

ANÁLISE INSTRUMENTAL

INFRAVERMELHO TEORIA (2ª PARTE)

- **Prof. Dr. Antônio Aarão Serra**

INFRATERMELHO

- **PLANO E AULA**
 - **FUNDAMENTOS DE FTÍR**
 - **EQUIPAMENTO**
 - **APLICAÇÕES**
 - **ESPECTROS/ANÁLISE**
 - **EXERCÍCIOS**
 - **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ESPECTROS/ANÁLISES

PRINCIPAIS SOLVENTES	FAIXA(cm^{-1})	FAIXA (μ)
Tetracloreto de carbono	10.000-800	1-12
Dissulfeto de carbono	10.000-2.500	1-4
	2.000-1.670	5-6
	1.330-600	7,5-16,7
Bromofórmio	10.000-3333	1-3
	2.500-1.176	4-8,5
	1.110-715	9-14
Clorofórmio	10.000-3333	1-3
	2.857-1.250	3,5-8
	1.110-830	9-12
Nujol	10.000-3333	1-3
	2.500-1.470	4-6,8
	1.250-667	8-15
Nitrometano	909-690	11-14,5
Perfluoroquerozene	10.000-2.000	1-5

ESPECTROS/ANÁLISES

DIVISÃO DIDÁTICA

- É conveniente dividir a região de 5.000 a 600 cm^{-1} em quatro divisões principais.
- REGIÃO : 5.000 cm^{-1} a 2.000 cm^{-1} (2 μ - 5 μ)
- REGIÃO : 2.000 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} (5 μ - 6,67 μ)
- REGIÃO : 1500 cm^{-1} a 900 cm^{-1} (6,67 μ - 11,11 μ)
- REGIÃO : 900 cm^{-1} a 600 cm^{-1} (11,11 μ - 16,7 μ)

ESPECTROS/ANÁLISES

- **Classificação das bandas no FT-IR**
- Muito forte (mF) ($\geq 90\%$)
- Forte (F) (até 90%)
- Média (m) (até 70%)
- Fraco (f) (até 30%)
- Muito fraca (mf) (até 10%)
- Variável (v) (% variavel)

ESPECTROS/ANÁLISES

- REGIÃO : 5.000 cm^{-1} à 2.000 cm^{-1} ($2\text{ }\mu$ - $5\text{ }\mu$)

Ligação ou grupamento	Faixa (cm^{-1})
O-H (livre)	3.650-3590 (v)
O-H (associado)	3750-3200 (F)
N-H	3500-3200 (m)
-C-H (acetilênico)	3310-3200 (F)
=C-H (oleifínico)	Perto de 3030 (m)
C-H	2926-2850 (F)
S-H	2600-2550 (f)
C=N	2260-2215(v)
N=N	2160-2120 (F)
C=C=C	Perto de 1950 (m)

ESPECTROS/ANÁLISES

- **REGIÃO : 2.000 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} (5 μ - 6,67 μ)**

Ligação ou grupamento	Faixa (cm^{-1})
O-H (livre)	3.650-3590 (v)
O-H (associado)	3750-3200 (F)
N-H	3500-3200 (m)
-C-H (acetilênico)	3310-3200 (F)
=C-H (oleifinico)	Perto de 3030 (m)
C-H	2926-2850 (F)
S-H	2600-2550 (f)
C=N	2260-2215(v)
N=N	2160-2120 (F)
C=C=C	Perto de 1950 (m)

ESPECTROS/ANÁLISES

- **REGIÃO : 2.000 cm⁻¹ a 1500 cm⁻¹ (5 μ - 6,67 μ)**

Frequencia do grupo carbonila	Tipo	Faixa (cm ⁻¹)
Anidrido	Normal	1860-1800
		1800-1750
Aldeído	Alcoíla	1750-1720
	Arila	1715-1695
	α, β-insaturado	1705-1680
Cetona	Alcoíla	1725-1705
	Arila	1700-1680
	α, β-insaturado	1685-1665
Ácido	Alcoíla	1725-1700
	Arila	1700-1680
	α, β-insaturado	1715-1690
Éster	Alcoíla	1750-1735
	Arila	1730-1717
	α, β-insaturado	1730-1717

ESPECTROS/ANÁLISES

Halogeneto de ácidos	Alcoíla	1815-1770
	Arila	1800-1770
	α , β -insaturado	1800-1770
Amida	Alcoíla	1700-1630
	Arila	1700-1630
γ -Lactano	Alcoíla	1780-1760
	Arila	1760-1740
	α , β -insaturado	1760-1740

Ligação ou grupamento	Faixa (cm ⁻¹)
NO ²	1560-1500 (F)
NO ²	1360-1300 (F)
C=C	1660-1590 (v)
C=N	1660-1590 (v)
N=N	1630-1575 (v)
Anel aromático	Perto de 1600 (v)
Anel aromático	Perto de 1500 (v)
COO ⁻	1610-1550 (F)

ESPECTROS/ANÁLISES

- **REGIÃO : 1500 cm^{-1} a 900 cm^{-1} ($6,67\text{ }\mu$ - $11,11\text{ }\mu$)**

Ligação ou grupamento	Faixa (cm^{-1})
C-CH ₃	1470-1430 (m)
	1380-1370 (m)
CH ₂	1485-1445 (m)
COO ⁻ (sal)	1420-1300 (F)
O=C-H (ácido)	1440-1395 (f)
	1320-1210 (F)
O=C-O-C	1150-1060 (mF)
O-H	Pewrtode 1100 (F)
-O-O	890-820 (v)
P=O (livre)	1300-1250 (F)
P=O (ligado)	1250-1200 mF)
P-O-C (alcoíla)	1050-1000 (mF)
P-O-C (arila)	1240-1190 (mF)
C-F	1400-1000 (mF)
S=O	1060-1040 (F)
SO ₂	1350-1300 (F)

ESPECTROS/ANÁLISES

- REGIÃO : 900 cm^{-1} a 600 cm^{-1} ($11,11\text{ }\mu$ - $16,7\text{ }\mu$)

Substituições	Grupos	Faixa (cm^{-1})
Monossubstituídos	5C-H	770-730
	4C-H	710-690
o-dissubstituído	4C-H	770-735
m-dissubstituído	3 e 1C-H	810-750
		900-860
p-Dissubstituído	2C-H	860-800

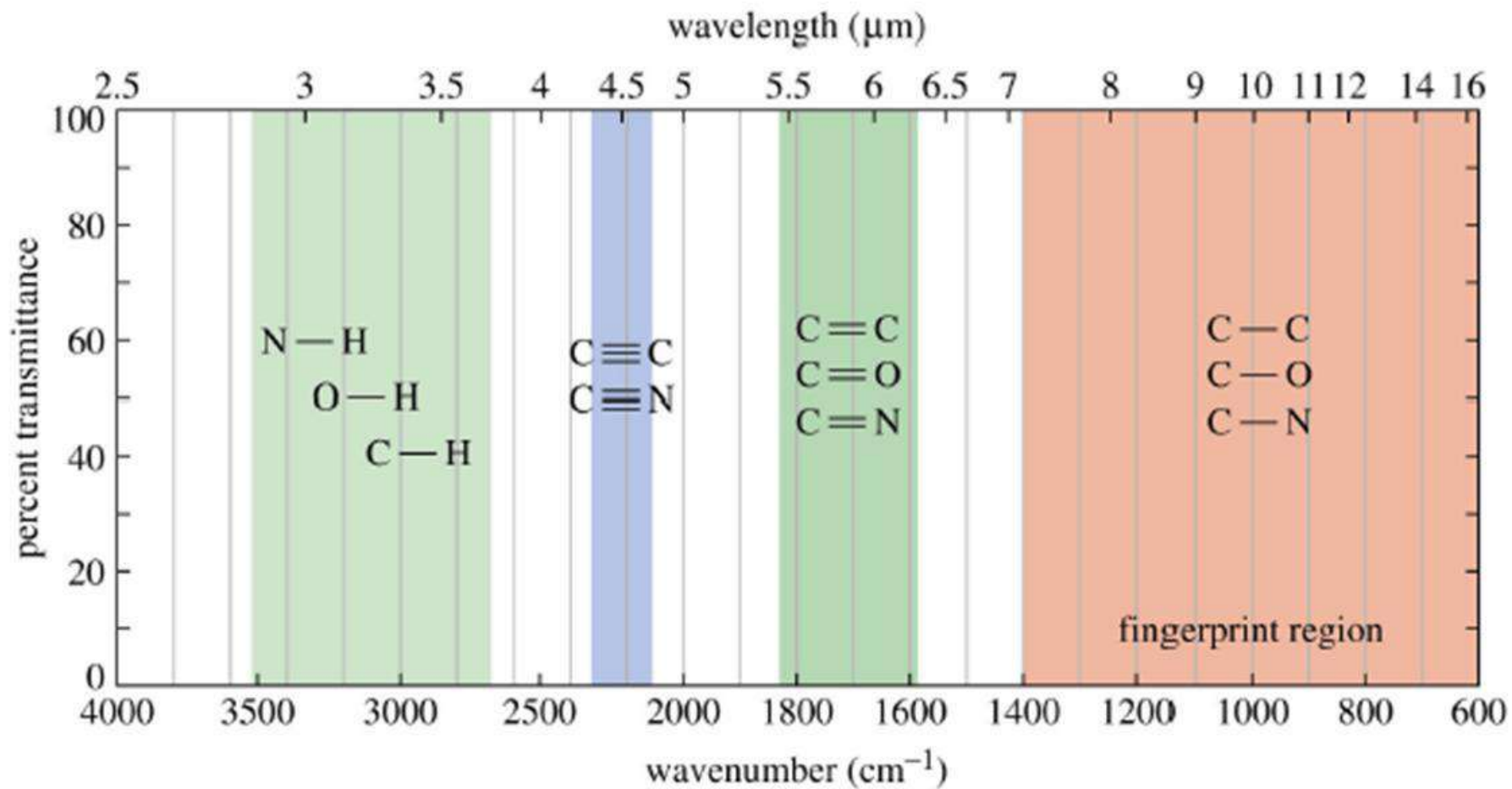
ESPECTROS/ANÁLISES

- IMPORTANTES FREQUENCIAS

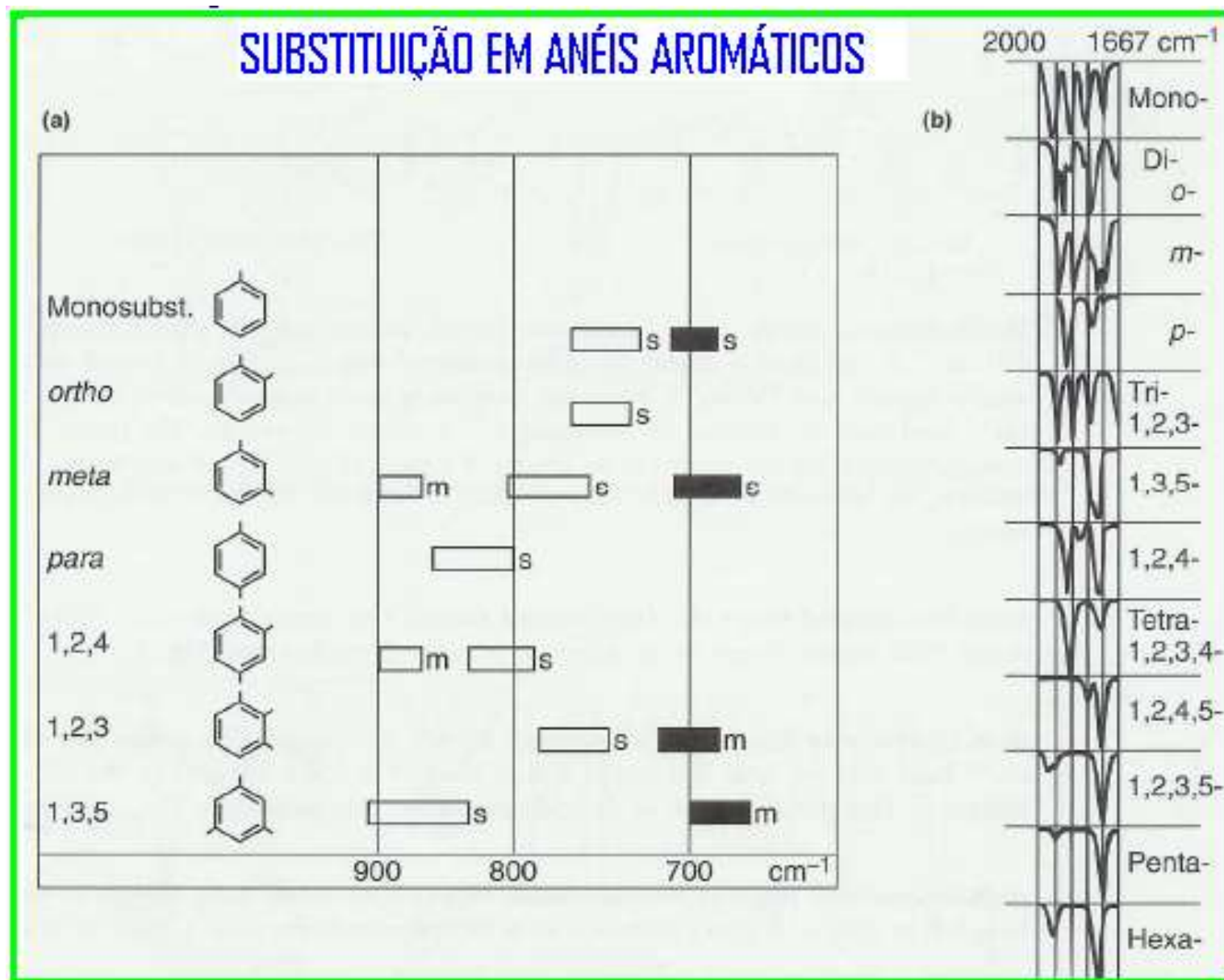
Type of bond	Wavenumber (cm ⁻¹)	Intensity
C≡N	2260–2220	medium
C≡C	2260–2100	medium to weak
C=C	1680–1600	medium
C=N	1650–1550	medium
	~1600 and ~1500–1430	strong to weak
C=O	1780–1650	strong
C—O	1250–1050	strong
C—N	1230–1020	medium
O—H (alcohol)	3650–3200	strong, broad
O—H (carboxylic acid)	3300–2500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

REGIÕES DO INFRAVERMELHO

- REGIÕES IMPORTANTES DO IV



ESPECTROS/ANÁLISES



ESPECTROS/ANÁLISES

- **COMO PROCEDER PARA ANÁLISE DE ESPECTRO DE FT-IR**
- **Identificação de absorção de grupos funcionais típicos**
- **Identificação total de um composto por espectroscopia de IV é muito difícil.**
- **Deve-se conhecer a proveniência da amostra e as suas propriedades químicas e físicas características.**
- **Devemos dividir o espectro em duas partes em 1500cm^{-1} .**
- **Espectro no infravermelho:** muito útil para indicar a presença de **grupos funcionais** característicos que absorvem entre **1500 e 4000 cm^{-1} .**

ESPECTROS/ANÁLISES

- **Regras básicas para análise de espectros de IV:**
- **a) Verificar a presença de esqueleto carbônico:**
 - frequência de estiramento C – H
 - frequência de deformação C – H
- **b) Verificar a presença de grupos carboxílicos:**
 - frequência de estiramento C = O para cetonas
 - frequência de estiramento C = O associada com
 - frequência de estiramento C – H para aldeídos
 - frequências de estiramento C = O associada com
 - frequência de estiramento C – O para ésteres e etc.

ESPECTROS/ANÁLISES

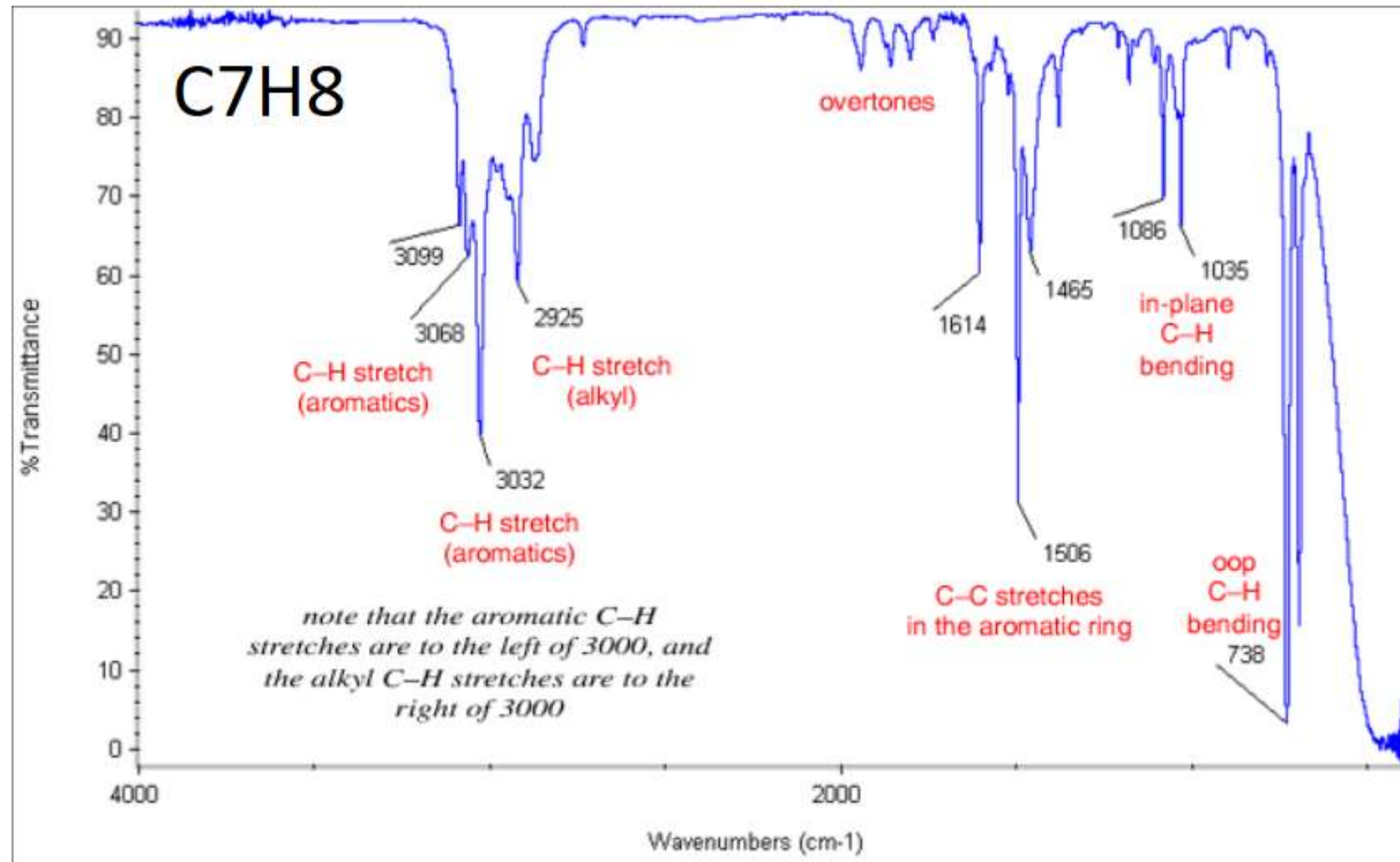
- Regras básicas para análise de espectros de IV:
- c) Verificar presença de bandas **-OH** características de álcoois, fenóis, ácidos, enóis, etc.
- d) Verificar presença de bandas **-NH** de aminas, sais de amônio quaternários, amidas, imidas, guamidinas, etc.
- e) Presença de triplas ligações, como **C≡C** ou **C≡N**
- f) Presença de grupos sulfurados como **SH**, **S = O**, **SO₂**, etc.
- g) Presença de grupos fosforados, como **P = O**, **P = N**, etc.

ESPECTROS/ANÁLISES

- Regras básicas para análise de espectros de IV:
- Grupos Aromáticos
- Além disso, as bandas de estiramento **C-H de aromáticos** ocorrem **ACIMA** de 3000 cm^{-1} enquanto as bandas de estiramento **C-H de alcanos** ocorrem **ABAIXO** de 3000 cm^{-1} .
- Observação na região de 2000cm^{-1} a 1667cm^{-1} ajudam a identificar a presença de um padrão (forma) que podem ajudar na identificação do grau de **SUBSTITUINTES** no anel aromático.
- O **grau de substituição** podem ser confirmadas pelas bandas de deformação $\sim 1600\text{cm}^{-1}$ a $\sim 800\text{cm}^{-1}$.

ESPECTROS/ANÁLISES

- Sugira o composto para o espectro de FT-IR.



ESPECTROS/ANÁLISES

ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = C₇H₈)

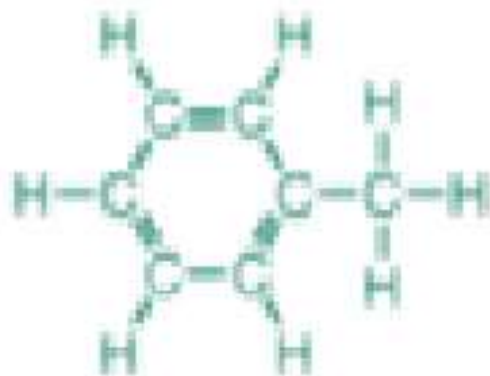
- Calcule o IDH = $C - H/2 + N/2 - X/2 + 1$
- IDH = 4 (então sabemos que 4 duplas ou 3 duplas e um anel)
- 4 deficiência de hidrogênios sugere um anel aromático.
- - Existe bandas de absorção de C-H acima de 3000cm⁻¹ indica a presença de grupo aromático.
- - Existe bandas C-H abaixo de 3000cm⁻¹ indica a presença de grupo alifático.
- - Existem bandas de overtone entre 2000cm⁻¹ a 1667cm⁻¹ característica de aromático monossustituídos.

ESPECTROS/ANÁLISES

ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = C_7H_8)

- Propomos o tolueno

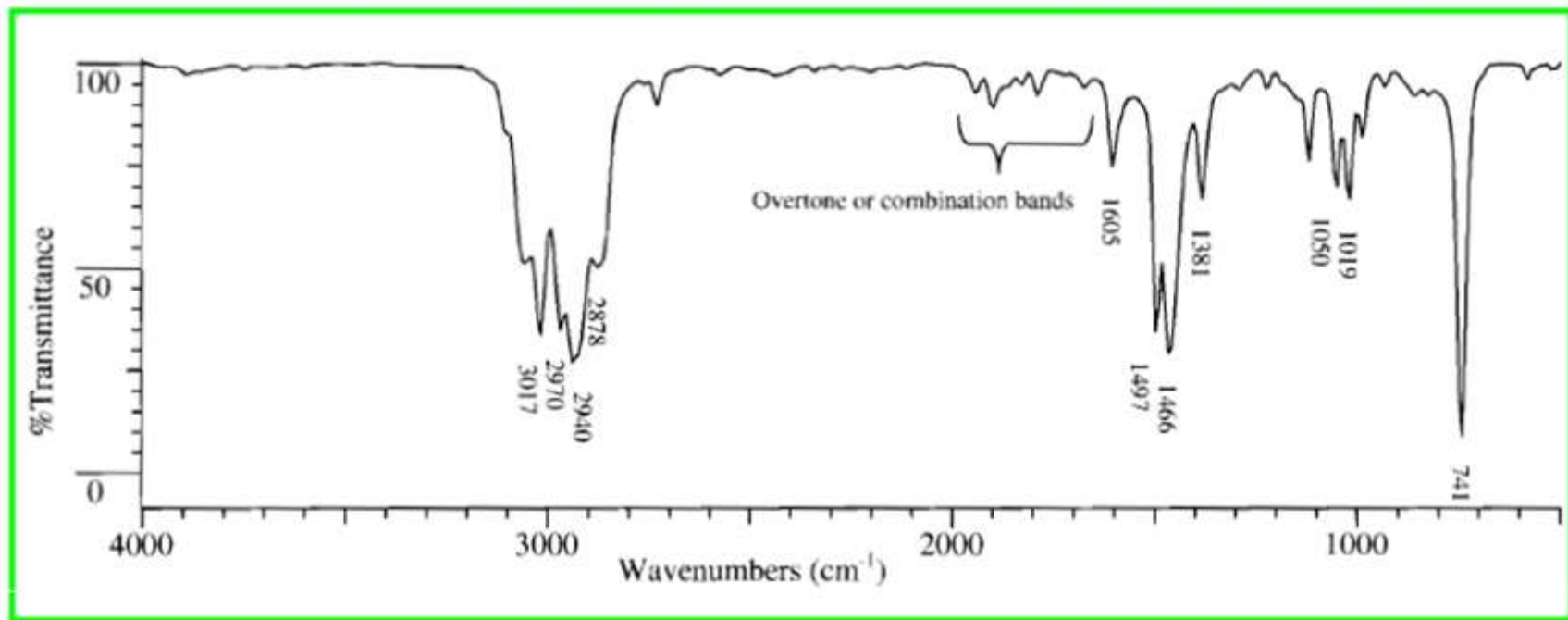
Tolueno



- Compara espectro com uma amostra padrão de tolueno

ESPECTROS/ANÁLISES

ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = C_8H_{10})



ESPECTROS/ANÁLISES

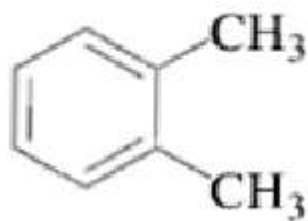
ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = C₈H₁₀)

- Calcule o IDH = $C - H/2 + N/2 - X/2 + 1$
- IDH = 4 (então sabemos que 4 duplas ou 3 duplas e um anel)
- 4 deficiência de hidrogênios sugere um anel aromático.
- - Existe bandas de absorção de C-H acima de 3000cm⁻¹ indica a presença de grupo aromático.
- - Existe bandas C-H abaixo de 3000cm⁻¹ indica a presença de grupo alifático.
- - Existem bandas de overtone entre 2000cm⁻¹ a 1667cm⁻¹ característica de aromático o-dissubstituídos (apesar de difícil conclusão sugere o-substituído).

ESPECTROS/ANÁLISES

- ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = C_8H_{10})
- Propomos o-Xileno

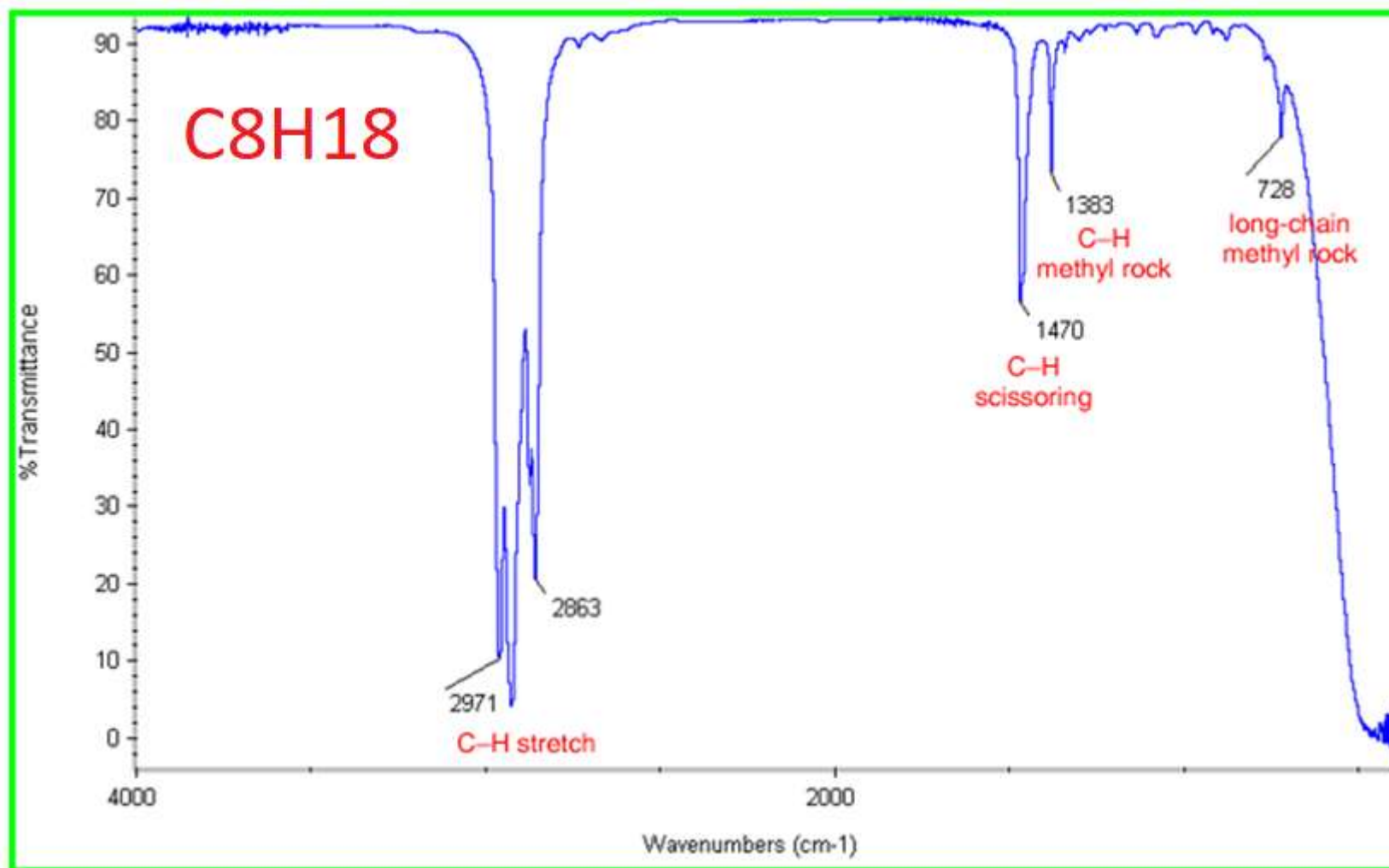
o-Xileno



- Compara espectro com uma amostra padrão de o-xileno

ESPECTROS/ANÁLISES

- ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = C_8H_{18})



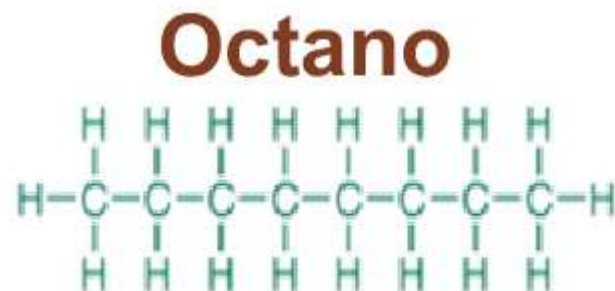
ESPECTROS/ANÁLISES

ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = C₈H₁₈)

- Calcule o IDH = $C - H/2 + N/2 - X/2 + 1$
- IDH = 0 (então sabemos que é um alifático)
- Não existe deficiência de hidrogênio e um composto saturado.
- - Não existem bandas de absorção de C-H acima de 3000cm⁻¹ indica que o composto é alifático.
- - Existem bandas C-H abaixo de 3000cm⁻¹ indica a presença de grupo alifático.
- - Não sabemos qual o grau de substituição do alifático

ESPECTROS/ANÁLISES

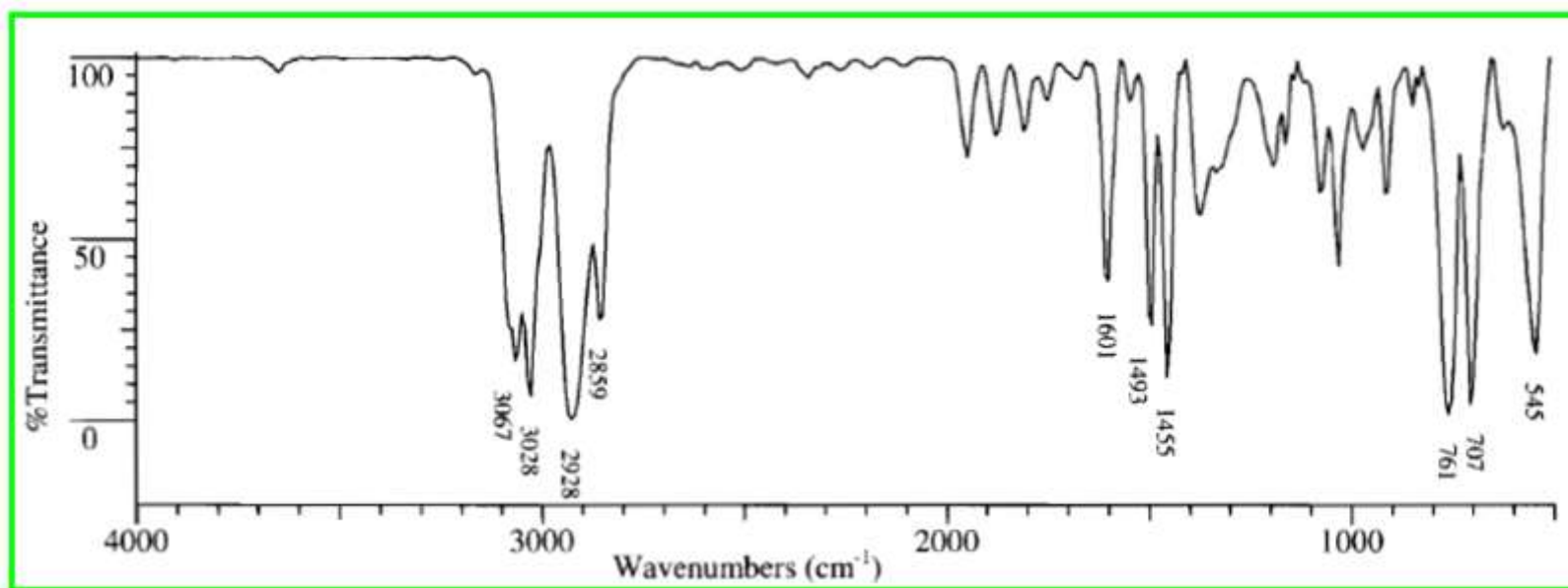
- ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = C_8H_{18})
- Podemos sugerir um n-octano



- Compara espectro com uma amostra padrão de n- octano que é o mais comum.

ESPECTROS/ANÁLISES

- ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR
- (AE = Não fornecida)



ESPECTROS/ANÁLISES

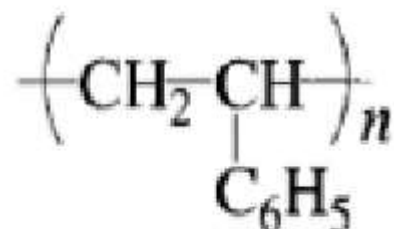
ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = Não fornecida)

- **Calcule o IDH = Não foi possível**
- - **Existem bandas de absorção de C-H acima de 3000cm^{-1} indica que o composto é aromático.**
- **Entre 2000cm^{-1} e 1667cm^{-1} existe bandas de overtone característica de aromático monossustituído.**
- - **Existem bandas C-H abaixo de 3000cm^{-1} indica a presença de grupo alifático.**
- - **Observa-se também uma grande quantidade de bandas de C-H na região de aromáticos e alifáticos (largas).**
- - **Não veio a análise elementar satisfatória então provavelmente é um polímero**

ESPECTROS/ANÁLISES

- **ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = Não fornecida)**
- **Propomos o polímero mais simples que é o poliestireno**

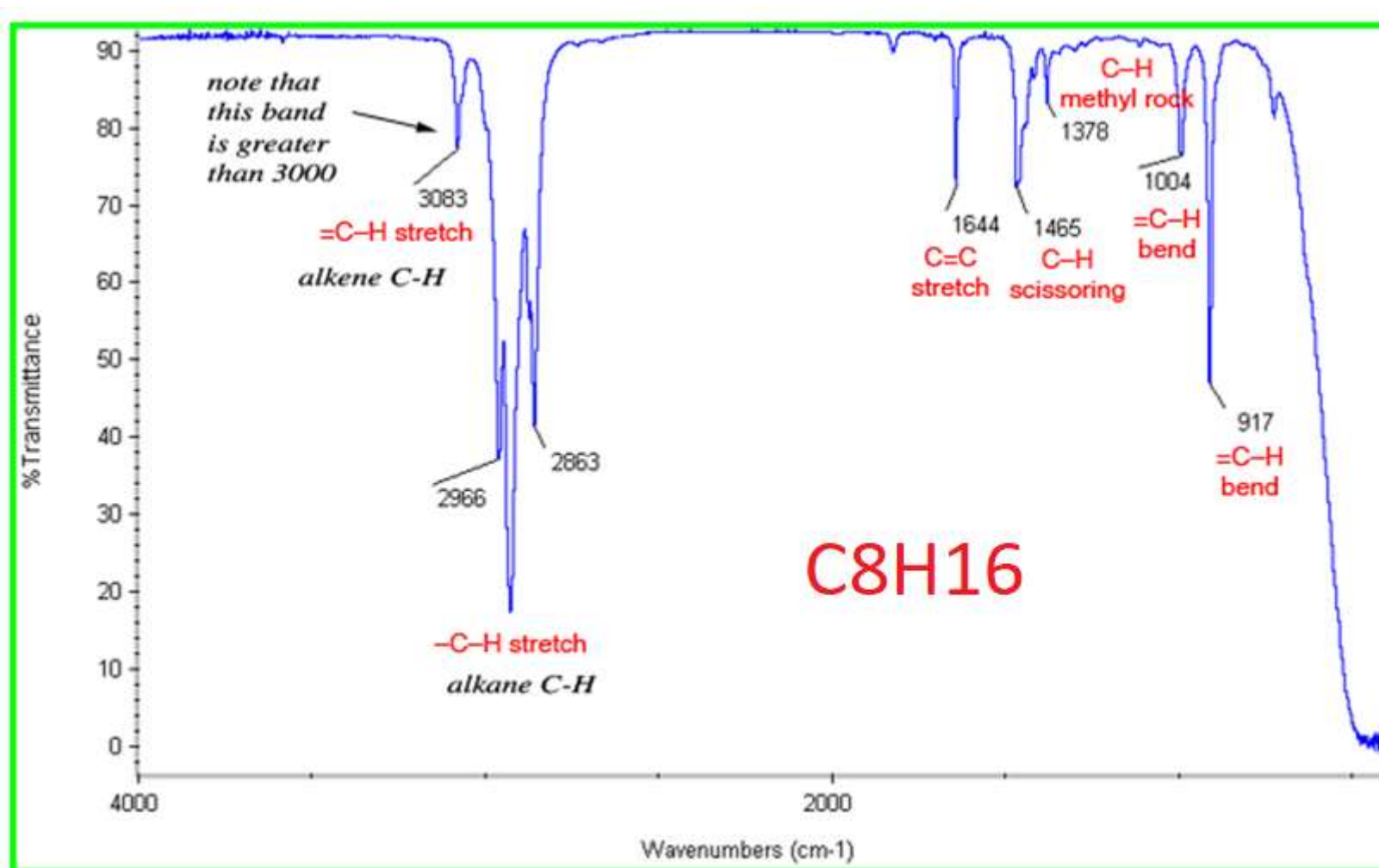
Poliestireno



- **Compara espectro com uma amostra padrão de poliestireno que é o mais comum.**

ESPECTROS/ANÁLISES

- ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = C_8H_{16})



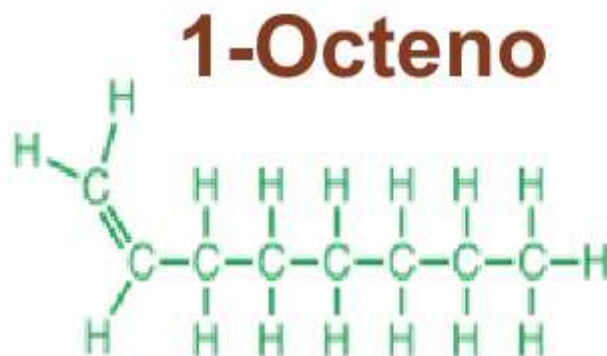
ESPECTROS/ANÁLISES

ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = C_8H_{18})

- **Calcule o IDH = $C - H/2 + N/2 - X/2 + 1$**
- **IDH = 1 (então sabemos que é um alceno alifático)**
- **- Existem bandas de absorção de C=C-H acima de 3000cm^{-1} indica que o composto é aromático ou tem dupla ligação.**
- **Entre 2000cm^{-1} e 1667cm^{-1} não existe bandas de overtone característica de aromático substituído, confirma que é alifático.**
- **- Existem bandas C-H abaixo de 3000cm^{-1} indica a presença de grupo alifático.**
- **- Não sabemos o grau de substituição do alceno, podemos propor o mais simples e mais barato.**

ESPECTROS/ANÁLISES

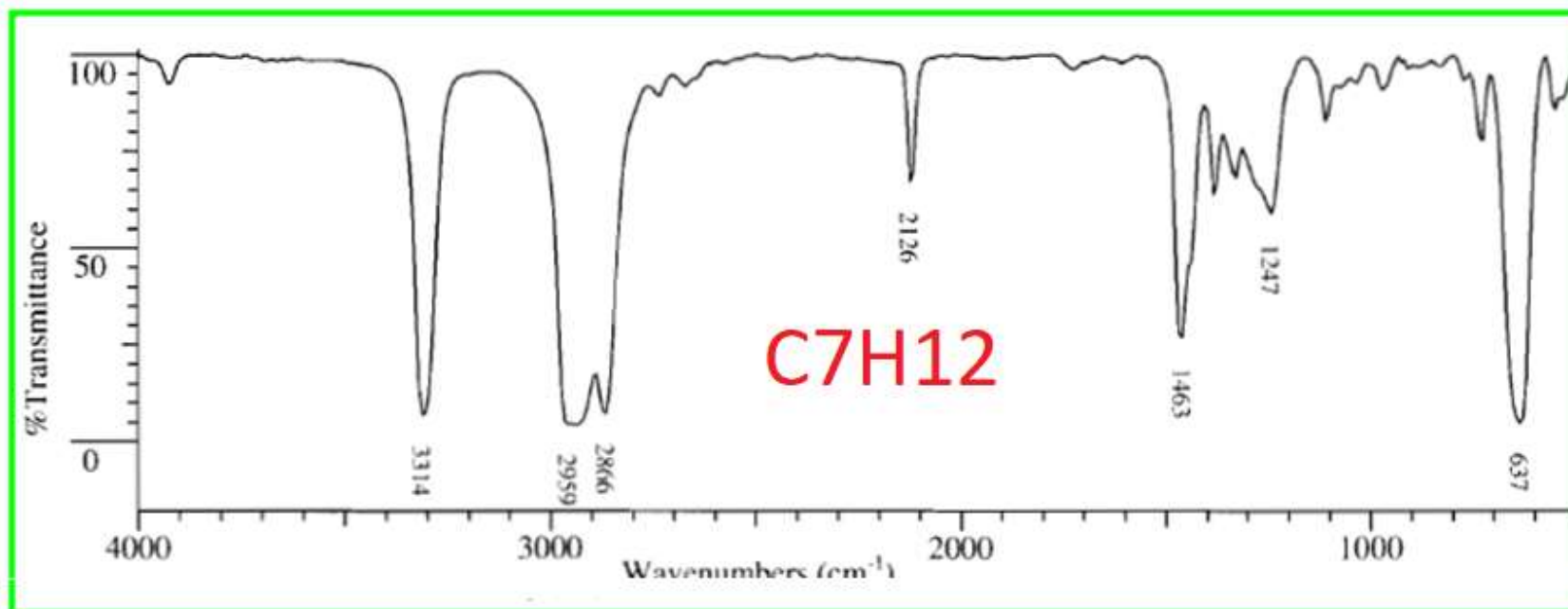
- ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = C_8H_{16})
- Propomos o 1-Octeno sem ramificações



- Compara espectro com uma amostra padrão de 1-octeno que é o mais comum mais barato.

ESPECTROS/ANÁLISES

- ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = C_7H_{12})



ESPECTROS/ANÁLISES

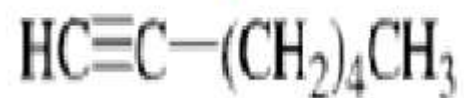
ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = C₈H₁₈)

- **Calcule o IDH = $C - H/2 + N/2 - X/2 + 1$**
- **IDH = 2**
- **- Existem bandas de absorção de C-H (forte) acima de 3000cm⁻¹ indica que o composto pode ser aromático ou tem duas dupla ou tripla ligação.**
- **- Existem bandas C-H abaixo de 3000c⁻¹ indica a presença de grupo alifático.**
- **- Existe banda característica de tripla ligação em 2136 cm⁻¹, confirma que é um alcino.**
- **- Não sabemos o grau de substituição do alcino, podemos propor o mais simples e mais barato.**

ESPECTROS/ANÁLISES

- ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = C₈H₁₈)
- Podemos supor um alcino: 1-Heptino

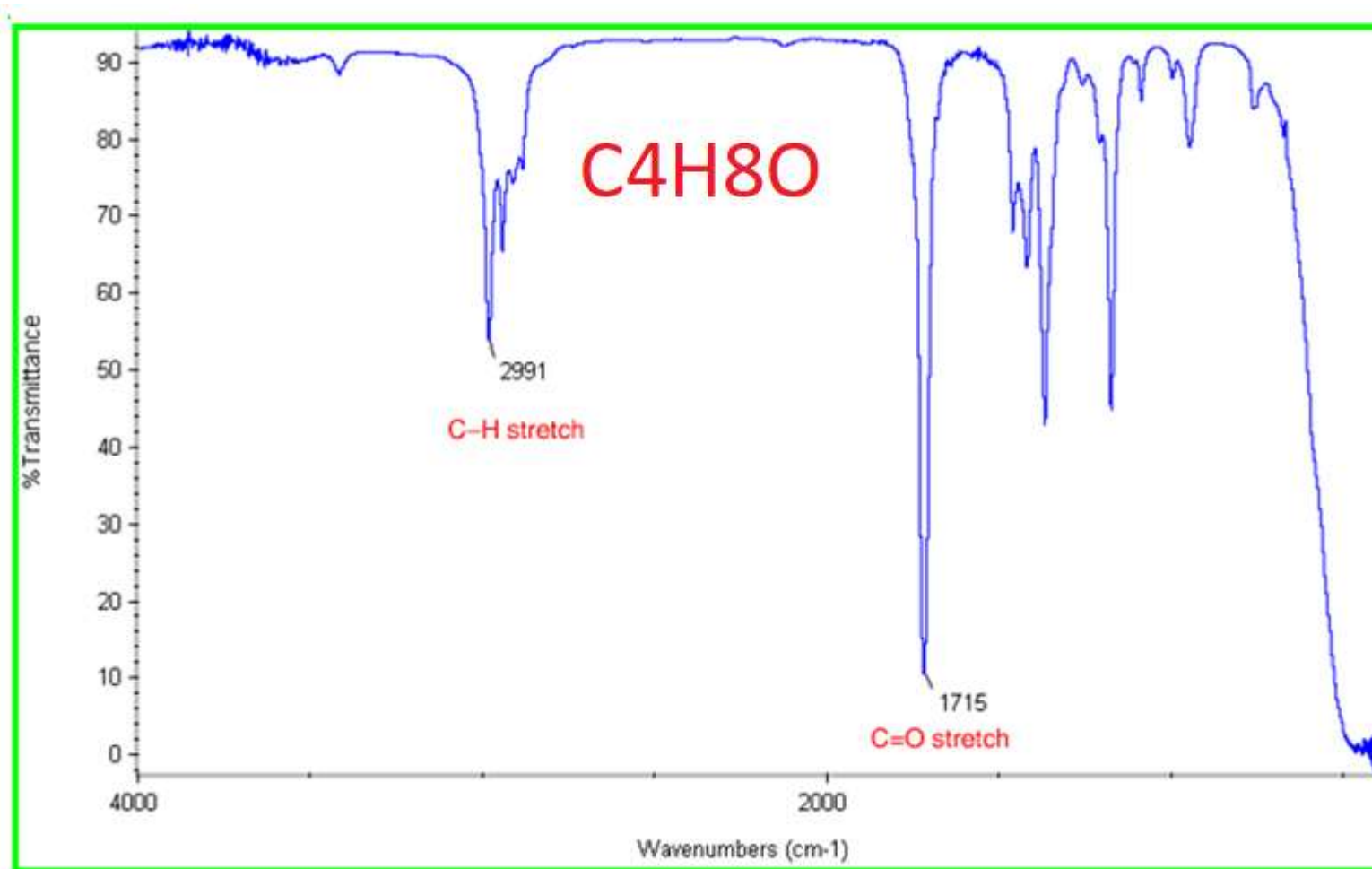
1-Heptino



- Compara espectro com uma amostra padrão de 1-heptino que é o mais comum mais barato.

ESPECTROS/ANÁLISES

- ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = C_4H_8O)



ESPECTROS/ANÁLISES

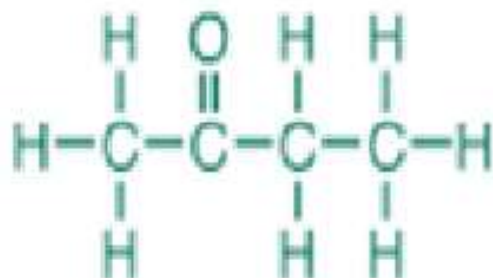
ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = C₄H₈O)

- Calcule o IDH = $C - H/2 + N/2 - X/2 + 1$
- IDH = 1
- - Não existem bandas de absorção de C-H acima de 3000cm⁻¹ indica que o composto não pode ser aromático.
- - Existem bandas C-H abaixo de 3000cm⁻¹ indica a presença de grupo alifático.
- - Existe banda característica C=O em 1715cm⁻¹ indica que o composto tem uma carbonila e pode ser um aldeído e uma cetona.
- - Provavelmente uma cetona, pelo valor da carbonila (1715cm⁻¹).

ESPECTROS/ANÁLISES

- ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = C₄H₈O)
- Podemos propor a 2-Butanona

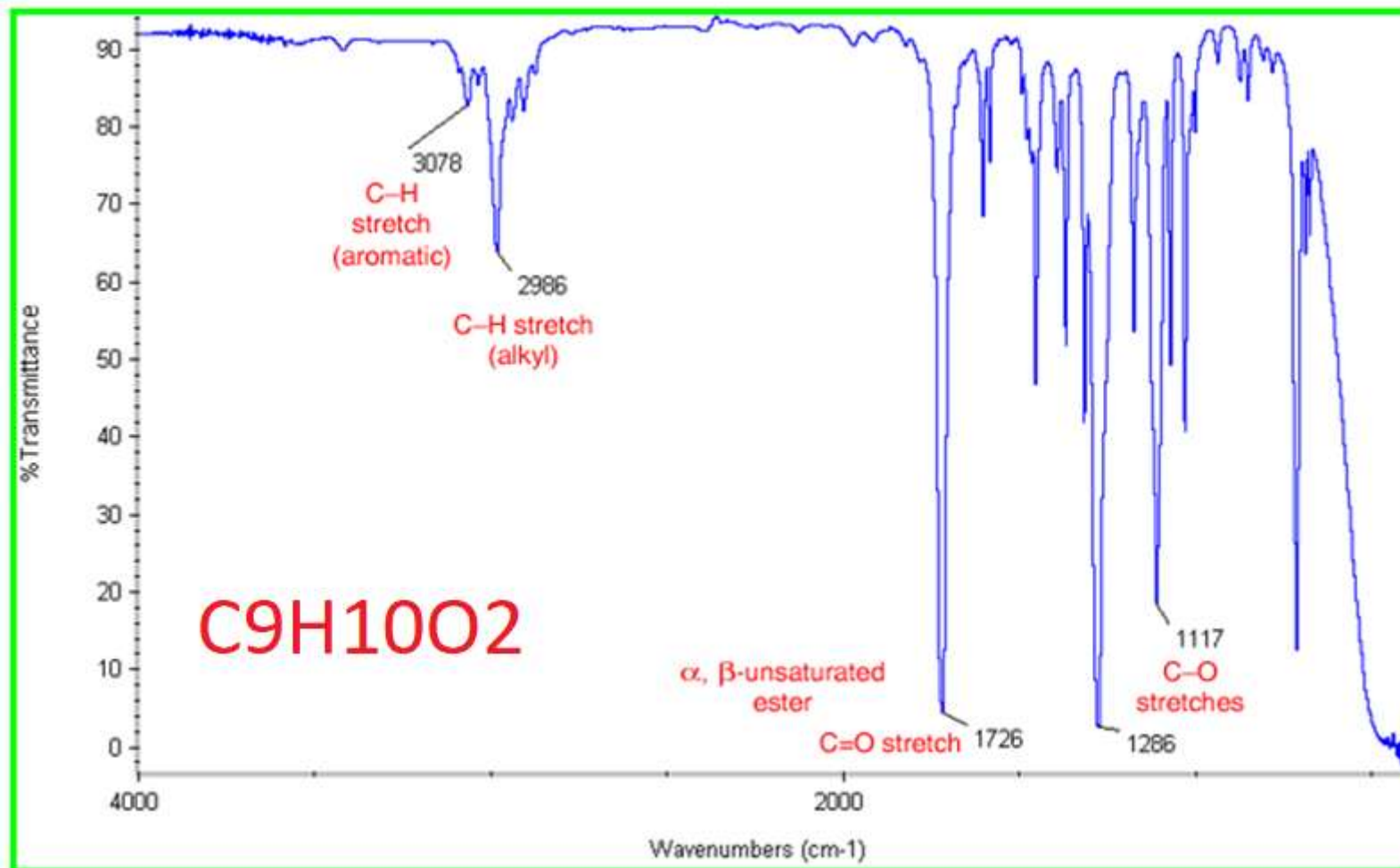
2-Butanona



- Compara espectro com uma amostra padrão da 2-butanona é o mais comum mais barato.

ESPECTROS/ANÁLISES

- ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = $C_9H_{10}O_2$)



ESPECTROS/ANÁLISES

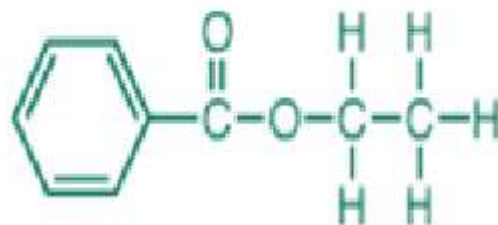
ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = $C_9H_{10}O_2$)

- Calcule o IDH = $C - H/2 + N/2 - X/2 + 1$
- IDH = 5
- - Existem bandas de absorção de C-H acima de 3000cm^{-1} indica que o composto pode ser aromático.
- - Existem bandas C-H abaixo de 3000cm^{-1} indica a presença de grupo alifático.
- - Existe banda característica C=O em 1726cm^{-1} indica que o composto tem uma carbonila e tem dois oxigênios.
- - Provavelmente uma ester aromático pelo carbonila (1726cm^{-1}).

ESPECTROS/ANÁLISES

- ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = $C_9H_{10}O_2$)
- Podemos propor o Benzoato de Etila
- IDH = 5 (Provavelmente aromático)

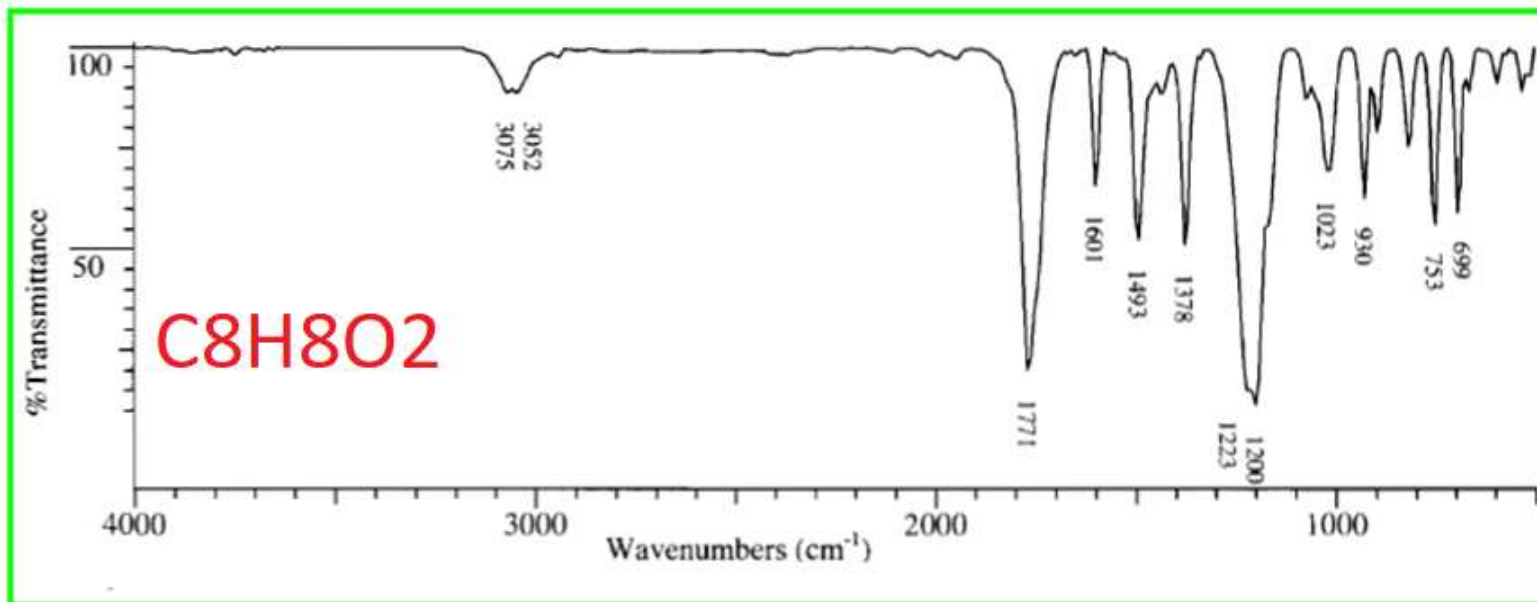
Benzoato de Etila



- Compara espectro com uma amostra padrão do benzoato de etila é o mais comum mais barato.

ESPECTROS/ANÁLISES

ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = $C_8H_8O_2$)



ESPECTROS/ANÁLISES

ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = $C_9H_{10}O_2$)

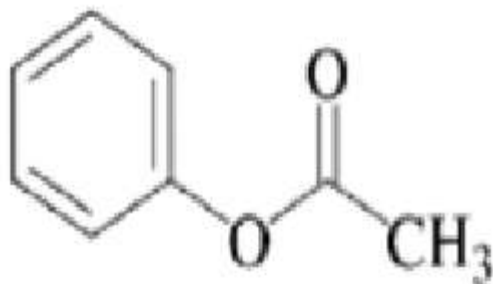
- Calcule o IDH = $C - H/2 + N/2 - X/2 + 1$
- IDH = 5
- - Existem bandas de absorção de C-H acima de 3000cm^{-1} indica que o composto pode ser aromático.
- - Existem bandas C-H abaixo de 3000cm^{-1} indica a presença de grupo alifático.
- - Existe banda característica C=O em 1771cm^{-1} indica que o composto tem uma carbonila e tem dois oxigênios.
- - Provavelmente uma ester aromático pelo carbonila (1771cm^{-1}).

ESPECTROS/ANÁLISES

ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IR (AE = $C_8H_8O_2$)

IDH = 5

Acetato de Fenila



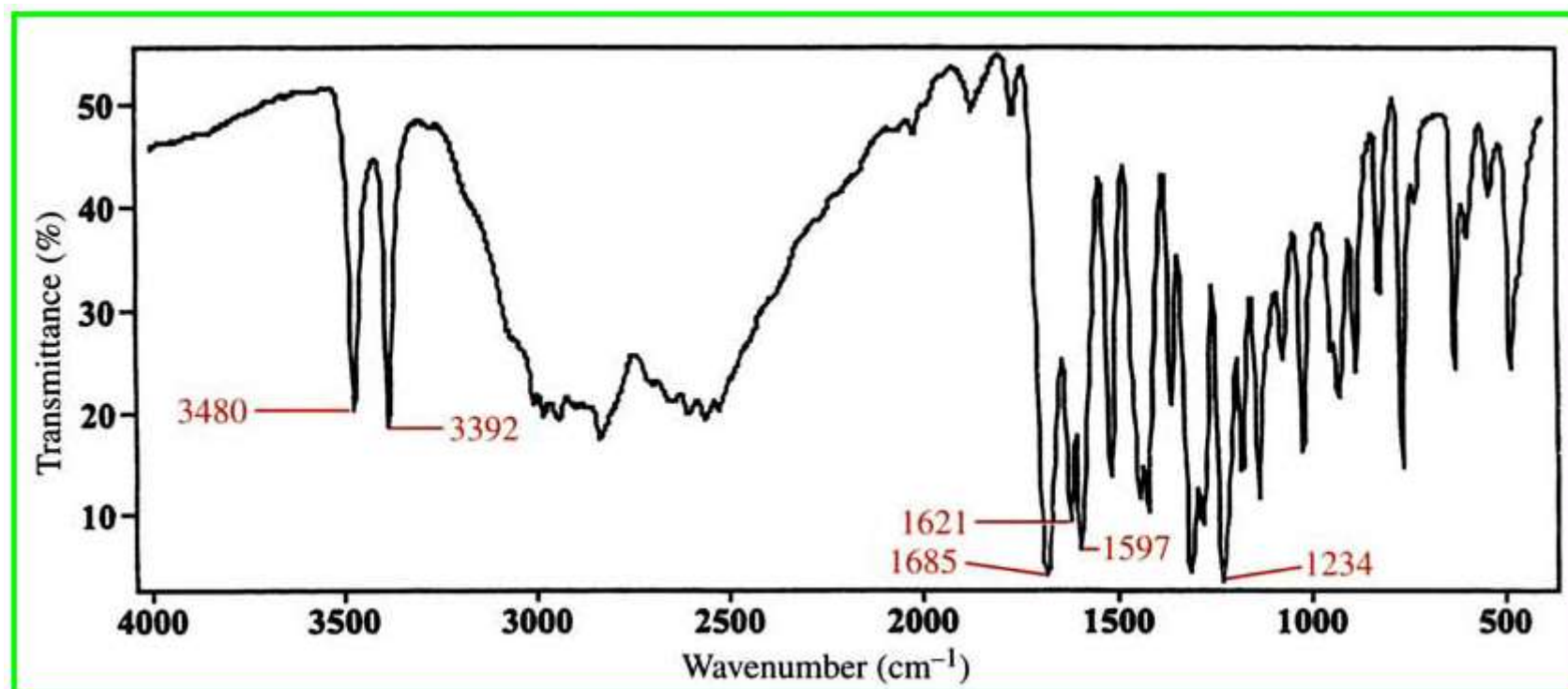
- Compara espectro com uma amostra padrão do acetato de fenila é o mais comum mais barato.

INFRAVERMELHO

EXERCÍCIOS

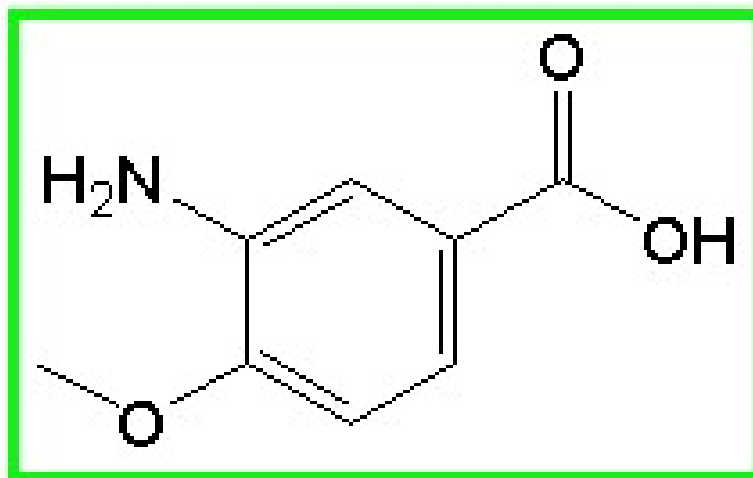
EXERCÍCIOS - INFRAVERMELHO

- **Exercício.1:** O composto A tem fórmula molecular $C_8H_9NO_3$. Calcular o número de duplas equivalente e usar o espectro de IV par sugerir os grupos funcionais presentes.



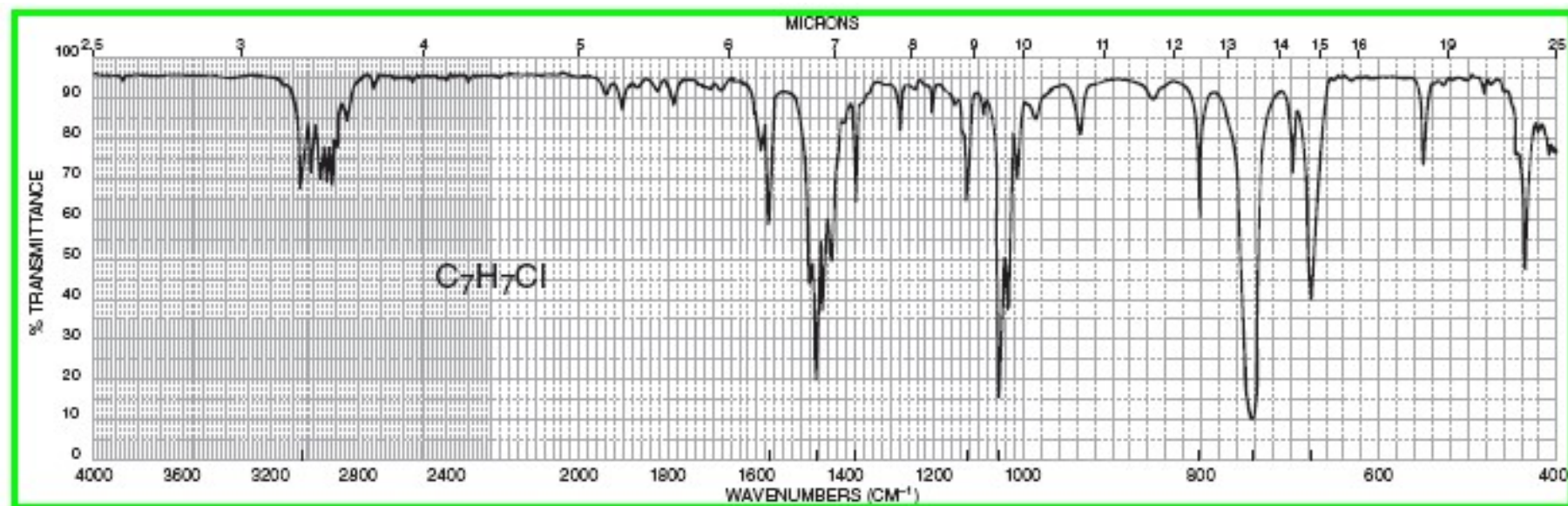
EXERCÍCIOS - INFRAVERMELHO

- Resposta do Exercício.1:
- Fórmula: $C_8H_9NO_3$
- Cálculo do IDH = $C - (H/2) + (N/2) - (X/2) + 1$
- $IDH = 8 - (9/2) + (1/2) + 1 = 5$ insaturações
- Tem grupo NH_2 ; $C=O$; OH



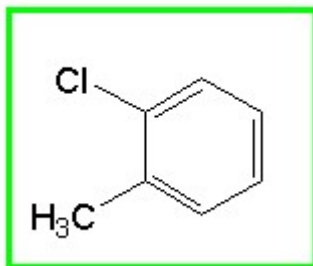
EXERCÍCIOS - INFRAVERMELHO

- **Exercício.2:** Proponha a fórmula estrutural a partir do espectro de FTIR abaixo:



EXERCÍCIOS - INFRAVERMELHO

- Resposta-Exercício.2:
- Fórmula: C_7H_7Cl
- Cálculo do IDH = $C - (H/2) + (N/2) - (X/2) + 1$
- $IDH = 7 - (7/2) + (0) - (1/2) + 1 = 4$ insaturações
- 2-Clorotolueno



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- PAVIA, D. L.; LAPMAN, G. M.; KRIZ, G. S., *"Introduction to Spectroscopy"*, Saunders Golden Sunburst Series, Harcourt Brace College Publishers, New York, USA, Fifth Edition, 2015.
- DYER, J. R., **“Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos”**, Editora Edgard Blucher LTDA, São Paulo-S, 1977.
- ANDERSON, R. J.; BENDELL, D. J.; GROUNDWATER, D. J. **Organic Spectroscopic Analysis**. Ed. RSC, 2004.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- IVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. . ***“Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos”***, Editora Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro, RJ, **1994**,
- VOGEL, A. I. . ***“Química Orgânica”***, Tradução da 3ª Edição, Ao livro Técnico S. A. e Editora da Universidade de São Paulo, Rio de Janeiro, GB, **1971**, Vol. III, (UV e IV), pg.1194-1211.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CAMPOS, M. M., "***Química Orgânica***", Editora Edgard Blucher Ltda, Editora da Universidade de São Paulo, 1977, Vol. 2, 405-424(IR), 424-431(UV), 432-512(RMN) e 513-538 (MASSA).
- HARRIS, D. C. . **Análise Química Quantitativa**, Sétima Edição, Editora LTC, Rio de Janeiro, 2008.

ESPECTROS/ANÁLISES

**FIM DA 2ª PARTE
DE
INFRAVERMELHO**