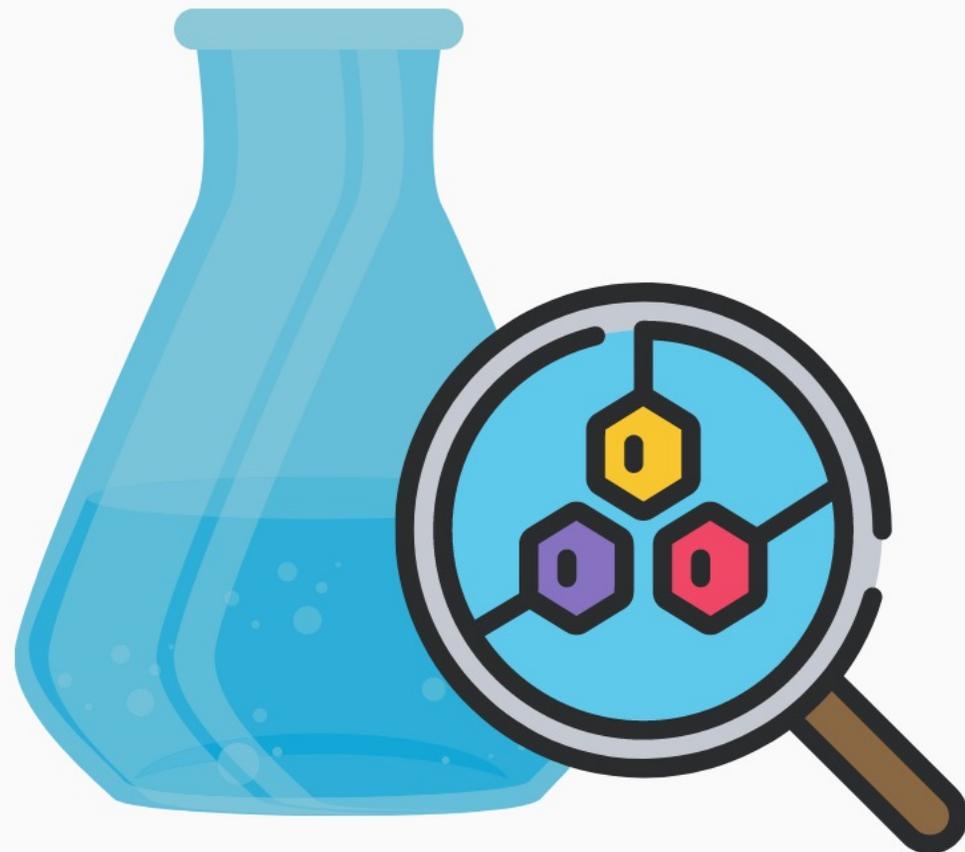


Análise Instrumental



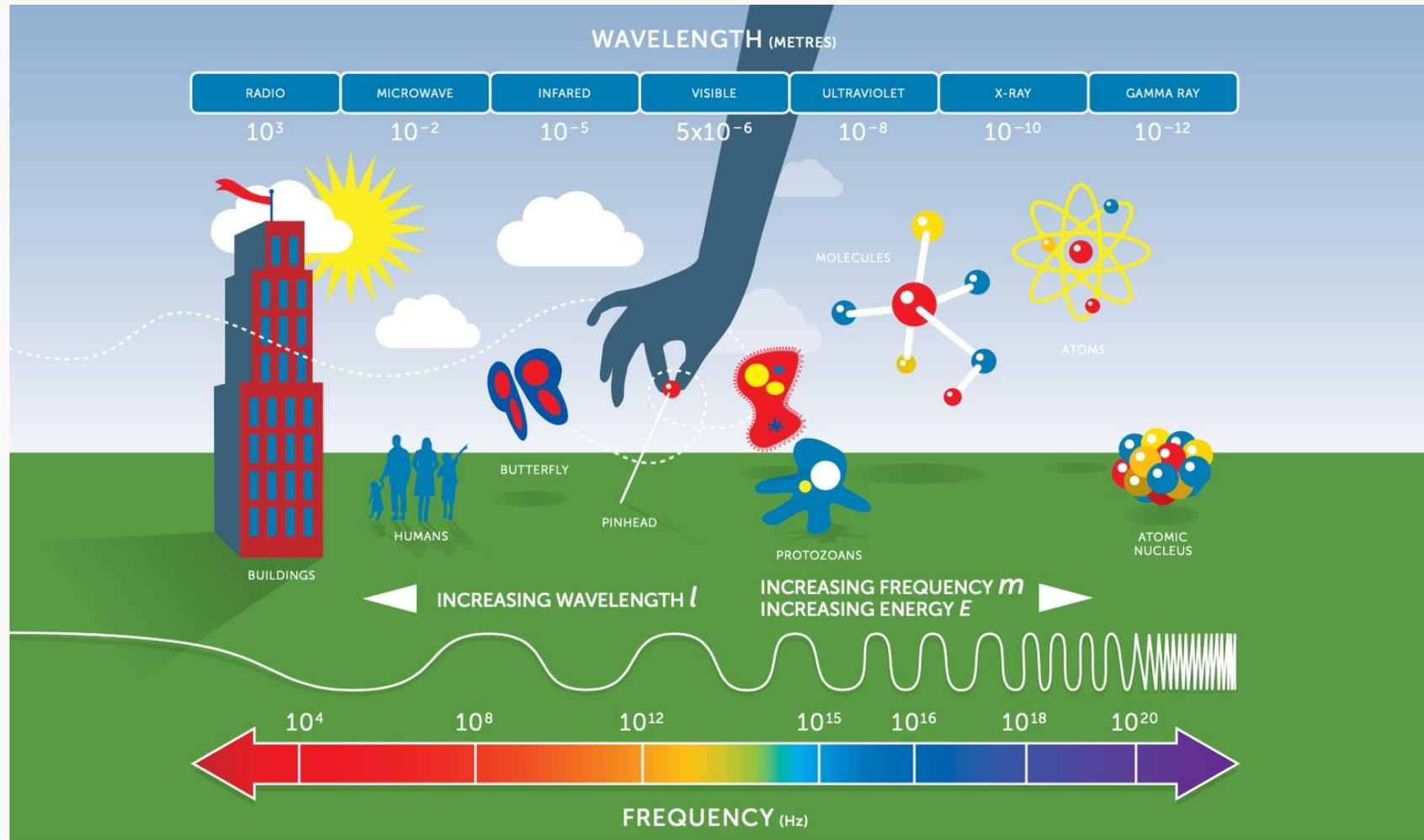
Profa. Talita M. Lacerda

- Departamento de Biotecnologia
- Escola de Engenharia de Lorena
- Universidade de São Paulo
- talitalacerda@usp.br
- 25 de outubro de 2021



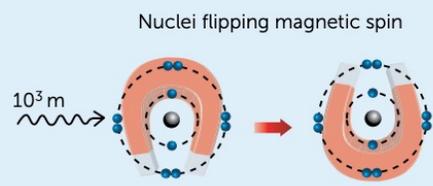
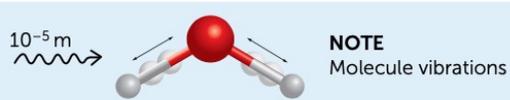
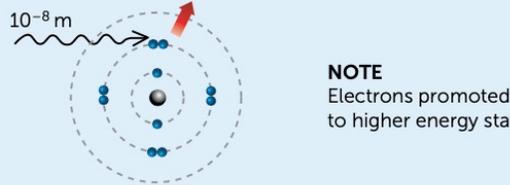
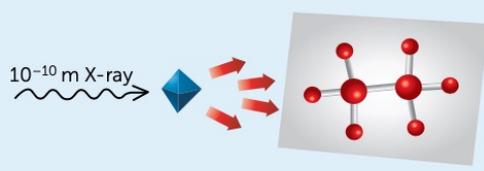
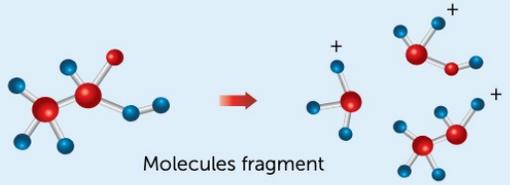
Espectroscopia de Infravermelho

Fourier Transform InfraRed spectroscopy





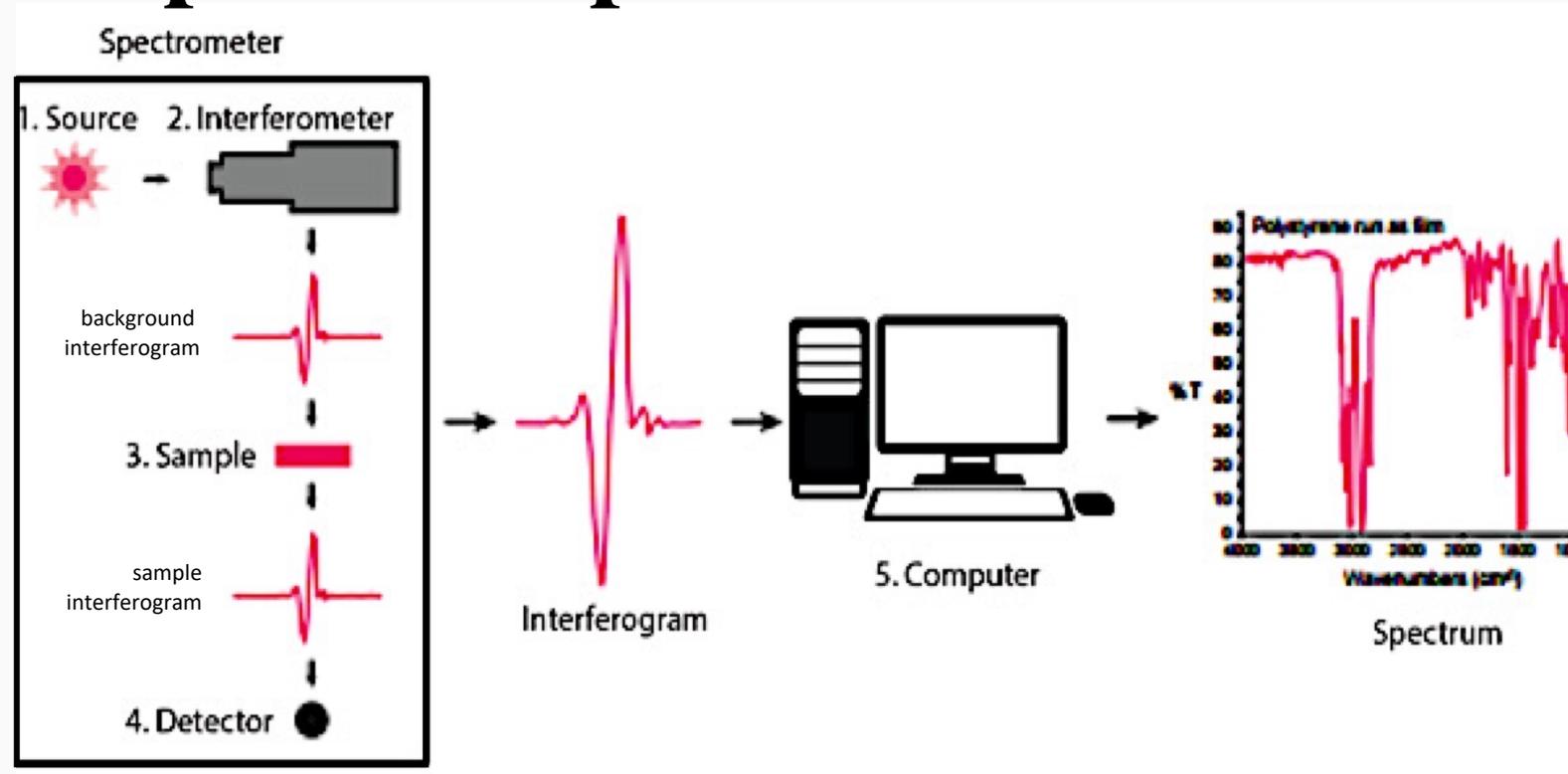
Espectro Eletromagnético

TECHNIQUE	RADIATION		WHAT CAN IT SEE?
Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy	Radio waves (10^3 m)		How neighbouring atoms of certain nuclei (e.g. ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P) in a molecule are connected together, as well as how many atoms of these types are present in different locations in the molecule.
Infrared spectroscopy	Infrared (10^{-5} m)		The functional groups that are present in a molecule.
Ultraviolet-visible spectroscopy	Ultraviolet (10^{-8} m)		Conjugated systems (i.e. alternating single and double bonds) in organic molecules as well as the metal-ligand interactions in transition metal complexes.
X-ray crystallography	X-rays (10^{-10} m)		How all the atoms in a molecule are connected in a three-dimensional arrangement.
Mass spectrometry	Non-spectroscopic technique		The mass to charge ratio of the molecular ion (i.e. the molecular weight) and the fragmentation pattern, which may be related to the structure of the molecular ion.





Espectroscopia de Infravermelho



Número de onda: outra maneira de descrever a frequência da radiação eletromagnética e a mais usada na espectroscopia de infravermelho.

-
-
-

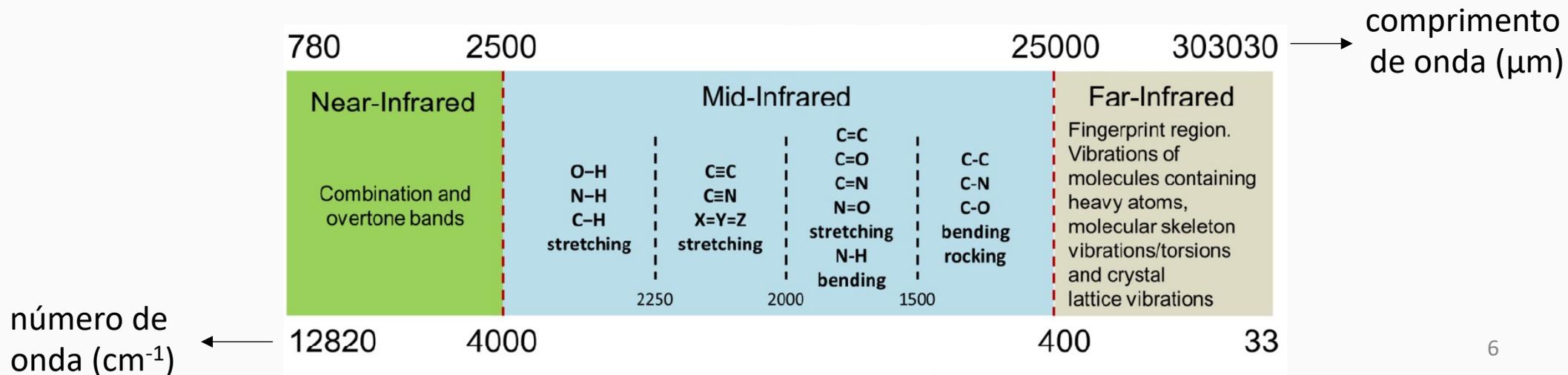
É o número de ondas em um centímetro.

$$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (\text{because } 1 \mu\text{m} = 10^{-4} \text{ cm})$$



Espectroscopia de Infravermelho

Região	Intervalo de comprimento de ondas (λ), μm	Região de número de onda (ν'), cm^{-1}	Região de frequência (ν), Hz
Próximo	0,78 a 2,5	12.800 a 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio	2,5 a 50	4.000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante	50 a 1.000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
Mais usada	2,5 a 15	4.000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

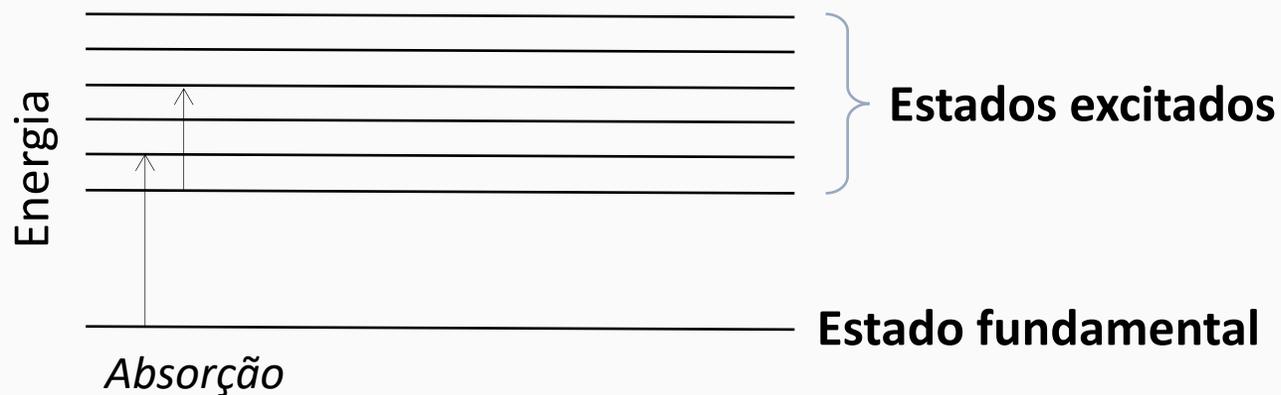




Espectroscopia de Infravermelho

{ Teoria quântica: Estados energéticos das espécies químicas }

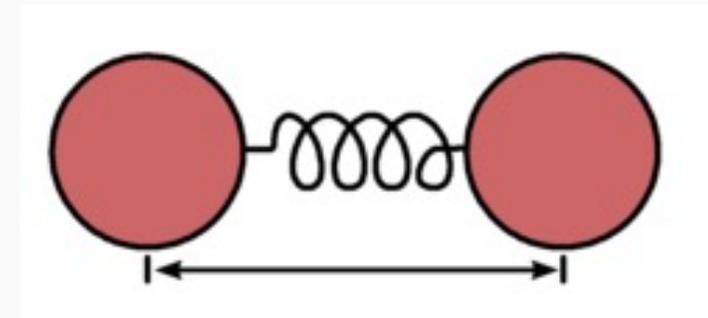
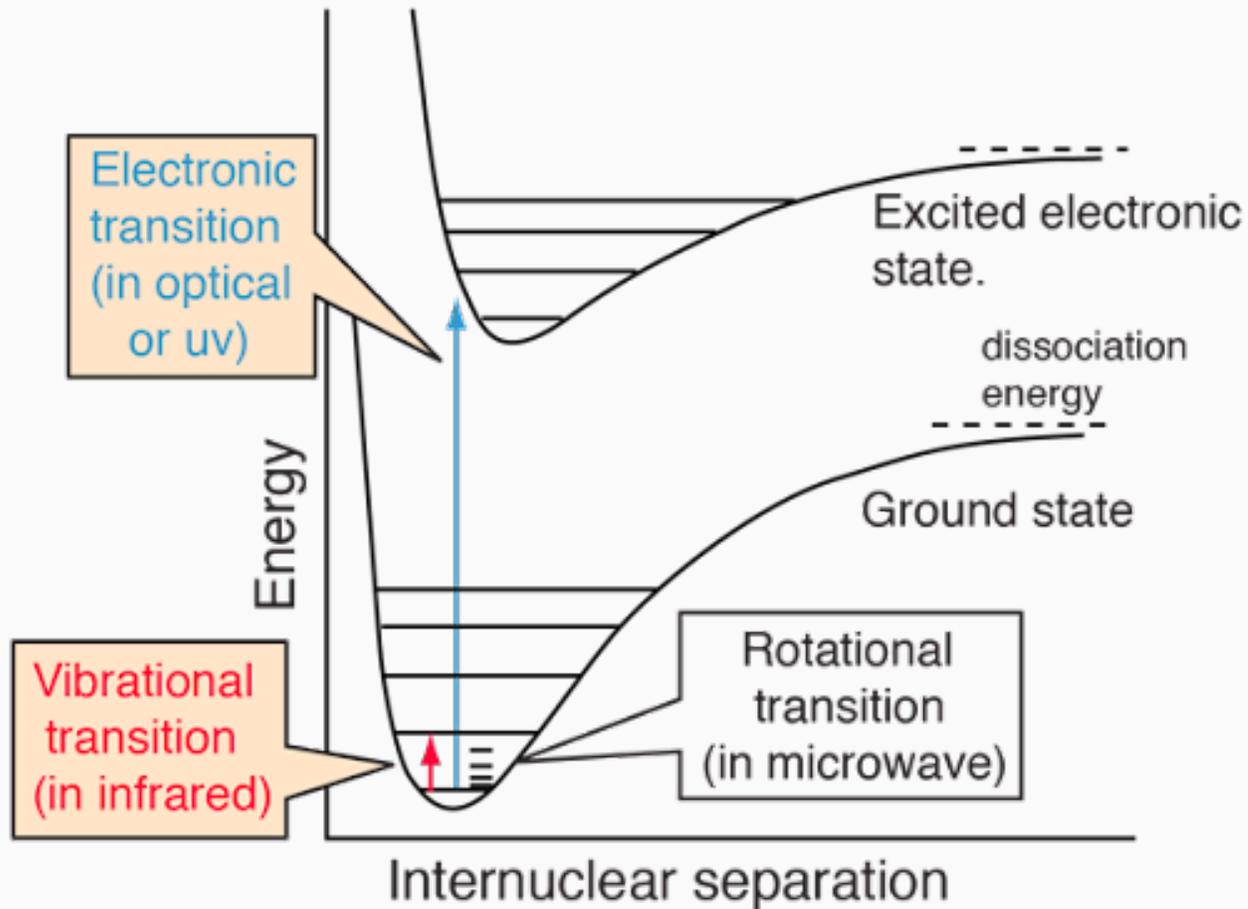
Absorção de um fóton por uma molécula: promoção a um **estado excitado**



$$E = h \cdot \nu = hc / \lambda$$



Espectroscopia de Infravermelho

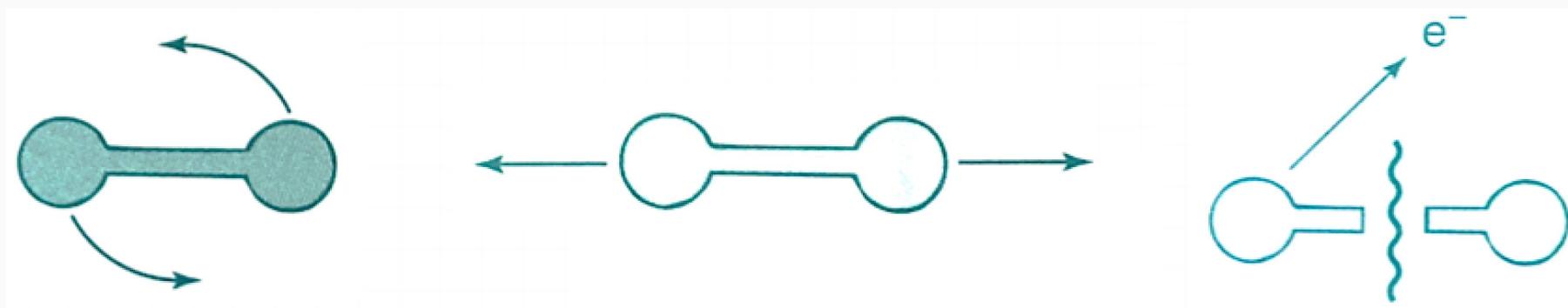


tratamento matemático:
modelo clássico + modelo quântico



Estados Vibracionais

- Radiação na região de **microondas**: movimentos de **rotação**
- Radiação na região do **infravermelho**: movimentos de **vibração**
- Luz **visível** e radiação **ultravioleta**: transferência de elétrons para **estados de maior energia**
- **Raios-X** e radiação ultravioleta de **baixo comprimento de onda**: **rompimento** da ligações e **ionização** das moléculas





Estados Vibracionais

Vibrações de
estiramento

Stretching vibrations

Envolve uma variação
contínua na distância
interatômica ao longo do
eixo da ligação entre dois
átomos

2 tipos

simétrico

assimétrico

Vibrações de
deformação angular

Bending vibrations

Caracterizadas pelas
variação do ângulo entre
duas ligações

4 tipos

tesoura

torção

leque

balanço

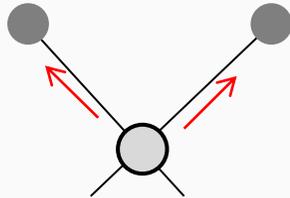




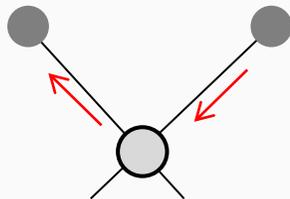
Estados Vibracionais

Vibrações de estiramento

Stretching vibrations



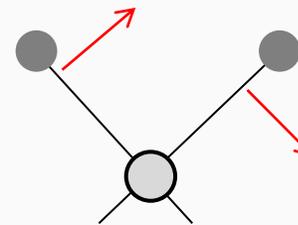
simétrico



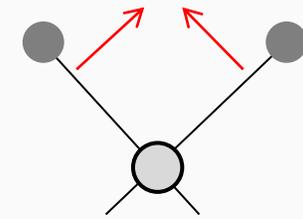
assimétrico

Vibrações de deformação angular

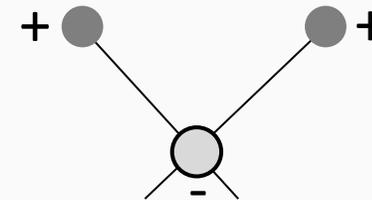
Bending vibrations



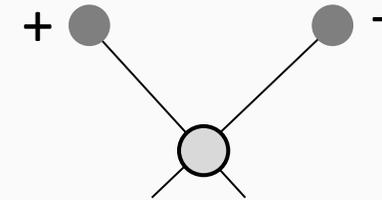
balanço



tesoura



leque

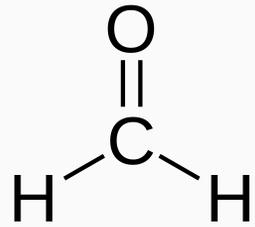


torção

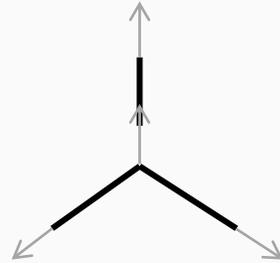




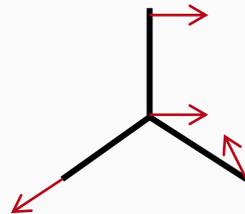
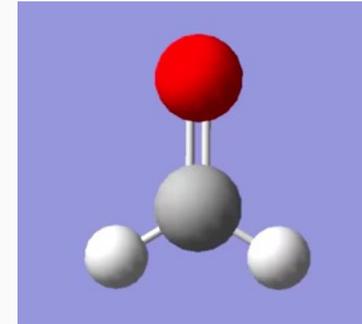
Estados Vibracionais



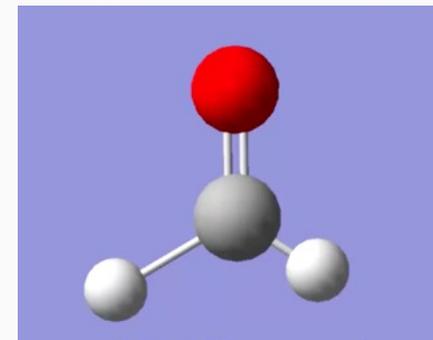
Exemplo:
molécula de
formaldeído



Estiramento simétrico C-H
em 2766 cm^{-1}
(3615.33 nm)

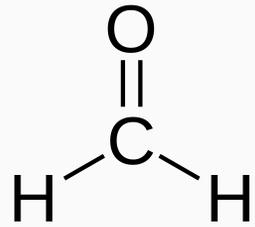


Estiramento assimétrico C-H
em 2843 cm^{-1}
(3517.41 nm)

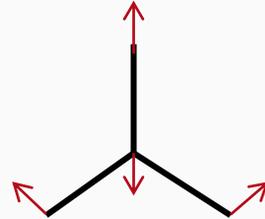




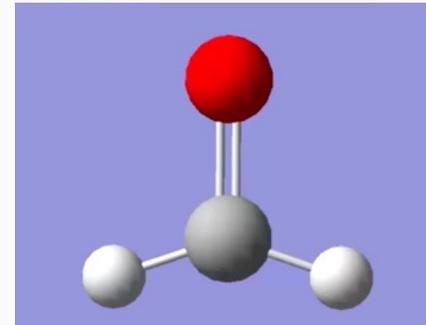
Estados Vibracionais



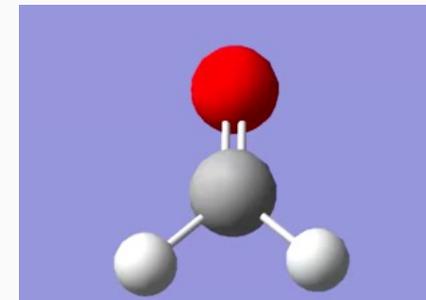
Exemplo:
molécula de
formaldeído



Estiramento simétrico C-O
em 1743 cm^{-1}
(5737.23 nm)

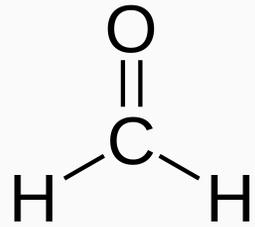


Deformação angular
simétrica em 1500 cm^{-1}
(6666.67 nm)

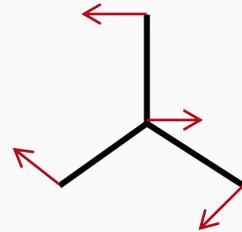




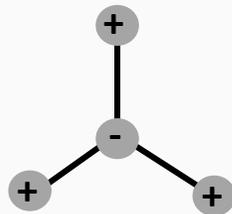
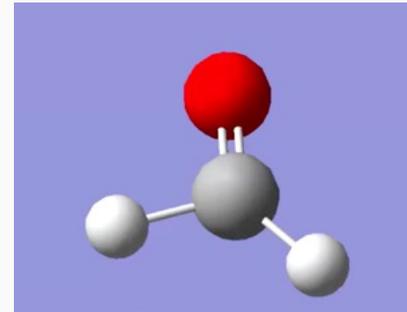
Estados Vibracionais



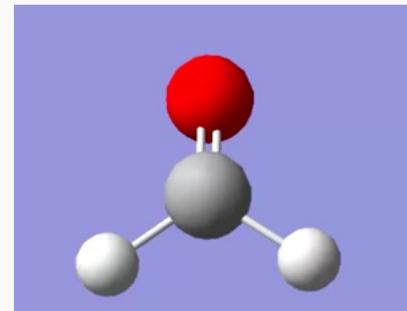
Exemplo:
molécula de
formaldeído



Deformação angular
assimétrica em 1251 cm^{-1}
(7993.61 nm)



Deformação angular
fora do plano em 1167 cm^{-1}
(8568.98 nm)



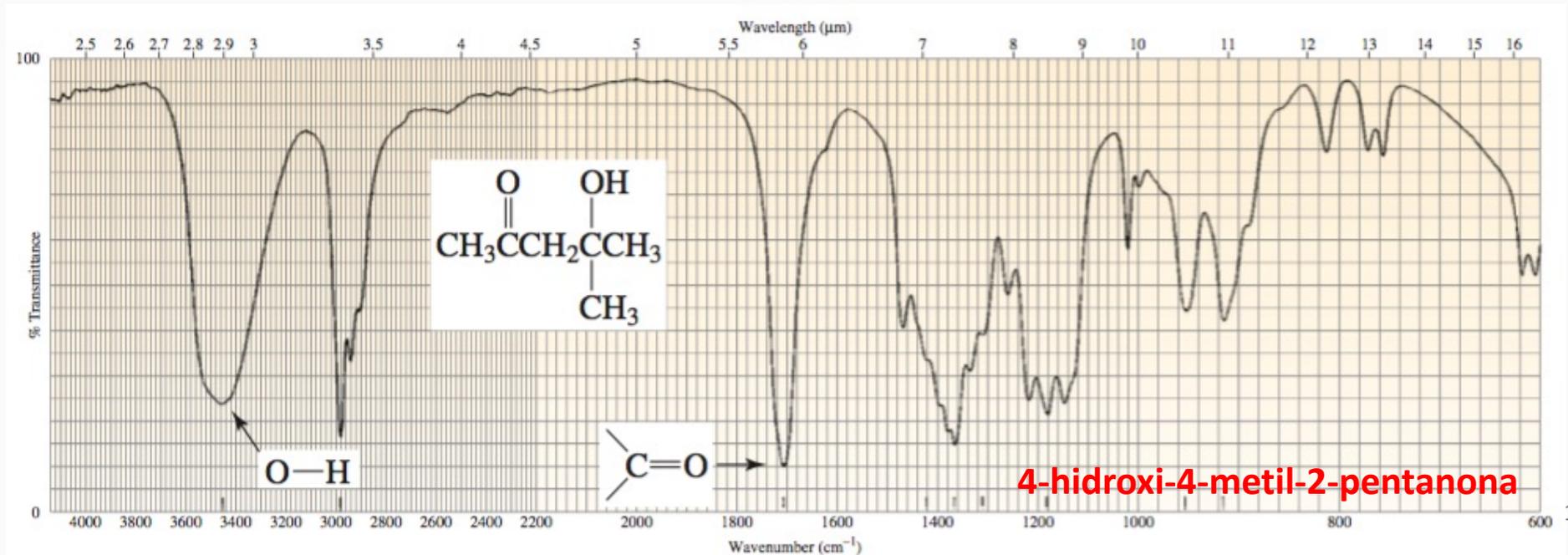


Estados Vibracionais

- Se: composto recebe **radiação e frequência coincidente** com a dos movimentos de vibração molecular → **Absorção de energia** → **Amplitude dos movimentos de vibração aumenta**

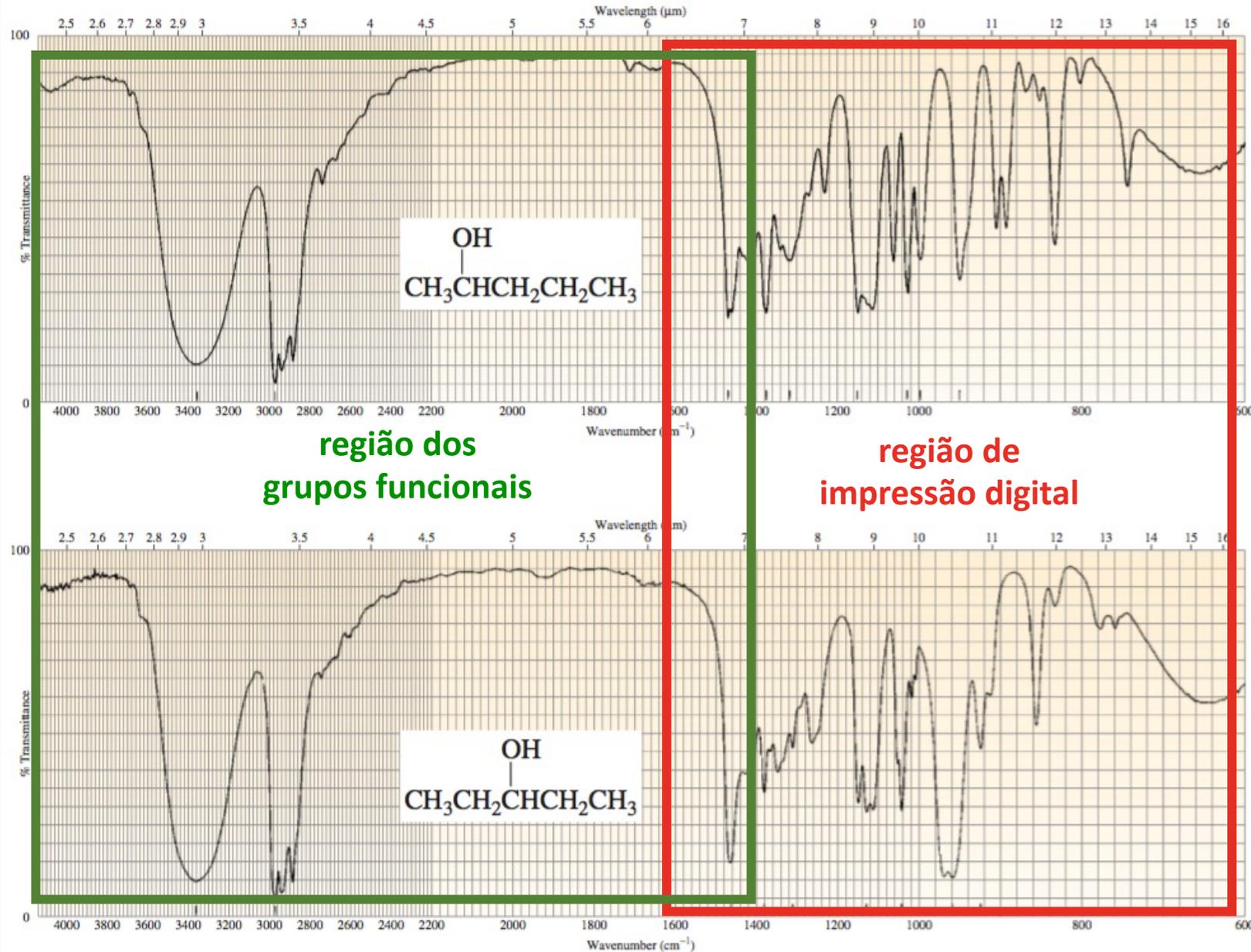
Experimentalmente: determinação dos números de onda da energia absorvida

Identificação do tipo de ligação entre os átomos





2-pentanol



bandas não podem ser individualmente associadas a determinadas ligações



região característica de uma determinada molécula

3-pentanol



Identificação de Grupos Funcionais

exame do espectro



consulta de tabelas

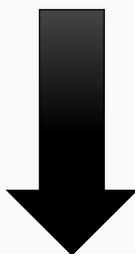


**Identificação de
estruturas
moleculares**

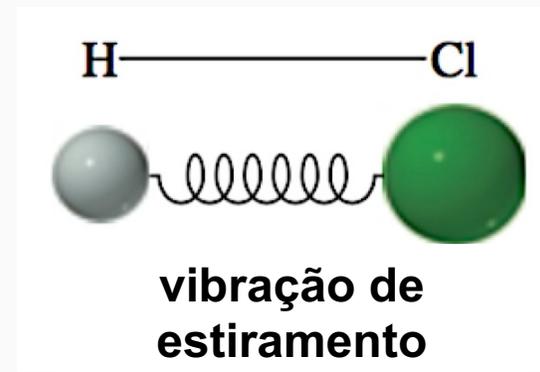
Type of bond	Wavenumber (cm ⁻¹)	Intensity
C≡N	2260–2220	medium
C≡C	2260–2100	medium to weak
C=C	1680–1600	medium
C=N	1650–1550	medium
	~1600 and ~1500–1430	strong to weak
C=O	1780–1650	strong
C–O	1250–1050	strong
C–N	1230–1020	medium
O–H (alcohol)	3650–3200	strong, broad
O–H (carboxylic acid)	3300–2500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

Identificação de Grupos Funcionais

Fenômeno da absorção da radiação no infravermelho



Variação do estado vibracional e rotacional que as moléculas podem apresentar



São possíveis espectros de infravermelho de absorção, emissão e reflexão
– em função do objetivo da análise

Comumente: % Transmitância

Variações de dipolo durante vibrações e rotações

- **Radiação infravermelha:** não é energética o suficiente para causar transições eletrônicas

Para que uma molécula absorva radiação infravermelha



Ocorrência de **variação no momento de dipolo** como consequência do movimento vibracional ou rotacional

Radiação interage com a molécula, causando variações na amplitude de um de seus movimentos

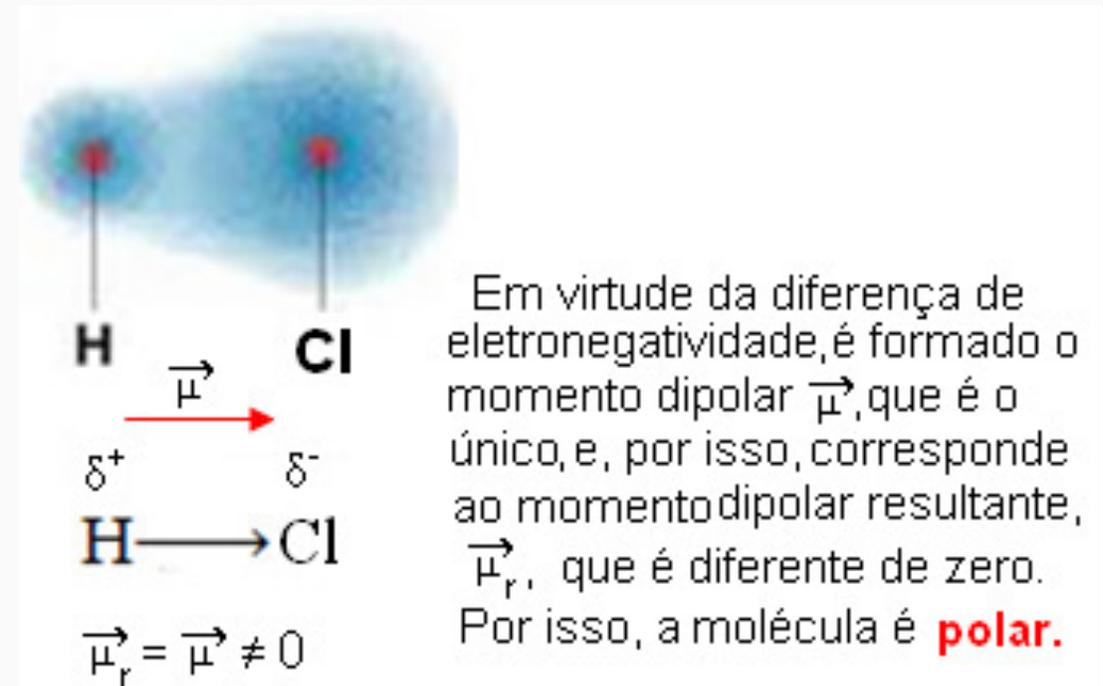


Variações de dipolo durante vibrações e rotações

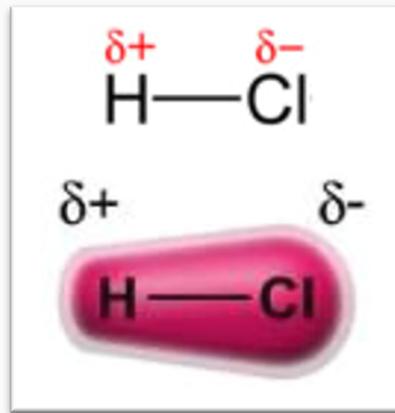
- **Radiação infravermelha:** não é energética o suficiente para causar transições eletrônicas

(EXEMPLO) **HCl:**

Distribuição *assimétrica* de carga



$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{d}$$

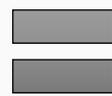


Vibração de
molécula de HCl

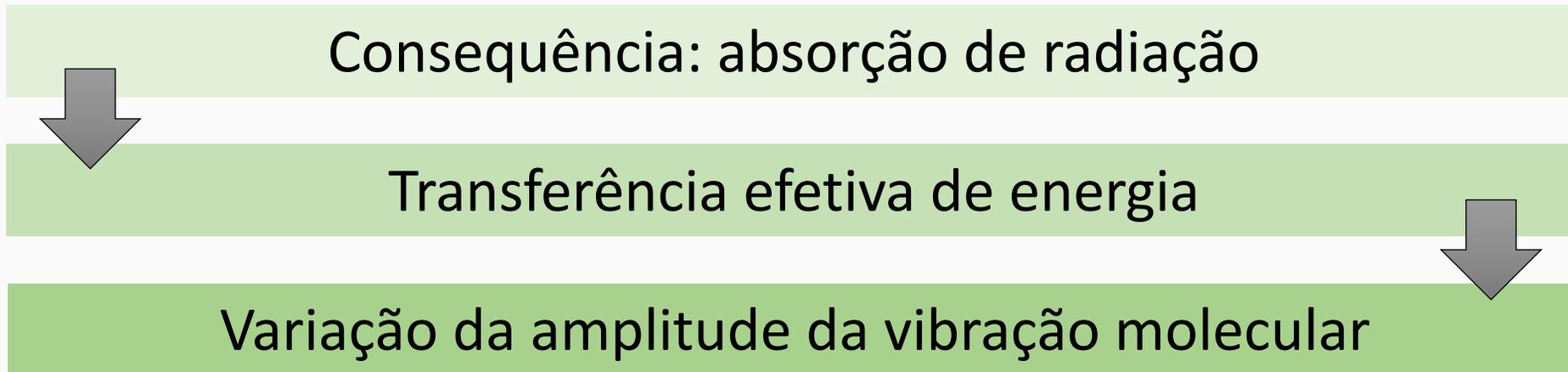
Variação regular do
momento dipolar

Surgimento de um
campo que pode
interagir com o campo
elétrico associado à
radiação

Frequência da radiação



Frequência vibracional
natural da molécula

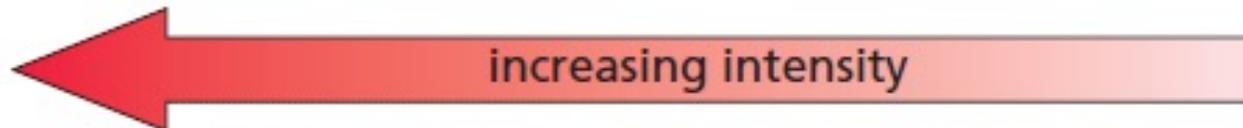
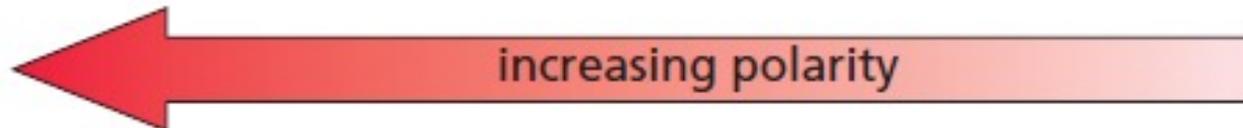
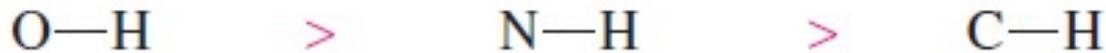


Variações de dipolo durante vibrações e rotações

- **INTENSIDADE** das bandas de absorção: Depende de quão intensa é a variação no momento dipolar associado à vibração. **Quanto maior a variação, mais intensa a absorção.**

$$\mu = \delta \cdot d$$

Vibrações de estiramento:
a distância entre os átomos e o momento de dipolo aumentam



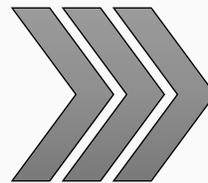
Estas substâncias **não absorvem** no infravermelho!



A Posição das Bandas de Absorção

- **Átomos em uma molécula:** Posições variam devido a movimentos de vibração e rotação em torno das ligações

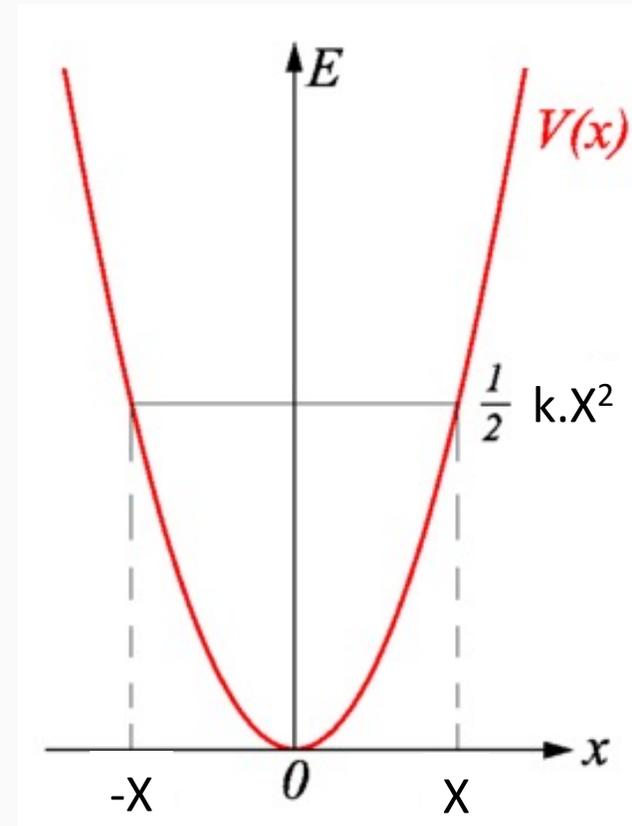
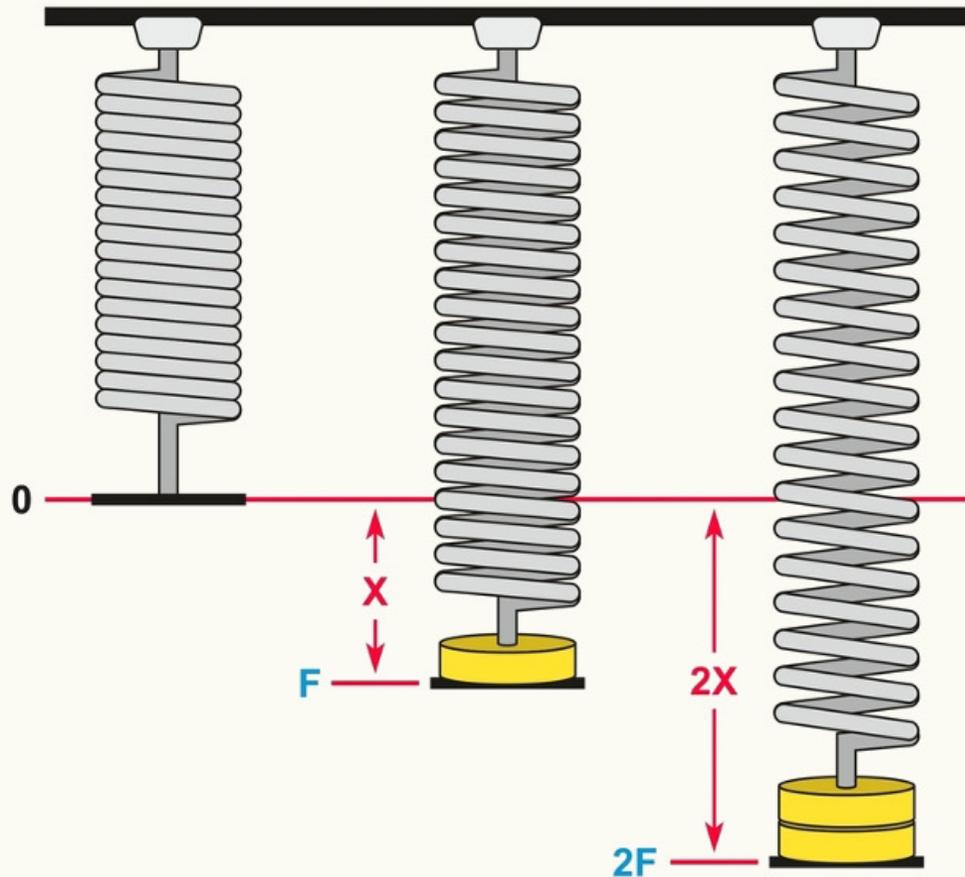
Moléculas constituídas de muitos átomos



Fácil determinação do número e natureza dos movimentos de vibração



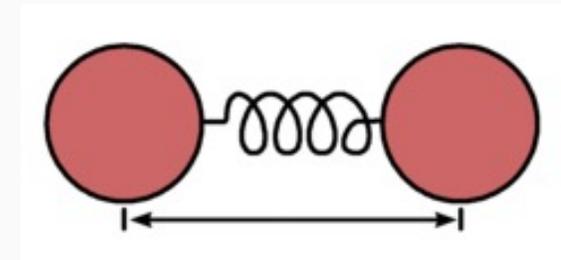
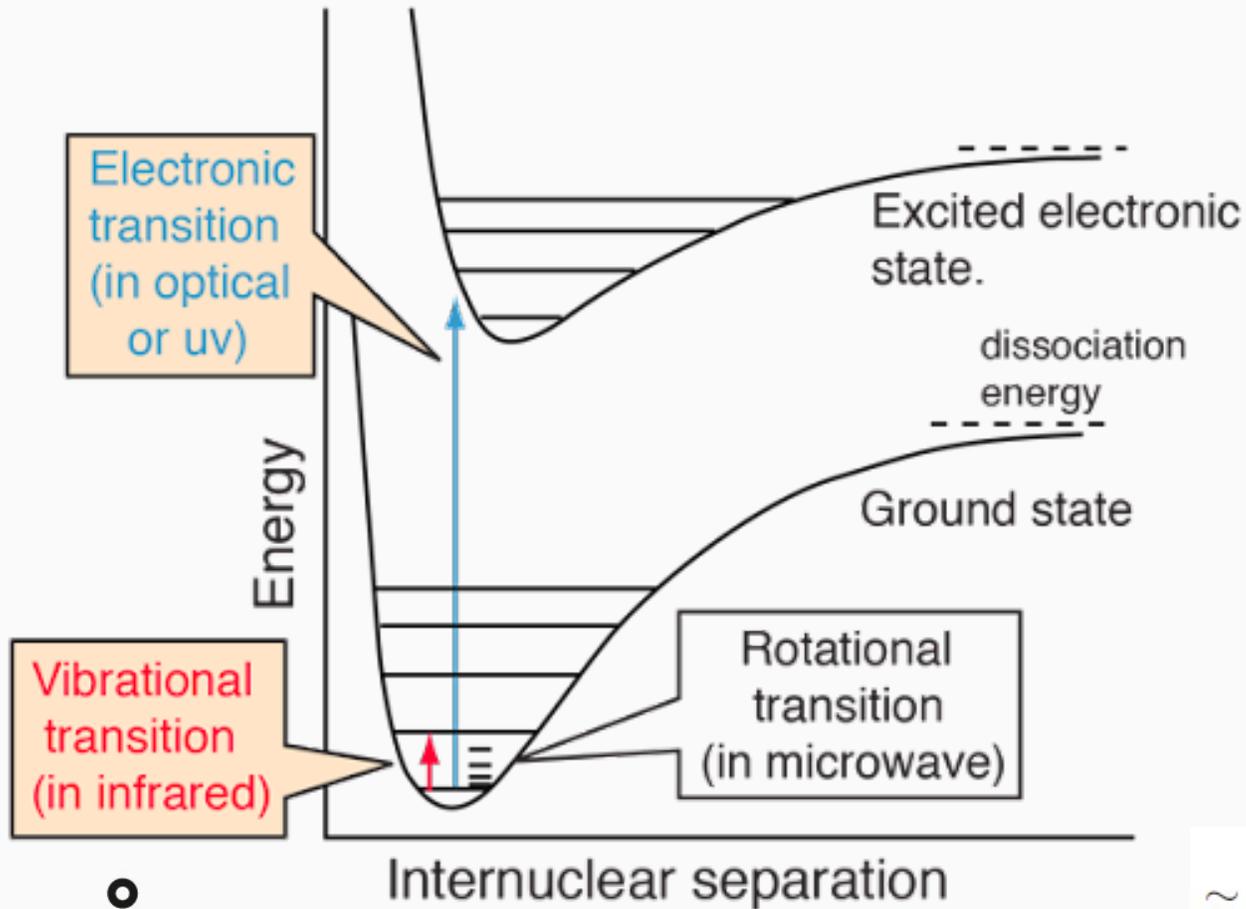
A Posição das Bandas de Absorção



Robert Hooke
★1635 - †1703

Lei de Hooke:
 $F = -k \cdot X$

A Posição das Bandas de Absorção



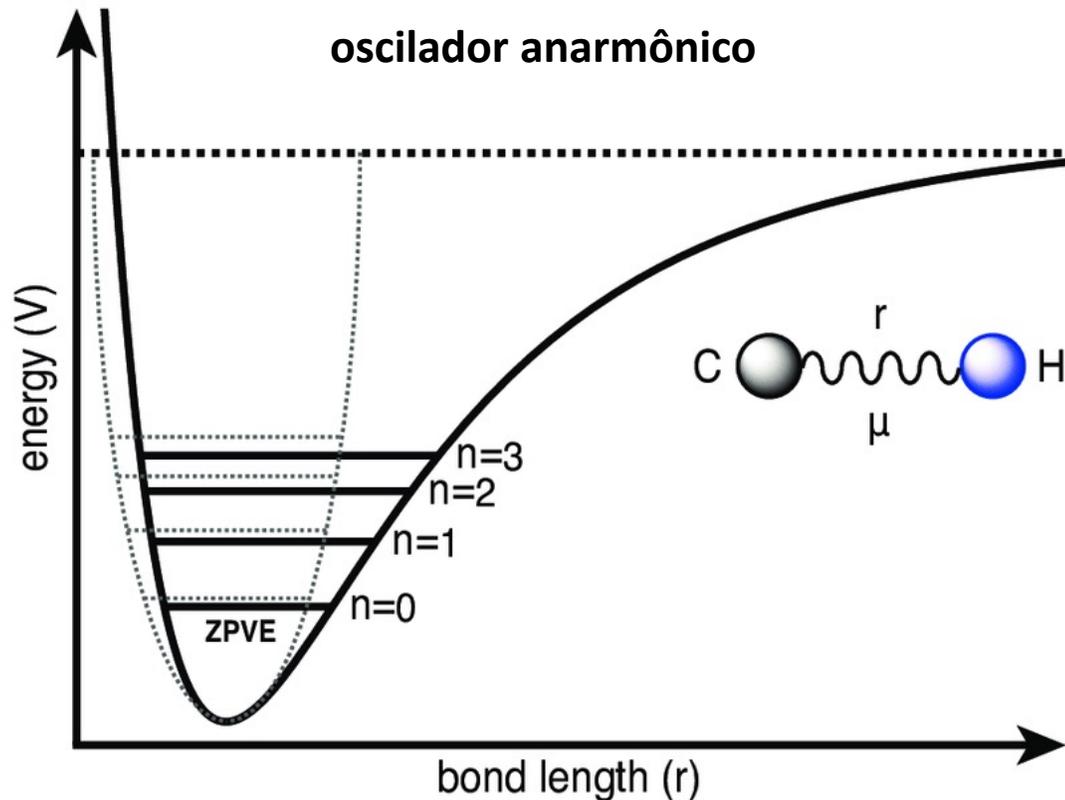
tratamento matemático:
modelo clássico + modelo quântico



$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left[\frac{f(m_1 + m_2)}{m_1 m_2} \right]^{1/2} \quad c = \text{the speed of light}$$

A Posição das Bandas de Absorção

A teoria quântica indica que as únicas transições permitidas são aquelas em que o número quântico vibracional muda em uma unidade, isto é, $\Delta v = \pm 1 \rightarrow$ **Regra de seleção**



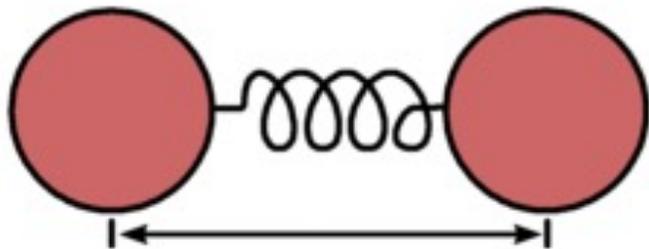
- **UMA MOLÉCULA SÓ PODERÁ ABSORVER ENERGIA IGUAL A UM MÚLTIPLO DE $h \cdot \nu$**
- Transições em que $\Delta v = 2$, por exemplo, também são permitidas e são chamadas de **overtones (frequências de combinação)**



A Posição das Bandas de Absorção

Lei de Hooke: $F = -k \cdot X$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left[\frac{f(m_1 + m_2)}{m_1 m_2} \right]^{1/2} \quad c = \text{the speed of light}$$



Quanto mais forte a ligação, maior a energia necessária para estirá-la (uma ligação mais forte corresponde a uma mola mais apertada)



A frequência da vibração é inversamente proporcional à massa dos átomos ligados à mola, portanto átomos mais pesados vibram em frequências mais baixas.

Ligações mais fortes e átomos mais leves dão origem a frequências mais altas!

$C \equiv N$
 $\sim 2200 \text{ cm}^{-1}$
 $C = N$
 $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$
 $C - N$
 $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$

$C - H$
 $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$
 $C - D$
 $\sim 2200 \text{ cm}^{-1}$
 $C - O$
 $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$
 $C - Cl$
 $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$



Acoplamento Vibracional

- **Todos os movimentos de vibração são possíveis** em moléculas contendo mais de dois átomos
- Interação (ou acoplamento de vibrações) pode ocorrer se as vibrações envolvem ligações de um mesmo átomo central

Entre vibrações
de estiramento

Entre vibrações de
deformação angular

Entre uma vibração de estiramento
e uma de deformação angular

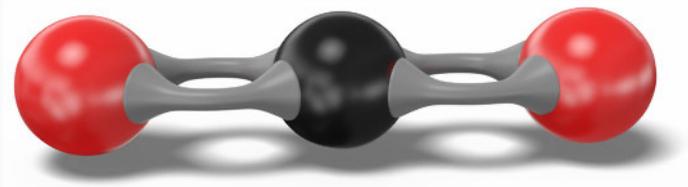


- ✓ Acoplamento é máximo quando os grupos têm energias individuais aproximadamente iguais
 - ✓ Não há acoplamento entre grupos separados por duas ou mais ligações



Acoplamento Vibracional

Número de modos vibracionais em moléculas com N átomos =
 $3N - 5$ (lineares); $3N - 6$ (não-lineares)



$$\text{CO}_2 \text{ (linear)} = 3 \times 3 - 5 = 4 \text{ *modos normais*}$$

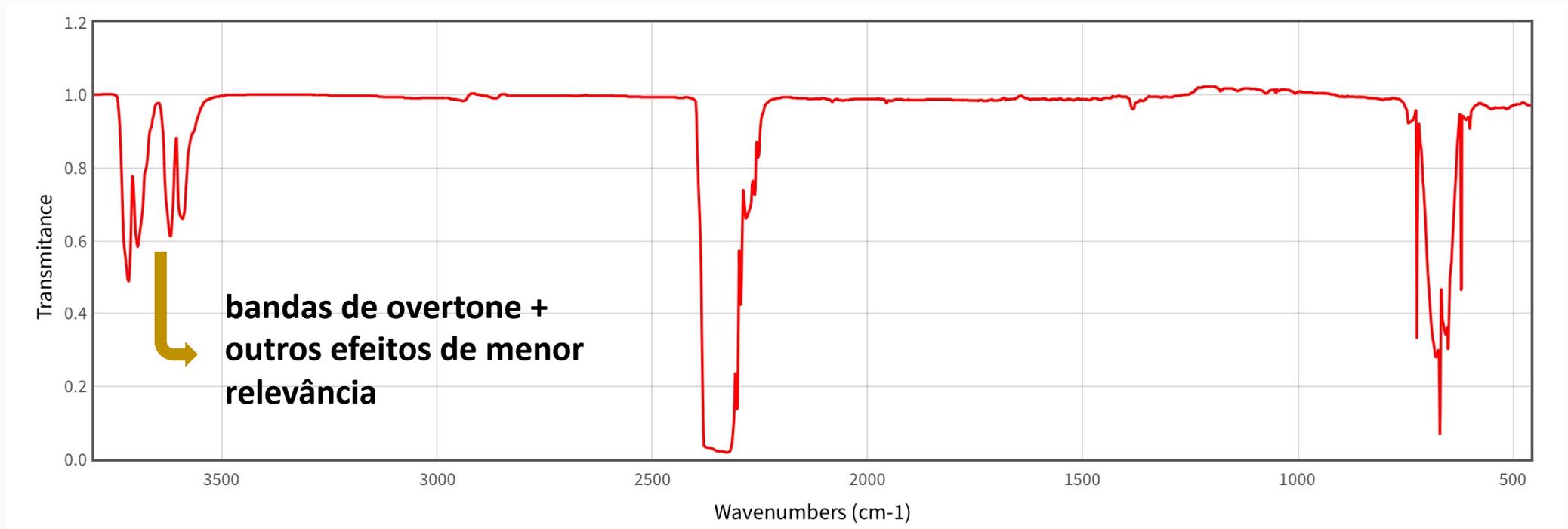
2 modos de estiramento;
2 modos de deformação angular





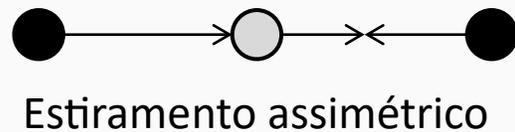
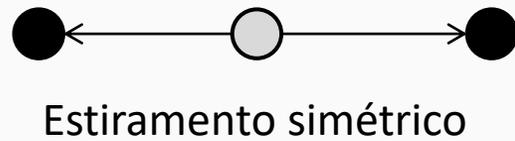
Acoplamento Vibracional

- ✓ **CO₂**: experimentalmente, picos de absorção em 2350 cm⁻¹ e 667 cm⁻¹

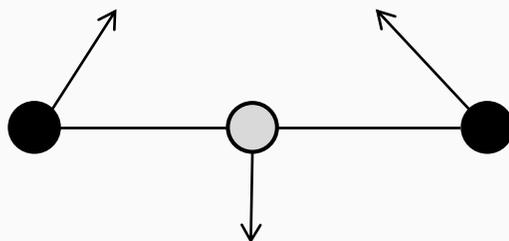
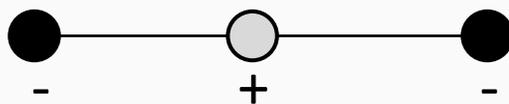




Acoplamento Vibracional



Ocorrência de acoplamento devido ao átomo de C comum



Vibrações de deformação angular do tipo tesoura

Vibração de estiramento simétrico:
não causa variação no dipolo

Inativa no infravermelho

Vibração de estiramento assimétrico:
variação efetiva periódica na distribuição de carga
variação no momento dipolar

Absorção em 2330 cm⁻¹

Vibrações idênticas em energia

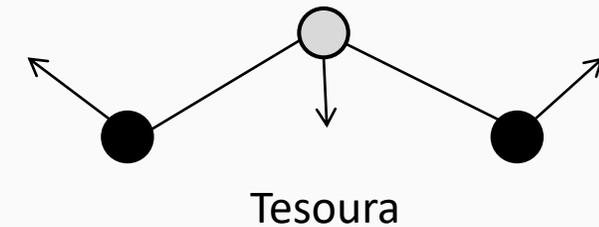
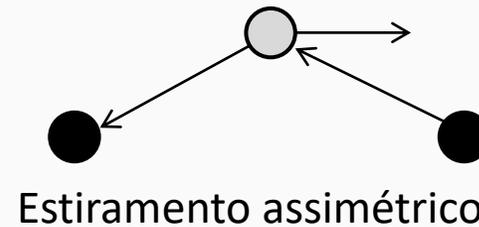
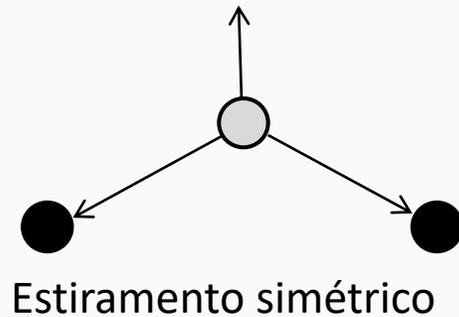
Pico único em 667 cm⁻¹





Acoplamento Vibracional

- EXEMPLO: moléculas triatômicas não-lineares
✓ SO_2 , NO_2 , H_2O



Provoca variação
de dipolo

Moléculas triatômicas lineares: 2 picos de absorção
Moléculas triatômicas não-lineares: 3 picos de absorção

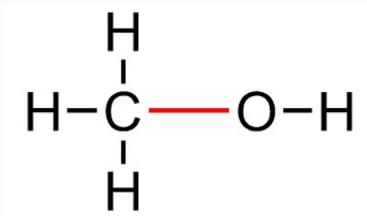
$$3N - 5 \text{ (lineares); } 3N - 6 \text{ (não-lineares)}$$



Acoplamento Vibracional

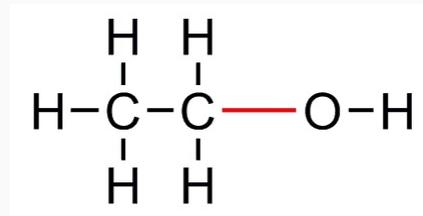
- Principal consequência da ocorrência de acoplamentos
- ✓ A posição de um pico de absorção correspondente a um dado grupo funcional **nem sempre pode ser especificada com exatidão**
- ✓ **Ex. frequência de estiramento C–O**

Metanol



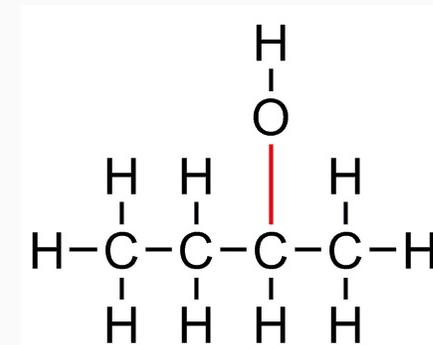
1034 cm⁻¹

Etanol



1053 cm⁻¹

2-butanol



1105 cm⁻¹





Espectrômetro de Infravermelho

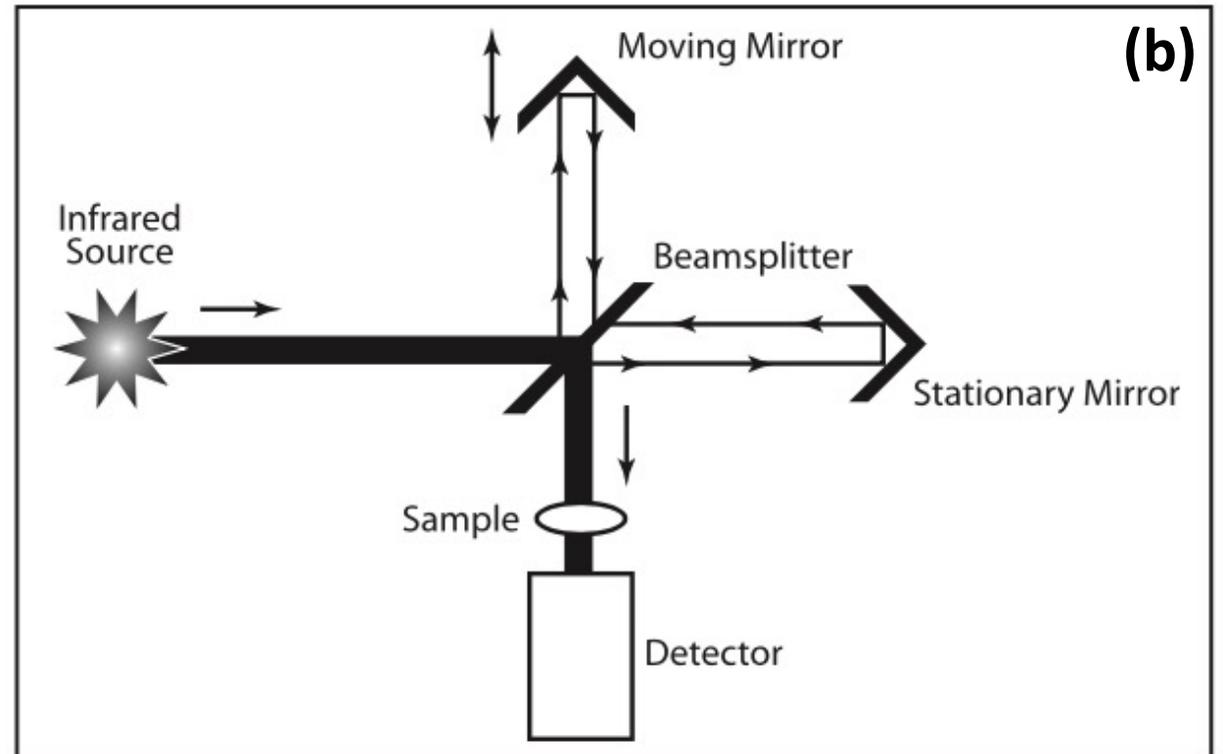
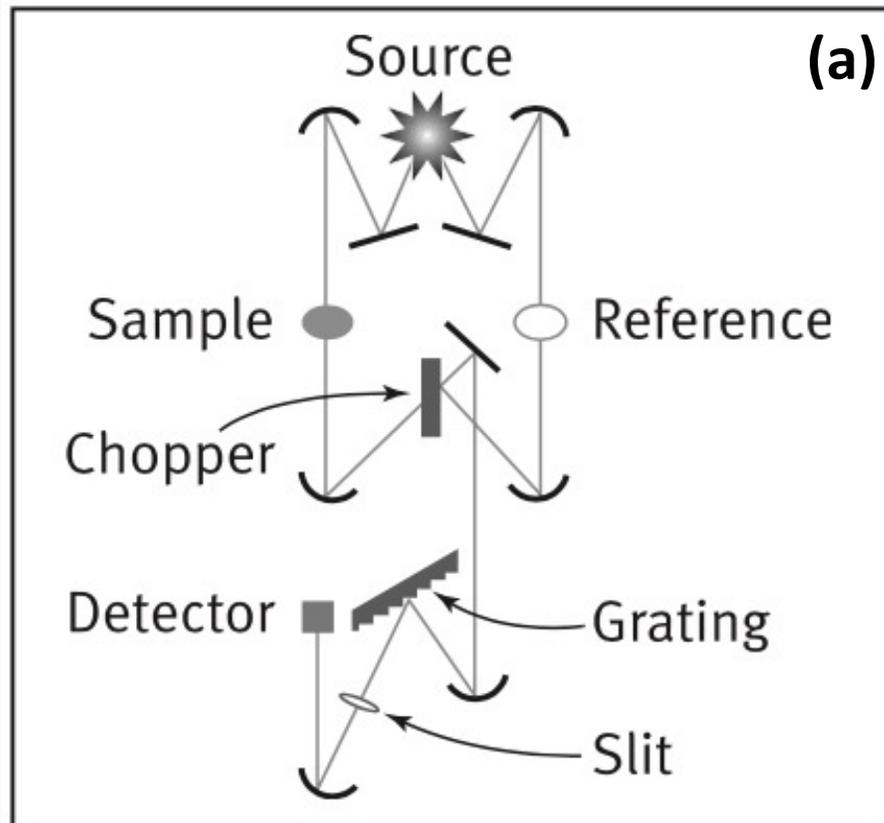
- *Instrumentos dispersivos e de transformada de Fourier*





Espectrômetro de Infravermelho

- ✓ instrumentos dispersivos (a) e de transformada de Fourier (b)





Espectrômetro de Infravermelho

Fenômeno da absorção da radiação no infravermelho

Variação do estado vibracional e rotacional que as moléculas podem apresentar

ESPECTRO TÍPICO

Em função do objetivo da análise, são possíveis espectros de infravermelho de absorção, emissão e reflexão,
Comumente: % Transmitância

Espectrômetros de infravermelho dispersivos: uso de uma espécie de monocromador para fazer a varredura espectral

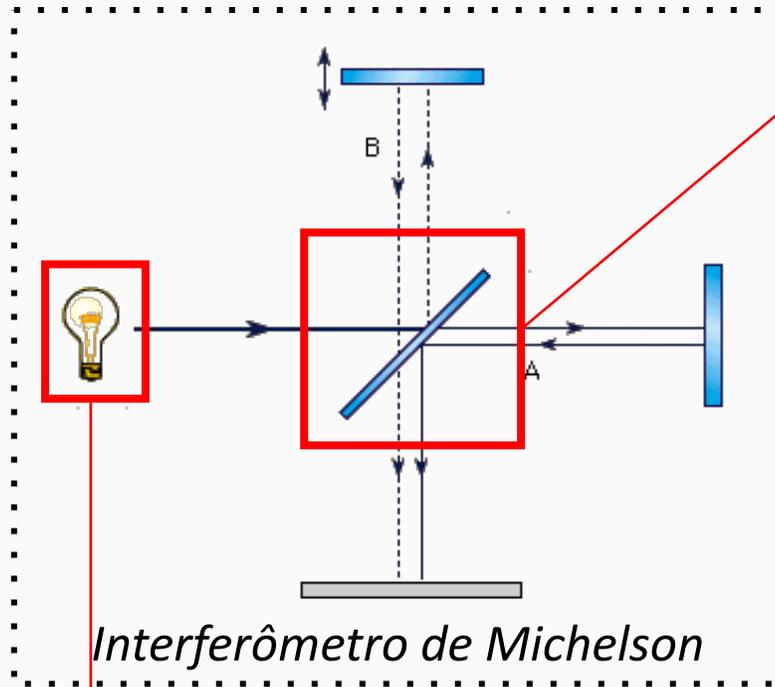
Equipamentos atuais: espectrômetros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Interferômetro de Michelson





Espectrômetro de Infravermelho



Divisor de feixes

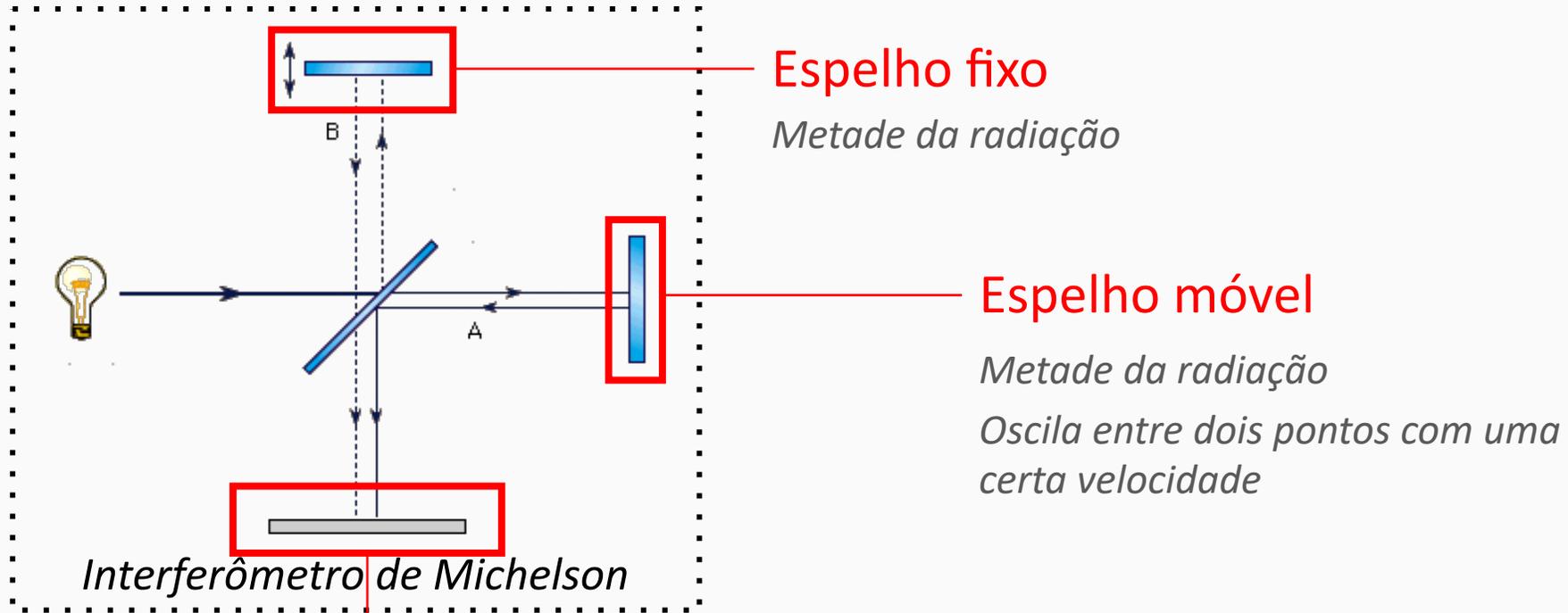
Radiação que chega a partir de uma fonte de radiação no infravermelho é dividida

Fonte de radiação no infravermelho





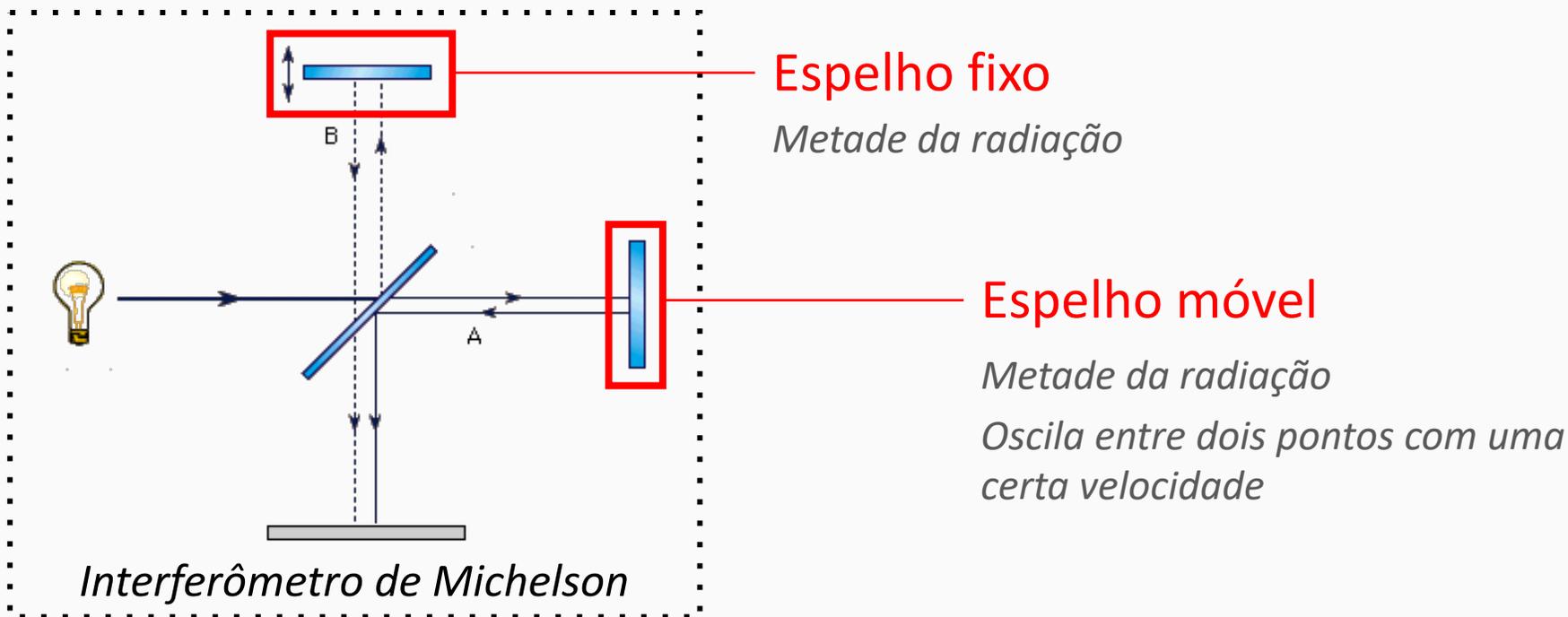
Espectrômetro de Infravermelho



Feixes de radiação refletidos pelos espelhos (fixo e móvel) são combinados e chegam até o detector



Espectrômetro de Infravermelho



○
○
●

Combinação de uma radiação com uma distância fixa com outra de distância variável (pela oscilação do espelho)

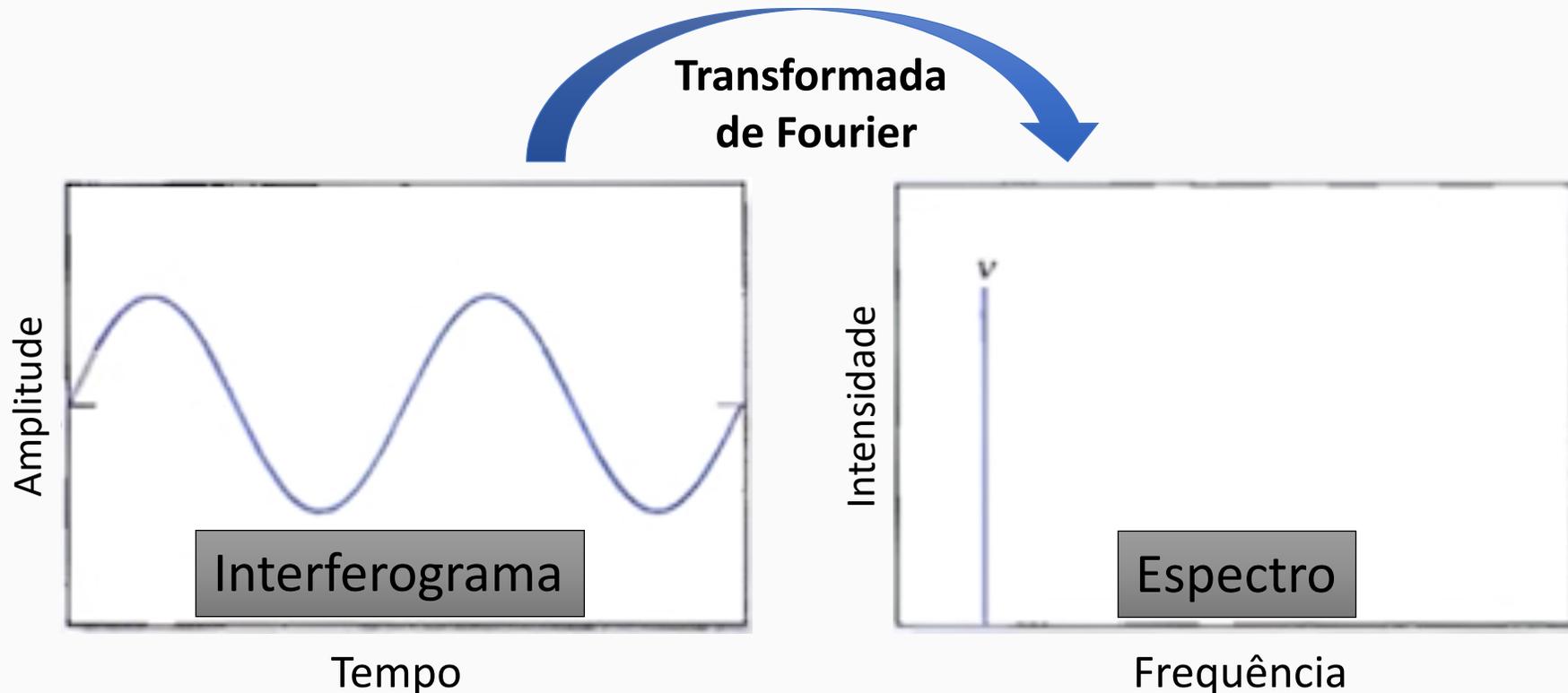
GERAÇÃO DE UM INTERFEROGRAMA





Espectro de Infravermelho

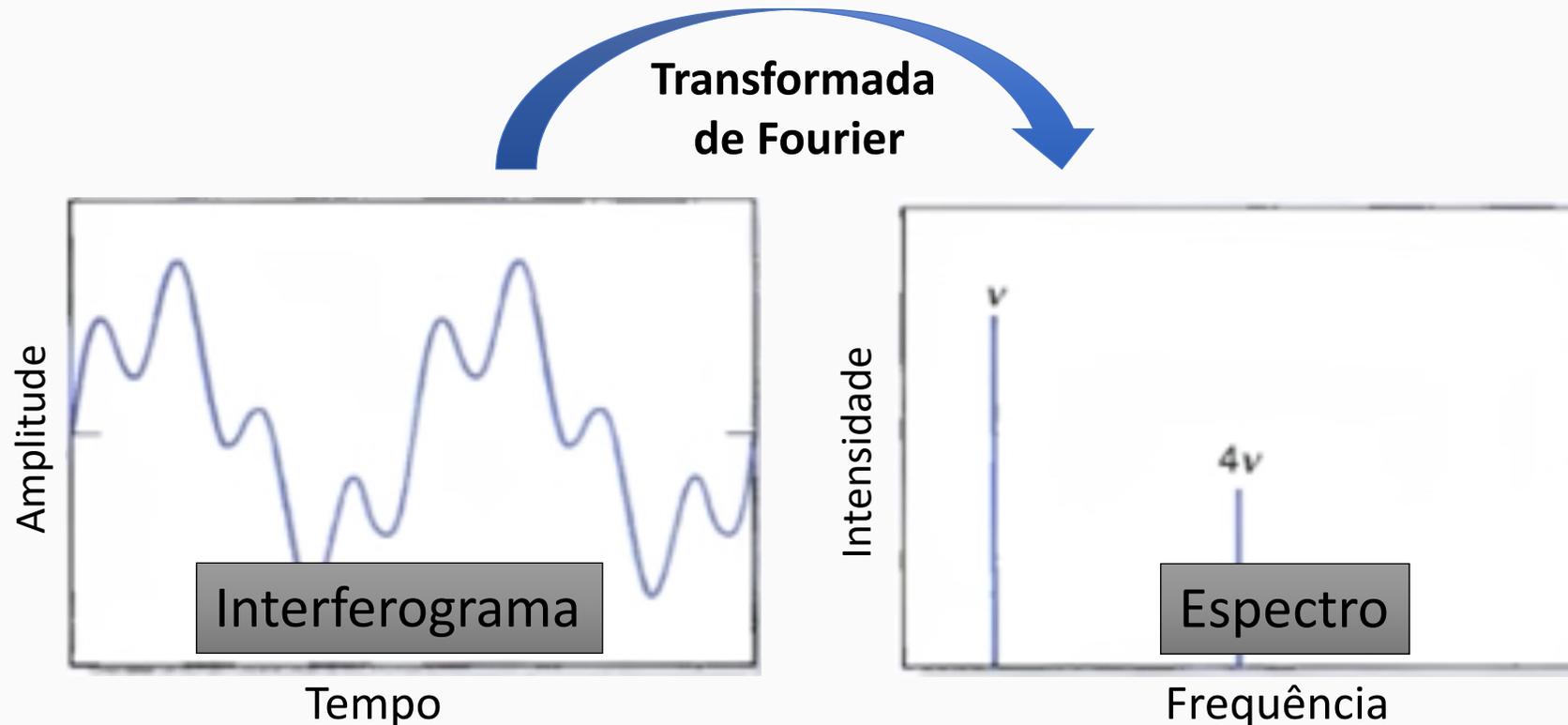
- **Interferograma:** gráfico de intensidade oscilatória da radiação que é detectada ao final da análise e que, por meio de uma transformada de Fourier, passa para o domínio da frequência





Espectro de Infravermelho

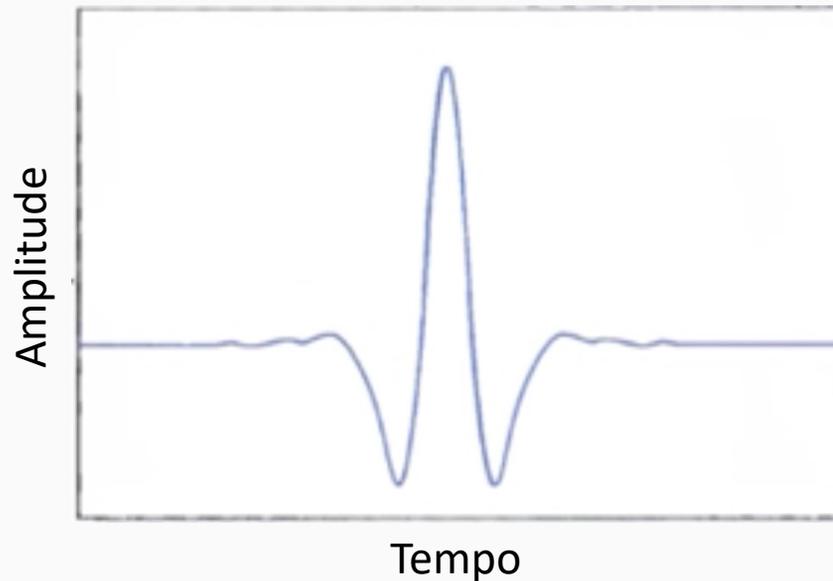
- **Interferograma:** gráfico de intensidade oscilatória da radiação que é detectada ao final da análise e que, por meio de uma transformada de Fourier, passa para o domínio da frequência





Espectro de Infravermelho

- **Tipicamente:** o tratamento por transformada de Fourier de um interferograma de uma análise por infravermelho leva a uma **banda espectral**.

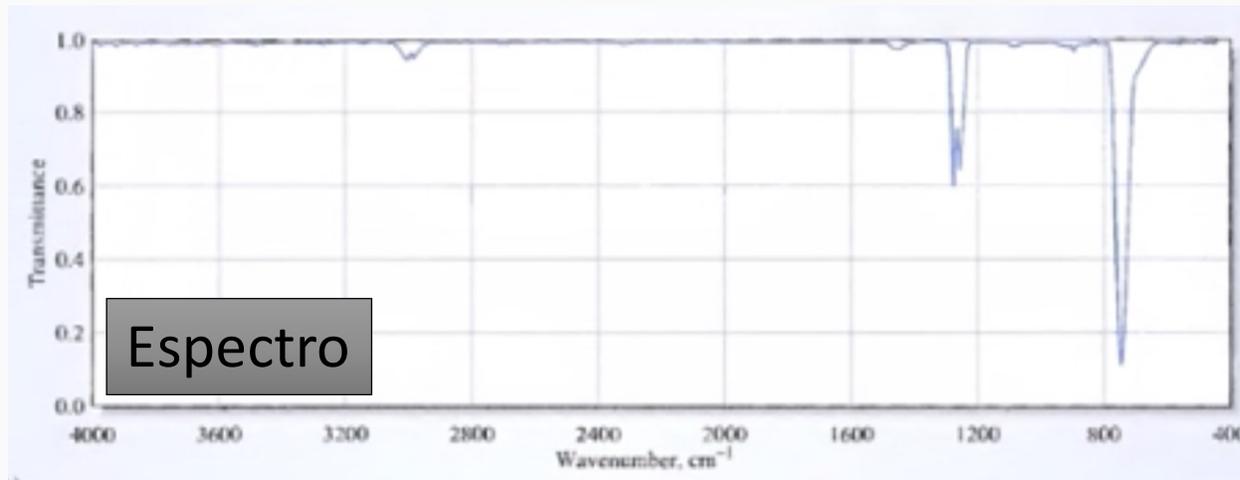
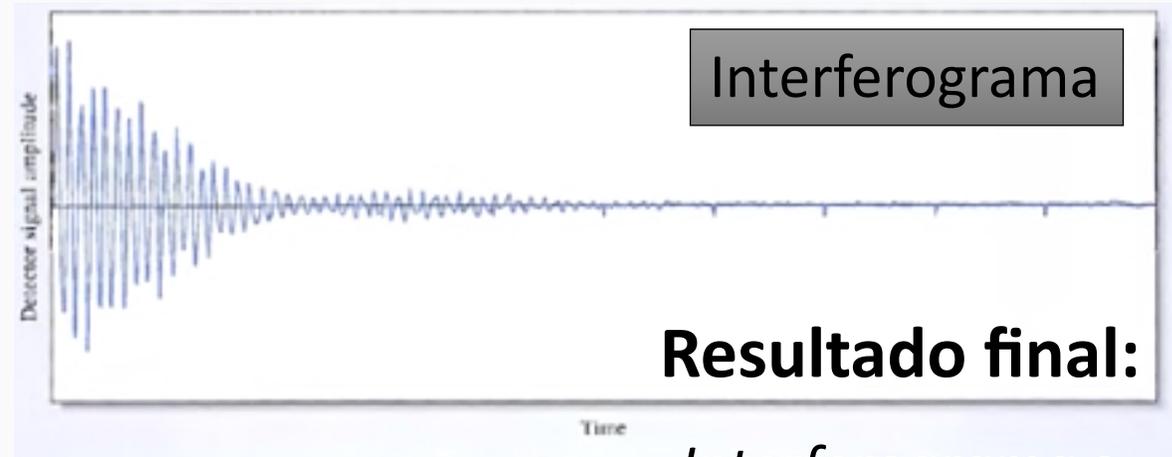




Espectro de Infravermelho

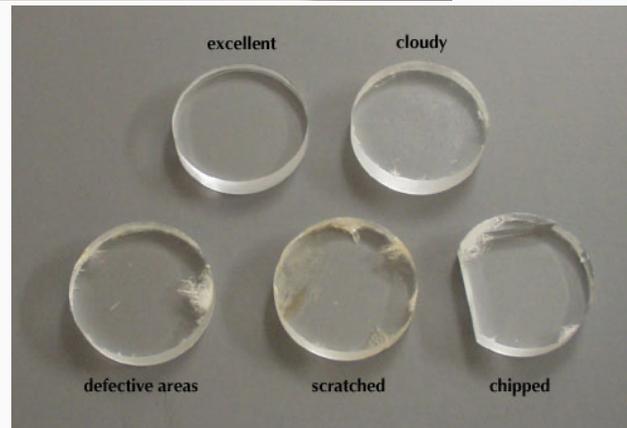
Análise de FTIR.

Se dá pela passagem de radiação através da amostra

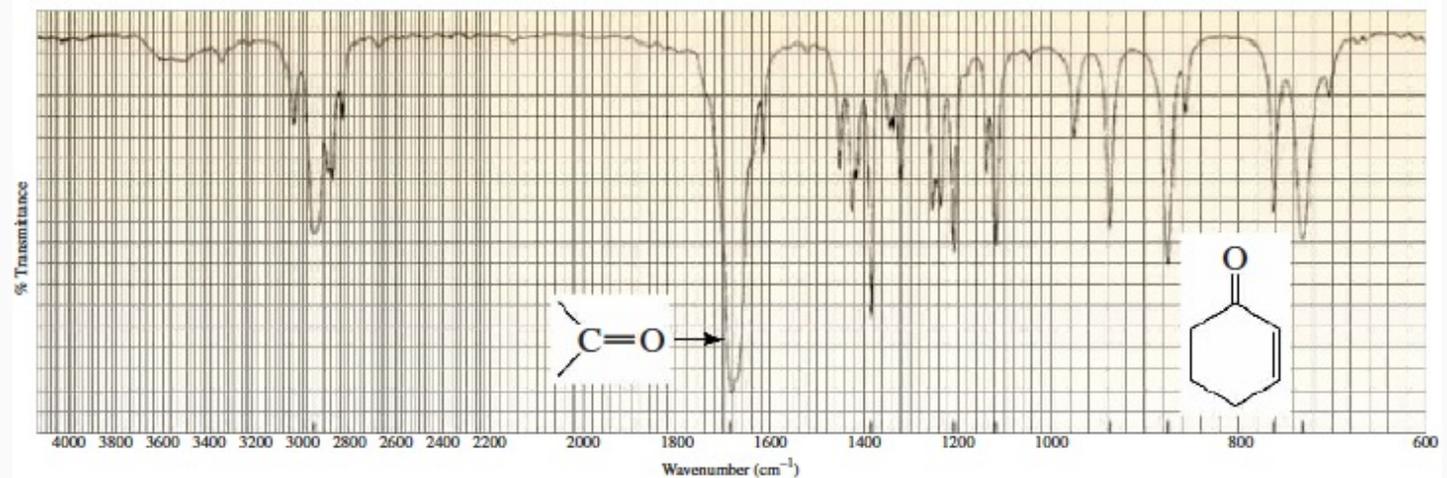
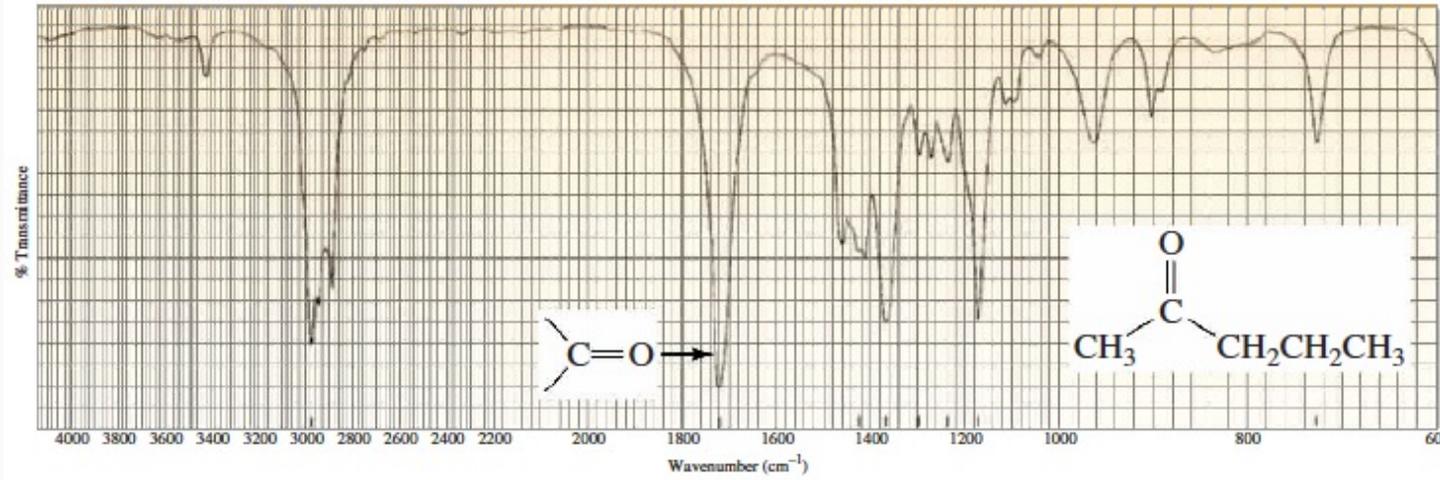




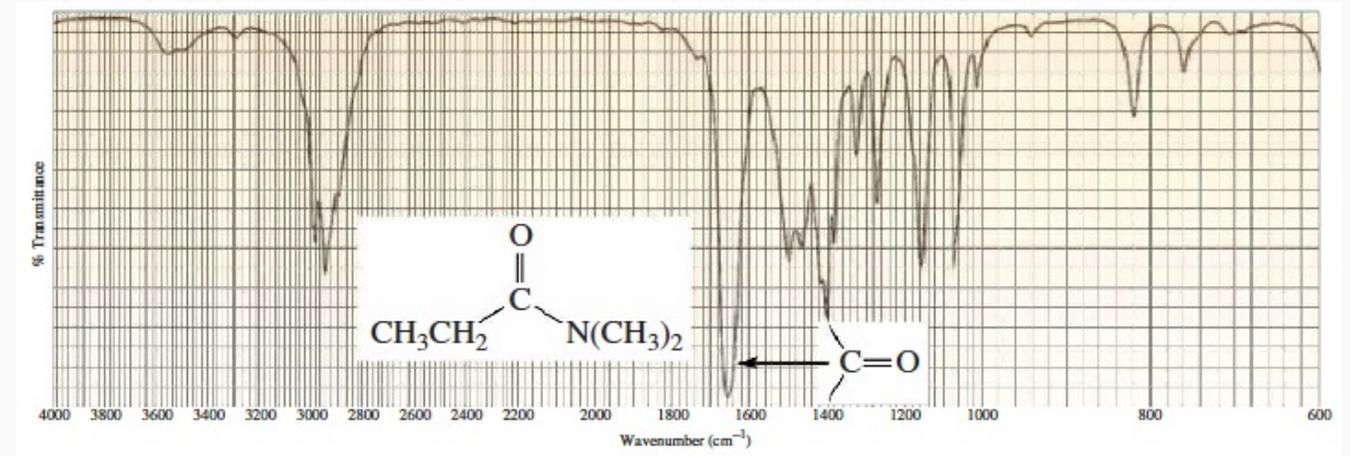
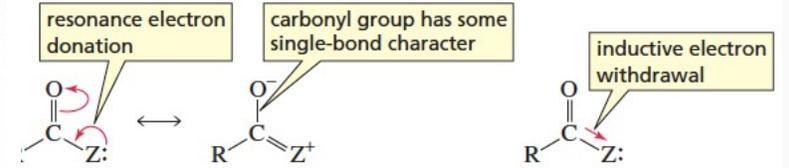
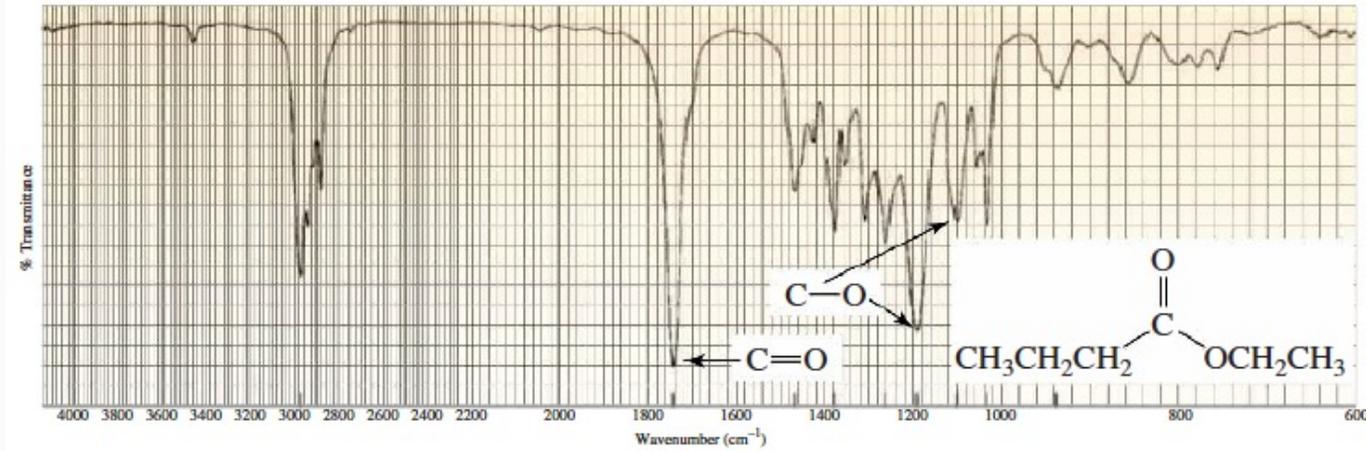
Preparo de Amostras



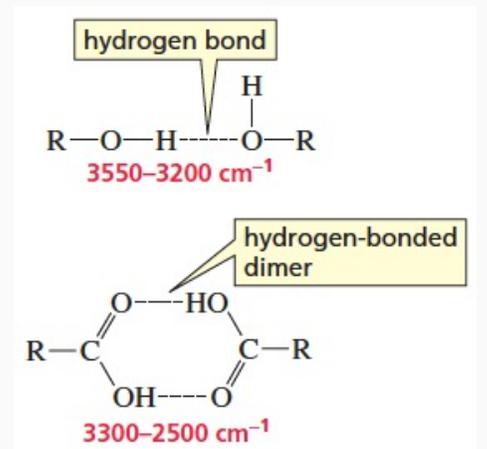
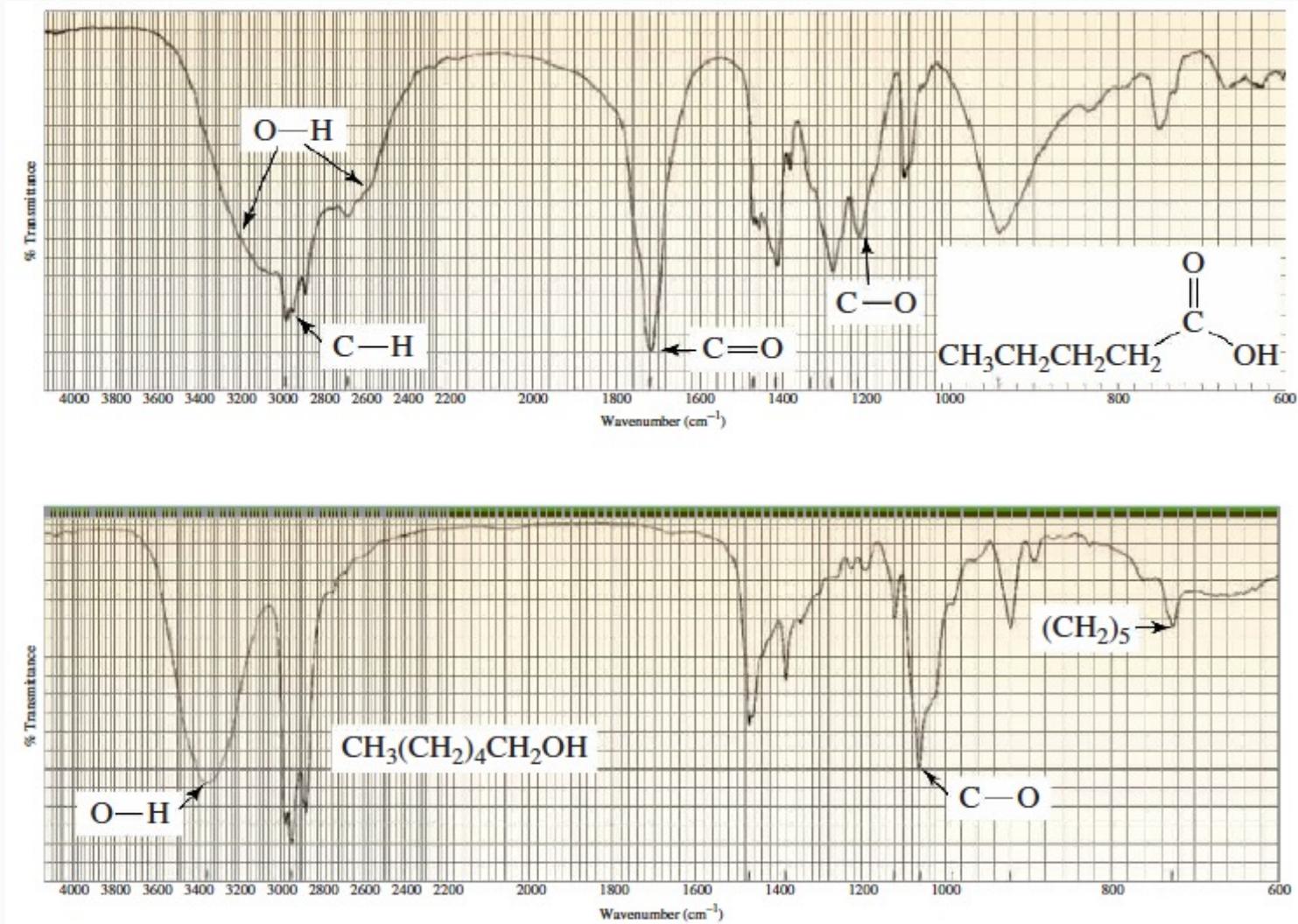
Exemplos de Espectros de Infravermelho



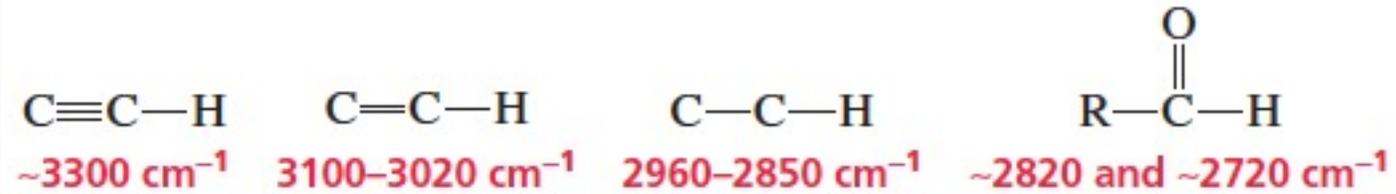
Exemplos de Espectros de Infravermelho



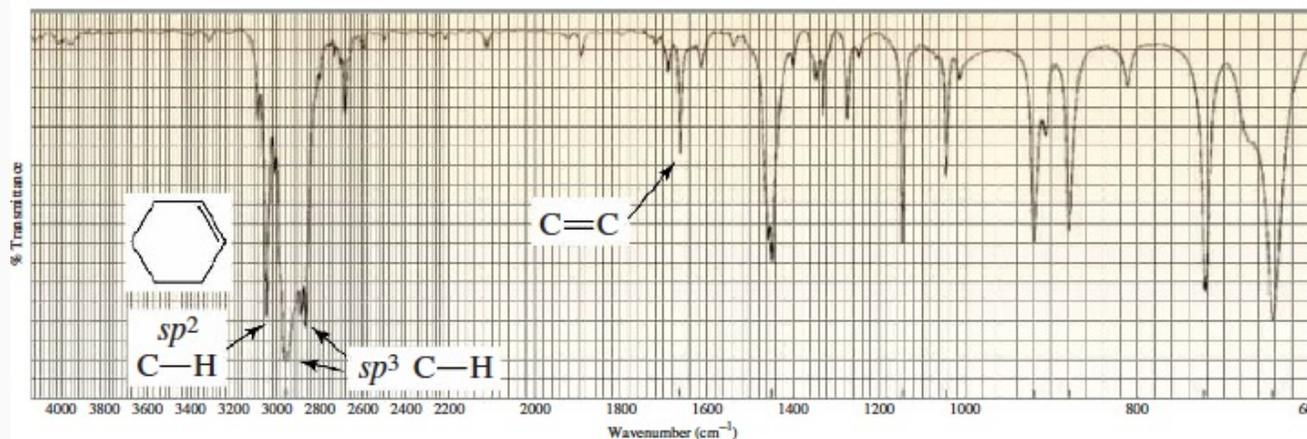
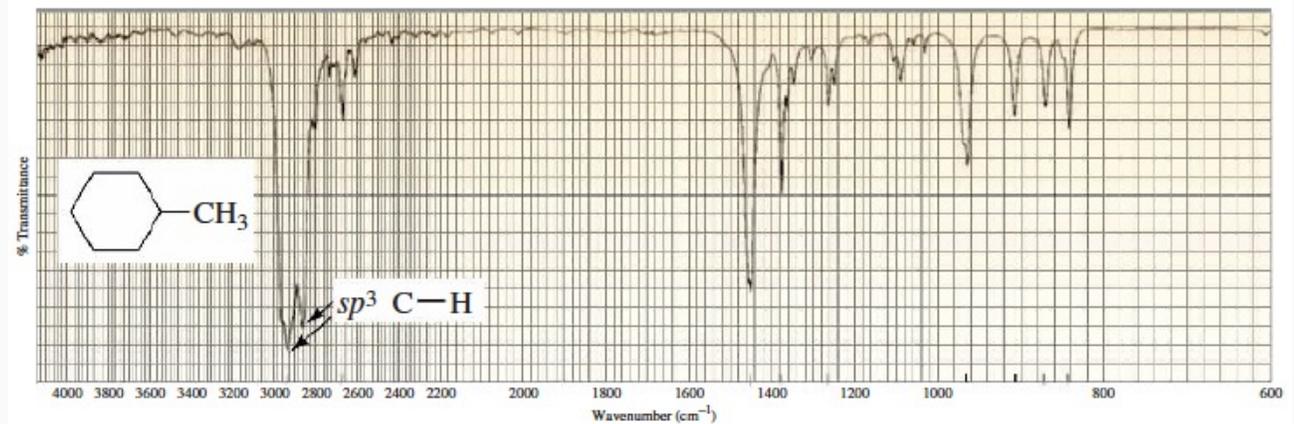
Exemplos de Espectros de Infravermelho



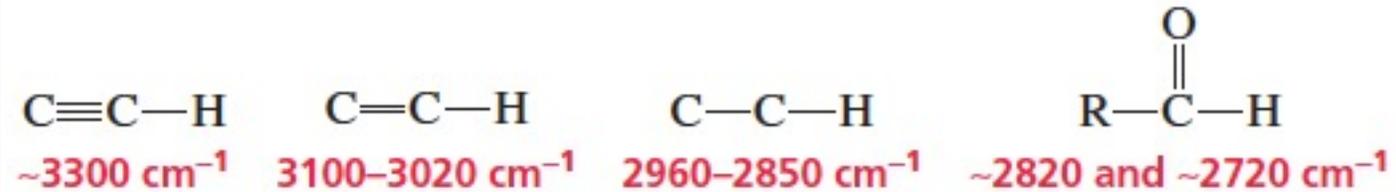
Exemplos de Espectros de Infravermelho



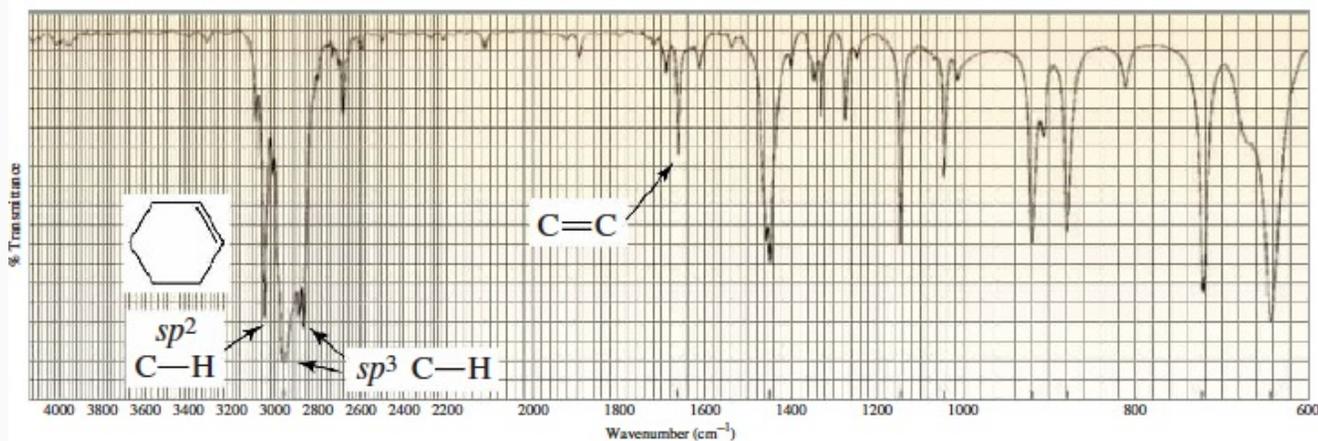
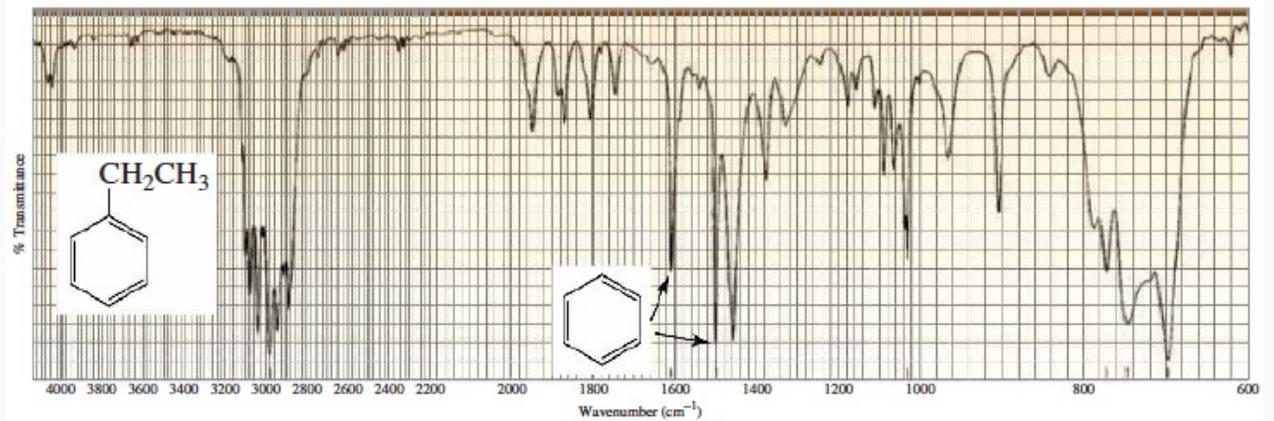
BANDAS TÍPICAS DE
C-H EM CARBONOS
SATURADOS E
INSATURADOS



Exemplos de Espectros de Infravermelho



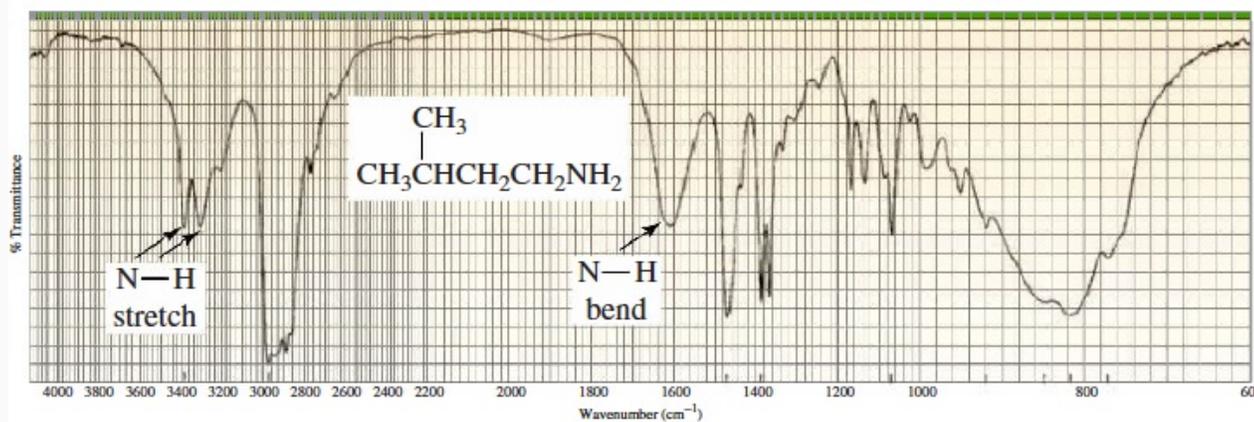
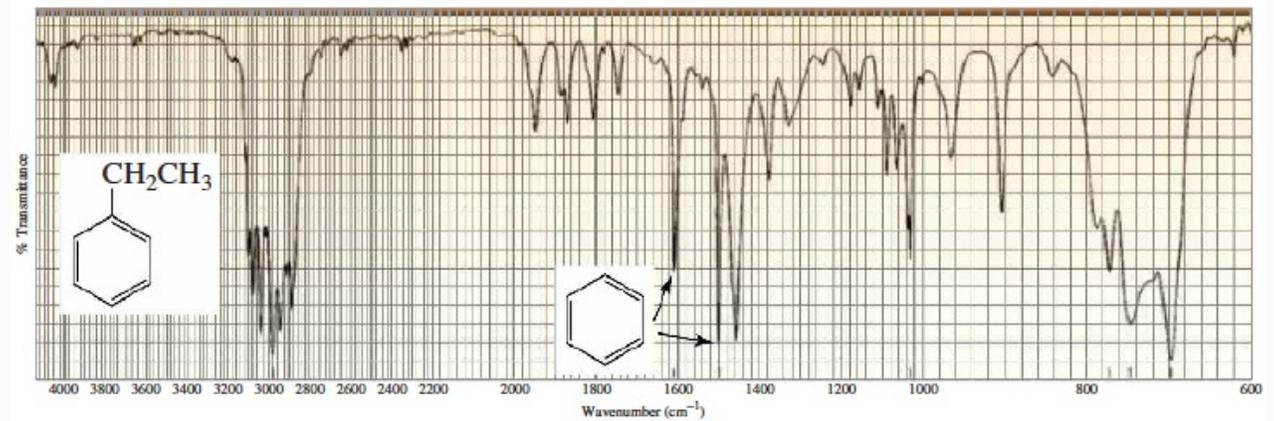
BANDAS TÍPICAS DE
C-H EM ANEL
AROMÁTICO



Exemplos de Espectros de Infravermelho

- **IMPORTANTE!**
- ✓ Bandas em um mesmo valor de número de onda podem ser oriundas de diferentes ligações!

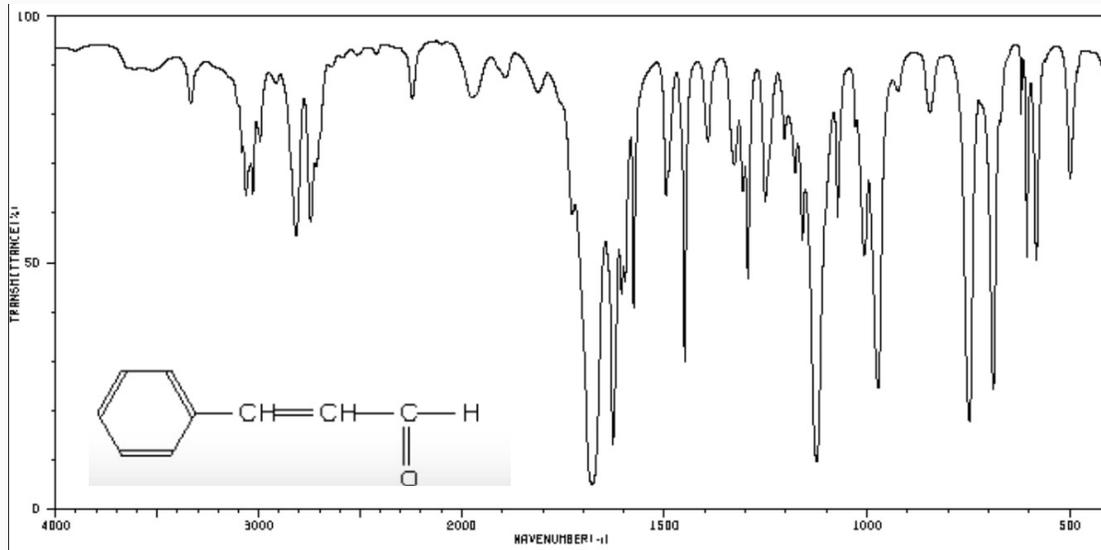
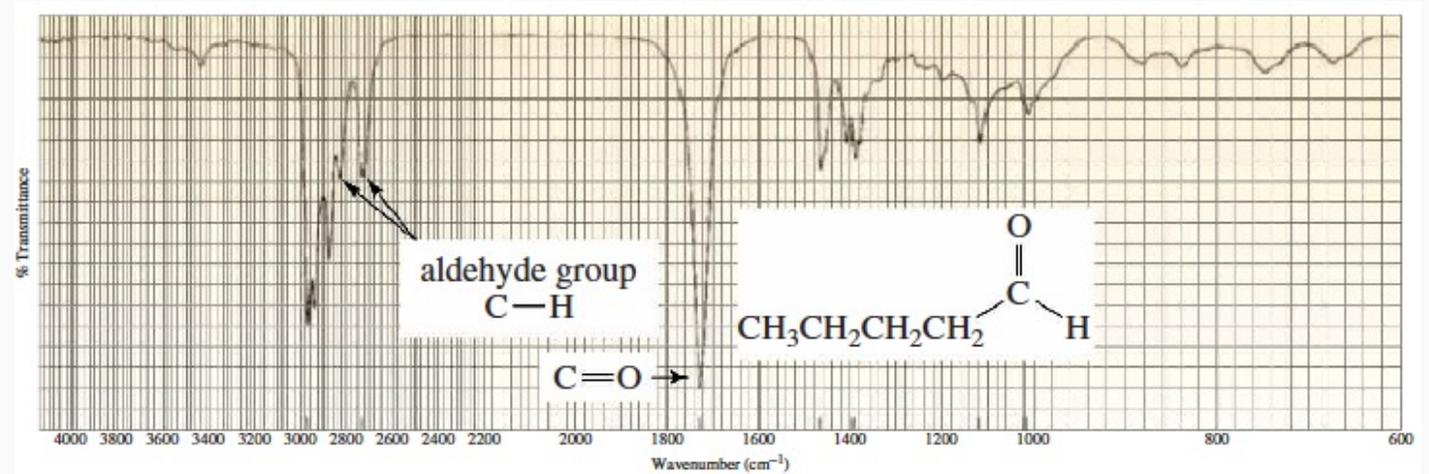
Ex. $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$
(N-H ou C=C?)



Exemplos de Espectros de Infravermelho

BANDAS TÍPICAS DE
C-H EM CARBONO
DE FUNÇÃO
ALDEÍDO

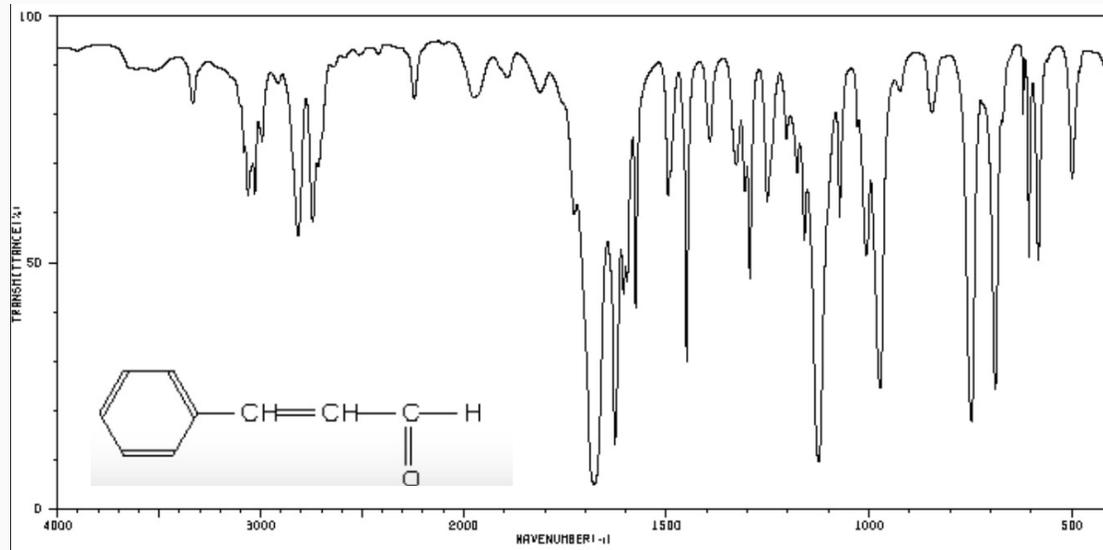
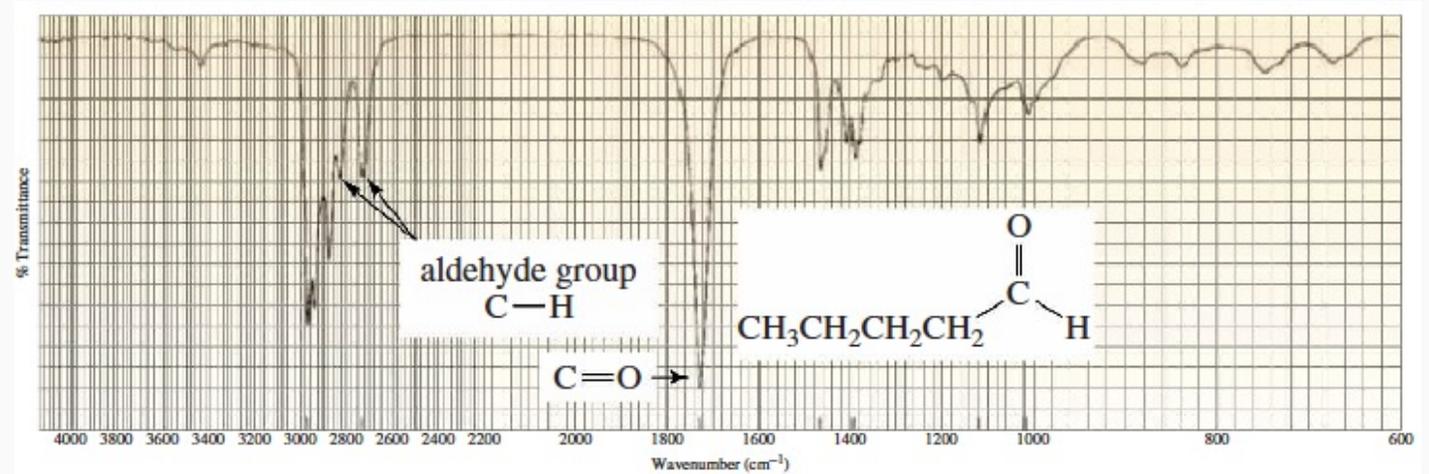
↓
2820 e 2720 cm⁻¹



Exemplos de Espectros de Infravermelho

BANDAS TÍPICAS DE
C-H EM CARBONO
DE FUNÇÃO
ALDEÍDO

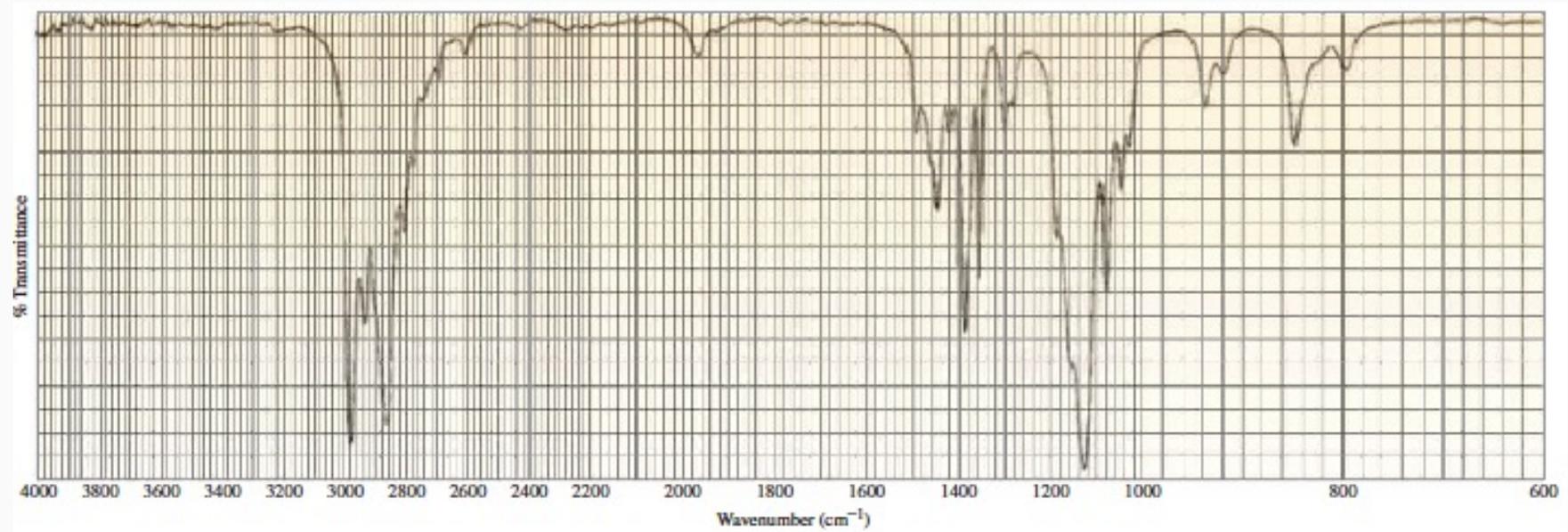
↓
2820 e 2720 cm⁻¹



Exemplos de Espectros de Infravermelho

A AUSÊNCIA DE
BANDAS DE
ABSORÇÃO TAMBÉM
TRAZ INFORMAÇÕES
IMPORTANTES!

R-C-O-C-R





Interpretação dos Espectros

- Tratamento rigoroso das vibrações das moléculas: **pouco prático!**
- ✓ Comparação com outras moléculas
- ✓ **Importante a associação com dados de RMN e UV/Vis, por exemplo.**

Quim. Nova, Vol. 27, No. 4, 670-673, 2004

ESQUEMA PARA INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS DE SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Wilson Araújo Lopes* e Miguel Fascio

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40170-290 Salvador - BA

Recebido em 25/7/03; aceito em 27/11/03; publicado na web em 27/05/04

FLOW CHART FOR INFRARED SPECTRA INTERPRETATION OF ORGANIC COMPOUNDS. This article describes a simple and systematic method to interpret an infrared spectrum using a flow chart to elucidate the structure of a simple organic compound. It is aimed at undergraduate courses of organic chemistry to make beginners proficient. The proposed flow chart for infrared spectrum interpretation and characterization of organic compounds is suitable for theoretical and experimental courses.

Keywords: infrared spectroscopy; infrared spectra interpretation; infrared spectra of organic compounds.



