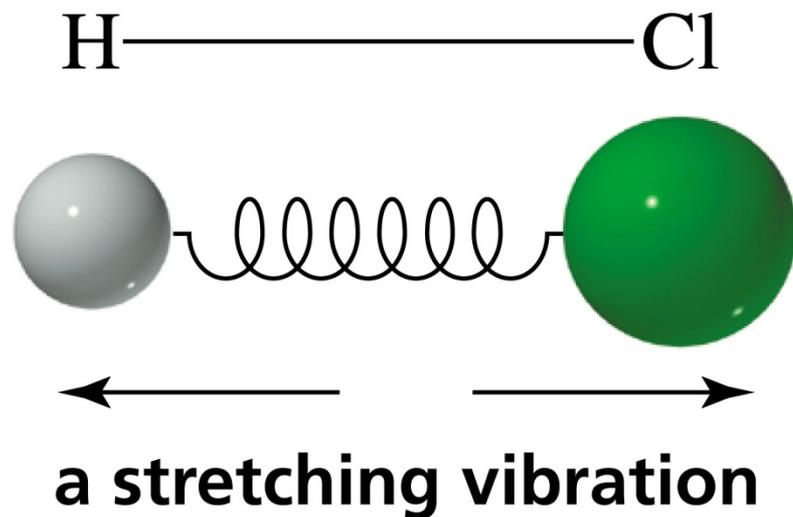


Organic Chemistry

4th Edition

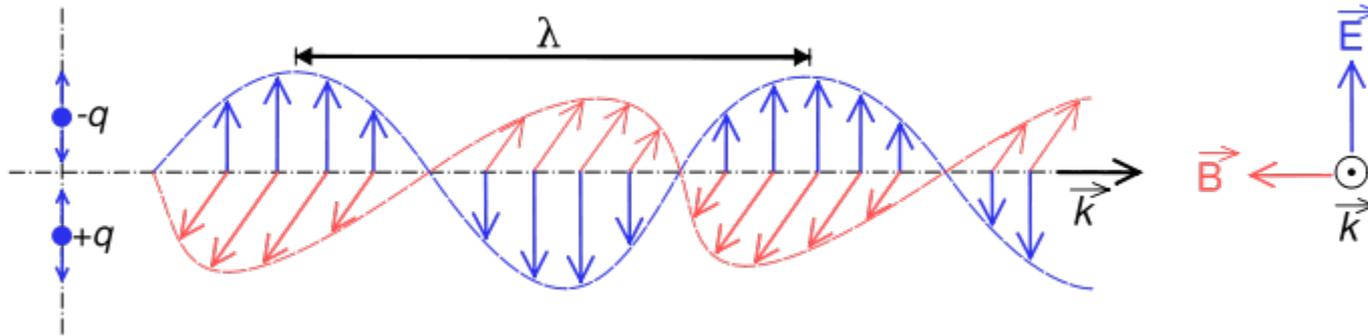
Paula Yurkanis Bruice



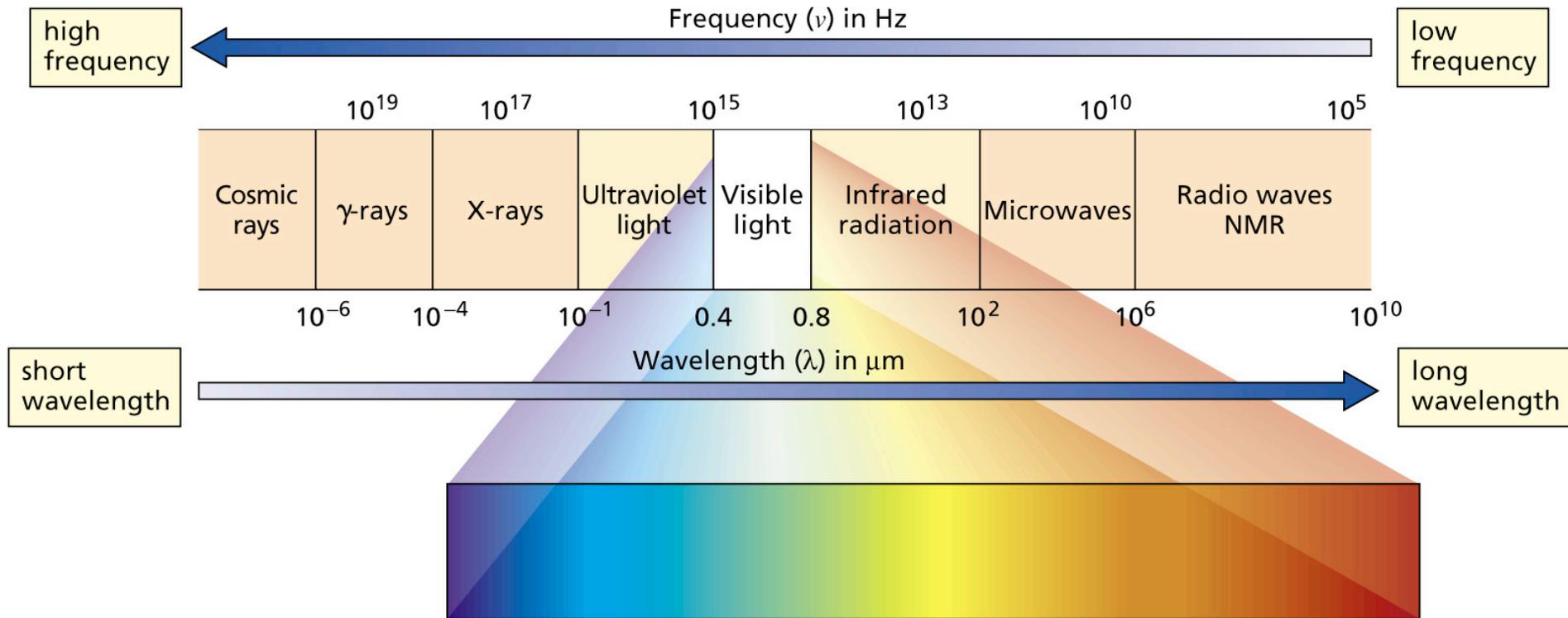
Aula 2

Espectroscopia UV-VIS e Infravermelho

Radiação Eletromagnética



$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$



$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

O Espectro Visível e as Cores

Table 8.4 Dependence of the Color Observed on the Wavelength of Light Absorbed

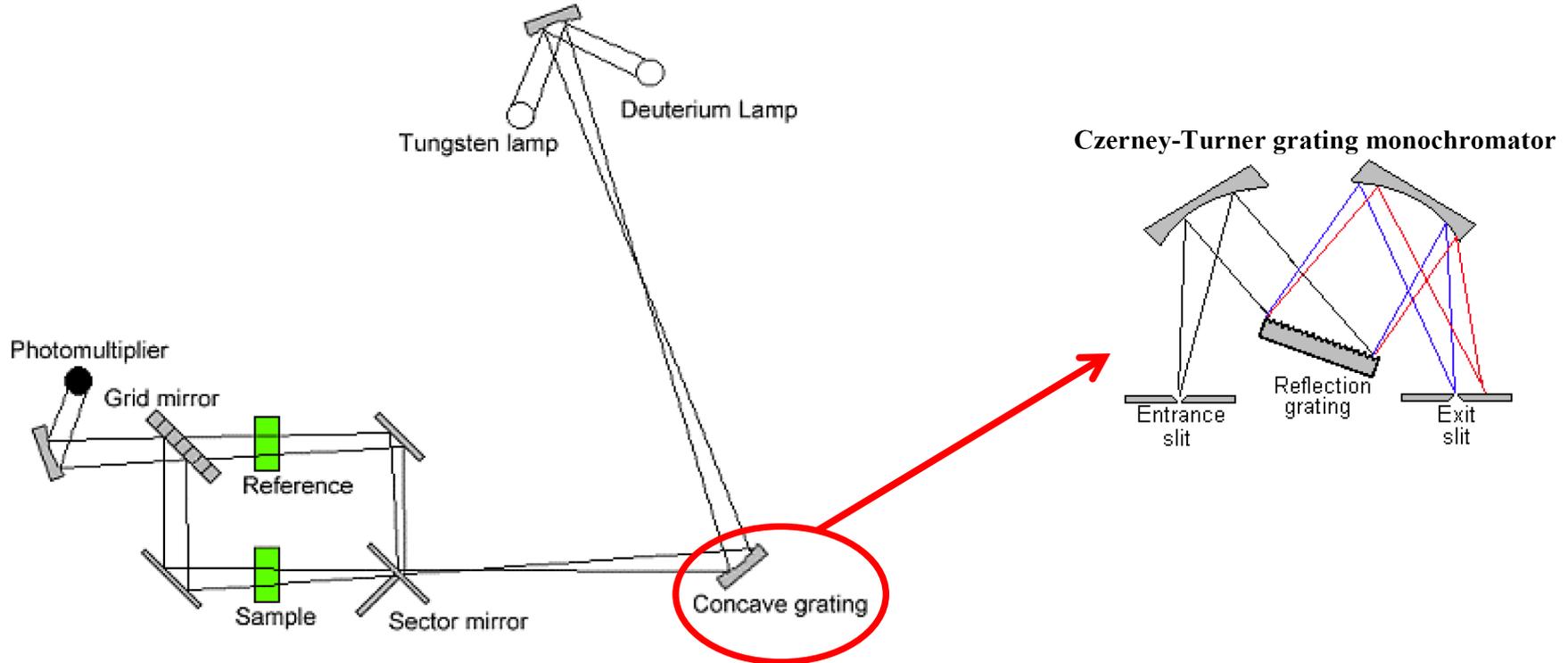
| Wavelengths absorbed (nm) | Observed color |
|----------------------------------|-----------------------|
| 380–460 | yellow |
| 380–500 | orange |
| 440–560 | red |
| 480–610 | purple |
| 540–650 | blue |
| 380–420 and 610–700 | green |

Espectroscopia no UV/Vis

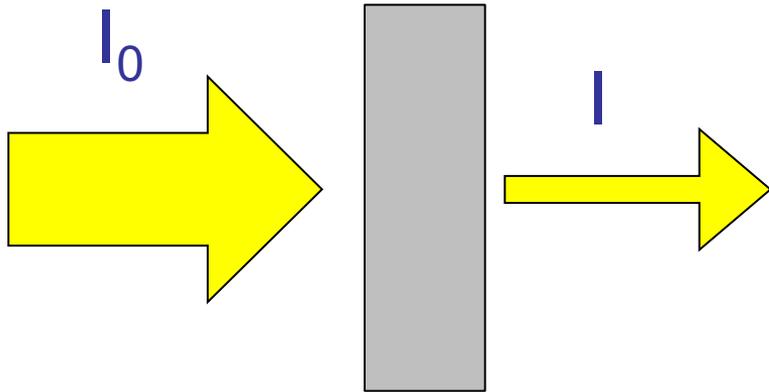
- Espectroscopia é o estudo das interações entre a matéria e a radiação eletromagnética
- Espectroscopia UV/Vis fornece informações sobre compostos com duplas ligações conjugadas

Espectroscopia no UV/Vis

- Espectrofotômetro UV-Vis:



A Lei de Beer–Lambert



Transmitância: $T = \frac{I}{I_0}$

Absorvância: $A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T$

$$A = \varepsilon bC$$

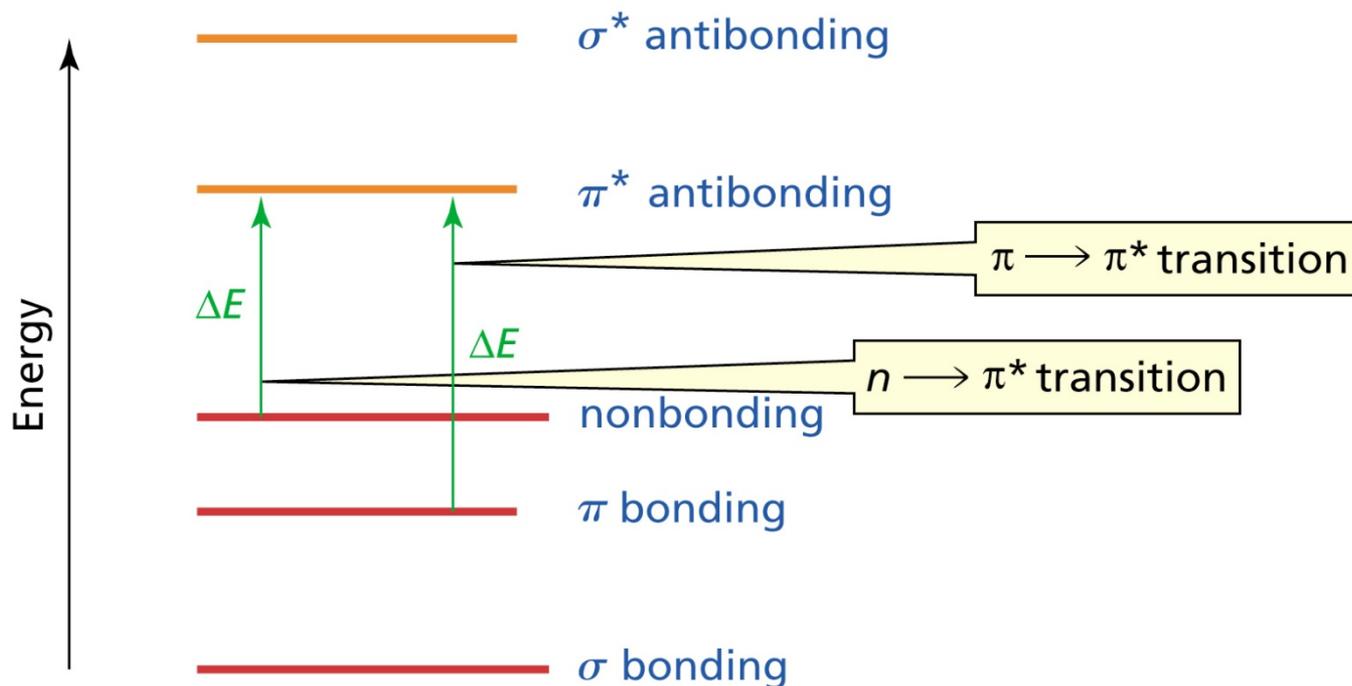
C = concentração da substância na solução (molL^{-1})

b = caminho óptico da cubeta (cm)

ε = absorvidade molar ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

A absorvidade molar de um composto é constante e particular em um determinado comprimento de onda

A luz UV e Vis causam dois tipos de transição eletrônica

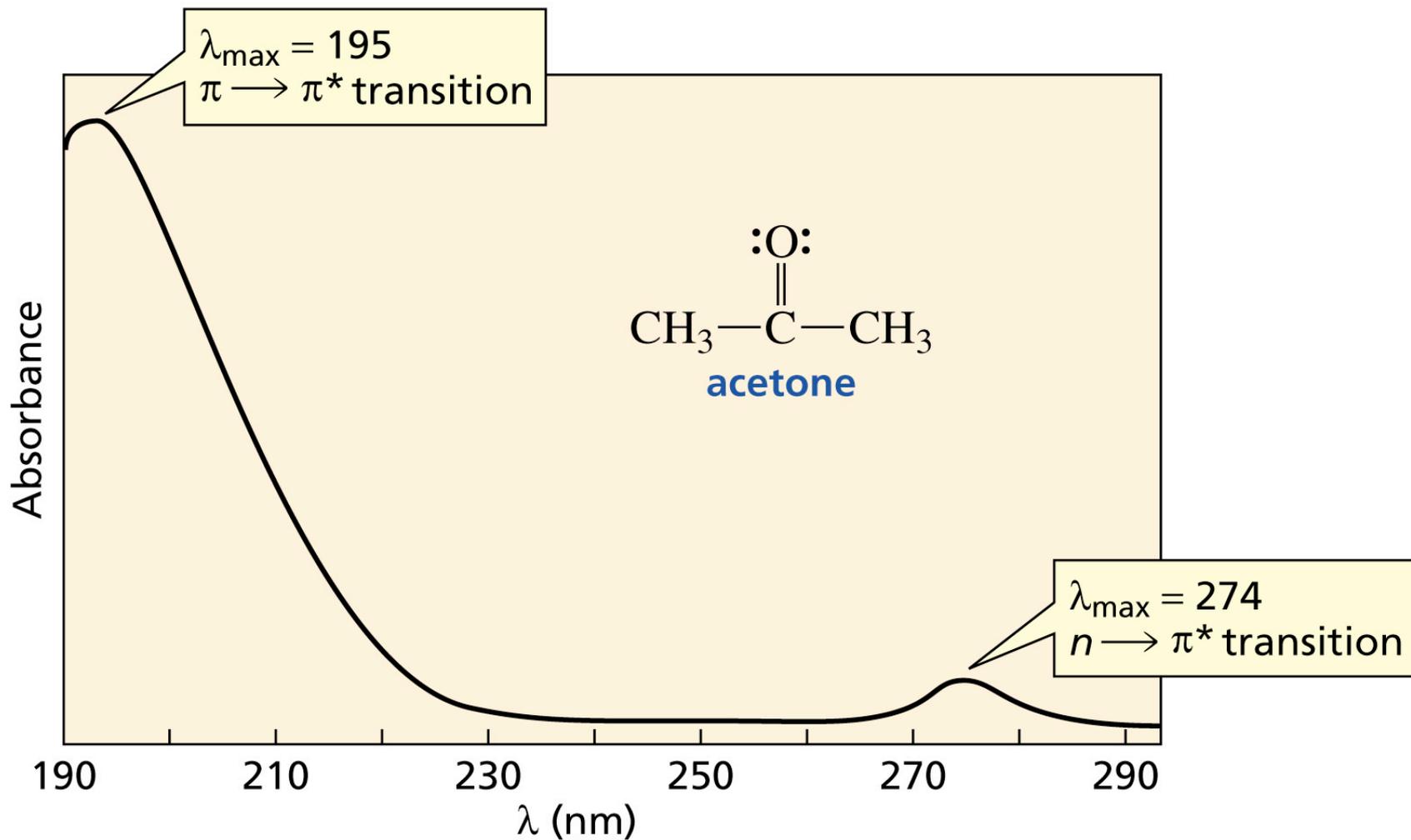


Somente compostos orgânicos com elétrons π têm espectro UV/Vis

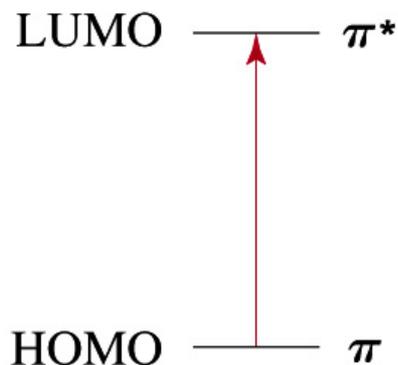
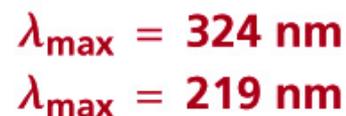
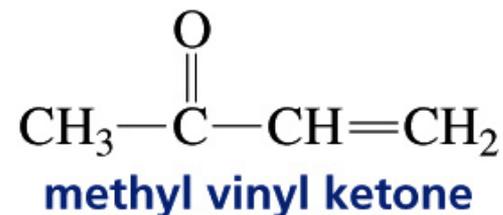
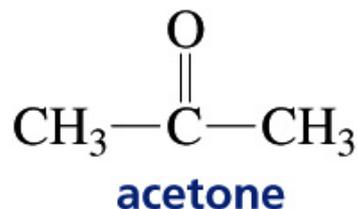
Um espectro Vis é obtido quando a substância é colorida, absorve luz Vis

Um espectro UV é obtido quando o composto é incolor, absorve luz UV

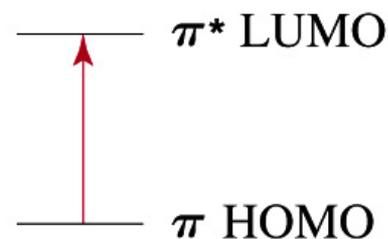
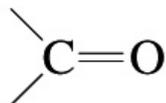
Um cromóforo é a parte da molécula que absorve luz UV ou visível



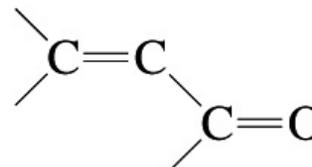
Efeito da Conjugação no λ_{\max}



nonconjugated π electrons



conjugated π electrons



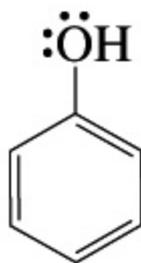
Tanto λ_{\max} quanto ϵ aumentam com o aumento do número de ligações duplas

| Compound | λ_{\max} (nm) | ϵ |
|---|-----------------------|------------|
| $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ | 165 | 15,000 |
|  | 217 | 21,000 |
|  | 256 | 50,000 |
|  | 290 | 85,000 |
|  | 334 | 125,000 |
|  | 364 | 138,000 |

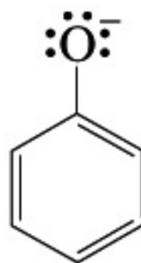
Quanto maior a conjugação e conseqüente dispersão da nuvem eletrônica da molécula, menor a energia entre HOMO e LUMO (maior λ_{\max})



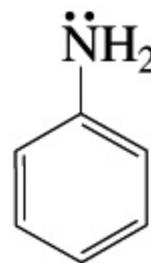
benzene
255 nm



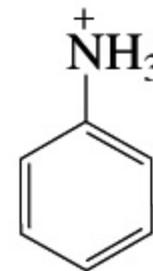
phenol
270 nm



phenolate ion
287 nm



aniline
280 nm



anilinium ion
254 nm

Usos da Espectroscopia UV/Vis

- Medir velocidade de reações
- Determinar o pK_a de um composto
- Estimar a composição de nucleotídeos do DNA

Espectroscopia no Infravermelho

Um espectro IV é obtido passando radiação IV pela amostra

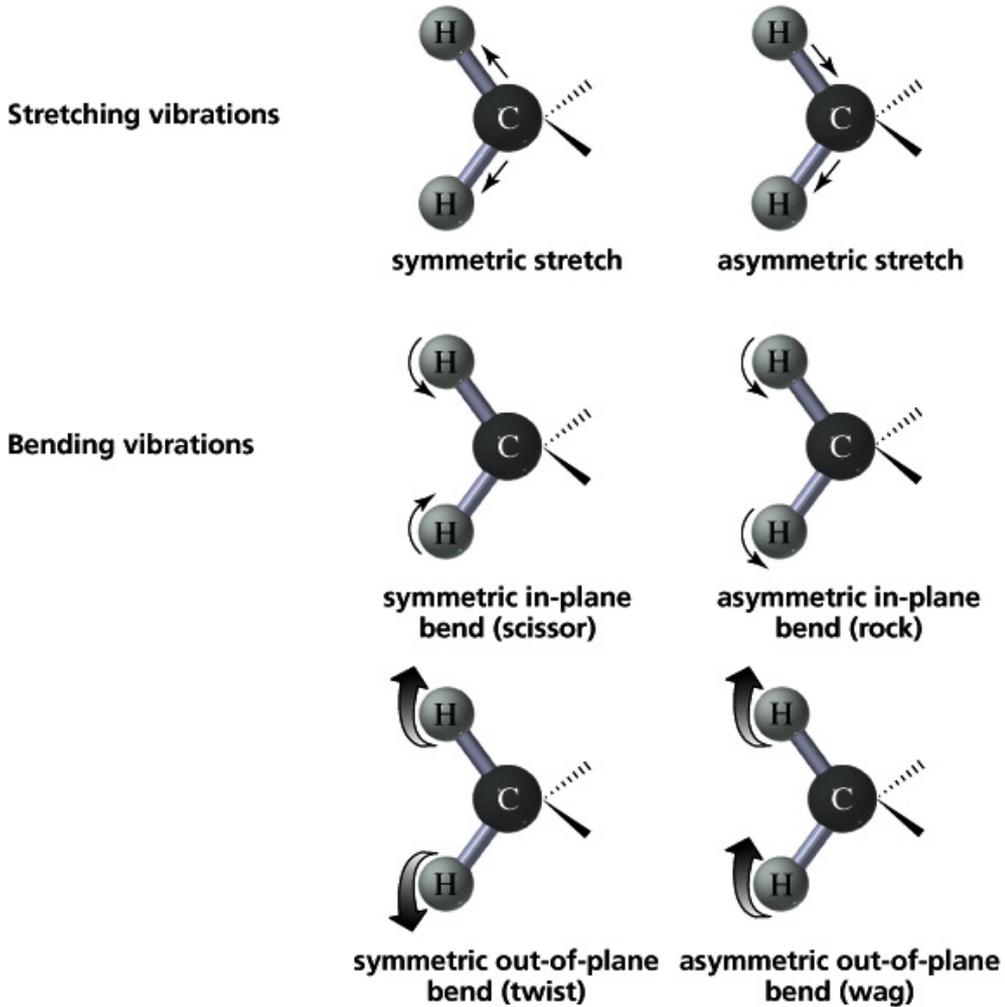
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Número de onda ($\tilde{\nu}$) é uma outra forma de descrever a frequência da radiação eletromagnética

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \nu(\text{Hz}) = c\tilde{\nu} = 29,978 \times 10^9 \tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$$
$$E(\text{J}) = hc\tilde{\nu} = 1,9865 \times 10^{23} \tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$$

Freqüências e números de onda altos e comprimentos de onda curtos são associados a altas energias

As ligações covalentes em moléculas estão em constante vibração

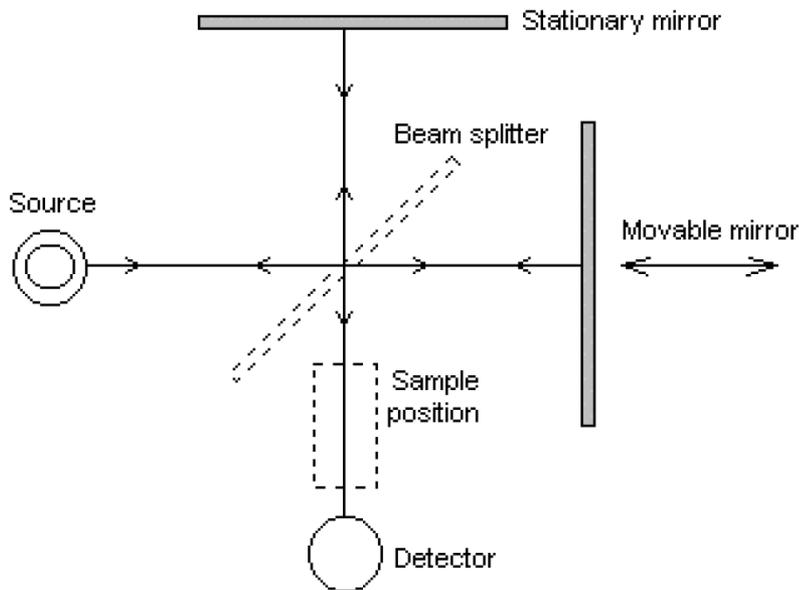


Cada vibração de estiramento e dobramento ocorre em uma frequência característica

Espectroscopia no Infravermelho

Espectrômetro FT-IR

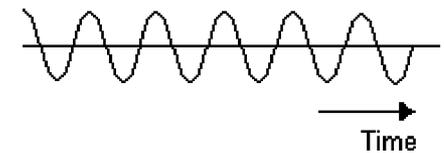
The Michelson interferometer



$$f_m = \frac{v}{1.5 \times 10^{11}} \times f(ir)$$

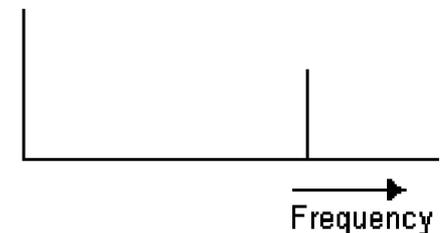
v is the speed of mirror travel in mm/s

Time domain trace

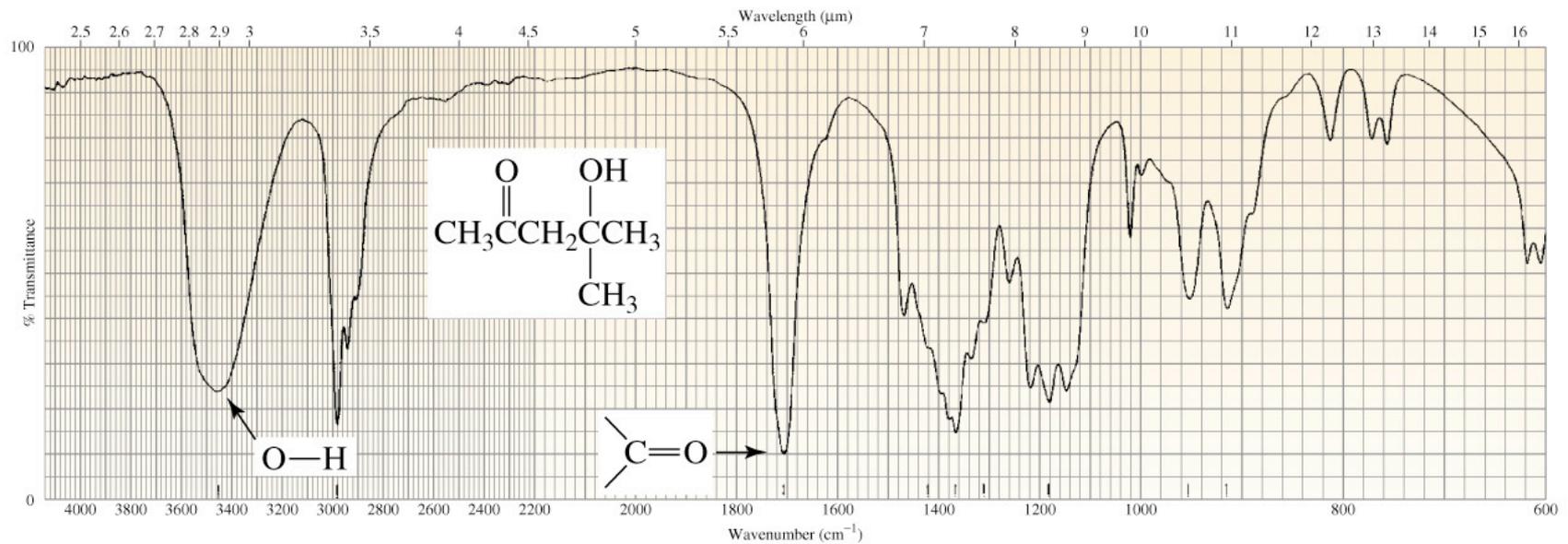


FT

Frequency domain trace

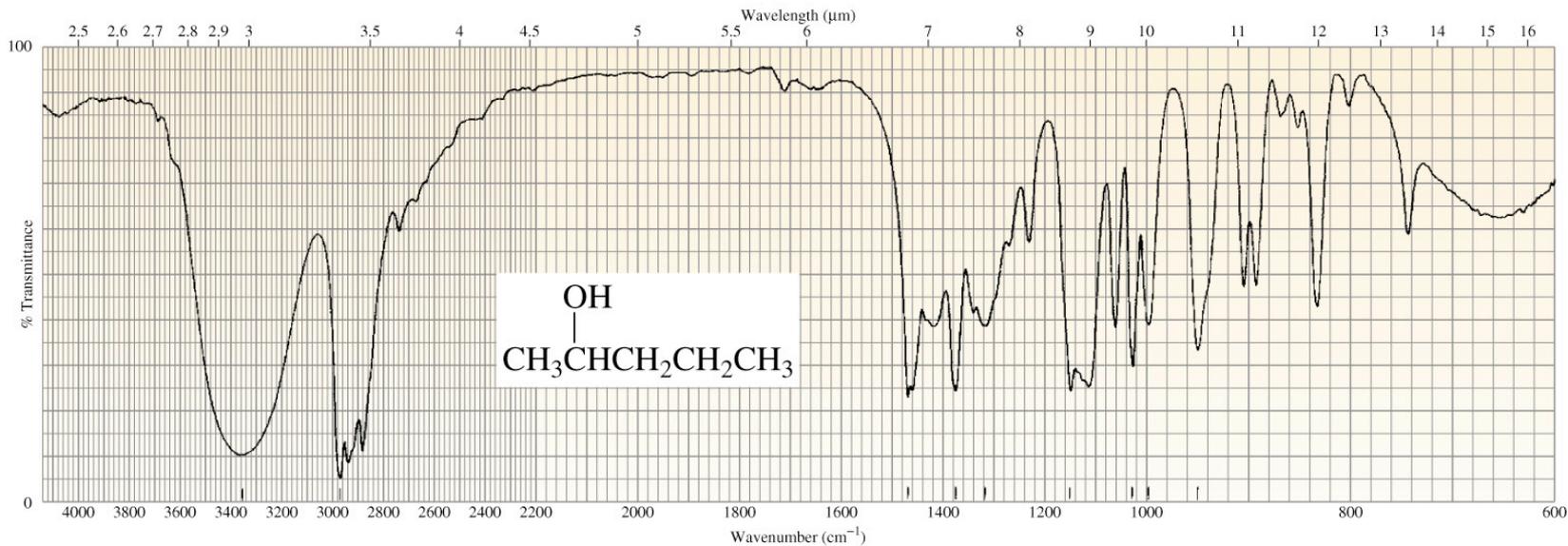


Um Espectro de IV



Os picos são bandas de absorção

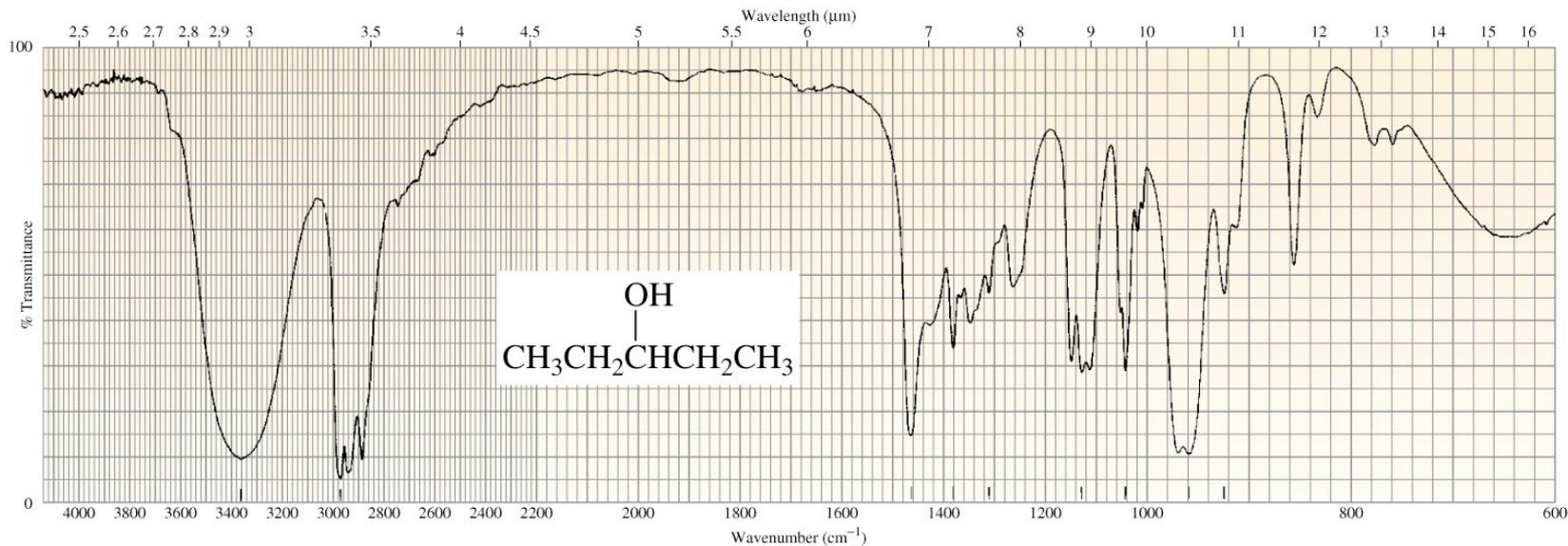
a.



Região de grupo funcional

Região de impressão digital

b.



É necessário mais energia para estirar do que para dobrar uma ligação

Table 13.4 Important IR Stretching Frequencies

| Type of bond | Wavenumber (cm ⁻¹) | Intensity |
|---|--------------------------------|--------------------|
| C≡N | 2260–2220 | medium |
| C≡C | 2260–2100 | medium to weak |
| C=C | 1680–1600 | medium |
| C=N | 1650–1550 | medium |
|  | ~1600 and ~1500–1430 | strong to weak |
| C=O | 1780–1650 | strong |
| C—O | 1250–1050 | strong |
| C—N | 1230–1020 | medium |
| O—H (alcohol) | 3650–3200 | strong, broad |
| O—H (carboxylic acid) | 3300–2500 | strong, very broad |
| N—H | 3500–3300 | medium, broad |
| C—H | 3300–2700 | medium |

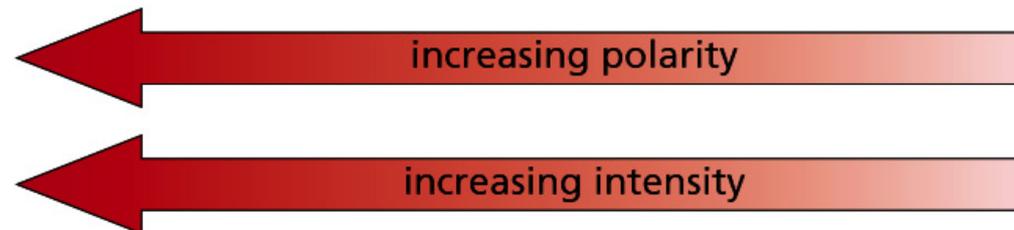
Quanto maior a mudança no momento de dipolo,
Mais intensa a absorção

Quando uma ligação estira, o momento de dipolo
aumenta

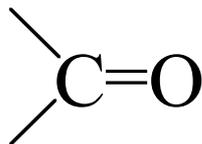
A intensidade da banda de absorção depende do
número de ligações responsáveis pela absorção

relative polarities
relative intensities

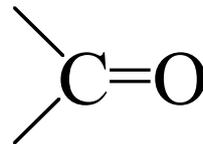
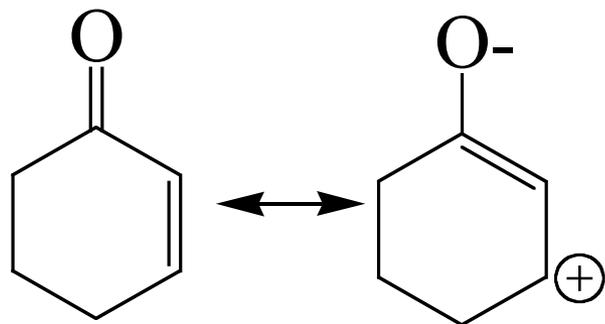
O—H > N—H > C—H



A posição exata da banda de absorção depende da deslocalização dos elétrons, do efeito eletrônico dos substituintes e de ligações de hidrogênio

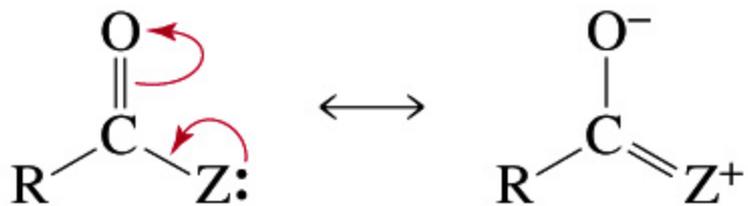


em 1720 cm^{-1}

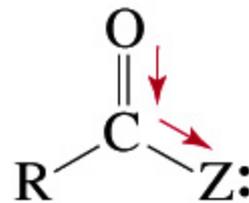


em 1680 cm^{-1}

A presença de um átomo diferente de carbono próximo de uma carbonila causa um deslocamento da banda



resonance electron donation



inductive electron withdrawal

O efeito predominante do nitrogênio de uma amida é doador de elétrons por ressonância

O efeito predominante do oxigênio de um éster é sacador de elétrons por efeito indutivo

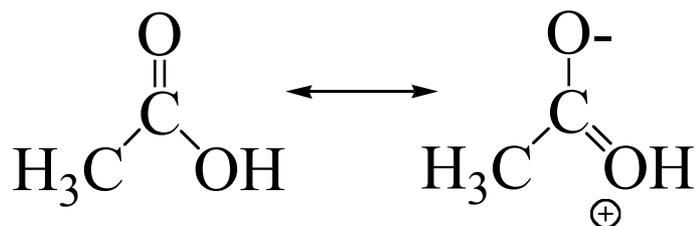
A posição da banda de absorção C–O varia:



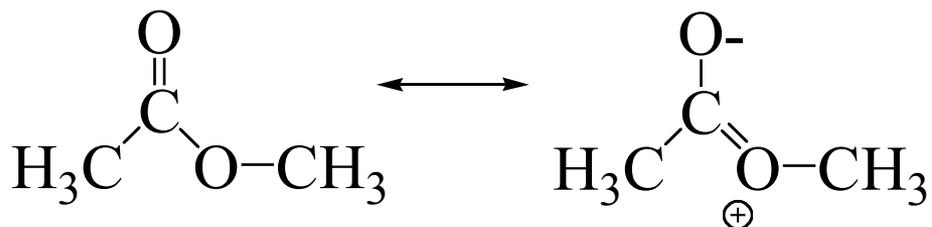
~1050 cm^{-1}



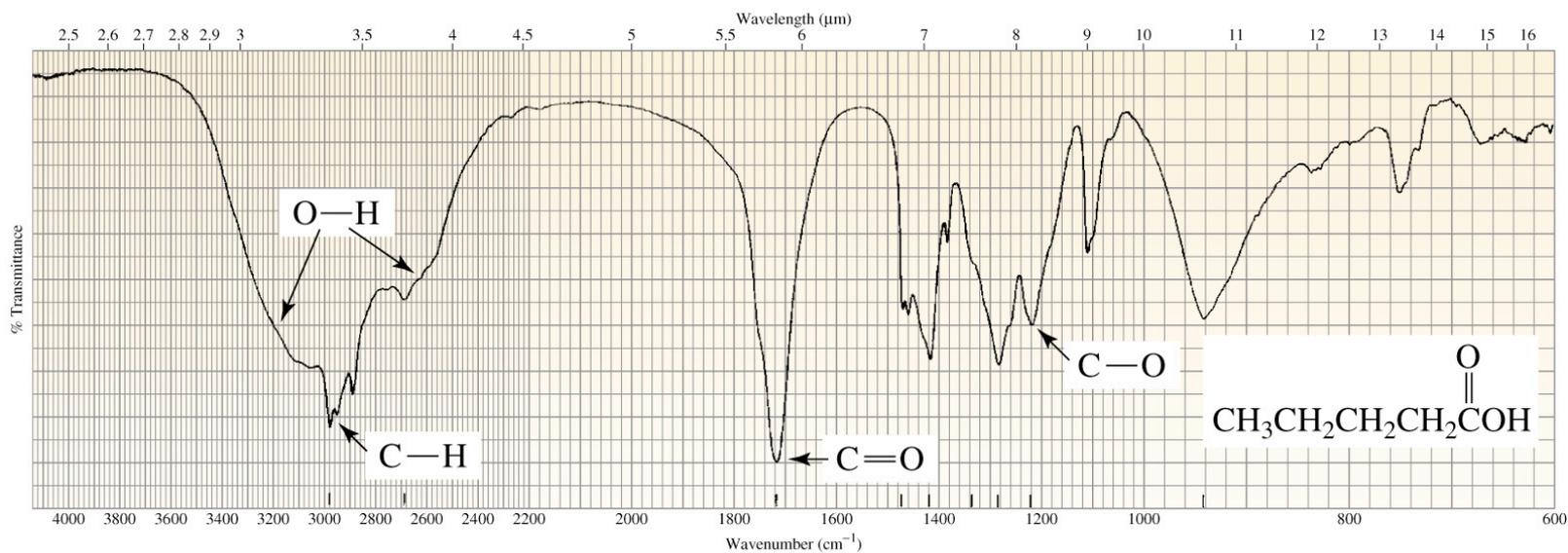
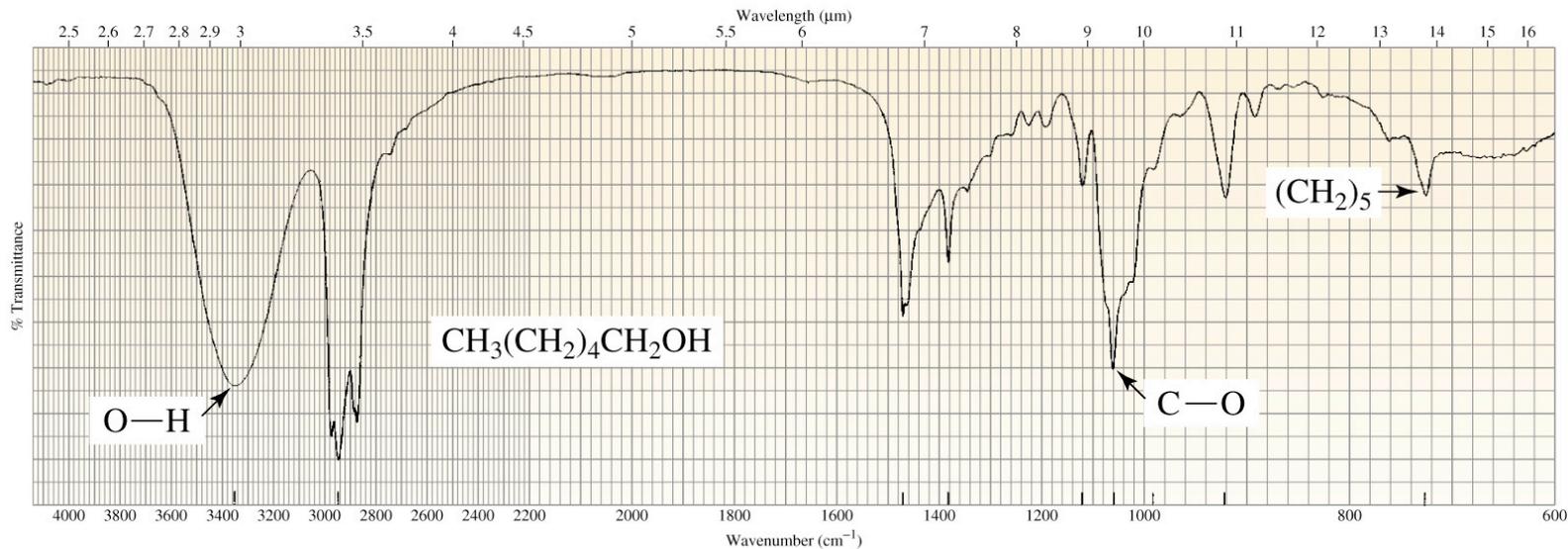
~1050 cm^{-1}



~1250 cm^{-1}

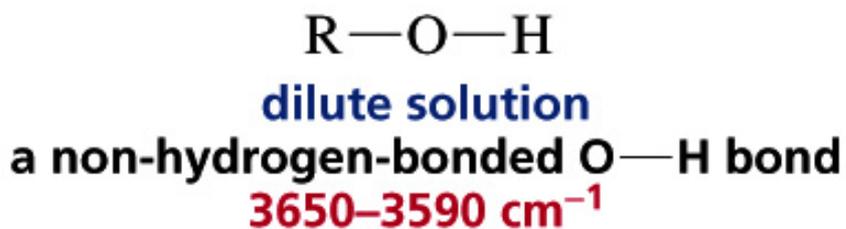
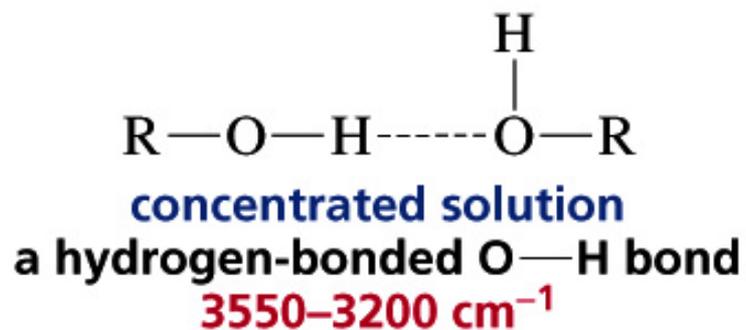


~1250 cm^{-1} and 1050 cm^{-1}



A posição e a largura de uma banda O-H depende da concentração da solução

A energia necessária para estirar uma ligação O-H é menor se há ligação de hidrogênio envolvida

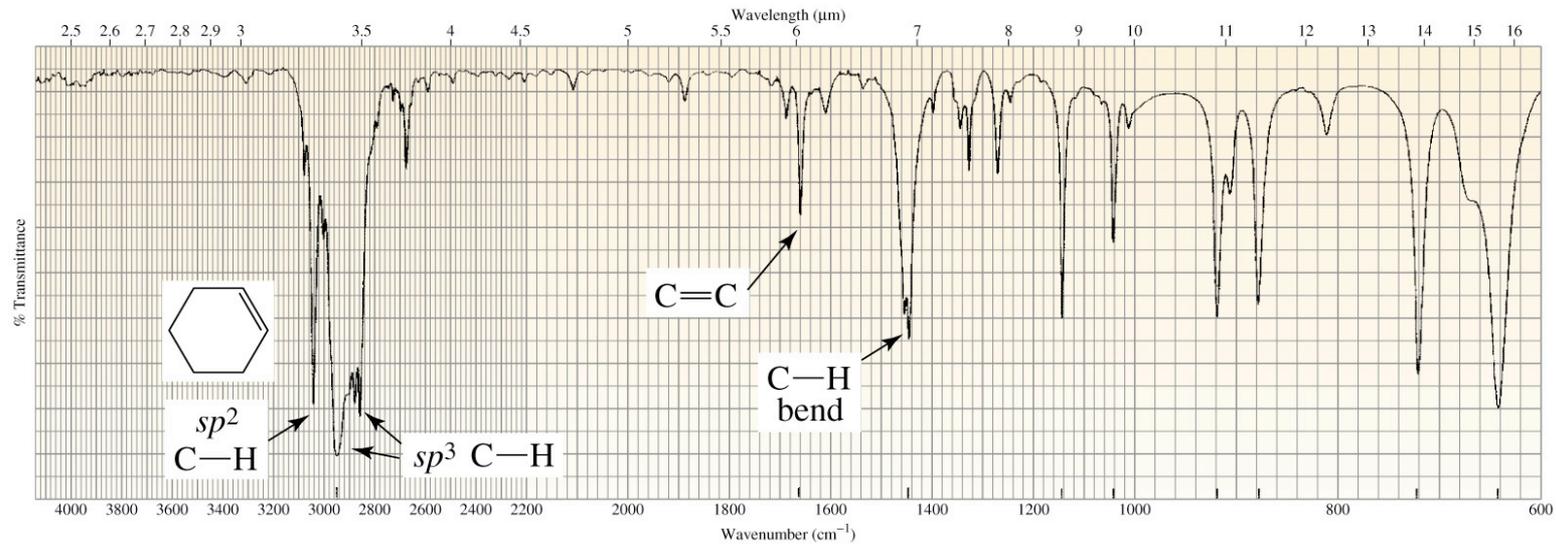
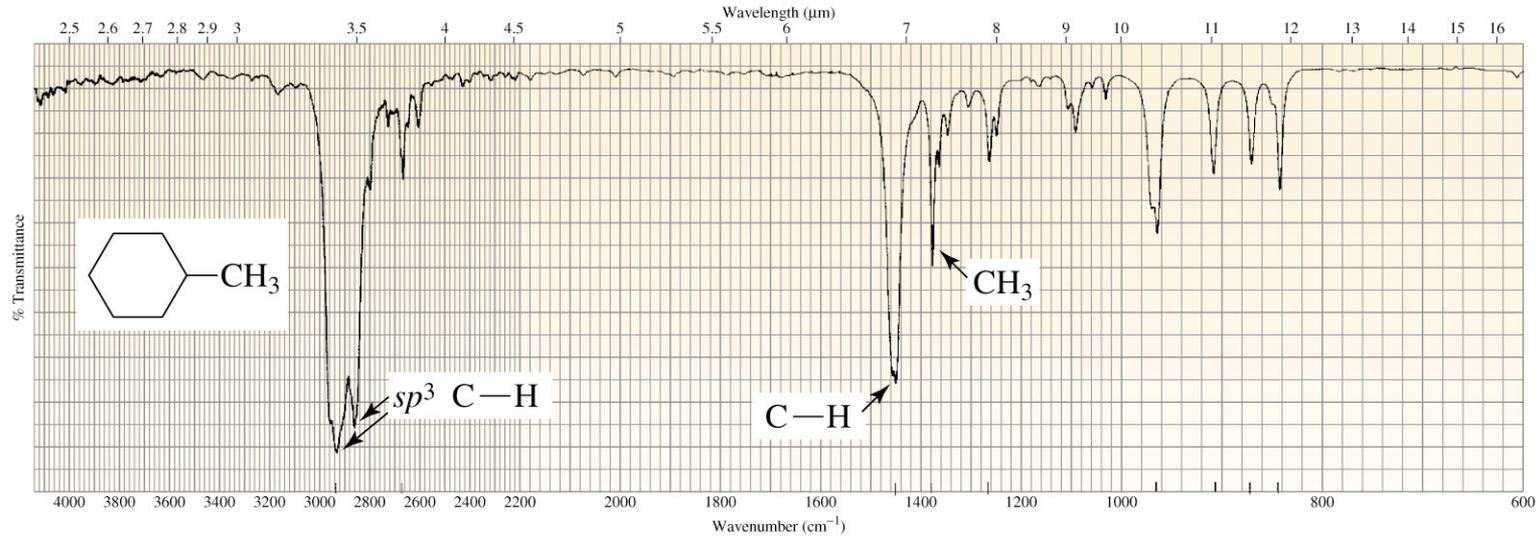


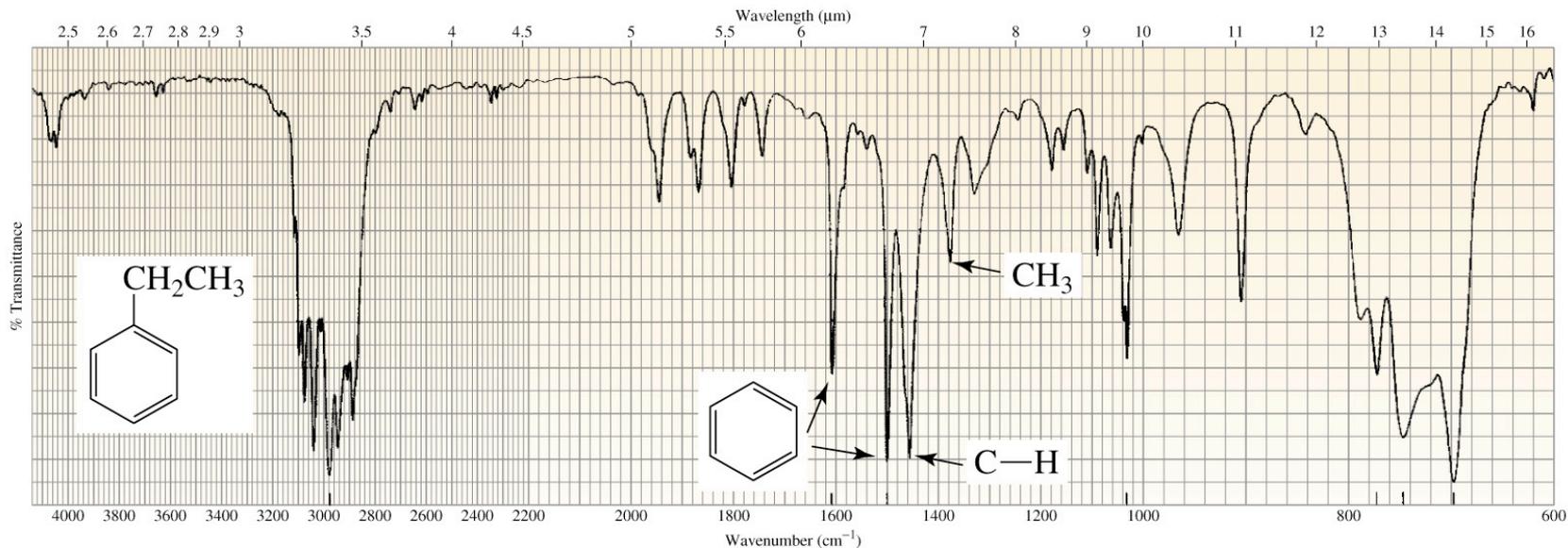
A força de uma ligação C–H depende da hibridização do carbono

Table 13.5 IR Absorptions of Carbon–Hydrogen Bonds

| Carbon–Hydrogen Stretching Vibrations | Wavenumber (cm ⁻¹) |
|--|--------------------------------|
| C≡C–H | ~3300 |
| C=C–H | 3100–3020 |
| C–C–H | 2960–2850 |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$ | ~2820 and ~2720 |
| Carbon–Hydrogen Bending Vibrations | Wavenumber (cm ⁻¹) |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3- \quad -\text{CH}_2- \quad -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3- \end{array}$ | 1450–1420 |
| $\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{R} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \quad \text{H} \end{array}$ | trans 980–960 |
| $\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{R} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$ | cis 730–675 |
| $\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{R} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \quad \text{H} \end{array}$ | trisubstituted 840–800 |
| $\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \quad \text{H} \end{array}$ | terminal alkene 890 |
| $\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$ | terminal alkene 990 and 910 |

Bandas C-H com diferentes hibridizações em 3000 cm⁻¹

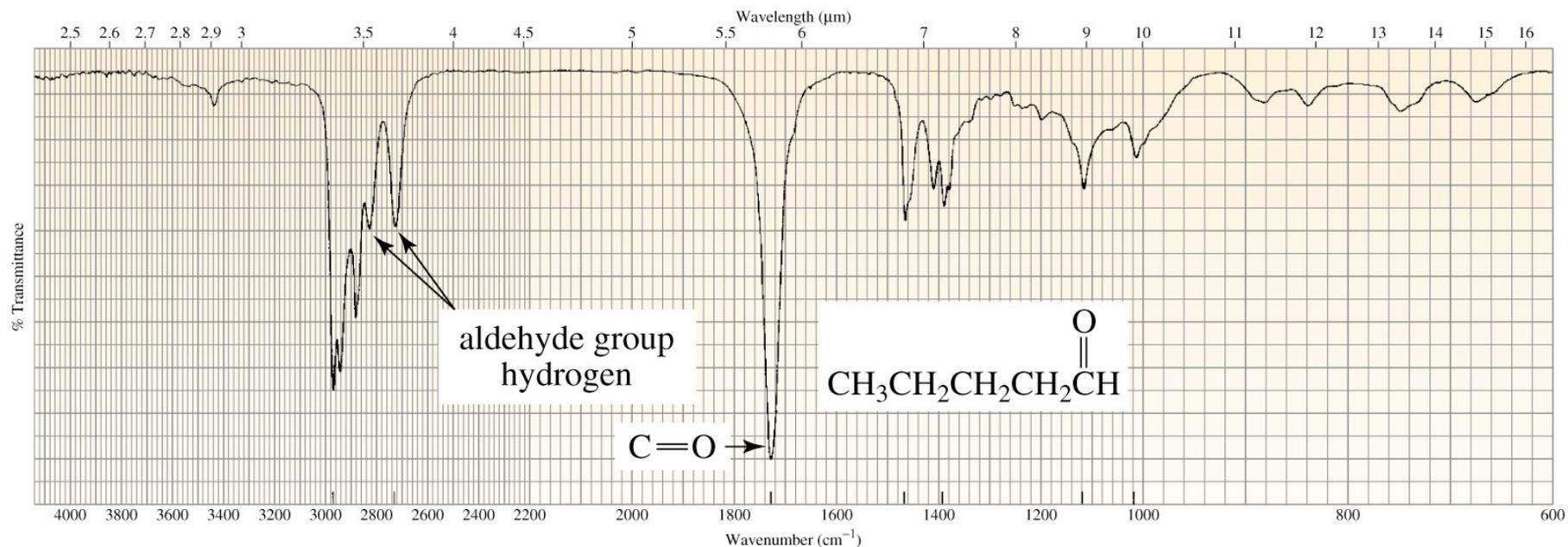




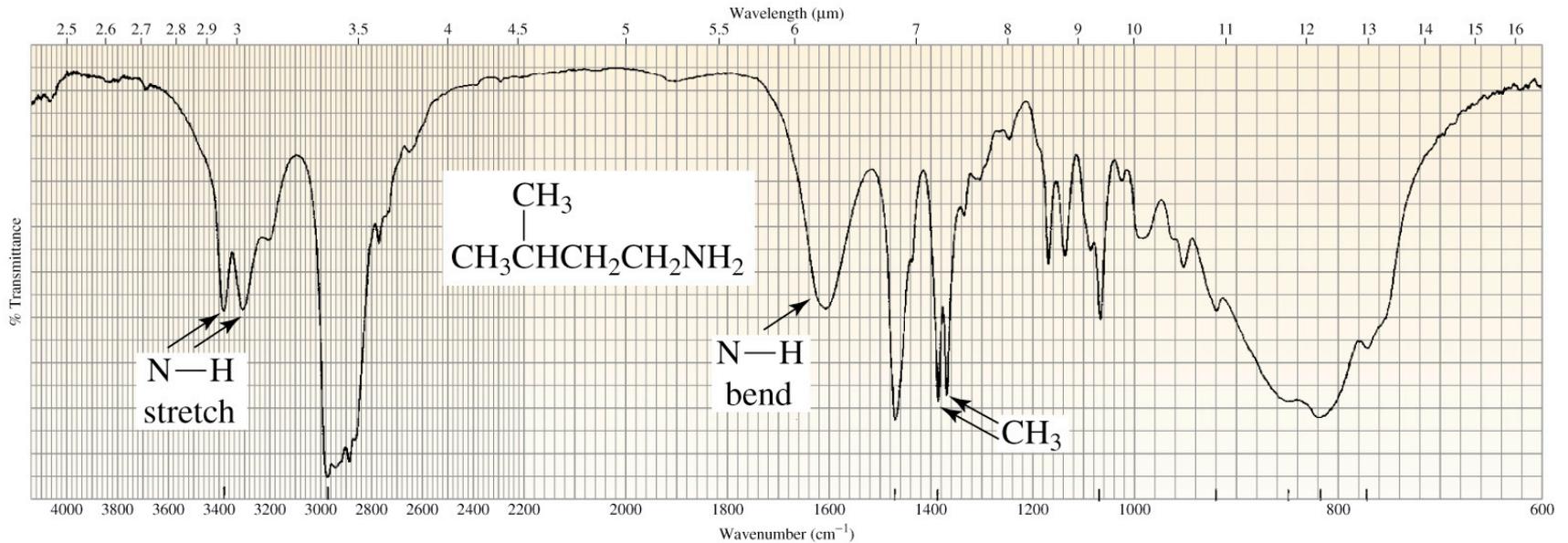
Em compostos com um hidrogênio ligado à um carbono sp^2 detectam-se bandas finas em $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ e $1500 - 1430 \text{ cm}^{-1}$, como no caso do benzeno ou bandas em $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$, para alcenos

Bandas de dobramento N-H também ocorrem em $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$, porém são mais largas e mais intensas e acompanhadas por uma banda de estiramento em $3500-3300 \text{ cm}^{-1}$

Estiramento de Banda C–H Bond em um Aldeído

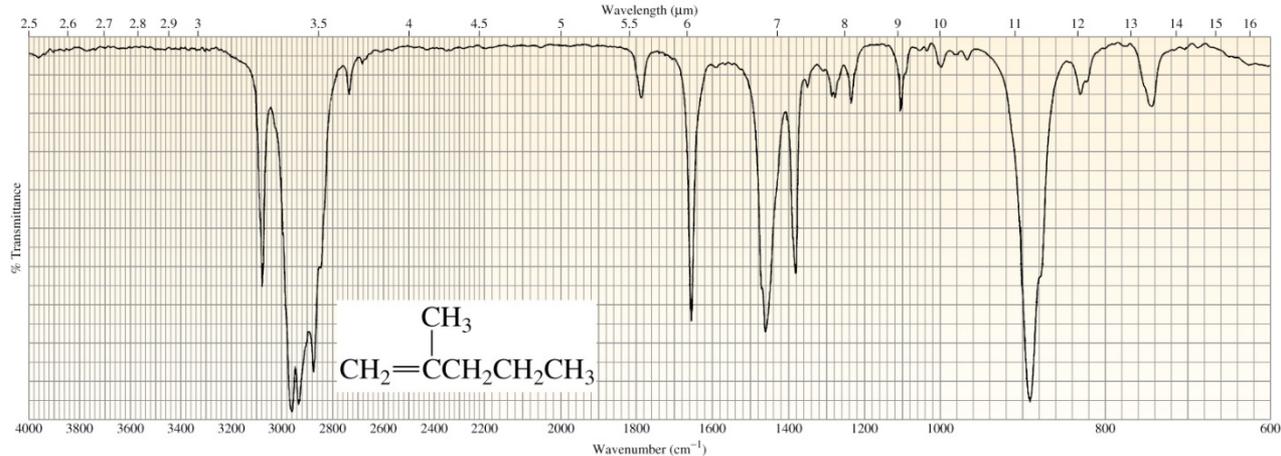


Se um composto tem um carbono sp^3 , uma banda em $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ caracteriza um grupo metila



Analizando Espectros IV

Ligações sem momento de dipolo não são detectadas



número de onda (cm^{-1})

3075

2950

1650 e 890

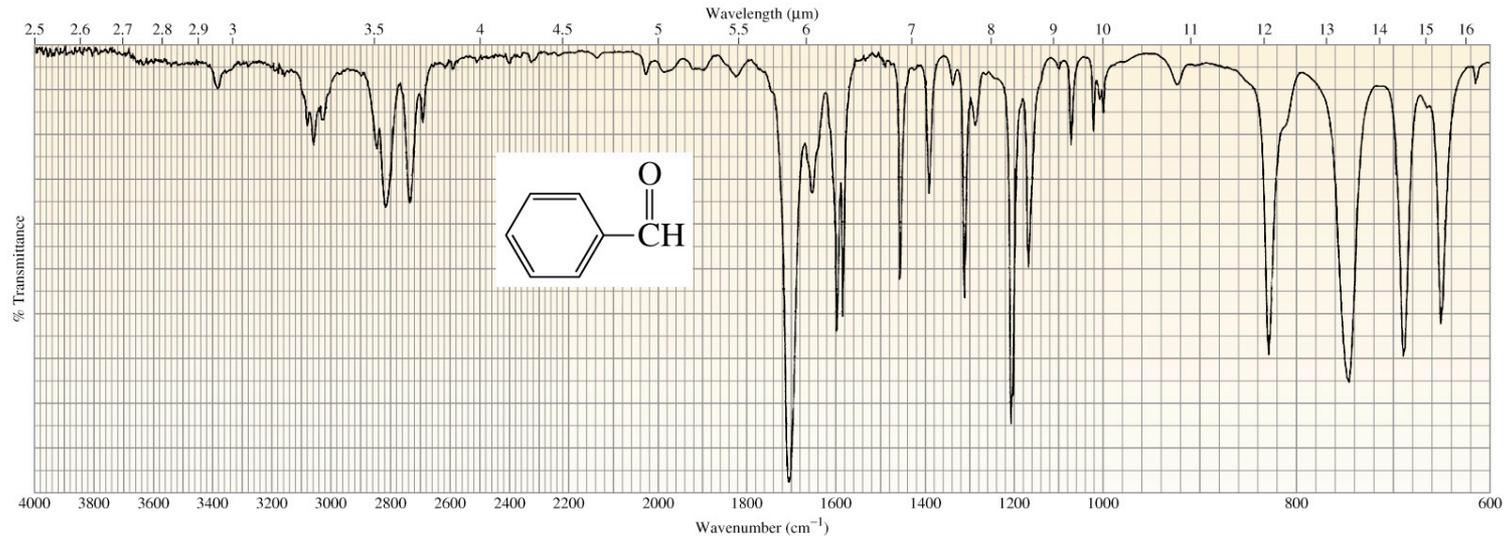
sem banda em 720

atribuição

sp^2 C-H

sp^3 C-H

alceno terminal com dois substituintes
menos que 4 grupos CH_2 adjacentes



número de onda (cm^{-1})

3050

2810 e 2730

1600 e 1460

1700

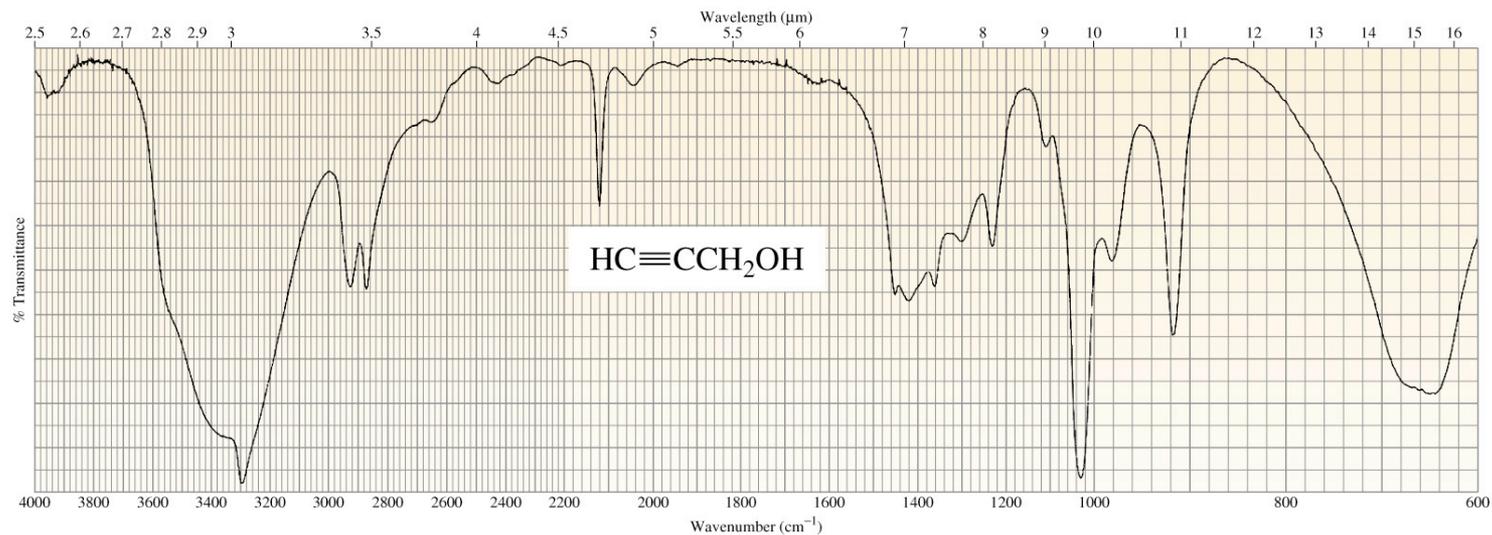
atribuição

sp^2 C-H

um aldeído

anel benzênico

carbonila



número de onda (cm^{-1})

3300

2950

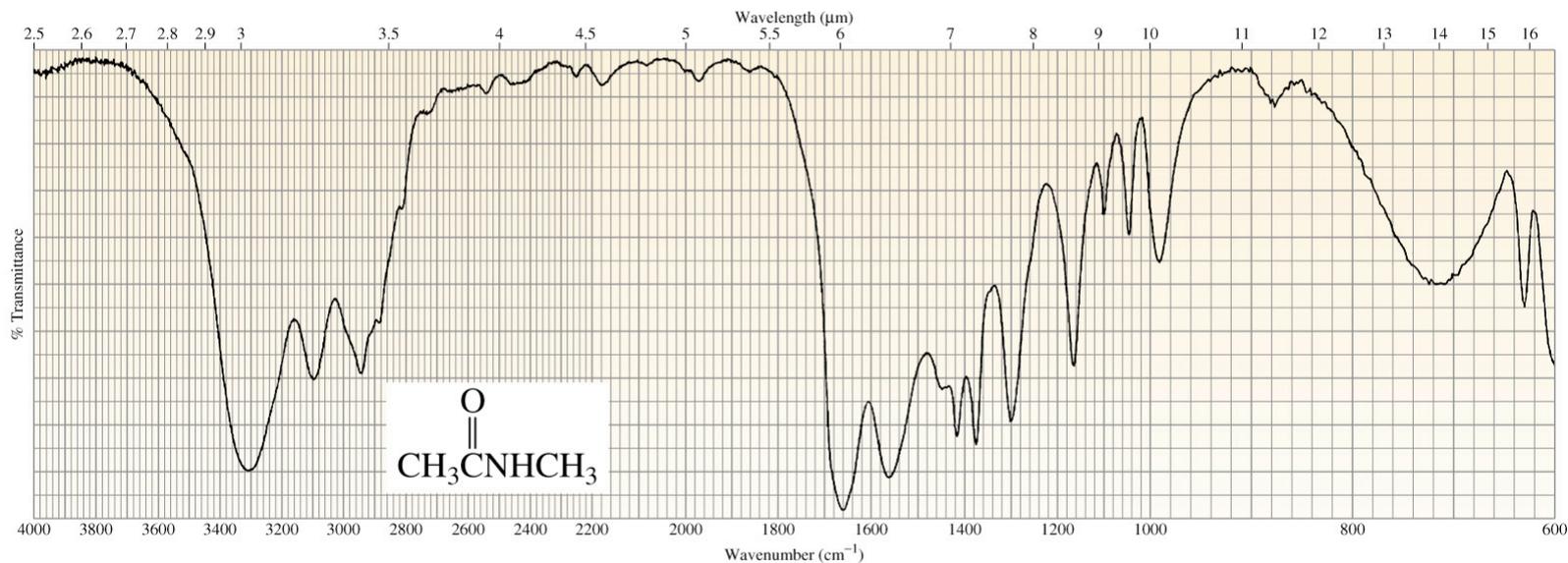
2100

atribuição

grupo O-H

sp^3 C-H

alcino



número de onda (cm^{-1})

3300

2950

1660

1560

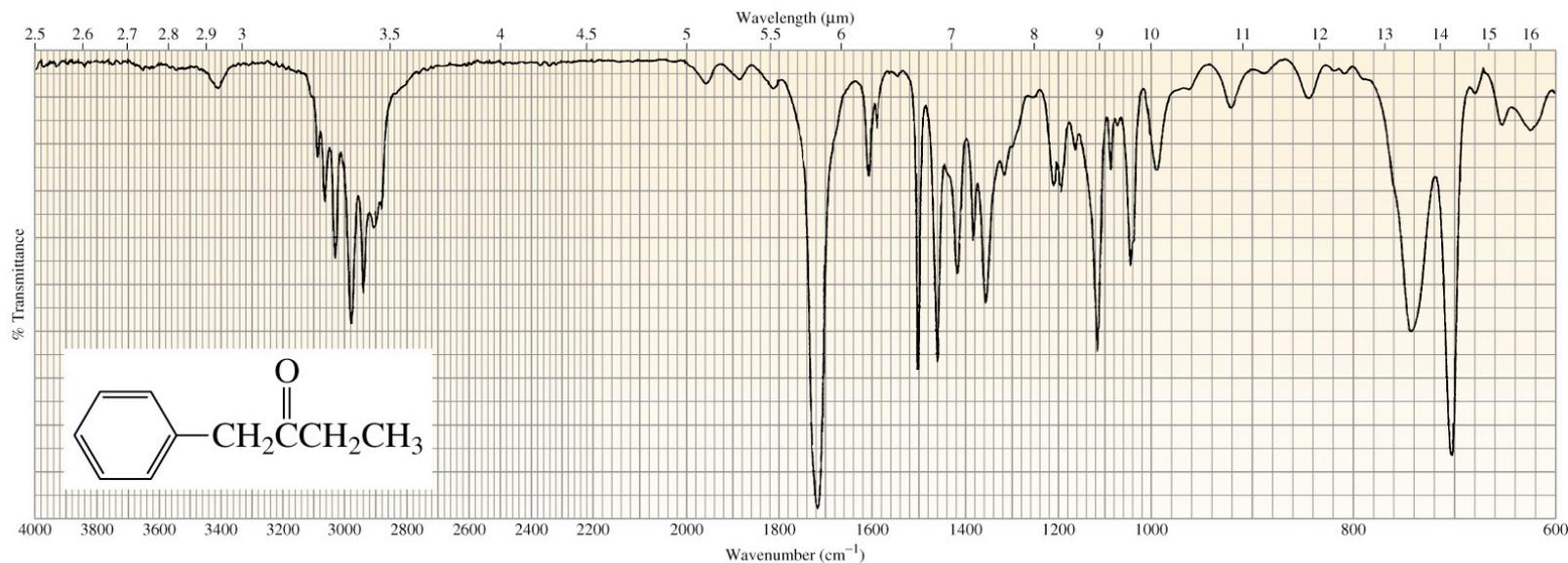
atribuição

N-H

sp^3 C-H

carbonila de amida

N-H



número de onda (cm^{-1})

>3000

<3000

1605 and 1500

1720

1380

atribuição

sp^2 C-H

sp^3 C-H

anel benzênico

carbonila de cetona

grupo metila