

A correlação linear entre as intensidades, no infravermelho, de hidrogênios aromáticos, na região de 2900 – 3100 cm^{-1} e 700 – 900 cm^{-1}

Daniel Busquet de Souza
Bolsista de Iniciação Científica, Química, UFRJ

Roberto Rodrigues Coelho
Orientador, Químico, D. Sc.

Resumo

Neste trabalho foi estudada a correlação linear entre as intensidades, na região do infravermelho (IV), dos espectros teóricos e experimentais, dos hidrogênios aromáticos de acenos metil substituídos, considerando os estiramentos simétricos e assimétricos na região de 2900-3100 cm^{-1} e deformações fora do plano, na faixa de 700-900 cm^{-1} .

Assim, os espectros IV, teóricos e experimentais, de poli-hidrocarbonetos aromáticos (PHA), metil substituídos, foram utilizados. Os espectros IV teóricos foram modelados utilizando, funções de base, ab-initio HF 6-31G(d), HF 4-31G, DFT-B3LYP 4-31G e DFT-B3LYP 6-311G(d,p), permitindo caracterizar as funcionalidades químicas de 1 livre, 2, 3 e 4 hidrogênios aromáticos adjacentes, enquanto os espectros IV experimentais em fase gás utilizados para comparação, foram obtidos da base de dados NIST.

1. Introdução

Aplicação de espectroscopia na região do infravermelho (IV) para determinação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), encontrou vasta aplicação no escopo da astroquímica onde os dados disponíveis somente podem ser observados ou simulados (Ellinger, Y et al., 1999).

Na mesma linha de pensamento, considerando análises de corpos de carbono, no meio interestelar, usando análises de IV, tem mostrado (Pauzat, F. & Ellinger, Y., 2002) que há uma similaridade entre regular (antraceno e fenantreno) e irregular (bifenila, dibenzociclo-pentadieno e dibenzociclopentadieno) HAP's em suas composições.

Assim, pode ser considerado que, a espectroscopia na região do infravermelho médio, vem sendo uma poderosa ferramenta (Van Dishoeck, E.F et al., 2005; Sellgren, K., 2001) para análises astroquímicas de diversos compostos orgânicos e inorgânicos, que povoam o espaço interestelar.

Análises da proporcionalidade e correlação linear entre as áreas integradas das intensidades (I) de cadeias de grupos alifáticos, CH_2 e CH_3 , de alcanos, na região do infravermelho (IV), tem sido propostas e efetuadas por vários autores (Fox, J. J. & Martin, A. E., 1940; Francis, S.a., 1950; Bellamy, L. J., 1957).

Coelho (Coelho, R.R et al., 2006) usou cálculos quânticos para obter espectros IV teóricos em contraposição aos espectros IV experimentais, destacando os estiramentos C-H simétricos e assimétricos. Assim, foi provada a

existência de uma correlação linear entre as intensidades, na frequência de 2927 cm⁻¹ para os grupos CH₂, e na região de 2957 cm⁻¹ para os grupos CH₃ dos benzenos alquil substituídos. Considerando alcanos (Bellamy, L. J., 1957) e as cadeias alifáticas dos alquil benzenos (Coelho, R.R et al., 2006) substituídos, foi proposta a seguinte fórmula como resultado da correlação linear obtida:

$$n \text{ CH}_2 / m \text{ CH}_3 = I_{2927} / I_{2957} \quad (1)$$

Onde, I_{2927} e I_{2957} correspondem às intensidades nas regiões de 2927 cm⁻¹ e 2957 cm⁻¹. n e m referem-se ao número de grupos CH₂ e CH₃, respectivamente, na estrutura alifática em questão.

As técnicas, usadas pelos mencionados autores (Fox, J. J. & Martin, A. E., 1940; Francis, S.a., 1950; Bellamy, L. J., 1957), determinaram o tamanho da cadeia alifática usando análises de espectros de IV para uma série de alcanos lineares e ramificados, focando sobre a razão das intensidades para as bandas de absorção de metil e metileno. Neste caminho, com os valores de intensidade dos picos para o espectro IV, considerando a mesma região, é possível localizar no gráfico, construído para alcanos, a razão, $n \text{ CH}_2 / m \text{ CH}_3$ respectivamente.

Os estiramentos simétricos e assimétricos de todos os hidrogênios presentes em hidrocarbonetos aromáticos⁷, ocorrem na região do IV em torno de 3030 cm⁻¹. Por outro lado, a vibração fora do plano, desses hidrogênios aromáticos (Ellinger, Y., 1999), ocorrem de acordo com o grau de substituição no anel, em diferentes frequências, como é mostrada na tabela 1.

Tabela 1: Região da frequência, de acordo com o número de hidrogênios vizinhos (ou grau de substituição) no anel aromático, para a região de absorção no IV.

Deformações C-H fora do plano		
Hidrogênios vizinhos	Região (cm ⁻¹)	Intensidade
5	770 – 730	m f
	710 - 690	f.
4	770 - 735	m.f.
3	810 - 750	m.f.
2	860 - 800	m.f.
1	900 - 860	m.

f = forte m = média m.f = média forte

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi demonstrar a existência de correlação linear entre as intensidades dos picos, dos espectros no IV, tanto teóricos como experimentais, de hidrogênios aromáticos entre às regiões de:

- 700 – 900 cm⁻¹ (vibração fora-do-plano) e

- 2900 – 3100 cm^{-1} (estiramento simétrico e assimétrico), e posteriormente determinar uma metodologia capaz de identificar o número e a posição desses hidrogênios em naftaleno, antracenos, fenantrenos e bifenilas substituídas.

3. Experimental

Os espectros experimentais na região do IV, na fase gás, foram obtidos da base de dados NIST (T. Shimanouchi, 2005) e estão relacionados na tabela 2.

Tabela 2: Relação dos espectros de IV, em fase gás, obtidos na base de dados NIST

Naftalenos		Antracenos	Fenantrenos	Bifenilas	Crisenos
Naftaleno	1,5 dimetil	Antraceno	Fenantreno	3,3 dimetil	Criseno
1 metil	1,7 dimetil	2 etil	2 metil	4,4' dimetil	1 metil
1 etil	1,8 dimetil	2 metil	3 metil	1,1' Bifenil 2,2' 5,5' tetrametil	2 metil
2 etil	2,3 dimetil	9 metil	3,6 dimetil	3,5 3',5' tetrametil	6 metil
2 metil	2,6 dimetil	benzoantraceno	-	4,4' di-tert-butilfenil	-
1,2 dimetil	2,7 dimetil	-	-	-	-
1,3 dimetil	2,3,6 trimet	-	-	-	-
1,4 dimetil	2 isopropil	-	-	-	-

A modelagem dos espectros teóricos na região do IV, desses compostos, foi calculada utilizando química quântica, com funções de base ab-initio HF 6-31G (d), HF 4-31G, DFT B3LYP 4-31G e DFT B3LYP 6-311G (d,p), usando o programa Gaussian 03W fornecido pela Gaussian, Inc.

A deconvolução, dos espectros IV experimentais, dos compostos estudados, foi realizada usando o software Grams 386 da Thermo Galactic.

4. Aspectos gerais

Foram selecionados, para este estudo, 34 compostos de poliaromáticos, conforme consta da tabela 2. Orientou-se a análise dos resultados para estruturas com 1 livre, 2,3 e 4 hidrogênios adjacentes, cujas fórmulas químicas são mostradas na figura 1a, 1b e 1c.

Figura 1a : Naftalenos e fenantrenos metil substituídos.

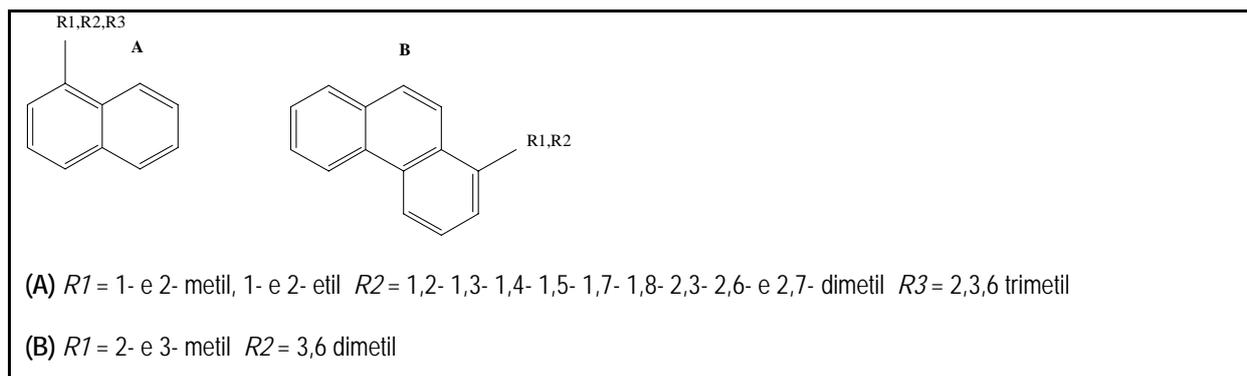


Figura 1b: Antracenos, bifenilas e crisenos metil substituídos

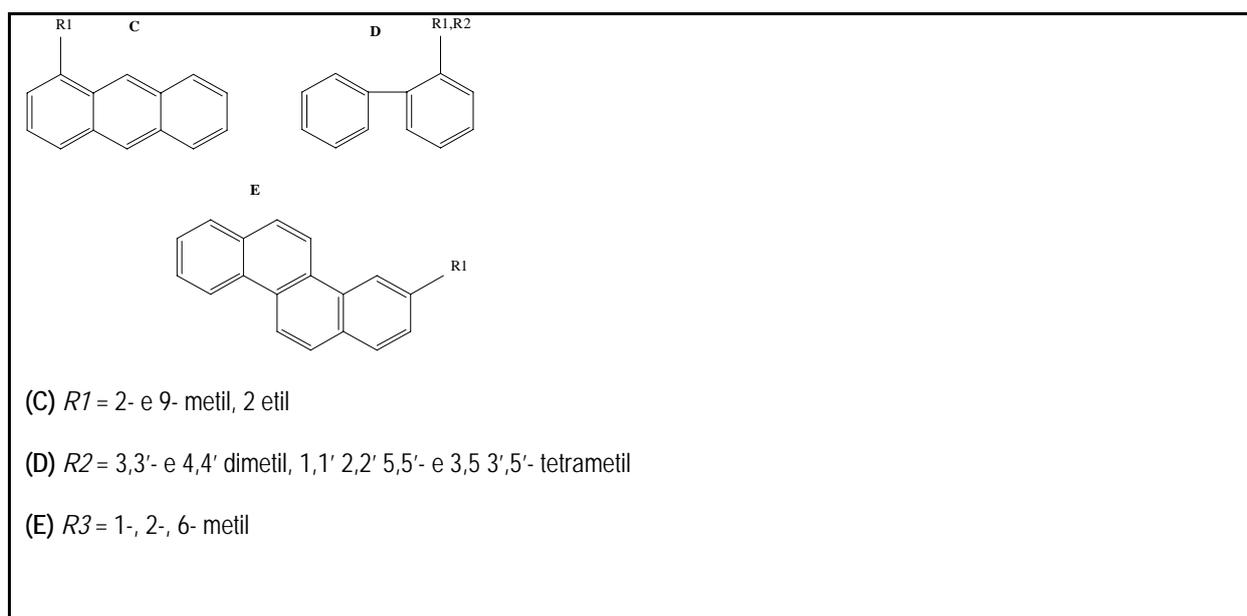


Figura 1c: Benzoantraceno



Na tabela 3, é destacada a análise comparativa entre as intensidades nos espectros IV teórico e experimental, considerando as funções de base HF 6-31G (d) e DFT B3LYP 6-311G (d,p), tendo como exemplo a molécula do 2,3,6 trimetil naftaleno. Assim, pode ser observado que, para função de base HF 6-31G (d) a diferença em percentual, entre os hidrogênios isolados, calculados teoricamente, e o correspondente valor experimental, deu 0,56%, enquanto a mesma diferença para os dois hidrogênios adjacentes deu 0,44%. Considerando a função de base DFT B3LYP 6-311G (d,p), as diferenças entre os mesmos valores corresponderam 0,43% e 0,57% respectivamente, mostrando a pertinência da correlação linear entre os tipos de espectros IV considerados.

Tabela 3: Análise comparativa entre espectros IV teórico e experimental, considerando as funções de base HF 6-31G (d) e DFT B3LYP 6-311G (d,p), tendo como exemplo a molécula do 2,3,6 trimetilnaftaleno.

2. Função de base HF 6-31G (d)						
Tipo de espectro		Teórico			Experimental	
Tipo de Hidrogênio	H isolado	2 adjac	Total	H isolado	2 adjac	Total
Intensidade	I _{1001,15}	I _{905,069}	I _{1001,15} + I _{905,069}	I _{871,689}	I _{790,281}	I _{871,689} + I _{790,281}
Valor	56,155	28,211	84,366	0,011	0,006	0,017
(%)	66,56	33,44	100	66	34	100
(%) real	60	40	100	60	40	100

As frequências teóricas do HF 6-31G (d) foram corrigidas por um fator de escala 0,8953 (Hurt, R et al.,1997).

3. Função de base DFT B3LYP 6-311G (d,p)						
Tipo de espectro		Teórico			Experimental	
Tipo de Hidrogênio	H isolado	2 adjac	Total	H isolado	2 adjac	Total
Intensidade	I _{896,303}	I _{813,704}	I _{896,303} + I _{813,704}	I _{872,319}	I _{789,938}	I _{872,319} + I _{789,938}
Valor	24,038	12,702	36,740	0,011	0,006	0,017
(%)	65,43	34,57	100	66	34	100
(%) real	60	40	100	60	40	100

As frequências do DFT 6-311G (d,p) foram corrigidas por um fator de escala 0,9986 (Hurt, R et al.,1997).

5. Análise, para a escolha, da melhor função de base para o estudo

Considerando as quatro funções de bases utilizadas neste trabalho: HF 6-31G (d), HF 4-31G, DFT B3LYP 4-31G e DFT B3LYP 6-311G (d,p), incluindo os respectivos fatores de correções 0,8953(Hurt, R et al.,1997), 0,9100 (Charles W. Bauschlicher Jr et al., 1999), 0,9580 (Charles W. Bauschlicher Jr et al., 1999) e 0,9986(Hurt, R et al.,1997)., respectivamente, procedeu-se suas análises comparativas de modo a buscar àquela que fosse mais eficiente para o presente estudo. Assim, para as quatro funções de base em pauta, usando apenas a região de 900 cm⁻¹, referente à vibração da ligação C-H aromática fora do plano, de acordo com o número de hidrogênios no anel aromático, foram obtidos os gráficos correspondentes, onde foram relacionados às frequências teóricas versus as experimentais, e os seus respectivos índices de correlação, conforme está resumido na Tabela 4.

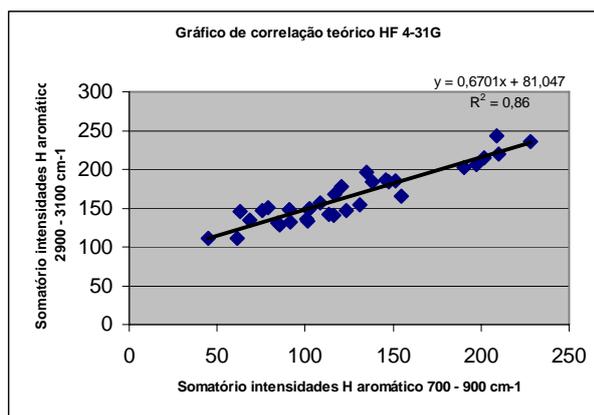
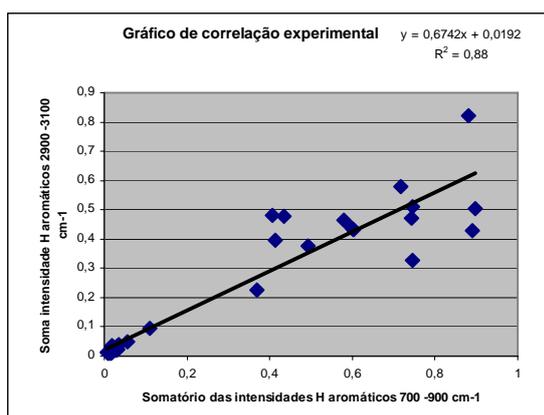
Tabela 4: Relação dos índices de correlação da frequência experimental versus frequência teórica

Hidrogênios	HF 6-31 G (d)	HF 4-31G	DFT B3LYP 4-31G	DFT B3LYP 6-311 G(d,p)
Isolado	0,90	0,86	0,84	0,79
2 adjacentes	0,92	0,97	0,91	0,85
3 adjacentes	0,98	0,98	0,98	0,93
4 adjacentes	0,96	0,99	0,96	0,95

Na análise da tabela 4, pode ser observado que a função de base HF 4-31G apresentou três alternativas superiores ou igual (2,3 e 4 H adjacentes – vide em negrito) às demais, enquanto que a função de base HF 6-31G (d) apresentou apenas um destaque (hidrogênio isolado – vide em negrito) com relação aos índices de correlação mais precisos. Assim, em face da análise realizada, optou-se pela o uso da função de base HF 4-31G para a aplicação neste trabalho.

6. Correlação linear entre as absorções na região de 3100 e 900 cm⁻¹, tanto dos espectros IV teóricos como experimentais

Nesta seção, buscamos comprovar a existência de correlação linear entre os estiramentos dos hidrogênios aromáticos em 3100 cm⁻¹ e as vibrações fora do plano dos mesmos hidrogênios na região de 900 cm⁻¹. Através dos índices de correlação obtidos nos gráficos experimental e teórico (0,86 teórico e 0,88 experimental), provou-se essa correlação nos dois casos acima citados.



7. Conclusão

Com os resultados obtidos, pudemos concluir que há correlação linear, tanto no espectro IV experimental quanto no espectro teórico IV, dos H aromáticos na região de 700 – 900 cm⁻¹ e de 2900 – 3100 cm⁻¹ e a função de base HF 4-31G forneceu resultados mais precisos que as outras funções de base mencionadas no trabalho.

8. Agradecimentos

A Deus primeiramente, minha família, ao CETEM e ao professor Roberto Rodrigues Coelho pela orientação.

9. Referências bibliográficas

BELLAMY, L. J.; "O espectro de infravermelho de moléculas complexas" **John Wiley & Sons**, N. York, EUA, 18-20 (1957).

CHARLES W. BAUSCHLICHER JR, DOUGLAS M. HUDGINS, LOUIS J. ALLAMANDOLA. The infrared spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons containing a five-membered ring: symmetry breaking and the B3LYP functional, **Theoretical Chemical Accounts**, USA, 1-9, (1999).

COELHO, R.R.; HOVELL, I., MONTE, M. B. M.; MIDDEA, A. LOPES DE SOUZA, A. Caracterização de cadeias alifáticas em resíduos de vácuo (VRs) de asfaltenos e resinas usando modelagem molecular e técnica de FTIR, **Fuel Processing Technology**, 87, 325-333 (2006).

ELLINGER, Y.; PAUZAT, F.; LENGSELD, B.H., Modelando o desenho de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos interestelares com Química Quântica, **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, 458, 203-215 (1999).

FOX, J. J.; MARTIN, A. E., Investigação do espectro de infravermelho. Determinação das frequências de C-H ($\sim 3000\text{ cm}^{-1}$) em parafinas e olefinas, com algumas observações sobre "Politenos", **Proceedings of the Royal Society of London**, 175-234 (1940).

FRANCIS, S.A, Intensidades absolutas das bandas de absorção características de hidrocarbonetos alifáticos, **Journal of Chemical Physics**. 18, 6, 861-865 (1950).

HURT, R.; JOSEPH J.C.; ESSENHIGH, R.; CHRISTOPHER HADAD,C. and, STANLEY, **Structure-Based predictive model for coal char combustion**, Quarterly Technical Progress Report E.; U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, Federal Energy Technology Center (FETC)April 1 - June 30, 1997.

PAUZAT, F.; ELLINGER, Y. O desenho do infravermelho de não regulares hidrocarbonatos policíclicos aromáticos, **Journal of Chemical Physics**, 280, 267-282, (2002).

SELLGREN, K.; Hidrocarbonetos aromáticos, **Diamantes e Fullerenos no espaço interestelar: Quebra-cabeça para resolver atreves do laboratório e astroquímica teórica**. <http://prepint.chemweb.com/chemistry/0104001> (2001).

T. SHIMANOUCI., **NIST Standard Reference Database**, Number 101 Release 12, Aug 2005

VAN DISHOECK, E.F.; MERIN,B.; BRANDL, B.; BOKER, T.; GREENE, T.; MEIXNER, M.; RESSLER, M.; RIEKE, G.; WAELKENS, C.; WRIGHT, G., **Astroquímica com instrumento de infravermelho médio sobre JWST, Astroquímica: Recente sucesso e desafios correntes**, Poster Book IAU Symposium N° 231, A. J. Markwick-Kemper, ed. (2005).