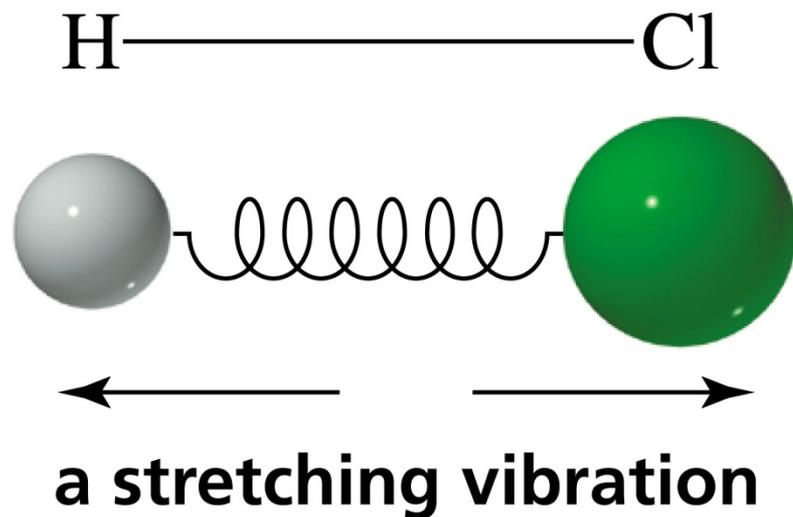


Organic Chemistry

4th Edition

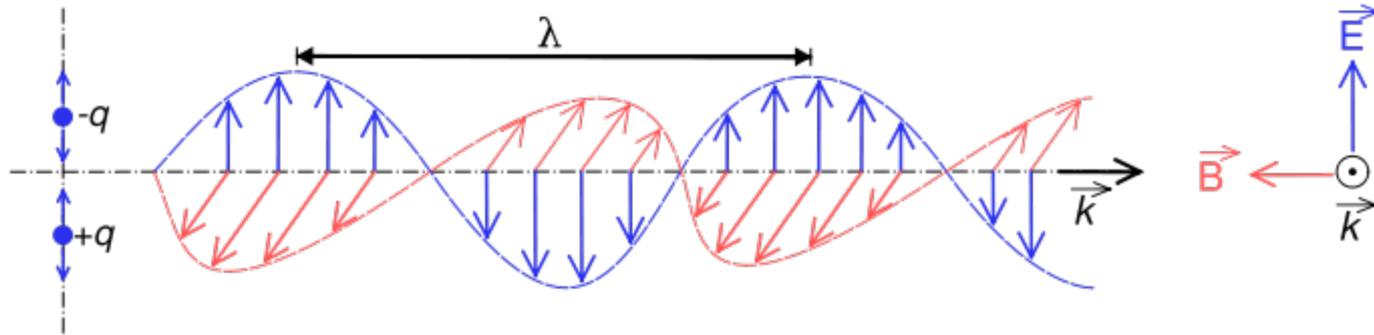
Paula Yurkanis Bruice



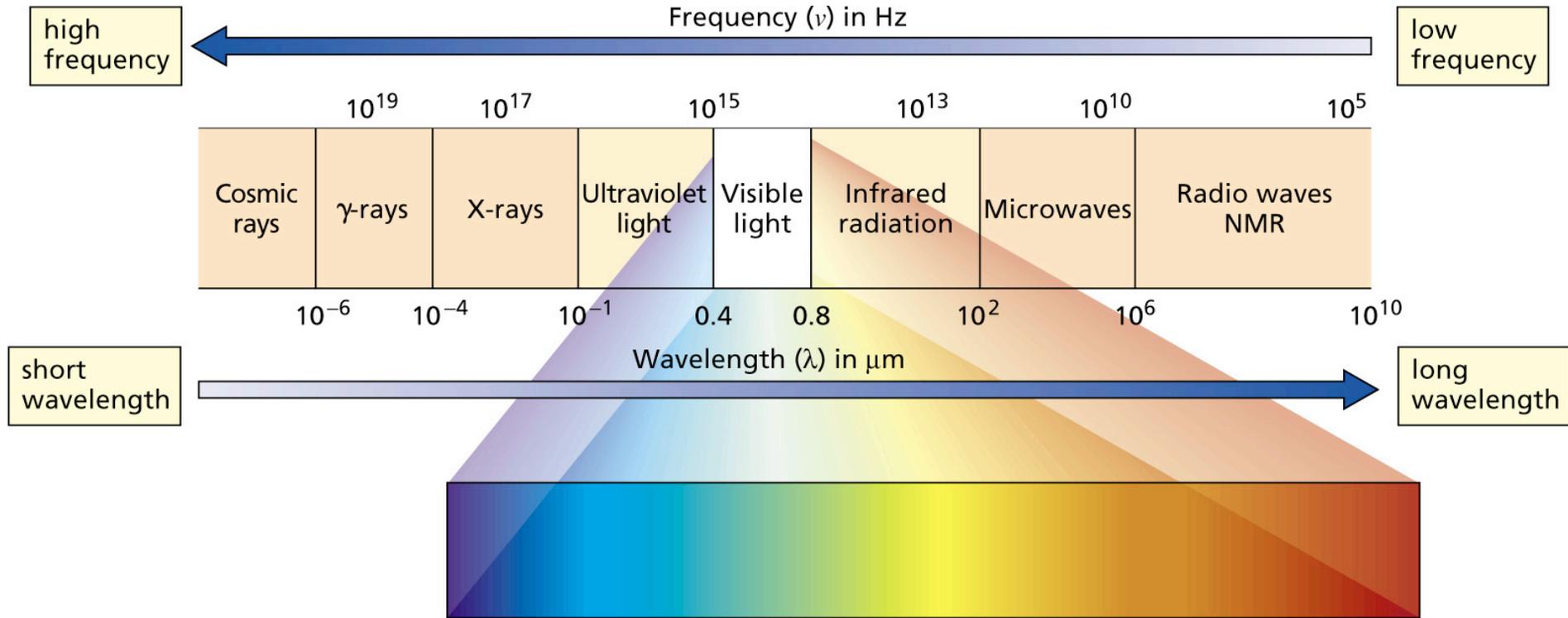
Aula 2

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

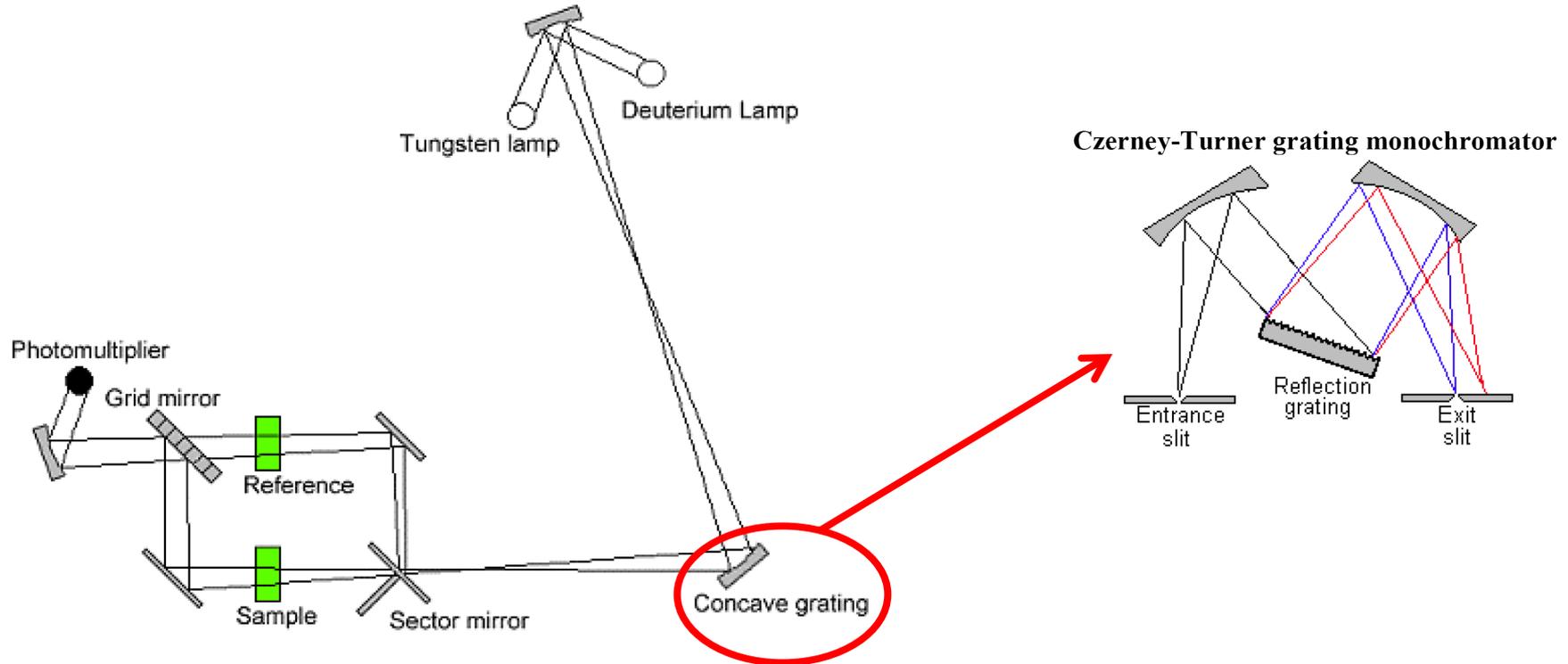
Wavelengths absorbed (nm)	Observed color
380–460	yellow
380–500	orange
440–560	red
480–610	purple
540–650	blue
380–420 and 610–700	green

Espectroscopia no UV/Vis

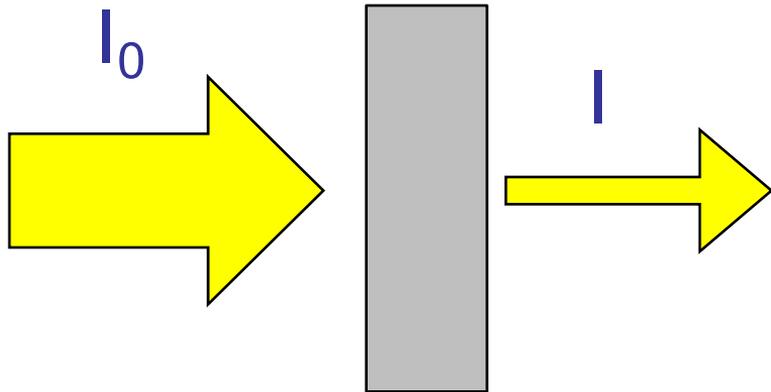
- Espectroscopia é o estudo das interações entre a matéria e a radiação eletromagnética
- Espectroscopia UV/Vis fornece informações sobre compostos com duplas ligações conjugadas

Espectroscopia no UV/Vis

- Espectrofotômetro UV-Vis:



A Lei de Beer–Lambert



Transmitância: $T = \frac{I}{I_0}$

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

$$A = \varepsilon bC$$

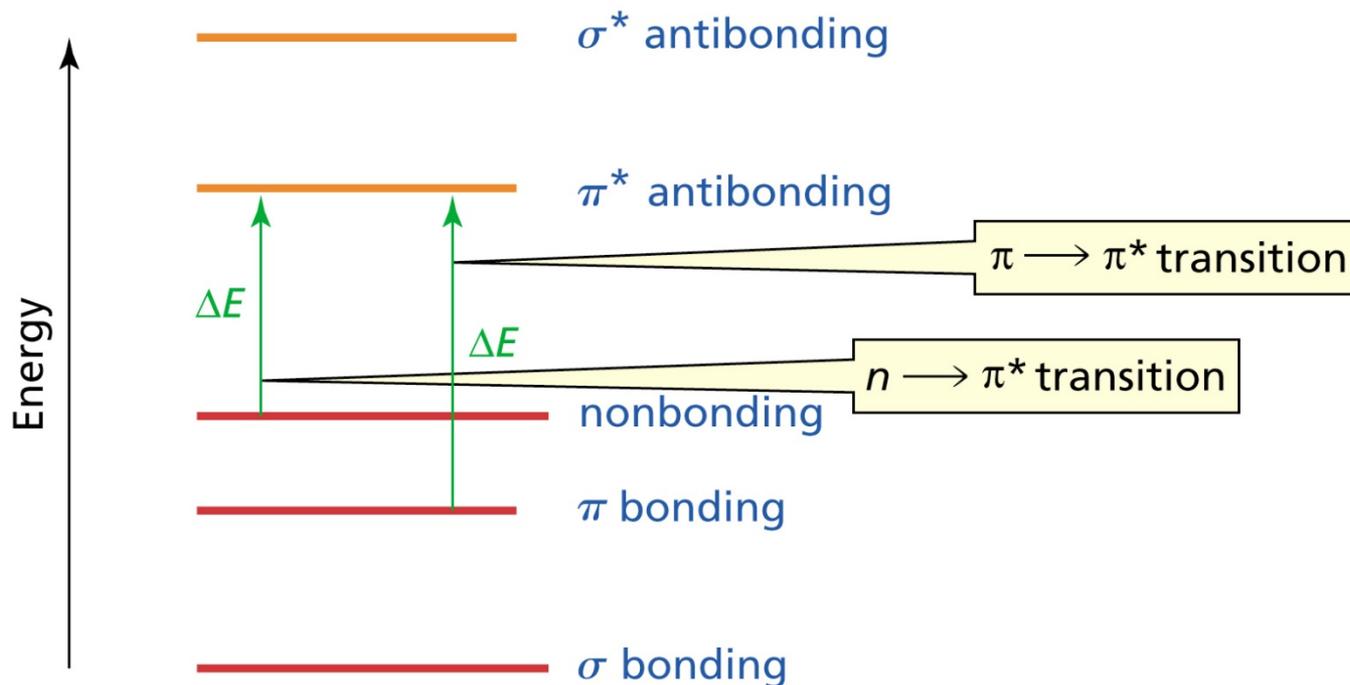
C = concentração da substância na solução (molL^{-1})

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

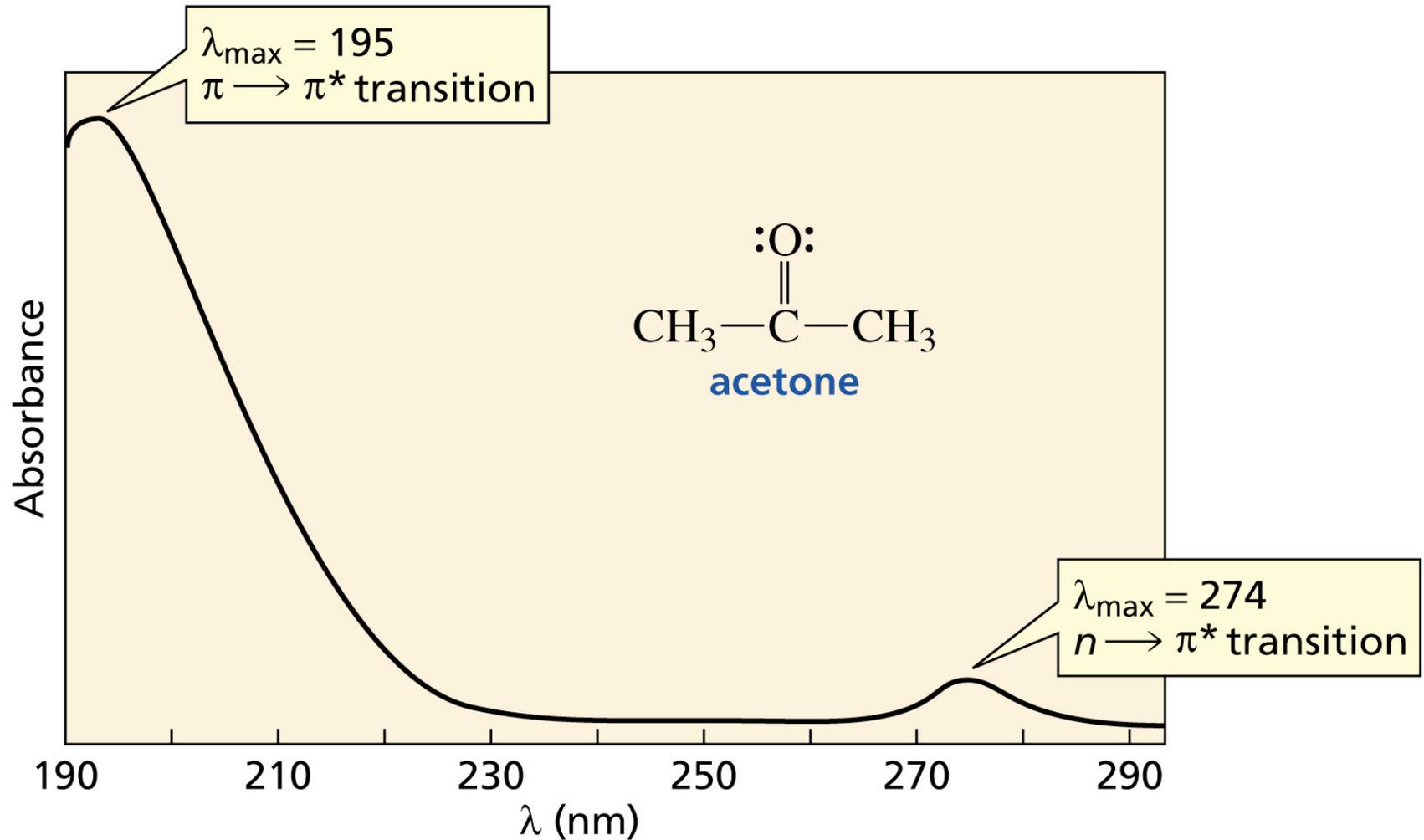


Somente compostos orgânicos com elétrons π têm espectro UV/Vis

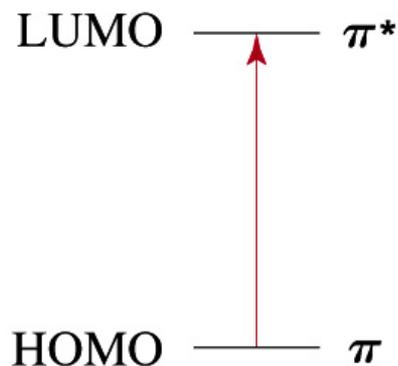
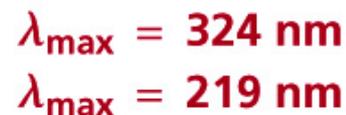
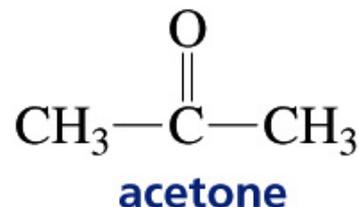
Um espectro Vis é obtido quando a substância é colorida, absorve luz Vis

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

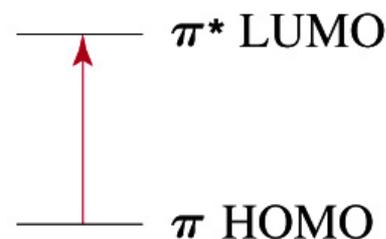
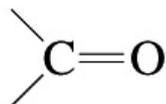
Um cromóforo é a parte da molécula que absorve luz UV ou visível



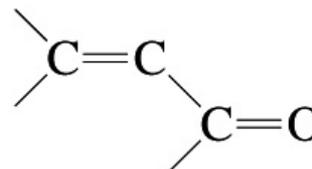
Efeito da Conjugação no λ_{\max}



nonconjugated π electrons



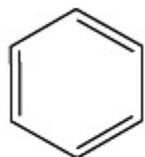
conjugated π electrons



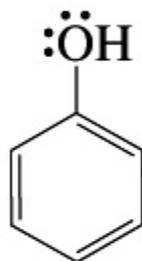
Tanto λ_{max} quanto ϵ aumentam com o aumento do número de ligações duplas

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

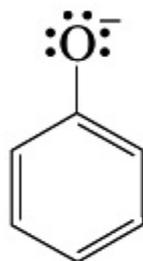
Quanto maior a conjugação e consequente dispersão da nuvem eletrônica da molécula, menor a energia entre HOMO e LUMO (maior λ_{\max})



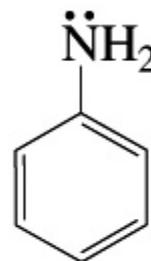
benzene
255 nm



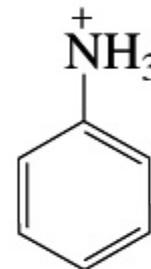
phenol
270 nm



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

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

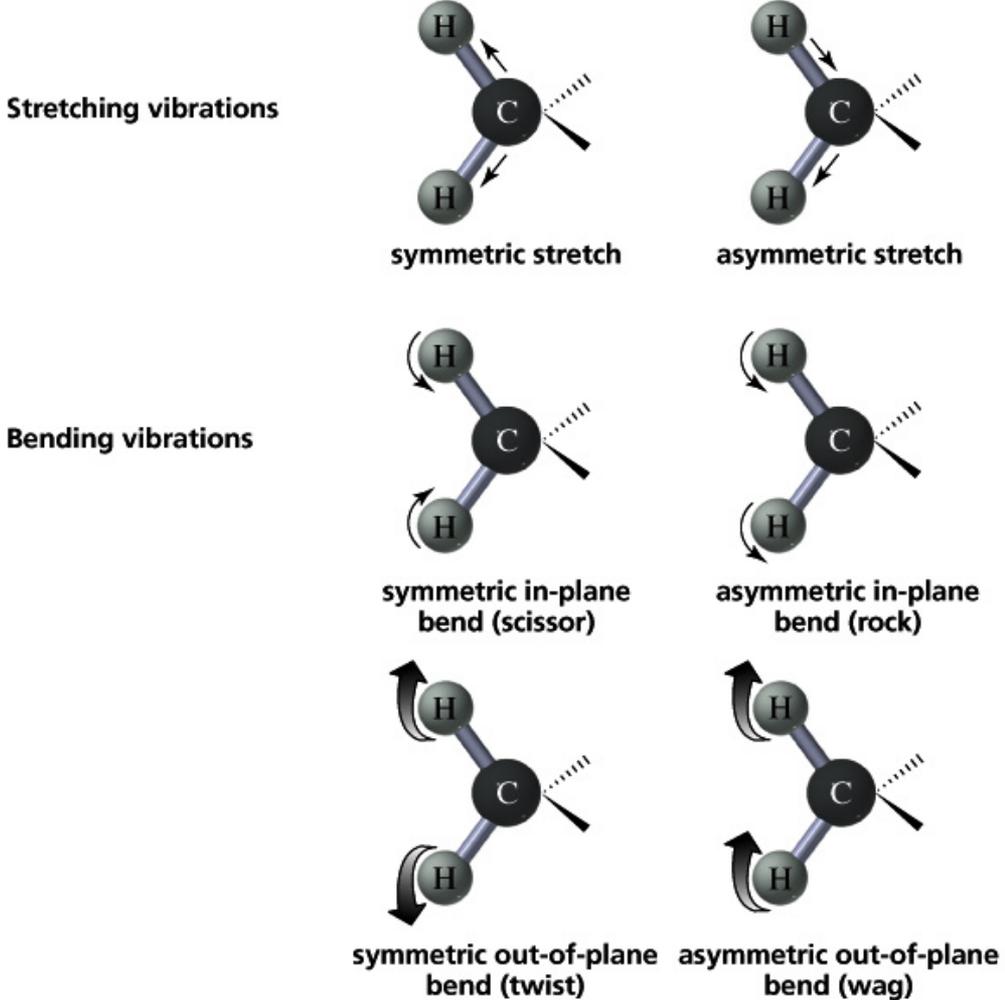
Número de onda ($\tilde{\nu}$) é uma outra forma de descrever a frequência da radiação eletromagnética

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

$$E(\text{J}) = hc\tilde{\nu} = 1,9865 \times 10^{-23} \times \tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$$

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

As ligações covalentes em moléculas estão em constante vibração

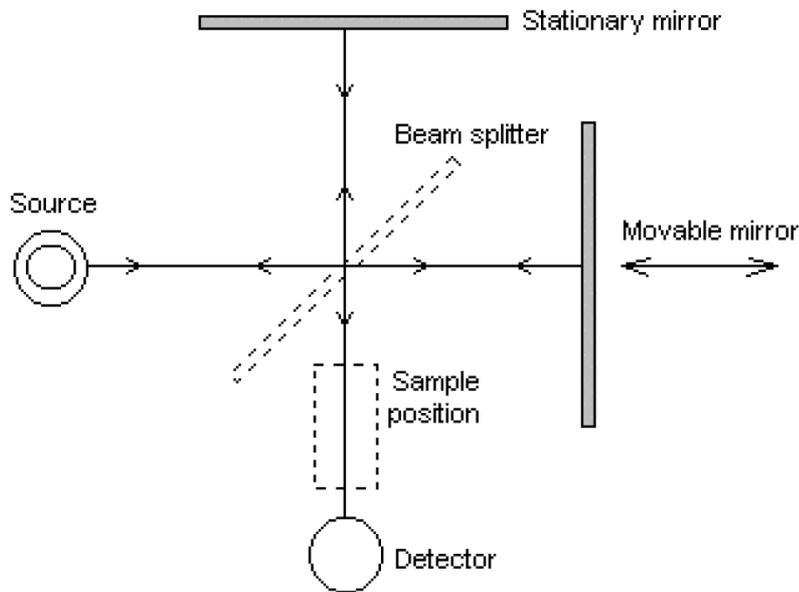


Cada vibração de estiramento e dobramento ocorre em uma frequência característica

Espectroscopia no Infravermelho

Espectrômetro FT-IR

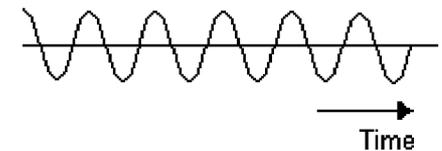
The Michelson interferometer



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

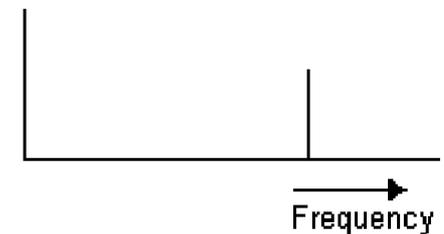
v is the speed of mirror travel in mm/s

Time domain trace

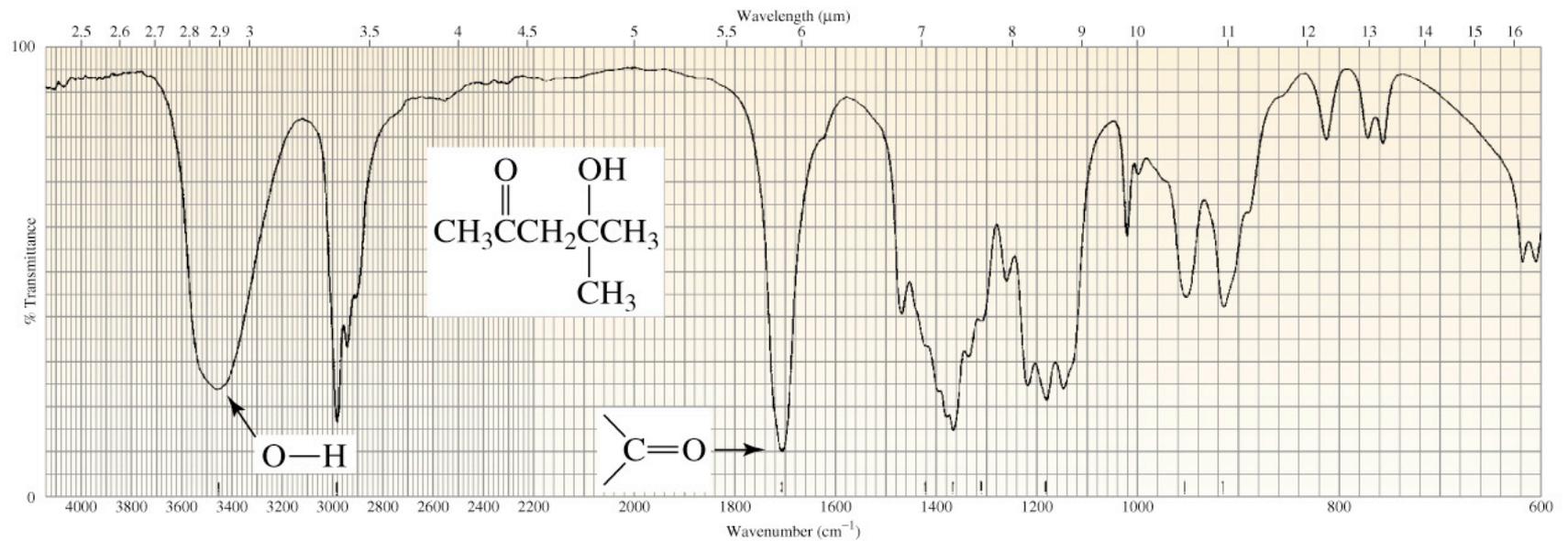


FT

Frequency domain trace

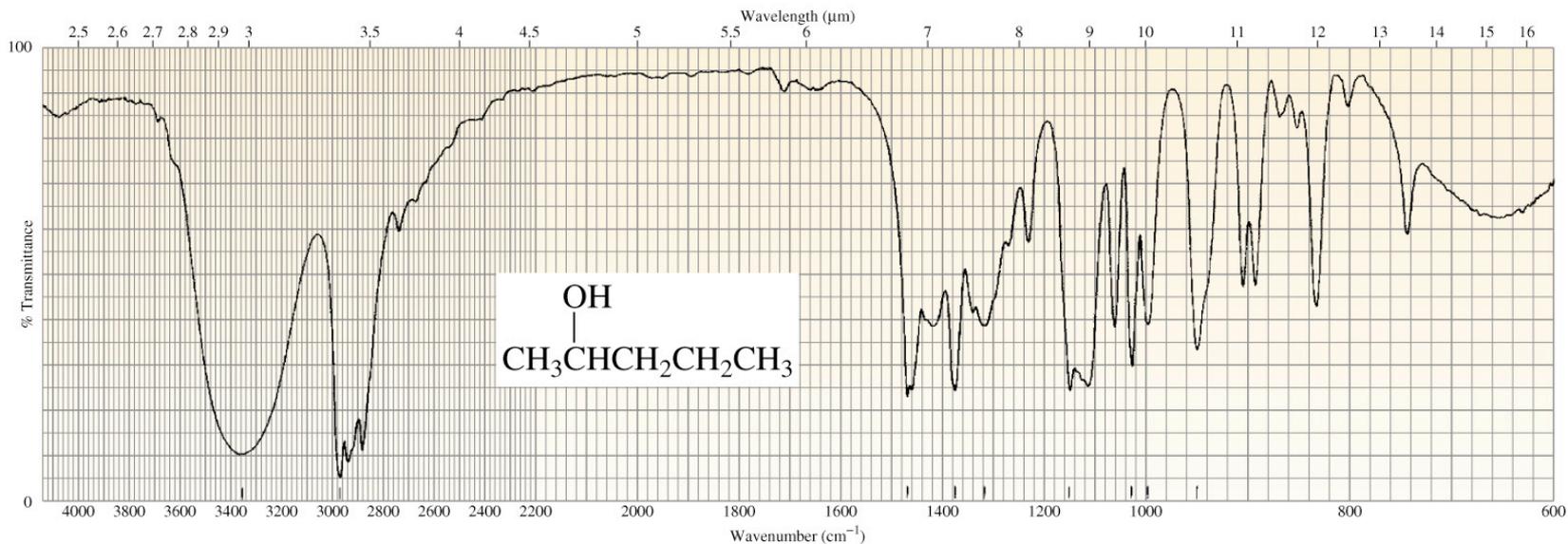


Um Espectro de IV



Os picos são bandas de absorção

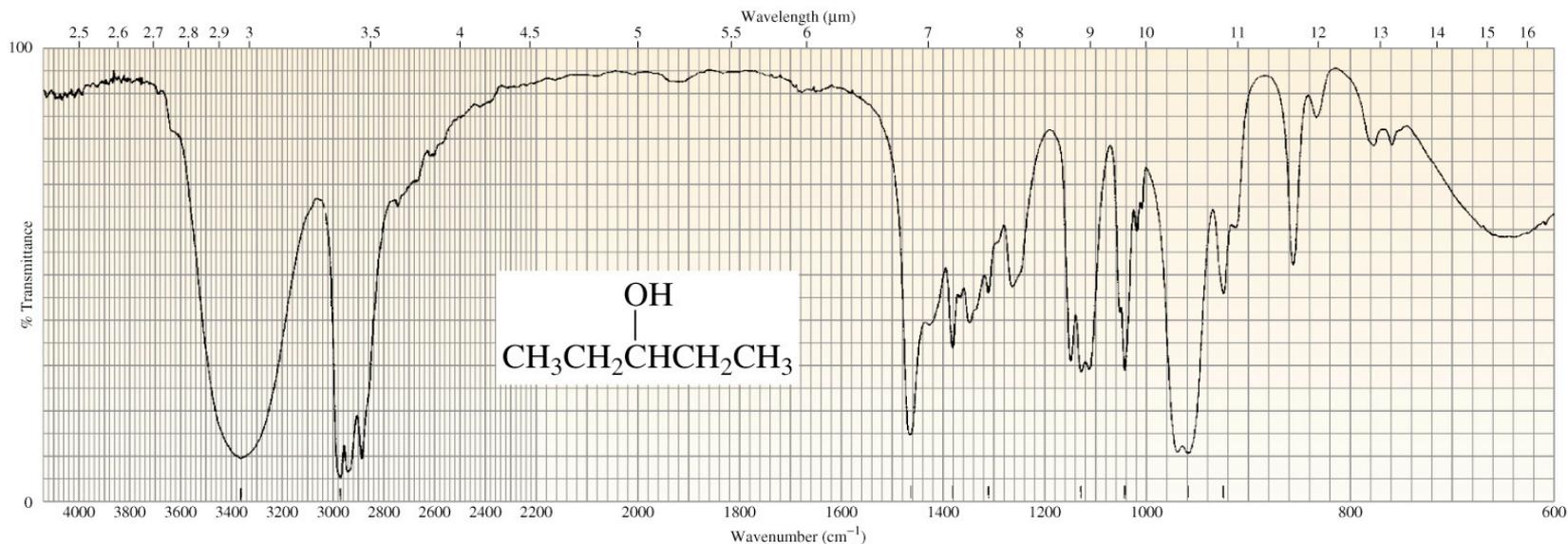
a.



Região de grupo funcional

Região de impressão digital

b.



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

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

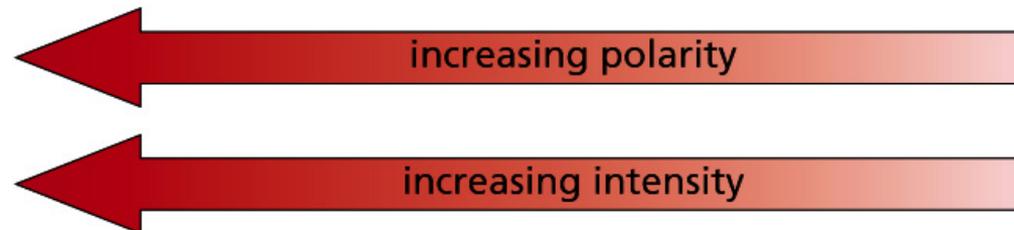
Quanto maior a mudança no momento de dipolo,
Mais intensa a absorção

Quando uma ligação estira, o momento de dipolo
aumenta

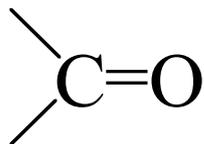
A intensidade da banda de absorção depende do
número de ligações responsáveis pela absorção

relative polarities
relative intensities

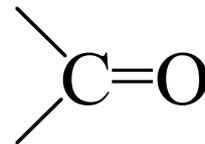
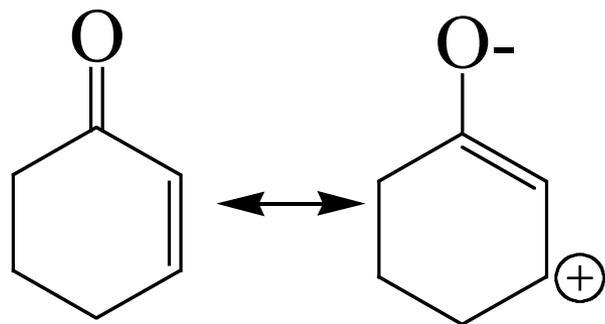
O—H > N—H > C—H



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

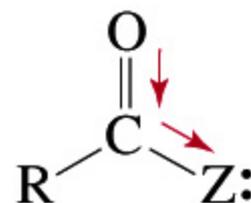
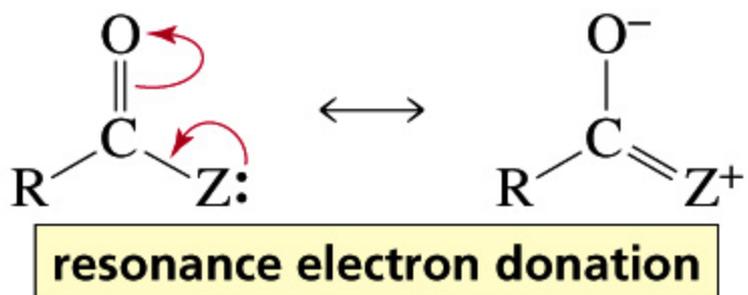


em 1720 cm^{-1}



em 1680 cm^{-1}

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



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

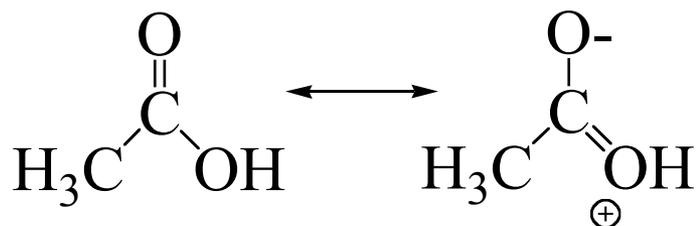
A posição da banda de absorção C–O varia:



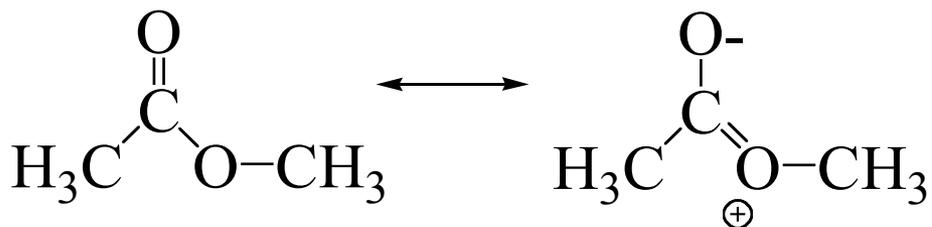
~1050 cm⁻¹



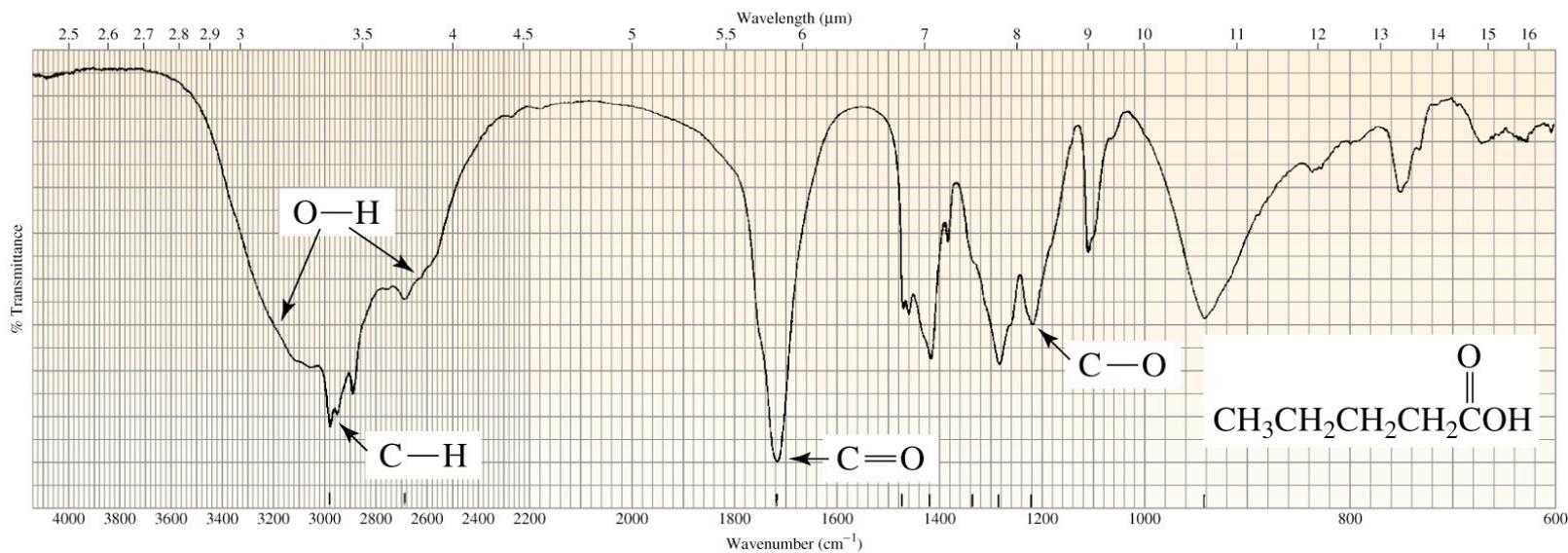
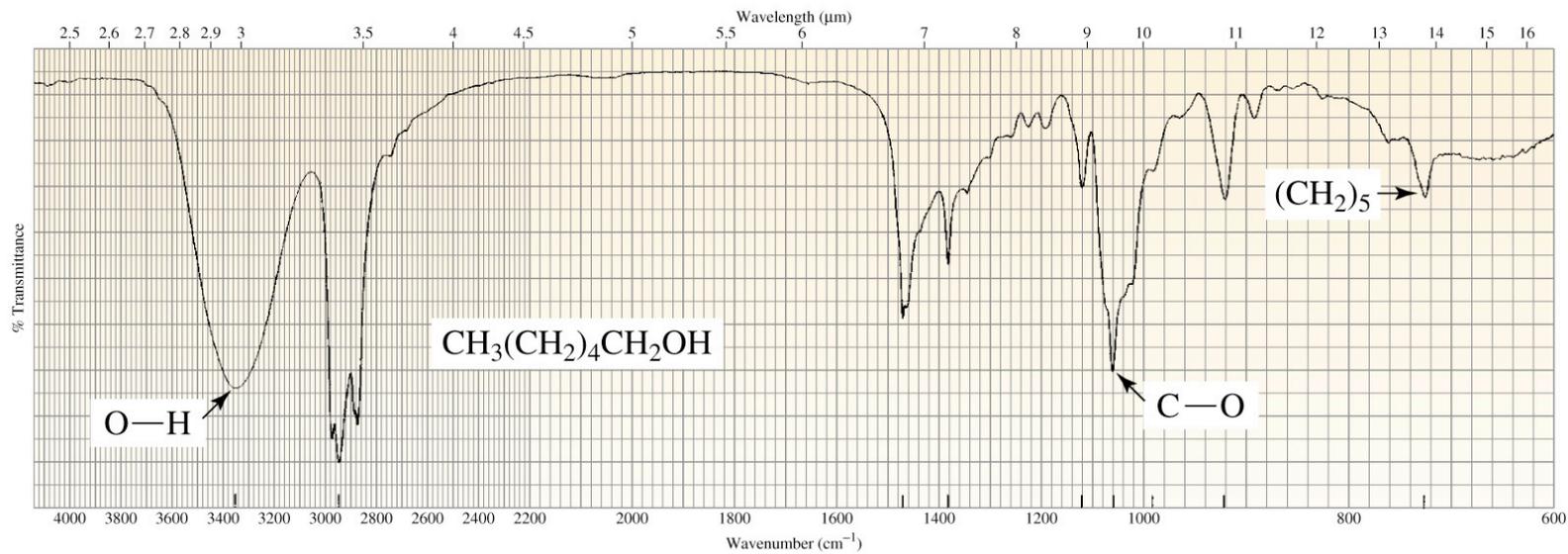
~1050 cm⁻¹



~1250 cm⁻¹

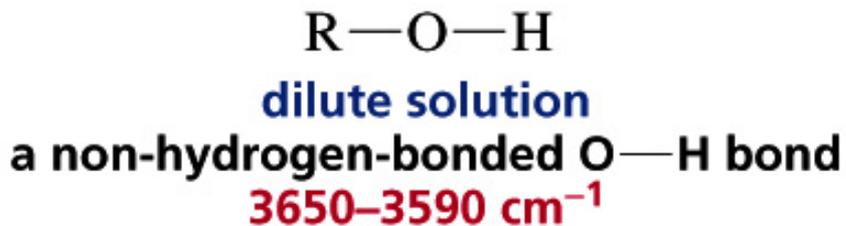
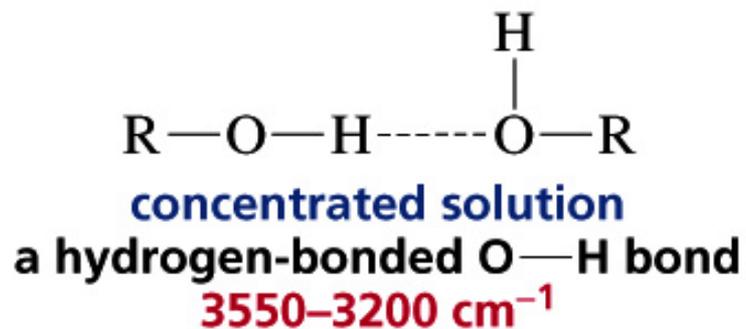


~1250 cm⁻¹ and 1050 cm⁻¹



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

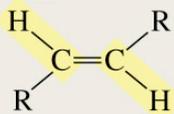
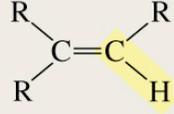
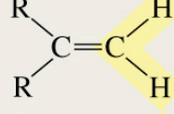
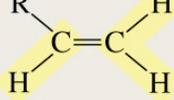
A energia necessária para estirar uma ligação O-H é menor se há ligação de hidrogênio envolvida



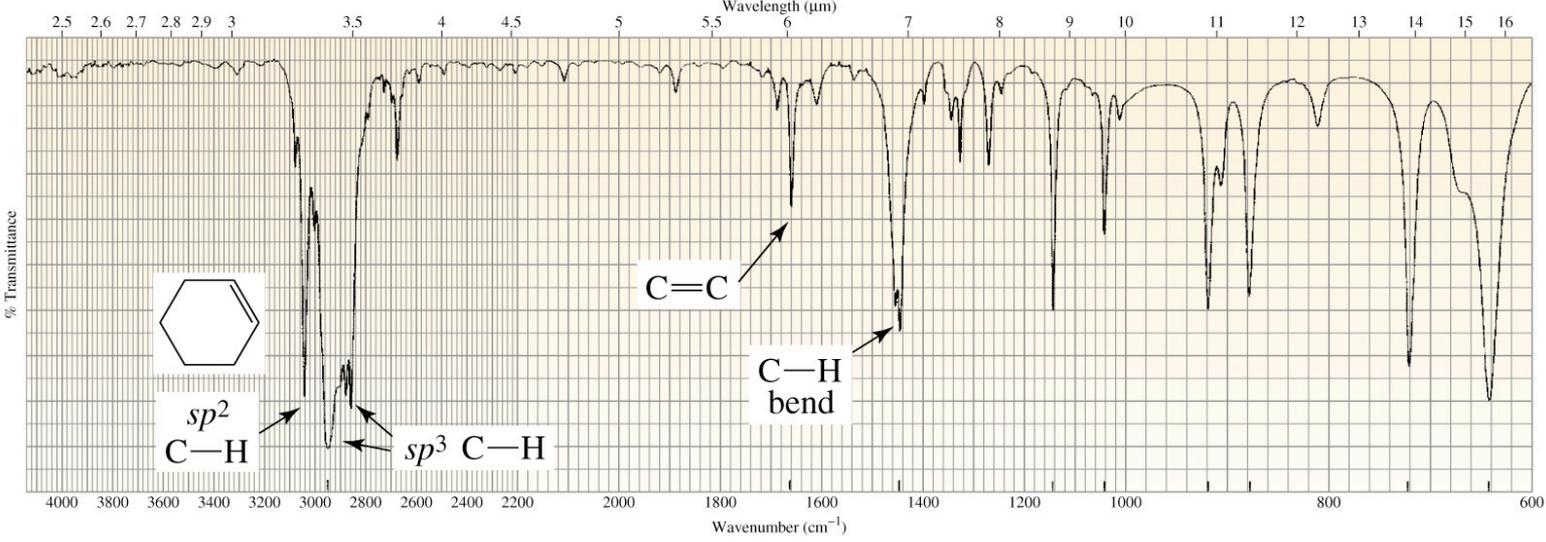
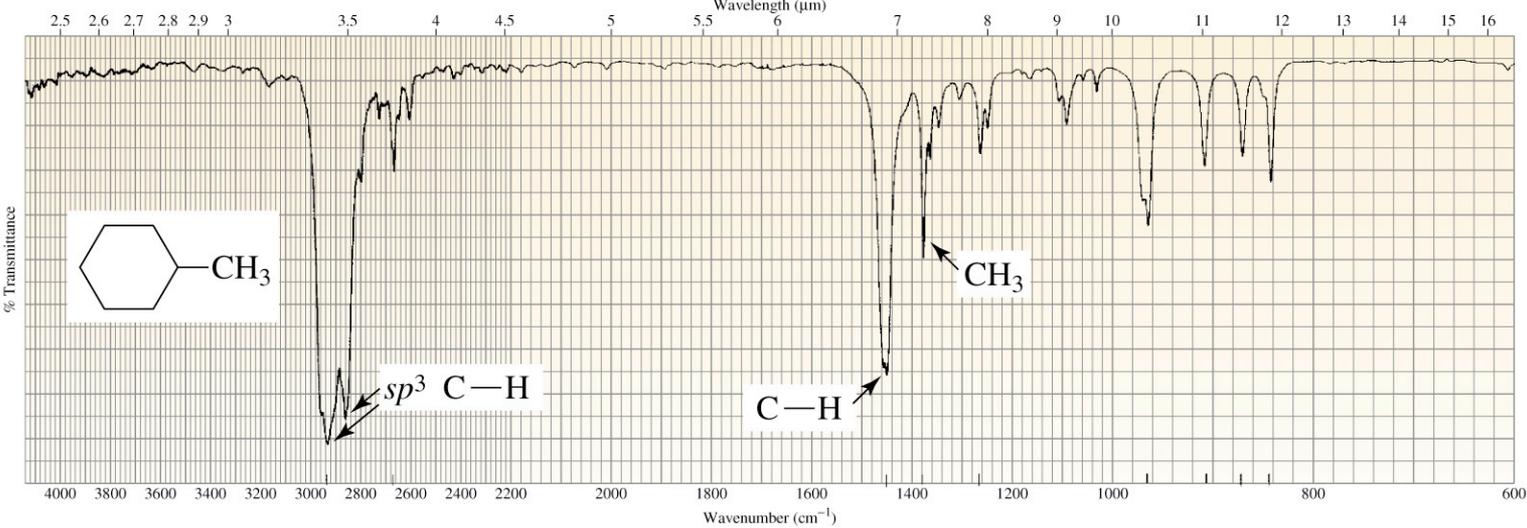
A força de uma ligação C–H depende da hibridização do carbono

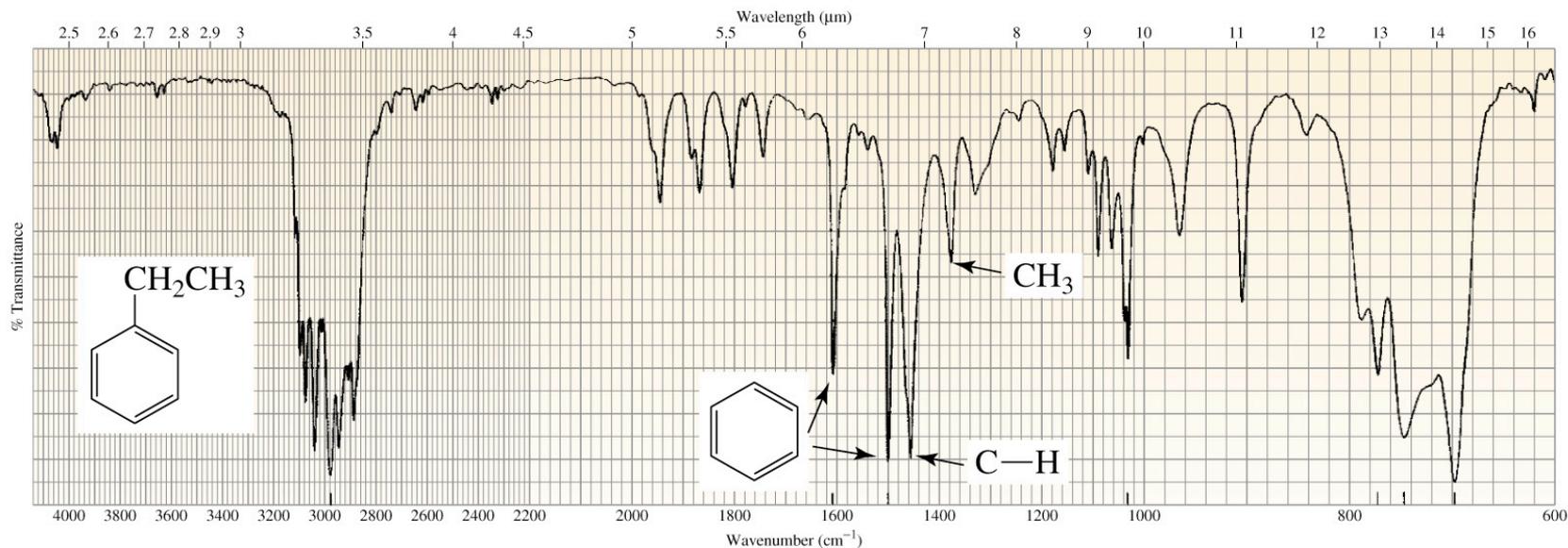
Table 13.5 IR Absorptions of Carbon–Hydrogen Bonds

Carbon–Hydrogen Stretching Vibrations	Wavenumber (cm ⁻¹)
$\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	~3300
$\text{C}=\text{C}-\text{H}$	3100–3020
$\text{C}-\text{C}-\text{H}$	2960–2850
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	~2820 and ~2720

Carbon–Hydrogen Bending Vibrations	Wavenumber (cm ⁻¹)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-$	1450–1420
$\begin{array}{c} \text{CH}_3- \\ \end{array}$	1385–1365
 trans	980–960
 cis	730–675
 trisubstituted	840–800
 terminal alkene	890
 terminal alkene	990 and 910

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

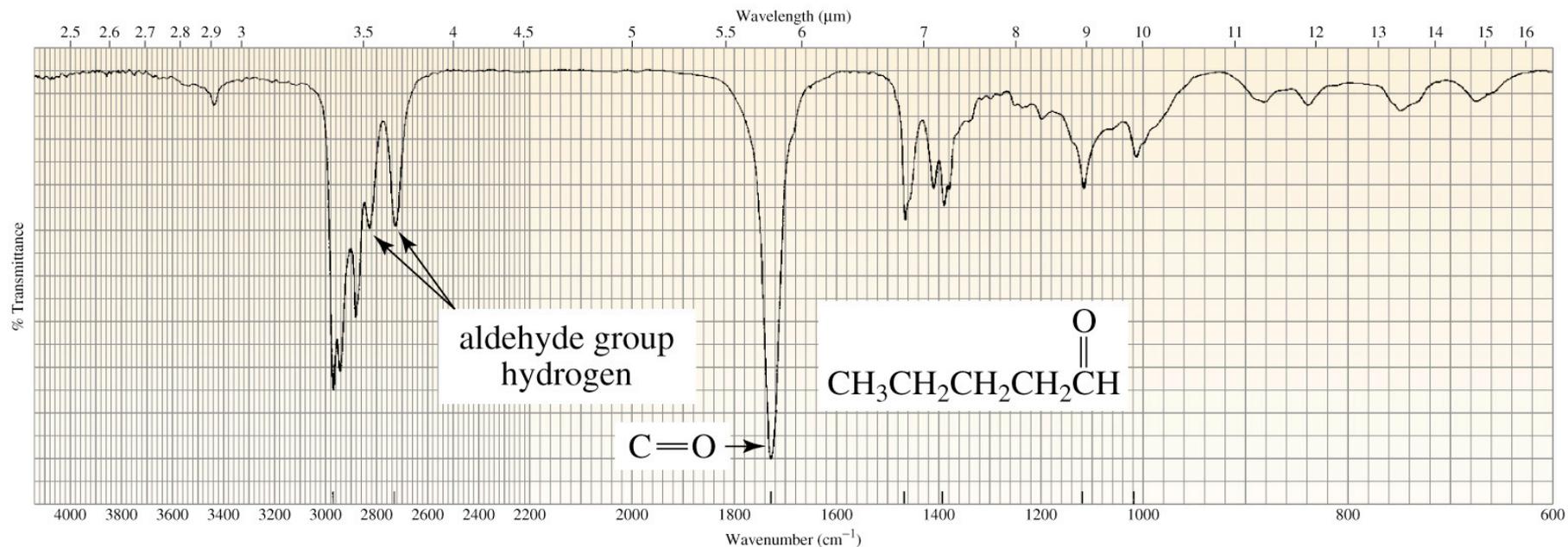




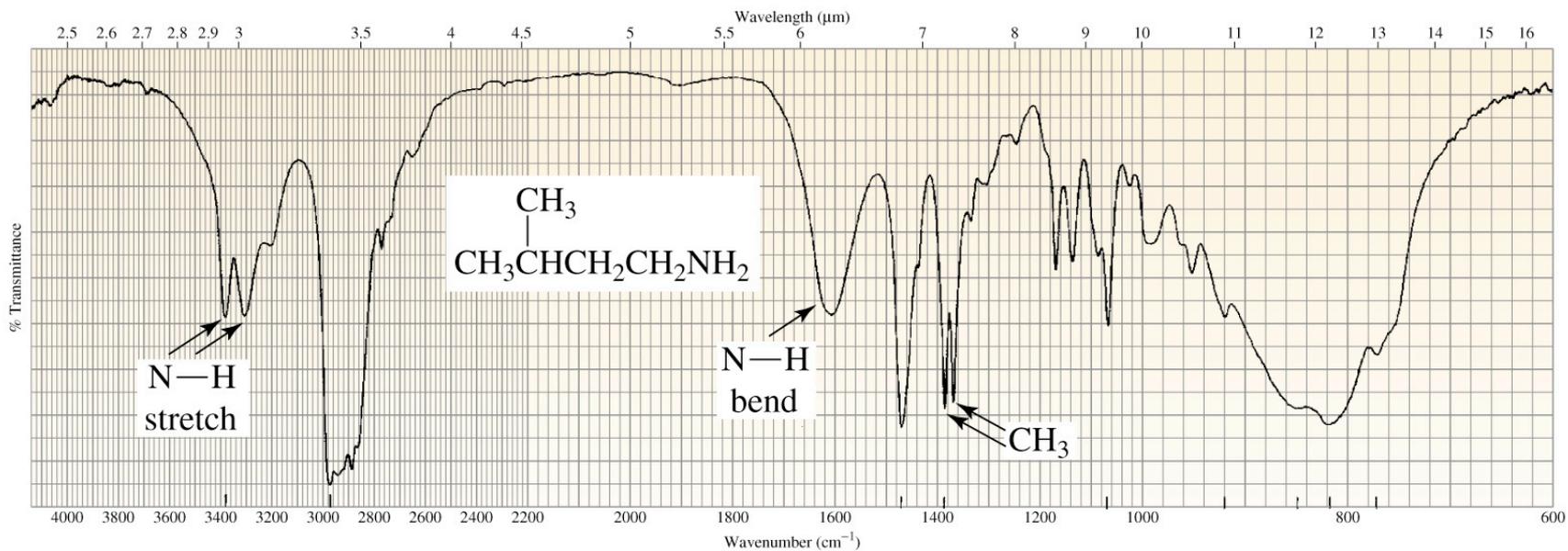
Em compostos com um hidrogênio ligado à um carbono sp^2 detectam-se bandas finas em $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ e $1500 - 1430 \text{ cm}^{-1}$, como no caso do benzeno ou bandas em $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$, para alcenos

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 $3500\text{--}3300 \text{ cm}^{-1}$

Estiramento de Banda C–H Bond em um Aldeído

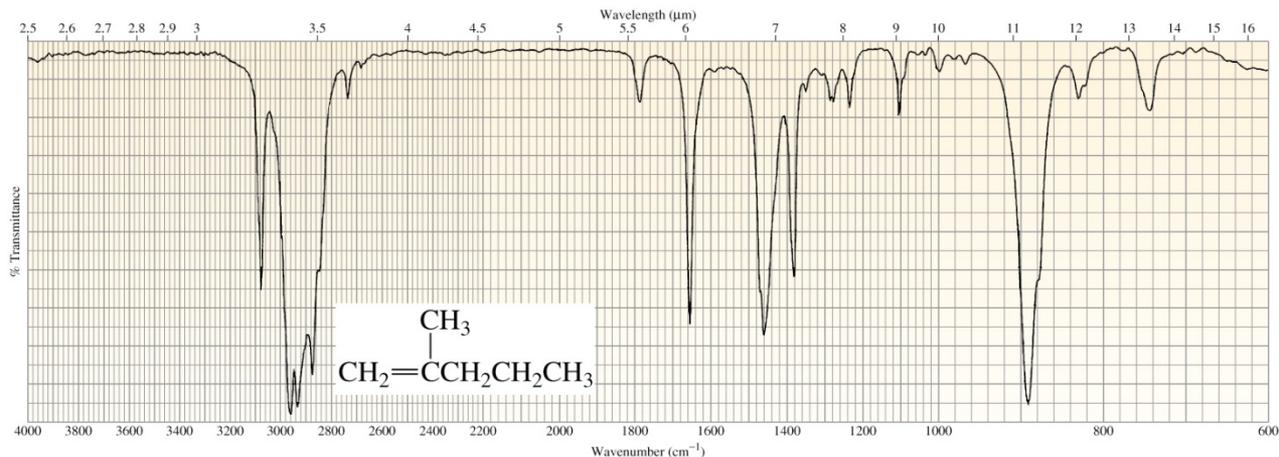


Se um composto tem um carbono sp^3 , uma banda em $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ caracteriza um grupo metila



Analizando Espectros IV

Ligações sem momento de dipolo não são detectadas



número de onda (cm⁻¹)

3075

2950

1650 e 890

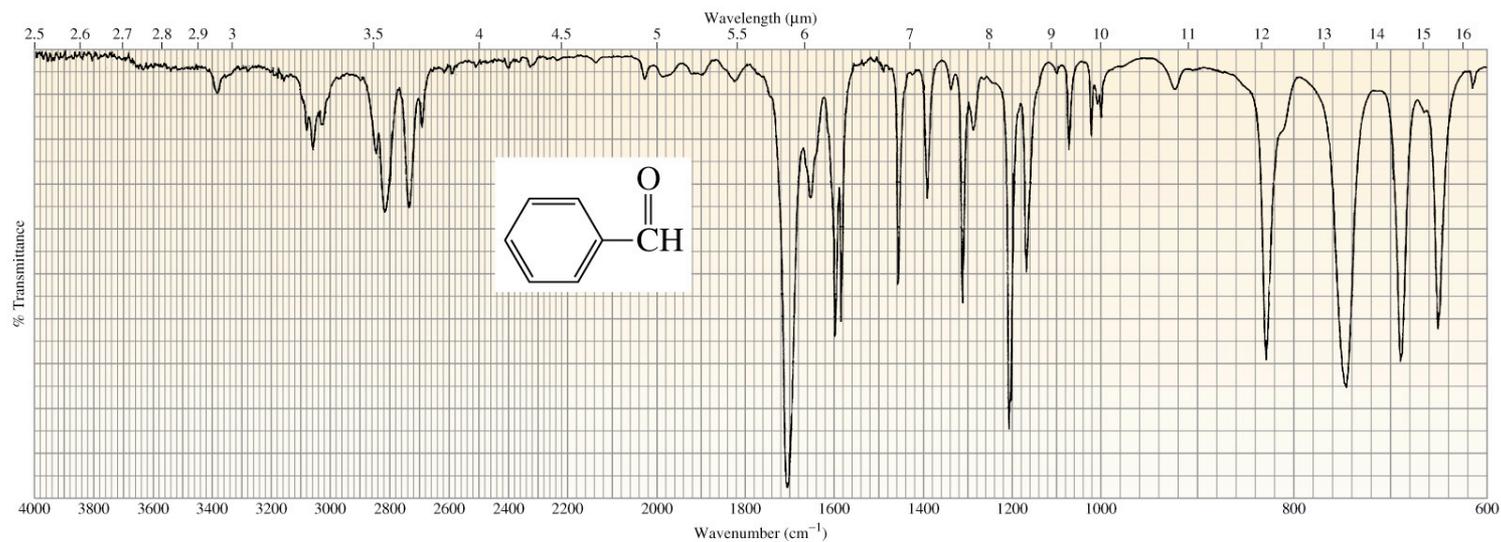
sem banda em 720

atribuição

*sp*² C-H

*sp*³ C-H

alceno terminal com dois substituintes
menos que 4 grupos CH₂ adjacentes



número de onda (cm^{-1})

3050

2810 e 2730

1600 e 1460

1700

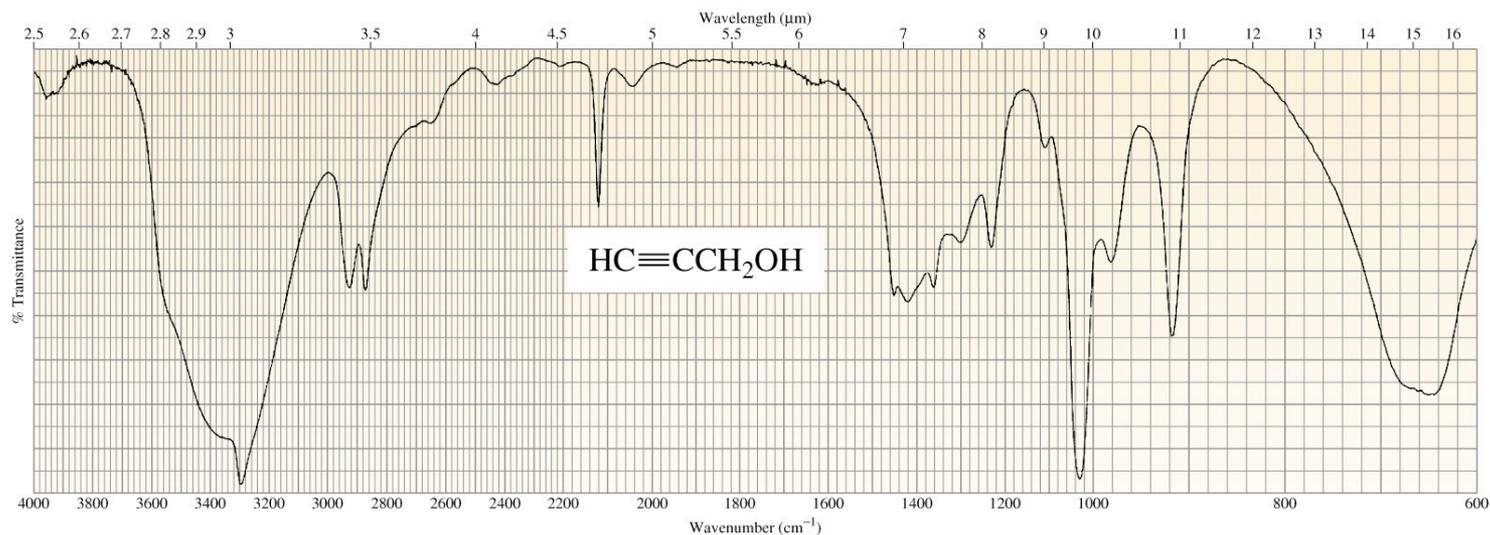
atribuição

sp^2 C-H

um aldeído

anel benzênico

carbonila



número de onda (cm^{-1})

3300

2950

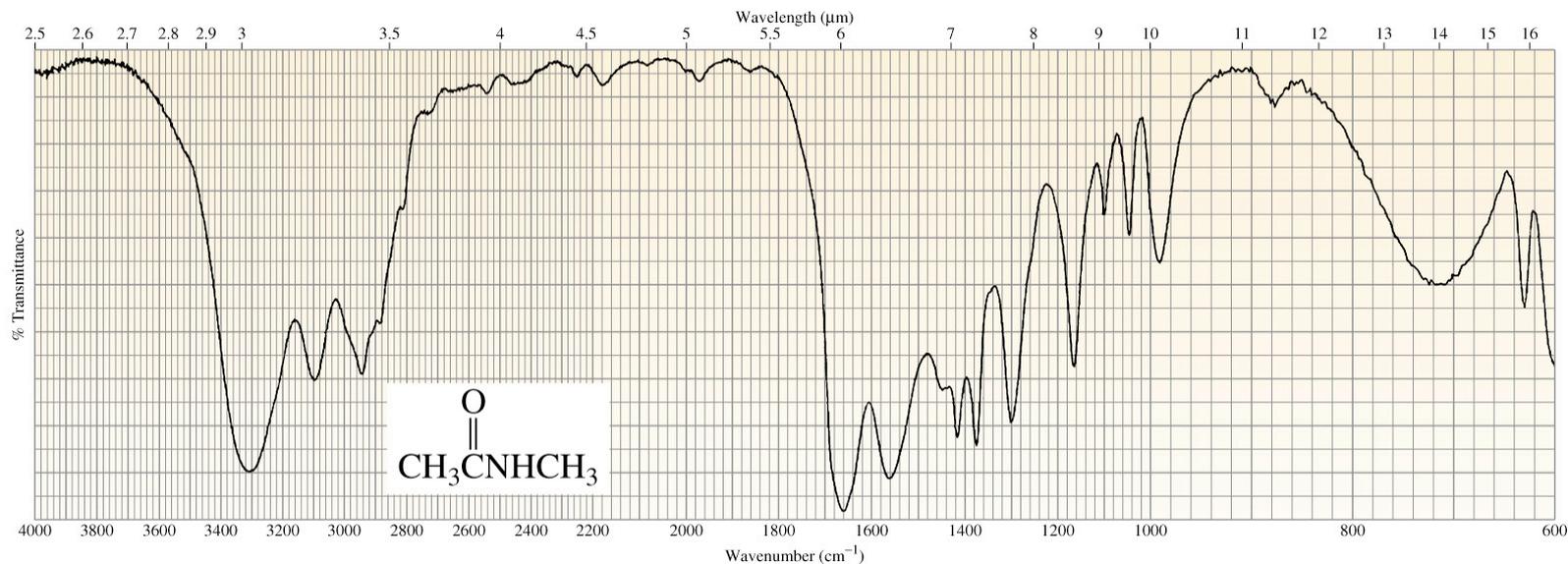
2100

atribuição

grupo O-H

sp^3 C-H

alcino



número de onda (cm^{-1})

3300

2950

1660

1560

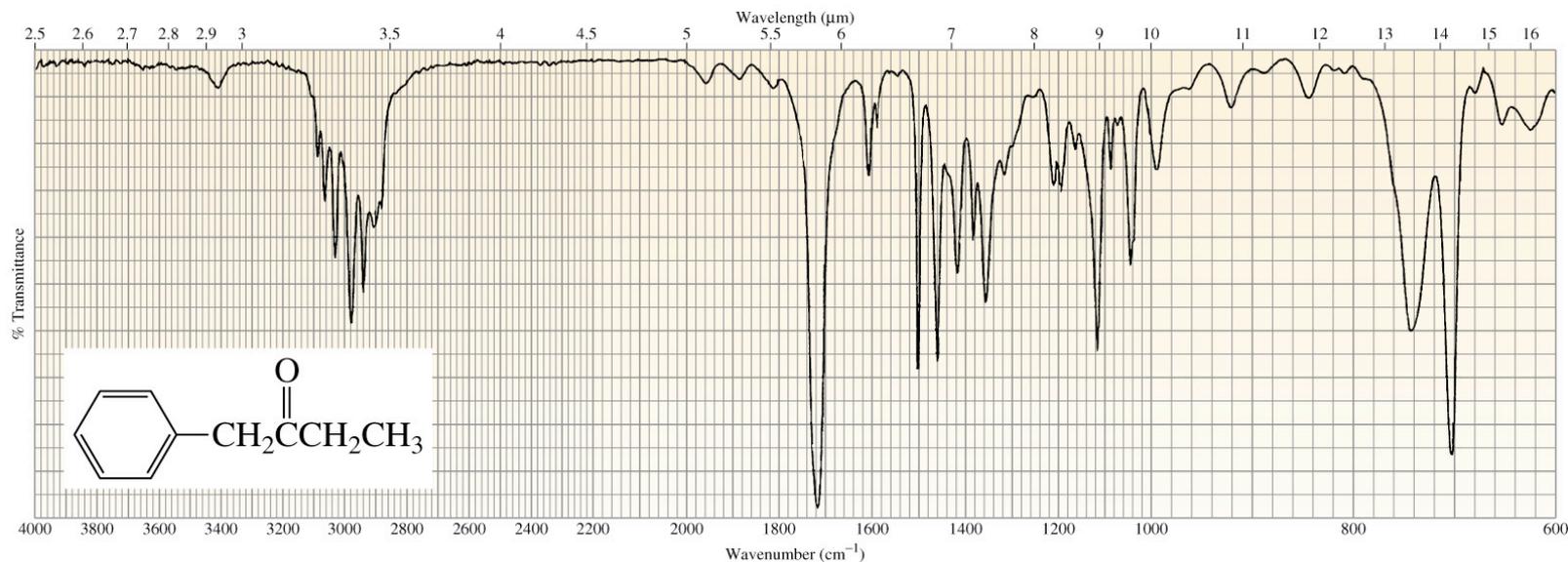
atribuição

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