2
		117	m	ν_{25}	$\omega(\text{CCC})$	b_1
		90	vvw	ν_{19}	$\tau(\text{C-C})$	a_2
		73	vs	ν_{20}	$\tau(\text{C-C})$	a_2
		61	vw	ν_{26}	$\tau(\text{C-C})$	b_1

*1 ressonância de Fermi.

*2 acoplamento mecânico.

*3 degenerescência accidental.

Tabela 3-12

Frequências observadas e atribuições tentativas do TBFI-H

infravermelho		Raman		atribuição tentativa			
3240	m	3242	vvw	ν_N	$\nu(N-H)$	a_1	*1
3179	vw			$\nu_{31} + \nu_{32}$		A_1	
3136	vvw			$\nu_1 + \nu_3$		A_1	
3081	w			ν_N	$\nu(N-H)$	a_1	*1
2918	vvw			$\nu_1 + \nu_6$		A_1	
2862	vvw			$\nu_6 + \nu_{27}$		B_2	
2712	w			$\nu_2 + \nu_6$		A_1	
2590	vvw			$2\nu_4$		A_1	
2106	vvw			$\nu_F + \nu_{29}$		A_2	
		2061	vvw	$\nu_F + \nu_{30}$		E_2	
2017	vvw			$\nu_3 + \nu_9$		A_1	
		2003	vvw	$\nu_{19} + \nu_{27}$		B_1	
1837	vw			$\nu_6 + \nu_8$		A_1	
1812	vvw	1815	vw	$\nu_{32} + \nu_{33}$		A_1	
1800	w	1799	vvw	$\nu_6 + \nu_9$		A_1	
1774	s	1766	vs	ν_1	$\nu(C=O)$	a_1	
1728	vs	1731	w	ν_{27}	$\nu(C=O)$	b_2	*2
1713	vs	1718	vw	$\nu_6 + \nu_{35}$		B_2	*2
1613	vvw			$\nu_4 + \nu_{18}$		A_2	
		1576	vvw	$\nu_3 + \nu_{37}$		B_2	
1561	w	1564	m	ν_2	$\nu(C-C)$	a_1	*3
				ν_{28}	$\nu(C-C)$	b_2	*3
1550	vvw	1552	w	$\nu_3 + \nu_{24}$		B_1	
1526	vw			$\nu_3 + \nu_{13}$		A_1	
1471	vvw			$\nu_{14} + \nu_{30}$		B_2	

Tabela 3-12
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
1454	vvw			$\nu_3 + \nu_{25}$		B_1
		1422	vvw	$\nu_{19} + \nu_{30}$		B_1
1411	vvw			$\nu_6 + \nu_{11}$		A_1
1390	vvw	1386	vw	ν_{29}	$\nu(C-C)$	b_2
1369	s	1370	s	ν_3	$\nu(C-C)$	a_1
1363	vvw	1362	vvw	$\nu_{\Gamma} + \nu_9$		B_1
1339	s	1343	vw	ν_{30}	$\nu(C-C)$	b_2
1330	w	1333	vw	ν_{Δ}	$\delta(N-H)$	b_2
		1323	vvw	$\nu_8 + \nu_9$		A_1
1292	s	1296	vw	ν_4	$\nu(C-N)$	$\tilde{a}_1$
		1270	vvw	$\nu_{12} + \nu_{32}$		B_2
		1259	w	$\nu_9 + \nu_{34}$		B_2
1240	w			$\nu_6 + \nu_{25}$		B_1
1208	vvw	1210	vvw	ν_5	$\nu(C-C)$	a_1
1179	vvw	1181	vvw	$\nu_{10} + \nu_{33}$		B_2
1153	m	1158	s	ν_6	$\nu(C-C)$	a_1
1125	vw	1129	vvw	$\nu_{26} + \nu_{32}$		A_2
1070	s	1074	vvw	ν_{32}	$\nu(C-N)$	b_2
1037	vvw			ν_{31}	$\delta(CCC)$	b_2
1019	vvw			ν_7	$\nu(C-C)$	a_1
971	vvw			$\nu_8 + \nu_{23}$		B_1
890	vvw			$\nu_{14} + \nu_{33}$		B_2
872	m	876	vvw	$\nu_{\Gamma} + \nu_{13}$		B_1
854	vw			$\nu_{\Gamma} + \nu_{14}$		B_1
824	vvw			$\nu_8 + \nu_{14}$		A_1

Tabela 3-12
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
803	w			ν_{15}	$\gamma(\text{C=O})$	a_2
749	m			ν_{21}	$\gamma(\text{C=O})$	b_1 *3
				ν_{33}	$\beta(\text{C=O})$	b_2 *3
726	vw			$\nu_9 + \nu_{25}$		B_1
721	m			ν_T	$\gamma(\text{N-H})$	b_1
682	m			ν_8	$\nu(\text{C-Br})$	a_1
		662	vvw	$2\nu_{22}$		A_1
645	s	646	m	ν_9	$\delta(\text{CNC})$	a_1
615	vvw			ν_{34}	$\nu(\text{C-Br})$	b_2
580	w			ν_{16}	$\gamma(\text{C-Br})$	$\tilde{a}_2$
562	w			ν_{35}	$\delta(\text{CCC})$	b_2
547	vvw	544	vvw	$\nu_{11} + \nu_{23}$		B_1
532	w	532	vvw	$2\nu_{11}$		A_1
456	vw			$\nu_{11} + \nu_{24}$		B_1
		430	w	ν_{10}	$\beta(\text{C=O})$	a_1
421	vw			$\nu_{11} + \nu_{13}$		A_1
402	m			$\nu_{11} + \nu_{14}$		A_1
		393	vw	$\nu_{24} + \nu_{37}$		A_2
367	vvw	364	vvw	ν_{17}	$\omega(\text{CCC})$	a_2
336	vw	332	w	ν_{22}	$\gamma(\text{C-Br})$	b_1
		328	w	ν_{18}	$\gamma(\text{C-Br})$	a_2
302	w	299	w	ν_{36}	$\delta(\text{CCC})$	b_2
285	w	289	vw	ν_{23}	$\gamma(\text{C-Br})$	b_1
		268	m	ν_{11}	$\nu(\text{C-Br})$	a_1
249	vw			$\nu_{12} + \nu_{26}$		B_1

Tabela 3-12
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa			
225	w	227	vw	$\nu_{13} + \nu_{20}$		A_2	
210	vw	215	m	ν_{37}	$\nu(C-Br)$	b_2	
		203	vvw	ν_{12}	$\delta(CCC)$	a_1	
185	m	184	w	ν_{24}	$\tau(C-C)$	b_1	
		165	vvw	$\nu_{19} + \nu_{20}$		A_1	
158	vw	153	m	ν_{13}	$\beta(C-Br)$	a_1	
				ν_{14}	$\beta(C-Br)$	a_1	
140	w	142	m	ν_{38}	$\beta(C-Br)$	b_2	*3
		127	vvw	ν_{39}	$\beta(C-Br)$	b_2	*3
				ν_{19}	$\tau(C-C)$	$\tilde{a}_2$	*3
		90	s	ν_{25}	$\omega(CCC)$	b_1	*3
		78	w	ν_{20}	$\tau(C-C)$	a_2	
		56	w	ν_{26}	$\tau(C-C)$	b_1	

*1 ponte de hidrogênio.

*2 ressonância de Fermi.

*3 degenerescência accidental.

Tabela 3-13

Frequências observadas e atribuições tentativas do TBFI-D

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
		3670	vw	$\nu_N + \nu_4$		A_1
3471	vvw			$\nu_N + \nu_{31}$		B_2
3424	vvw			$\nu_N + \nu_7$		A_1

Tabela 3-13
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
3237	m	3232	vvw	$\nu_N + \nu_{15}$	A_2	
3177	w			$\nu_N + \nu_{21}$	B_1	
3084	vw			$\nu_3 + \nu_{27}$	B_2	
2714	w			$\nu_2 + \nu_6$	A_1	
2656	vvw	2653	vvw	$\nu_3 + \nu_4$	A_1	
2602	vvw			$\nu_{30} + \nu_{32} + \nu_{38}$	B_2	
2590	vvw			$\nu_3 + \nu_5$	A_1	
2515	vvw	2514	vvw	$\nu_1 + \nu_{21}$	B_1	
2469	w	2472	vvw	ν_N	$\nu(N-D)$	a_1 *1,2
2438	vw			ν_N	$\nu(N-D)$	a_1 *1,2
2391	w	2388	vvw	$2\nu_5$	A_1	*2
2359	vw			$2\nu_5$	A_1	*2
2335	vvw	2333	vvw	$\nu_1 + \nu_{35}$	B_2	
2286	vvw			$\nu_5 + \nu_{31}$	B_2	
2122	vvw	2119	vvw	$\nu_{28} + \nu_{35}$	A_1	
2097	vw			$\nu_1 + \nu_{22}$	B_1	
		2051	vvw	$\nu_{18} + \nu_{27}$	B_1	
2024	vvw	2026	vvw	$\nu_1 + \nu_{11}$	A_1	
1843	vvw			$\nu_5 + \nu_{34}$	B_2	
1809	vvw	1811	vvw	$\nu_{19} + \nu_{27}$	B_1	
1802	w	1803	w	$\nu_{25} + \nu_{27}$	A_2	
1775	s	1763	vs	ν_1	$\nu(C=O)$	a_1
1727	vs	1729	w	ν_{27}	$\nu(C=O)$	b_2 *2
1720	vs	1721	w	$\nu_6 + \nu_{35}$	B_2	*2
1696	vvw			$\nu_2 + \nu_{14}$	A_1	

Tabela 3-13
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa			
1664	vvw	1666	vvw	$\nu_{18} + \nu_{30}$		B_1	
1628	vvw	1623	vvw	$\nu_{20} + \nu_{28}$		B_1	
1573	vvw	1572	vw	$\nu_3 + \nu_{12}$		A_1	
1560	w	1560	m	ν_2	$\nu(C-C)$	a_1	*3
				ν_{28}	$\nu(C-C)$	b_2	*3
1550	vw	1549	w	$\nu_3 + \nu_{24}$		B_1	
1528	vvw			$\nu_5 + \nu_{36}$		B_2	
1463	vw			$\nu_6 + \nu_{36}$		B_2	
1417	vvw			$\nu_{19} + \nu_{30}$		B_1	
1366	s	1366	s	ν_3	$\nu(C-C)$	$\tilde{a}_1$	*3
				ν_{29}	$\nu(C-C)$	b_2	*3
1342	s	1340	w	ν_{30}	$\nu(C-C)$	b_2	
1330	vw	1331	vvw	$\nu_6 + \nu_{24}$		B_1	
1321	vvw	1319	vvw	$\nu_8 + \nu_9$		A_1	
1292	s	1293	w	ν_4	$\nu(C-N)$	a_1	
1260	w	1257	w	$\nu_{32} + \nu_{38}$		A_1	
1240	vw			$\nu_6 + \nu_{25}$		B_1	
1223	m	1222	vvw	ν_5	$\nu(C-C)$	a_1	
1179	vw	1177	vvw	$\nu_{31} + \nu_{39}$		A_1	
1153	s	1156	s	ν_6	$\nu(C-C)$	a_1	
1141	vvw			$\nu_{20} + \nu_{31}$		B_1	
1124	m	1127	vw	ν_{32}	$\nu(C-N)$	b_2	*4
1107	vvw			$\nu_8 + \nu_{10}$		A_1	
1097	vvw			$\nu_7 + \nu_{25}$		B_1	
1072	s	1071	w	ν_{31}	$\delta(CCC)$	b_2	

Tabela 3-13
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
		1033	vvw	$\nu_{\Delta} + \nu_{26}$		A_2
1020	w			ν_7	$\nu(\text{C-C})$	a_1
982	m			ν_{Δ}	$\delta(\text{N-D})$	b_2 *4
932	vvw			$\nu_{21} + \nu_{24}$		A_1
893	vvw			$\nu_{13} + \nu_{21}$		B_1
872	m	872	vw	$\nu_{15} + \nu_{20}$		A_1
857	vw	855	vw	$\nu_{21} + \nu_{39}$		A_2
816	vvw	813	vvw	$\nu_{20} + \nu_{21}$		B_2
803	w			ν_{15}	$\gamma(\text{C=O})$	a_2
765	vvw			$\nu_8 + \nu_{25}$		B_1
750	m	750	vw	ν_{21}	$\gamma(\text{C=O})$	b_1
728	w			$\nu_9 + \nu_{25}$		B_1
721	vw	720	vvw	ν_{33}	$\beta(\text{C=O})$	b_2
694	vw			$\nu_9 + \nu_{26}$		B_1
681	m	679	vvw	ν_8	$\nu(\text{C-Br})$	a_1
653	vvw	656	vw	$2\nu_{22}$		A_1
645	s	643	s	ν_9	$\delta(\text{CNC})$	a_1
627	w			ν_{34}	$\nu(\text{C-Br})$	b_2
580	vw			ν_{16}	$\gamma(\text{C-Br})$	a_2
563	w			ν_{35}	$\delta(\text{CCC})$	b_2
		539	vw	ν_{Γ}	$\gamma(\text{N-D})$	b_1
532	w	530	vw	$\nu_{10} + \nu_{39}$		B_2
497	vvw			$\nu_{10} + \nu_{20}$		A_2
487	vvw			$\nu_{24} + \nu_{36}$		A_2
470	vvw			$\nu_{11} + \nu_{12}$		A_1

Tabela 3-13

(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa			
445	vw			$\nu_{11} + \nu_{24}$		B_1	
424	s	426	w	ν_{10}	$\beta(C=O)$	a_1	
365	vw			ν_{17}	$\omega(CCC)$	a_2	
		327	w	ν_{18}	$\gamma(C-Br)$	a_2	*3
				ν_{22}	$\gamma(C-Br)$	b_1	*3
312	vw	314	w	ν_{36}	$\delta(CCC)$	b_2	
292	w	295	w	ν_{23}	$\gamma(C-Br)$	b_1	
		264	s	ν_{11}	$\nu(C-Br)$	a_1	
228	vvw	227	vw	$2\nu_{39}$		A_1	
				ν_{12}	$\delta(CCC)$	$\tilde{a}_1$	*3
209	vw	212	s	ν_{37}	$\nu(C-Br)$	b_2	*3
184	m	181	w	ν_{24}	$\tau(C-C)$	b_1	
		162	vw	$\nu_{26} + \nu_{39}$		A_2	
		150	m	ν_{13}	$\beta(C-Br)$	a_1	
				ν_{14}	$\beta(C-Br)$	a_1	*3
		140	m	ν_{38}	$\beta(C-Br)$	b_2	*3
		114	vw	ν_{39}	$\beta(C-Br)$	b_2	
				ν_{19}	$\tau(C-C)$	a_2	*3
		88	vs	ν_{25}	$\omega(CCC)$	b_1	*3
		71	vs	ν_{20}	$\tau(C-C)$	a_2	
		53	vw	ν_{26}	$\tau(C-C)$	b_1	

*1 ponte de hidrogênio.

*2 ressonância de Fermi.

*3 degenerescência accidental.

*4 acoplamento mecânico.

massa. Estes efeitos de massa afetam consideravelmente as vibrações de estiramento C-Br, no entanto, estes efeitos são mínimos para as deformações do esqueleto. Os modos de estiramento C-Br são atribuídos às bandas em 670 (a_1), 610 (b_2), 265 (a_1) e 220 (b_2) cm^{-1} e estas bandas observadas, exceto a localizada em 610 cm^{-1} , são relativamente intensas ou no espectro Raman ou no espectro infravermelho. As deformações de anel do esqueleto são atribuídas tentativamente às bandas em 1030 (b_2), 640 (a_1), 565 (b_2), 300 (b_2) e 200 (a_1) cm^{-1} . Considerando o resultado da análise de coordenadas normais para ATBF, as deformações C=O no plano são atribuídas às bandas em 800 (b_2) e 425 (a_1) cm^{-1} e as frequências observadas destes modos vibracionais fundamentais são semelhantes nos quatro compostos tetrabromosubstituídos. As deformações C-Br no plano são atribuídas de uma maneira grosseira às bandas observadas em 150 (a_1), 145 (a_1, b_2) e 130 (b_2) cm^{-1} .

Todas as deformações fundamentais fora do plano são esperadas na região de frequência inferior a cerca de 800 cm^{-1} como já foi mencionado para os compostos ATCF, TCFI-K, TCFI-H e TCFI-D. As deformações C=O fora do plano não são afetadas pela substituição no anel benzênico e é esperado que o modo da espécie de simetria a_2 seja maior que o da espécie de simetria b_1 . Outros tipos de modos fundamentais fora do plano, tais como, dois de deformação do esqueleto, quatro de deformação C-Br e quatro de torção do esqueleto, são atribuídos grosseiramente às bandas em 355 (a_2) e 100 (b_1) cm^{-1} , em 585 (a_2), 340 (b_1), 320 (a_2) e 290 (b_1) cm^{-1} , e em 180 (b_1), 85 (a_2), 70 (a_2) e 50 (b_1) cm^{-1} , respectivamente.

A vibração fundamental de estiramento N-H do TBFI-H e N-D do TBFI-D mostra também o desdobramento das bandas devido a ponte de hidrogênio intermolecular, como foi discutido anteriormente para as bandas de THFI-H, THFI-D, TCFI-H e TCFI-D. As frequências observadas de estiramento N-H são 3240 e 3081 cm^{-1} . O estiramento N-D é atribuído às

bandas em 2470, 2438, 2390 e 2359 cm^{-1} desdobradas pela ressonância de Fermi. As deformações N-H no plano e fora do plano de TBFI-H são atribuídas às bandas em 1330 (b_2) e 721 (b_1) cm^{-1} , respectivamente, e as deformações N-D de TBFI-D às bandas em 982 (b_2) e 539 (b_1) cm^{-1} .

3-f. Anidrido Tetraiodoftálico (ATIF)

Tetraiodoftalimida de Potássio (TIFI-K)

N-h-Tetraiodoftalimida (TIFI-H)

N-d-Tetraiodoftalimida (TIFI-D)

As frequências observadas nos espectros Raman e infravermelho dos compostos ATIF, TIFI-K, TIFI-H e TIFI-D são mostradas nas Tabelas 3-14, 3-15, 3-16 e 3-17, respectivamente, com as atribuições tentativas.

Os estiramentos fundamentais C=O simétrico e assimétrico são atribuídos diretamente às bandas relativamente intensas em 1839 (a_1) e 1785 (b_2) cm^{-1} para ATIF, em 1699 (a_1) e 1598 (b_2) cm^{-1} para TIFI-K, em 1773 (a_1) e 1714 (b_2) cm^{-1} para TIFI-H, e em 1773 (a_1) e 1717 (b_2) cm^{-1} para TIFI-D.

As dez vibrações fundamentais de estiramento do esqueleto são atribuídas considerando os efeitos de massa entre os compostos tetraclorosubstituídos, tetrabromosubstituídos e tetraiodosubstituídos às bandas observadas em 1530 (a_1, b_2), 1350 (b_2), 1331 (a_1), 1295 (b_2), 1235 (a_1), 1189 (a_1), 1100 (a_1), 1004 (a_1) e 930 (b_2) cm^{-1} para ATIF, em 1528 (a_1), 1518 (b_2), 1370 (b_2), 1353 (a_1), 1296 (b_2), 1265 (a_1), 1207 (a_1), 1105 (a_1), 1069 (b_2) e 1005 (a_1) cm^{-1} para TIFI-K, em 1526 (a_1, b_2), 1367 (b_2), 1347 (a_1), 1290 (b_2), 1267 (a_1), 1226 (a_1), 1101 (a_1), 1047 (b_2) e 1014 (a_1) cm^{-1} para TIFI-H, e em 1531 (a_1, b_2), 1369 (b_2), 1345 (a_1), 1293 (b_2), 1273

(a_1), 1229 (a_1), 1124 (b_2), 1105 (a_1) e 1011 (a_1) cm^{-1} para TIFI-D, respectivamente.

Os modos vibracionais fundamentais remanescentes no plano são também atribuídos comparando com as frequências fundamentais dos compostos tetraclorosubstituídos e tetrabromosubstituídos, considerando os deslocamentos das bandas pelo efeito de massa. As deformações C=O no plano são atribuídas às bandas em 816 (b_2) e 410 (a_1) cm^{-1} para ATIF, em 816 (b_2) e 401 (a_1) cm^{-1} para TIFI-K, em 768 (b_2) e 400 (a_1) cm^{-1} para TIFI-H e em 719 (b_2) e 402 (a_1) cm^{-1} para TIFI-D. As atribuições das vibrações de estiramento C-I são realizadas considerando os deslocamentos em relação ao estiramento C-Cl e C-Br e as intensidades. As frequências atribuídas destes modos são 635 (a_1), 615 (b_2), 230 (a_1) e 160 (b_2) cm^{-1} . Os cinco modos de deformação do esqueleto são atribuídos facilmente às bandas em 1020 (b_2), 645 (a_1), 545 (b_2), 290 (b_2) e 150 (a_1) cm^{-1} e as deformações C-I no plano são atribuídas grosseiramente às bandas em 140 (a_1, b_2) e 115 (a_1, b_2) cm^{-1} .

As vibrações fundamentais fora do plano são também atribuídas da mesma maneira utilizada para os compostos ATCF, TCFI-K, TCFI-H, TCFI-D, ATBF, TBFI-K, TBFI-H e TBFI-D. As deformações fora do plano, tais como, duas deformações C=O e duas deformações do esqueleto, são atribuídas às bandas em 795 (a_2) e 740 (b_1) cm^{-1} e em 350 (a_2) e 100 (b_1) cm^{-1} , respectivamente. As frequências atribuídas à deformação C-I fora do plano são 570 (a_2), 320 (b_1), 305 (a_2) e 270 (b_1) cm^{-1} . Os modos de torção do esqueleto são atribuídos grosseiramente às bandas em 170 (b_1), 85 (a_2), 75 (a_2) e 55 (b_1) cm^{-1} .

Como já foi mencionado para THFI-H, TCFI-H e TBFI-H, as duas bandas de estiramento N-H são observadas também no caso de TIFI-H em 3251 e 3058 cm^{-1} . Para THFI-D, TCFI-D e TBFI-D, as bandas de estiramento N-D são desdobradas pela ressonância de Fermi e este modo vibracional de TIFI-D é atribuído às quatro bandas em 2466, 2445, 2393 e 2373 cm^{-1} .

Tabela 3-14

Frequências observadas e atribuições tentativas do ATIF

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
		3057	vvw	$2\nu_2$	A_1	
2754	vvw			$\nu_1 + \nu_{32}$	B_2	
2628	vvw			$\nu_2 + \nu_6$	A_1	
2450	vvw			$\nu_1 + \nu_8$	A_1	
2338	vvw			$\nu_4 + \nu_6$	A_1	
2167	vvw			$\nu_2 + \nu_9$	A_1	
2107	vw			$\nu_1 + \nu_{36}$	B_2	
		2072	vw	$\nu_{27} + \nu_{36}$	A_1	
2051	vvw			$\nu_1 + \nu_{11}$	A_1	
1981	vw			$\nu_1 + \nu_{37}$	B_2	
1953	vvw			$\nu_3 + \nu_8$	A_1	
1931	vvw			$\nu_1 + \nu_{14}$	A_1	
1911	vvw	1911	vvw	$\nu_{30} + \nu_{34}$	A_1	
1883	vvw	1882	vw	$\nu_4 + \nu_9$	A_1	
1861	m	1860	m	$\nu_4 + \nu_8$	A_1	*1
1855	vw			$2\nu_{32}$	A_1	
1833	vvw			$\nu_5 + \nu_9$	A_1	
1826	vvw	1828	vvw	$\nu_5 + \nu_8$	A_1	
1818	s	1817	s	ν_1	$\nu(C=O)$ a_1	*1
1790	vs	1789	vvw	$\nu_4 + \nu_{35}$	B_2	*1
1780	vs	1778	w	ν_{27}	$\nu(C=O)$ b_2	*1
1760	m	1757	vw	$\nu_2 + \nu_{11}$	A_1	
		1743	vw	$\nu_3 + \nu_{10}$	A_1	
1731	vvw			$\nu_6 + \nu_8$	A_1	
		1594	vvw	$\nu_{20} + \nu_{28}$	B_1	

Tabela 3-14
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa			
1556	vvw	1556	vvw	$\nu_3 + \nu_{11}$		A_1	
				ν_2	$\nu(C-C)$	a_1	*2
1533	m	1530	s	ν_{28}	$\nu(C-C)$	b_2	*2
		1518	vw	$\nu_{11} + \nu_{30}$		B_2	
1498	vvw			$\nu_6 + \nu_{10}$		A_1	
1409	w	1406	vw	$\nu_3 + \nu_{20}$		A_2	
1377	vw	1378	vw	$\nu_6 + \nu_{36}$		B_2	
1350	w	1347	w	ν_{29}	$\nu(C-C)$	b_2	
1341	vvw			$\nu_4 + \nu_{14}$		A_1	
1334	s	1331	vs	ν_3	$\nu(C-C)$	a_1	
1323	vvw			$\nu_6 + \nu_{11}$		A_1	
1302	vvw	1303	w	$\nu_4 + \nu_{20}$		A_2	
1295	vs	1293	vw	ν_{30}	$\nu(C-C)$	b_2	
1276	vw			$\nu_{21} + \nu_{35}$		A_2	
1261	vw			$\nu_5 + \nu_{20}$		A_2	
1237	s	1234	s	ν_4	$\nu(C-O)$	a_1	
1218	vw	1216	vvw	$\nu_{32} + \nu_{36}$		A_1	
1214	vvw			$\nu_6 + \nu_{14}$		A_1	
1189	vs	1188	w	ν_5	$\nu(C-C)$	a_1	
1180	w	1180	vw	$\nu_8 + \nu_{35}$		B_2	
1155	w			$\nu_{11} + \nu_{32}$		B_2	
1144	vvw			$\nu_{10} + \nu_{21}$		B_1	
1136	vvw			$\nu_{14} + \nu_{31}$		B_2	
1123	w			$\nu_{15} + \nu_{22}$		B_2	
1117	m	1115	w	$\nu_7 + \nu_{14}$		A_1	

Tabela 3-14
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
1110	vvw			$\nu_{24} + \nu_{32}$	A_2	
1099	vw	1100	s	ν_6	$\nu(C-C)$	a_1
1084	vw	1083	m	$\nu_{32} + \nu_{37}$		A_1
1067	vvw			$\nu_{13} + \nu_{32}$		B_2
1053	vvw			$\nu_{21} + \nu_{22}$		A_1
1040	vvw	1041	vw	$\nu_{14} + \nu_{32}$		B_2
1028	vw			$\nu_{21} + \nu_{36}$		A_2
1022	vw			ν_{31}	$\delta(CCC)$	b_2
1004	vvw			ν_7	$\nu(C-C)$	a_1
976	vvw	972	vw	$\nu_8 + \nu_{17}$		A_2
958	vw			$\nu_{17} + \nu_{34}$		B_1
938	vvw			$\nu_8 + \nu_{18}$		A_2
934	s			ν_{32}	$\nu(C-O)$	b_2 *1
924	s			$\nu_9 + \nu_{36}$		B_2 *1
907	vvw			$\nu_{21} + \nu_{24}$		A_1
898	vvw			$\nu_{21} + \nu_{37}$		A_2
867	vw	865	vw	$\nu_{22} + \nu_{35}$		A_2
860	vvw			$\nu_8 + \nu_{11}$		A_1
850	vvw			$\nu_{14} + \nu_{21}$		B_1
836	vvw	837	vw	$\nu_{21} + \nu_{25}$		A_1
830	w			$\nu_{35} + \nu_{36}$		A_1
816	vvw			ν_{33}	$\beta(C=O)$	b_2
798	vvw	794	vw	ν_{15}	$\gamma(C=O)$	a_2
741	s	738	vw	ν_{21}	$\gamma(C=O)$	b_1
730	vvw			$\nu_9 + \nu_{19}$		A_2

Tabela 3-14
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
728	w	726	vw	$\nu_8 + \nu_{25}$		B ₁
672	w			$\nu_{10} + \nu_{23}$		B ₁
668	vvw			$\nu_{26} + \nu_{34}$		A ₂
649	vvw	647	s	ν_9	$\delta(\text{COC})$	a ₁
645	w			$\nu_{17} + \nu_{18}$		A ₁
633	s	635	vw	ν_8	$\nu(\text{C-I})$	a ₁
617	vvw	613	m	ν_{34}	$\nu(\text{C-I})$	b ₂
599	vvw			$\nu_{26} + \nu_{35}$		A ₂
588	vvw			$\nu_{18} + \nu_{36}$		B ₁
571	vvw			ν_{16}	$\gamma(\text{C-I})$	a ₂
546	w	546	vw	ν_{35}	$\delta(\text{CCC})$	b ₂
518	vvw			$\nu_{10} + \nu_{14}$		A ₁
512	vvw	510	vw	$\nu_{11} + \nu_{36}$		B ₂
497	vw	497	vvw	$\nu_{10} + \nu_{25}$		B ₁
		484	vvw	$\nu_{10} + \nu_{19}$		A ₂
480	w	482	w	$\nu_{10} + \nu_{20}$		A ₂
462	vvw			$\nu_{10} + \nu_{26}$		B ₁
449	vvw			$2\nu_{11}$		A ₁
431	vvw			$\nu_{17} + \nu_{19}$		A ₁
409	m	410	m	ν_{10}	$\beta(\text{C=O})$	a ₁
349	vw			ν_{17}	$\omega(\text{CCC})$	a ₂
321	vvw			ν_{22}	$\gamma(\text{C-I})$	b ₁
302	vw	305	w	ν_{18}	$\gamma(\text{C-I})$	a ₂
289	m	288	m	ν_{36}	$\delta(\text{CCC})$	b ₂
270	vvw			ν_{23}	$\gamma(\text{C-I})$	b ₁

Tabela 3-14
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
229	m	231	vs	ν_{11}	$\nu(\text{C-I})$	a_1
202	vw			$\nu_{14} + \nu_{25}$		B_1
172	w	175	vw	ν_{24}	$\tau(\text{C-C})$	b_1
157	vw	160	vs	ν_{37}	$\nu(\text{C-I})$	b_2
150	w	151	vw	ν_{12}	$\delta(\text{CCC})$	a_1
				ν_{13}	$\beta(\text{C-I})$	a_1 *2
		143	w	ν_{38}	$\beta(\text{C-I})$	b_2 *2
				ν_{14}	$\beta(\text{C-I})$	a_1 *2
		114	vs	ν_{39}	$\beta(\text{C-I})$	b_2 *2
		96	w	ν_{25}	$\omega(\text{CCC})$	b_1
		83	w	ν_{19}	$\tau(\text{C-C})$	a_2
		73	vs	ν_{20}	$\tau(\text{C-C})$	a_2
		57	w	ν_{26}	$\tau(\text{C-C})$	b_1

*1 ressonância de Fermi.

*2 degenerescência acidental.

Tabela 3-15

Frequências observadas e atribuições tentativas do TIFI-K

infravermelho		Raman		atribuição tentativa	
2721	vw			$\nu_5 + \nu_{28}$	B_2
2665	vvw			$\nu_{27} + \nu_{32}$	A_1
2628	vvw			$\nu_2 + \nu_6$	A_1
2470	vvw			$\nu_6 + \nu_{29}$	B_2

Tabela 3-15
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa	
2126	w			$\nu_{27} + \nu_{35}$	A_1
2104	vvw			$\nu_3 + \nu_{21}$	B_1
2094	vvw			$\nu_1 + \nu_{10}$	A_1
		2066	vvw	$\nu_7 + \nu_{32}$	B_2
1699	m	1697	w	ν_1	$\nu(C=O)$ a_1
		1680	vw	$\nu_{22} + \nu_{29}$	A_2
		1645	vvw	$\nu_8 + \nu_{31}$	B_2
		1630	vvw	$\nu_{14} + \nu_{28}$	B_2
1613	w	1613	w	$\nu_4 + \nu_{17}$	A_2
1598	vs	1604	w	ν_{27}	$\nu(C=O)$ b_2
1588	w			$\nu_3 + \nu_{11}$	A_1
		1573	vw	$\nu_{30} + \nu_{36}$	A_1
		1528	m	ν_2	$\nu(C-C)$ a_1
1516	m	1520	m	ν_{28}	$\nu(C-C)$ b_2
1495	vw	1498	w	$\nu_4 + \nu_{11}$	A_1
1470	w	1474	m	$\nu_5 + \nu_{36}$	B_2
		1462	w	$\nu_3 + \nu_{14}$	A_1
1434	vvw			$\nu_4 + \nu_{24}$	B_1
1400	m			$\nu_3 + \nu_{26}$	B_1
1374	vvw	1369	w	ν_{29}	$\nu(C-C)$ b_2
1358	vvw			$\nu_5 + \nu_{12}$	A_1
1350	m	1353	s	ν_3	$\nu(C-C)$ a_1
1340	vvw	1336	w	$\nu_5 + \nu_{13}$	A_1
1329	vw			$\nu_6 + \nu_{11}$	A_1
		1308	w	$\nu_{11} + \nu_{32}$	B_2

Tabela 3-15
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
		1296	m	ν_{30}	$\nu(\text{C-C})$	b_2
1283	m	1281	w	$\nu_8 + \nu_9$		A_1
1265	s			ν_4	$\nu(\text{C-N})$	a_1
1258	vvw			$\nu_6 + \nu_{12}$		A_1
		1227	m	$\nu_{12} + \nu_{32}$		B_2
1206	w	1208	vvw	ν_5	$\nu(\text{C-C})$	a_1
1168	vvw			$\nu_8 + \nu_{35}$		B_2
1145	vw	1147	w	$\nu_{34} + \nu_{35}$		A_1
		1140	vvw	$\nu_{15} + \nu_{17}$		A_1
1126	vvw			$\nu_{14} + \nu_{31}$		B_2
1113	vvw	1118	vvw	$\nu_7 + \nu_{14}$		A_1
1100	vw	1105	m	ν_6	$\nu(\text{C-C})$	a_1
1090	vvw			$\nu_{33} + \nu_{36}$		A_1
1069	m			ν_{32}	$\nu(\text{C-N})$	b_2
1048	vvw			$\nu_9 + \nu_{10}$		A_1
		1013	w	ν_{31}	$\delta(\text{CCC})$	b_2
		1005	w	ν_7	$\nu(\text{C-C})$	a_1
995	vvw	993	vw	$\nu_{11} + \nu_{21}$		B_1
		981	vw	$\nu_{24} + \nu_{33}$		A_2
973	vvw			$\nu_{17} + \nu_{34}$		B_1
929	vvw			$\nu_9 + \nu_{36}$		B_2
851	m			$\nu_{11} + \nu_{34}$		B_2
		842	vw	$\nu_{22} + \nu_{35}$		A_2
828	vvw	831	w	$\nu_9 + \nu_{24}$		B_1
817	vvw	815	vvw	ν_{33}	$\beta(\text{C=O})$	b_2

Tabela 3-15
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
793	m			ν_{15}	$\gamma(\text{C=O})$	a_2
764	w			ν_{21}	$\gamma(\text{C=O})$	b_1
735	vw	736	vw	$\nu_{14} + \nu_{34}$		B_2
719	m			$\nu_{10} + \nu_{22}$		B_1
		654	m	ν_9	$\delta(\text{CNC})$	a_1
636	m	635	w	ν_8	$\nu(\text{C-I})$	a_1
624	m	626	w	ν_{34}	$\nu(\text{C-I})$	b_2
		603	vw	$\nu_{18} + \nu_{22}$		B_2
		570	vw	ν_{16}	$\gamma(\text{C-I})$	a_2
559	vw			$\nu_{10} + \nu_{12}$		A_1
532	vw			ν_{35}	$\delta(\text{CCC})$	b_2
		519	vw	$\nu_{11} + \nu_{36}$		B_2
509	m			$\nu_{10} + \nu_{14}$		A_1
472	w	479	m	$\nu_{12} + \nu_{22}$		B_1
456	vw			$2\nu_{11}$		A_1
422	vw	418	vw	$\nu_{14} + \nu_{22}$		B_1
		410	vw	$\nu_{11} + \nu_{24}$		B_1
401	m			ν_{10}	$\beta(\text{C=O})$	a_1
350	vw			ν_{17}	$\omega(\text{CCC})$	a_2
316	vw	315	w	ν_{22}	$\gamma(\text{C-I})$	b_1
291	vw			ν_{18}	$\gamma(\text{C-I})$	a_2
280	m	283	m	ν_{36}	$\delta(\text{CCC})$	b_2
259	vw	254	vw	ν_{23}	$\gamma(\text{C-I})$	b_1
		243	vw	$\nu_{13} + \nu_{14}$		A_1
236	m	234	s	ν_{11}	$\nu(\text{C-I})$	a_1

Tabela 3-15
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa			
		222	vvw	$2x\nu_{14}$		A_1	
209	vw	208	w	$\nu_{12} + \nu_{26}$		B_1	
192	vw			$\nu_{19} + \nu_{39}$		B_1	
173	vw			ν_{24}	$\tau(C-C)$	b_1	
		157	vs	ν_{12}	$\delta(CCC)$	a_1	*1
				ν_{37}	$\nu(C-I)$	b_2	*1
		138	vvw	ν_{13}	$\beta(C-I)$	a_1	*1
				ν_{38}	$\beta(C-I)$	b_2	*1
		114	s	ν_{14}	$\beta(C-I)$	a_1	*1
				ν_{39}	$\beta(C-I)$	b_2	*1
		103	vvw	ν_{25}	$\omega(CCC)$	b_1	
		86	vvw	ν_{19}	$\tau(C-C)$	a_2	*1
				ν_{20}	$\tau(C-C)$	a_2	*1
		50	vw	ν_{26}	$\tau(C-C)$	b_1	

*1 degenerescência accidental.

Tabela 3-16

Frequências observadas e atribuições tentativas do TIFI-H

infravermelho		Raman		atribuição tentativa			
3447	vvw			$2x\nu_{27}$		A_1	
3251	m	3256	vvw	ν_N	$\nu(N-H)$	a_1	*1
3174	w			$\nu_1 + \nu_6 + \nu_{18}$		A_2	
3125	vw			ν_N	$\nu(N-H)$	a_1	*1

Tabela 3-16
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa			
3058	vvw			$\nu_1 + \nu_{30}$		B_2	
2960	vvw			$\nu_1 + \nu_5$		A_1	
2919	vvw			$\nu_1 + \nu_7 + \nu_{13}$		A_1	
		2849	vvw	$\nu_{\Delta} + \nu_2$		B_2	
2720	vw			$\nu_7 + \nu_{27}$		B_2	
2675	vw			$\nu_{\Delta} + \nu_3$		B_2	
2447	vvw	2444	vvw	$\nu_3 + \nu_6$		A_1	
		2358	vvw	$\nu_9 + \nu_{27}$		B_2	
2201	vvw			$2\nu_6$		A_1	
2138	vvw			$\nu_2 + \nu_{34}$		B_2	
1844	vvw	1842	vvw	$\nu_1 + \nu_{20}$		A_2	
1820	vw	1822	w	$\nu_{14} + \nu_{27}$		B_2	
1774	s	1772	s	ν_1	$\nu(C=O)$	a_1	*1
1749	w	1748	m	$\nu_2 + \nu_{11}$		A_1	*1
1714	vs	1723	w	ν_{27}	$\nu(C=O)$	b_2	
1677	vvw	1676	vvw	$\nu_2 + \nu_{12}$		A_1	
1650	vvw			$\nu_{32} + \nu_{34}$		A_1	
1604	vw			$\nu_{\Delta} + \nu_{23}$		A_2	
1589	vvw			$\nu_{18} + \nu_{30}$		B_1	
1525	vw	1527	w	ν_2	$\nu(C-C)$	a_1	*2
				ν_{28}	$\nu(C-C)$	b_2	*2
1515	vvw	1517	vw	$\nu_{11} + \nu_{30}$		B_2	
		1450	vvw	$\nu_5 + \nu_{11}$		A_1	
1405	vw	1406	vvw	$\nu_6 + \nu_{18}$		A_2	
1386	vvw			$\nu_9 + \nu_{21}$		B_1	

Tabela 3-16
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
		1367	vw	ν_{29}	$\nu(\text{C-C})$	b_2
1344	s	1350	s	ν_3	$\nu(\text{C-C})$	a_1
		1331	w	ν_{Δ}	$\delta(\text{N-H})$	b_2
1314	vw			$\nu_{23} + \nu_{32}$		A_2
1289	m	1292	w	ν_{30}	$\nu(\text{C-C})$	b_2
1267	m			ν_4	$\nu(\text{C-N})$	a_1
1227	vw	1226	m	ν_5	$\nu(\text{C-C})$	a_1
1184	w	1186	vw	$\nu_{32} + \nu_{38}$		A_1
1171	vvw			$\nu_7 + \nu_{12}$		A_1
1149	vvw			$\nu_7 + \nu_{13}$		A_1
1133	w	1136	w	$\nu_{10} + \nu_{21}$		B_1
		1112	vvw	$\nu_{20} + \nu_{32}$		B_1
1097	w	1101	m	ν_6	$\nu(\text{C-C})$	a_1
1079	vvw	1080	vvw	$2\nu_{35}$		A_1
1047	m	1048	vvw	ν_{32}	$\nu(\text{C-N})$	b_2
				ν_7	$\nu(\text{C-C})$	a_1 *2
1014	vvw			ν_{31}	$\delta(\text{CCC})$	b_2 *2
				$\nu_{\Gamma} + \nu_{36}$		A_2
991	vvw			$\nu_9 + \nu_{36}$		B_2
935	m			$\nu_{12} + \nu_{21}$		B_1
896	vvw			$\nu_{\Gamma} + \nu_{14}$		B_1
833	m	836	vw	ν_{15}	$\gamma(\text{C=O})$	a_2
		791	vvw	ν_{33}	$\beta(\text{C=O})$	b_2
768	vvw			ν_{21}	$\gamma(\text{C=O})$	b_1
739	m	744	vw	ν_{Γ}	$\gamma(\text{N-H})$	b_1
717	s	721	vvw			

Tabela 3-16
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa			
		704	vw	$\nu_8 + \nu_{25}$		B_1	
656	m	652	m	ν_9	$\delta(\text{CNC})$	a_1	
		638	vw	$\nu_{10} + \nu_{11}$		A_1	
		623	w	ν_8	$\nu(\text{C-I})$	a_1	
615	m	617	vw	ν_{34}	$\nu(\text{C-I})$	b_2	
560	vvw			ν_{16}	$\gamma(\text{C-I})$	a_2	
540	vvw			ν_{35}	$\delta(\text{CCC})$	b_2	
514	vvw	514	vvw	$\nu_{10} + \nu_{14}$		A_1	
470	vw	475	vw	$\nu_{10} + \nu_{20}$		A_2	
400	m	403	w	ν_{10}	$\beta(\text{C=O})$	a_1	
		389	vw	$\nu_{11} + \nu_{12}$		A_1	
339	vvw			ν_{17}	$\omega(\text{CCC})$	a_2	
323	vvw			ν_{22}	$\gamma(\text{C-I})$	b_1	
		308	vw	ν_{18}	$\gamma(\text{C-I})$	a_2	
		283	w	ν_{36}	$\delta(\text{CCC})$	b_2	
273	m			ν_{23}	$\gamma(\text{C-I})$	b_1	
264	vw			$\nu_{12} + \nu_{14}$		A_1	
		233	vs	ν_{11}	$\nu(\text{C-I})$	a_1	
224	vw			$2\nu_{14}$		A_1	
202	vvw			$\nu_{13} + \nu_{20}$		A_2	
177	w			ν_{24}	$\tau(\text{C-C})$	b_1	
157	w	156	vs	ν_{12}	$\delta(\text{CCC})$	a_1	*2
				ν_{37}	$\nu(\text{C-I})$	b_2	*2
		138	vw	ν_{13}	$\beta(\text{C-I})$	a_1	*2
				ν_{38}	$\beta(\text{C-I})$	b_2	*2

Tabela 3-16

(continuação)

infravermelho	Raman		atribuição tentativa			
	114	vs	ν_{14}	$\beta(\text{C-I})$	a_1	*2
			ν_{39}	$\beta(\text{C-I})$	b_2	*2
	83	w	ν_{19}	$\tau(\text{C-C})$	a_2	*2
			ν_{25}	$\omega(\text{CCC})$	b_1	*2
	71	vs	ν_{20}	$\tau(\text{C-C})$	a_2	
	53	w	ν_{26}	$\tau(\text{C-C})$	b_1	

*1 ressonância de Fermi.

*2 degenerescência accidental.

Tabela 3-17

Frequências observadas e atribuições tentativas do TIFI-D

infravermelho	Raman		atribuição tentativa			
3464	vvw		$\nu_1 + \nu_{27}$		B_2	
2423	vvw		$2\nu_{27}$		A_1	
		3297	vvw	$\nu_1 + \nu_2$	A_1	
3260	w		$\nu_{\Delta} + \nu_{27}$		A_1	
3158	vw		$3\nu_{31}$		B_2	
		3113	vvw	$\nu_1 + \nu_3$	A_1	
2725	w		$\nu_{\Delta} + \nu_1$		B_2	
2676	vvw		$2\nu_3$		A_1	
2516	vvw		$\nu_1 + \nu_{21}$		B_1	
2479	vvw		$\nu_1 + \nu_{33}$		B_2	
2466	w		ν_N	$\nu(\text{N-D})$	a_1	*1,2

Tabela 3-17
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
2445	vvw			ν_N	$\nu(N-D)$	a_1 *1,2
2393	w			$2\nu_5$		A_1 *2
2373	vvw			$2\nu_5$		A_1 *2
2362	vvw			$\nu_4 + \nu_6$		A_1
		2281	vw	$\nu_7 + \nu_1$		B_1
		2164	w	$\nu_1 + \nu_{10}$		A_1
		2104	w	$\nu_{10} + \nu_{27}$		B_2
1841	vw	1843	vvw	$\nu_5 + \nu_{34}$		B_2
1823	w	1825	w	$\nu_{27} + \nu_{39}$		A_1
1773	s	1773	w	ν_1	$\nu(C=O)$	$\tilde{a}_1$ *2
		1764	s	$\nu_2 + \nu_{11}$		A_1 *2
1754	w	1751	w	$\nu_6 + \nu_9$		A_1
1717	vs	1720	w	ν_{27}	$\nu(C=O)$	b_2
1707	vw			$\nu_6 + \nu_{34}$		B_2
		1617	vvw	$\nu_3 + \nu_{36}$		B_2
1589	w			$\nu_{18} + \nu_{30}$		B_1
1580	m			$\nu_{30} + \nu_{36}$		A_1
1530	w	1532	w	ν_2	$\nu(C-C)$	a_1 *3
				ν_{28}	$\nu(C-C)$	b_2 *3
		1520	w	$\nu_{11} + \nu_{30}$		B_2
1502	vw			$\nu_3 + \nu_{12}$		A_1
1476	vw			$2\nu_{21}$		A_1
1398	m			$\nu_{14} + \nu_{30}$		B_2
		1369	vvw	ν_{29}	$\nu(C-C)$	b_2
1343	m	1347	s	ν_3	$\nu(C-C)$	a_1

Tabela 3-17
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
		1334	w	$\nu_{31} + \nu_{36}$		A_1
1317	w	1319	vvw	$\nu_{23} + \nu_{31}$		A_2
1293	m	1297	w	ν_{30}	$\nu(C-C)$	b_2
1273	m			ν_4	$\nu(C-N)$	a_1
1264	vvw			$\nu_6 + \nu_{12}$		A_1
1231	vw	1229	m	ν_5	$\nu(C-C)$	a_1
1220	vw			$\nu_6 + \nu_{14}$		A_1
		1208	vw	$\nu_{12} + \nu_{31}$		B_2
1189	w	1186	vvw	$\nu_{\Delta} + \nu_{11}$		B_2
1168	vvw			$\nu_{31} + \nu_{39}$		A_1
1154	vvw			$\nu_{34} + \nu_{35}$		A_1
1137	vw	1136	vvw	$\nu_{\Gamma} + \nu_{34}$		A_2
1122	vvw	1124	s	ν_{32}	$\nu(C-N)$	b_2 *4
1113	vvw	1112	vvw	$\nu_{\Delta} + \nu_{37}$		A_1
1102	m	1105	m	ν_6	$\nu(C-C)$	a_1
1071	w			$\nu_{\Delta} + \nu_{39}$		A_1
1052	m			ν_{31}	$\delta(CCC)$	b_2
1011	vvw			ν_7	$\nu(C-C)$	a_1
963	m			ν_{Δ}	$\delta(N-D)$	b_2 *4
937	vw			$\nu_9 + \nu_{36}$		B_2
889	vvw			$\nu_{24} + \nu_{33}$		A_2
854	m			$\nu_{11} + \nu_{34}$		B_2
834	m			$\nu_{33} + \nu_{39}$		A_1
803	vvw			ν_{15}	$\gamma(C=O)$	a_2
768	vvw			$\nu_9 + \nu_{14}$		A_1

Tabela 3-17
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa		
745	m			ν_{21}	$\gamma(\text{C=O})$	b_1
734	vw			$\nu_{34}+\nu_{39}$		A_1
719	s			ν_{33}	$\beta(\text{C=O})$	b_2
670	vvw			$\nu_{\Gamma}+\nu_{12}$		B_1
654	m	650	m	ν_9	$\delta(\text{CNC})$	a_1
		638	vw	$\nu_{10}+\nu_{11}$		A_1
625	vvw	622	vw	ν_8	$\nu(\text{C-I})$	a_1
617	m			ν_{34}	$\nu(\text{C-I})$	b_2
602	w			$\nu_{\Gamma}+\nu_{25}$		A_1
561	vvw			ν_{16}	$\gamma(\text{C-I})$	$\tilde{a}_2$
540	vw			ν_{35}	$\delta(\text{CCC})$	b_2
517	m			ν_{Γ}	$\gamma(\text{N-D})$	b_1
476	vw	477	vvw	$\nu_{18}+\nu_{24}$		B_2
429	vvw			$\nu_{36}+\nu_{37}$		A_1
402	m	406	w	ν_{10}	$\beta(\text{C=O})$	a_1
342	vvw			ν_{17}	$\omega(\text{CCC})$	a_2
320	vvw			ν_{22}	$\gamma(\text{C-I})$	b_1
		311	vw	ν_{18}	$\gamma(\text{C-I})$	a_2
		286	w	ν_{36}	$\delta(\text{CCC})$	b_2
278	w			ν_{23}	$\gamma(\text{C-I})$	b_1
264	vvw			$\nu_{12}+\nu_{14}$		A_1
		234	s	ν_{11}	$\nu(\text{C-I})$	a_1
217	vw			$\nu_{13}+\nu_{25}$		B_1
200	vvw			$\nu_{14}+\nu_{25}$		B_1
176	w			ν_{24}	$\tau(\text{C-C})$	b_1

Tabela 3-17
(continuação)

infravermelho		Raman		atribuição tentativa			
162	w	159	vs	ν_{12}	$\delta(\text{CCC})$	a_1	*3
				ν_{37}	$\nu(\text{C-I})$	b_2	*3
				ν_{13}	$\beta(\text{C-I})$	a_1	*3
		138	vw	ν_{38}	$\beta(\text{C-I})$	b_2	*3
				ν_{14}	$\beta(\text{C-I})$	a_1	*3
		116	vs	ν_{39}	$\beta(\text{C-I})$	b_2	*3
				ν_{19}	$\tau(\text{C-C})$	a_2	*3
		84	w	ν_{25}	$\omega(\text{CCC})$	b_1	*3
				ν_{20}	$\tau(\text{C-C})$	a_2	
		53	vw	ν_{26}	$\tau(\text{C-C})$	b_1	

- *1 ponte de hidrogênio.
 *2 ressonância de Fermi.
 *3 degenerescência accidental.
 *4 acoplamento mecânico.

com o "overtone" de uma banda em 1230 cm^{-1} . Considerando o efeito de massa isotópico entre TIFI-H e TIFI-D, as deformações N-H e N-D no plano e fora do plano são atribuídas às bandas observadas em 1331 cm^{-1} e 963 cm^{-1} e em 717 cm^{-1} e 517 cm^{-1} , respectivamente.

3-g. Bibliografia

1. R. Rudman, Acta Crystallogr., 27B, 262 (1971).
2. K. Ito, K. Moriya, S. Kashino e M. Haisa, Bull. Chem. Soc. Japan,

- 48, 3078 (1975).
3. O. N. Pandey, Science and Culture (India), 20, 254 (1954).
 4. K. C. Banerji, Proc. Natl. Acad. Sci., India, A, 25, 115 (1956).
 5. O. N. Pandey, Proc. Natl. Acad. Sci., India, A, 25, 125 (1956).
 6. S. N. Bagchi e M. A. Kasem, Indian J. Phys., 19, 93 (1945).
 7. K. Brendhaugen, M. Kolderup Fikke e H. M. Seip, Acta Chem. Scand., 27, 1101 (1973).
 8. R. L. Hilderbrandt e E. M. A. Peixoto, J. Mol. Struct., 12, 31 (1972).
 9. Y. Hase, Tese de Especialização, "Molecular Vibrations of Phthalic Anhydride and Phthalimide", Faculdade de Literaturas e Ciências da Universidade de Toyama, Toyama (1972).
 10. R. Mason, Acta Crystallogr., 14, 720 (1961).
 11. R. N. Brown, Acta Crystallogr., 14, 711 (1961).
 12. T. Woldbaek, P. Klaboe e C. J. Nielsen, J. Mol. Struct., 27, 283 (1975).
 13. T. Woldbaek, P. Klaboe e C. J. Nielsen, J. Mol. Struct., 28, 269 (1975).
 14. Y. Hase, Dissertação de Mestrado, "Programas de Computação para Análise de Coordenadas Normais e sua Aplicação ao Espectro vibracional do Anidrido Ftálico e seus Tetrahalo Derivados", Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo (1974).
 15. Y. Hase, C. U. Davanzo, K. Kawai e O. Sala, J. Mol. Struct., 30, 37 (1976).
 16. W. G. Dauben e W. W. Epstein, J. Org. Chem., 24, 1595 (1959).
 17. C. M. Lee e W. D. Kumler, J. Org. Chem., 27, 2055 (1962).
 18. T. Matsuo, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1844 (1964).
 19. N. N. Khovratovich e N. A. Borisevich, Opt. Spektrosk., Akad. Nauk SSSR, Otd. Fiz.-Mat. Nauk, Sb. Statei, 3, 123 (1967).
 20. P. Bassignana, C. Cogrossi, G. Polla-Mattiot e Gillio-Tos,

Spectrochim. Acta, 18, 809 (1962).

21. P. Mirone e P. Chiorboli, Spectrochim. Acta, 18, 1425 (1962).
22. G. Varsányi, "Vibrational Spectra of Benzene Derivatives", Academic Press, New York (1969).
23. G. C. Pimental e A. L. McClellan, "The Hydrogen Bond", Freeman, San Francisco (1960).
24. E. R. Lippincott e R. Schroeder, J. Chem. Phys., 23, 1099 (1955).
25. R. Schroeder e E. R. Lippincott, J. Phys. Chem., 61, 921 (1957).
26. P. V. Huong e G. C. Turrell, J. Mol. Spectrosc., 25, 185 (1968).
27. K. W. F. Kohlrausch, Phys. Zeitschr., 37, 58 (1936).
28. R. Kopelman e O. Schnepp, J. Chem. Phys., 30, 597 (1959).
29. S. Saeki, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 322, 326 (1962).

4. ANÁLISE DE COORDENADAS NORMAIS

4-a. Análise de Coordenadas Normais

O tratamento de análise de coordenadas normais das moléculas poliatômicas é atualmente um das técnicas mais importantes para estudar as vibrações moleculares e o peso dele na espectroscopia vibracional química é equivalente aos dados experimentais dos espectros infravermelho e Raman. Mas, até 1961, as aplicações das análises de coordenadas normais foram limitadas pela dificuldade de resolver as equações seculares. Com o desenvolvimento de computadores eletrônicos, este problema foi resolvido e foram preparados vários programas de computação para fazer a análise de coordenadas normais de moléculas poliatômicas e monocristais^{1,2,3,4,5,6,7,8,9,10}.

Neste trabalho apresentado, os programas de computação chamados MATB, MATG, MATF, POTE e NCA4^{11,12,13,14} escritos em FORTRAN IV foram usados na análise de coordenadas normais das ftalimidas. Estes programas foram preparados baseando no método de matriz GF de Wilson^{15,16,17} com o método de vetor S. As constantes de força definidas foram ajustadas para reproduzir as frequências fundamentais observadas nos espectros infravermelho e Raman, usando um método de mínimos quadrados com o método de Jacob^{18,19}.

Os cálculos numéricos foram realizados utilizando os computadores eletrônicos do Centro de Computação Eletrônico da Campinas (CCEC) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), do Centro de Computação Eletrônico (CCE) da Universidade de São Paulo (USP), e da Seção de Matemática Aplicada (SEMA) do Instituto de Física (IF) da Universidade de São Paulo (USP). Os modelos das máquinas usadas são PDP-10, B-6700

e IBM-360/44, respectivamente. A maioria dos cálculos numéricos foram realizados usando o terminal de computador eletrônico PDP-10 no Instituto de Química (IQ) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

4-b. Sistemas das Coordenadas

Como já foi discutido anteriormente, as estruturas moleculares das ftalimidas podem ser pensadas como planares, sendo o grupo de ponto C_{2v} .

As coordenadas internas escolhidas para ATHF, ATCF, ATBF, ATIF, THFI-K, TCFI-K, TBFI-K e TIFI-K, em número de 59, são distribuídas em:

- 16 de variação da distância entre átomos ligados,
- 25 de variação do ângulo de valência no plano,
- 8 de variação do ângulo sólido fora do plano,
- 10 de variação do ângulo de torção.

Para THFI-H, TCFI-H, TBFI-H, TIFI-H, THFI-D, TCFI-D, TBFI-D e TIFI-D, as coordenadas internas, em número de 63, são distribuídas em:

- 17 de variação da distância entre átomos ligados,
- 27 de variação do ângulo de valência no plano,
- 9 de variação do ângulo sólido fora do plano,
- 10 de variação do ângulo de torção.

Nas Figuras 4-1, 4-2, 4-3 e 4-4, as coordenadas internas de variação da distância entre dois átomos ligados, do ângulo de valência entre duas ligações, do ângulo sólido fora do plano e do ângulo de torção

Figura 4-1

Coordenadas internas

estiramento

(b) é somente para TXFI-H e TXFI-D, onde X = H, C, B ou I.

Figura 4-2

Coordenadas internas

deformação no plano

 (μ) são somente para TXFI-H e TXFI-D, onde X = H, C, B ou I.

Figura 4-3

Coordenadas internas

deformação fora do plano

(σ) é somente para TXFI-H e TXFI-D, onde X = H, C, B ou I.

Figura 4-4

Coordenadas internas

torção

$$\tau = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \tau_i$$

Tabela 4-1

Coordenadas de simetria (no plano).

espécie A ₁	espécie B ₂
$s_1 = \Delta(a_1 + a_2) / \sqrt{2}$	$s_{25} = \Delta(a_1 - a_2) / \sqrt{2}$
$s_2 = \Delta(s_1 + s_2) / \sqrt{2}$	$s_{26} = \Delta(s_1 - s_2) / \sqrt{2}$
$s_3 = \Delta(r_1 + r_2) / \sqrt{2}$	$s_{27} = \Delta(r_1 - r_2) / \sqrt{2}$
$s_4 = \Delta d$	$s_{28} = \Delta(e_1 - e_2) / \sqrt{2}$
$s_5 = \Delta(e_1 + e_2) / \sqrt{2}$	$s_{29} = \Delta(f_1 - f_2) / \sqrt{2}$
$s_6 = \Delta(f_1 + f_2) / \sqrt{2}$	$s_{30} = \Delta(\ell_1 - \ell_2) / \sqrt{2}$
$s_7 = \Delta g$	$s_{31} = \Delta(\ell_3 - \ell_4) / \sqrt{2}$
$s_8 = \Delta(\ell_1 + \ell_2) / \sqrt{2}$	$s_{32} = \Delta(\alpha_1 - \alpha_2) / \sqrt{2}$
$s_9 = \Delta(\ell_3 + \ell_4) / \sqrt{2}$	$s_{33} = \Delta(\eta_1 - \eta_2) / \sqrt{2}$
$s_{10} = \Delta \beta$	$s_{34} = \Delta(\xi_1 - \xi_2) / \sqrt{2}$
$s_{11} = \Delta(\alpha_1 + \alpha_2) / \sqrt{2}$	$s_{35} = \Delta(\epsilon_1 - \epsilon_2) / \sqrt{2}$
$s_{12} = \Delta(\eta_1 + \eta_2) / \sqrt{2}$	$s_{36} = \Delta(\psi_1 - \psi_2) / \sqrt{2}$
$s_{13} = \Delta(\xi_1 + \xi_2) / \sqrt{2}$	$s_{37} = \Delta(\phi_1 - \phi_2) / \sqrt{2}$
$s_{14} = \Delta(\epsilon_1 + \epsilon_2) / \sqrt{2}$	$s_{38} = \Delta(\delta_1 - \delta_2) / \sqrt{2}$
$s_{15} = \Delta(\psi_1 + \psi_2) / \sqrt{2}$	$s_{39} = \Delta(\delta_3 - \delta_4) / \sqrt{2}$
$s_{16} = \Delta(\phi_1 + \phi_2) / \sqrt{2}$	$s_{40} = \Delta(\theta_1 - \theta_2) / \sqrt{2}$
$s_{17} = \Delta(\delta_1 + \delta_2) / \sqrt{2}$	$s_{41} = \Delta(\theta_3 - \theta_4) / \sqrt{2}$
$s_{18} = \Delta(\delta_3 + \delta_4) / \sqrt{2}$	$s_{42} = \Delta(\theta_5 - \theta_6) / \sqrt{2}$
$s_{19} = \Delta(\theta_1 + \theta_2) / \sqrt{2}$	$s_{43} = \Delta(\theta_7 - \theta_8) / \sqrt{2}$
$s_{20} = \Delta(\theta_3 + \theta_4) / \sqrt{2}$	$s_{44} = \Delta(\mu_1 - \mu_2) / \sqrt{2}$
$s_{21} = \Delta(\theta_5 + \theta_6) / \sqrt{2}$	
$s_{22} = \Delta(\theta_7 + \theta_8) / \sqrt{2}$	
$s_{23} = \Delta b$	
$s_{24} = \Delta(\mu_1 + \mu_2) / \sqrt{2}$	

s_{23} , s_{24} e s_{44} são somente para TXFI-H e TXFI-D, onde X = H, C, B ou I.

Tabela 4-2

Coordenadas de simetria (fora do plano).

espécie A_2	espécie B_1
$s_{45} = \Delta(\pi_1 + \pi_2) / \sqrt{2}$	$s_{55} = \Delta(\pi_1 - \pi_2) / \sqrt{2}$
$s_{46} = \Delta(\omega_1 + \omega_2) / \sqrt{2}$	$s_{56} = \Delta(\omega_1 - \omega_2) / \sqrt{2}$
$s_{47} = \Delta(\gamma_1 + \gamma_2) / \sqrt{2}$	$s_{57} = \Delta(\gamma_1 - \gamma_2) / \sqrt{2}$
$s_{48} = \Delta(\gamma_3 + \gamma_4) / \sqrt{2}$	$s_{58} = \Delta(\gamma_3 - \gamma_4) / \sqrt{2}$
$s_{49} = \Delta(\tau_1 + \tau_2) / \sqrt{2}$	$s_{59} = \Delta(\tau_1 - \tau_2) / \sqrt{2}$
$s_{50} = \Delta(\tau_3 + \tau_4) / \sqrt{2}$	$s_{60} = \Delta(\tau_3 - \tau_4) / \sqrt{2}$
$s_{51} = \Delta\tau_5$	$s_{61} = \Delta(\tau_6 - \tau_7) / \sqrt{2}$
$s_{52} = \Delta(\tau_6 + \tau_7) / \sqrt{2}$	$s_{62} = \Delta(\tau_8 - \tau_9) / \sqrt{2}$
$s_{53} = \Delta(\tau_8 + \tau_9) / \sqrt{2}$	$s_{63} = \Delta\sigma$
$s_{54} = \Delta\tau_{10}$	

s_{63} é somente para TXFI-H e TXFI-D, onde X = H, C, B ou I.

Tabela 4-3

Parâmetros moleculares

distância
$D(a) = 1.41 \text{ \AA}, D(s) = 1.26 \text{ \AA}, D(r) = 1.43 \text{ \AA}, D(d) = D(e) = D(f) =$ $D(g) = 1.39 \text{ \AA}, D(\ell, C-H) = 1.08 \text{ \AA}, D(\ell, C-Cl) = 1.74 \text{ \AA}, D(\ell, C-Br) =$ $1.88 \text{ \AA}, D(\ell, C-I) = 2.00 \text{ \AA}, D(b) = 1.00 \text{ \AA}.$
ângulo
$\angle(\alpha) = \angle(\beta) = \angle(\epsilon) = 108^\circ, \angle(\eta) = 118^\circ, \angle(\xi) = 134^\circ, \angle(\psi) = 132^\circ,$ $\angle(\phi) = \angle(\delta) = \angle(\theta) = 120^\circ, \angle(\mu) = 126^\circ.$

são representadas, respectivamente, usando os símbolos das coordenadas internas.

As coordenadas de simetria das ftalimidas são dadas nas Tabelas 4-1 e 4-2, respectivamente, para as coordenadas no plano e fora do plano com base na simetria molecular C_{2v} , e são expressas usando as coordenadas internas definidas acima. Para ATHF, ATCF, ATBF, ATIF, THFI-K, TCFI-K, TBFI-K, e TIFI-K, as coordenadas de simetria, em número de 59, são classificadas de acordo com suas propriedades de simetria nas quatro espécies do grupo de ponto C_{2v} :

$$\begin{array}{l} \Gamma_{\text{ATXF}} \\ \Gamma_{\text{TXFI-K}} \end{array} = 22a_1 + 10a_2 + 8b_1 + 19b_2.$$

Para THFI-H, TCFI-H, TBFI-H, TIFI-H, THFI-D, TCFI-D, TBFI-D e TIFI-D, as coordenadas de simetria, em número de 63, são também classificadas nas quatro espécies de simetria em:

$$\begin{array}{l} \Gamma_{\text{TXFI-H}} \\ \Gamma_{\text{TXFI-D}} \end{array} = 24a_1 + 10a_2 + 9b_1 + 20b_2.$$

As coordenadas de simetria das espécies a_1 e b_2 são as vibrações no plano e as das a_2 e b_1 as fora do plano. Os modos vibracionais das espécies a_1 , b_1 e b_2 são ativas no espectro infravermelho e os das a_1 , a_2 , b_1 e b_2 são ativas no espectro Raman, como já foi mencionado para as vibrações normais. Nas considerações das coordenadas de simetria, as coordenadas redundantes são incluídas.

Para realizar os cálculos numéricos, as coordenadas cartesianas são calculadas usando os parâmetros moleculares da Tabela 4-3. Os valores das distâncias interatômicas e dos ângulos de valência são estimados considerando os dados de análise estrutural de raio-X de moléculas relacionadas^{20,21,22,23,24,25,26,27}.

Os valores considerados para as massas atômicas, em unidade de

massa atômica, são os seguintes:

$$\begin{array}{ll} m_H = 1,007825, & m_D = 2,014102, \\ m_C = 12,01115, & m_N = 14,0067, \\ m_O = 15,9994, & m_{Cl} = 35,453, \\ m_{Br} = 79,904, & e \quad m_I = 126,904. \end{array}$$

4-c. Campo de Força Molecular

As funções potenciais moleculares para as vibrações normais das ftalimidas são expressas considerando-se um campo de força molecular de valência com termos de interação, tais como, efeitos de delocalização de elétrons, pontes de hidrogênio, efeitos de recombinação de hibridação, efeitos de repulsão entre dois átomos não ligados, tensão intra-molecular, *etc.* As constantes de força definidas no plano, em número de 40, são classificadas em cinco tipos diferentes:

- (1) constantes principais de estiramento da ligação,
- (2) constantes principais de deformação do ângulo no plano,
- (3) constantes de interação estiramento-estiramento,
- (4) constantes de interação estiramento-deformação,
- (5) constantes de interação deformação-deformação.

Por outro lado, as constantes de força fora do plano, em número de 24, são classificadas em quatro tipos:

- (6) constantes principais de deformação fora do plano,
- (7) constantes principais de torção,
- (8) constantes de interação deformação-deformação,
- (9) constantes de interação deformação-torção.

Tabela 4-4

Descrições das constantes de força.

nº	símbolo	coordenadas envolvidas	átomos comuns
1	K_{C-O} K_{C-N}	a	-
2	$K_{C=O}$	s	-
3	K_{C-C}	r	-
4	$K_{C=C}^d$	d	-
5	$K_{C=C}^e$	e	-
6	$K_{C=C}^f$	f	-
7	$K_{C=C}^g$	g	-
8	K_{C-X}	l	-
9	K_{N-H} K_{N-D}	b	-
10	H_{COC} H_{CNC}	β	-
11	H_{CCO} H_{CCN}	α	-
12	$H_{OCO}^=$ $H_{NCO}^=$	η	-
13	$H_{CCO}^=$	ξ	-
14	H_{CCC}^E	ϵ	-
15	H_{CCC}^ψ	ψ	-
16	H_{CCC}^ϕ	ϕ	-
17	H_{CCC}^δ	δ	-
18	H_{CCX}	θ	-
19	H_{CNH} H_{CND}	μ	-
20	$F_{C-O, C-O}$ $F_{C-N, C-N}$	a, a	O ou N
21	$F_{C-O, C=O}$ $F_{C-N, C=O}$	a, s	C
22	$F_{C-O, C-C}$ $F_{C-N, C-C}$	a, r	C
23	$F_{C=O, C-C}$	s, r	C
24	$F_{C-C, C=C}$	r, d r, e	C
25	$F_{C=C, C=C}^O$	d, e e, f f, g	C

Tabela 4-4

(continuação)

nº	símbolo	coordenadas envolvidas	átomos comuns
26	$F^m_{C=C, C=C}$	d, f f, f e, e e, g	-
27	$F^p_{C=C, C=C}$	d, g e, f	-
28	$F^o_{C-X, C-X}$	l, l	-
29	$F^m_{C-X, C-X}$	l, l	-
30	$F^p_{C-X, C-X}$	l, l	-
31	$F_{C=C, C-X}$	e, l f, l g, l	C
32	$F^=_{C-O, OCO}$ $F^=_{C-N, NCO}$	a, η	C-O ou C-N
33	$F^=_{C-C, CCO}$	r, ξ	C-C
34	$F^i_{C=C, CCX}$	e, θ f, θ g, θ	C=C
35	$F^\epsilon_{C=C, CCC}$	d, ϵ	C=C
36	$F^\phi_{C=C, CCC}$ $F^\delta_{C=C, CCC}$	d, ϕ e, ϕ e, δ f, δ g, δ	C=C
37	$F_{COC, CCO}$ $F_{CNC, CCN}$	α, β	C-O ou C-N
38	$F_{CCO, CCC}$ $F_{CCN, CCC}$	α, ϵ	C-C
39	$F_{CCC, CCC}$	ϵ, ϵ ϕ, ϕ ϕ, δ δ, δ	C=C
40	$F_{CCX, CCX}$	θ, θ	C=C
41	$W_{C=O}$	π	-
42	W_{CCC}	ω	-
43	W_{C-X}	γ	-
44	W_{N-H} W_{N-D}	σ	-
45	Y_{C-O} Y_{C-N}	τ^1_2	-
46	Y_{C-C}	τ^3_4	-
47	$Y^d_{C=C}$	τ_5	-
48	$Y^e_{C=C}$	τ^6_7	-
49	$Y^f_{C=C}$	τ^8_9	-
50	$Y^g_{C=C}$	τ_{10}	-

Tabela 4-4

(continuação)

nº	símbolo	coordenadas envolvidas	átomos comuns
51	$I_{C=O,CCC}$	π, ω	C-C
52	$I_{CCC,CCC}$	ω, ω	C=C
53	$I_{CCC,C-X}$	ω, γ	C=C
54	$I_{C-X, C-X}^o$	γ, γ	C=C
55	$I_{C-X, C-X}^m$	γ, γ	C
56	$I_{C-X, C-X}^p$	γ, γ	-
57	$I_{C=O, N-H}$ $I_{C=O, N-D}$	π, σ	C-O ou C-N
58	$I_{C=O, C-O}$ $I_{C=O, C-N}$	π, τ	C-O ou C-N
59	$I_{C=O, C-C}$	π, τ	C-C
60	$I_{CCC, C-C}$	ω, τ	C-C
61	$I_{CCC, C=C}^d$	ω, τ	C=C
62	$I_{CCC, C=C}^e$	ω, τ	C=C
63	$I_{C-X, C=C}^e$	γ, τ	C=C
64	$I_{C-X, C=C}^f$ $I_{C-X, C=C}^g$	γ, τ	C=C

nº 1 - nº 9 estiramento.

nº 10 - nº 19 deformação.

nº 20 - nº 31 interação (estiramento-estiramento).

nº 32 - nº 36 interação (estiramento-deformação).

nº 37 - nº 40 interação (deformação-deformação).

nº 41 - nº 44 deformação fora do plano.

nº 45 - nº 50 torção.

nº 51 - nº 57 interação (deformação-deformação).

nº 58 - nº 64 interação (deformação-torção).

nº 1 - nº 40 constantes de força no plano.

nº 41 - nº 64 constantes de força fora do plano.

Na Tabela 4-4 as definições das constantes de força são mostradas com os símbolos, coordenadas envolvidas e átomos comuns.

As unidades consideradas neste trabalho são as seguintes:

tipo (1)		$\text{mdina}/\text{\AA}$
tipo (2)		$\text{mdina}.\text{\AA}/\text{rad}^2$
tipo (3)		$\text{mdina}/\text{\AA}$
tipo (4)		mdina/rad
tipo (5)		$\text{mdina}.\text{\AA}/\text{rad}^2$
tipo (6)		$\text{mdina}.\text{\AA}/\text{rad}^2$
tipo (7)		$\text{mdina}.\text{\AA}/\text{rad}^2$
tipo (8)		$\text{mdina}.\text{\AA}/\text{rad}^2$
tipo (9)		$\text{mdina}.\text{\AA}/\text{rad}^2$.

4-d. Resultados dos Cálculos

As constantes obtidas pelo método de mínimos quadrados são dadas nas Tabelas 4-5, 4-6, 4-7 e 4-8 para as constantes no plano, respectivamente, aos compostos tetrahydro-, tetrachloro-, tetrabromo- e tetraiodosubstituídos. As constantes de força ajustadas fora do plano são apresentadas nas Tabelas 4-9, 4-10, 4-11 e 4-12.

As frequências normais calculadas usando as constantes de força dadas nas Tabelas 4-5 a 4-12 são mostradas com as distribuições de energia potencial para as coordenadas de simetria nas Tabelas 4-13 a 4-44. Apenas são tabelados os elementos de distribuição de energia potencial maiores que distribuição 10. Nesta tabela, o primeiro número indica a numeração da coordenada de simetria e o valor entre parêntesis o elemento calculado de distribuição de energia potencial.

As concordâncias entre as frequências calculadas e observadas são bastante razoáveis e também são confirmadas as atribuições feitas.

Tabela 4-5

Constantes de força (no plano) do ATHF, THFI-K, THFI-H e THFI-D

nº	símbolo	ATHF	THFI-K	THFI-H	THFI-D
1	K_{C-Y}	3,96	5,04	4,87	
2	$K_{C=O}$	11,10	8,87	9,85	
3	K_{C-C}	4,01	4,49	4,21	
4	$K_{C=C}^d$	6,50	8,29	6,53	
5	$K_{C=C}^e$	6,38	6,14	7,71	
6	$K_{C=C}^f$	7,06	7,00	6,81	
7	$K_{C=C}^g$	6,30	6,26	7,04	
8	K_{C-H}	5,03	5,08	5,08	
9	K_{N-H} K_{N-D}	—	—	5,64	5,96
10	H_{CYC}	1,43	1,52	1,54	
11	H_{CCY}	1,77	1,89	2,26	
12	H_{YCO}	1,56	1,44	1,38	
13	$H_{CCO}^=$	1,02	0,91	1,03	
14	H_{CCC}^E	0,41	0,33	0,53	
15	H_{CCC}^ψ	0,48	0,52	0,65	
16	H_{CCC}^ϕ	1,39	1,57	1,46	
17	H_{CCC}^δ	0,86	0,87	0,95	
18	H_{CCH}	0,52	0,50	0,52	
19	H_{CNH} H_{CND}	—	—	0,48	0,41
20	$F_{C-Y, C-Y}$	1,74	1,58	1,03	
21	$F_{C-Y, C=O}$	1,21	1,55	0,94	
22	$F_{C-Y, C-C}$	0,91	0,91	0,65	
23	$F_{C=O, C-C}$	0,75	1,04	1,09	
24	$F_{C-C, C=C}$	0,52	0,54	0,52	
25	$F_{C=C, C=C}^O$	0,78	0,76	0,88	

Tabela 4-5

(continuação)

nº	símbolo	ATHF	THFI-K	THFI-H	THFI-D
26	$F_{C=C, C=C}^m$	-0,55	-0,60	-0,59	
27	$F_{C=C, C=C}^p$	0,23	0,14	0,36	
28	$F_{C-H, C-H}^o$	-0,03	-0,03	-0,02	
29	$F_{C-H, C-H}^m$	-0,01	-0,01	-0,02	
30	$F_{C-H, C-H}^p$	-0,07	-0,07	-0,06	
31	$F_{C=C, C-H}$	-0,41	-0,19	-0,22	
32	$F_{C-Y, YCO}$	0,38	0,32	0,34	
33	$F_{C-C, CCO}^=$	0,18	0,21	0,21	
34	$F_{C=C, CCH}$	0,17	0,19	0,15	
35	$F_{C=C, CCC}^\epsilon$	-0,40	0,59	-0,40	
36	$F_{C=C, CCC}^\phi$ $F_{C=C, CCC}^\delta$	0,54	0,51	0,87	
37	$F_{CYC, CCY}$	-0,10	-0,13	-0,11	
38	$F_{CCY, CCC}$	0,08	0,28	0,79	
39	$F_{CCC, CCC}$	0,08	0,10	0,17	
40	$F_{CCH, CCH}$	0,01	-0,01	0,02	

Tabela 4-6

Constantes de força (no plano) do ATCF, TCFI-K, TCFI-H e TCFI-D

nº	símbolo	ATCF	TCFI-K	TCFI-H	TCFI-D
1	K_{C-Y}	3,89	5,32	4,78	
2	$K_{C=O}$	11,18	8,76	9,76	
3	K_{C-C}	3,69	4,03	4,01	
4	$K_{C=C}^d$	5,55	7,24	6,30	

Tabela 4-6

(continuação)

nº	símbolo	ATCF	TCFI-K	TCFI-H	TCFI-D
5	$K_{C=C}^e$	6,01	6,38	8,35	
6	$K_{C=C}^f$	6,66	6,61	6,89	
7	$K_{C=C}^g$	6,06	5,80	7,07	
8	K_{C-Cl}	4,41	4,53	4,43	
9	$K_{N-H} \quad K_{N-D}$	—	—	5,71	6,07
10	H_{CYC}	1,19	1,85	1,58	
11	H_{CCY}	1,86	2,03	1,94	
12	H_{YCO}	1,56	1,46	1,46	
13	$H_{CCO}^=$	0,95	0,88	1,05	
14	H_{CCC}^E	0,46	0,57	0,41	
15	H_{CCC}^ψ	0,41	0,49	0,43	
16	H_{CCC}^ϕ	1,57	1,46	1,36	
17	H_{CCC}^δ	0,99	0,90	0,99	
18	H_{CCC1}	1,11	1,06	1,03	
19	$H_{CNH} \quad H_{CND}$	—	—	0,46	0,52
20	$F_{C-Y, C-Y}$	1,73	1,56	1,28	
21	$F_{C-Y, C=O}$	1,31	1,82	1,09	
22	$F_{C-Y, C-C}$	0,79	0,47	0,73	
23	$F_{C=O, C-C}$	0,87	0,81	1,21	
24	$F_{C-C, C=C}$	0,30	0,48	0,41	
25	$F_{C=C, C=C}^O$	0,79	0,73	1,10	
26	$F_{C=C, C=C}^m$	-0,54	-0,59	-0,60	
27	$F_{C=C, C=C}^P$	0,21	0,23	0,21	
28	$F_{C-Cl, C-Cl}^O$	-0,12	-0,50	-0,64	
29	$F_{C-Cl, C-Cl}^m$	0,11	0,57	0,35	

Tabela 4-6

(continuação)

nº	símbolo	ATCF	TCFI-K	TCFI-H	TCFI-D
30	$F_{C-Cl, C-Cl}^P$	-0,23	-0,19	-0,33	
31	$F_{C=C, C-Cl}$	0,43	0,21	0,45	
32	$F_{C-Y, YCO}$	0,29	0,30	0,24	
33	$F_{C-C, CCO}^{\bar{=}}$	0,41	0,40	0,36	
34	$F_{C=C, CCC1}$	0,15	0,20	0,42	
35	$F_{C=C, CCC}^E$	-0,28	0,26	-0,72	
36	$F_{C=C, CCC}^{\phi} \quad F_{C=C, CCC}^{\delta}$	0,53	0,69	0,96	
37	$F_{CYC, CCY}$	-0,03	-0,03	-0,08	
38	$F_{CCY, CCC}$	-0,25	0,43	0,02	
39	$F_{CCC, CCC}$	0,14	0,06	0,19	
40	$F_{CCC1, CCC1}$	0,42	0,59	0,40	

Tabela 4-7

Constantes de força (no plano) do ATBF, TBFI-K, TBFI-H e TBFI-D

nº	símbolo	ATBF	TBFI-K	TBFI-H	TBFI-D
1	K_{C-Y}	4,16	4,83	4,47	
2	$K_{C=O}$	11,12	8,84	9,71	
3	K_{C-C}	4,00	4,16	4,13	
4	$K_{C=C}^d$	6,61	7,03	6,76	
5	$K_{C=C}^e$	5,88	5,85	6,74	
6	$K_{C=C}^f$	7,11	7,06	7,04	
7	$K_{C=C}^g$	6,48	6,52	6,87	
8	K_{C-Br}	4,00	4,01	4,02	

Tabela 4-7

(continuação)

nº	símbolo	ATBF	TBFI-K	TBFI-H	TBFI-D
9	$K_{N-H} K_{N-D}$	—	—	5,83	6,02
10	H_{CYC}	1,72	2,16	1,67	
11	H_{CCY}	1,31	1,20	1,20	
12	H_{YCO}	1,45	1,44	1,43	
13	$H_{CCO}^=$	0,84	0,79	1,12	
14	H_{CCC}^E	0,22	0,38	0,22	
15	H_{CCC}^ψ	0,66	0,72	0,76	
16	H_{CCC}^ϕ	1,84	1,73	2,05	
17	H_{CCC}^δ	0,92	0,95	0,84	
18	H_{CCBr}	1,39	1,45	1,38	
19	$H_{CNH} H_{CND}$	—	—	0,46	0,44
20	$F_{C-Y, C-Y}$	1,46	1,14	0,88	
21	$F_{C-Y, C=O}$	1,13	1,61	1,21	
22	$F_{C-Y, C-C}$	0,80	0,48	0,80	
23	$F_{C=O, C-C}$	0,49	0,55	0,56	
24	$F_{C-C, C=C}$	-0,03	0,61	0,02	
25	$F_{C=C, C=C}^O$	0,92	0,95	1,00	
26	$F_{C=C, C=C}^m$	-0,52	-0,53	-0,59	
27	$F_{C=C, C=C}^P$	0,31	0,29	0,33	
28	$F_{C-Br, C-Br}^O$	-0,58	-0,69	-0,65	
29	$F_{C-Br, C-Br}^m$	0,11	0,12	0,11	
30	$F_{C-Br, C-Br}^P$	0,06	-0,08	0,07	
31	$F_{C=C, C-Br}$	0,41	0,39	0,43	
32	$F_{C-Y, YCO}$	0,35	0,38	0,21	
33	$F_{C-C, CCO}^=$	0,33	0,37	0,32	

Tabela 4-7

(continuação)

nº	símbolo	ATBF	TBFI-K	TBFI-H	TBFI-D
34	$F_{C=C, CCB r}$	0,51	0,51	0,58	
35	$F_{C=C, CCC}^E$	0,54	0,52	0,52	
36	$F_{C=C, CCC}^\phi$ $F_{C=C, CCC}^\delta$	0,64	0,55	0,73	
37	$F_{CYC, CCY}$	-0,05	-0,05	-0,05	
38	$F_{CCY, CCC}$	0,03	0,08	0,11	
39	$F_{CCC, CCC}$	0,14	0,16	0,16	
40	$F_{CCBr, CCB r}$	0,73	0,82	0,72	

Tabela 4-8

Constantes de força (no plano) do ATIF, TIFI-K, TIFI-H e TIFI-D

nº	símbolo	ATIF	TIFI-K	TIFI-H	TIFI-D
1	K_{C-Y}	4,22	4,88	4,51	
2	$K_{C=O}$	11,11	8,83	9,71	
3	K_{C-C}	3,88	4,08	4,02	
4	$K_{C=C}^d$	6,24	6,40	6,35	
5	$K_{C=C}^e$	6,12	6,11	7,01	
6	$K_{C=C}^f$	7,31	7,26	7,24	
7	$K_{C=C}^g$	6,41	6,45	6,80	
8	K_{C-I}	3,69	3,70	3,70	
9	K_{N-H} K_{N-D}	—	—	5,93	6,05
10	H_{CYC}	1,53	1,77	1,51	
11	H_{CCY}	1,58	1,40	1,41	
12	H_{YCO}	1,41	1,45	1,43	

Tabela 4-8

(continuação)

nº	símbolo	ATIF	TIFI-K	TIFI-H	TIFI-D
13	H_{CCO}^{π}	0,74	0,74	0,74	
14	H_{CCC}^{ϵ}	0,27	0,58	0,27	
15	H_{CCC}^{ψ}	0,80	0,82	0,83	
16	H_{CCC}^{ϕ}	1,70	1,86	2,03	
17	H_{CCC}^{δ}	0,62	0,64	0,58	
18	H_{CCI}	1,74	1,76	1,74	
19	$H_{CNH} \quad H_{CND}$	—	—	0,46	0,42
20	$F_{C-Y, C-Y}$	1,46	1,42	0,90	
21	$F_{C-Y, C=O}$	1,19	1,66	1,27	
22	$F_{C-Y, C-C}$	0,80	0,48	0,80	
23	$F_{C=O, C-C}$	0,48	0,54	0,55	
24	$F_{C-C, C=C}$	0,24	0,30	0,25	
25	$F_{C=C, C=C}^O$	0,90	0,93	0,97	
26	$F_{C=C, C=C}^m$	-0,53	-0,53	-0,54	
27	$F_{C=C, C=C}^D$	0,27	0,26	0,29	
28	$F_{C-I, C-I}^O$	-0,98	-1,07	-1,04	
29	$F_{C-I, C-I}^m$	-0,11	-0,11	-0,11	
30	$F_{C-I, C-I}^D$	-0,18	-0,15	-0,21	
31	$F_{C=C, C-I}$	0,63	0,61	0,65	
32	$F_{C-Y, YCO}$	0,52	0,57	0,40	
33	$F_{C-C, CCO}^{\pi}$	0,21	0,23	0,21	
34	$F_{C=C, CCI}$	0,77	0,77	0,80	
35	$F_{C=C, CCC}^{\epsilon}$	0,19	0,18	0,18	
36	$F_{C=C, CCC}^{\phi} \quad F_{C=C, CCC}^{\delta}$	0,68	0,77	0,85	
37	$F_{CYC, CCY}$	-0,06	-0,06	-0,06	

Tabela 4-8

(continuação)

nº	símbolo	ATIF	TIFI-K	TIFI-H	TIFI-D
38	$F_{CCY,CCC}$	0,12	0,40	0,90	
39	$F_{CCC,CCC}$	0,16	0,17	0,17	
40	$F_{CCI,CCI}$	0,96	1,16	0,96	

Tabela 4-9

Constantes de força (fora do plano) do ATHF, THFI-K, THFI-H e THFI-D

nº	símbolo	ATHF	THFI-K	THFI-H	THFI-D
41	$W_{C=O}$	0,93	0,93	0,93	
42	W_{CCC}	0,44	0,43	0,44	
43	W_{C-H}	0,37	0,37	0,37	
44	W_{N-H} W_{N-D}	—	—	0,37	0,31
45	Y_{C-Y}	0,15	0,14	0,15	
46	Y_{C-C}	0,10	0,11	0,10	
47	$Y_{C=C}^d$	0,91	0,78	0,85	
48	$Y_{C=C}^e$	0,36	0,38	0,36	
49	$Y_{C=C}^f$	0,12	0,10	0,11	
50	$Y_{C=C}^g$	0,14	0,19	0,17	
51	$I_{C=O,CCC}$	-0,08	-0,07	-0,08	
52	$I_{CCC,CCC}$	0,20	0,20	0,20	
53	$I_{CCC,C-H}$	0,27	0,27	0,27	
54	$I_{C-H,C-H}^o$	0,01	0,01	0,01	
55	$I_{C-H,C-H}^m$	0,00	0,00	0,00	
56	$I_{C-H,C-H}^p$	0,01	0,00	0,01	

Tabela 4-9

(continuação)

nº	símbolo	ATHF	THFI-K	THFI-H	THFI-D
57	$I_{C=O, N-H} \quad I_{C=O, N-D}$	—	—	0,00	0,00
58	$I_{C=O, C-Y}$	-0,05	-0,04	-0,05	
59	$I_{C=O, C-C}$	0,04	0,04	0,04	
60	$I_{CCC, C-C}$	-0,02	-0,02	-0,02	
61	$I_{CCC, C=C}^d$	0,04	0,04	0,04	
62	$I_{CCC, C=C}^e$	-0,02	-0,02	-0,02	
63	$I_{C-H, C=C}^e$	0,04	0,04	0,04	
64	$I_{C-H, C=C}^f \quad I_{C-H, C=C}^g$	0,01	0,01	0,01	

Tabela 4-10

Constantes de força (fora do plano) do ATCF, TCFI-K, TCFI-H e TCFI-D

nº	símbolo	ATCF	TCFI-K	TCFI-H	TCFI-D
41	$W_{C=O}$	0,84	0,84	0,84	
42	W_{CCC}	0,29	0,29	0,28	
43	W_{C-Cl}	0,36	0,36	0,36	
44	$W_{N-H} \quad W_{N-D}$	—	—	0,40	0,33
45	Y_{C-Y}	0,26	0,25	0,26	
46	Y_{C-C}	0,11	0,11	0,11	
47	$Y_{C=C}^d$	0,92	0,91	0,92	
48	$Y_{C=C}^e$	0,42	0,36	0,40	
49	$Y_{C=C}^f$	0,77	0,77	0,77	
50	$Y_{C=C}^g$	0,17	0,17	0,17	
51	$I_{C=O, CCC}$	-0,10	-0,13	-0,11	

Tabela 4-10
(continuação)

nº	símbolo	ATCF	TCFI-K	TCFI-H	TCFI-D
52	$I_{\text{CCC,CCC}}$	0,21	0,23	0,22	
53	$I_{\text{CCC,C-Cl}}$	0,35	0,36	0,36	
54	$I_{\text{C-Cl,C-Cl}}^{\text{O}}$	-0,07	-0,07	-0,07	
55	$I_{\text{C-Cl,C-Cl}}^{\text{m}}$	0,10	0,10	0,10	
56	$I_{\text{C-Cl,C-Cl}}^{\text{P}}$	0,18	0,18	0,18	
57	$I_{\text{C=O,N-H}} \quad I_{\text{C=O,N-D}}$	—	—	0,00	0,00
58	$I_{\text{C=O,C-Y}}$	-0,02	-0,02	-0,02	
59	$I_{\text{C=O,C-C}}$	0,02	0,08	0,04	
60	$I_{\text{CCC,C-C}}$	0,02	0,03	0,02	
61	$I_{\text{CCC,C=C}}^{\text{d}}$	0,20	0,20	0,20	
62	$I_{\text{CCC,C=C}}^{\text{e}}$	0,19	0,18	0,19	
63	$I_{\text{C-Cl,C=C}}^{\text{e}}$	0,66	0,66	0,66	
64	$I_{\text{C-Cl,C=C}}^{\text{f}} \quad I_{\text{C-Cl,C=C}}^{\text{g}}$	0,14	0,14	0,14	

Tabela 4-11

Constantes de força (fora do plano) do ATBF, TBFI-K, TBFI-H e TBFI-D

nº	símbolo	ATBF	TBFI-K	TBFI-H	TBFI-D
41	$W_{\text{C=O}}$	0,84	0,84	0,84	
42	W_{CCC}	0,34	0,35	0,34	
43	$W_{\text{C-Br}}$	0,26	0,26	0,26	
44	$W_{\text{N-H}} \quad W_{\text{N-D}}$	—	—	0,39	0,33
45	$Y_{\text{C-Y}}$	0,41	0,42	0,41	
46	$Y_{\text{C-C}}$	0,11	0,11	0,11	

Tabela 4-11
(continuação)

nº	símbolo	ATBF	TBFI-K	TBFI-H	TBFI-D
47	$Y_{C=C}^d$	0,92	0,92	0,92	
48	$Y_{C=C}^e$	0,46	0,44	0,45	
49	$Y_{C=C}^f$	0,64	0,65	0,64	
50	$Y_{C=C}^g$	0,69	0,69	0,69	
51	$I_{C=O,CCC}$	-0,10	-0,12	-0,10	
52	$I_{CCC,CCC}$	0,21	0,22	0,21	
53	$I_{CCC,C-Br}$	0,36	0,36	0,36	
54	$I_{C-Br,C-Br}^o$	-0,06	-0,06	-0,06	
55	$I_{C-Br,C-Br}^m$	0,02	0,02	0,02	
56	$I_{C-Br,C-Br}^p$	0,12	0,10	0,12	
57	$I_{C=O,N-H} \quad I_{C=O,N-D}$	—	—	0,00	0,00
58	$I_{C=O,C-Y}$	-0,04	-0,05	-0,05	
59	$I_{C=O,C-C}$	0,05	0,05	0,05	
60	$I_{CCC,C-C}$	0,02	0,02	0,02	
61	$I_{CCC,C=C}^d$	0,14	0,13	0,14	
62	$I_{CCC,C=C}^e$	0,19	0,19	0,20	
63	$I_{C-Br,C=C}^e$	0,89	0,90	0,89	
64	$I_{C-Br,C=C}^f \quad I_{C-Br,C=C}^g$	0,09	0,09	0,09	

Tabela 4-12

Constantes de força (fora do plano) do ATIF, TIFI-K, TIFI-H e TIFI-D

nº	símbolo	ATIF	TIFI-K	TIFI-H	TIFI-D
41	$W_{C=O}$	0,84	0,84	0,84	

Tabela 4-12

(continuação)

nº	símbolo	ATIF	TIFI-K	TIFI-H	TIFI-D
42	W_{CCC}	0,43	0,43	0,43	
43	W_{C-I}	0,25	0,27	0,25	
44	$W_{N-H} \quad W_{N-D}$	—	—	0,38	0,32
45	Y_{C-Y}	0,35	0,33	0,34	
46	Y_{C-C}	0,11	0,11	0,11	
47	$Y_{C=C}^d$	0,92	0,92	0,92	
48	$Y_{C=C}^e$	0,47	0,46	0,46	
49	$Y_{C=C}^f$	0,57	0,55	0,57	
50	$Y_{C=C}^g$	0,71	0,71	0,71	
51	$I_{C=O,CCC}$	-0,11	-0,12	-0,10	
52	$I_{CCC,CCC}$	0,21	0,22	0,21	
53	$I_{CCC,C-I}$	0,36	0,35	0,35	
54	$I_{C-I,C-I}^o$	-0,06	-0,06	-0,06	
55	$I_{C-I,C-I}^m$	0,03	0,03	0,03	
56	$I_{C-I,C-I}^p$	0,10	0,11	0,10	
57	$I_{C=O,N-H} \quad I_{C=O,N-D}$	—	—	0,00	0,00
58	$I_{C=O,C-Y}$	-0,04	-0,05	-0,04	
59	$I_{C=O,C-C}$	0,05	0,04	0,05	
60	$I_{CCC,C-C}$	0,02	0,02	0,02	
61	$I_{CCC,C=C}^d$	0,13	0,11	0,12	
62	$I_{CCC,C=C}^e$	0,19	0,20	0,19	
63	$I_{C-I,C=C}^e$	0,82	0,82	0,82	
64	$I_{C-I,C=C}^f \quad I_{C-I,C=C}^g$	0,05	0,03	0,06	

Tabela 4-13

Análise de coordenadas normais (no plano) do ATHF

espécie	v(calc.)	distribuição de energia potencial
a_1 :	3073	9(96)
	3049	8(96)
	1843	2(68), 11(11)
	1602	4(37), 7(13), 5(11), 6(11)
	1471	20(25), 19(22), 7(17), 21(13), 5(10)
	1353	6(39), 5(23), 7(18), 21(11), 4(10), 22(10)
	1260	1(55), 12(18), 4(12)
	1179	6(29), 22(21), 21(19), 7(15)
	1110	3(32), 5(31), 4(11)
	997	7(45), 6(24)
	748	3(19), 5(18), 17(17)
	645	11(29), 10(19), 2(16), 4(15), 13(10)
	525	17(23), 1(10), 12(10), 13(10)
	360	12(29), 3(24), 13(13), 1(10)
b_2 :	3092	30(88)
	3061	31(89)
	1765	26(82), 27(11)
	1601	29(48), 28(38), 40(11)
	1447	43(31), 42(26), 28(21), 29(14)
	1289	41(29), 40(27), 27(13), 28(13)
	1172	27(14), 29(14), 37(13), 40(11)
	1098	29(24), 43(11), 28(10), 41(10)
	903	25(35), 34(32), 33(29), 27(11)
	838	25(17), 33(17), 32(13), 39(13)
	679	39(41), 25(13)
	410	25(41), 27(16), 32(15), 35(13), 37(10)
	256	36(31), 27(18), 37(15), 33(10)

Tabela 4-14

Análise de coordenadas normais (no plano) do THFI-K

espécie	v(calc.)	distribuição de energia potencial
a_1 :	3068	9(91)
	3049	8(92)
	1703	2(43), 4(22), 11(15), 3(14)
	1601	4(40), 2(19)
	1468	7(24), 20(21), 17(19), 21(14), 5(11)
	1363	1(73), 2(15), 12(13)
	1299	6(56), 5(29), 4(26), 7(21)
	1161	22(27), 21(26), 6(19)
	1136	3(35), 5(32), 20(11)
	1006	7(42), 6(21)
	759	5(23), 3(18), 17(15)
	668	11(31), 2(24), 10(18)
	533	17(25), 16(12), 12(10)
	358	12(34), 3(19), 13(15)
b_2 :	3090	30(98)
	3072	31(98)
	1619	26(42), 27(25), 29(13), 28(11)
	1573	29(40), 26(27), 28(24)
	1445	43(28), 42(23), 28(22), 29(14)
	1284	41(27), 40(22), 27(14)
	1178	26(15), 28(13), 40(13), 37(10)
	1111	25(16), 29(19), 41(12), 42(12), 43(11)
	1031	25(59), 28(14)
	850	33(39), 34(14), 37(10)
	692	39(45)
	420	32(26), 25(20), 37(17), 35(13), 34(11)
	259	36(35), 27(18), 33(13), 35(10), 37(10)

Tabela 4-15

Análise de coordenadas normais (no plano) do THFI-H

espécie	$\nu(\text{calc.})$	distribuição de energia potencial
$a_1:$	3203	23(99)
	3071	9(92)
	3049	8(92)
	1759	2(61), 11(17)
	1605	4(24), 5(24), 7(19)
	1469	19(26), 20(24), 4(14)
	1379	6(23), 1(22), 7(22), 5(20), 21(10)
	1310	1(38), 5(19), 4(17)
	1171	5(20), 7(19), 20(13), 22(13), 21(12)
	1140	6(27), 4(19), 3(18), 22(10)
	1006	6(37), 7(32)
	762	3(26), 17(19), 5(15)
	650	11(32), 2(19), 10(17), 4(16), 13(13)
	533	17(29), 16(12), 1(11)
	360	12(33), 3(20), 13(16)
$b_2:$	3091	30(89)
	3064	31(90), 30(10)
	1735	26(57), 27(14), 32(12), 44(12)
	1614	28(59), 29(33), 40(10)
	1434	43(35), 42(28), 29(26), 28(13)
	1383	44(70), 26(21)
	1281	41(30), 40(28), 27(14), 28(10)
	1185	27(18), 37(15), 40(12)
	1094	25(27), 29(15), 34(11)
	1040	25(32), 29(29), 28(12)
	798	33(29), 39(13)
	685	39(47), 38(11), 33(10)
	404	32(48), 35(28), 37(26), 34(16), 25(11)
	263	36(44), 35(18), 27(14), 33(14)

Tabela 4-16

Análise de coordenadas normais (no plano) do THFI-D

espécie	$\nu(\text{calc.})$	distribuição de energia potencial
$a_1:$	3071	9(92)
	3049	8(92)
	2435	23(96)
	1754	2(61), 11(16)
	1603	4(24), 5(24), 7(20)
	1468	19(26), 20(24), 4(15)
	1373	7(26), 6(25), 5(24), 1(14), 21(13), 22(12)
	1293	1(44), 4(15), 5(13), 12(11)
	1171	5(20), 7(20), 20(13), 22(13), 21(12)
	1140	6(26), 3(18), 4(18), 22(10)
	1006	6(37), 7(32)
	757	3(25), 17(20), 5(14)
	645	11(34), 2(19), 10(18), 4(15), 13(13)
	530	17(28), 16(12), 1(11)
	360	12(33), 3(20), 13(16)
$b_2:$	3091	30(89)
	3063	31(90), 30(10)
	1713	26(65), 27(16), 32(13)
	1614	28(59), 29(32)
	1434	43(36), 42(29), 29(26), 28(13)
	1282	41(30), 40(28), 27(13)
	1205	26(24), 25(11), 44(10)
	1160	25(41), 27(19), 44(12)
	1063	29(36), 38(11), 43(10)
	965	44(32), 33(23), 34(18)
	729	39(39), 44(18), 38(14)
	656	44(21), 33(20), 39(20), 25(10), 34(10)
	404	32(47), 35(28), 37(26), 34(16), 25(12)
	263	36(44), 35(18), 27(14), 33(14)

Tabela 4-17

Análise de coordenadas normais (no plano) do ATCF

espécie	v(calç.)	distribuição de energia potencial
a_1 :	1846	2(66),11(12)
	1572	4(26),6(18),7(15),2(12)
	1377	7(38),5(15),9(13)
	1291	6(39),1(30),5(17),12(12),13(10)
	1221	1(34),6(27),4(24),5(16),7(11),12(11)
	1176	5(35),7(18),9(16),3(14),8(14)
	1044	8(36),17(12)
	734	3(34),9(33)
	631	11(32),4(18),10(18),2(14)
	467	12(23),13(18),1(17),9(13)
	338	8(25),12(10)
	282	17(21),8(16),3(11),9(10)
	208	22(35),21(22),20(13)
	187	20(29),19(26),22(21),21(10)
b_2 :	1771	26(81),32(10)
	1575	29(59),28(32),37(11)
	1390	28(47),30(22),29(18)
	1331	37(21),31(19),39(15),27(12)
	1058	31(22),27(11)
	944	25(29),34(26),27(17),33(16)
	827	33(37)
	672	30(40),25(31)
	593	41(24),42(24),25(22),40(20),43(15)
	361	30(17),27(17),25(12),13(10)
	303	39(27),31(26)
	197	42(29),41(16),43(13),40(11)
	147	36(32),40(11)

Tabela 4-18

Análise de coordenadas normais (no plano) do TCFT-K

espécie	v(calc.)	distribuição de energia potencial
a_1 :	1710	2(46),11(16),3(14),10(11),4(10)
	1583	4(38),5(12),6(12)
	1375	1(69),2(23)
	1323	5(28),7(23),6(21),9(15)
	1265	6(54),4(41),7(28)
	1200	5(42),7(28),8(15),3(13),9(12)
	1041	8(33),3(14),17(12),9(11)
	730	3(37),9(29)
	664	11(34),10(23),2(22),13(10)
	466	12(29),13(18),9(14),1(11)
	335	8(25),12(12)
	279	17(23),8(14),9(12)
	215	22(36),21(21),20(11)
	179	20(37),19(27),22(23),21(13)
b_2 :	1603	26(53),27(25)
	1551	28(43),29(43),26(13)
	1394	30(27),38(14),28(11),26(10)
	1352	29(33),28(24),31(14),27(12)
	1133	25(61),32(12)
	1061	31(26),27(19),25(16),28(12),26(11)
	818	33(48),34(19)
	680	30(52),31(19),25(10)
	537	42(36),41(32),40(22),43(16),35(11)
	374	30(15),27(11),39(11),38(10)
	300	39(32),31(23),37(12),42(10)
	196	42(30),41(14),43(11)
	137	36(28),35(18),40(11)

Tabela 4-19

Análise de coordenadas normais (no plano) do TCFI-H

espécie	v(calc.)	distribuição de energia potencial
a_1 :	3206	23(99)
	1778	2(51), 11(15), 4(13)
	1579	5(34), 4(23), 2(19)
	1379	5(24), 7(20), 4(14), 1(10)
	1317	1(38), 6(20), 3(17), 12(11), 5(10)
	1266	7(22), 5(29), 1(11), 9(11)
	1202	6(80), 4(20), 8(14)
	1054	8(34), 17(15), 3(11), 9(10)
	730	3(34), 9(31)
	640	11(29), 10(19), 4(19), 2(18), 13(13)
	466	12(23), 9(19), 13(17), 1(16)
	342	8(28), 12(12), 3(10), 9(10)
	277	17(27), 8(14), 19(11)
	205	22(37), 21(23), 20(14)
	186	20(34), 19(26), 22(20), 21(13)
b_2 :	1704	26(63), 32(13)
	1581	28(86), 29(15), 27(12)
	1374	29(76), 30(22)
	1348	44(44), 26(15)
	1331	44(32), 31(18), 29(11), 27(10), 39(10)
	1084	27(32), 31(24), 37(11)
	1049	25(46), 34(20)
	774	33(32), 30(12), 31(10)
	689	30(40), 25(23), 31(12)
	584	41(29), 42(29), 43(18), 40(17)
	369	30(16), 38(13), 37(12), 27(10), 39(10)
	305	39(32), 31(24), 37(10), 42(10)
	194	42(30), 41(15), 43(13), 40(11)
	138	36(27), 35(11), 27(10), 41(10)

Tabela 4-20

Análise de coordenadas normais (no plano) do TCFI-D

espécie	v(calc.)	distribuição de energia potencial
a_1 :	2430	23(97)
	1776	2(51), 11(14), 4(13)
	1578	5(34), 4(23), 2(20)
	1376	5(25), 7(19), 4(16)
	1308	1(33), 7(19), 3(18), 6(18), 5(12), 12(10)
	1262	7(61), 5(25), 1(17), 9(11)
	1201	6(80), 4(21), 8(13)
	1053	8(34), 17(15), 3(10), 9(10)
	728	3(32), 9(30)
	636	11(29), 10(19), 2(18), 4(18), 13(13)
	463	12(23), 9(18), 1(17), 13(17)
	342	8(28), 12(12), 3(10), 9(10)
	277	17(27), 8(14), 19(12)
	205	22(38), 21(23), 20(14)
	186	20(34), 19(26), 22(20), 21(13)
b_2 :	1696	26(65), 32(14)
	1579	28(85), 29(15), 27(13)
	1374	29(75), 30(23), 38(10)
	1338	31(27), 39(17), 29(15), 27(11), 37(11)
	1172	44(43), 25(22), 26(18)
	1081	27(34), 31(22), 25(19)
	997	44(29), 34(20), 33(15), 25(14)
	740	30(30), 31(17), 33(15), 32(11)
	662	25(27), 30(21), 33(14), 44(13)
	584	42(29), 41(26), 43(18), 40(17)
	368	30(16), 38(13), 37(12), 27(10), 39(10)
	305	39(32), 31(24), 37(10), 42(10)
	194	42(30), 41(15), 43(13), 40(11)
	137	36(27), 35(11), 27(10), 41(10)

Tabela 4-21

Análise de coordenadas normais (no plano) do ATBF

espécie	v(calc.)	distribuição de energia potencial
a_1 :	1845	2(70), 3(12)
	1560	4(36), 6(24), 7(16)
	1357	7(38), 5(19), 3(11), 4(11)
	1276	1(58), 12(19), 3(11)
	1203	6(60), 4(26), 9(11)
	1149	5(70), 7(43), 6(26), 4(15)
	1022	8(32), 17(12)
	675	3(30), 9(25), 5(11)
	633	11(28), 10(26), 13(13), 2(11)
	430	12(33), 13(19), 1(15), 9(14)
	251	9(28), 3(17), 8(12), 5(10)
	210	8(39), 17(21), 16(10), 20(10)
	153	22(33), 21(20), 20(14)
	140	20(28), 22(27), 19(25), 21(13)
b_2 :	1783	26(76), 27(14)
	1553	29(56), 28(32), 37(16)
	1371	28(37), 29(36), 27(12)
	1338	37(15), 38(15), 39(14), 30(13), 31(13)
	1038	31(25)
	927	25(56), 34(21), 27(18), 33(13)
	799	33(39), 25(10)
	609	30(37), 25(25), 31(12)
	567	42(37), 41(27), 40(18), 43(18), 30(12)
	319	30(23), 27(19), 37(18), 34(11)
	216	31(35), 39(34), 42(11)
	142	42(30), 41(14), 43(11)
	122	36(34), 40(13)

Tabela 4-22

Análise de coordenadas normais (no plano) do TBFI-K

espécie	v(calc.)	distribuição de energia potencial
a_1 :	1711	2(52), 3(16), 10(13)
	1593	4(36), 6(19), 7(13)
	1353	7(54), 21(12), 4(10), 20(10)
	1304	1(64), 2(23), 12(11)
	1191	6(80), 4(44)
	1117	5(74), 7(33), 3(18)
	1026	8(28), 17(13), 3(12)
	696	3(34), 9(26), 5(11)
	646	10(29), 11(23), 2(18), 13(12)
	433	12(37), 13(19), 9(13), 1(12)
	256	9(33), 8(13), 3(11)
	208	8(41), 17(21), 20(10)
	158	22(33), 21(20), 20(13)
	142	20(30), 22(27), 19(25), 21(13)
b_2 :	1617	26(57), 27(23)
	1534	29(66), 28(23), 26(12)
	1369	28(56), 29(14), 30(14), 27(10)
	1330	37(21), 31(15), 36(14), 39(13)
	1096	25(72)
	1031	31(27), 27(16), 28(14), 26(10)
	817	33(47), 34(18)
	634	30(40), 31(15), 25(12)
	567	42(39), 41(28), 40(18), 43(17), 30(12)
	320	30(23), 37(18), 27(16), 34(11)
	217	39(35), 31(34), 42(12)
	145	42(30), 41(13), 43(11)
	129	36(32), 40(14), 35(11), 41(11)

Tabela 4-23

Análise de coordenadas normais (no plano) do TBFI-H

espécie	v(calc.)	distribuição de energia potencial
a_1 :	3240	23(99)
	1757	2(60),3(15)
	1568	4(35),6(17),7(16),5(12)
	1376	7(30),5(24),4(12)
	1291	1(52),12(16),13(14),7(13),3(12)
	1202	7(26),5(15),6(14),8(12),9(12)
	1153	6(81),5(50),4(36),7(28)
	1026	8(32),17(12)
	679	3(33),9(26),5(11)
	633	10(26),11(24),2(16),13(16)
	431	12(30),1(21),13(17),9(14)
	253	9(30),3(17),8(13)
	209	8(39),17(21),16(12),20(11)
	153	22(33),21(20),20(15)
	140	20(28),22(28),19(26),21(13)
b_2 :	1724	26(54),27(20)
	1566	28(49),29(34),37(16),26(14)
	1393	29(49),28(27),30(14)
	1346	44(80),26(11)
	1329	37(19),31(14),29(13),39(13),38(10)
	1063	25(40),34(21)
	1032	31(28),27(19),28(14),25(13)
	764	33(33),25(18)
	623	30(38),25(15),31(14)
	566	42(37),41(26),43(18),40(17),30(12)
	327	30(24),27(19),37(19),34(13)
	211	39(35),31(32),42(13),43(11),41(10)
	142	42(31),41(13),43(12)
	125	36(36),40(15),41(10)

Tabela 4-24

Análise de coordenadas normais (no plano) do TBFI-D

espécie	v(calc.)	distribuição de energia potencial
a_1 :	2415	23(97)
	1754	2(60),3(15)
	1579	4(32),7(19),6(17),5(13)
	1379	7(33),5(20),4(15)
	1282	1(44),3(16),7(16),12(14),13(13)
	1208	7(18),6(15),5(13),1(12),8(12),9(10)
	1137	6(82),5(55),4(36),7(27)
	1025	8(32),17(12)
	676	3(31),9(25),5(11)
	626	10(26),11(24),13(16),2(14)
	429	12(30),1(21),13(18),9(14)
	253	9(31),3(17),8(14)
	209	8(38),17(21),16(12),20(11)
	153	22(33),21(20),20(14)
	140	20(28),22(27),19(26),21(13)
b_2 :	1715	26(55),27(21)
	1570	28(47),29(34),26(18),37(14)
	1389	29(49),28(28),30(13)
	1330	37(20),31(14),29(12),39(12),26(10)
	1134	25(44),44(29)
	1032	31(30),27(19),28(13),25(11)
	995	44(37),33(20),34(20)
	685	44(28),33(22),25(11)
	620	30(33),25(20),31(12)
	564	42(35),41(25),43(17),40(16),30(13)
	327	30(24),27(19),37(19),34(13)
	211	39(35),31(32),42(13),43(11),41(10)
	142	42(30),41(13),43(12)
	124	36(36),40(15),41(10)

Tabela 4-25

Análise de coordenadas normais (no plano) do ATIF

espécie	v(calc.)	distribuição de energia potencial
a_1 :	1848	2(71),3(10)
	1552	4(41),6(18),5(12),7(11)
	1313	5(37),7(27),20(13),3(12),21(10)
	1242	1(58),12(18),7(14),3(11)
	1193	6(69),5(37),7(28),4(26),1(11)
	1088	7(35),6(22),3(13),9(13),5(12)
	997	8(34),17(10)
	661	3(26),9(21),5(11),1(10)
	629	11(32),10(21),13(12)
	412	12(36),13(19),9(15),1(11)
	216	9(43),3(14),20(12)
	158	8(58),17(13),19(12)
	129	22(36),21(20),20(14)
	118	20(27),22(24),19(23),9(17),21(12)
b_2 :	1785	26(77),27(12)
	1529	29(51),28(50),37(15)
	1365	29(40),28(39),30(13)
	1281	37(22),29(13),31(13),27(11)
	1030	31(29)
	920	25(62),27(18),34(15)
	807	33(41),34(12)
	607	25(24),41(22),30(17),40(14),42(12)
	571	30(34),42(27),31(13),41(12),43(11)
	300	30(24),27(19),37(19),34(11)
	162	31(29),39(29),42(20),41(16),43(16)
	121	36(23),42(21)
	118	41(22),40(19),36(12),42(12)

Tabela 4-26

Análise de coordenadas normais (no plano) do TIFI-K

espécie	$\nu(\text{calc.})$	distribuição de energia potencial
$a_1:$	1710	2(50),3(15),10(12)
	1535	4(37),6(17),7(12),5(11)
	1344	5(37),7(22),20(11),21(11)
	1270	1(60),2(23),12(15)
	1185	6(75),4(35),7(28)
	1092	7(35),6(22)
	999	8(30),17(12)
	667	3(30),9(24),5(11)
	642	11(28),10(25),13(12)
	415	12(37),13(19),9(14),1(11)
	221	9(38),3(13),20(10)
	156	8(60),17(13),19(12)
	133	22(36),21(20),20(14)
	120	20(28),22(24),19(23),9(15),21(12)
$b_2:$	1609	26(58),27(21)
	1538	29(61),28(43),26(12)
	1363	28(58),29(18),30(13),39(12)
	1283	37(28),31(15),29(13),27(10)
	1088	25(75)
	1024	31(27),27(18),28(14),26(10)
	817	33(49),34(20)
	632	41(22),30(20),25(12),40(12),42(10)
	551	30(35),42(29),31(13),41(11),43(10)
	291	30(24),27(18),37(16),34(10)
	163	31(29),39(29),42(19),41(15),43(12)
	127	36(23),42(22)
	121	41(21),40(18),36(14),42(12)

Tabela 4-27

Análise de coordenadas normais (no plano) do TIFI-H

espécie	v(cal.c.)	distribuição de energia potencial
a_1 :	3251	23(99)
	1770	2(61),3(13)
	1540	4(40),6(18),5(11)
	1342	5(34),7(25),20(13),3(12),21(11)
	1257	1(55),12(16),7(15),3(13)
	1212	7(26),5(14),6(14),8(13),9(12)
	1092	6(80),5(48),4(39),7(30)
	1009	8(34),17(10)
	665	3(24),9(22),5(13),1(11)
	629	11(30),10(24),13(13)
	403	12(33),13(18),9(17),1(12)
	229	9(45),3(14),8(10),20(10)
	157	8(58),17(13),19(12)
	134	22(36),21(20),20(15)
	118	20(27),22(24),19(23),9(18),21(14)
b_2 :	1723	26(54),27(20)
	1533	28(60),29(29),37(15),26(14)
	1382	29(44),28(38),30(14)
	1344	44(80),26(11)
	1277	37(27),29(15),41(14),27(13)
	1058	25(40),34(21)
	1025	31(31),27(20),28(14),25(12)
	771	33(39),25(19)
	621	25(26),41(23),30(17),40(14),42(12)
	550	30(34),42(27),31(13),41(10),43(10)
	298	30(26),27(20),37(17),34(10)
	158	31(30),39(30),42(20),41(15),43(14)
	134	36(23),42(21)
	118	41(23),40(19),36(11),42(10)

Tabela 4-28

Análise de coordenadas normais (no plano) do TIFI-D

espécie	v(cal.c.)	distribuição de energia potencial
a_1 :	2420	23(97)
	1770	2(61),3(13)
	1540	4(39),6(19),5(10)
	1341	5(36),7(23),20(14),3(12)
	1260	1(44),12(16),7(15),3(13)
	1215	7(19),5(14),6(14),8(13),9(11)
	1095	6(81),5(50),4(37),7(20)
	1001	8(34),17(10)
	663	3(22),9(22),5(16),1(11)
	628	11(30),10(24),13(13)
	407	12(33),13(18),9(17),1(12)
	229	9(44),3(15),8(12),20(12)
	157	8(57),17(13),19(12)
	134	22(36),21(20),20(15)
	118	20(27),22(24),19(23),9(18),21(13)
b_2 :	1723	26(55),27(21)
	1535	28(58),29(29),37(18),26(15)
	1383	29(44),28(39),30(13)
	1280	37(20),31(15),29(11),39(11),26(10)
	1129	25(44),44(29)
	1045	31(30),27(19),28(14),25(12)
	970	44(38),33(20),34(18)
	699	44(29),33(21),25(10)
	622	33(41),25(17),30(15),40(11),42(10)
	550	30(37),42(27),31(11)
	299	30(26),27(20),37(17),34(10)
	158	31(30),39(30),42(20),41(15),43(15)
	134	36(23),42(21)
	118	41(23),40(19),36(11),42(10)

Tabela 4-29

Análise de coordenadas normais (fora do plano) do ATHF

espécie	$\nu(\text{calc.})$	distribuição de energia potencial
$a_2:$	985	48(50),47(25)
	900	48(47),45(18),46(11)
	823	45(56),47(29),46(16),52(13)
	577	46(104),47(41),51(21)
	370	54(36),53(30),52(12)
	158	51(55),50(11)
$b_1:$	917	57(65),58(13),61(13),62(10)
	802	55(96)
	724	58(75)
	229	61(55),57(20),62(11)
	191	56(59),57(49),60(44),59(39),62(13)
	163	56(122),57(101),59(47),62(26)

Tabela 4-30

Análise de coordenadas normais (fora do plano) do THFI-K

espécie	$\nu(\text{calc.})$	distribuição de energia potencial
$a_2:$	985	48(52),47(23)
	903	48(34),45(15),47(12),46(10)
	826	45(58),47(29),46(18),52(13)
	568	46(104),47(41),51(18)
	383	54(41),53(23),52(13)
	154	51(54),50(14)
$b_1:$	913	57(67),61(15),58(11)
	810	55(94)
	723	58(78)
	210	61(56),57(18)
	189	59(53),60(43),56(35),57(30)
	158	56(163),57(137),62(32),59(31),60(11)

Tabela 4-31

Análise de coordenadas normais (fora do plano) do THFI-H

espécie	$\nu(\text{calc.})$	distribuição de energia potencial
a_2 :	985	48(50), 47(25)
	900	48(41), 45(17), 46(11)
	822	45(55), 47(29), 46(17), 52(13)
	573	46(104), 47(41), 51(20)
	378	54(39), 53(29), 52(13)
	155	51(54), 50(14)
b_1 :	915	57(66), 61(15), 58(12)
	808	55(94)
	715	58(79)
	710	63(95)
	223	61(55), 57(19), 62(10)
	199	56(61), 57(49), 60(43), 59(35)
	160	56(130), 57(99), 59(40), 62(28)

Tabela 4-32

Análise de coordenadas normais (fora do plano) do THFI-D

espécie	$\nu(\text{calc.})$	distribuição de energia potencial
a_2 :	985	48(50), 47(25)
	901	48(41), 45(17), 46(11)
	822	45(55), 47(29), 46(17), 52(13)
	573	46(104), 47(41), 51(21)
	377	54(39), 53(29), 52(13)
	155	51(54), 50(13)
b_1 :	915	57(66), 61(15), 58(12)
	807	55(94)
	720	58(78)
	510	63(98)
	223	61(55), 57(19)
	198	56(60), 57(49), 60(43), 59(35)
	160	56(130), 57(99), 59(40), 62(28)

Tabela 4-33

Análise de coordenadas normais (fora do plano) do ATCF

espécie	v(calc.)	distribuição de energia potencial
a_2 :	802	45(78),46(19)
	614	47(35),48(33)
	428	46(89),48(53),47(31),53(25),52(11),51(10)
	337	46(116),47(98),51(41),48(26)
	104	51(34),53(33),52(13),48(11),54(10)
	66	51(193),46(161),47(128),48(59),52(32),53(22)
b_1 :	756	55(100)
	386	58(67),57(32),62(10)
	277	57(53),61(20),62(20),56(18),60(14)
	226	59(83),60(10)
	107	62(73),56(52),58(51),60(26),57(11)
	59	56(110),57(98),59(30),62(13)

Tabela 4-34

Análise de coordenadas normais (fora do plano) do TCFI-K

espécie	v(calc.)	distribuição de energia potencial
a_2 :	803	45(78),46(19)
	613	47(35),48(33)
	425	46(91),48(54),47(32),53(25),51(10)
	336	46(116),47(99),51(41),48(26)
	98	53(37),51(32),48(11),52(11),54(11)
	58	51(206),46(164),47(130),48(65),52(33),50(20)
b_1 :	762	55(101)
	385	58(67),57(33),62(10)
	272	57(55),62(21),56(19),61(18),60(13)
	222	59(84),60(10)
	105	62(78),56(55),58(52),60(26),57(11)
	55	56(109),57(95),59(37),62(14)

Tabela 4-35

Análise de coordenadas normais (fora do plano) do TCFI-H

espécie	ν (calc.)	distribuição de energia potencial
a_2 :	803	45(78),46(19)
	602	47(35),48(33)
	423	46(90),48(53),47(32),53(25),51(10),52(10)
	337	46(116),47(99),51(41),48(26)
	101	51(33),53(33),52(12),48(11),54(10)
	61	51(205),46(172),47(141),48(63),52(33),53(20)
b_1 :	749	55(100)
	714	63(95)
	386	58(67),57(33),62(10)
	280	57(51),61(20),62(20),56(19),60(13)
	221	59(85),60(10)
	122	62(81),56(57),58(52),60(26),57(11)
	54	56(108),57(99),59(28),62(15)

Tabela 4-36

Análise de coordenadas normais (fora do plano) do TCFI-D

espécie	ν (calc.)	distribuição de energia potencial
a_2 :	804	45(78),46(19)
	600	47(35),48(33)
	423	46(90),48(54),47(32),53(25),51(10),52(10)
	337	46(116),47(99),51(41),48(26)
	98	51(34),53(34),52(12),48(11),54(10)
	61	51(205),46(172),47(140),48(64),52(33),50(20)
b_1 :	760	55(100)
	554	63(99)
	385	58(68),57(31),62(10)
	288	57(53),61(21),62(19),56(18),60(13)
	220	59(85),60(10)
	122	62(81),56(57),58(52),60(26),57(12)
	54	56(109),57(99),59(28),62(15)

Tabela 4-37

Análise de coordenadas normais (fora do plano) do ATBF

espécie	v(calc.)	distribuição de energia potencial
a_2 :	806	45(77),46(22)
	593	46(20),48(12),47(11)
	364	46(104),48(79),47(57),53(30),51(15),52(13)
	313	46(124),47(76),51(46),48(17),54(14)
	89	51(66),54(40),53(30),52(21),47(16)
	70	51(173),46(122),47(121),48(40),52(40),53(11)
b_1 :	748	55(92)
	332	56(17),62(17),61(16),57(14),60(11)
	280	59(77)
	176	58(106),57(68),62(13)
	102	56(45),58(26),62(21),60(15)
	52	56(110),57(80),59(15)

Tabela 4-38

Análise de coordenadas normais (fora do plano) do TBFI-K

espécie	v(calc.)	distribuição de energia potencial
a_2 :	813	45(78),46(22)
	596	46(25),48(12)
	362	46(114),48(76),47(63),61(28),59(18),60(12)
	318	46(104),47(64),51(41),48(20),54(13)
	89	51(65),54(40),53(30),52(21),47(16)
	72	51(170),46(120),47(118),48(45),52(42),53(11)
b_1 :	773	55(95)
	327	56(17),62(17),61(16),57(14),60(11)
	278	59(78)
	180	58(109),57(73),62(14)
	112	56(46),58(26),62(20),60(16)
	60	56(102),57(85),59(15)

Tabela 4-39

Análise de coordenadas normais (fora do plano) do TBFI-H

espécie	v(calc.)	distribuição de energia potencial
a_2 :	810	45(78),46(22)
	585	46(23),48(12)
	365	46(104),48(78),47(60),53(30),51(14),52(11)
	320	46(110),47(69),51(43),48(19),54(13)
	89	51(66),54(40),53(30),52(21),47(16)
	76	51(170),46(120),47(120),48(43),52(40)
b_1 :	750	55(94)
	721	63(94)
	330	56(17),62(17),61(16),57(14),60(11)
	280	59(78)
	180	58(104),57(70),62(13)
	95	56(48),58(26),62(21),60(17)
	58	56(110),57(82),59(14)

Tabela 4-40

Análise de coordenadas normais (fora do plano) do TBFI-D

espécie	v(calc.)	distribuição de energia potencial
a_2 :	810	45(78),46(22)
	585	46(23),48(12)
	365	46(105),48(78),47(60),53(30),51(14),52(11)
	320	46(110),47(70),51(43),48(19),54(13)
	89	51(66),54(40),53(30),52(21),47(16)
	76	51(170),46(120),47(120),48(43),52(40)
b_1 :	750	55(94)
	538	63(99)
	328	56(17),62(17),61(16),57(14),60(11)
	284	59(80)
	180	58(104),57(70),62(13)
	93	56(47),58(26),62(22),60(17)
	58	56(110),57(82),59(14)

Tabela 4-41

Análise de coordenadas normais (fora do plano) do ATIF

espécie	v(calc.)	distribuição de energia potencial
a_2 :	806	45(77), 46(22)
	580	47(36), 48(33)
	355	46(95), 48(60), 47(41), 53(28), 52(12)
	308	46(120), 47(83), 51(42), 48(15)
	82	51(74), 54(39), 53(30), 52(16)
	70	51(165), 46(109), 47(105), 48(35), 52(33), 53(10)
b_1 :	740	55(96)
	328	56(17), 62(17), 61(15), 57(13)
	279	59(77)
	174	58(110), 57(65), 62(14)
	100	56(45), 58(28), 62(20), 60(13)
	59	56(110), 57(80), 59(15), 62(12)

Tabela 4-42

Análise de coordenadas normais (fora do plano) do TIFI-K

espécie	v(calc.)	distribuição de energia potencial
a_2 :	804	45(78), 46(22)
	563	47(37), 48(33)
	355	46(96), 48(59), 47(41), 53(28), 52(12)
	295	46(114), 47(86), 51(42), 48(15)
	83	51(74), 54(39), 53(30), 52(15)
	79	51(174), 46(106), 47(106), 48(35), 52(33), 53(10)
b_1 :	762	55(100)
	321	56(17), 62(17), 61(15), 57(13)
	269	59(79)
	174	58(110), 57(65), 62(14)
	103	56(44), 58(26), 62(23), 60(13)
	50	56(110), 57(73), 59(15), 62(11)

Tabela 4-43

Análise de coordenadas normais (fora do plano) do TIFI-H

espécie	v(calc.)	distribuição de energia potencial
a_2 :	805	45(78),46(22)
	561	47(37),48(33)
	343	46(101),48(60),47(41),53(28),52(11)
	310	46(119),47(84),51(42),48(15)
	79	51(74),54(38),53(30),52(16)
	74	51(171),46(108),47(99),48(35),52(32)
b_1 :	740	55(98)
	717	63(95)
	324	56(17),62(17),61(14),57(12)
	274	59(78)
	174	58(110),57(65),62(14)
	89	56(47),58(30),62(21),60(13)
	55	56(110),57(77),59(12)

Tabela 4-44

Análise de coordenadas normais (fora do plano) do TIFI-D

espécie	v(calc.)	distribuição de energia potencial
a_2 :	805	45(78),46(22)
	561	47(37),48(33)
	343	46(101),48(60),47(41),53(28),52(11)
	310	46(119),47(84)
	79	51(74),54(38),53(30),52(16)
	74	51(171),46(108),47(99),48(35),52(32)
b_1 :	740	55(98)
	517	63(100)
	318	56(17),62(17),57(15),61(13)
	273	59(81)
	174	58(110),57(65),62(14)
	89	56(47),58(30),62(21),60(13)
	55	56(110),57(77),59(12)

As coordenadas de simetria nas tabelas de distribuição de energia potencial são dadas usando a numeração das Tabelas 4-1 e 4-2 para as no plano e fora do plano, respectivamente.

4-e. Bibliografia

1. T. Shimanouchi, S. Takeda, K. Fukushima e I. Suzuki, "Computer Programs for Normal Coordinate Analysis, Molecular Vibration (MV-1)", The University of Tokyo (1958).
2. T. Shimanouchi, S. Takeda, K. Fukushima e I. Suzuki, "Computer Programs for Normal Coordinate Analysis, MV-2, MV-3, MV-4, MV-5 & MV-6", The University of Tokyo (1959).
3. J. Overend, "Computer Programs for Normal Coordinate Analysis, O-VEREND" (1962).
4. R. G. Snyder e J. H. Schachtschneider, "Computer Programs for Normal Coordinate Analysis" (1962).
5. T. Shimanouchi, I. Nakagawa, T. Onishi, H. Takahashi, Y. Kyogoku, S. Suzuki, M. Tasumi, K. Toriyama, T. Fujiyama, J. Hiraishi, I. Harada, M. Ishii, Y. Abe e T. Ueda, "Computer Programs for Normal Coordinate Analysis, BG, AF, MV-6L & LS", The University of Tokyo (1962).
6. I. Nakagawa, I. Suzuki, T. Fujiyama, J. Hiraishi, I. Harada, Y. Abe, M. Ishii, T. Ueda, M. Mikami, M. Suzuki, K. Abe, M. Kisaragi, Y. Koyama e Y. Araki, "Computer Programs for Normal Coordinate Analysis, GCCC, BGLZ, AXSMZ, LSMA, LSMB, LXZ & LSMX", The University of Tokyo (1965).
7. T. Shimanouchi, "Computer Programs for Normal Coordinate Treatment of Polyatomic Molecules", The University of Tokyo (1968).
8. Y. Hase, "Computer Programs for Normal Coordinate Analysis,

- NCA-01, NCA-02, NCA-03, NCA-04, FMAT, BMAT & GMAT", Universidade de São Paulo (1972).
9. Y. Hase, "Computer Programs for Normal Coordinate Analysis, FOPA, BOPA, GOPA & DIST", Universidade de São Paulo (1972).
 10. Y. Hase, "Computer Programs for Normal Coordinate Analysis, FFFF, BBBB, GGGG, NNNN, NCA-05 & NCA-06", Universidade de São Paulo (1973).
 11. Y. Hase e O. Sala, "Programas de Computação para Análise de Coordenadas Normais", Universidade de São Paulo (1973).
 12. Y. Hase e O. Sala, "Input Instructions for Normal Coordinate Analysis", Universidade de São Paulo (1973).
 13. Y. Hase, "Some Examples of Practical Normal Coordinate Calculation using a Set of Computer Programs", Universidade de São Paulo (1974).
 14. Y. Hase, "New Version of Computer Programs for Normal Coordinate Analysis, POTE & NCA4", Universidade Estadual de Campinas (1975).
 15. E. B. Wilson, Jr., J. Chem. Phys., 7, 1047 (1937).
 16. G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules" Van Nostrand, New York (1945).
 17. E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius e P. C. Cross, "Molecular Vibrations", McGraw-Hill, New York (1955).
 18. T. Miyazawa, Nippon Kagaku Kaishi, 76, 1132 (1955).
 19. D. E. Mann, T. Shimanouchi, J. H. Meal e L. Fano, J. Chem. Phys. 27, 43 (1957).
 20. R. Rudman, Acta Crystallogr., 27B, 262 (1971).
 21. K. Ito, K. Moriya, S. Kashino e M. Haisa, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 3078 (1975).
 22. Y. Okaya e R. Pepinsky, Acta Crystallogr., 10, 324 (1957).
 23. W. Nowacki e H. Jaggi, Z. Krist., 109, 1957 (1957).
 24. W. T. Eeles, Acta Crystallogr., 9, 365 (1956).

25. W. K. Grant e J. C. Speakman, J. Che. Soc., 3753 (1958).
26. F. L. Hirshfeld e G. M. J. Schmidt, J. Chem. Phys., 26, 923 (1957).
27. D. W. J. Cruickshank, Acta Crystallogr., 9, 915 (1956).

5. DISCUSSÃO

5-a. Frequências Fundamentais

Como são mostradas nas Tabelas 3-2 a 3-17, todas as vibrações fundamentais dos compostos ATHF, THFI-K, THFI-H, THFI-D, ATCF, TCFI-K, TCFI-H, TCFI-D, ATBF, TBFI-K, TBFI-H, TBFI-D, ATIF, TIFI-K, TIFI-H e TIFI-D foram observadas nos espectros Raman e/ou infravermelho e as atribuições tentativas feitas foram confirmadas através dos cálculos numéricos de análises de coordenadas normais utilizando o campo de força de valência do tipo geral.

As vibrações fundamentais de estiramento C-H de ATHF, THFI-K, THFI-H e THFI-D não apresentam deslocamentos de frequência entre os espectros observados dos compostos. Isto pode ser explicado razoavelmente por o caráter da ligação C-H ser sem dúvida alguma do tipo σ e mesmo porque não se pode esperar a hiperconjugação nas ligações C-H do anel benzênico, enquanto que o grupo Y no sistema $O=C-Y-C=O$ provoca uma influência essencial no sistema π molecular. Para as vibrações de estiramento C-Cl, C-Br e C-I, é esperado o caráter de ligação π entre o átomo de halogênio e o anel benzênico. Entretanto, as bandas observadas dão apenas um pequeno deslocamento em virtude das vibrações normais não serem independentes dos outros modos vibracionais, mas acoplados mecanicamente em alto grau.

As vibrações fundamentais de estiramento C=O dão um pequeno deslocamento de frequência entre os compostos tetrahidrosubstituídos, tetraclorosubstituídos, tetrabromosubstituídos e tetraiodosubstituídos, porém diferenças consideráveis são observadas entre as vibrações dos sistemas $O=C-O-C=O$, $O=C-N^--C=O$ e $O=C-NH(D)-C=O$. Por outro

lado, as vibrações de estiramento de anel do esqueleto não são quase afetadas pelo sistema $O=C-Y-C=O$, onde Y é O , N^- , NH ou ND , e mostram deslocamentos de frequência adequados, devido ao efeito de massa, excluindo umas poucas vibrações fundamentais cujos movimentos são mecanicamente acoplados com as deformações $N-H(D)$ no plano e do esqueleto no plano.

Ambas as vibrações fundamentais simétricas e assimétricas das deformações $C=O$ no plano não são essencialmente influenciadas por quaisquer efeitos para todos os compostos estudados e são esperadas nas mesmas regiões de frequência.

É bem conhecido que as deformações $C-H$ no plano do anel benzênico são mecanicamente acopladas em alto grau com as vibrações de estiramento do anel benzênico. Entretanto, como o grau e a maneira de acoplamento podem ser considerados similares para $ATHF$, $THFI-K$, $THFI-H$ e $THFI-D$, estas atribuições podem ser feitas às bandas observadas nas mesmas regiões de frequência, comparando as intensidades das bandas no espectro infravermelho e Raman. Os modos fundamentais de deformações $C-Cl$, $C-Br$ e $C-I$ no plano não dependem de quaisquer outros modos vibrationais fundamentais, sendo afetadas apenas pelo efeito de massa devido aos diferentes átomos de halogênio.

Para $ATHF$, $THFI-K$, $THFI-H$ e $THFI-D$, há cinco deformações de anel do esqueleto e somente um deslocamento de frequência pequeno é esperado para cada modo em virtude da massa do grupo Y do sistema $O=C-Y-C=O$ ser praticamente igual. No caso de $ATXF$, $TXFI-K$, $TXFI-H$ e $TXFI-D$, onde X é C , B ou I , pode ser considerado um argumento semelhante, pela mesma razão. No entanto, para os diferentes substituintes, as bandas observadas mostram deslocamentos de frequência devido às diferentes massas de H , Cl , Br e I .

Para as vibrações fundamentais fora do plano, as deformações $C-H$, $C-Cl$, $C-Br$ e $C-I$ dão deslocamentos de frequência por efeito de massa.

Mas as deformações do esqueleto e as torções não são afetadas pelo efeito de massa por causa do pequeno acoplamento mecânico com as deformações C-H, C-Cl, C-Br e C-I fora do plano.

Além das vibrações fundamentais mencionadas acima, há mais três tipos de vibrações fundamentais para os compostos THFI-H, THFI-D, TCFI-H, TCFI-D, TBFI-H, TBFI-D, TIFI-H e TIFI-D, ou seja, as vibrações de estiramento N-H e N-D, as deformações N-H e N-D no plano e as deformações N-H e N-D fora do plano. Estes modos vibracionais podem ser facilmente atribuídos considerando a razão de frequência de aproximadamente 1,4 entre as bandas observadas nos espectros Raman e infravermelho, originadas do efeito isotópico. Os modos de estiramento N-H e N-D não são dependentes estaticamente e mecanicamente das outras vibrações fundamentais e mostram as separações de frequência devido ao efeito de túnel pela ponte de hidrogênio. Por outro lado, as deformações N-H e N-D no plano e fora do plano são acopladas mecanicamente em alto grau com as vibrações fundamentais de anel do esqueleto.

5-b. Vibrações Fundamentais de Estiramento C=O

As vibrações fundamentais de estiramento C=O de 1,3-dicetonas, tais como, anidridos e imidas de ácidos carboxílicos são de real interesse no que diz respeito a frequências vibracionais, intensidades relativas e desdobramento de banda multiplete, os quais são intimamente relacionados à natureza da ligação química. Antes de discutir a natureza da ligação química utilizando dados de espectroscopia vibracional, é preciso mencionar que as bandas observadas na região de frequência de estiramento C=O podem ser classificadas segundo os vários isômeros de conformação possíveis, como por exemplo, isô-

meros cis-cis, cis-trans e trans-trans. No caso de anidridos e imidas carboxílicos cíclicos de cinco membros, este tratamento torna-se muito simples porque somente o isômero de conformação trans-trans é aceitável para estes compostos.

Mesmo para os anidridos e imidas carboxílicos cíclicos de cinco membros, tais como, anidridos maleicos^{1,2,3,4}, maleimidas^{5,6}, anidridos succínicos¹, succinimidas^{7,8}, anidridos ftálicos^{9,10,11,12}, ftalimidas^{13,14}, dianidrido piromelítico¹⁵, piromelitimida¹⁶ e trianidrido melítico¹⁷, duas bandas intensas são pelo menos observadas ou no espectro Raman e/ou no espectro infravermelho. Em todos estes casos, a banda de frequência mais alta é mais intensa no espectro Raman e a mais baixa no espectro infravermelho. Portanto, a primeira é atribuída sem dúvida alguma ao modo vibracional de estiramento C=O simétrico ou em fase e a última ao modo vibracional de estiramento C=O assimétrico ou fora de fase. Estas atribuições foram confirmadas pelas medidas do fator de depolarização no espectro Raman para os compostos fundidos^{2,3,4,5,6,9,10,11,12}.

Neste estudo, estas duas bandas características são também observadas para os compostos THFI-H, THFI-D, TCFI-H, TCFI-D, TBFI-H, TBFI-D, TIFI-H e TIFI-D. Por outro lado, para os compostos THFI-K, TCFI-K, TBFI-K e TIFI-K, quatro bandas são sempre observadas na região de estiramento C=O, sendo uma banda, a cerca de 1700 cm^{-1} , muito intensa no espectro Raman e três bandas em aproximadamente 1600 cm^{-1} relativamente mais intensas no espectro infravermelho. A primeira é facilmente atribuída ao modo simétrico e as últimas ao modo de estiramento C=O assimétrico e aos modos de estiramento do anel benzênico, considerando o acoplamento mecânico. Algumas destas bandas características observadas são também desdobradas pela ressonância de Fermi com certas bandas de combinação ou de "overtone". As frequências de estiramento C=O corrigidas pelo acoplamento mecânico e

ressonância de Fermi são mostradas na Tabela 5-1 com os valores de separação de frequência entre as vibrações fundamentais de estiramento C=O simétrico e assimétrico. Como é esperado um diferente grau de acoplamento vibracional para cada composto, os pequenos deslocamentos de frequência entre os mesmos não são significativos, sendo portanto inadequada a discussão nos termos de natureza da ligação química das moléculas.

Como pode ser visto na Tabela 5-1, a separação de frequências observadas entre os modos simétricos e assimétricos é em média de 124 cm^{-1} para TXFI-K, 71 cm^{-1} para ATXF, 54 cm^{-1} para TXFI-H e 51 cm^{-1} para TXFI-D, onde X e H, C, B e I. Da mesma tabela, pode ser tirada outra informação no sentido de que as frequências de estiramento C=O do ATXF são observadas na região de frequência mais alta, com os valores médios de 1845 e 1774 cm^{-1} para os modos simétricos e assimétricos, respectivamente. As frequências médias para TXFI-H e TXFI-D são praticamente as mesmas, com valores de 1770 e 1719 cm^{-1} para o primeiro e 1769 e 1715 cm^{-1} para o segundo. As frequências para moléculas carregadas negativamente, TXFI-K, são observadas na região de frequência mais baixa e os valores calculados são 1704 e 1580 cm^{-1} , respectivamente.

Aqui, as vibrações fundamentais de estiramento C=O são discutidas utilizando as frequências observadas nos espectros Raman e infravermelho, considerando o modelo de estrutura de ressonância no sistema $\text{O}=\text{C}-\text{Y}-\text{C}=\text{O}$. A discussão é realizada separadamente sob três aspectos: (1) a separação de frequência entre os modos vibracionais de estiramento C=O simétrico e assimétrico, (2) o deslocamento de banda entre ATXF, TXFI-K, TXFI-H e TXFI-D, e (3) a diferença de separação de frequência entre ATXF, TXFI-K, TXFI-H e TXFI-D.

Com relação a separação de frequência das vibrações fundamentais de estiramento C=O simétrico e assimétrico, várias explicações foram

Tabela 5-1

Frequências observadas de estiramento C=O (cm^{-1})

	$\nu(a_1)$		$\nu(b_2)$		Δ
ATHF	1849	*1	1763	*1	86
ATCF	1841	*2	1775	*1	66
ATBF	1852	*2	1774	*2	78
ATIF	1839	*2	1785	*2	54
(valor médio)	(1845)		(1774)		(71)
THFI-K	1706	*1	1599	*3	107
TCFI-K	1708	*1	1580	*3	128
TBFI-K	1703	*2	1579	*3	124
TIFI-K	1698	*1	1560	*3	138
(valor médio)	(1704)		(1580)		(124)
THFI-H	1766	*1	1736	*1	30
TCFI-H	1772	*1	1706	*1	66
TBFI-H	1770	*1	1721	*2	49
TIFI-H	1773	*1	1714	*4	59
(valor médio)	(1770)		(1719)		(51)
THFI-D	1765	*1	1717	*1	48
TCFI-D	1773	*1	1701	*1	72
TBFI-D	1769	*1	1724	*2	45
TIFI-D	1769	*2	1717	*4	52
(valor médio)	(1769)		(1715)		(54)

*1 frequência média dos espectros Raman e infravermelho.

*2 frequência média com correção de ressonância de Fermi.

*3 frequência média com correção de acoplamento mecânico.

*4 frequência mais intensa no espectro Raman ou infravermelho.

propostas: acoplamento mecânico^{18,19}, ponte de hidrogênio²⁰ e efeito eletrônico^{21,22,23,24}. Em investigações mais recentes^{1,2,3,4,5,6,10}, foi concluído que o abaixamento de frequência de estiramento C=O assimétrico pode ser devido a estabilização de ressonância originada da interação entre a vibração fundamental assimétrica e as configurações eletrônicas de estruturas de ressonância (II) e (III) na Figura 5-1. As estruturas de ressonância (I), (II) e (III) indicam que o átomo central Y possui carga efetiva positiva e os átomos de oxigênio terminais de grupos carbonílicos carga efetiva negativa.

Figura 5-1

Estruturas de ressonância do sistema O=C-Y-C=O

Para ter certeza desta explicação, as distribuições de carga do ATHF, THFI-K e THFI-H foram calculadas através da aproximação do método de orbitais moleculares CNDO/2^{25,26,27} usando um programa de computação escrito em FORTRAN IV²⁸, no Centro de Computação Eletrônica da USP. Os resultados são dados na Tabela 5-2.

Estes resultados mostram que o átomo Y central e os de oxigênio terminais são carregados negativamente e os átomos de carbono no sistema O=C-Y-C=O são carregados positivamente. A distribuição de carga no sistema O=C-Y-C=O não afeta o anel benzênico. Para a compreensão facilitada da delocalização eletrônica, são dados orbitais moleculares π de HOMO (orbital molecular ocupado por elétrons em nível de energia mais alto) e LUMO (orbital molecular desocupado por elétrons em nível

Tabela 5-2

Carga efetiva calculada pelo método de CNDO/2

				ATHF	THFI-K	THFI-H
átomo	1		(O ou N)	-0,26	-0,48	-0,26
átomo	2 e 3		(C)	+0,36	+0,28	+0,33
átomo	4 e 5		(O)	-0,28	-0,44	-0,31
átomo	6 e 7		(C)	-0,02	-0,02	-0,02
átomo	8 e 9		(C)	+0,03	0,00	+0,03
átomo	10 e 11		(C)	+0,02	-0,01	+0,02
átomo	12 e 13		(H)	+0,01	-0,03	+0,01
átomo	14 e 15		(H)	+0,01	-0,04	0,00
átomo	16		(H)	—	—	+0,14

de energia mais baixo) calculados por CNDO/2 na Tabela 5-3.

É bem conhecido que a distribuição de carga efetiva calculada por CNDO/2 não pode ser aceita quantitativamente, mas pelo menos a tendência de distribuição de carga pelas estruturas de ressonância da Figura 5-1 é completamente diferente da calculada por orbitais moleculares da Tabela 5-2. As estruturas de ressonância adicionais devem portanto ser consideradas para corrigir as cargas efetivas nos átomos no sistema $O=C-Y-C=O$. Estas estruturas de ressonância consideradas são apresentadas nas Figuras 5-2, 5-3 e 5-4, respectivamente, para os sistemas $O=C-O-C=O$, $O=C-N^--C=O$ e $O=C-NH(D)-C=O$.

Visto que a carga efetiva do anel benzênico é praticamente nula, como é mostrada na Tabela 5-2, a discussão usando a consideração de estrutura de ressonância pode ser limitada apenas ao grupo $O=C-Y-C=O$.

Para ATXF, incluindo o grupo $O=C-O-C=O$, as estruturas de ressonância (IV) e (V) são facilmente consideradas porque possuem carga positiva nos átomos de carbono e a separação de carga do grupo carbonila é bem conhecida. Para colocar a carga efetiva negativa sobre o átomo de oxigênio central, as estruturas de ressonância (VI) e (VII) podem ser adicionadas ao sistema de ressonância, e estas são afetadas dando também carga positiva nos átomos de carbono. Entretanto, considerando as estruturas de ressonância (II), (III), (VI) e (VII), a carga parcial no átomo central é quase totalmente cancelada. Por isso é razoável a adição da estrutura menos estável (VIII). Aqui, um tratamento bem grosseiro, ou seja, considerando mesmos pesos para todas as estruturas de ressonância, as distribuições de carga são calculadas para diversos casos e comparadas com o resultado obtido por CNDO/2 na Tabela 5-4. Foi verificado que todas as estruturas de (I) a (VIII) devem ser aceitas para explicar a distribuição de carga tendo-se em princípio duas suposições: (1) a distribuição de carga calculada por método de CNDO/2 é aceitável e (2) todas as estruturas de ressonân-

Figura 5-2

Estruturas de ressonância do sistema $O=C-O-C=O$ para ATXF

Figura 5-3

Estruturas de ressonância do sistema $O=C-N^--C=O$ para TXFI-K

Figura 5-4

Estruturas de ressonância do sistema $\text{O}=\text{C}-\text{NH}(\text{D})-\text{C}=\text{O}$ para TXFI-H(D)

Tabela 5-3

HOMO e LUMO calculados pelo método de CNDO/2

	ATHF		THFI-K		THFI-H	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
	(π_6)	(π_7)	(π_6)	(π_7)	(π_6)	(π_7)
ϕ_1	-0,3006	0,0000	-0,7211	0,0000	0,5114	0,0000
ϕ_2	0,1564	0,3222	-0,0302	0,2770	-0,1326	0,3245
ϕ_3	0,1564	-0,3222	-0,0302	-0,2770	-0,1326	-0,3245
ϕ_4	0,5106	-0,3600	0,4850	-0,3132	-0,5473	-0,3615
ϕ_5	0,5106	0,3600	0,4850	0,3132	-0,5473	0,3615
ϕ_6	-0,3098	0,3904	0,0421	0,4224	0,1726	0,3880
ϕ_7	-0,3098	-0,3904	0,0421	-0,4224	0,1726	-0,3880
ϕ_8	-0,0467	-0,1303	0,0287	-0,0643	0,0354	-0,1280
ϕ_9	-0,0467	0,1303	0,0287	0,0643	0,0354	0,1280
ϕ_{10}	0,2674	-0,3118	-0,0362	-0,3777	-0,1451	-0,3115
ϕ_{11}	0,2674	0,3118	-0,0362	0,3777	-0,1451	0,3115
espécie de simetria	... b_1	... a_2	... b_1	... a_2	... b_1	... a_2

 ϕ_i , orbital p do átomo i no sistema π .

i, numeração dos átomos dada junto com Tabela 5-2.

 b_1, a_2 , representação da espécie de simetria para grupo de ponto C_{2v} .

Tabela 5-4

Carga efetiva do sistema $O=C-O-C=O$

	O	=	C	-	O	-	C	=	O
(I) a (III)	-0,33		0,00		+0,67		0,00		-0,33
(I) a (V)	-0,40		+0,20		+0,40		+0,20		-0,40
(I) a (VII)	-0,29		+0,29		0,00		+0,29		-0,29
(I) a (VIII)	-0,25		+0,38		-0,25		+0,38		-0,25
CNDO/2	-0,28		+0,36		-0,26		+0,36		-0,28

cia possuem o mesmo peso neste tratamento.

No caso do TXFI-K, incluindo o grupo $O=C-N^--C=O$, pode ser introduzida uma discussão similar, mas as estruturas de ressonância (VI) e (VII) devem ser omitidas, uma vez que o átomo de nitrogênio central é duplamente carregado e somente estabiliza esta carga negativa por um átomo de carbono carregado positivamente, enquanto que a estrutura (VIII) do ATXF na carga duplamente negativa é estabilizada por dois átomos de carbono positivos. Outrossim, a estrutura (VIII) do TXFI-K é omitida porque o átomo central é triplamente carregado. Fazendo a mesma suposição para o caso do ATXF, a distribuição de carga do TXFI-K é também calculada das estruturas de ressonância e comparada na Tabela 5-5 com o resultado obtido por método de CNDO/2. Pode ser facilmente concluído que a distribuição calculada pelas estruturas de (I) a (V) é mais compatível que aquela por CNDO/2 e este resultado é razoável, como já foi mencionado.

Para TXFI-H e TXFI-D, incluindo o grupo $O=C-NH(D)-C=O$, mais três estruturas de ressonância devem ser adicionadas às oito já discutidas

Tabela 5-5

Carga efetiva do sistema $O=C-N^--C=O$

	O	=	C	-	N	-	C	=	O
(I) a (III)	-0,33		0,00		-0,33		0,00		-0,33
(I) a (V)	-0,40		+0,20		-0,60		+0,20		-0,40
(I) a (VII)	-0,29		+0,29		-1,00		+0,29		-0,29
(I) a (VIII)	-0,25		+0,38		-1,25		+0,38		-0,25
CNDO/2	-0,44		+0,28		-0,47		+0,28		-0,44

para ATXF e estas são as chamadas (IX), (X) e (XI), respectivamente. A distribuição de carga para estas onze estruturas é aceitável, comparando com o resultado por método de CNDO/2, e o resultado é dado na Tabela 5-6.

Considerando-se os resultados obtidos, a separação de frequência de estiramento $C=O$ simétrico e assimétrico pode ser explicada por meio da estabilização de ressonância originada da interação entre a vibração de estiramento $C=O$ assimétrico e as estruturas de ressonância assimétricas. As estruturas (II), (III), (IV), (V), (VI) e (VII) causam o abaixamento de frequência do modo assimétrico para os compostos ATHF, ATCF, ATBF e ATIF; (II), (III), (IV) e (V) para THFI-K, TCFI-K, TBFI-K e TIFI-K; e (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (X) e (XI) para THFI-H, THFI-D, TCFI-H, TCFI-D, TBFI-H, TBFI-D, TIFI-H e TIFI-D.

Os cálculos de orbitais moleculares dão também os mesmos resultados obtidos por estruturas de ressonância. Como é mostrado na Tabela 5-3 e na Figura 5-5, HOMO e LUMO calculados para ATHF, THFI-K e THFI-H são orbitais π e estes orbitais moleculares pertencem às

Tabela 5-6

Carga efetiva do sistema O=C-NH(D)-C=O

	O	=	C	-	N	-	C	=	O	H,D
(I) a (III)	-0,33		0,00		+0,67		0,00		-0,33	0,00
(I) a (V)	-0,40		+0,20		+0,40		+0,20		-0,40	0,00
(I) a (VII)	-0,29		+0,29		0,00		+0,29		-0,29	0,00
(I) a (VIII)	-0,25		+0,38		-0,25		+0,38		-0,25	0,00
(I) a (XI)	-0,27		+0,27		-0,27		+0,27		-0,27	+0,27
CNDO/2	-0,31		+0,33		-0,25		+0,33		-0,31	+0,14

espécies de simetria b_1 e a_2 do grupo de ponto C_{2v} , respectivamente.

Para cada molécula, há onze orbitais moleculares π dos quais o sexto e o sétimo, π_6 e π_7 , correspondem ao HOMO e LUMO. Considerando-se os elétrons π , uma vez que apenas estes são mais importantes na discussão do sistema $O=C-Y-C=O$, o estado fundamental de ATHF, THFI-K e THFI-H é expresso pela função de onda (Φ_0) usando o det. de Slater para onze orbitais p de átomos do esqueleto. O primeiro estado excitado é dado por Φ_1 .

$$\Phi_0 = |\pi_1 \bar{\pi}_1 \pi_2 \bar{\pi}_2 \pi_3 \bar{\pi}_3 \pi_4 \bar{\pi}_4 \pi_5 \bar{\pi}_5 \pi_6 \bar{\pi}_6|$$

$$\Phi_1 = |\pi_1 \bar{\pi}_1 \pi_2 \bar{\pi}_2 \pi_3 \bar{\pi}_3 \pi_4 \bar{\pi}_4 \pi_5 \bar{\pi}_5 \pi_6 \bar{\pi}_7| + |\pi_1 \bar{\pi}_1 \pi_2 \bar{\pi}_2 \pi_3 \bar{\pi}_3 \pi_4 \bar{\pi}_4 \pi_5 \bar{\pi}_5 \pi_7 \bar{\pi}_6|$$

Considerando as simetrias dos orbitais moleculares, os estados fundamentais e os primeiros estados excitados pertencem, respectivamente, às espécies de simetria a_1 e b_2 e a primeira transição eletrônica $\Phi_1 \leftarrow \Phi_0$ possui momento de transição do tipo b_2 . A função de

Tabela 5-7

Ordem da ligação pelas estruturas de ressonância do sistema $O=C-Y-C=O$

		O	=	C	-	Y	-	C	=	O
(I) a (III)	$Y=O, N^-, NH, ND$	1,67			1,33		1,33			1,67
(I) a (VIII)	$Y=O$	1,75			0,88		0,88			1,75
(I) a (V)	$Y=N^-$	1,60			1,20		1,20			1,60
(I) a (XI)	$Y=NH, ND$	1,73			1,00		1,00			1,73

Tabela 5-8

Constantes de força $K(C=O)$ e $K(C-Y)$ obtidas

	$K(C=O)$		$K(C-Y)$	
ATHF	11,10	mdina/ $\text{\AA}$	3,96	mdina/ $\text{\AA}$
ATCF	11,18		3,89	
ATBF	11,12		4,16	
ATIF	11,11		4,22	
THFI-K	8,87	mdina/ $\text{\AA}$	5,04	mdina/ $\text{\AA}$
TCFI-K	8,76		5,32	
TBFI-K	8,84		4,83	
TIFI-K	8,83		4,88	
THFI-H e THFI-D	9,85	mdina/ $\text{\AA}$	4,87	mdina/ $\text{\AA}$
TCFI-H e TCFI-D	9,76		4,78	
TBFI-H e TBFI-D	9,71		4,47	
TIFI-H e TIFI-D	9,71		4,51	

Figura 5-5

Diagrama de orbitais π das moléculas ATHF, THFI-K e THFI-H

energia total	-115,03 u.a.	-108,21 u.a.	-109,04 u.a.
energia eletrônica	-391,50 u.a.	-374,51 u.a.	-385,76 u.a.

onda vibrônica da vibração de estiramento C=O assimétrico no estado fundamental eletrônico tem o caráter de simetria $b_2 (=a_1 \times b_2)$ e pode ser influenciada pelo primeiro estado excitado eletrônico, em virtude de pertencerem à mesma representação. Isto causa um abaixamento na energia da vibração de estiramento C=O assimétrico, dando origem a separação de frequência entre os modos simétricos e assimétricos.

Em seguida, serão discutidos os deslocamentos de frequência de estiramento C=O entre ATXF, TXFI-K, TXFI-H e TXFI-D. Em virtude das energias cinéticas vibracionais das vibrações fundamentais de estiramento C=O serem quase as mesmas, os deslocamentos de frequência podem ser analisados considerando somente as energias potenciais. Embora seja bem conhecido que a energia potencial de ligação química está correlacionada com a ordem de ligação, é também verdade que a ordem de ligação calculada por método de CNDO/2 não pode ser aceita quantitativamente. Porém, pode ser dito que a ordem de ligação C=O decresce com o aumento da carga efetiva negativa no sistema $O=C-Y-C=O$, porque o LUMO possui caráter antiligante na ligação C=O e os elétrons em excesso para o sistema neutro entra em LUMO. O sistema $O=C-O-C=O$ para ATXF é praticamente neutro e o sistema $O=C-N^--C=O$ para TXFI-K possui uma carga negativa. No caso do TXFI-H e TXFI-D, considera-se a carga parcialmente negativa no sistema $O=C-N-C=O$ do esqueleto por causa do átomo de hidrogênio ou deutério do grupo N-H ou N-D ser positivamente carregado. Como mostra a Tabela 5-7, as ordens de ligação C=O diminuem na seguinte ordem: ATXF, TXFI-H e TXFI-D, e TXFI-K. As ordens de ligação calculadas pelas estruturas de ressonância supondo o mesmo peso para cada estrutura são dadas usando as estruturas de ressonância de (I) a (VIII) para ATXF, de (I) a (V) para TXFI-K e de (I) a (XI) para TXFI-H e TXFI-D. A tendência destes valores é a mesma que a observada por orbitais moleculares. Se apenas as estruturas de ressonância de (I) a (III) fossem consideradas, as ordens de ligação para

ATXF, TXFI-K, TXFI-H e TXFI-D teriam os mesmos valores e portanto não poderiam ser discutidas por este modelo. A mesma tendência é também dada pelas constantes de força calculadas que são apresentadas na Tabela 5-8. Estas considerações são razoáveis e aceitáveis em comparação com as frequências fundamentais observadas de estiramento C=O assimétrico, mostradas na Tabela 5-1.

A ordem de ligação C-Y possui uma tendência contrária em relação a C=O, e o valor para TXFI-K é maior que outros e menor para o caso de ATXF, como pode ser visto na Tabela 5-7. É muito difícil confirmar estes resultados usando somente as frequências observadas de estiramento C-O e C-N, em virtude do alto grau de acoplamento mecânico, mas os resultados são comparáveis com as constantes de força obtidas na Tabela 5-8.

Como é mencionado acima, as frequências fundamentais observadas não chegam a ser bons parâmetros para discutir a diferença de 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. Por isso, as constantes de força são mais úteis para comparar com a ligação química, embora não haja nenhuma relação entre elas, é certo que existe uma correlação.

Finalmente, a diferença entre as separações de banda para ATXF, TXFI-K, TXFI-H e TXFI-D será discutida. Para este problema, apenas uma sugestão tem sido proposta numa comparação dos sistemas $O=C-O-C=O$, $O=C-NH-C=O$ e $O=C-CH_2-C=O$, sendo concluído que a diferença de separação de sistemas é devido ao par isolado de elétrons no átomo central. De acordo com esta explicação, as separações de ATXF e TXFI-K devem ser semelhantes e as para TXFI-H e TXFI-D devem ser menores que as anteriores. Os dados experimentais na Tabela 5-1 mostram que a ordem de separação é $\Delta(TXFI-K) > \Delta(ATXF) > \Delta(TXFI-D) > \Delta(TXFI-H)$, considerando

os valores médios. Todavia, se valores particulares forem comparados, é muito difícil dizer qual é o maior entre $\Delta(\text{ATXF})$, $\Delta(\text{TXFI-D})$ e $\Delta(\text{TXFI-H})$, embora $\Delta(\text{TXFI-K})$ seja consideravelmente maior do que os demais. Deste modo, a explicação devido ao par isolado de elétrons no átomo central não é adequada no sentido de discutir a diferença de separação de frequência.

Devemos lembrar que a separação de frequência entre as vibrações fundamentais de estiramento C=O simétrico e assimétrico é originada da interação do modo vibracional assimétrico com as estruturas de ressonância no caso da teoria de ligação de valência, ou com o primeiro estado excitado eletrônico no caso da teoria de orbitais moleculares. A diferença de frequência deve também ser explicada nos mesmos termos.

No tratamento referente a teoria da ligação de valência, a contribuição de estruturas de ressonância assimétricas para todas as estruturas é calculada considerando o mesmo peso para cada um. Esta distribuição é de 80% para TXFI-K, 75% para ATXF e 73% para TXFI-H e TXFI-D. Esta ordem concorda com as frequências observadas em valores médios. A desordem nos dados experimentais entre ATXF e TXFI-H(D) é devido a somente 2% de diferença. Se apenas as estruturas de ressonância de (I) a (III) fossem consideradas, não haveria explicações para estes dados observados.

No tratamento referente a teoria de orbitais moleculares, é usado o diagrama de nível de energia representado na Figura 5-5. Os cálculos pelo método de CNDO/2 mostram que a diferença de energia entre HOMO e LUMO é de aproximadamente 0,4 unidades atômicas para THFI-K e cerca de 0,5 unidades atômicas para ATHF e THFI-H. Considerando a teoria de perturbação de primeira ordem, pode-se concluir que a diferença de energia entre o nível do estado fundamental e o do primeiro estado excitado é menor quando a interação entre eles é maior. Esta diferença entre dois estados eletrônicos pode ser dada aproximadamente pela

diferença de energia entre HOMO e LUMO. Logo, a separação de frequência de TXFI-K é maior do que para ATXF, TXFI-H e TXFI-D, cujos valores são aproximadamente iguais.

Pela discussão acima, pode-se concluir para as vibrações fundamentais de estiramento C=O simétrico e assimétrico que as frequências observadas experimentalmente nos espectros Raman e infravermelho podem ser explicadas de duas maneiras. A primeira é utilizando a teoria de ligação de valência simples com considerações de estruturas de ressonância, mas diversas estruturas de ressonância devem ser adicionadas às três estruturas originalmente discutidas. A segunda é a teoria de orbitais moleculares com cálculos numéricos. O método de CNDO/2 é suficiente para discussões qualitativas, mas um grau mais alto de aproximação dará melhor concordância quantitativa com os resultados experimentais.

5-c. Vibrações Fundamentais de Grupo N-H e N-D

Há três tipos de vibrações fundamentais N-H e N-D para TXFI-H e TXFI-D, ou seja, vibração de estiramento, deformação no plano e deformação fora do plano.

As vibrações fundamentais de estiramento N-H e N-D podem ser facilmente atribuídas às bandas na região de frequência 3200 e 2400 cm^{-1} , respectivamente, considerando as frequências observadas, formas das bandas de absorção e intensidades relativas nos espectros Raman e infravermelho. Porém, deve-se reparar nos espectros observados que a banda de estiramento N-H possui sempre uma banda de ombro característica na região de frequência mais baixa, para THFI-H, TCFI-H, TBFI-H e TIFI-H, e a banda de estiramento N-D mostra um desdobramento por ressonância de Fermi, também com uma banda de ombro característica. Este

desdobramento verificado entre as bandas de absorção principal e de ombro pode ser explicado considerando-se o sistema de ponte de hidrogênio $N-H \cdots O=C$. O estudo referente a ponte de hidrogênio tem sido realizado com detalhes para o sistema $O-H \cdots O$ ^{29,30,31,32}, entretanto nenhum tratamento até o presente tem sido dispensado por qualquer método para o sistema $N-H \cdots O$, em virtude da insuficiência de dados. A existência de ponte de hidrogênio para THFI-H foi facilmente confirmada através do estudo de raio-X³³ cujo sistema é dado na Figura 5-6. Os dados estruturais de raio-X do THFI-H mostram que duas moléculas deste formam um par num "site" com centro de simetria, sendo as

Figura 5-6

Sistema de ponte de hidrogênio do THFI-H

regras de exclusão mútua Raman-infravermelho esperadas para as vibrações fundamentais do sistema, como de fato são observadas para as vibrações de estiramento $C=O$ para THFI-H e THFI-D. Todavia, as frequên-

cias de estiramento C=O para TCFI-H, TCFI-D, TBFI-H, TBFI-D, TIFI-H e TIFI-D são quase coincidentes nos espectros Raman e infravermelho, podendo portanto as pontes de hidrogênio intramoleculares ou intermoleculares para estes compostos no estado cristalino serem diferentes do THFI-H e THFI-D. Se o sistema de ponte de hidrogênio fosse dado por um modelo simples como é apresentado na Figura 5-7, o tratamento seria bastante simplificado. Neste caso, a função potencial pode ser representada por uma função de duplo mínimo assimétrico, como é mostrado na Figura 5-8, e o nível de energia vibracional induz desdobramento por efeito túnel. Como resultado, duas bandas são observadas no espectro vibracional. Considerando as distribuições de energia potencial calculadas para as vibrações de estiramento N-H e N-D, estes modos vibracionais podem ser praticamente considerados como modos normais. Desta maneira, a razão entre as frequências de estiramento

Figura 5-7

Modelo simples de ponte de hidrogênio

Figura 5-8

Função potencial de duplo mínimo assimétrico

N-H e N-D fornece uma informação a respeito da função potencial. As frequências observadas no espectro infravermelho e as razões para TXFI-H e TXFI-D são apresentadas na Tabela 5-9. Se a razão fosse em torno de 1,37 a função seria considerada harmônica, e no caso de quarta ordem este valor seria de 1,52. Através das razões calculadas pode-se concluir que a curvatura da função potencial para o movimento de estiramento da ponte de hidrogênio é menos acentuada do que a do oscilador harmônico.

Tabela 5-9

Razão das frequências observadas de estiramento N-H e N-D

	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{N-D}}$	razão
THFI-H(D)	3200	2436	1,31
	3094	2389	1,30
TCFI-H(D)	3206	2464	1,30
	3077	2396	1,28
TBFI-H(D)	3240	2469	1,31
	3081	2438	1,26
TIFI-H(D)	3251	2466	1,32
	3125	2445	1,28

Como as deformações N-H e N-D no plano são acopladas mecanicamente em alto grau, torna-se inadequada qualquer discussão utilizando-se destas frequências vibracionais observadas.

As deformações N-H e N-D fora do plano são quase independentes de outras vibrações fundamentais. As frequências observadas e a razão podem ser vistas na Tabela 5-10. Da razão calculada entre as frequências de deformação N-H e N-D fora do plano resulta que a função poten-

Tabela 5-10

Razão das frequências observadas de deformação N-H e N-D fora do plano

	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{N-D}}$	razão
THFI-H(D)	715	510	1,40
TCFI-H(D)	713	554	1,29
TBFI-H(D)	721	539	1,34
TIFI-H(D)	717	517	1,39

cial é mais acentuada em relação a função harmônica e o movimento do átomo de hidrogênio está mais restrito ao eixo $\text{NH} \cdots \text{O}$.

Como uma conclusão final para a ponte de hidrogênio, um modelo qualitativo, é proposto na Figura 5-9, não apenas no sistema $\text{N-H} \cdots \text{O}$, mas para qualquer sistema $\text{X-H} \cdots \text{Y}$. Nesta figura, a superfície potencial para a ponte de hidrogênio na fase A indica que ela é menos efetiva do que na fase B. É facilmente verificado que o átomo de hidrogênio é fixo na linha $\text{NH} \cdots \text{O}$ com força maior se a ponte de hidrogênio for mais efetiva. Então, a função potencial ao longo do eixo $\text{NH} \cdots \text{O}$ torna-se menos acentuada quando a força da ponte de hidrogênio é mais forte, enquanto que a função perpendicular ao eixo torna-se mais acentuada. Assim, o deslocamento de frequência e a variação da razão de frequência pode ser explicada usando a superfície potencial influenciada pela ponte de hidrogênio.

5-d. Interações entre Sistema O=C-Y-C=O e Anel Benzênico

As vibrações fundamentais do sistema O=C-Y-C=O foram até agora discutidas separadamente do anel benzênico, embora os cálculos de or

Figura 5-9

Modelo de superfície potencial de ponte de hidrogênio

fase A

fase B

bitais moleculares para ATHF, THFI-K e THFI-H(D) usando o método CNDO/2 mostrem que os orbitais moleculares π , cujas contribuições às interações vibracionais são deveras importantes, sejam delocalizadas na molécula toda. Entretanto é muito interessante estudar as ligações C-C que estão interligando o sistema $O=C-Y-C=O$ com o anel benzênico. Devido a carga efetiva no anel benzênico ser quase neutra para todos os átomos de carbono, as ligações C-C são muito pouco influenciadas pelos diferentes sistemas $O=C-Y-C=O$. Por outro lado, as frequências de estiramento $C=O$ não são afetadas pelo halogênio substituinte no anel benzênico. Portanto, pequenas diferenças na ligação química C-C podem ser discutidas praticamente, considerando apenas o sistema químico $O=C-Y-C=O$.

É facilmente verificado nas Tabelas 4-13, 4-14, 4-15, 4-16, 4-17, 4-18, 4-19, 4-20, 4-21, 4-22, 4-23, 4-24, 4-25, 4-26, 4-27 e 4-28 que não há nenhuma frequência vibracional normal que possa ser atribuída exatamente aos modos de estiramento C-C, em virtude do alto grau de acoplamento mecânico com outros modos de estiramento do esqueleto. Assim, as vibrações fundamentais de estiramento C-C são discutidas em termos das constantes de força obtidas.

Utilizando as constantes de força de valência da Tabela 4-5, 4-6, 4-7 e 4-8, os parâmetros relativos das constantes de força definidos pela equação

$$R_p = 100 \times \frac{|K_{O=C-O-C=O} - K_{O=C-N^--C=O}|}{K_{O=C-NH(D)-C=O}}$$

são calculados para K_{C-Y} , $K_{C=O}$ e K_{C-C} , cujos valores são mostrados na Tabela 5-11. Como $R_p(K_{C-C})$ é sensivelmente menor do que $R_p(K_{C=O})$ e $R_p(K_{C-Y})$ para cada composto com diferente substituinte de halogênio, a influência de $O=C-O-C=O$, $O=C-N^--C=O$ ou $O=C-NH(D)-C=O$ às ligações C-C pode ser considerada fraca em relação à influência nas ligações $C=O$ e

Tabela 5-11

Parâmetros relativos das constantes de força do composto $C_6X_4(CO)_2Y$

	$R_p(K_{C-Y})$	$R_p(K_{C=O})$	$R_p(K_{C-C})$
X = H	22,18	22,64	11,40
X = Cl	29,92	24,80	8,48
X = Br	14,99	23,48	3,87
X = I	14,63	23,48	4,98

C-Y. A tendência de K_{C-C} entre ATXF, TXFI-K e TXFI-H(D), onde X é H, C, B e I, é a mesma comparada com a de K_{C-Y} e contrária com a de $K_{C=O}$. A natureza da ligação química dos sistemas $O=C-Y-C=O$ tem sido discutida baseando-se em tratamentos triviais, por meio da teoria de ligação de valência e teoria de orbitais moleculares, devendo portanto as ligações C-C serem também discutidas de maneira semelhante.

Em primeiro lugar, a teoria da ligação de valência é aplicada aos sistemas considerando as estruturas de ressonância com carga positiva no anel benzênico. No caso de ATXF, vinte e duas estruturas de ressonância são construídas como são mostradas na Figura 5-10, tendo-se como referência as estruturas de ressonância de (I) a (VIII) da Figura 5-2. No caso de TXFI-K, dezesseis estruturas de ressonância, a partir de (I) a (V) da Figura 5-3, são consideradas e mostradas na Figura 5-11. Para TXFI-H e TXFI-D, dois casos podem ser pensados:

- caso 1 vinte e oito estruturas de ressonância,
- caso 2 trinta e quatro estruturas formadas com as
seis menos estáveis de (29) a (34),

dadas na Figura 5-12. O modelo mais razoável é um intermediário entre os casos 1 e 2.

Supondo as mesmas condições usadas na Seção 5-b, as ordens de

Figura 5-10

Estruturas de ressonância do ATXF

Figura 5-10

(continuação)

ligação de C-Y, C=O e C-C são calculadas e mostradas na Tabela 5-12. A tendência obtida por meio das constantes de força é a mesma mostrada pelas ordens de ligação.

Os tratamentos por orbitais moleculares são realizados usando as funções de onda de HOMO e LUMO. Como pode ser observada na Tabela 5-3 o caráter de ligação C-C de HOMO é antiligante e o de LUMO ligante. Desta forma, a ligação química C-C é mais forte quando a contribuição de LUMO aumenta e a de HOMO decresce. Aumentando a carga efetiva negativa na ligação de sistema do esqueleto na ordem ATXF, TXFI-H e TXFI-D, e TXFI-K, como é mencionado na Seção 5-b, o caráter da ligação C-C é também fortalecido na mesma ordem dos compostos já citados.

Figura 5-11

Estruturas de ressonância do TXFI-K

Figura 5-12

Estruturas de ressonância do TXFI-H e TXFI-D

Figura 5-12
(continuação)

Figura 5-12

(continuação)

Tabela 5-12

Ordem de ligação de valência

	C-Y	C=O	C-C
$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$	0,91	1,68	1,14
$\text{O}=\text{C}-\text{N}^--\text{C}=\text{O}$	1,13	1,56	1,19
$\text{O}=\text{C}-\text{NH}(\text{D})-\text{C}=\text{O}$ (caso 1)	1,00	1,68	1,11
(caso 2)	1,09	1,56	1,18

5-e. Conclusão

Este trabalho consiste essencialmente de dois aspectos: (1) análise de espectros Raman e infravermelho observados usando diversas téc

nicas teóricas e empíricas vibracionais e (2) discussão da natureza da ligação química relacionando os resultados vibracionais com a teoria da ligação de valência e teoria de orbitais moleculares.

As frequências Raman e infravermelho observadas puderam ser atribuídas tentativamente às vibrações fundamentais ou às bandas de combinação. As bandas fundamentais do sistema $O=C-Y-C=O$ dão origem a vários deslocamentos e separações de frequência devido ao átomo Y central, mas a influência através do anel benzênico não pôde ser observada. As bandas fundamentais do anel benzênico não mostraram deslocamentos de banda originados dos diferentes grupos $O=C-Y-C=O$, exceto para algumas bandas acopladas mecanicamente com as vibrações do grupo $O=C-Y-C=O$. Para confirmar as atribuições tentativas feitas com base nas intensidades relativas, acoplamento mecânico, delocalização eletrônica e efeito de massa, foram realizados cálculos de coordenadas normais. A boa concordância entre as frequências observadas e calculadas e, outrossim, entre as atribuições tentativas e as distribuições de energia potencial mostram que as constantes de força obtidas são razoáveis para explicar o campo de força molecular.

A natureza das ligações C-Y, C=O e C-C foi discutida pelo modelo simples da teoria da ligação de valência usando um conjunto de estruturas de ressonância e também pela teoria de orbitais moleculares considerando somente HOMO e LUMO calculados. Comparando-se os dados obtidos por vários métodos a natureza vibracional característica de ftalimidas foi facilmente explicada. Portanto, conclui-se que é muito importante e necessário o tratamento mecânico-quântico qualitativo na análise de fenômenos vibracionais moleculares.

1. C. Di Lauro, S. Califano e G. Adembri, J. Mol. Struct., 2, 173 (1968).
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 (1974).
3. A. Rogstad, P. Klaboe, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin e D. H. Christensen, Spectrochim. Acta, 28A, 123 (1972).
4. A. Rogstad, P. Klaboe, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin e D. H. Christensen, Spectrochim. Acta, 28A, 111 (1972).
5. T. Woldbaek, P. Klaboe e C. J. Nielsen, J. Mol. Struct., 27, 283 (1975).
6. T. Woldbaek, P. Klaboe e C. J. Nielsen, J. Mol. Struct., 28, 269 (1975).
7. B. E. Zaitsev, V. N. Kostylev, E. V. Pankratova e V. A. Tiškov, Spektrosk., Tr. Sib. Soveshch., 4th. 125 (1965).
8. J. Gut, A. Novacek e P. Fiedler, Collect. Czech. Chem. Commun., 33, 2087 (1968).
9. Y. Hase, Tese de Especialização, "Molecular Vibrations of Phthalic Anhydride and Phthalimide", Faculdade de Literaturas e Ciências da Universidade de Toyama, Toyama (1972).
10. Y. Hase, Dissertação de Mestrado, "Programas de Computação para Análise de Coordenadas Normais e sua Aplicação ao Espectro Vibracional do Anidrido Ftálico e seus Tetrahalo Derivados", Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo (1974).
11. Y. Hase, C. U. Davanzo, K. Kawai e O. Sala, J. Mol. Struct., 30, 37 (1976).
12. A. V. Bobrov e E. V. Sobolev, Zh. Strukt. Khim., 4, 108 (1963).
13. N. N. Khovratovich e N. A. Borisevich, Zh. Prikl. Spektrosk., 8, 443 (1968).
14. N. A. Borisevich e N. N. Khovratovich, Zh. Prikl. Spektrosk., 7,

- 538 (1967).
15. Y. Hase, K. Kawai e O. Sala, J. Mol. Struct., 26, 297 (1975).
 16. Y. Hase, a ser publicado.
 17. Y. Hase e O. Sala, J. Mol. Struct., 31, 23 (1976).
 18. Z. Buczkowski, J. Lange e T. Urbanski, Roczniki Chem., 39, 231 (1965).
 19. L. J. Bellamy, B. R. Connelly, A. R. Philpotts e R. L. Williams, Z. Elektrochem., 64, 563 (1960).
 20. T. Uno e K. Machida, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 276 (1962).
 21. C. M. Lee e W. D. Kumler, J. Am. Chem. Soc., 83, 4586 (1961).
 22. T. Matsuo, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1844 (1964).
 23. E. M. Popov, A. Kh. Khomenko e P. P. Shorygin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1, 51 (1965).
 24. L. J. Bellamy e R. L. Williams, J. Chem. Soc., 4294 (1957).
 25. J. A. Pople, D. P. Santry e G. A. Segal, J. Chem. Phys., 43, S129 (1965); J. A. Pople e G. A. Segal, J. Chem. Phys., 43, S136 (1965); J. A. Pople e G. A. Segal, J. Chem. Phys., 44, 3289 (1966).
 26. J. A. Pople e D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York (1971).
 27. A. G. Turner, "Methods in Molecular Orbital Theory", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1974).
 28. Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE), Program CNDO/2-3R, Indiana University.
 29. G. C. Pimentel e A. L. McClellan, "The Hydrogen Bond", Freeman, San Francisco (1960).
 30. R. Schroeder e E. R. Lippincott, J. Phys. Chem., 61, 921 (1957).
 31. O. Glemser e E. Hartert, Z. Anorg. Allgem. Chem., 283, 111 (1965).
 32. G. C. Pimentel e C. H. Sederholm, J. Chem. Phys., 24, 639 (1956).

33. S. N. Bagchi e M. A. Kasen, Indian J. Phys., 19, 93 (1945).

6. SUMÁRIO

6-a. Sumário

Os espectros vibracionais Raman e infravermelho de compostos de ftalimidas, tais como, N-h-ftalimida, N-d-ftalimida, ftalimida de potássio, N-h-tetracloroftalimida, N-d-tetracloroftalimida, tetracloroftalimida de potássio, N-h-tetrabromoftalimida, N-d-tetrabromoftalimida, tetrabromoftalimida de potássio, N-h-tetraiodoftalimida, N-d-tetraiodoftalimida e tetraiodoftalimida de potássio, foram registrados, respectivamente, na região de frequência de 4000 a 50 cm^{-1} e de 4000 a 160 cm^{-1} , para amostras policristalinas. As bandas observadas foram atribuídas, tentativamente, considerando-se a estrutura molecular C_{2v} e comparando com os espectros vibracionais Raman e infravermelho do anidrido ftálico, anidrido tetracloroftálico, anidrido tetrabromoftálico e anidrido tetraiodoftálico. As moléculas de imidas e anidridos são isoeletrônicas.

As análises de coordenadas normais dos anidridos ftálicos e ftalimidas foram realizadas considerando-se um campo de força molecular do tipo de valência generalizado. Os cálculos numéricos foram efetuados usando um conjunto de programas de computação em linguagem FORTRAN IV, para as vibrações normais no plano e fora do plano. As constantes de força definidas foram ajustadas pelos cálculos de quadrados mínimos, para reproduzir as frequências fundamentais observadas nos espectros vibracionais. As distribuições de energia potencial para coordenadas de simetria foram também calculadas para confirmar as atribuições feitas.

Com base nas frequências observadas e nas intensidades relativas

dos espectros Raman e infravermelho e nos cálculos de constantes de força e de distribuições de energia potencial, foram discutidas as vibrações normais e fundamentais das moléculas de ftalímidas e anidridos ftálicos e a natureza das ligações químicas nos sistemas de $O=C-N-C=O$ e $O=C-O-C=O$ e de anel benzênico. Os deslocamentos das frequências vibracionais e os desdobramentos das bandas observadas das vibrações de estiramento $C=O$, $N-H$ e $N-D$ foram explicados usando os termos de migração dos elétrons nos sistemas π , ponte de hidrogênio intramolecular e intermolecular, e ressonância de Fermi. Aplicando as regras de seleção vibracional e exclusão mútua Raman-infravermelho para as estruturas moleculares e cristalinas, as bandas observadas foram também discutidas considerando-se as funções potenciais moleculares.

5

6-b. Summary

The vibrational Raman and infrared spectra of the compounds of phthalimides, such as N-h-phthalimide, N-d-phthalimide, potassium phthalimide, N-h-tetrachlorophthalimide, N-d-tetrachlorophthalimide, potassium tetrachlorophthalimide, N-h-tetrabromophthalimide, N-d-tetrabromophthalimide, potassium tetrabromophthalimide, N-h-tetraiodophthalimide, N-d-tetraiodophthalimide and potassium tetraiodophthalimide, have been measured, respectively, in the frequency region from 4000 to 50 cm^{-1} and from 4000 to 160 cm^{-1} , for the polycrystalline samples. The observed bands have been assigned, tentatively, considering a molecular structure C_{2v} and comparing with the vibrational Raman and infrared spectra of phthalic anhydride, tetrachlorophthalic anhydride, tetrabromophthalic anhydride and tetraiodophthalic anhydride. The molecules of imides and anhydrides are isoelectronic.

The normal coordinate analyses of phthalic anhydrides and phthal

imides have been carried out considering a molecular force field of the general valence type. The numerical calculations have been made using a set of computer programs written in FORTRAN IV, to the in-plane and out-of-plane normal vibrations. The defined force constants have been adjusted by the least squares calculations to reproduce the observed fundamental frequencies of the vibrational spectra. The potential energy distributions for the symmetry coordinates have also been calculated to confirm the proposed assignments.

The normal and fundamental vibrations of the molecules of phthalimides and phthalic anhydrides and the nature of chemical bond of the $\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{C}=\text{O}$ and $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ systems and of the benzene ring have been discussed on the basis of the observed frequencies and relative intensities of the Raman and infrared spectra and of the calculated force constants and potential energy distributions. The vibrational frequency shifts and observed band separations of the $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}-\text{H}$ and $\text{N}-\text{D}$ stretching vibrations have been explained using the terms of π electron migration, intramolecular and intermolecular hydrogen bond and Fermi resonance. Applying the vibrational selection rules and the infrared-Raman mutual exclusion rules to the molecular and crystal structures, the observed bands have also been discussed considering the molecular potential functions.