

VIBRATIONAL SPECTRA OF 1-METHYL 2-MERCAPTOIMIDAZOLE
AND IMIDAZOLE 2-CARBALDEHYDE

EPECTROS VIBRACIONALES DEL 1-METIL 2-MERCAPTOIMIDAZOL
E IMIDAZOL 2-CARBOXIALDEHIDO

J. PEREZ-PEÑA, M. GONZALEZ-DAVILA, M. SUAREZ-TANGIL

J.J. HERNANDEZ-BRITO

Facultad de Ciencias del Mar. Dep. de Química.

Universidad Politécnica de Canarias. Las Palmas. España.

ABSTRACT

The infrared spectra of 1-methyl 2-mercaptoimidazole and imidazole 2-carbaldehyde in solid state as well as the Raman spectrum of 1-methyl 2-mercaptoimidazole have been studied. The analysis of the spectra has allowed us to assign the majority of the normal vibrations for both molecules as well as a series of overtones and combination bands. Most vibrations have been assigned on the basis of group frequencies and by correlations with the spectra and assignments of related molecules.

The studies of the NH and CO bands of the solid and DMSO solutions of imidazole 2-carbaldehyde, show the presence of ionic and nonionic species in solid state due to an electrostatic interaction $N^+ \cdots O^-$ in a *N,O-syn* conformation.

RESUMEN

Se han estudiado, en estado sólido, los espectros del 1-metil 2-mercaptoimidazol y del imidazol 2-carboxialdehido y el espectro Raman del mercapto- derivado. El análisis de los espectros ha permitido asignar la mayoría de las vibraciones normales así como una serie de sobretonos y bandas combinación. La mayoría de las vibraciones fundamentales se han asignado sobre la base de frecuencias características de grupo y por correlación con los espectros y asignaciones de moléculas relacionadas.

Los estudios de las bandas correspondientes a los grupos NH y CO del imidazol 2-carboxialdehido sólido y en disoluciones de dimetilsulfóxido indican la presencia de especies iónicas y no iónicas en estado sólido a través de una interacción electrostática $N^+ \cdots O^-$ en una conformación del tipo *N,O-syn*.

1. INTRODUCCION

El espectro vibracional del 1-metil 2-mercaptoimidazol no ha sido estudiado con anterioridad; sin embargo, los datos existentes para el anillo base (1-3) y para algunos derivados monosustituídos tales como el 1-metilimidazol (4,5) y

2-mercaptoimidazol (6) han sido de gran utilidad para confirmar las asignaciones realizadas en el presente trabajo. La mayor dificultad encontrada para el análisis vibracional es la que se deriva de la baja solubilidad del compuesto en los disolventes usuales en espectroscopía y su prácticamente nula solubilidad en agua, lo que hace imposible el registro del espectro Raman en disolución.

Por otra parte, uno de los aspectos más relevantes en el estudio de los aldehídos heterocíclicos aromáticos consiste en la investigación de las posibles conformaciones o formas rotámeras presentes y en la posibilidad de presencia de algún tipo de asociación (7,8). Así, se han investigado las asociaciones en el pirrol 2-carboxialdehído (7) estudiando las intensidades de las bandas correspondientes al grupo NH de las formas libres en CCl_4 en función de la concentración así como la estructura de las bandas NH y CO que ponen de manifiesto que la forma *syn* lleva consigo una atracción electrostática $\text{N}^+ \cdots \text{O}^-$ a través de enlace de hidrógeno intramolecular.

En el presente trabajo se ha procedido por primera vez al análisis del espectro i.r. del imidazol 2-carboxialdehído ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$) y 1-metil 2-mercaptoimidazol ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$) sólidos teniendo en cuenta la posible existencia de asociaciones intramoleculares por puente de hidrógeno.

Las asignaciones establecidas para las moléculas objeto de estudio se encuentran reflejadas en las Tablas I a III.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Tanto el 1-metil-2-mercaptoimidazol como el imidazol 2-carboxialdehído utilizados fueron de procedencia Aldrich con más del 97% de pureza, registrándose los espectros de los mismos sin previa purificación.

Los espectros infrarrojos tanto en pastillas de KBr y CsI y nujol como en disolución de dimetilsulfóxido 0.08 M se registraron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 783 (Figuras 1 y 3). Los estándares utilizados para las determinaciones de los números de onda fueron películas de poliestireno y una mezcla de indeno + alcanfor + ciclohexanona tal como se describe en la referencia 9.

El espectro Raman (Figura 2) del 1-metil 2-mercaptoimidazol sólido fue registrado en un espectrómetro Jobin-Yvon modelo U-1000 con Laser "Spectra Physics" de Ar^+ , utilizándose como línea excitatriz la de 5145 Å. Para el imidazol 2-carboxialdehído, no fue posible la obtención de datos relevantes en el espectro Raman, dada la gran fluorescencia mostrada por el mismo.

3. DISCUSION

Teniendo en cuenta la estructura plana del imidazol (10-12) y la simetría individual de los sustituyentes se ha asumido para las moléculas estudiadas un grupo puntual de simetría C_s con lo que las 33 vibraciones fundamentales del mercapto-derivado se distribuyen de la forma $22\text{A}' + 11\text{A}''$ y las 27 del aldehído como $19\text{A}' + 8\text{A}''$.

Para su discusión, hemos clasificado las vibraciones en tres grupos: vibraciones de anillo, del grupo CH y vibraciones de los grupos sustituyentes. Se comentará conjuntamente las vibraciones del anillo y de los grupos CH directamente enlazados a estas moléculas.

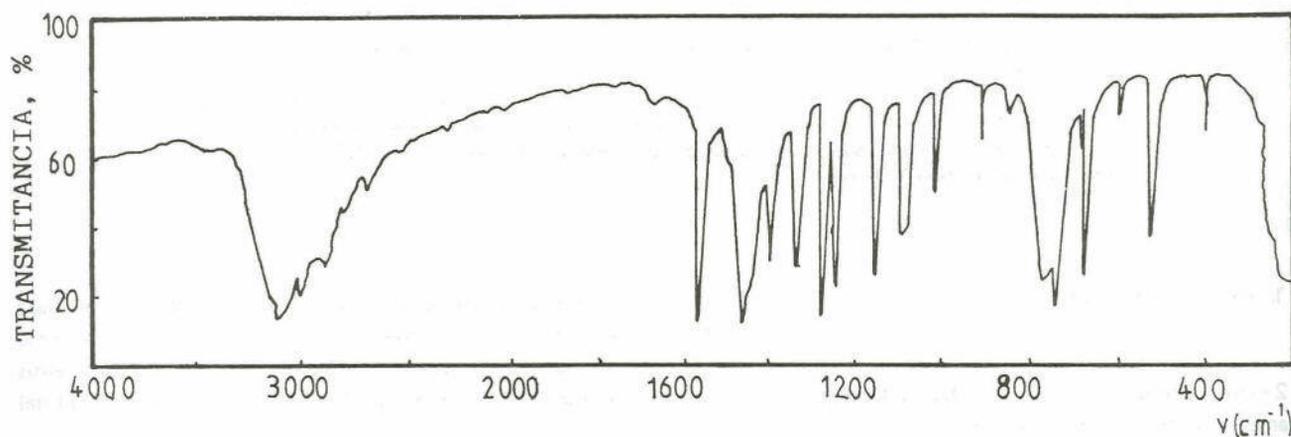


Fig. 1.— Espectro i.r. del 1-metil 2-mercaptoimidazol sólido.

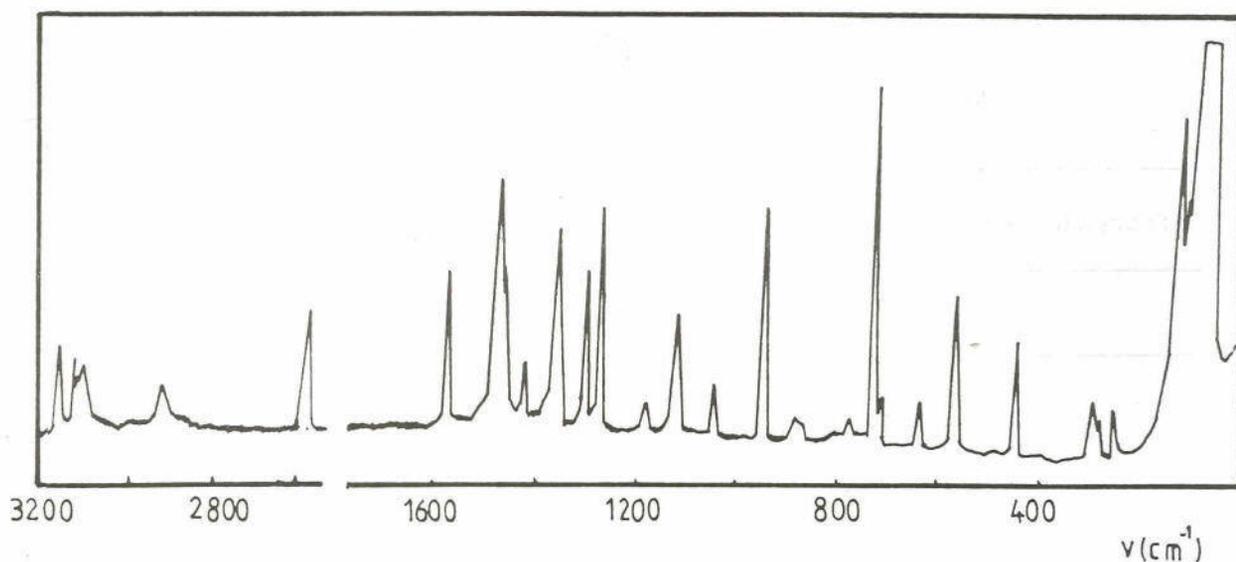


Fig. 2.— Espectro Raman del 1—metil 2—mercaptoimidazol sólido.

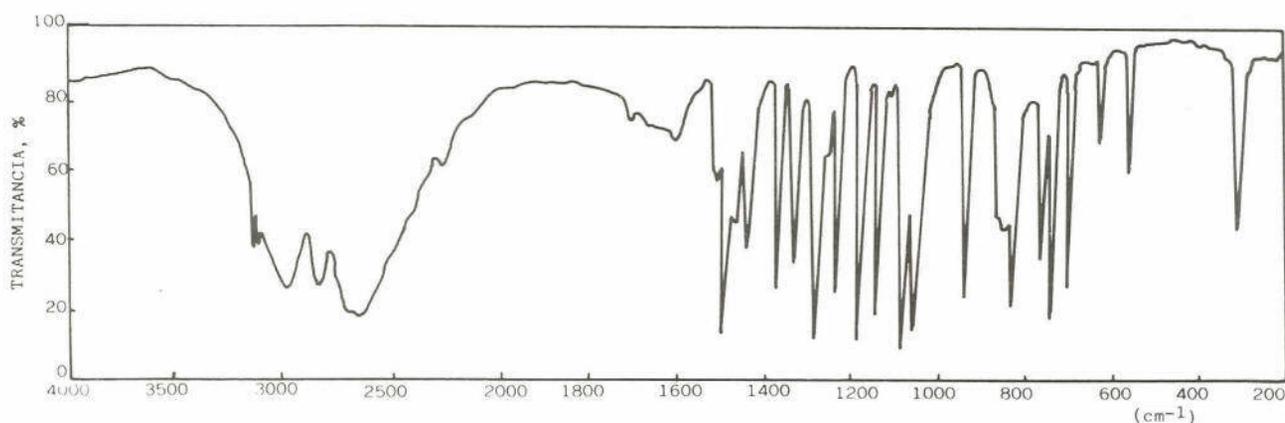


Fig. 3.— Espectro i.r. del imidazol 2—carboxialdehído.

3.1. Vibraciones del anillo

Las vibraciones normales del anillo base de imidazol y de algunos de sus derivados han sido estudiadas anteriormente. Sin embargo, debido a la presencia de los sustituyentes es de esperar ligeras variaciones en los valores de frecuencia asignados a las nueve vibraciones fundamentales del anillo W_1 – W_7 (A') y Γ_1 y Γ_2 (A'').

En el caso del 1—metil 2—mercaptoimidazol la vibración más afectada es la que corresponde al modo de respiración del anillo, W_5 , ya que debido a la proximidad de la $\nu(\text{CN})$ es de esperar un acoplamiento entre ambas vibraciones lo que se traduce en un desplazamiento en el

espectro hacia frecuencias más altas, 1247 cm^{-1} en este caso.

En el imidazol 2—carboxialdehído las vibraciones más sensibles corresponden a $W_1;A'$ y $W_7;A'$ que se desplazan ligeramente hacia más baja frecuencia y a la $\Gamma_2;A''$ que se desplaza en sentido contrario.

No obstante, la estructura de las bandas correspondientes a las vibraciones del anillo en los espectros estudiados es apreciablemente la misma. La Figura 4 representa, mediante el diagrama correspondiente, las correlaciones existentes entre las vibraciones fundamentales de distintos derivados del imidazol.

TABLA I

Resumen de frecuencias y asignaciones del 1-metil-2-mercaptoimidazol

Infrarrojo (KBr)		Raman (sólido)		Asignación
I	ν	I	ν	
		m	222.4	$\gamma(\text{CN}); A''$
		m	250.5	$\gamma(\text{SH}); A''$
		m	266.6	$\delta(\text{CS}); A'$
m ^a	414	s	407.5	$\delta(\text{NC}); A'$
s	530	s	529.0	$\delta(\text{SH}); A'$
w	602	m	601.3	$\Gamma_2; A''$
s	678	m	681.0	$\Gamma_1; A''$
m	692	vs	692.7	$\nu(\text{CS}); A'$
vs	745	w	736.8	$\gamma_2(\text{CH}); A''$
sb	771	wb	772.5	$\gamma_1(\text{CH}); A''$
w	845	w	849.7	$\omega_7; A'$
w	917	vs	914.9	$\omega_6; A'$
m	1017	m	1015.4	$r_s(\text{CH}_3); A'$
s	1095	m	1092.6	$r_{as}(\text{CH}_3); A''$
s	1153	w	1149.2	$\delta_2(\text{CH}); A'$
s	1247	s	1250.6	$\nu(\text{NC})$ y $\omega_5; A'$
vs	1276	s	1277.7	$\delta_1(\text{CH}); A'$
s	1336	s	1338.4	$\omega_4; A'$
sh	1378	vw	1377.7	$2\nu(\text{CS}); A'$
s	1400	m	1406.7	$\omega_3; A'$
sh	1445	sh	1449.1	$\delta_s(\text{CH}_3); A'$
sb	1462	vs	1464.1	$\omega_2; A'$
sb	1462	vs	1464.1	$\delta_{s'}(\text{CH}_3); A'$
sb	1462	vs	1464.1	$\delta_{as}(\text{CH}_3); A''$
sh	1560			$\delta_2(\text{CH}) + \delta(\text{NC}); A'$

TABLA I (Continuación)

Infrarrojo (KBr)		Raman (Sólido)		Asignación
I	ν	I	ν	
vs	1570	s	1571.9	$W_1; A'$
w	2059			$\delta_2(CH) + W_6; A'$
w	2252			$W_5 + r_s(CH_3); A'$
w	2341			$W_4 + r_s(CH_3); A'$
w	2416			$\delta_s(CH_3) + r_s(CH_3); A'$
w	2472			$2x\nu(NC); A'$
w	2549	m	2554.1	$\nu(SH)_{asoc.}; A'$
m	2659			$2xW_4; A'$
m	2071			$W_3 + \delta_1(CH); A'$
m	2792			$2xW_3; A'$
m	2812			$W_1 + W_5; A'$
m	2896	vw	2898.1	$W_1 + W_4; A'$
s	2936	m	2945.0	$\nu_s(CH_3); A'$
sb	3008	wb	3012.1	$\nu_{s'}(CH_3); A'$
sb	3008	wb	3012.1	$\nu_{as}(CH_3); A''$
s	3108			$2xW_1; A'$
s	3126	m	3128.0	$\nu_2(CH); A'$
s	3154	m	3160.7	$\nu_1(CH); A'$

^a Abreviaturas: s, fuerte; m, medio; w, débil; v, muy; b, ancha; sh, hombro.

3.2. Vibraciones del grupo -CH

Las vibraciones de tensión ν_1 y ν_2 de los dos CH imidazólicos en posiciones 4 y 5 del anillo, se han asignado en ambos compuestos a valores muy próximos a los correspondientes en otros derivados. Así, para el mercapto derivado se miden a 3154 cm^{-1} y 3126 cm^{-1} , apareciendo en el Raman como bandas de intensidad media a 3160.7 cm^{-1} y 3128.0 cm^{-1} respectivamente. En el aldehído dichas vibraciones se registran a 3150 cm^{-1} y 3125 cm^{-1} en el espectro del

sólido y a 3143.0 cm^{-1} y 3115.3 cm^{-1} respectivamente en el espectro en disolución de DMSO.

La situación no es diferente para las otras vibraciones del grupo -CH. La estructura y el rango en que aparecen las bandas correspondientes a las vibraciones de deformación en el plano y fuera del plano están en concordancia con los valores suministrados para otros derivados. Todas las bandas aparecen muy intensas en los correspondientes espectros i.r y los valores de frecuencia pueden observarse en las Tablas I y II, justificándose en la Fig. 4 y Tabla III las correlaciones existentes.

TABLA II

Resumen de las frecuencias y asignaciones en el espectro infrarrojo del imidazol 2-carboxialdehído

Sólido (KBr)		Disolución (DMSO)		Asignación
I	v	I	v	
s ^a	312			$\delta(\text{C-C}); \text{A}'$
m	564			$\delta(\text{OCH}); \text{A}'$
m	630	m	628.1	$\Gamma_2; \text{A}''$
s	704			$\Gamma_1; \text{A}''$
vs	742	s	740.8	$\Upsilon_2(\text{CH}); \text{A}''$
s	767	m	768.1	$\Upsilon(\text{OCH}); \text{A}''$
s	829			$\Upsilon_1(\text{CH}); \text{A}''$
m	855	m	853.8	$\omega_7; \text{A}'$
m	869	m	868.2	$\Upsilon(\text{NH}); \text{A}''$
s	940			$\omega_6; \text{A}'$
vs	1058			$\delta_2(\text{CH}); \text{A}'$
vs	1086			$\delta_1(\text{CH}); \text{A}'$
w	1115			$2x\text{r}(\text{OCH}); \text{A}'$
s	1146			$\omega_5; \text{A}'$
vs	1182			$\delta(\text{NH}); \text{A}'$
s	1237	s	1235.8	$\nu(\text{C-C}); \text{A}'$
sh	1264			$\Gamma_{1+r}(\text{OCH}); \text{A}''$
vs	1287			$\nu(\text{C-O}); \text{A}'$
s	1337			$\omega_4; \text{A}'$
s	1374			$\delta(\text{OCH}); \text{A}'$
m	1444			$\omega_3; \text{A}'$
m	1473			$2x\Upsilon_2(\text{CH}); \text{A}'$
vs	1495	s	1495.1	$\omega_2; \text{A}'$
w	1513			$\omega_1; \text{A}'$
m	1525			$2x\Upsilon(\text{OCH}); \text{A}'$
m	1613			$\omega_7+\Upsilon_1(\text{CH}); \text{A}''$

TABLA II (Continuación)

sólido (KBr)		Disolución (DMSO)		Asignación
I	ν	I	ν	
w	1712	vs	1686.6	$\nu(\text{C=O}); A'$
w	2115			$2x\delta_2(\text{CH}); A'$
w	2153			$2x\delta_1(\text{CH}); A'$
w	2283			$2xW_5; A'$
w	2316			$W_5+\delta(\text{NH}); A'$
sb	2689			$2x\delta(\text{OCH})$ y $\nu(\text{CH}); A'$
sh	2709			$W_4+\delta(\text{OCH}); A'$
m	2799			$W_3+\delta(\text{OCH}); A'$
s	2848	w	2852.1	$\nu(\text{NH})_{\text{asoc.}}; A'$
s	2992			$\nu(\text{CH})$ y $2x\delta(\text{OCH}); A'$
m	3022			$2xW_1; A'$
m	3125	m	3115.3	$\nu_2(\text{CH}); A'$
m	3151	m	3143	$\nu_1(\text{CH}); A'$

^a Abreviaturas: como en Tabla I

3.3. Vibraciones de los sustituyentes

a) 1-metil-2-mercaptoimidazol

Vibraciones del grupo metilo

Para las asignaciones del grupo metilo unido al anillo imidazólico se han tenido en cuenta las realizadas por Perchard y Novak (4) para compuestos similares y que nosotros también hemos estudiado para el 1-metilimidazol.

Las vibraciones de tensión del grupo metilo se han identificado en el sistema de bandas intensas que

aparecen en el espectro i.r. en el rango de 3000 cm^{-1} . Así, un máximo en una banda ancha intensa, no resuelta completamente, medido a 3008 cm^{-1} se ha asignado conjuntamente a $\nu'_s(\text{CH}_3); A'$ y $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3); A''$ mientras que la correspondiente a $\nu_s(\text{CH}_3); A'$ se ha asignado a 2936 cm^{-1} . En el espectro Raman, Fig. 2, este sistema de bandas aparece como una envolvente ancha y débil, lo que hace difícil su determinación. Los valores asignados se encuentran en la Tabla II.

Los modos de deformación se han asignado junto con W_2 del anillo a una banda intensa y ancha en el espectro i.r. del sólido proponiéndose como valores de frecuencia 1462 cm^{-1} para $\delta'_s(\text{CH}_3)$ y $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ y 1445 cm^{-1} para la $\delta_s(\text{CH}_3)$.

TABLA III

Resumen de las frecuencias y asignaciones del 1-metil-2-mercaptoimidazol (1-M-2-MI), 2-mercaptoimidazole (6) (2-MI) y 1-metilimidazol (4) (1-MI)

1-M-2-MI	2-MI	1-MI	Asignación
222			$\gamma(\text{NC}); \text{A}''$
250	275		$\gamma(\text{SH}); \text{A}''$
267	347		$\delta(\text{CS}); \text{A}'$
408		353.9	$\delta(\text{NC}); \text{A}'$
529	518		$\delta(\text{SH}); \text{A}'$
601	603	618.4	$\Gamma; \text{A}''$
681	675	667.3	$\Gamma_2; \text{A}''$
693	687		$\Gamma_1; \text{A}''$
		718.2	$\gamma(\text{CS}); \text{A}'$
737	737	770.7	$\gamma_3(\text{CH}); \text{A}''$
772	780	801.2	$\gamma_2(\text{CH}); \text{A}''$
850	873	855.8	$\gamma_1(\text{CH}); \text{A}''$
915	912	898.7	$\omega_7; \text{A}'$
	953		$\omega_6; \text{A}'$
1015		1028.9	$\gamma(\text{NH}); \text{A}''$
	1073	1076.6	$r_s(\text{CH}_3); \text{A}'$
1093		1061.7	$\delta_3(\text{CH}); \text{A}'$
	1137		$r_{as}(\text{CH}_3); \text{A}''$
1149		1116.5	$\delta(\text{NH}); \text{A}'$
1251		1230.8	$\delta_2(\text{CH}); \text{A}'$
1251	1124	1230.8	$\nu(\text{NC}); \text{A}'$
1278	1227	1274.6	$\omega_5; \text{A}'$
1338	1267	1320.4	$\delta_1(\text{CH}); \text{A}'$
1407	1422	1362.0	$\omega_4; \text{A}'$
1449		1419.0	$\omega_3; \text{A}'$
1464	1478	1507.1	$\delta_s(\text{CH}_3); \text{A}'$
1464		1459.3	$\omega_2; \text{A}'$
1464		1459.3	$\delta_{as}(\text{CH}_3); \text{A}''$
1572	1586	1511.3	$\delta_{s'}(\text{CH}_3); \text{A}'$
2549	2533		$\omega_1; \text{A}'$
	2862		$\nu(\text{SH}); \text{A}'$
2945		2856.7	$\nu(\text{NH}); \text{A}'$
3012		2959.8	$\nu_s(\text{CH}_3); \text{A}'$
3012		3004.2	$\nu_{as}(\text{CH}_3); \text{A}''$
		3117.2	$\nu_{s'}(\text{CH}_3); \text{A}'$
3128	3124	3124.1	$\nu_3(\text{CH}); \text{A}'$
3161	3145	3154.3	$\nu_2(\text{CH}); \text{A}'$
			$\nu_1(\text{CH}); \text{A}'$

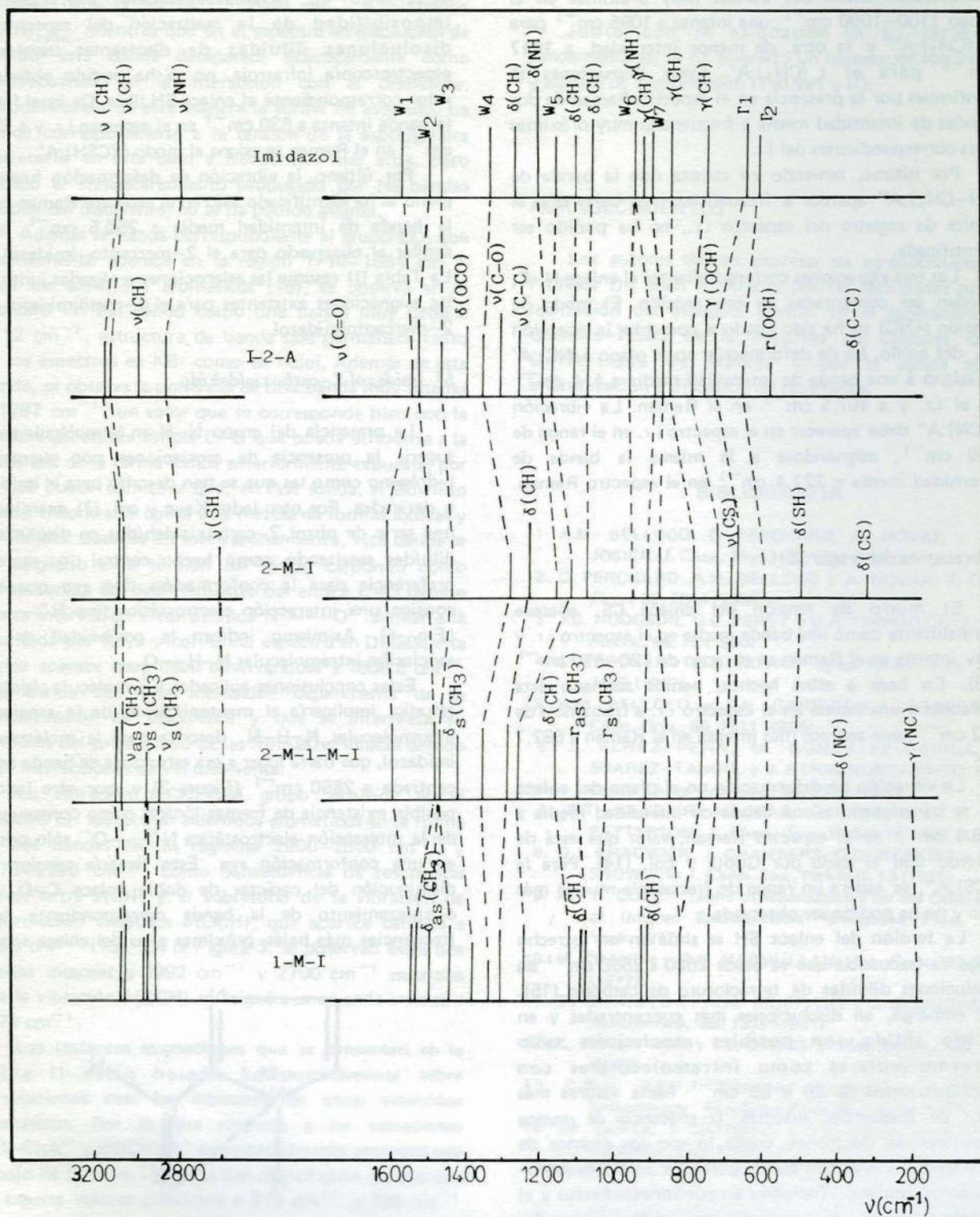


Fig. 4.— Diagrama de correlación para las asignaciones existentes para el imidazol (3), Imidazol 2-carboxialdehído (este trabajo) (I-2-A), 2-mercaptoimidazol (6) (2-M-I), 1-metil-2-mercaptoimidazol (este trabajo) (1-M-2-M-I) y 1-metilimidazol (4) (1-M-I).

Los modos "rocking" del grupo metilo se identificaron como dos bandas muy próximas en el rango 1100–1000 cm^{-1} , una intensa a 1095 cm^{-1} para $r_{as}(\text{CH}_3);A''$ y la otra, de menor intensidad, a 1017 cm^{-1} para el $r_s(\text{CH}_3);A'$. Estas asignaciones se confirman por la presencia en el espectro Raman de dos bandas de intensidad media a frecuencias muy próximas a las correspondientes del i.r.

Por último, teniendo en cuenta que la banda de $t(\text{N}-\text{CH}_3);A''$ aparece a frecuencias más bajas que el límite de registro del espectro i.r., no ha podido ser identificada.

Las tres vibraciones correspondientes al enlace N–C, pueden ser comentadas en esta sección. El modo de tensión $\nu(\text{NC})$ ya ha sido citado al comentar la vibración W_5 del anillo. La de deformación en el plano $\delta(\text{NC});A'$ se asignó a una banda de intensidad media a 414 cm^{-1} en el i.r. y a 407.5 cm^{-1} en el Raman. La vibración $\gamma(\text{CN});A''$ debe aparecer en el espectro i.r. en el rango de 200 cm^{-1} , asignándose a la misma la banda de intensidad media a 222.4 cm^{-1} en el espectro Raman.

Vibraciones del grupo CSH

El modo de tensión del enlace CS, aparece normalmente como una banda media en el espectro i.r. y muy intensa en el Raman en el rango de 720–570 cm^{-1} (13). En base a estos hechos, hemos asignado esta vibración a una banda en el espectro i.r. a frecuencia de 692 cm^{-1} , que aparece más intensa en el Raman a 692.7 cm^{-1} .

La vibración de deformación en el plano del enlace CS se ha asignado a una banda de intensidad media a 266.6 cm^{-1} en el espectro Raman, valor que está de acuerdo con el dado por Gupta y col. (14). Para la $\gamma(\text{CS});A''$ se espera un rango de frecuencia mucho más bajo y no ha podido ser observada.

La tensión del enlace SH se sitúa en un estrecho rango de frecuencia que va desde 2600 a 2550 cm^{-1} en disoluciones diluidas de tetracloruro de carbono (15). Sin embargo, en disoluciones más concentradas y en estado sólido son posibles asociaciones tanto intermoleculares como intramoleculares con desplazamientos de 20 a 80 cm^{-1} hacia valores más bajos de frecuencia. Además, la presencia de grupos donadores de electrones, como lo son los átomos de nitrógeno imidazólicos, puede dar lugar a asociaciones inter- o intramoleculares. Teniendo en cuenta este hecho y el estado sólido del compuesto, hemos asignado, tentativamente, la banda débil que aparece en el espectro i.r., y más intensa en el Raman, a 2549 cm^{-1} a la

tensión del enlace SH asociado, un valor semejante al observado en tioamino-derivados (15). Dada la imposibilidad de la realización del espectro en disoluciones diluidas de disolventes usuales en espectroscopía infrarroja, no se ha podido obtener el valor correspondiente al enlace SH libre. De igual forma, la banda intensa a 530 cm^{-1} en el espectro i.r. y a 529.0 cm^{-1} en el Raman se asigna al modo $\delta(\text{CSH});A'$.

Por último, la vibración de deformación fuera del plano se ha identificado sólo en el espectro Raman como la banda de intensidad media a 250.5 cm^{-1} , valor similar al observado para el 2-mercaptoimidazol (6). La Tabla III resume las asignaciones realizadas junto con las asignaciones existentes para el 1-metilimidazol y el 2-mercaptoimidazol.

b) Imidazol 2-carboxialdehído

La presencia del grupo N–H en la molécula puede sugerir la presencia de asociaciones por puente de hidrógeno como las que se han descrito para el imidazol y derivados. Por otro lado, Kaye y col. (7) examinaron una serie de pirrol 2-carboxialdehídos en disoluciones diluidas resaltando como hecho central una marcada preferencia para la conformación tipo *syn* que lleva consigo una interacción electrostática tipo $\text{N}^+ \cdots \text{O}^-$ (Fig. 5). Asimismo indican la posibilidad de una asociación intramolecular N–H—O.

Estas conclusiones aplicadas a la molécula objeto de estudio, implicaría el mantenimiento de la asociación intermolecular N–H—N_c descrita para la molécula de imidazol, que daría lugar a esa estructura de banda ancha centrada a 2850 cm^{-1} (Figura 3) y, por otro lado, la posible existencia de formas iónicas como consecuencia de la interacción electrostática $\text{N}^+ \cdots \text{O}^-$ sólo posible en una conformación *syn*. Esto llevaría consigo una disminución del carácter de doble enlace C=O y el desplazamiento de la banda correspondiente hacia frecuencias más bajas, próximas a las del enlace simple.

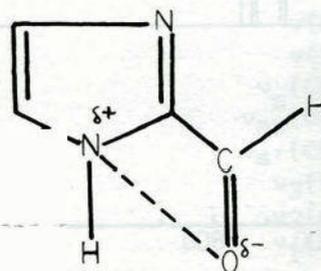


Fig. 5.— Interacción electrostática $\text{N}^+ \cdots \text{O}^-$ para el imidazol 2-carboxialdehído en la conformación *N,O-syn*.

En el espectro i.r. del sólido (Fig. 3), se ha asignado la banda intensa centrada a 2848 cm^{-1} a la tensión $\nu(\text{NH})_{\text{asoc.}}$ mientras que en el espectro en disolución de DMSO esta banda desaparece prácticamente como consecuencia de la interacción con el disolvente, predominando de esta manera la forma no asociada. La banda correspondiente a la tensión de la especie libre aparecería en este caso a frecuencias más altas, pero debido al enmascaramiento producido por las bandas propias del disolvente, no se ha podido asignar.

Además la banda correspondiente al grupo CO, que normalmente aparece en la región $1710\text{--}1684\text{ cm}^{-1}$ para los aldehídos aromáticos (15), se observa en el espectro i.r. del sólido como una banda muy débil a 1712 cm^{-1} , estructura de banda que permanece tanto en los espectros en KBr como en nujol. Además de esta banda, se observa la presencia de otra banda muy intensa a 1287 cm^{-1} , un valor que se corresponde bien con la tensión del enlace simple C—O que pueda atribuirse a la presencia de la forma iónica anteriormente expuesta, por lo que puede admitirse que, en fase sólida, el aldehído puede encontrarse como una mezcla de formas iónicas y no iónicas. Basados en este razonamiento, esta banda se ha asignado a la tensión del grupo carbonilo como consecuencia del debilitamiento del enlace C=O debido a una interacción electrostática $\text{N}^+ \text{---} \text{O}^-$ similar a la apuntada por Kaye y col. En el espectro en DMSO, esta banda aparece muy débil observándose a 1686.6 cm^{-1} una banda con una intensidad dependiente de la concentración de disolvente y que se interpreta en términos del predominio de las formas no iónicas debido a las interacciones con el disolvente.

La vibración $\nu(\text{CH})$ del grupo aldehído en el espectro i.r. aparece en aldehídos aromáticos en la forma de dos bandas en las regiones $2900\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ y $2775\text{--}2695\text{ cm}^{-1}$, como consecuencia de resonancia Fermi entre $\nu(\text{CH})$ y el sobretono de la vibración de deformación simétrica $\delta(\text{OCH})$, que aparece cercana a 1390 cm^{-1} (15). En la Figura 3, se observan estas dos bandas intensas a 2992 cm^{-1} y 2700 cm^{-1} mientras que la vibración $\delta(\text{OCH})$ se asignó a una banda intensa a 1374 cm^{-1} .

Las restantes asignaciones que se presentan en la Tabla II están basadas fundamentalmente sobre correlaciones con los espectros de otros aldehídos aromáticos. Por lo que respecta a las vibraciones $\gamma(\text{C—C});\text{A}''$ y $\tau(\text{OCH});\text{A}''$ que normalmente aparecen por debajo de 300 cm^{-1} , no se han identificado aunque son de esperar valores próximos a 210 cm^{-1} y 135 cm^{-1} respectivamente, en correlación con los encontrados para dichas vibraciones en ácidos carboxílicos (16).

3.4. Sobretonos y bandas de combinación

Junto con la asignación de las vibraciones fundamentales, se ha asignado un número de sobretonos y bandas de combinación (Tablas I y II).

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento al Profesor Dr. Juan F. Arenas por las facilidades para la realización del espectro Raman en el laboratorio de Química—Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga y por la ayuda en la interpretación y discusión de resultados.

BIBLIOGRAFIA

1. A.M. BELLOCO, C. PERCHARD, A. NOVAK y M.L. JOSIEN: *J. Chim. Phys.*, **62**, 1334 (1965).
2. C. PERCHARD, A.M. BELLOCO y A. NOVAK: *J. Chim. Phys.*, **62**, 1344 (1965).
3. J.B. HODGSON, G.C. PEREY y D.A. THORNTON: *J. Mol. Struct.*, **66**, 75 (1980).
4. C. PERCHARD y A. NOVAK: *Spectrochim. Acta*, **23A**, 1953 (1967).
5. A.M. BELLOCO y C.H. GARRIGOU—LAGRANGE: *J. Chim. Phys.*, **66**, 1511 (1969).
6. J. PEREZ—PEÑA, M. GONZALEZ—DAVILA, M. SUAREZ—TANGIL y J. HERNANDEZ—BRITO: *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **54**, 2045 (1989).
7. P.T. KAYE, R. MACRAE, G.D. MEAKINS y C.H. PATTERSON: *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1631 (1980).
8. D.J. CHADWICK, J. CHAMBERS, G.D. MEAKINS y R.L. SNOWDEN: *J. Chem. Soc., Perkin II*, 13 (1975).
9. A.R.H. COLE: "Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers" (Pergamon Press, New York, 1977).
10. M. CRAVEN y R.K. MACMULLAN: *Acta Cryst.*, **33**, 2585 (1977).
11. D. CHRISTEN, J.H. GRIFFITHS y J. SHERIDAN: *Z. Naturforsch.*, **36**, 1378 (1981).
12. K. FAN, Y. XIE y J.E. BOGGS: *J. Mol. Struct.*, **186**, 339 (1986).
13. C.N.R. RAO: "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy" (Academic Press, New York, 1963).
14. S.P. GUPTA, S. SHARMA y R.K. GOEL: *Spectrochim. Acta*, **42A**, 1171 (1986).
15. N.B. COLTHUP, L.N. DALY y S.E. WIBERLEY: "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy" (Academic Press, New York, 1975).
16. J.F. ARENAS y J.I. MARCOS: *Spectrochim. Acta*, **36A**, 1075 (1980).

★ ★ ★