

ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

PROFA MIRIAM SANNOMIYA



BIBLIOGRAFIA

Pavia, D.L. et al., Introdução à Espectroscopia, Ed. Cengage Learning, 2010.

Bruice, P.Y. et al., Química Orgânica, Ed. Prendice Hall, 2004

Silverstein, R.M. et al., Spectrometric Identification of Organic Compounds, 6 ed., John Wiley & Sons, 2005

POTENCIAL DA TÉCNICA NA QUÍMICA ORGÂNICA

- Como sabemos que o produto de uma oxidação de um álcool primário na presença de dicromato de potássio produziria um álcool?
- Só a coloração bastaria??
- Como um químico orgânico saberia se efetuou a síntese de uma molécula biotiva?
- Como conhecer uma estrutura de uma molécula inédita?

ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

*Estudo da interação da matéria com a radiação eletromagnética

LEMBRETE

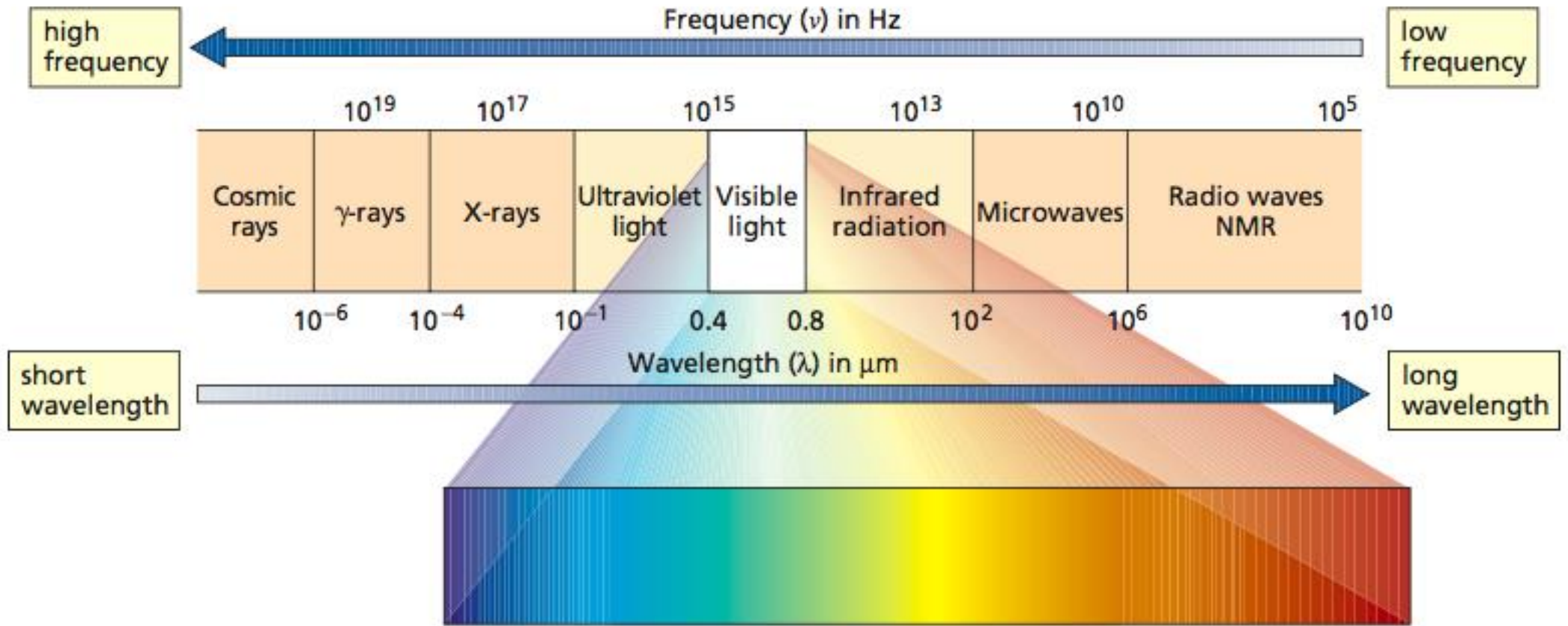
*Radiação eletromagnética é uma energia radiante que tem propriedade de partícula e de onda, portanto pode ser caracterizada por sua frequência (ν) ou comprimento de onda (λ)

Hz

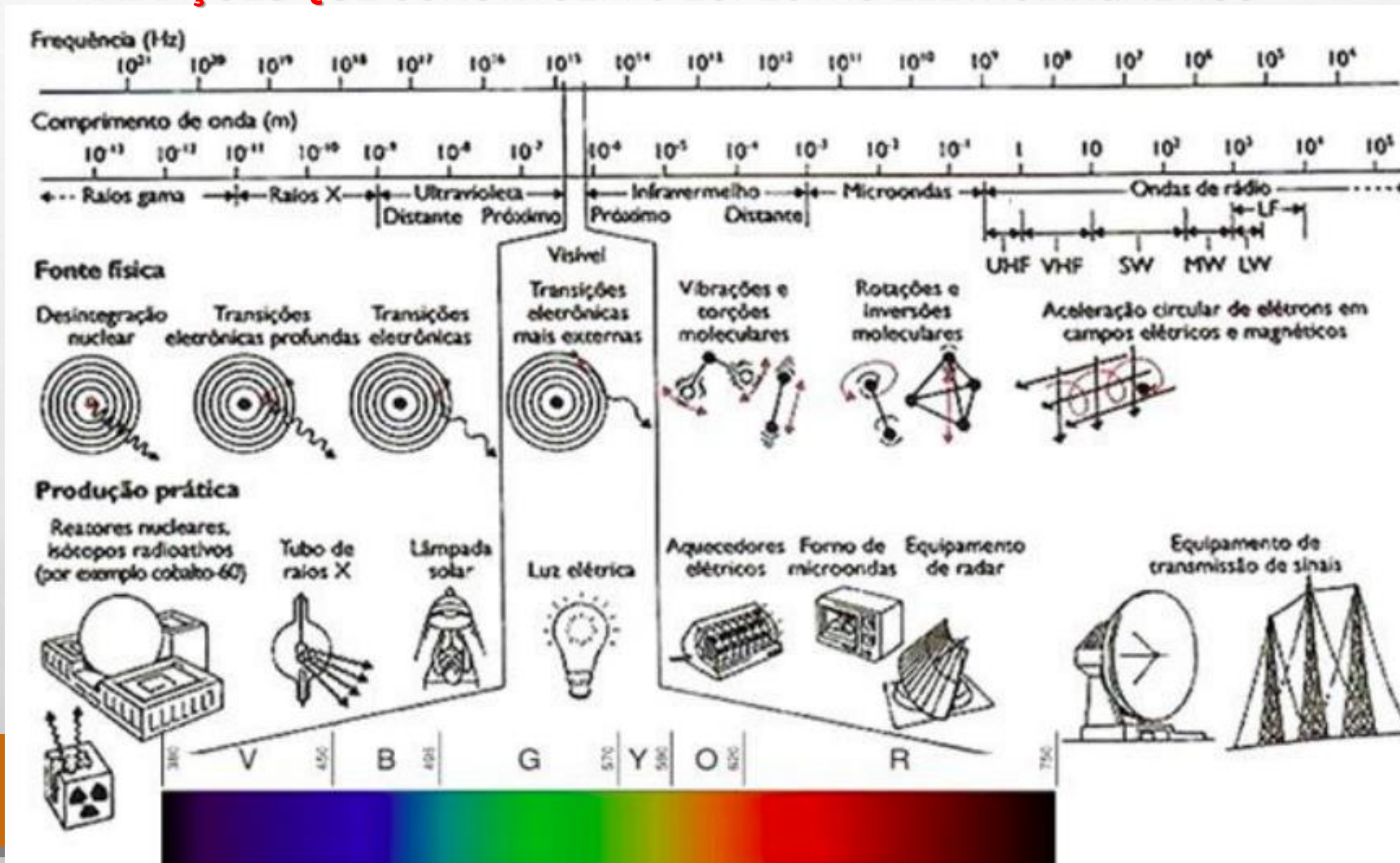


nm





RADIAÇÕES QUE CONSTITUEM O ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO



Espectro de IV é expresso em números de ondas $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$

Lei de Planck

$$E = h \cdot \nu$$

frequência

Qto maior a frequência, maior é a energia.

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

E que frequência é inversamente proporcional ao comprimento de onda

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda$$

A frequência de uma radiação pode ser expressa em número de ondas



Pastilhas de KBr

Amostra sólida: pastilha de KBr

Amostras líquidas: gotas em placas de NaCl

Solventes: CH_2Cl_2 ou CHCl_3

IV convencional

2 a 10 min

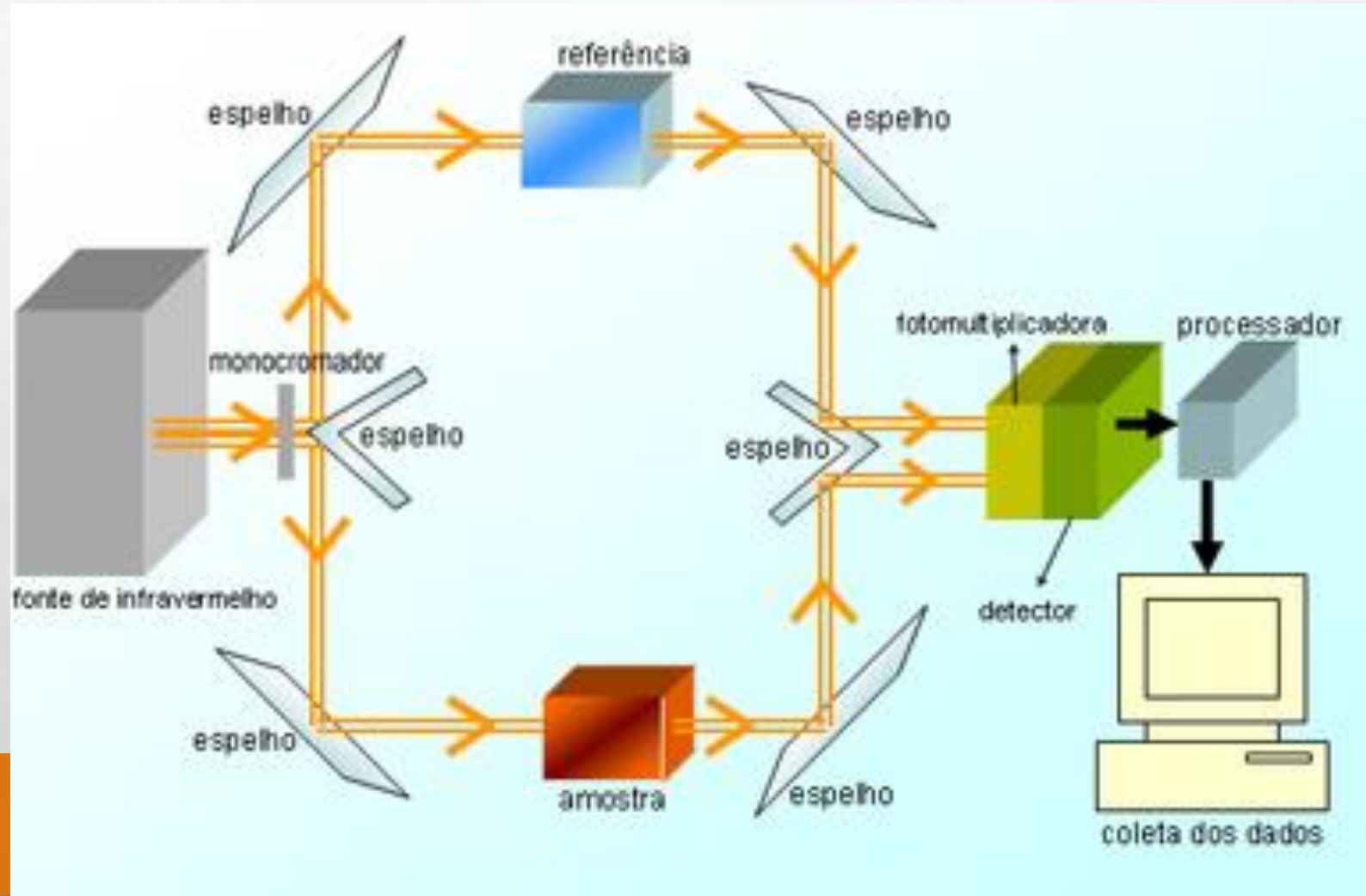


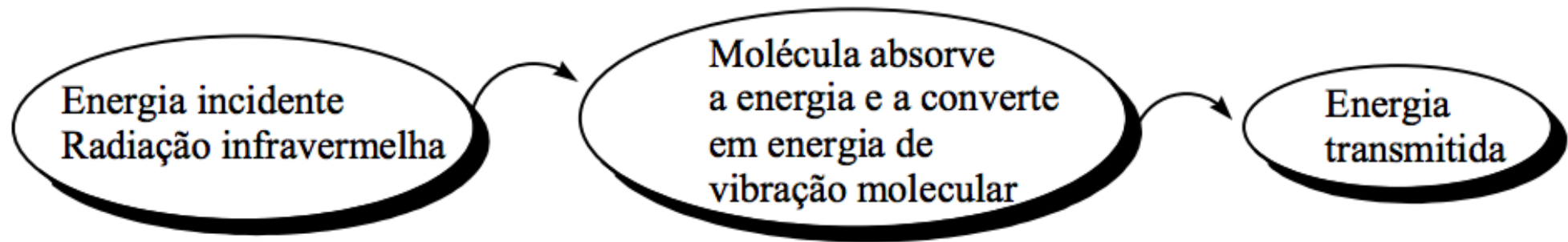
FT-IV

1-2 s



Utilizar a energia transmitida, ou seja, a energia que sobra após a amostra absorver a radiação incidida





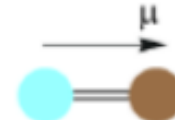
$$\text{Transmitância} = \frac{\text{Energia transmitida}}{\text{Energia incidente}}$$

As ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis vibracionais da molécula.

Bandas no IV

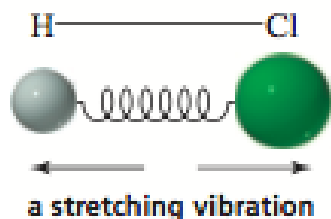


Variação do momento do dipolo



MODOS DE VIBRAÇÃO

- ✓ **Deformação axial (Estiramento)** = Envolve alteração do comprimento da ligação.
- ✓ **Deformação angular (Flexão)** = Envolve alteração do ângulo de ligação.



- Espectro de IV divide-se em duas regiões:
 - “fingerprint”: $600 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ (vibrações de flexão)
 - Grupos funcionais: $1500 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ (vibrações de distensão)

TIPOS DE VIBRAÇÕES MOLECULARES

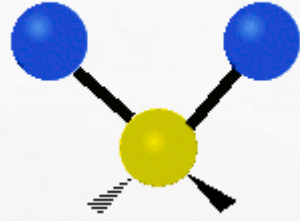
❖ Existem um grande número de vibrações possíveis. As mais comuns são:

➤ **Deformação axial ou Estiramentos:**

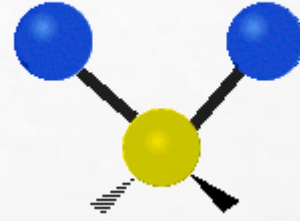
- ⑩ Estiramento simétrico
- ⑩ Estiramento assimétrico

➤ **Deformação angular ou Dobramento:**

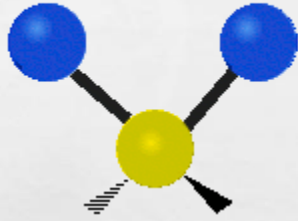
- Angular simétrica no plano (tesoura)
- Angular assimétrica no plano (balanço)
- Angular simétrica fora do plano (torção)
- Angular assimétrica fora do plano (abano)



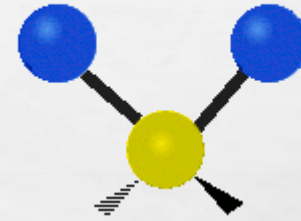
Estiramento simétrico



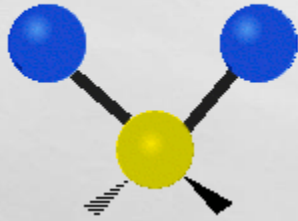
Estiramento assimétrico



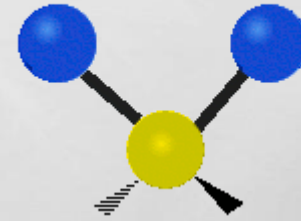
Tesoura (ou dobramento angular)



Torção (twist)

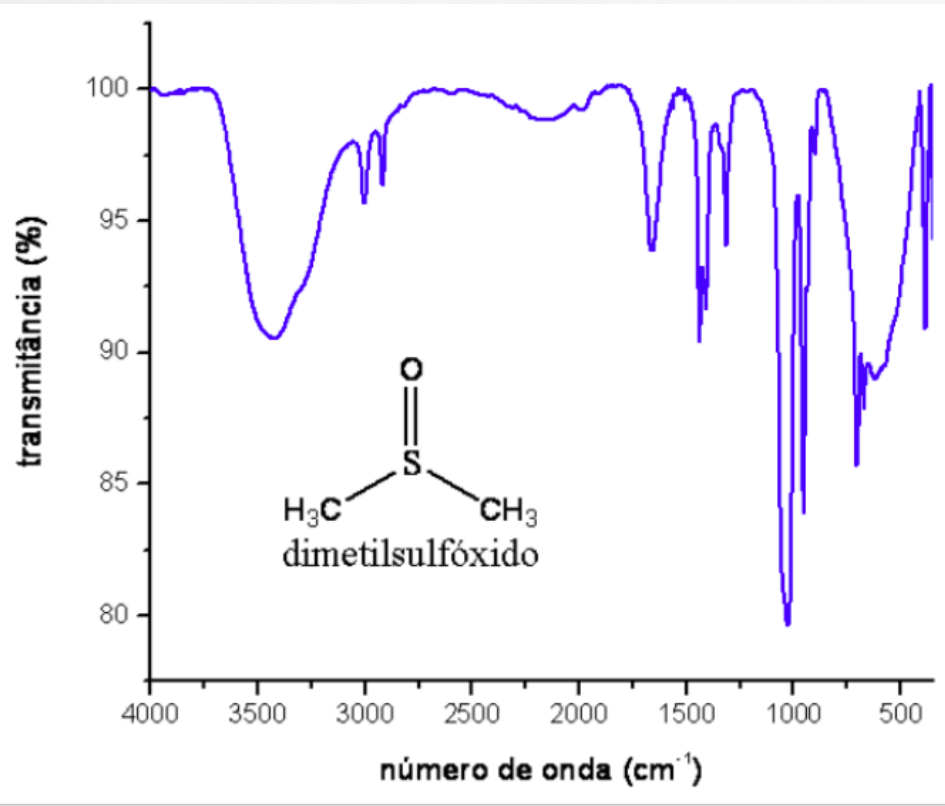


Balanço (wag)



Rotação

ESPECTRO NO INFRAVERMELHO



✓ **Posição** - Quatro parâmetros diferentes são usados para descrever posição a Energia (ergs), frequência (s⁻¹), comprimento de onda (μ ou μm), e número de ondas (cm^{-1}), no eixo X.

✓ **Intensidade** - é uma medida da quantidade da energia absorvida pela amostra e é determinado pelo eixo y, ou ordenada. Este parâmetro pode ser expresso em números ou palavras.

✓ **Formato** - O formato de banda é usualmente descrito como largo, estreito, agudo, etc.

Cada sinal descendente representa absorção de energia

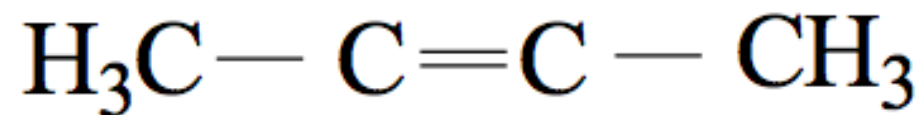
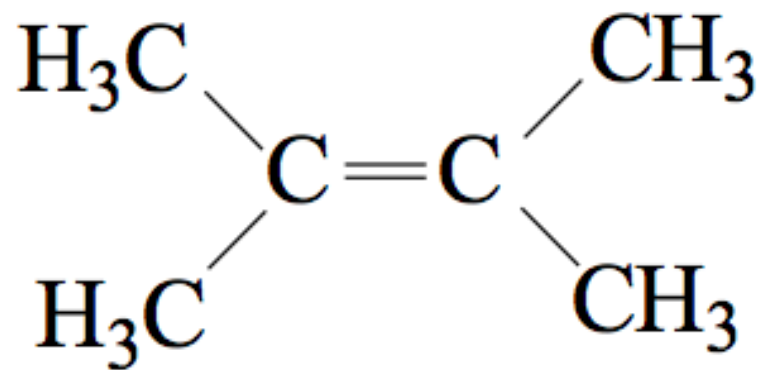
REQUISITOS PARA UMA MOLÉCULA ABSORVER NO INFRAVERMELHO

- Nem toda molécula absorve na região do infravermelho.
- É necessário que o momento de dipolo da ligação varie em função do tempo.
- Ligações químicas simétricas não absorvem no IV.
(Exemplos: $\underline{\text{H}}_2$, Cl_2 , O_2)

MOLÉCULAS SIMÉTRICAS

- Verifica-se também que moléculas simétricas, ou praticamente simétricas também se mostrarão inativas no Infravermelho.

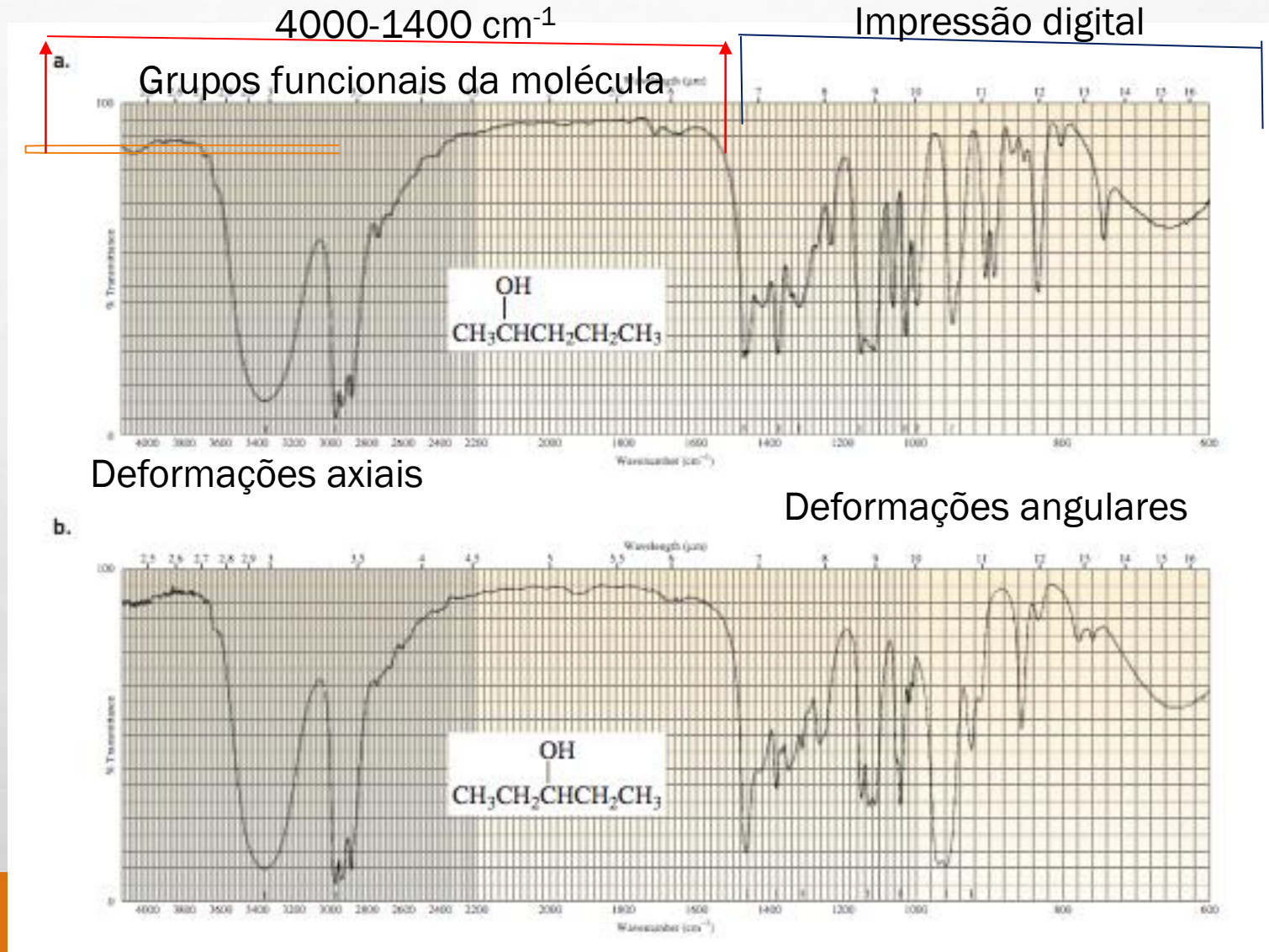
- **Exemplos:**



USO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

- Determinar informações estruturais sobre uma molécula.
- As absorções de cada tipo de ligação, (p. ex. N-H; C-O; O-H; C-X; C=O; C-O; C-C; C=C; C≡C; C≡N), são comumente encontradas em uma pequena porção da região do infravermelho.

Observe as regiões dos dois espectros abaixo:



2-pentanol

3-pentanol

INTENSIDADE DAS BANDAS DE ABSORÇÃO

LARGAS
ESTREITAS

FRACAS (WEAK/W)
MÉDIAS (MEDIUM/M)
FORTES (STRONG/S)

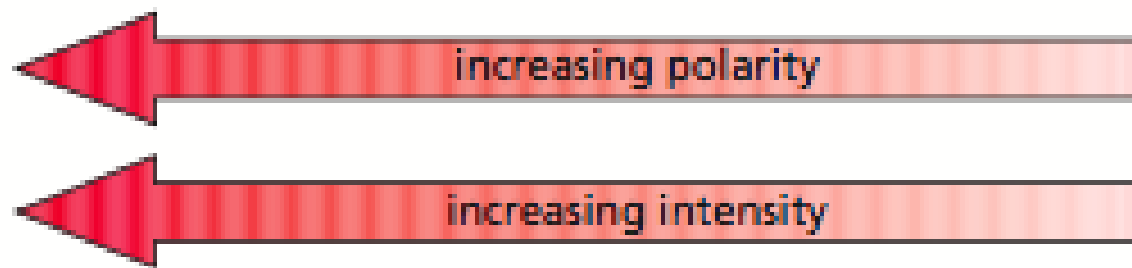
DEPENDE DA EXTENSÃO DA MUDANÇA DO MOMENTO DIPOLO ASSOCIADO À VIBRAÇÃO.

QTO MAIOR A MUDANÇA NO DIPOLO, MAIS INTENSA A ABSORÇÃO.

NA DEFORMAÇÃO AXIAL, PODE TER O AUMENTO DA DISTÂNCIA ENTRE OS ÁTOMOS, E AUMENTAR O MOMENTO DIPOLO.

ASSIM, QTO MAIS POLAR UMA LIGAÇÃO, MAIS INTENSA SERÁ A BANCA/PICO DE ABSORÇÃO.

relative bond polarities
relative intensities of IR absorption



POSIÇÃO DAS BANDAS DE ABSORÇÃO

A intensidade de energia necessária para uma deformação axial vai depender da força da ligação e das massas dos átomos ligados

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

Assim...

Ligações mais fortes apresentam bandas de absorção em números de ondas maiores

Lighter atoms show absorption bands at larger wavenumbers.

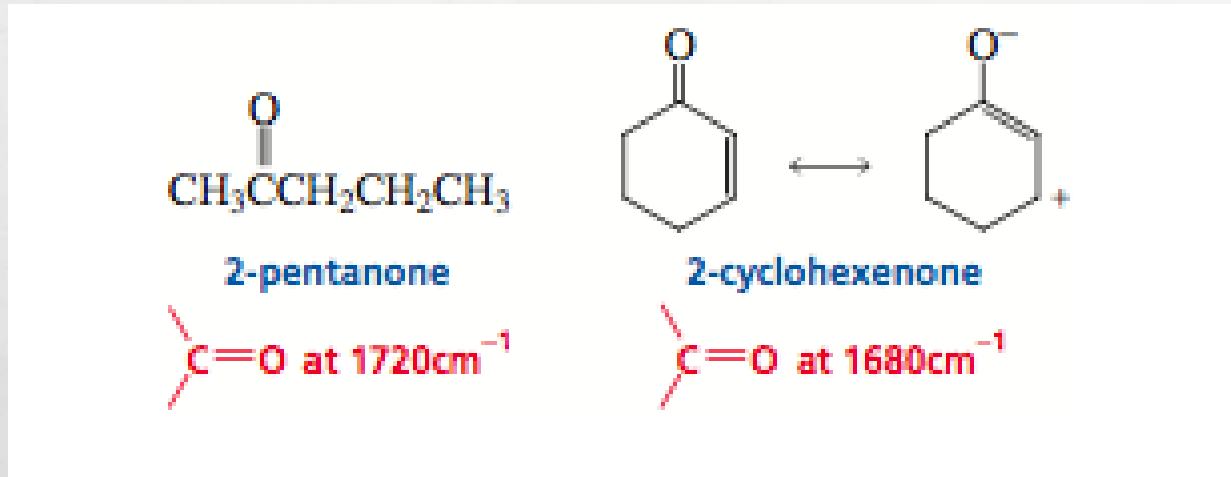
C—H
~ 3000 cm^{-1}
C—D
~ 2200 cm^{-1}
C—O
~ 1100 cm^{-1}
C—Cl
~ 700 cm^{-1}

Stronger bonds show absorption bands at larger wavenumbers.

C=N
~ 2200 cm^{-1}
C=N
~ 1600 cm^{-1}
C—N
~ 1100 cm^{-1}

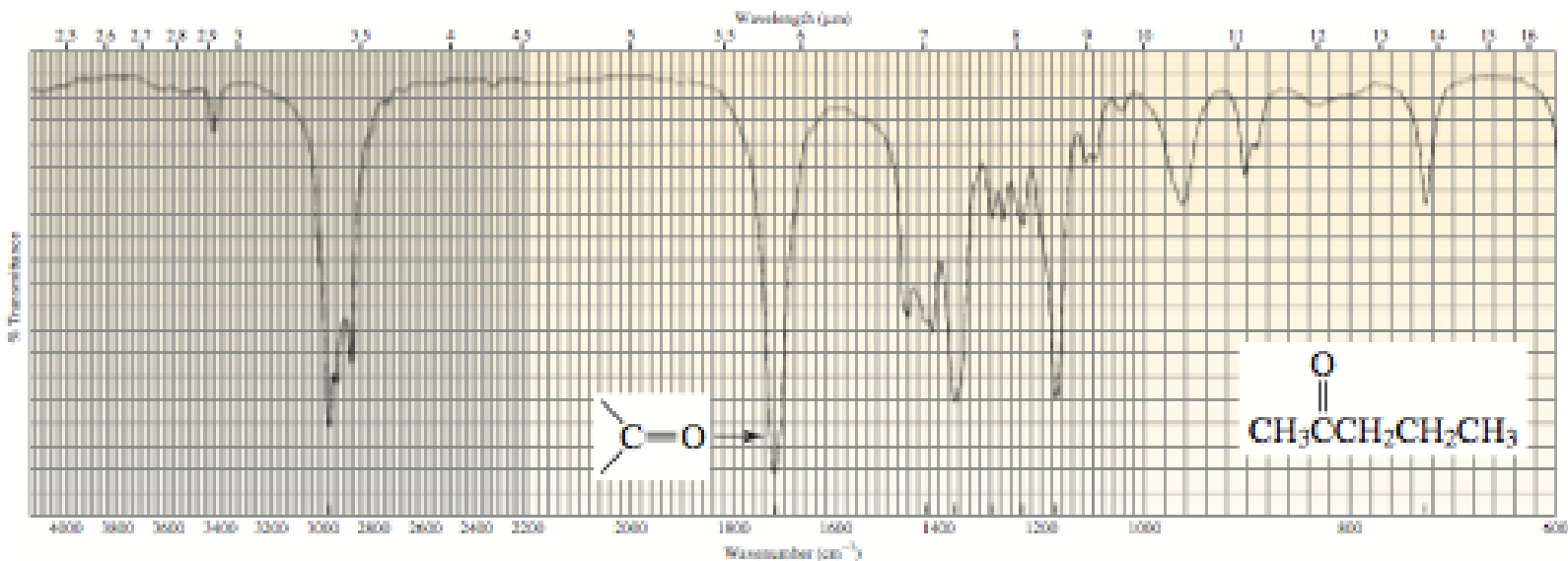
RESSONÂNCIA

Se compararmos as absorções no IV da carbonila da 2-pentanona e 2-ciclo-hexenona observamos:



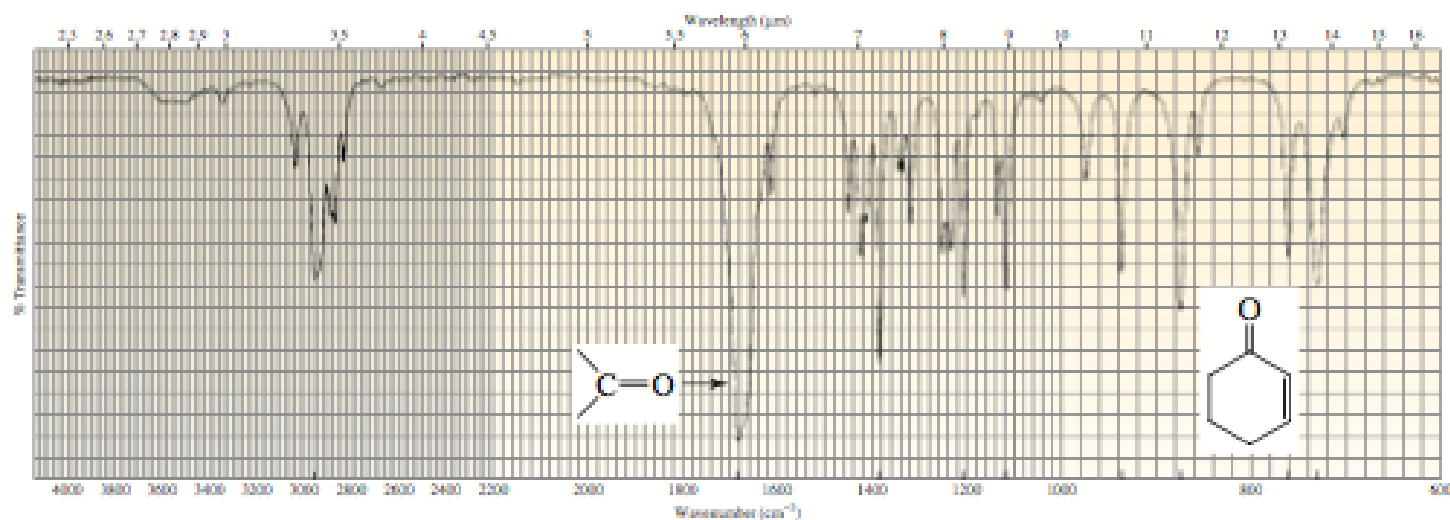
Porque isto lhe parece razoável?

A estrutura de ressonância no 2-ciclo-hexenona me promoveria mais um caráter de simples ligação do que carbonila efetiva



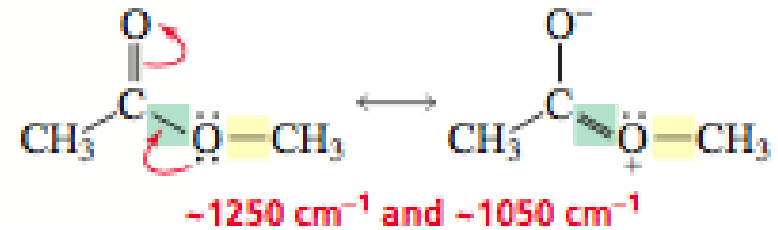
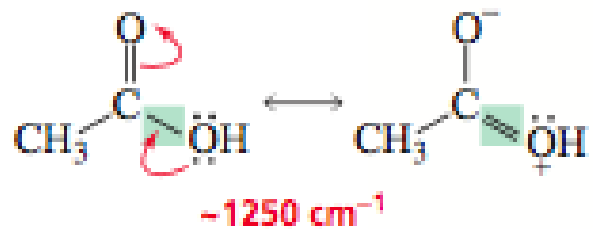
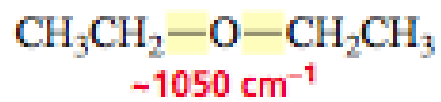
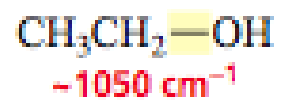
▲ **Figure 13.15**

The IR spectrum of 2-pentanone. The intense absorption band at ~1720 indicates a C=O bond.



▲ **Figure 13.16**

The IR spectrum of 2-cyclohexenone. Electron delocalization gives its carbonyl group less double-bond character, so it absorbs at a lower frequency (~1680 cm⁻¹) than does a carbonyl group with localized electrons (~1720 cm⁻¹).



C-H

3000cm⁻¹

C-C

1200cm⁻¹

C-O

1100cm⁻¹

C-Cl

750cm⁻¹

C-Br

600cm⁻¹

C-I

500cm⁻¹



Aumentando μ

COMO DEVE SER INTERPRETADO?

- O equipamento produz um gráfico entre a intensidade de absorção *versus* o número de onda ($1/\lambda$) pois como unidade é diretamente proporcional a E e a frequência.

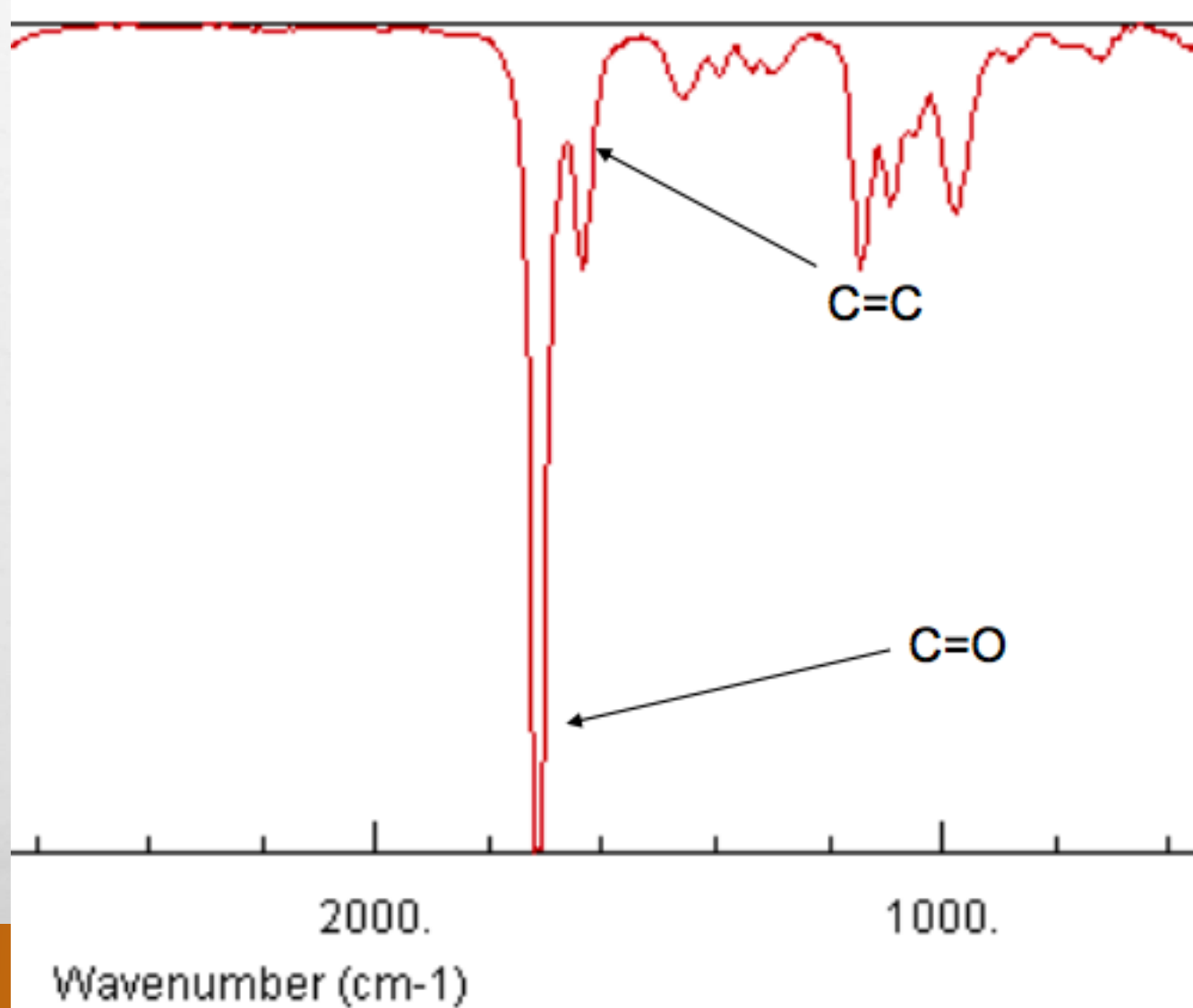
CARACTERÍSTICAS DAS BANDAS DE ABSORÇÃO

- Caracteriza-se pela *Intensidade* e *forma* (ex: Quando uma absorção **intensa** e **estreita** aparece em 1715 cm^{-1} é característico de estiramento de ligação C=O (carbonila).

- Só o número de onda pode não ser suficiente para caracterizar uma ligação. O C=O e C=C absorvem na mesma região do espectro de infravermelho, porém não se confundem!

C = O $1850 - 1630\text{cm}^{-1}$

C = C $1680 - 1620\text{cm}^{-1}$



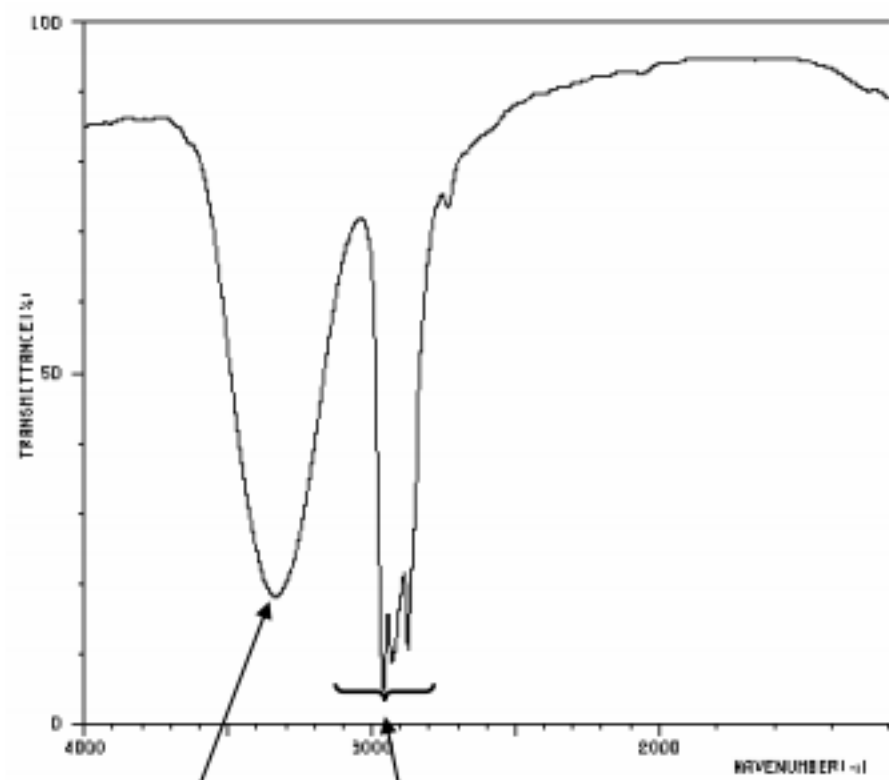
Enquanto a ligação C=O absorve intensamente, a ligação C=C, absorve apenas fracamente, evitando assim qualquer confusão

CARACTERÍSTICAS DAS ABSORÇÕES

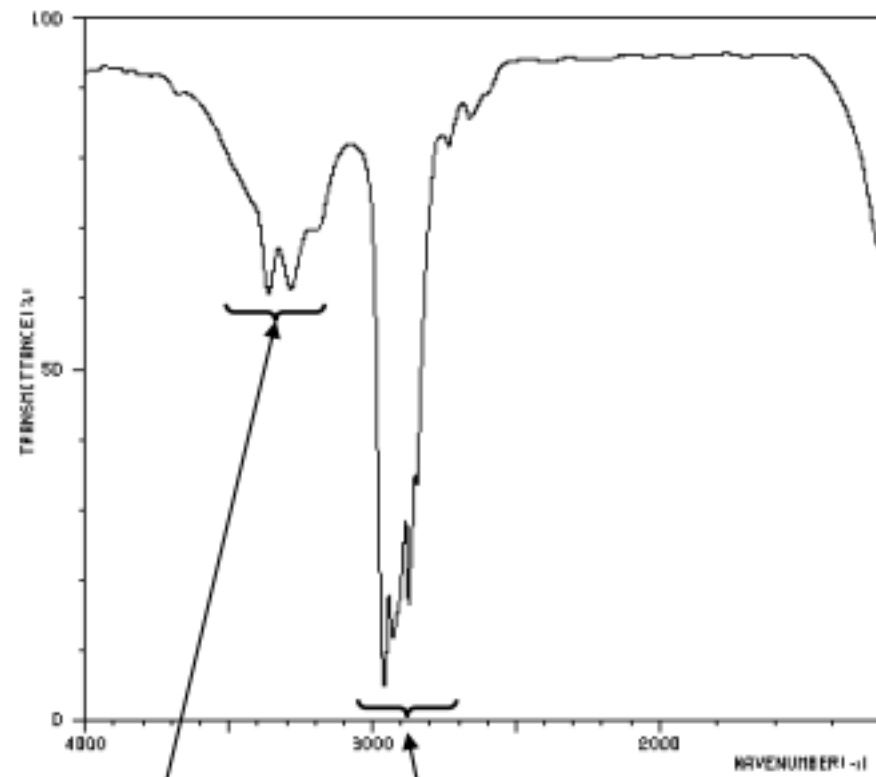
- No que se refere à forma, esta também é importante, pois pode caracterizar melhor uma ligação.
- Neste caso as regiões das ligações N – H e O – H se sobrepõem.

O – H 3640-3200cm⁻¹

N – H 3500-3300cm⁻¹

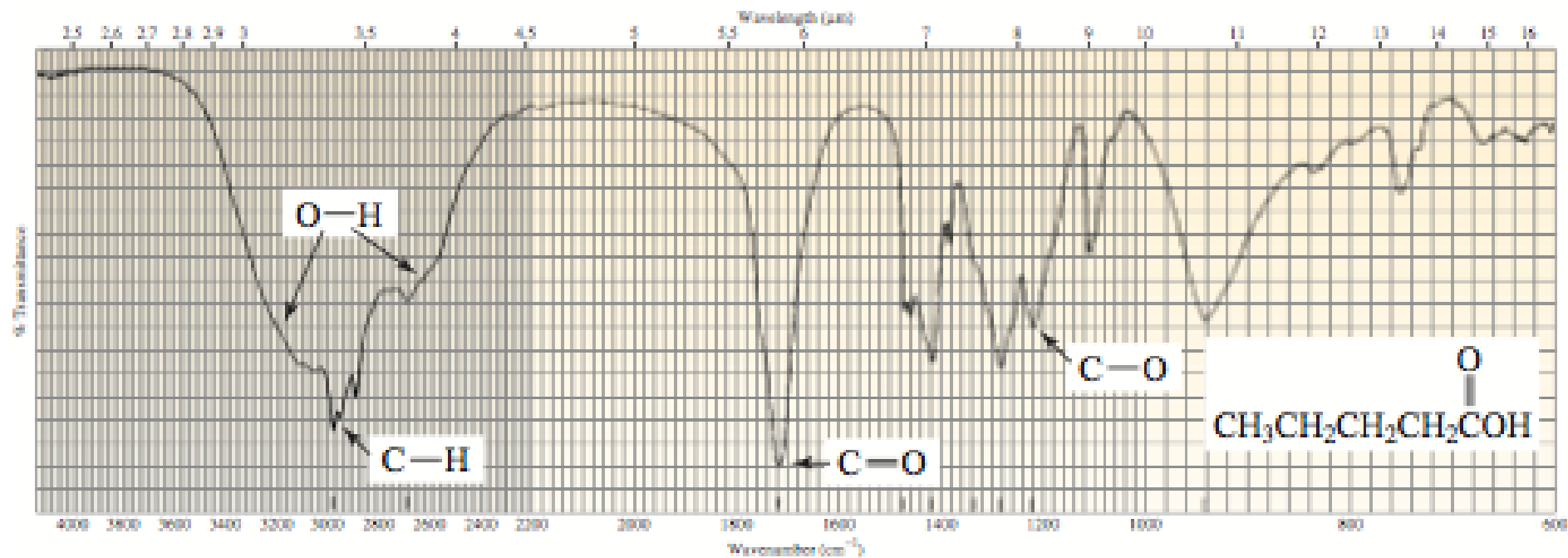


O-H



NH₂

C-H



▲ **Figure 13.20**
The IR spectrum of pentanoic acid.

TABELAS DE CORRELAÇÕES

Bond	Wavenumber/cm ⁻¹	Notes
C-H	3000 – 2850	Saturated alkanes, limited value as most organic compounds contain C-H
=C-H	3100 – 3000	Unsaturated alkene or aromatic
≡C-H	3300	Terminal Alkyne
O=C-H	2800 and 2700	Aldehyde, two weak peaks
O-H	3400 – 3000	Alcohols and Phenols. If hydrogen bonding present peak will be broad 3000–2500 (<i>e.g.</i> carboxylic acids)
O-H (free)	~3600	
N-H	3450 – 3100	Amines: Primary - several peaks, Secondary - one peak, tertiary - no peaks

Bond	Wavenumber/cm⁻¹	Notes
C=O	1840 – 1800 & 1780 – 1740	Anhydrides
C=O	1815 – 1760	Acyl halides
C=O	1750 – 1715	Esters
C=O	1740 – 1680	Aldehydes
C=O	1725 – 1665	Ketones
C=O	1720 – 1670	Carboxylic acids
C=O	1690 – 1630	Amides
C=C	1675 – 1600	Often weak
C=N	1690 – 1630	Often difficult to assign
N=O	1560 – 1510 & 1370 – 1330	Nitro compounds

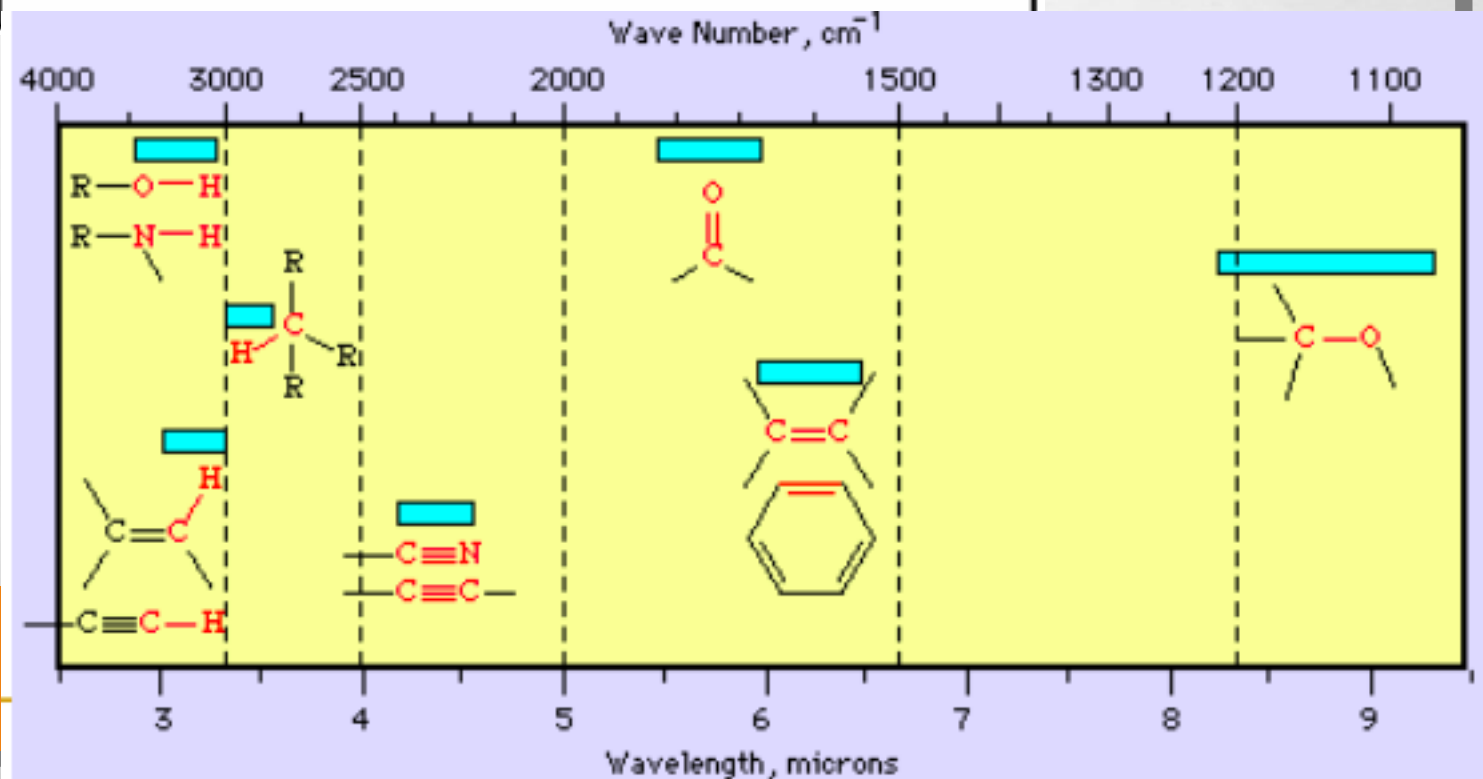
Bond	Wavenumber/cm ⁻¹	Notes
C≡C	2260 – 2120	Alkynes, bands are weak
C≡N	2260 - 2220	Nitriles

Single Bonds (not to Hydrogen)

Bond	Wavenumber/cm ⁻¹	Notes
C–C	Variable	No diagnostic value
C–O, C–N	1400 – 1000	Difficult to assign
C–Cl	800 – 700	Difficult to interpret
C–Br, C–I	Below 650	Often out of range of instrumentation

Bending Vibrations

Bond	Wavenumber/cm ⁻¹	Notes
R-N-H	1650 – 1500	Take care not to confuse N-H bend with the C=O stretch in amides
R-C-H	1480 – 1350	Saturated alkanes and alkyl groups
R-C-H	1000 – 680	Unsaturated alkenes and aromatics



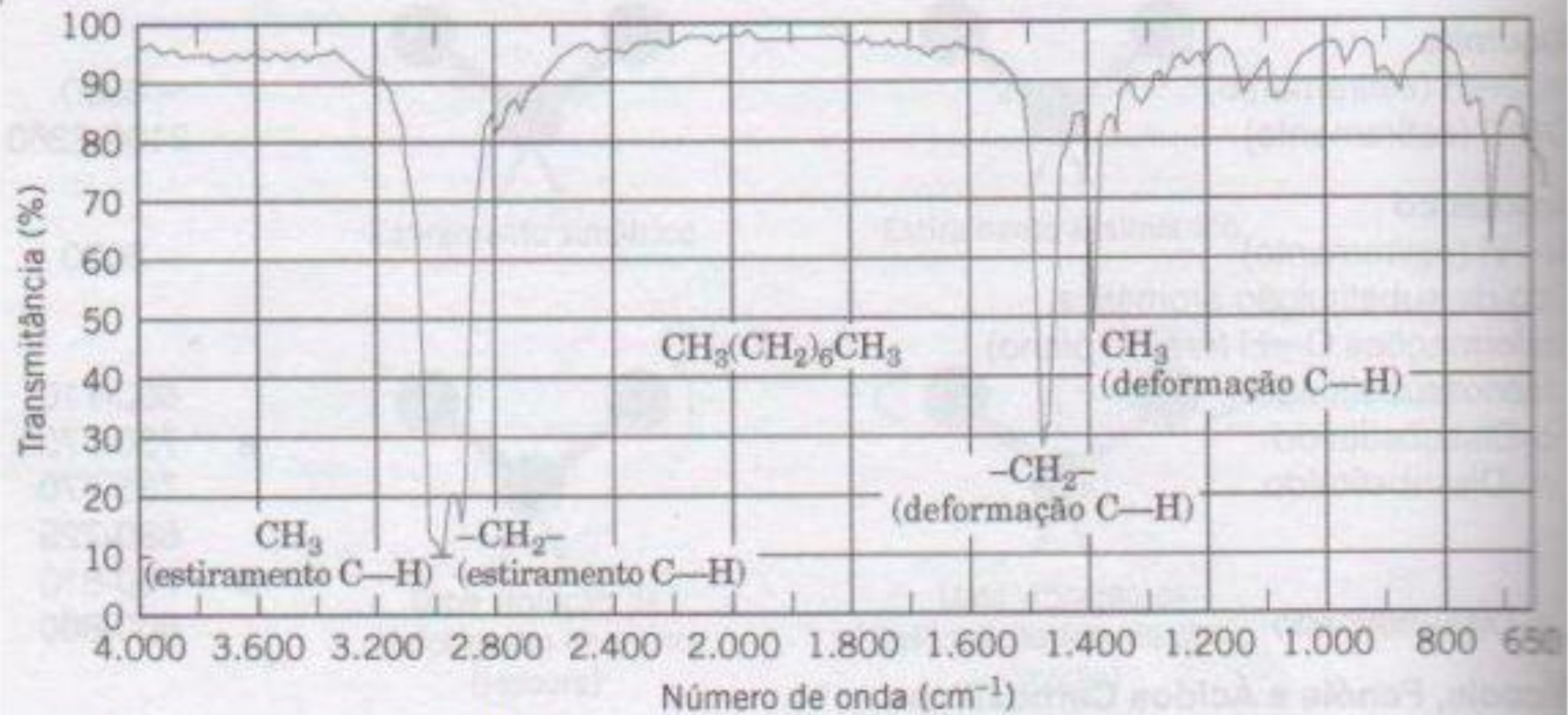
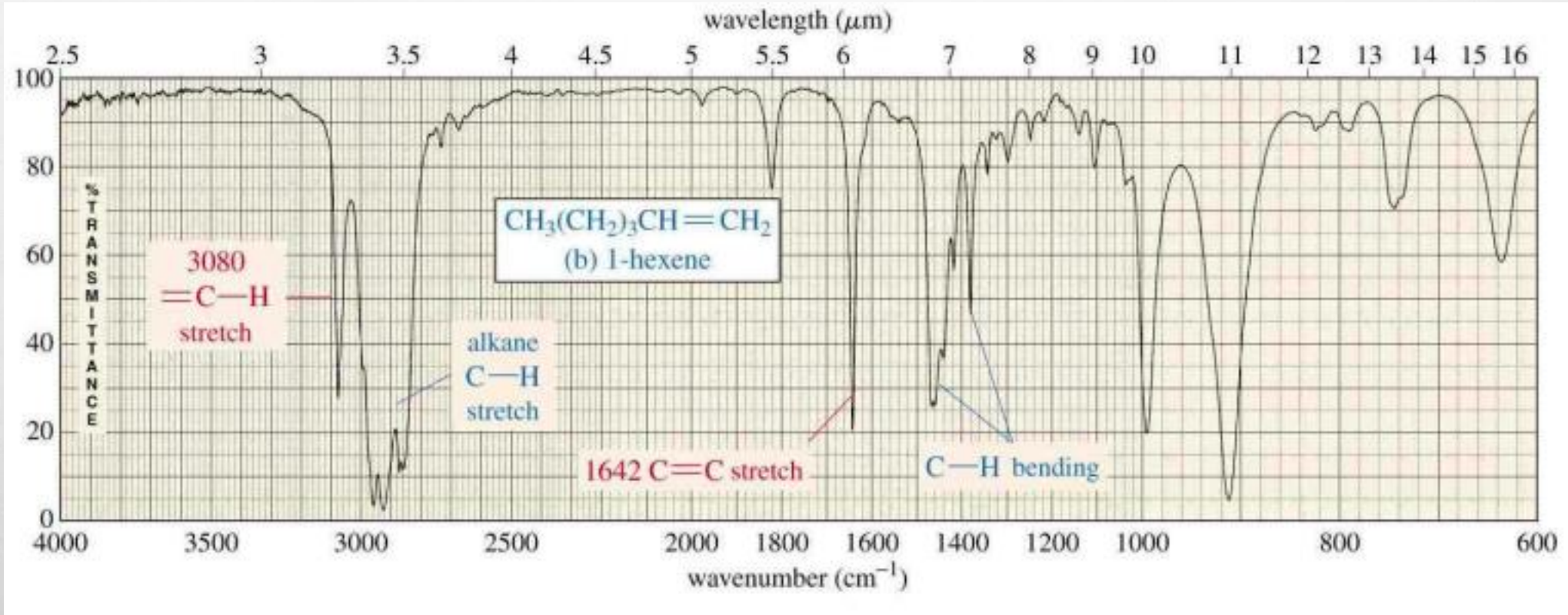
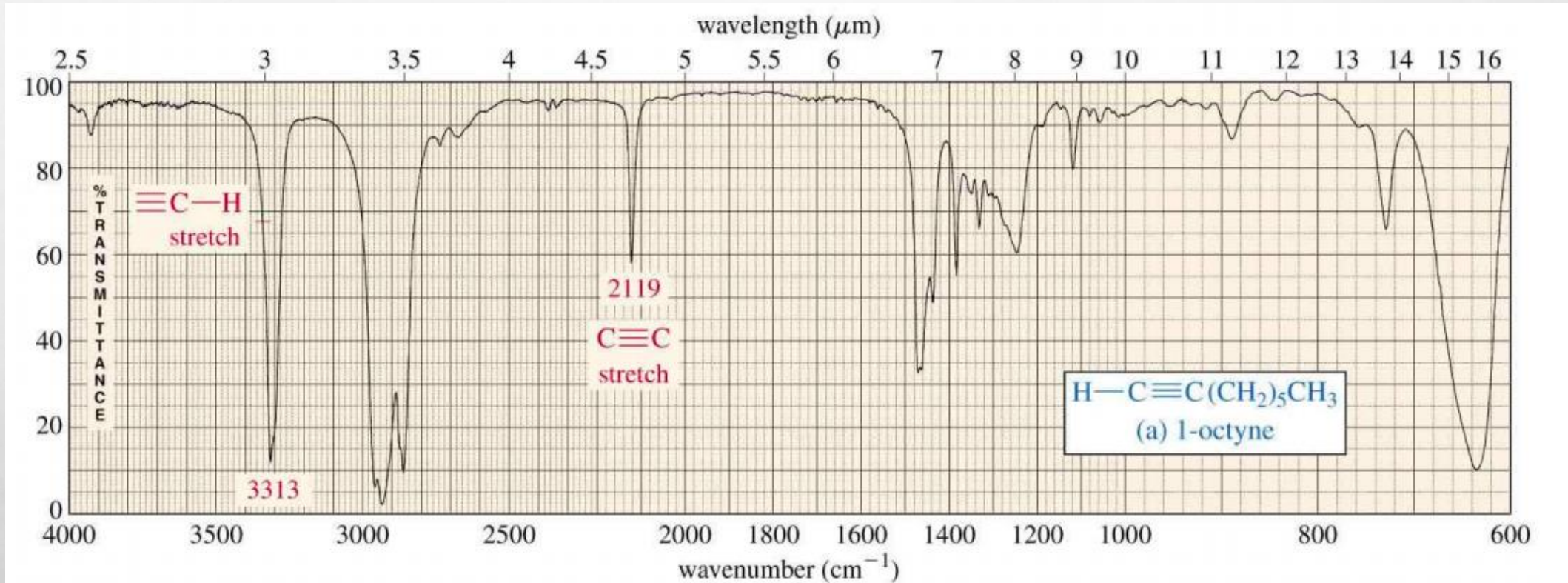


Figura 8.03 espectro do octano. (Solomons, 2005).

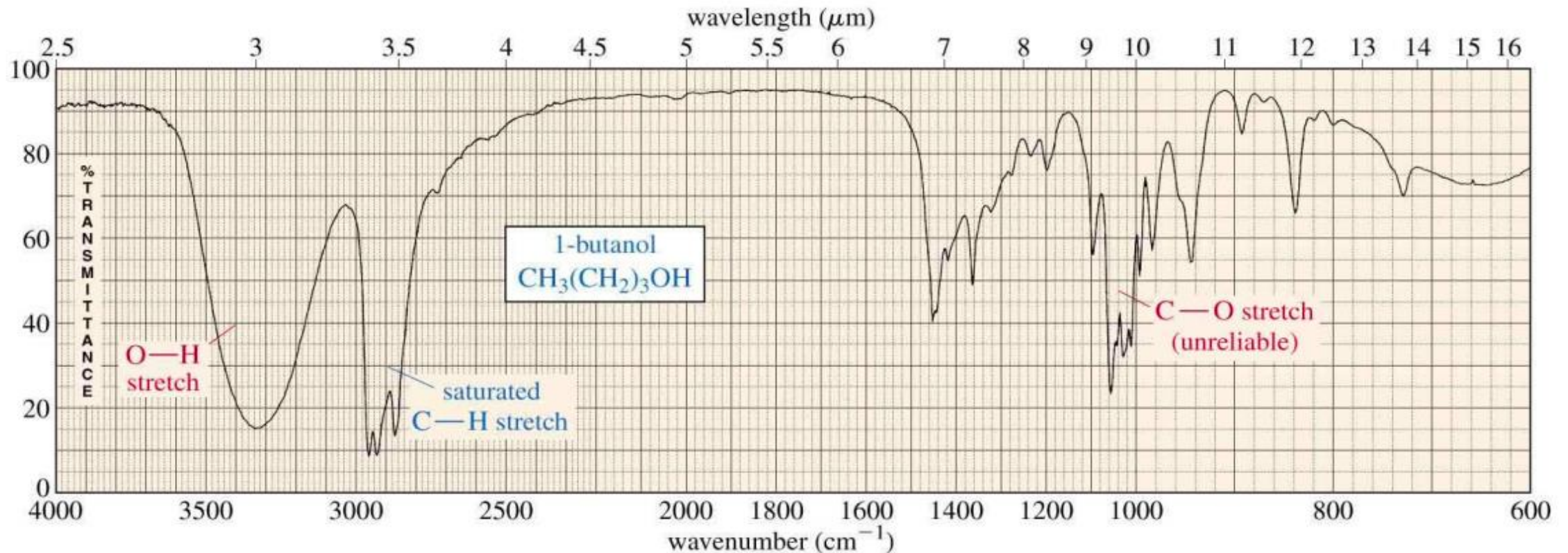
ESPECTRO DE UM ALCENO



ESPECTRO DE UM ALCINO



-OH álcool	3300 cm^{-1}	larga
-OH ácido	3300 cm^{-1}	larga
-NH amina	3300 cm^{-1}	larga

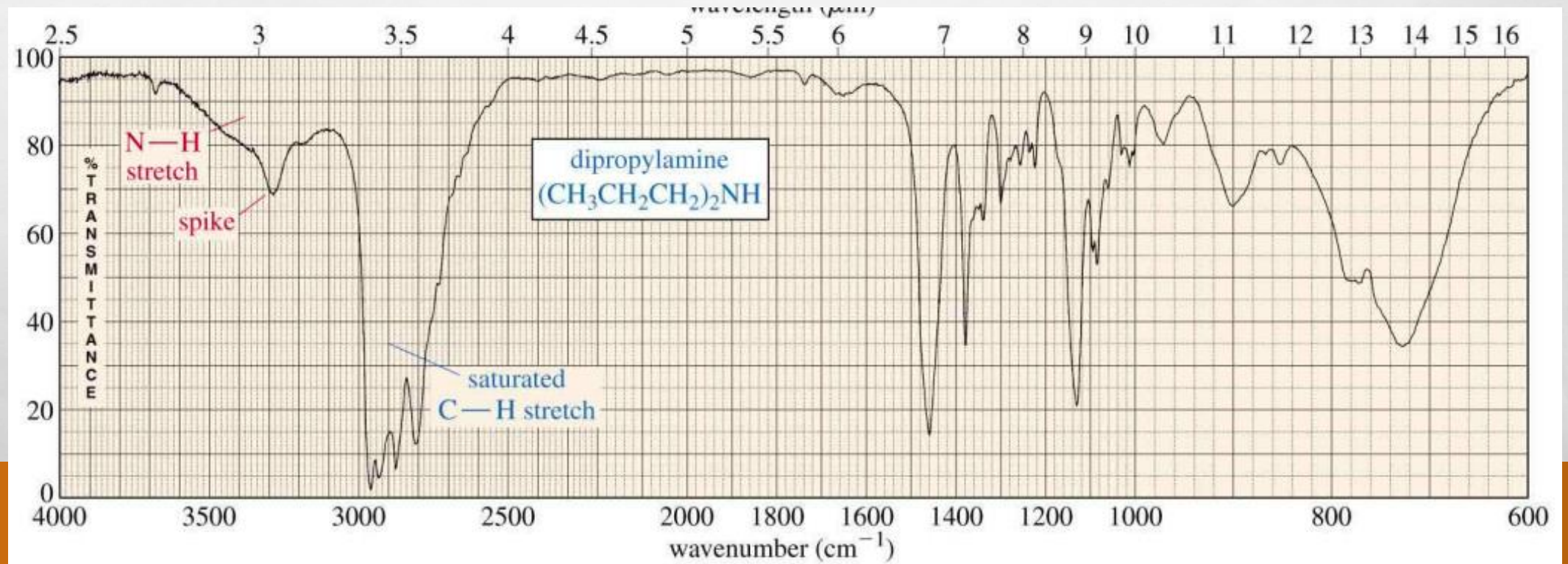


ESPECTRO DE AMINA

PRIMÁRIA= 2 BANDA

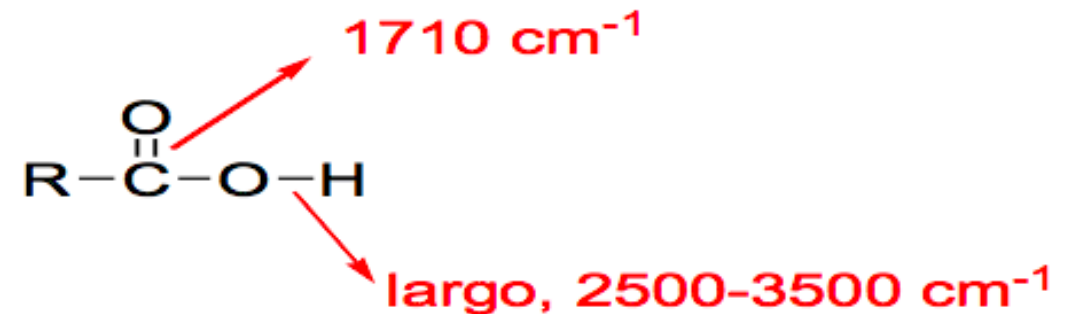
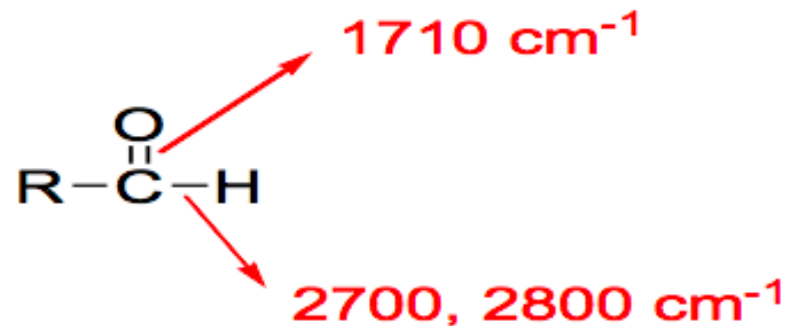
SECUNDÁRIA=1 BANDA

TERCIÁRIA= NÃO TEM BANDAS EM 3300 CM-1



C=O	1700 cm ⁻¹ , forte
-----	-------------------------------

Grupo carbonila em cetonas, aldeídos e ácidos



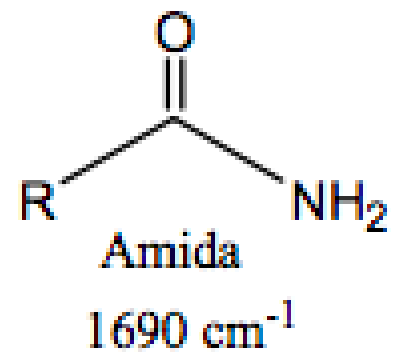
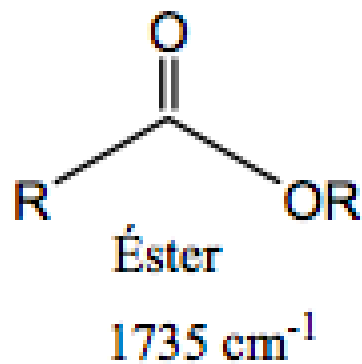
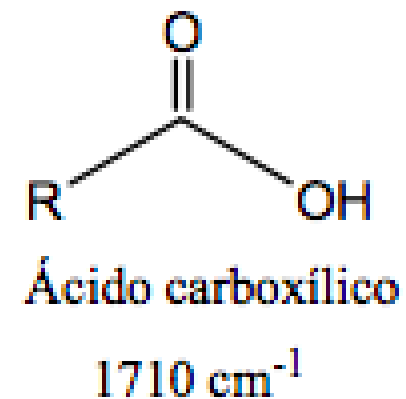
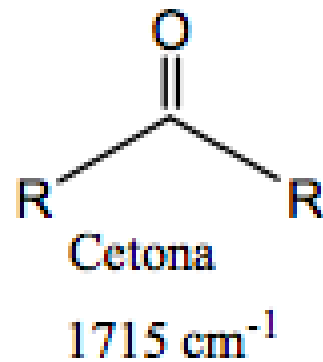
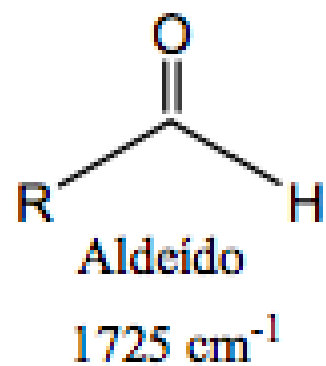
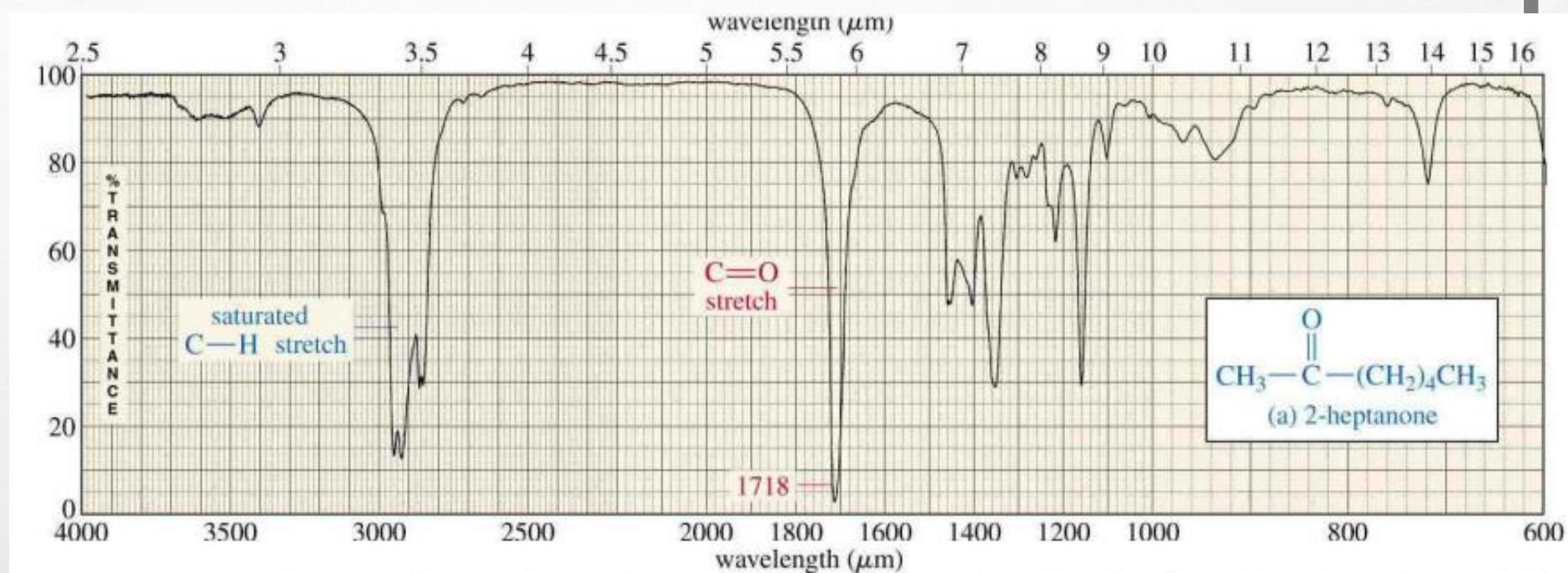
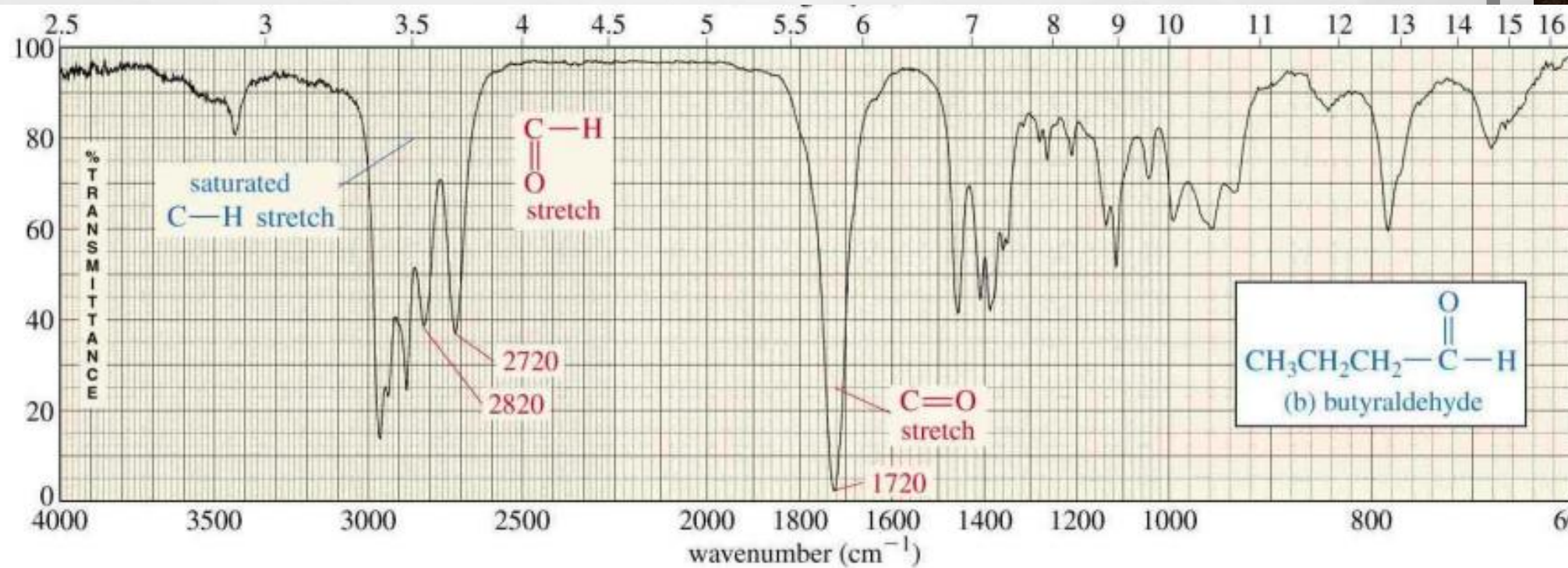


Figura 8.06. Banda de absorção de carbonila de algumas funções.

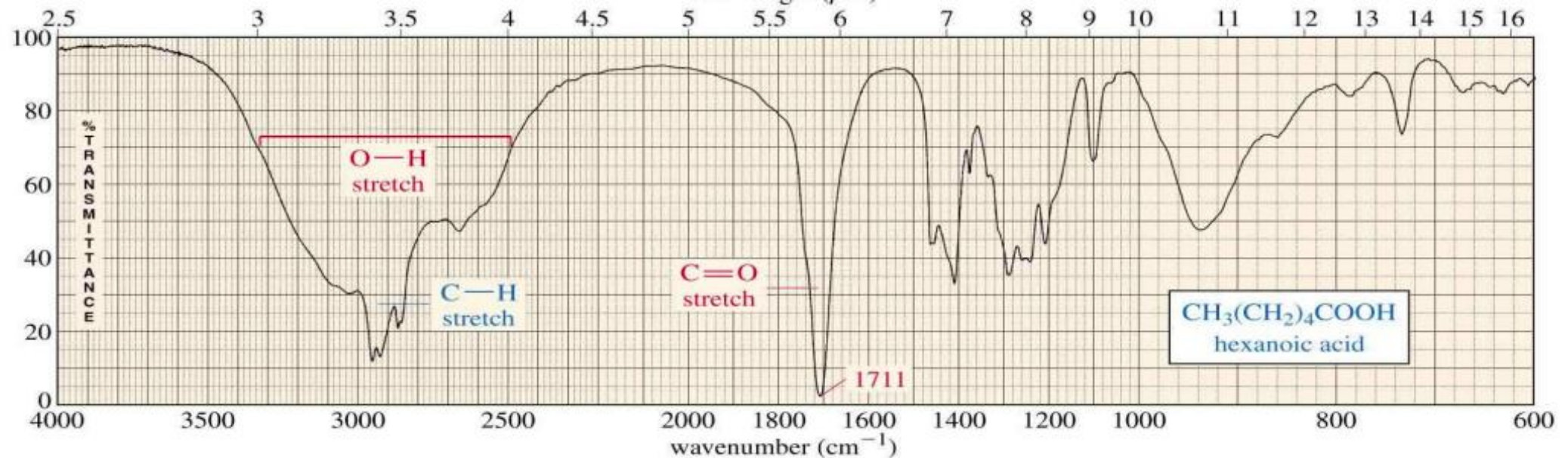
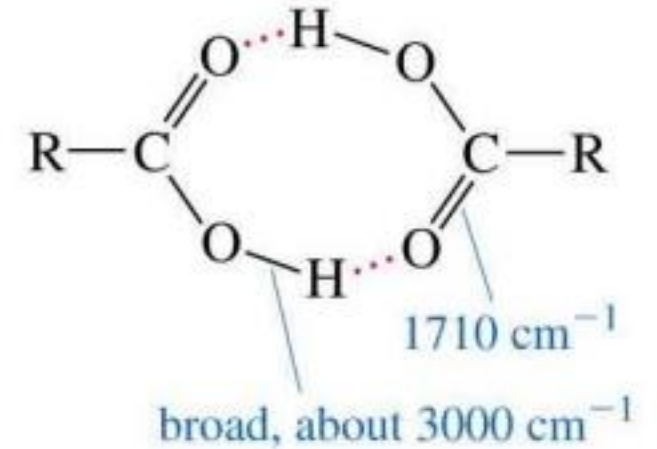
CETONA



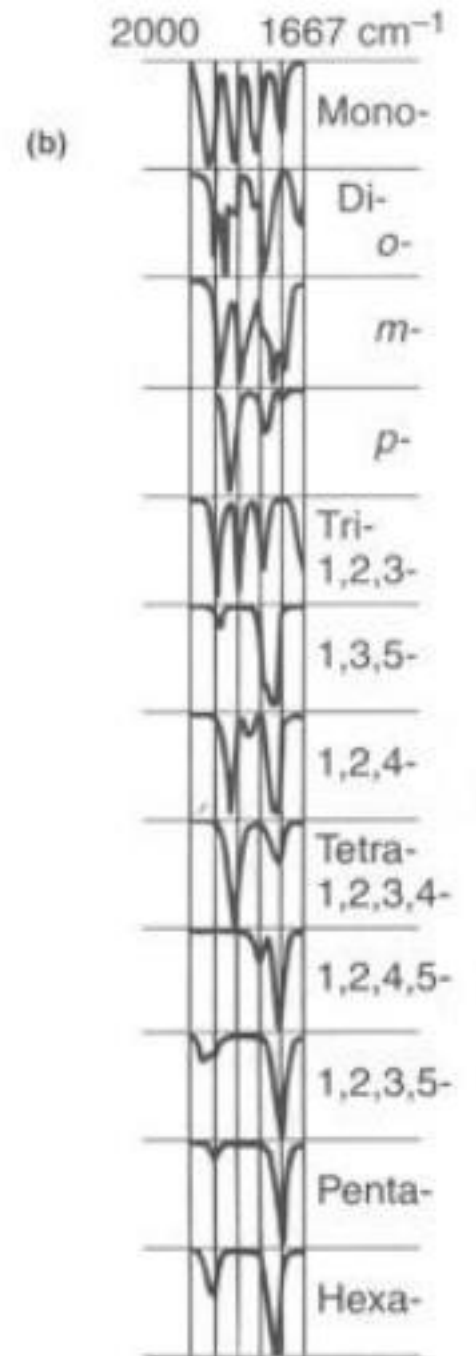
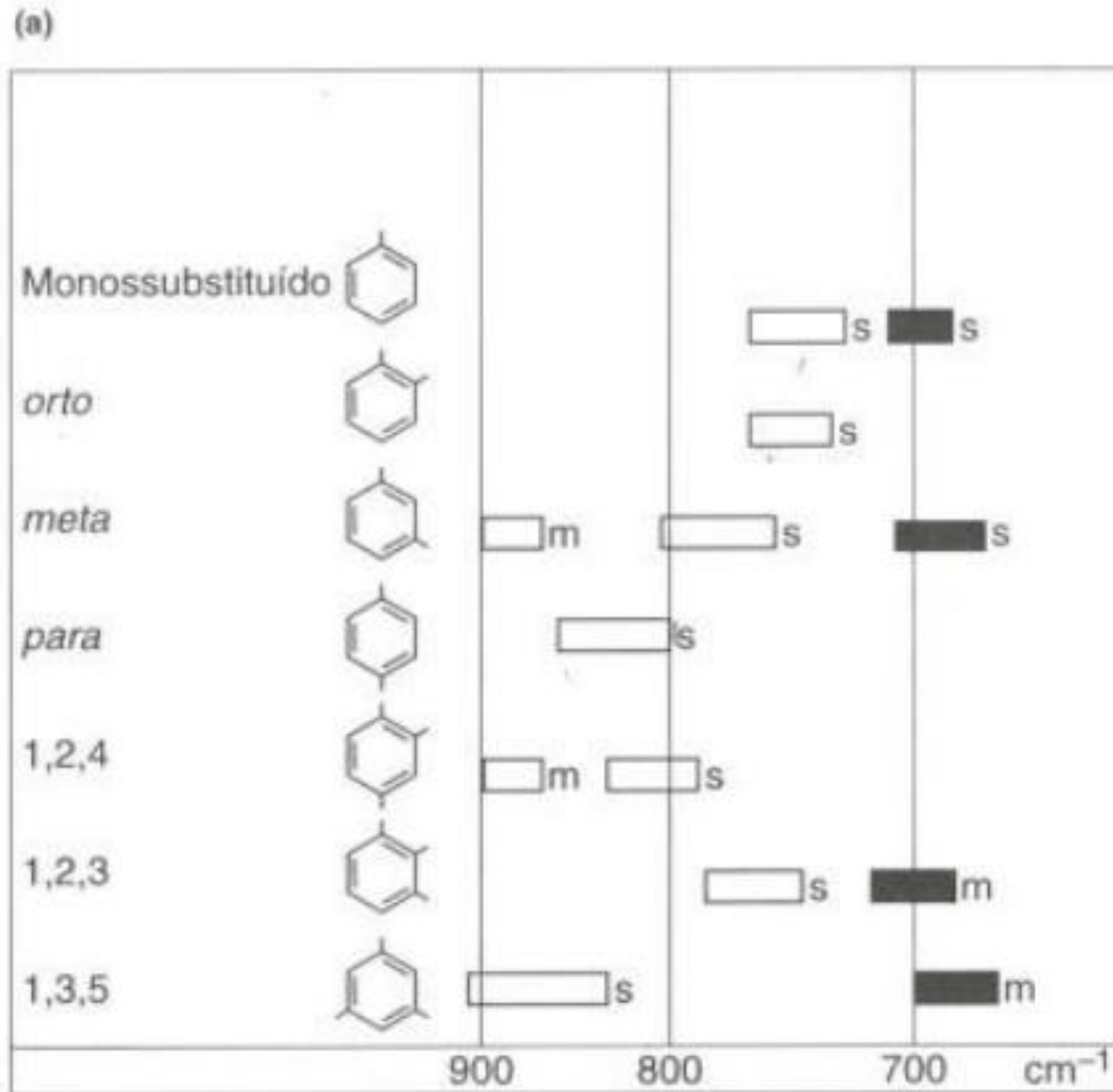
ALDEÍDO



Grupo OH absorve “largo” , 2500-3500 cm^{-1} , devido à forte “ligação de hidrogénio”.



PARA COMPOSTOS AROMÁTICOS



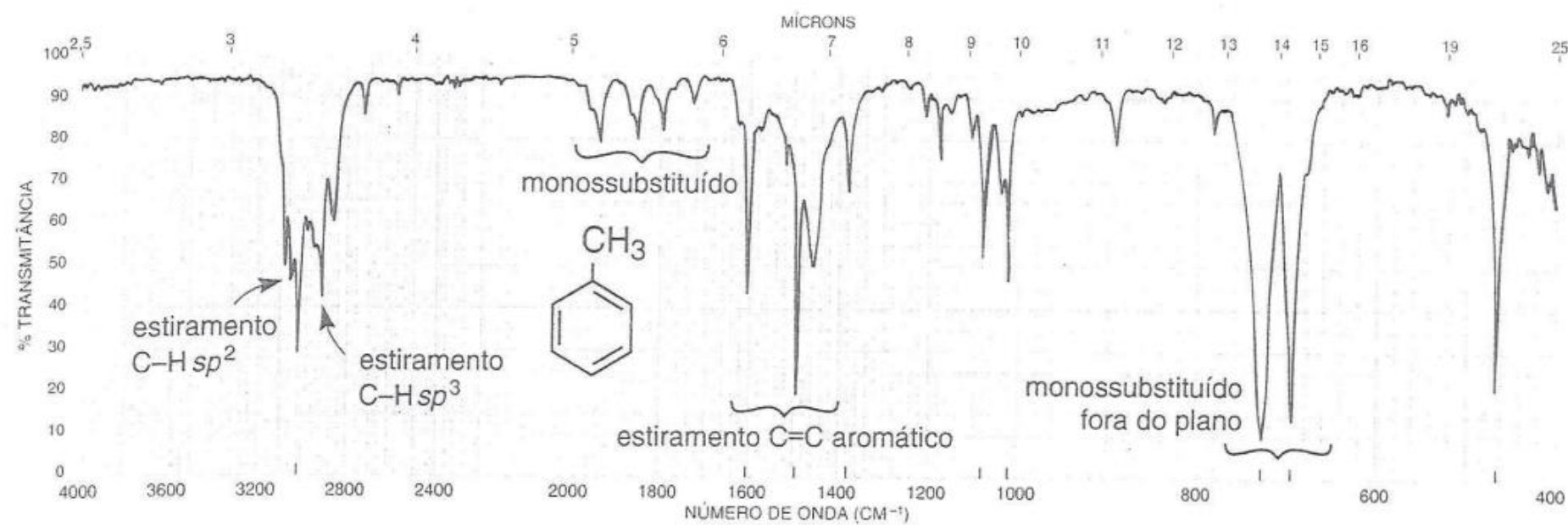
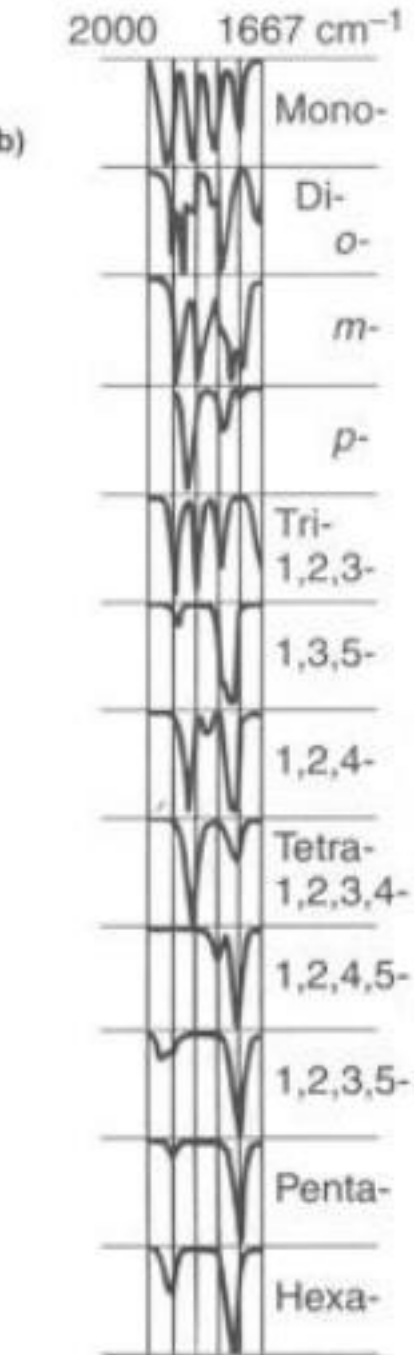


FIGURA 2.23 Espectro infravermelho do tolueno (líquido puro, placas de KBr).

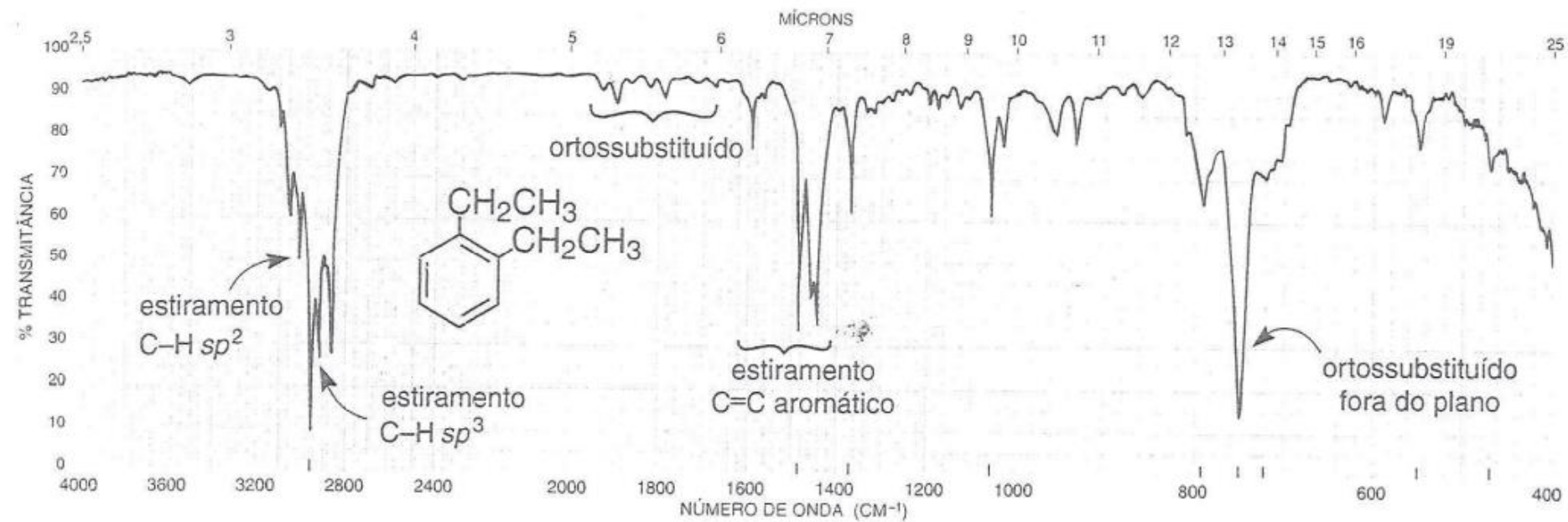


FIGURA 2.24 Espectro infravermelho do *orto*-dietilbenzeno (líquido puro, placas de KBr).

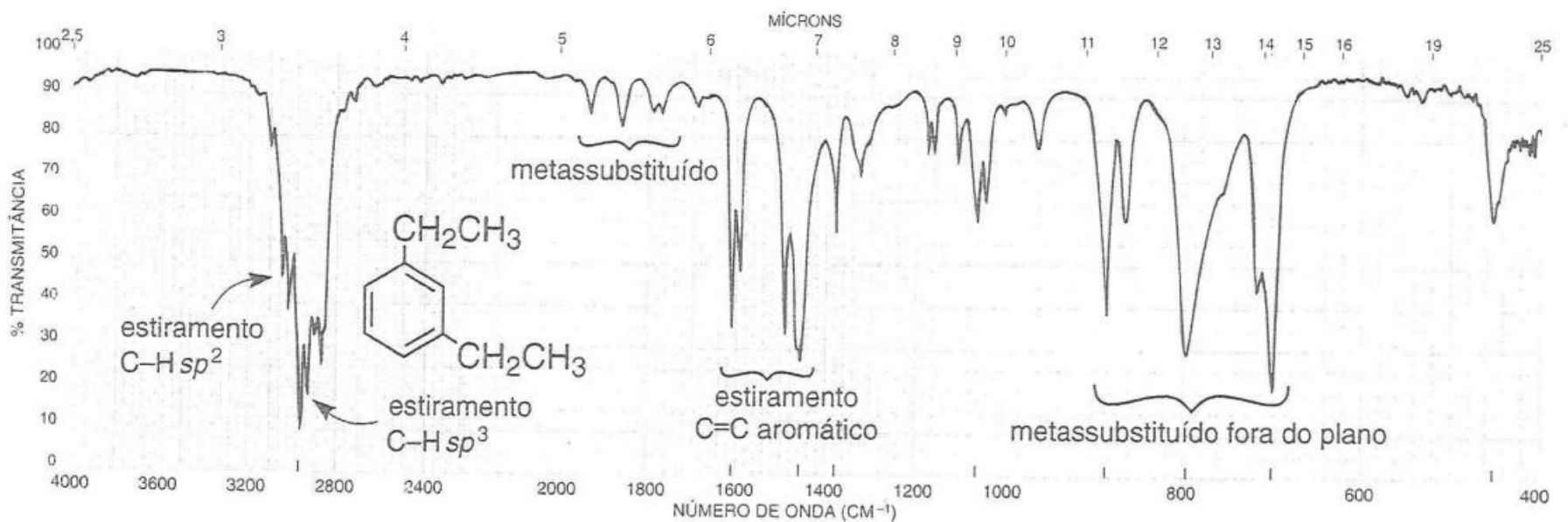
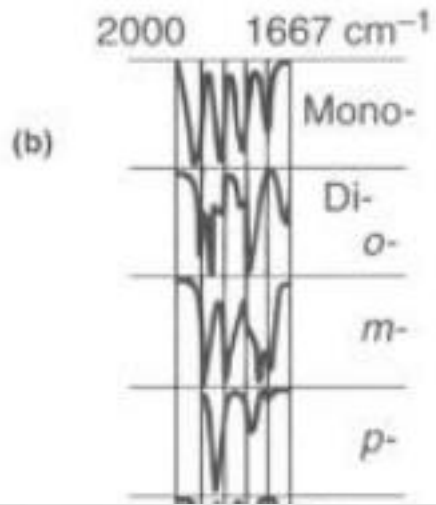


FIGURA 2.25 Espectro infravermelho do *meta*-dietilbenzeno (líquido puro, placas de KBr).

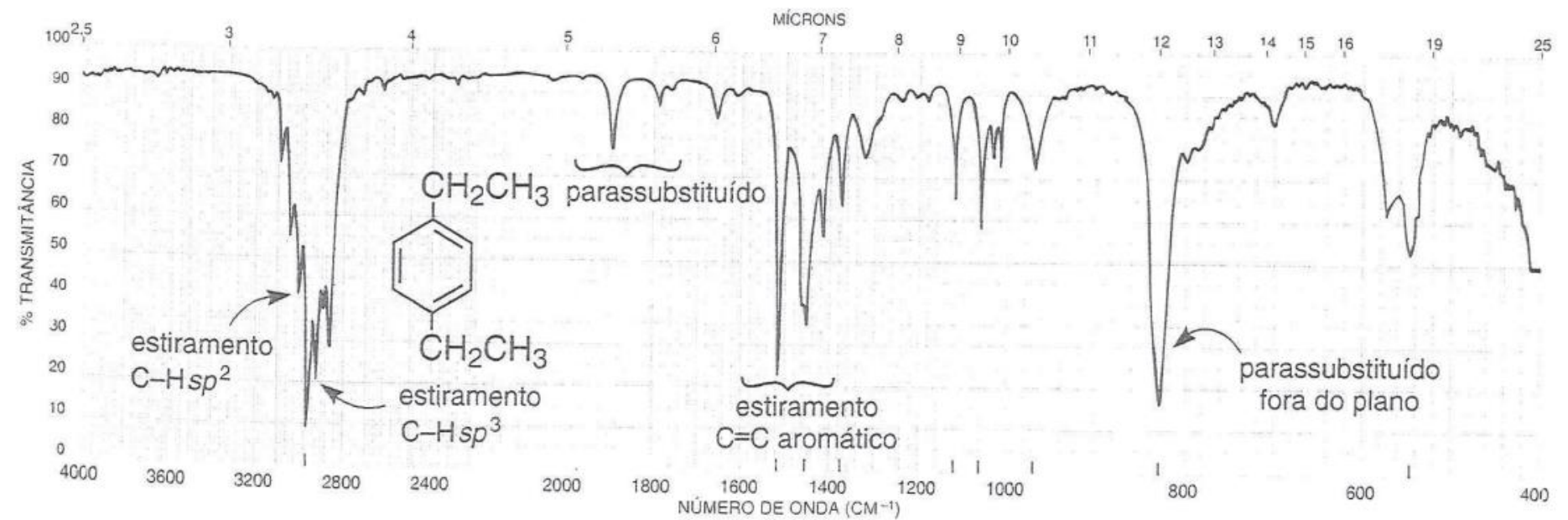
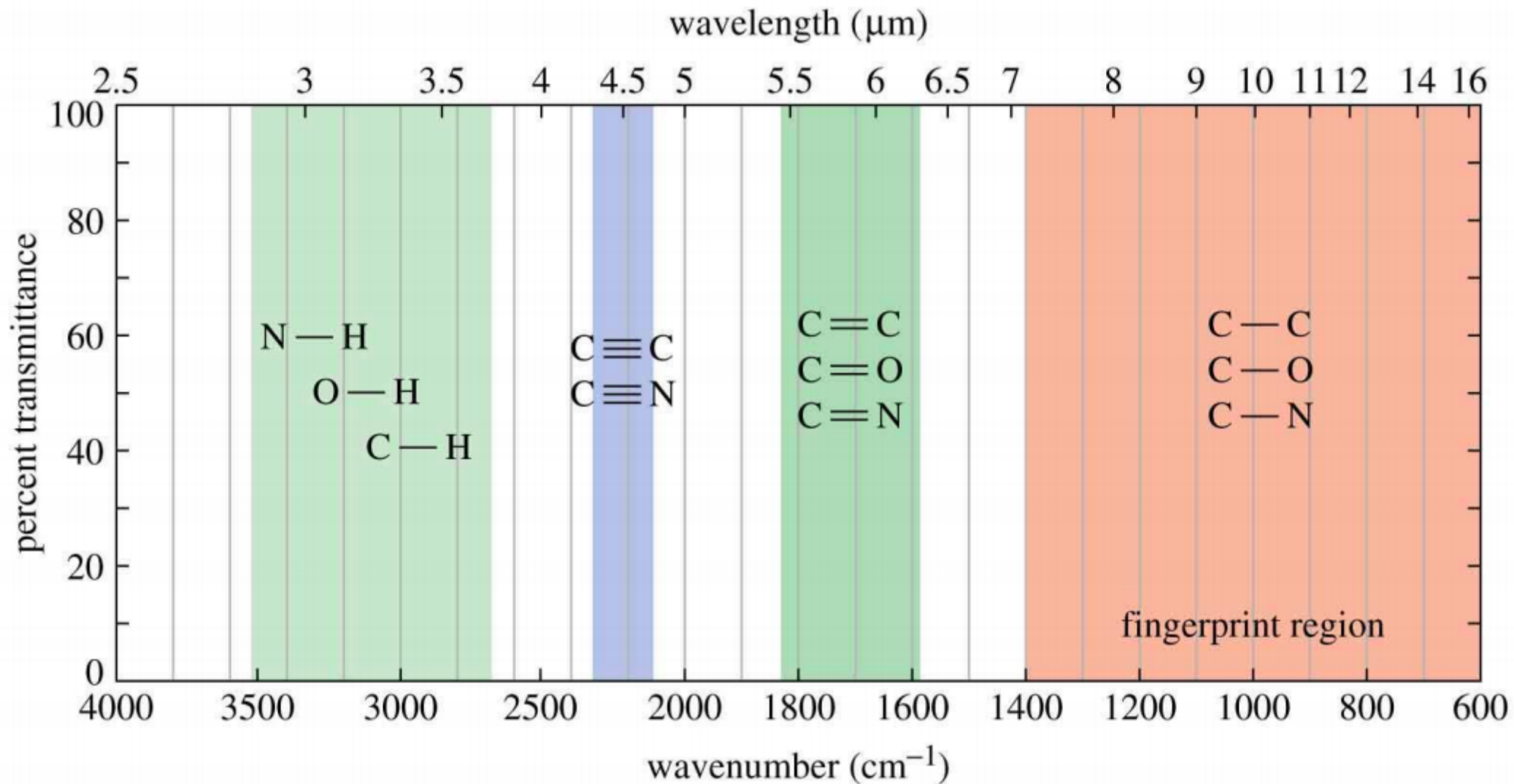


FIGURA 2.26 Espectro infravermelho do *para*-dietilbenzeno (líquido puro, placas de KBr).

SUMÁRIO DAS ABSORÇÕES



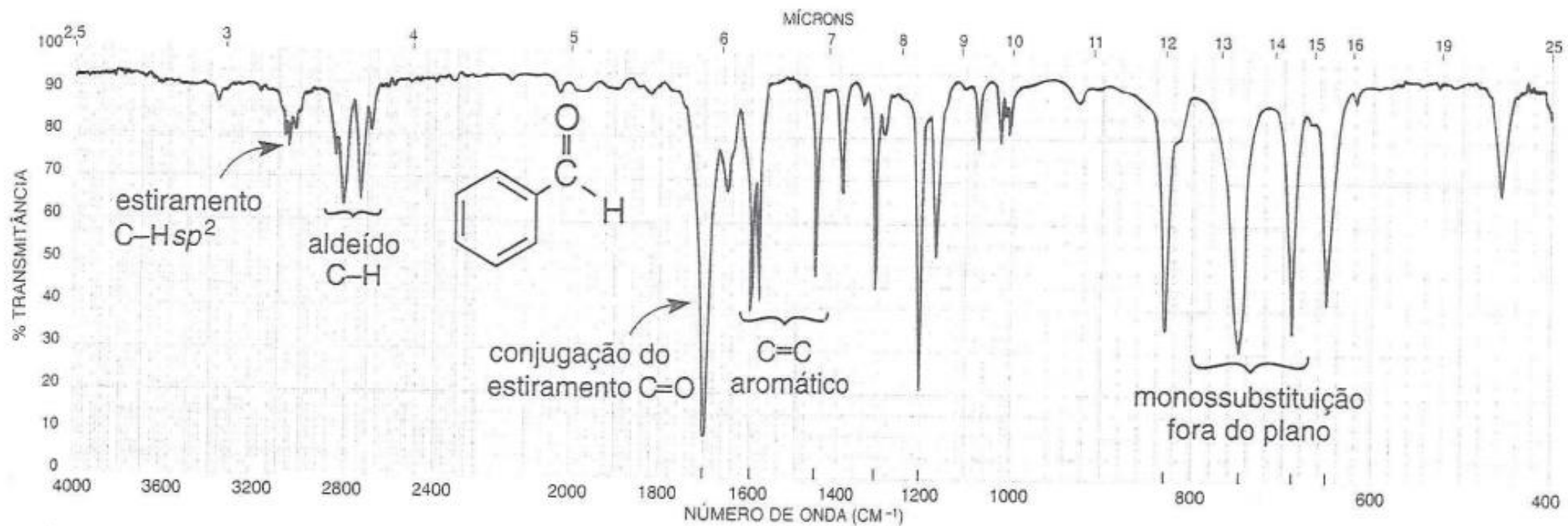
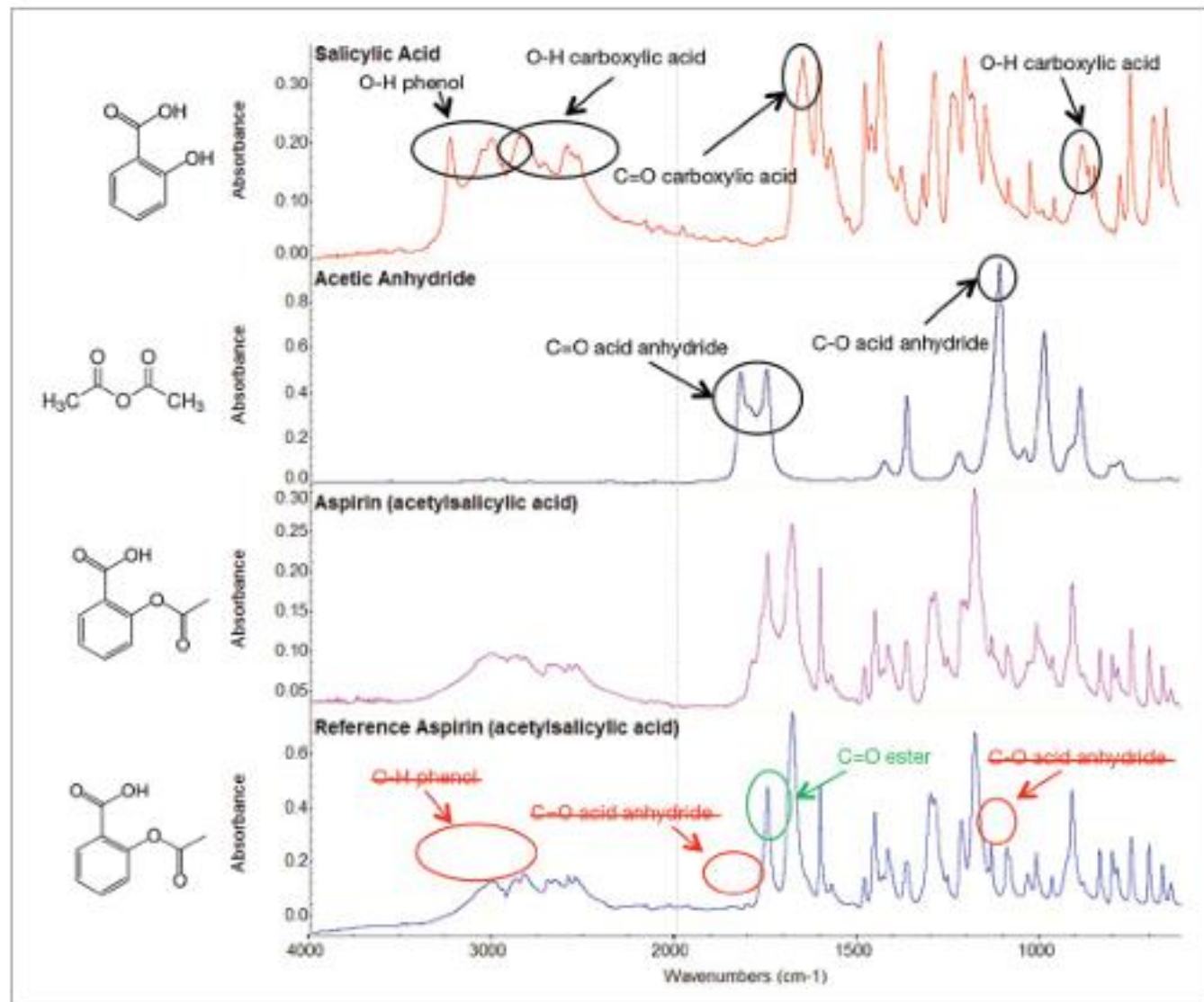


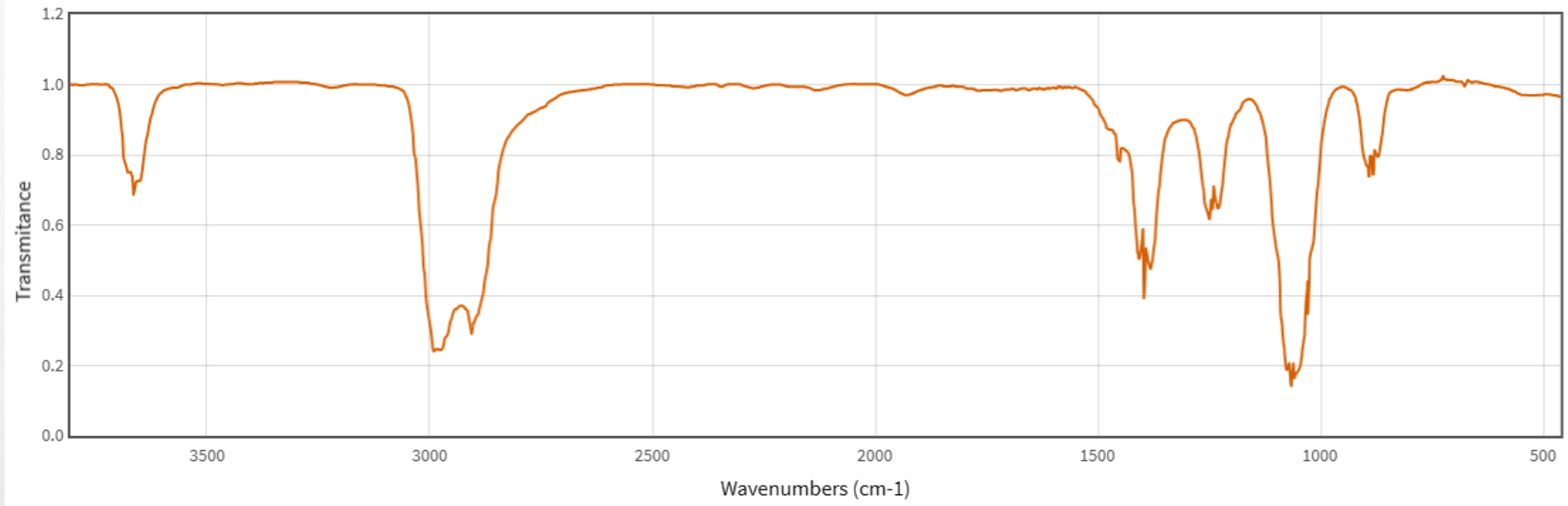
FIGURA 2.38 Espectro infravermelho de benzaldeído (líquido puro, placas de KBr).

SÍNTESE DA ASPIRINA

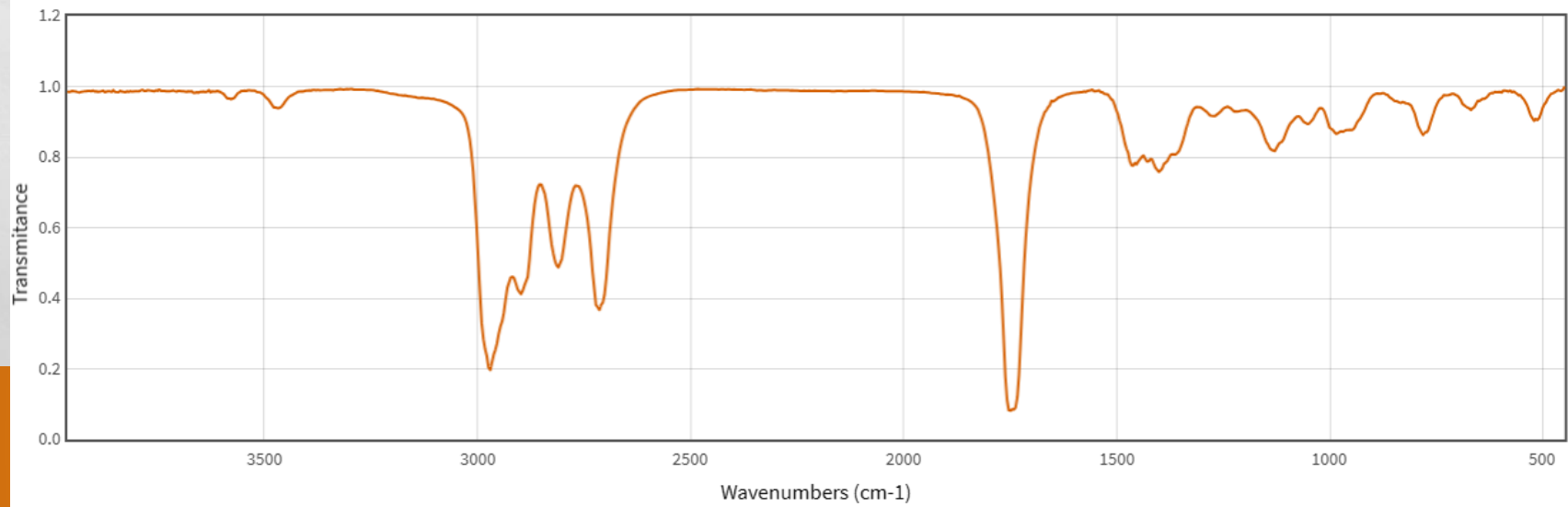


Ethanol

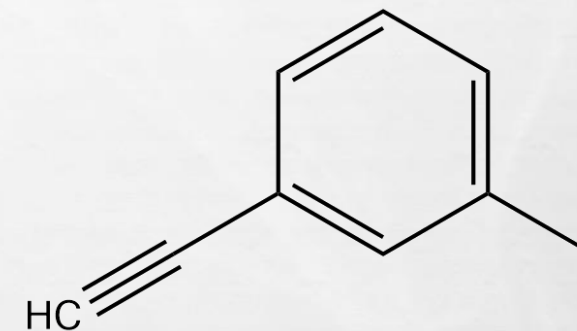
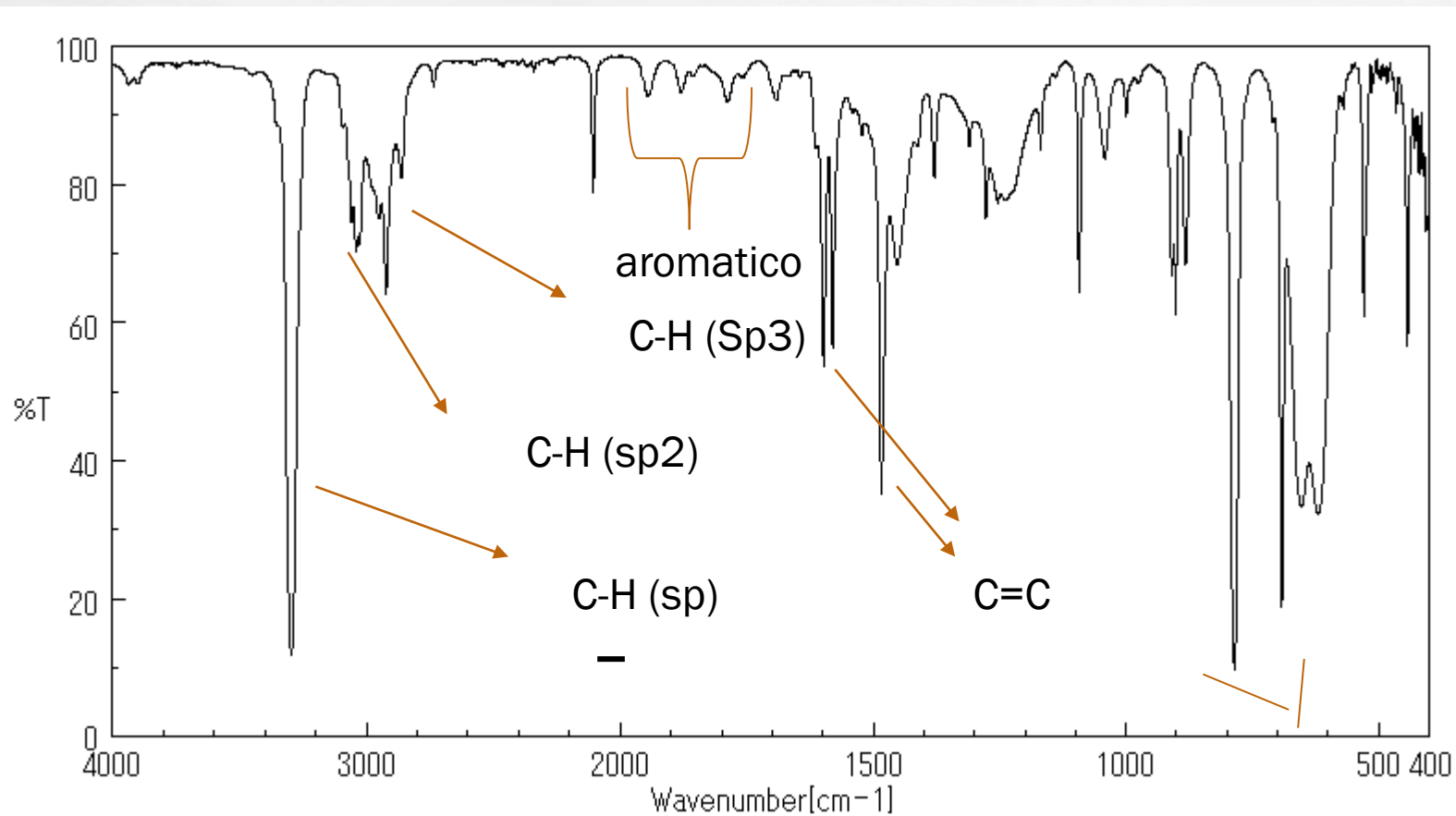
Infrared Spectrum



Infrared Spectrum



OLHANDO PARA O ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO COMPOSTO ABAIXO, INDIQUE QUAIS OS PICOS QUE VOCÊ CONSEGUE IDENTIFICAR



Absorções na região de 3150 cm⁻¹ indicam a presença de carbono sp
A região de aromáticos indica um padrão de aromáticos m-substituído
3100 cm⁻¹ estiramento C-H de sp²
2900 estiramento C-H de sp³