

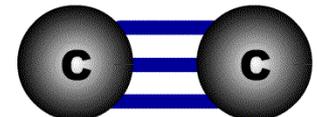
# ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

ZEM5001 – Técnicas de Caracterização de Materiais I

Professores Responsáveis: João Adriano Rossignolo  
Paulo José do Amaral Sobral

Julieta Ferreira

2021



# Métodos Espectroscópicos

- Espectroscopia é o estudo da interação da matéria com o espectro eletromagnético
  - A radiação eletromagnética exibe propriedades de partículas e de ondas
  - O componente da partícula é chamado de fóton
  - O componente de energia (E) de um fóton é proporcional à frequência ( $\nu$ ):

$$E = h\nu$$

E = energia

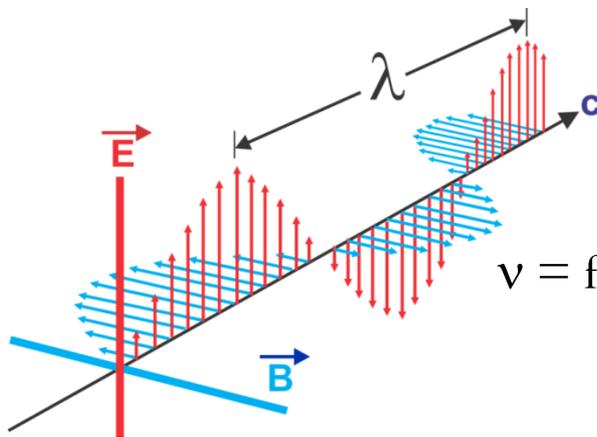
$h$  = constante de Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  J s)

$\nu$  = frequência (Hertz – ciclos/s)

- O termo *fóton* significa uma partícula pequena e sem massa que contém um pequeno pacote de onda de radiação / luz EM

# Métodos Espectroscópicos

- Espectroscopia é o estudo da interação da matéria com o espectro eletromagnético
  - Como a velocidade da luz,  $c$ , é constante, a frequência,  $\nu$ , que é 1 ciclo de onda por s, pode ser concluída ao mesmo tempo: inversamente proporcional ao tamanho da oscilação, ou comprimento de onda ( $\lambda$ ):
  - Amplitude,  $A$ , descreve a altura da onda ou força da oscilação



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

$E$  = energia

$h$  = constante de Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  J s)

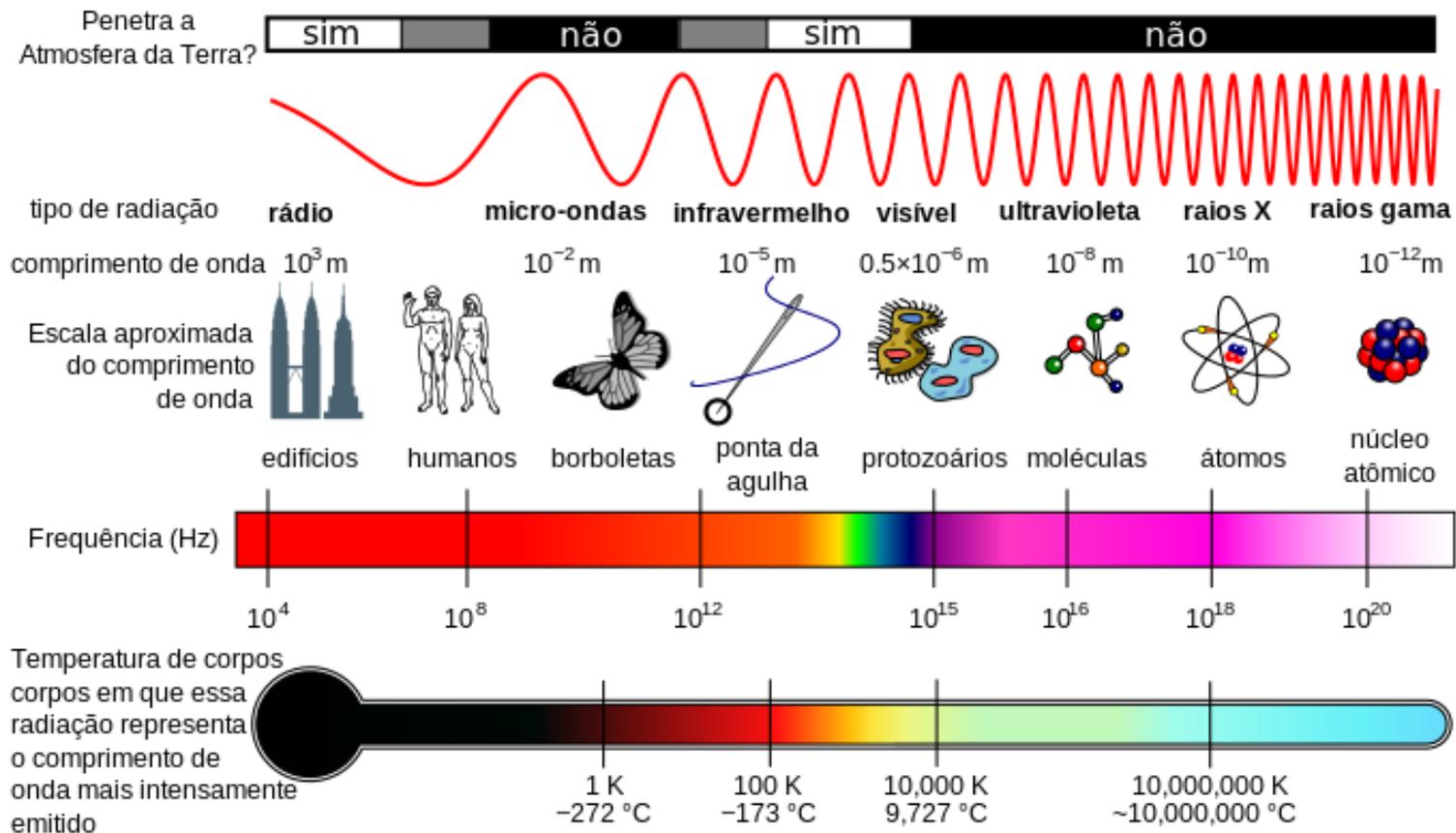
$\nu$  = frequência (Hertz – número de ciclos de onda/s)

$c$  = velocidade da luz ( $2,998 \cdot 10^8$  m s<sup>-1</sup>)

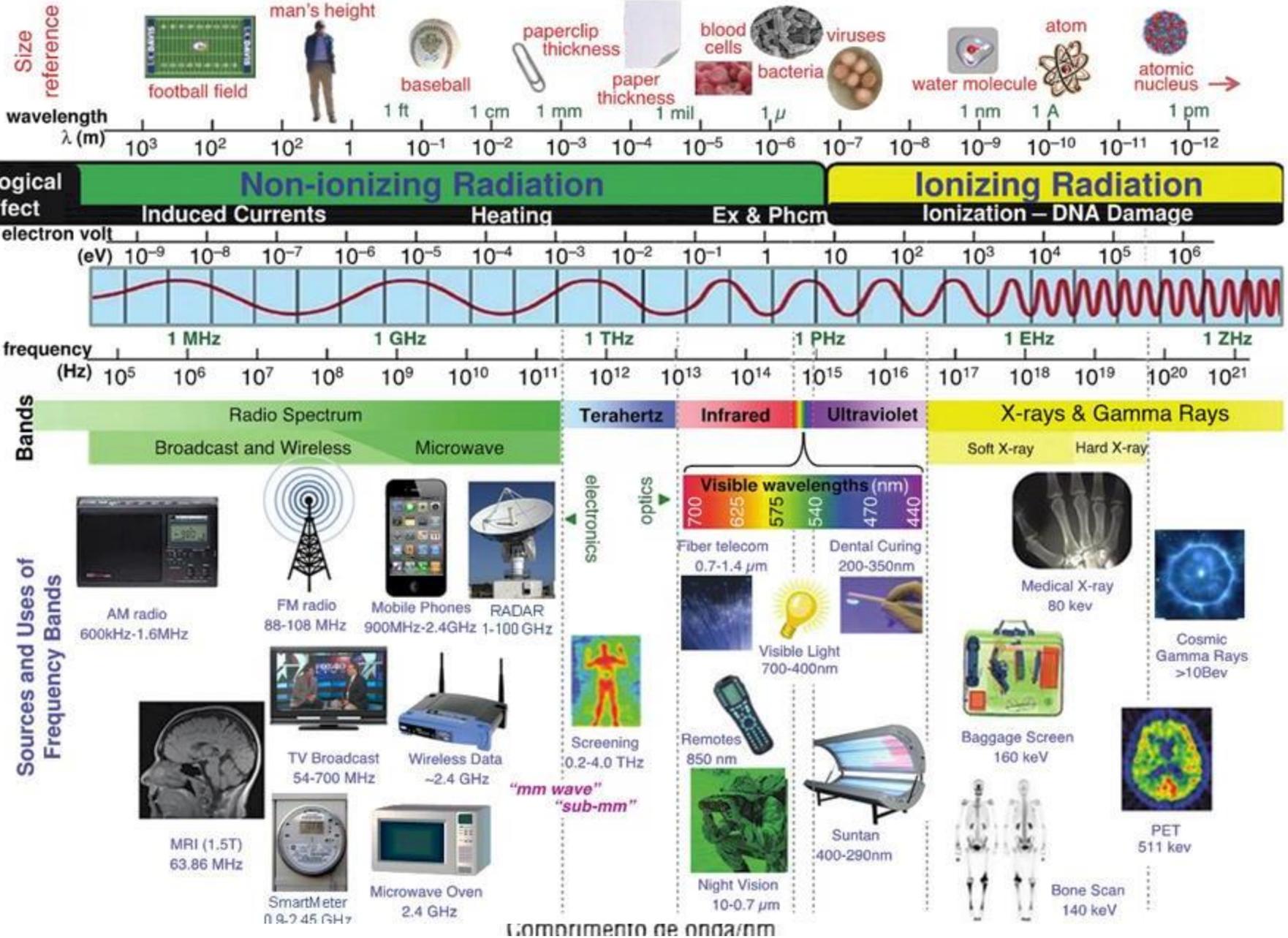
$\lambda$  = comprimento de onda

# Métodos Espectroscópicos

- Classificados segundo a região do espectro eletromagnético utilizado para a medida e o tipo de transição quântica.



# ELECTROMAGNETIC RADIATION SPECTRUM



# Métodos Espectroscópicos

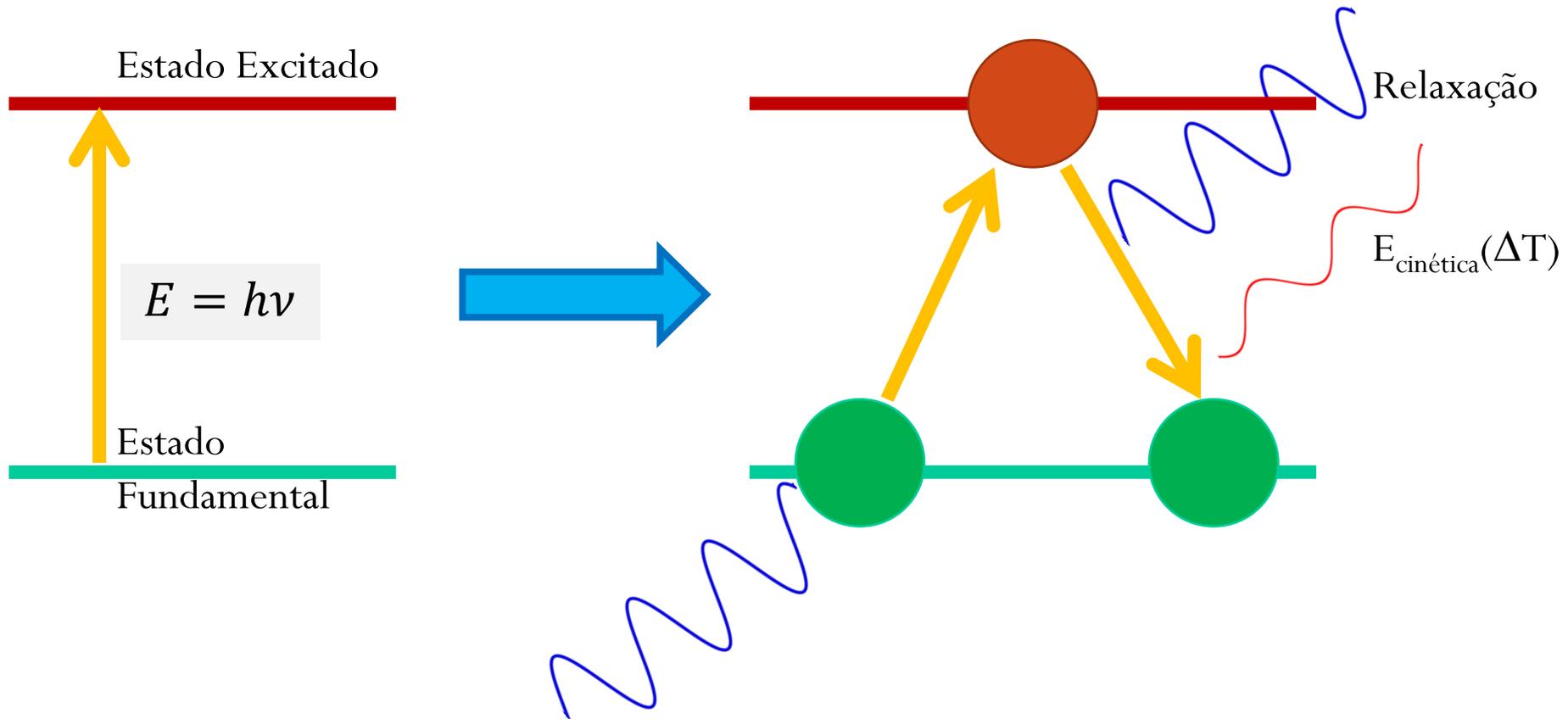
| Espectroscopia   | Comprimento de onda | Transição Quântica                 |
|--|---------------------|------------------------------------|
| Emissão de raios gama                                  | 0,005 – 1,4 Å       | Nuclear                            |
| Absorção, emissão, fluorescência e difração de raios-X | 0,1 – 100 Å         | Elétrons internos                  |
| Absorção de UV de vácuo                                | 10 – 180 nm         | Elétrons ligados                   |
| Absorção, emissão e fluorescência no UV/Visível        | 180 – 780 nm        |                                    |
| Absorção no IV e espalhamento Raman                    | 0,78 – 300 μm       | Rotação/vibração de moléculas      |
| Absorção de microondas                                 | 0,75 – 375 nm       | Rotação de moléculas               |
| Ressonância magnética nuclear                          | 0,6 – 10 nm         | Spin de núcleos em campo magnético |

# Métodos Espectroscópicos

- Espectroscopia é o estudo da interação da matéria com o espectro eletromagnético
- Como as partículas atômicas na matéria também exibem propriedades de onda e partícula, a radiação eletromagnética pode interagir com a matéria de duas maneiras:
  - Colisão - partícula a partícula - energia é perdida na forma de calor e movimento
  - Acoplamento - a propriedade de onda da radiação combina com a propriedade de onda da partícula e "acopla" ao próximo nível de energia mecânica quântica superior

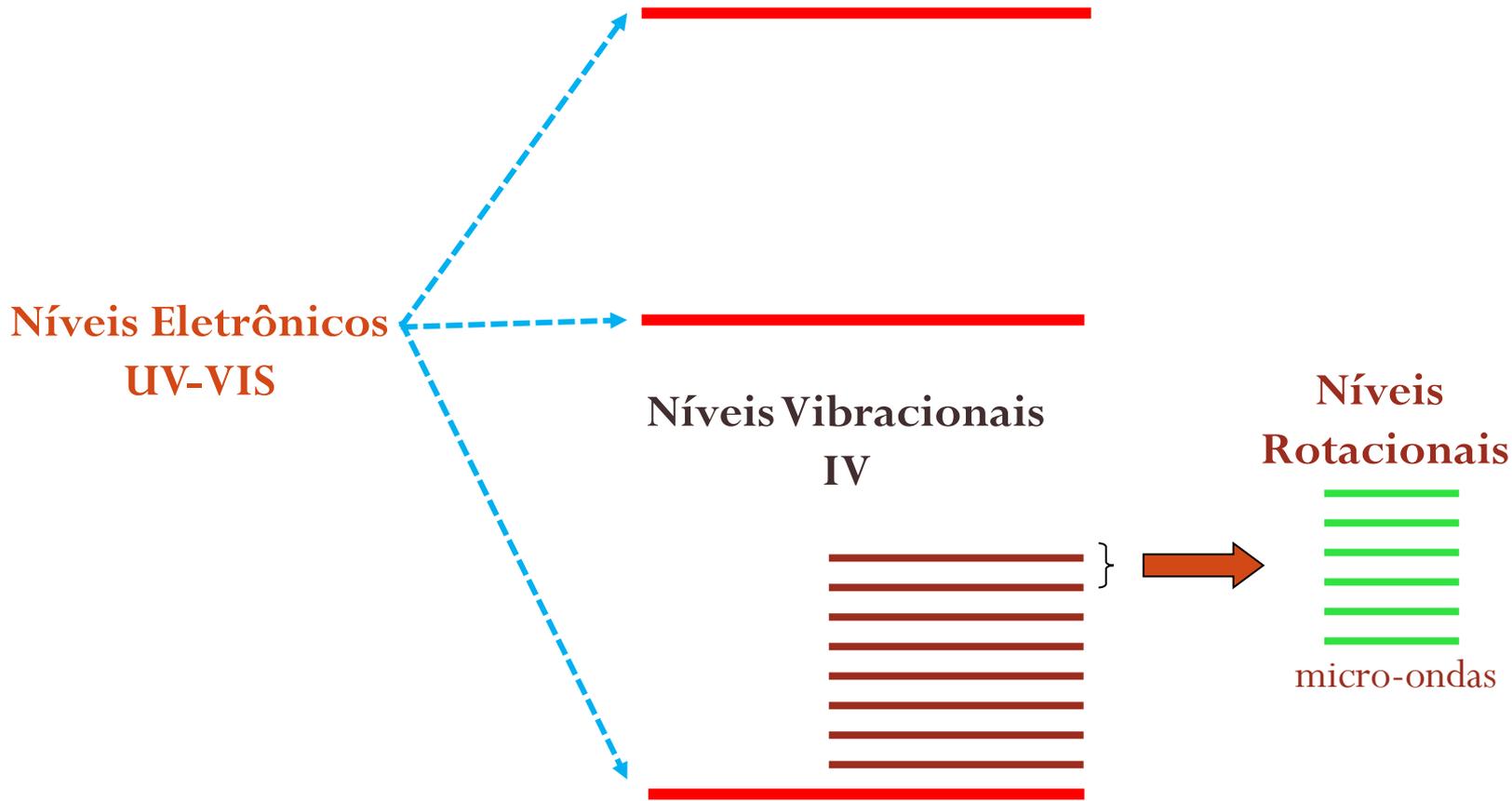
# Absorção da Radiação Eletromagnética

- A radiação eletromagnética pode interagir com a matéria, sendo assim absorvida

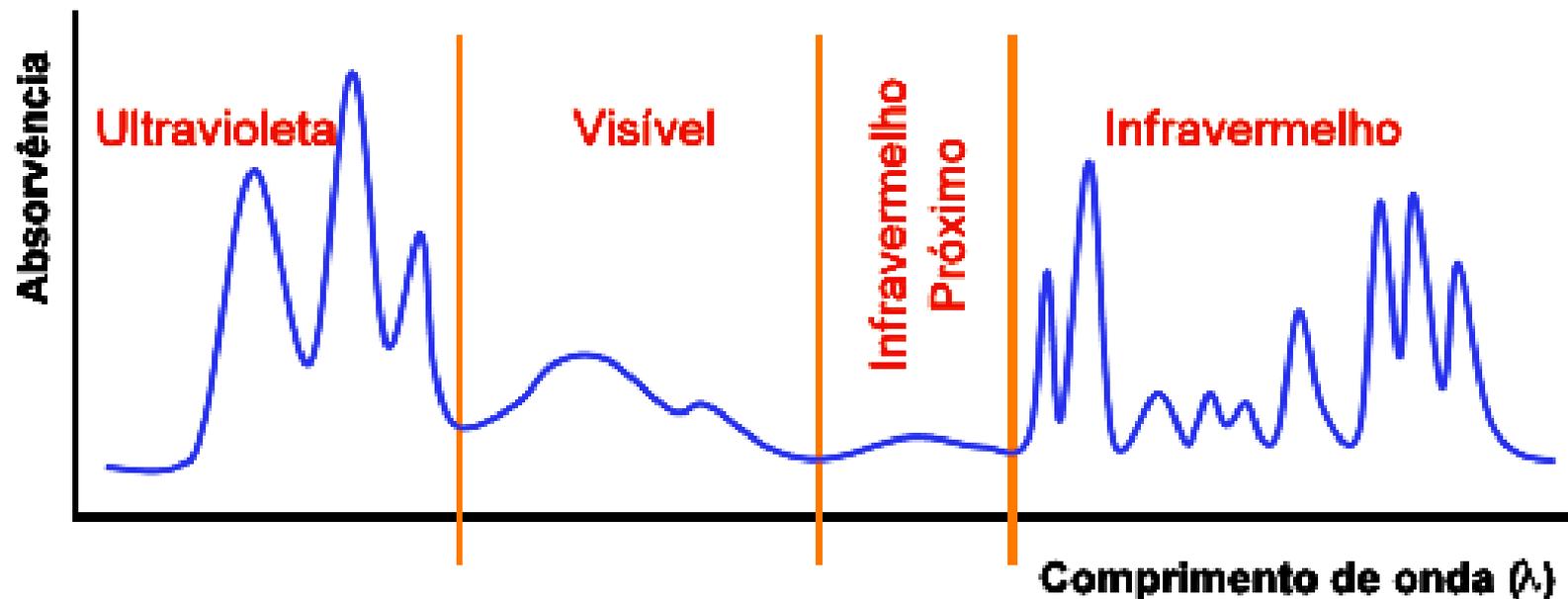


# Energias da Espectroscopia Óptica

$$E_{\text{molécula}} = E_{\text{eletrônica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}}$$



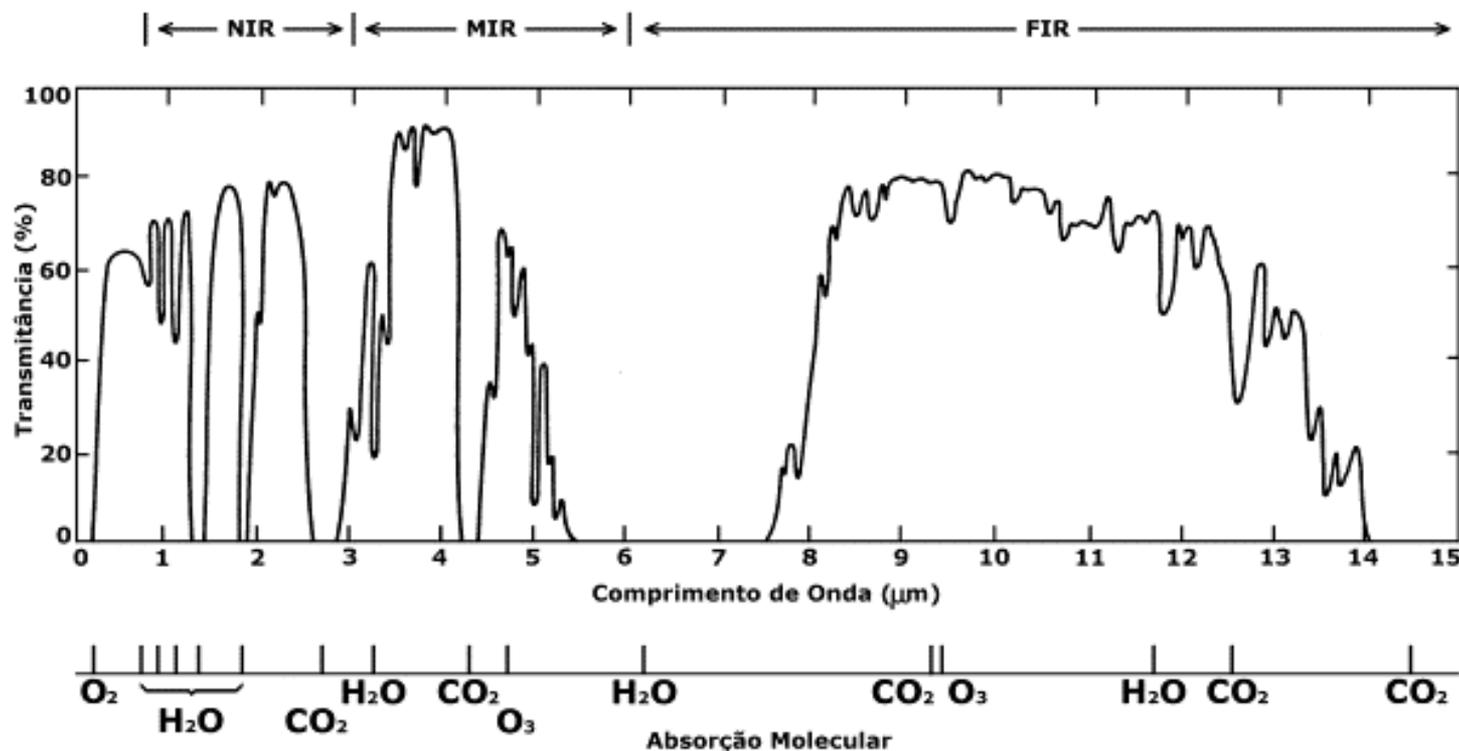
# Métodos Espectroscópicos



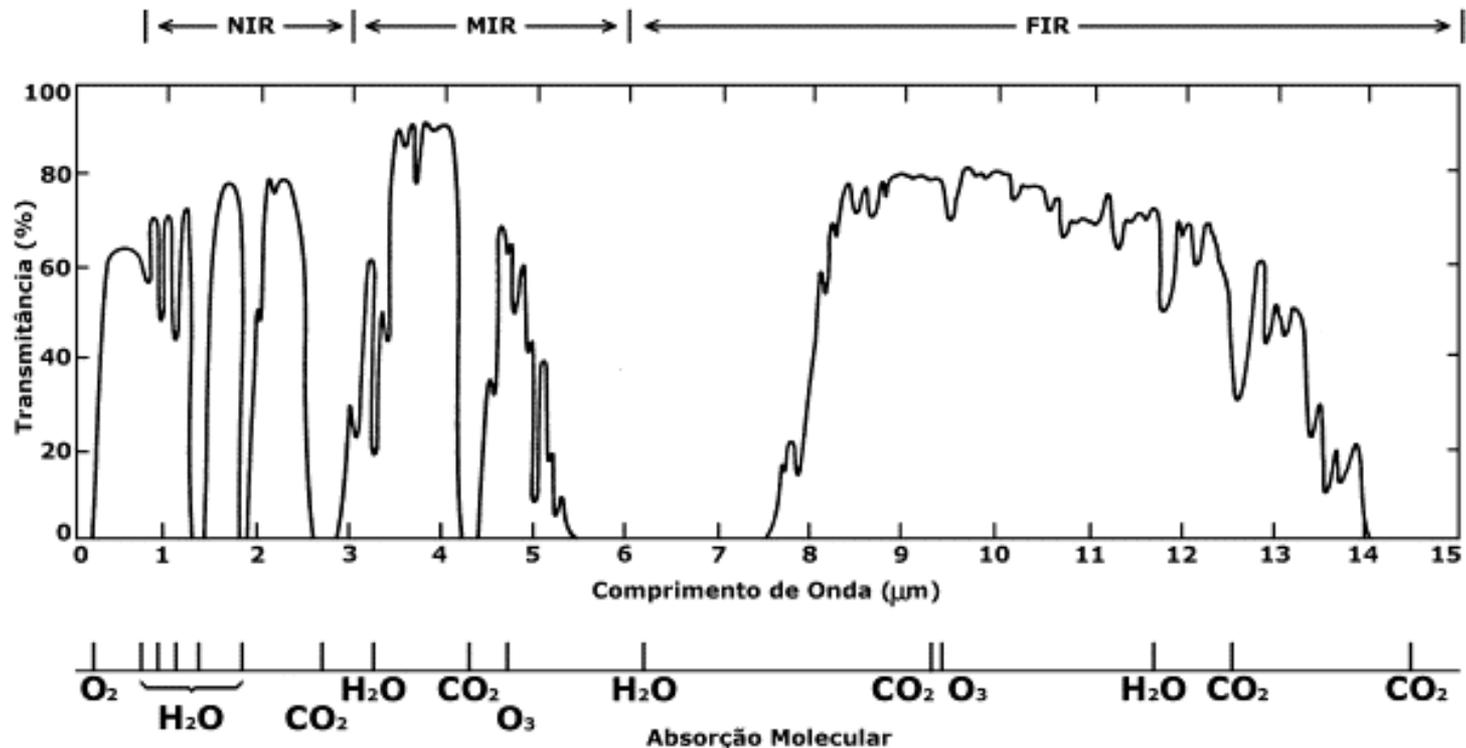
- Radiações IV: espectroscopia vibracional, mede diferentes tipos de vibração entre átomos de acordo com suas ligações interatômicas.
- Indica grupos funcionais presentes no composto.

# Espectroscopia de Infravermelho

| Região IV      | Comprimento de onda, $\mu\text{m}$ | Número de onda, $\text{cm}^{-1}$ | Frequência, Hz                              |
|----------------|------------------------------------|----------------------------------|---|
| Próximo (NIR)  | 0,78 – 2,5                         | 12800 – 4000                     | $3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$ |
| Médio (MIR)    | 2,5 - 50                           | 4000 - 200                       | $1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$ |
| Distante (FIR) | 50 - 1000                          | 200 - 10                         | $6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$ |

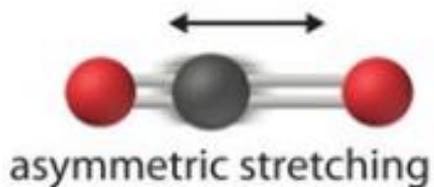
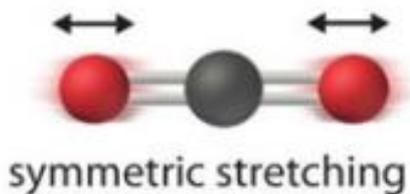
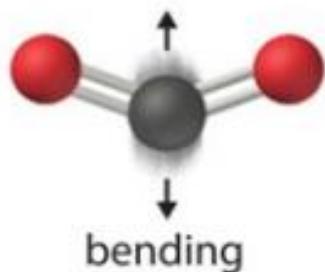


| REGIÃO IR             | TIPO DE TRANSIÇÃO QUÂNTICA   |
|-----------------------|--|
| <b>Próximo (NIR)</b>  | <b>Vibrações moleculares.</b><br>Bandas de absorção harmônicas ou combinações das bandas fundamentais do MIR |
| <b>Médio (MIR)</b>    | <b>Vibrações moleculares fundamentais</b>  |
| <b>Distante (FIR)</b> | Rotações moleculares e vibrações fracas  |

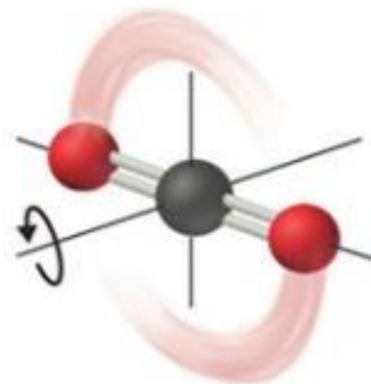
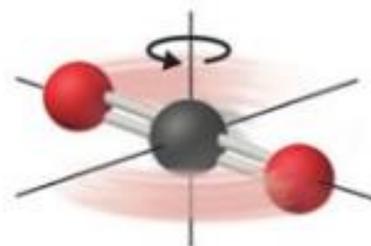


# Vibrações em Moléculas

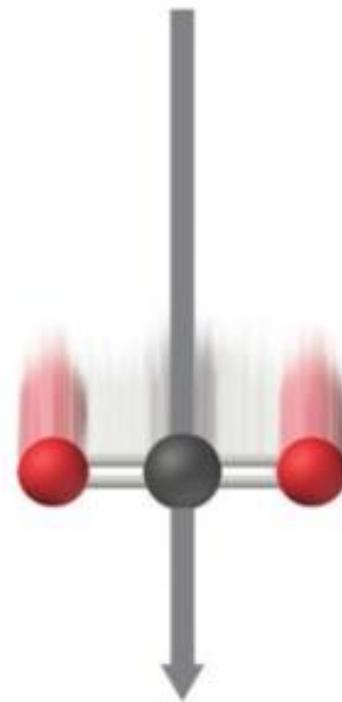
- Movimentos moleculares



**movimentos  
vibracionais**



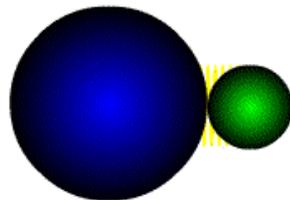
**movimentos  
rotacionais**



**movimento  
translacional**

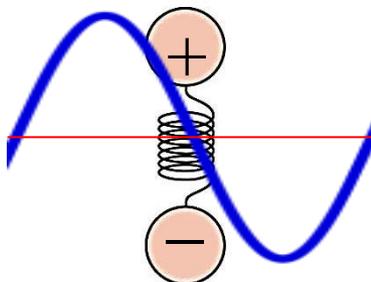
# Espectroscopia Vibracional

- Mede diferentes tipos de vibração entre átomos de acordo com suas ligações interatômicas.
  - Essa vibração percebida como calor
  - Uma ligação covalente entre dois átomos tem um determinado comprimento: MÉDIA – pois ligação se comporta como se fosse uma mola vibratória conectando os dois átomos
  - Para uma molécula diatômica simples:



# Espectroscopia Vibracional

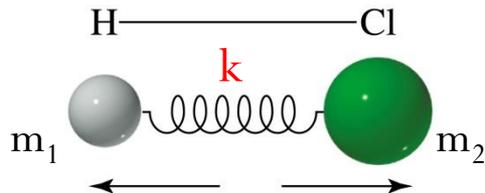
- Mede diferentes tipos de vibração entre átomos de acordo com suas ligações interatômicas.
- Vibrações Moleculares: modelo simplificado da ligação entre 2 átomos
  - Lei de Hooke: quantidade de energia para estirar uma ligação depende da força da ligação e da massa dos átomos ligados - modelo oscilador



$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \left[ \frac{f(m_1 + m_2)}{m_1 m_2} \right]^{1/2}$$

# Espectroscopia Vibracional

- Considerando uma molécula:



vibração de estiramento

$k$  = constante de força da ligação

$m_1$  e  $m_2$  = massa de cada átomo

$\mu$  = massa reduzida dos dois objetos ou massa reduzida do sistema.

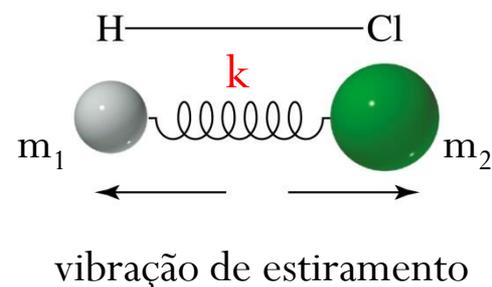
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

- A equação derivada da lei de Hooke: aproximação da frequência da vibração:

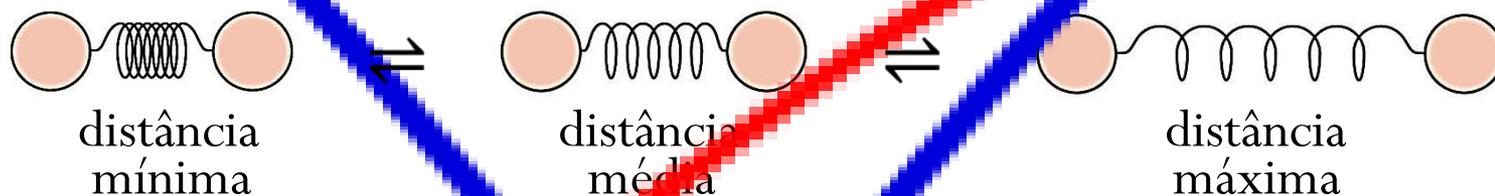
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \left[ \frac{Nk}{\mu} \right]^{1/2} = 4,12 \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad N = \text{número de Avogadro}$$

# Espectroscopia Vibracional

- Vibração de estiramento: similar a um movimento harmônico simples



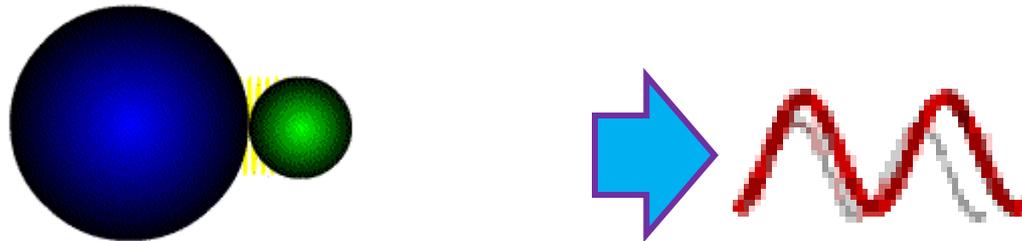
energia potencial



distância interatômica

# Espectroscopia Vibracional

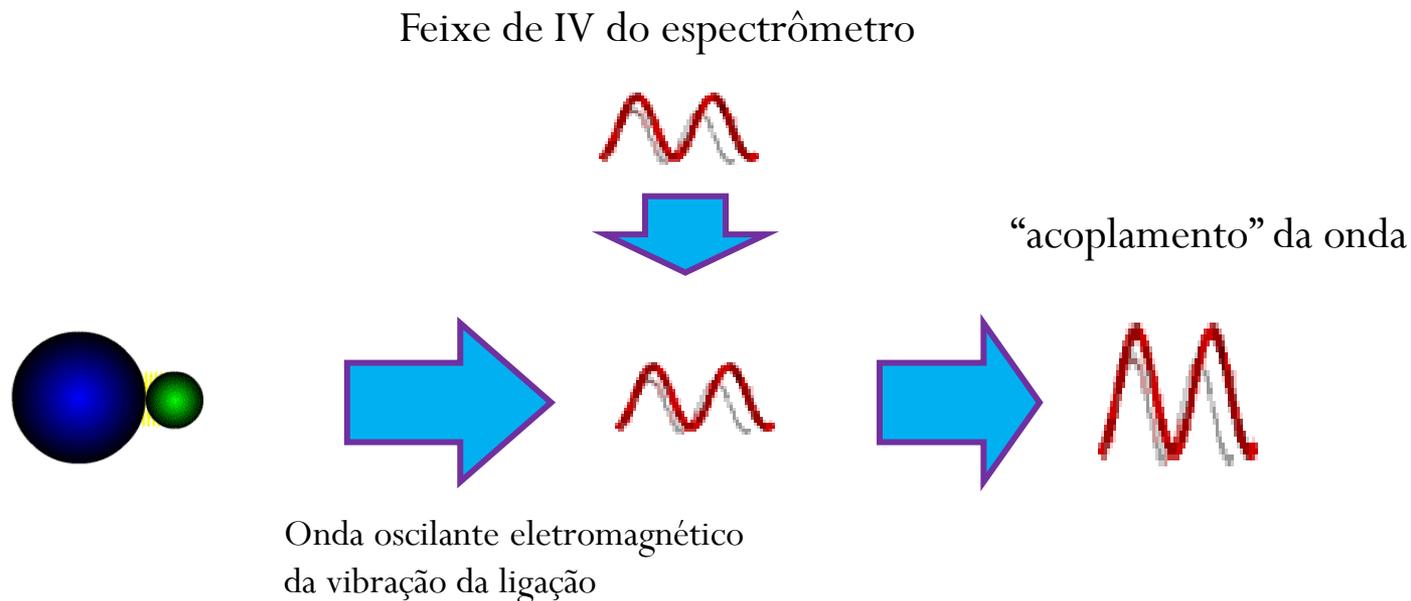
- À medida que uma ligação covalente oscila - devido à oscilação do dipolo da molécula - um campo eletromagnético variável é produzido



- Quanto maior a mudança do momento dipolo devido a vibração, mais intenso é o campo eletromagnético gerado

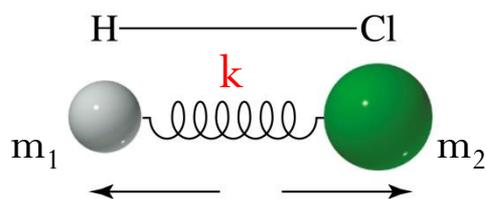
# Espectroscopia Vibracional

- Quando uma onda de luz IV encontra este campo eletromagnético oscilante gerado pelo dipolo oscilante da mesma frequência: duas ondas se acoplam e a luz IV é absorvida
  - A onda acoplada agora vibra com o dobro da amplitude



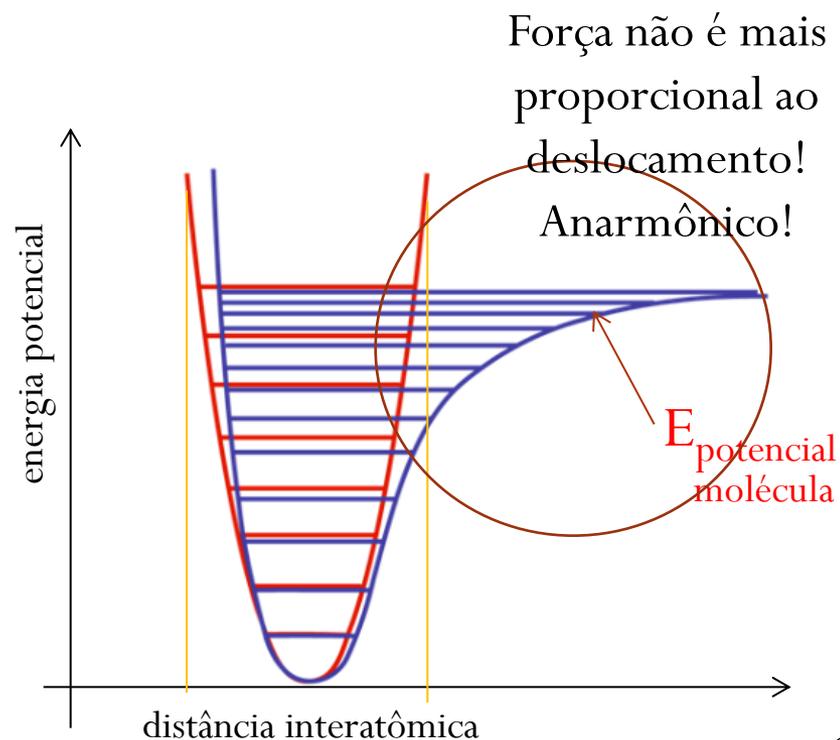
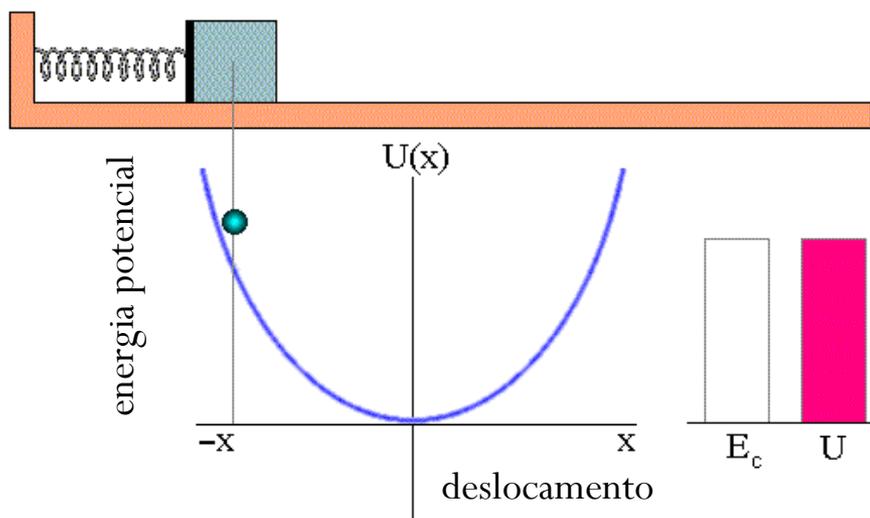
# Vibrações em Moléculas

- Qual modelo adequado para tratar de vibrações em moléculas?



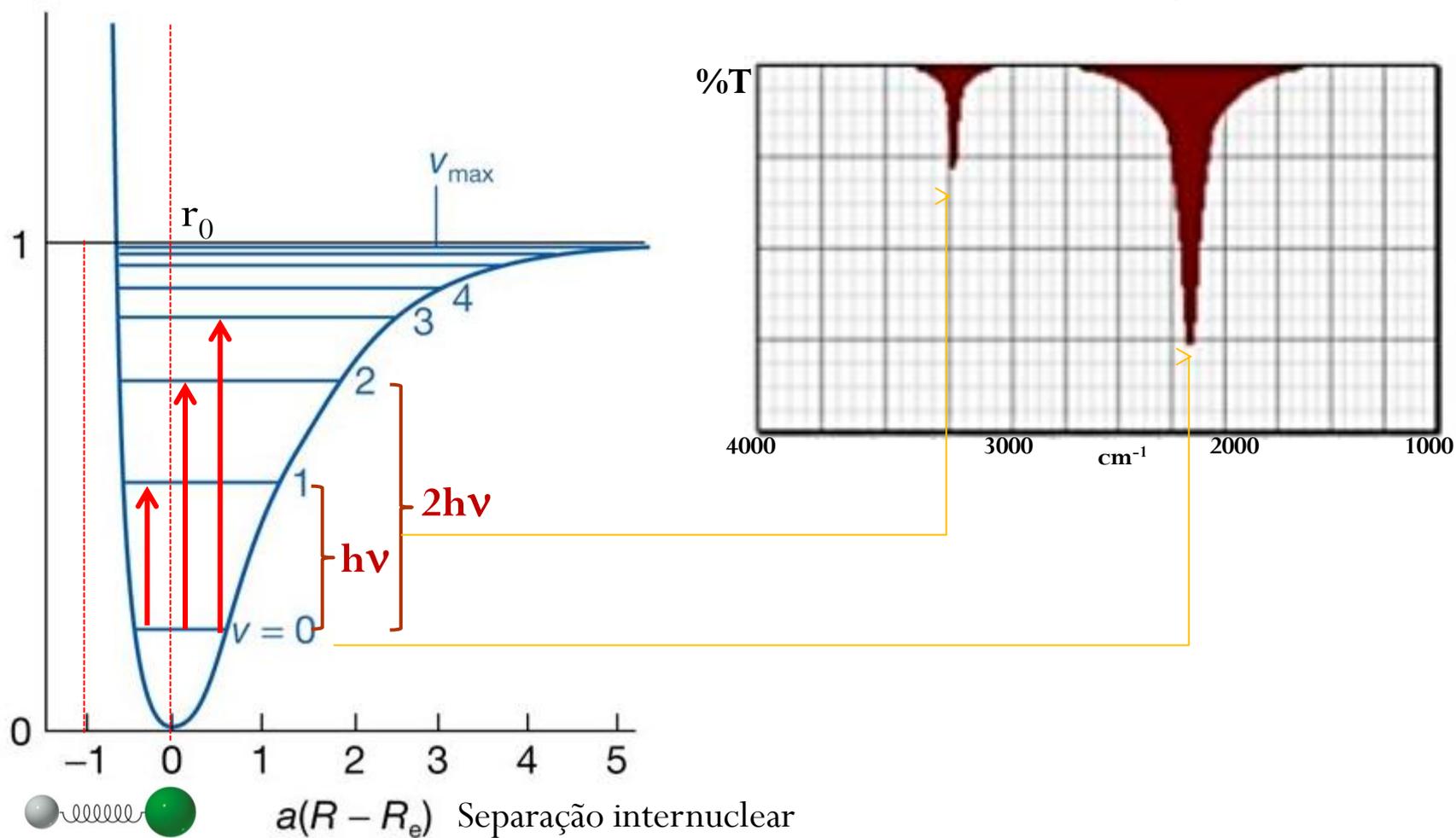
vibração de estiramento

Oscilador harmônico: boa aproximação apenas para níveis de energia vibracional mais baixos!



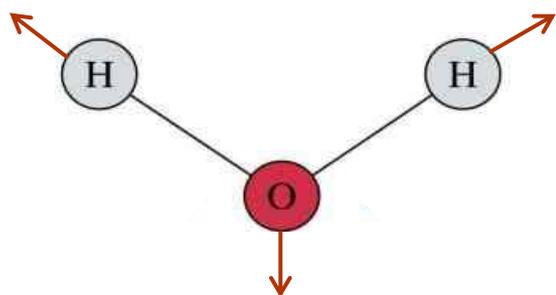
# Vibrações em Moléculas

- Modos Vibracionais (número de bandas de absorção)?

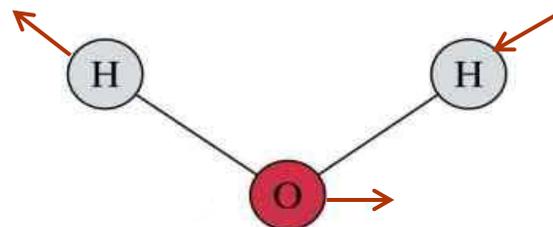


# Vibrações em Moléculas

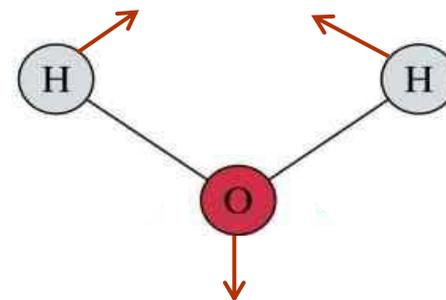
- Número de movimentos vibratórios?
  - Descrição da posição de um átomo: 3 valores (coordenadas cartesianas):  $3N$  graus de liberdade
  - **Moléculas não lineares:**  $3N - 6 = 3 \times 3 - 6 = 3$  movimentos vibratórios



estiramento simétrico



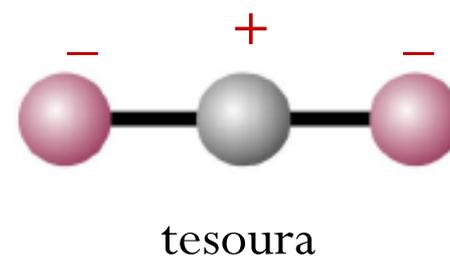
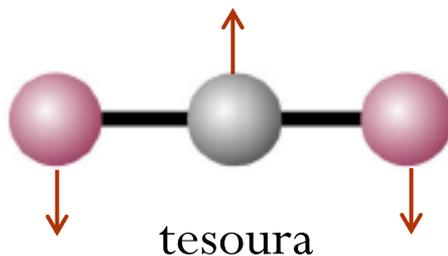
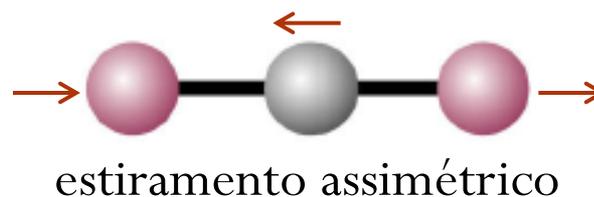
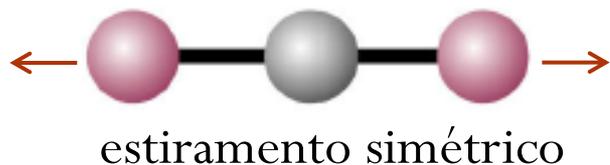
estiramento assimétrico



tesoura

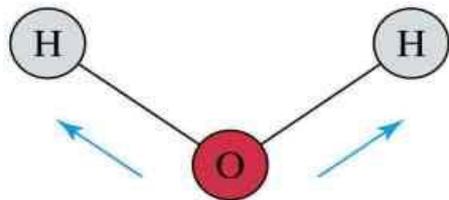
# Vibrações em Moléculas

- Número de movimentos vibratórios?
  - Descrição da posição de um átomo: 3 valores (coordenadas cartesianas):  $3N$  graus de liberdade
  - **Moléculas lineares:**  $3N - 5 = 3 \times 3 - 5 = 4$  movimentos vibratórios

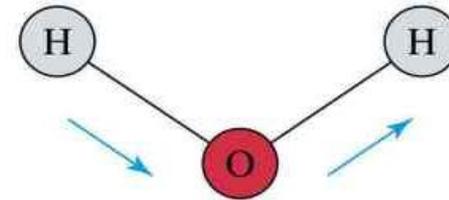


# Modos Vibracionais

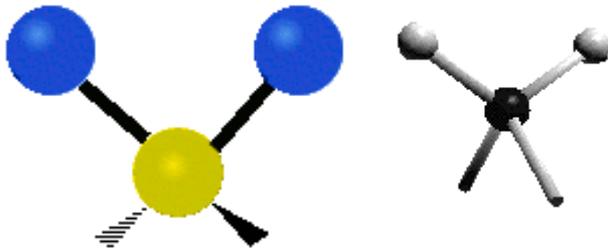
- Estiramento ou Deformação axial (*stretching*): altera distância interatômica



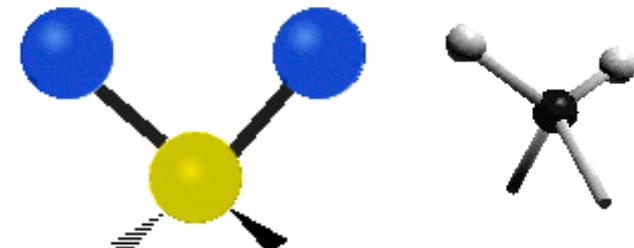
estiramento simétrico



estiramento assimétrico



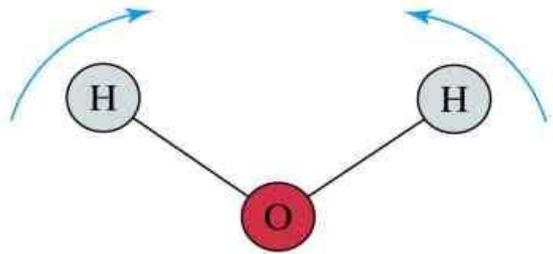
Copyright © 1997 Charles B. Abrams



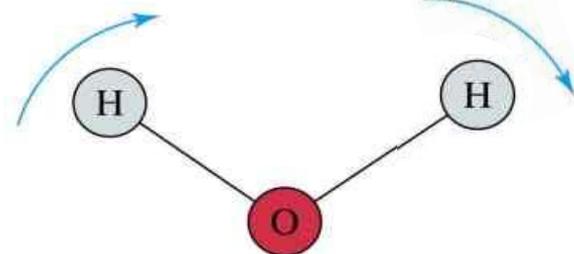
Copyright © 1997 Charles B. Abrams

# Modos Vibracionais

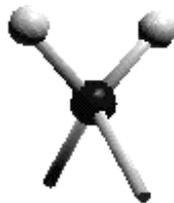
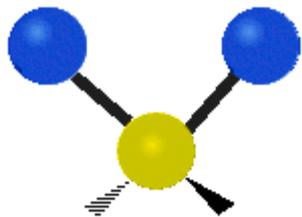
- Vibração angular (*bending*): altera ângulo de ligação



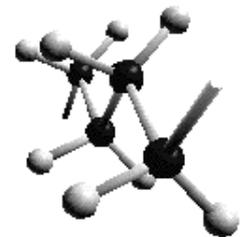
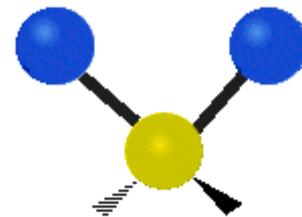
simétrico  
(tesoura)



assimétrico  
(balanço)



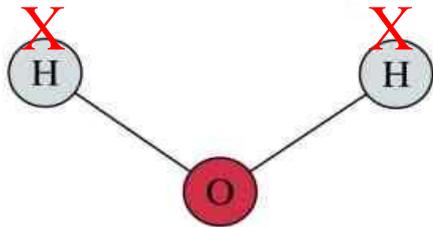
Copyright © 1997 Charles E. Abrams



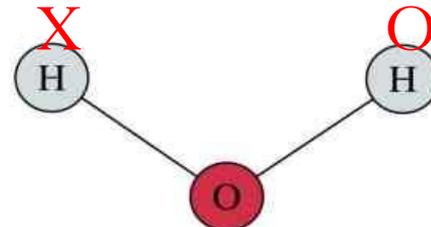
Copyright © 1997 Charles E. Abrams

# Modos Vibracionais

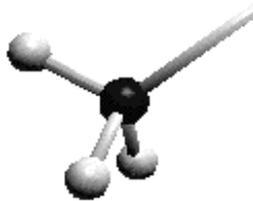
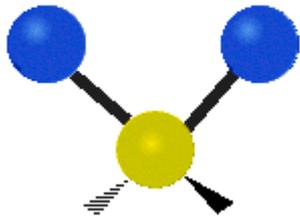
- Vibração angular (*bending*): altera  $\hat{\text{a}}\text{ngulo}$  de ligação



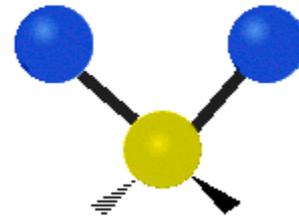
simétrico  
fora do plano



assimétrico  
fora do plano

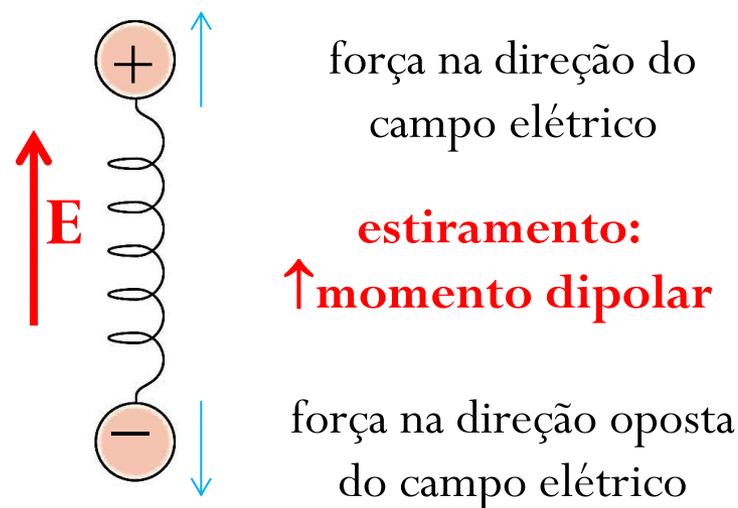
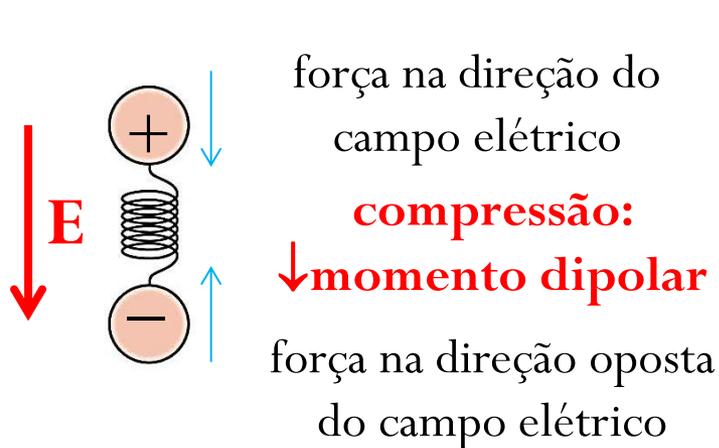


Copyright © 1997 Charles B. Abrams



# Vibrações Ativas e Inativas no IV

- São ativas as vibrações das ligações com momento dipolar

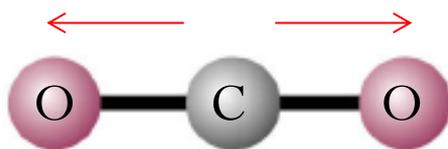


# Vibrações Ativas e Inativas no IV

- São inativas as vibrações de ligações simétricas com momento dipolar zero:
  - Absorção da radiação IV: molécula deve ter variação no momento dipolar: movimento de rotação ou vibração.
  - Vibrações não afetam o momento dipolar da molécula: transições proibidas: moléculas inativas no IV.
    - Ex.: O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>

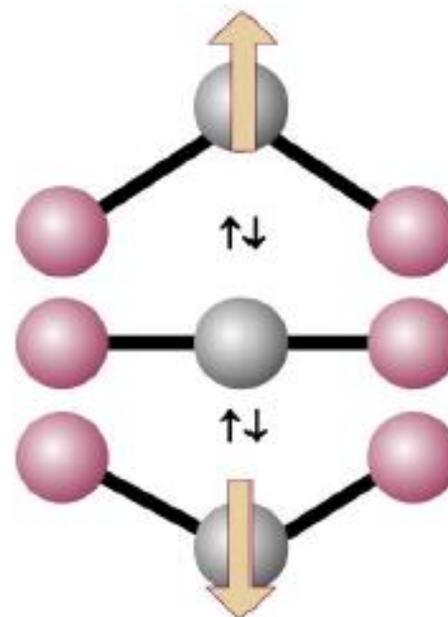
# Vibrações Ativas e Inativas no IV

- Algumas moléculas sem dipolo permanente: pode ocorrer oscilação do dipolo: interação com a radiação IV
- Moléculas diatômicas: somente heteronucleares apresentam espectro de absorção vibracional.



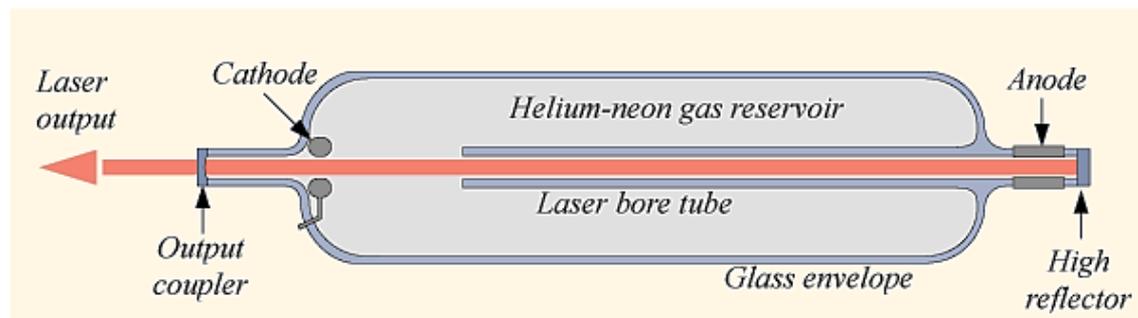
A vibração deve provocar mudanças no momento dipolar elétrico.

Um dipolo oscilante gera um campo elétrico o qual interage com a componente elétrica da radiação eletromagnética

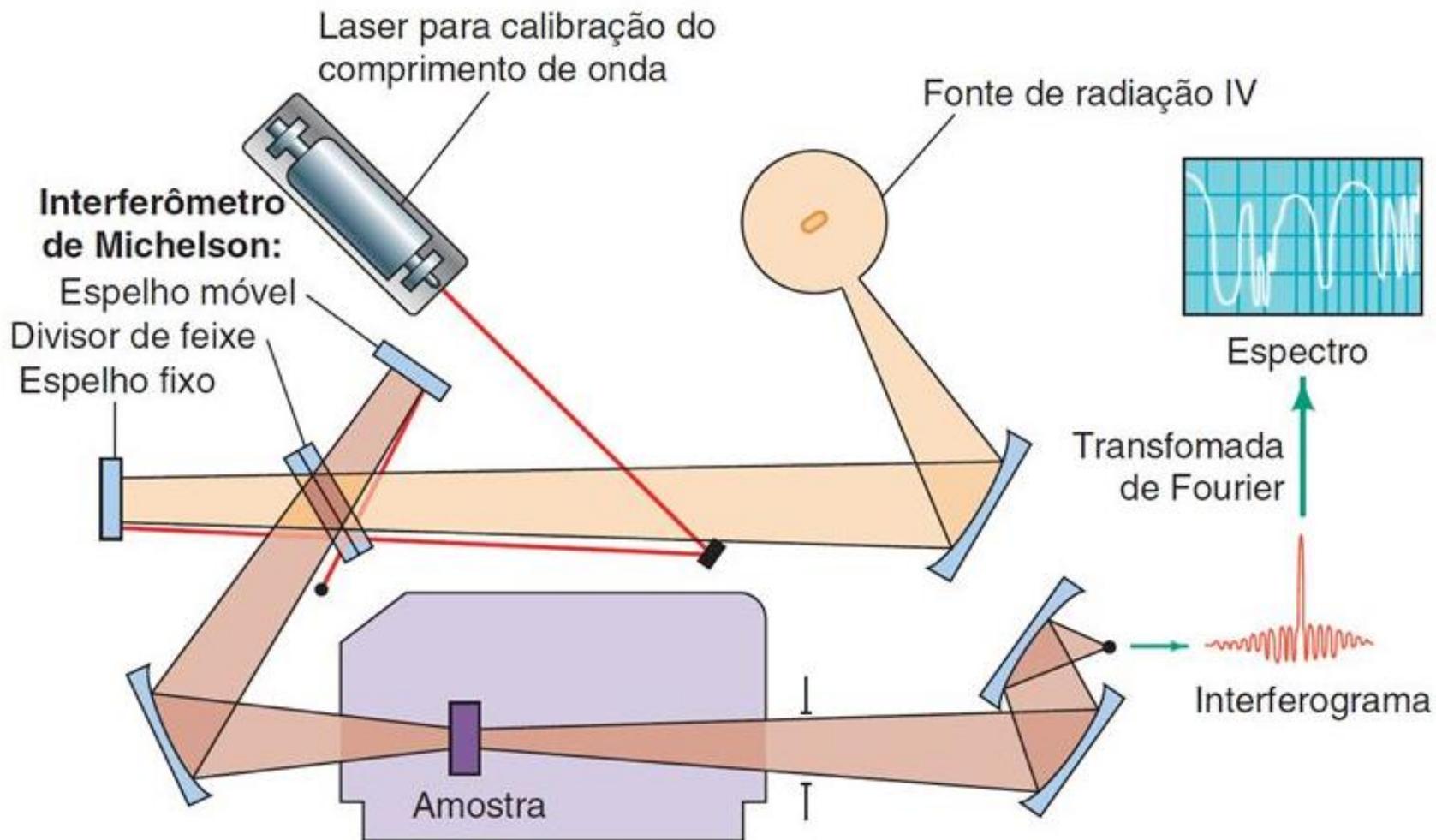


# Instrumentação – IV- TF (FTIR)

- Calibração
  - Laser HeNe (padrão de calibração de comprimento de onda interna)
  - Não há a necessidade de ser calibrado pelo usuário
  - maior velocidade e sensibilidade



# Instrumentação - FTIR



# Interferômetro de Michelson

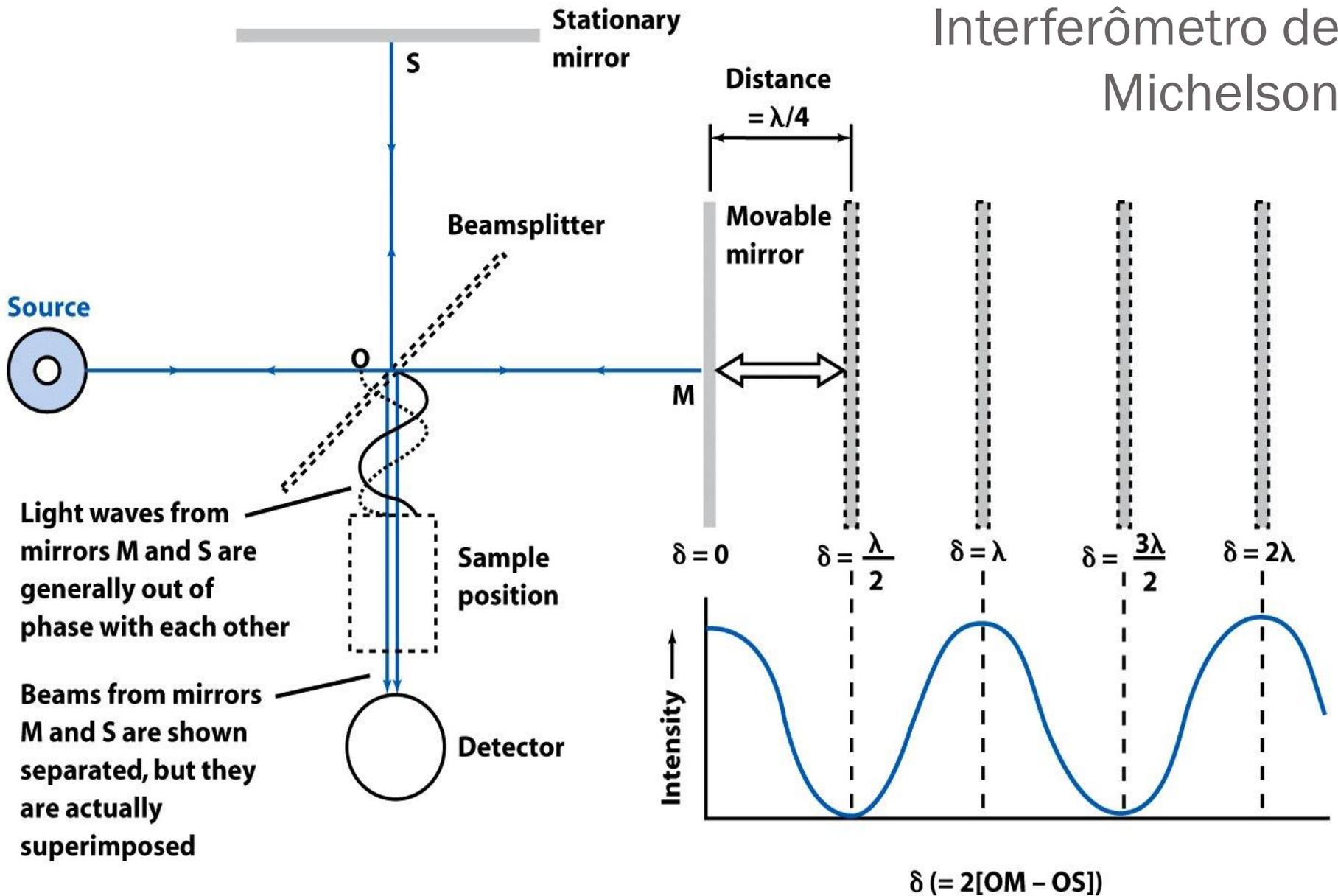
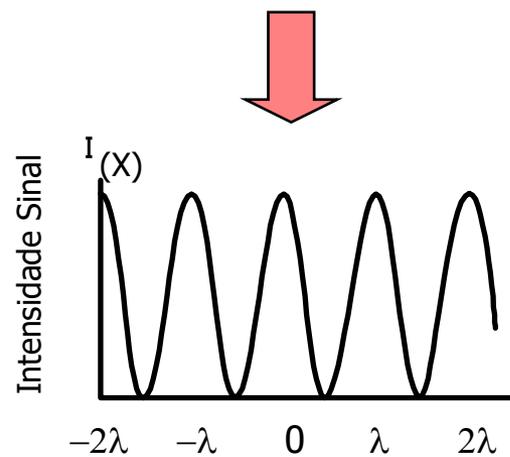
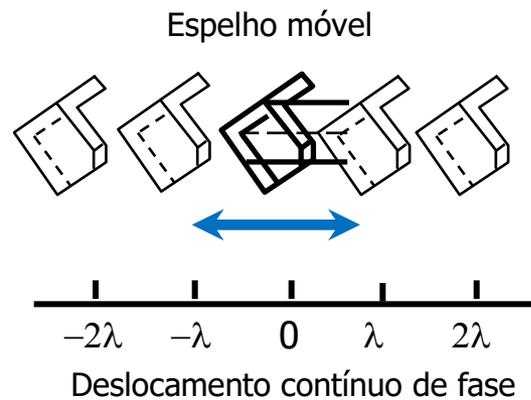
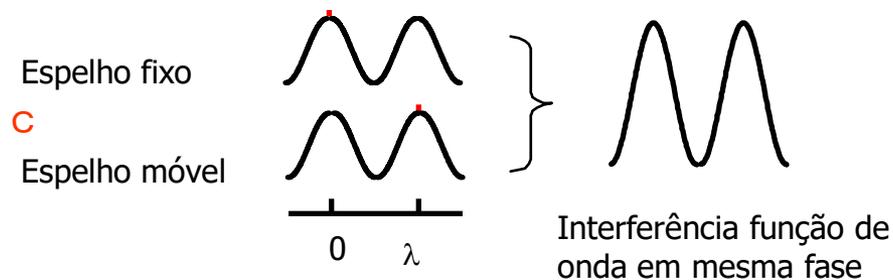
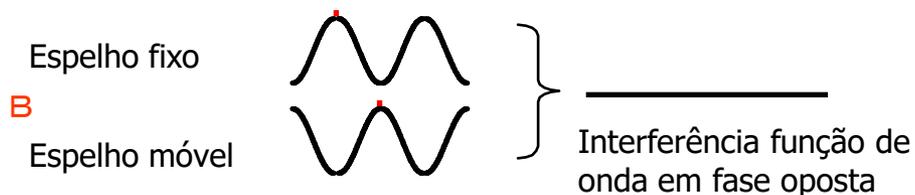
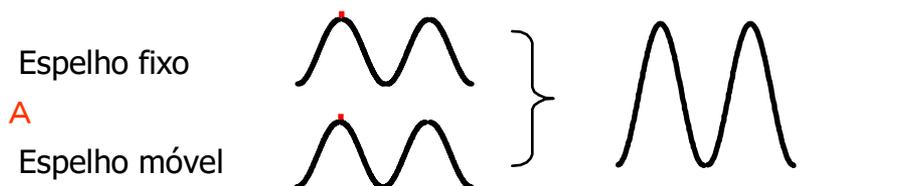


Figure 20-26  
*Quantitative Chemical Analysis, Seventh Edition*  
© 2007 W. H. Freeman and Company

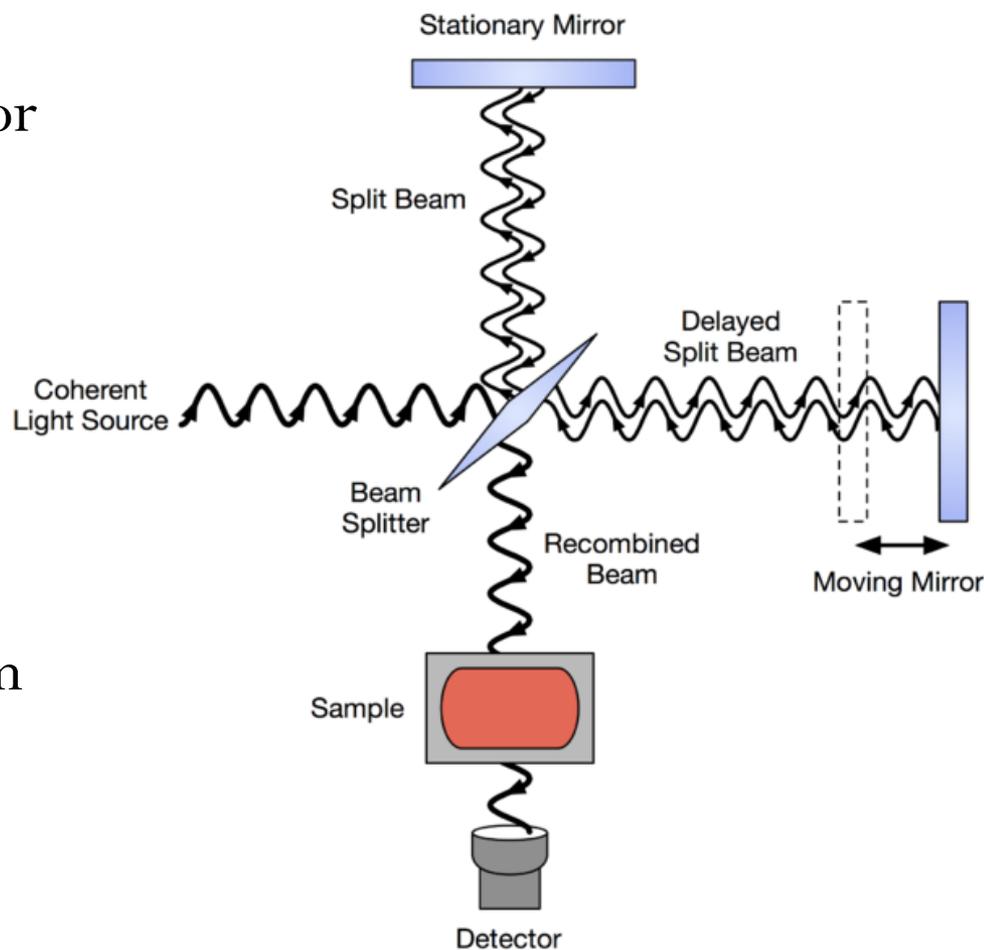
# Interferência de dois feixes de luz



D Padrão de interferência devido à diferença do caminho óptico

# Instrumentação - FTIR

- Baseado no uso de um modulador óptico: interferômetro
- Modulação da radiação emitida por uma fonte de IV
- Produção de interferograma com todas as frequências de IV codificadas

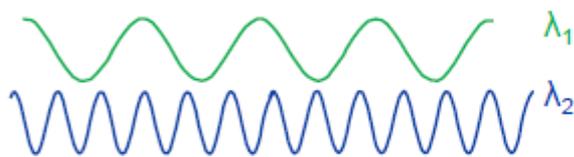


# Instrumentação - FTIR

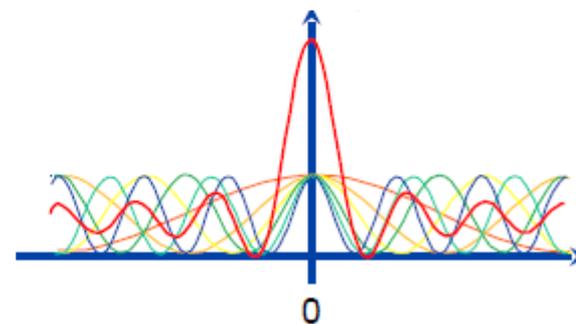
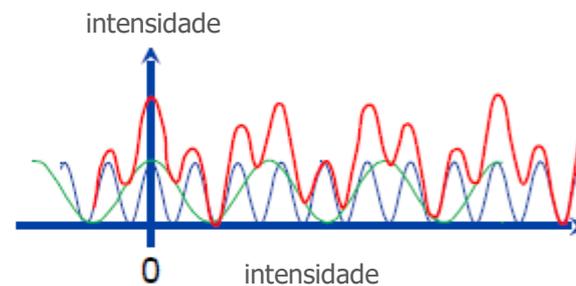
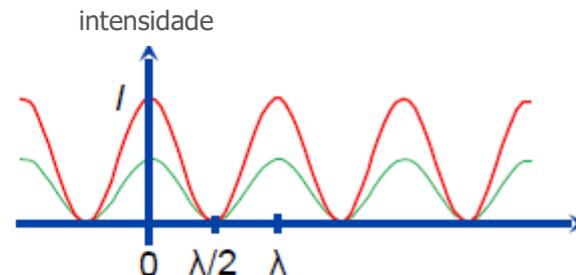
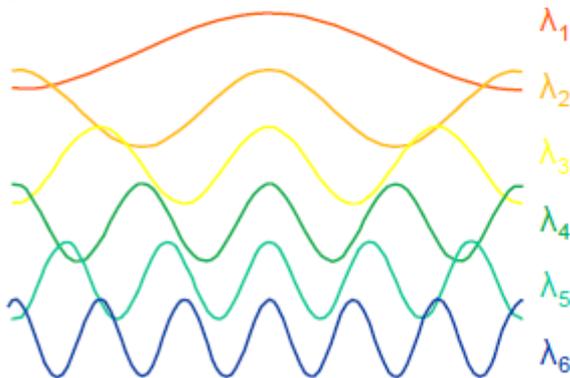
① Radiação monocromática



② Radiação dicromática



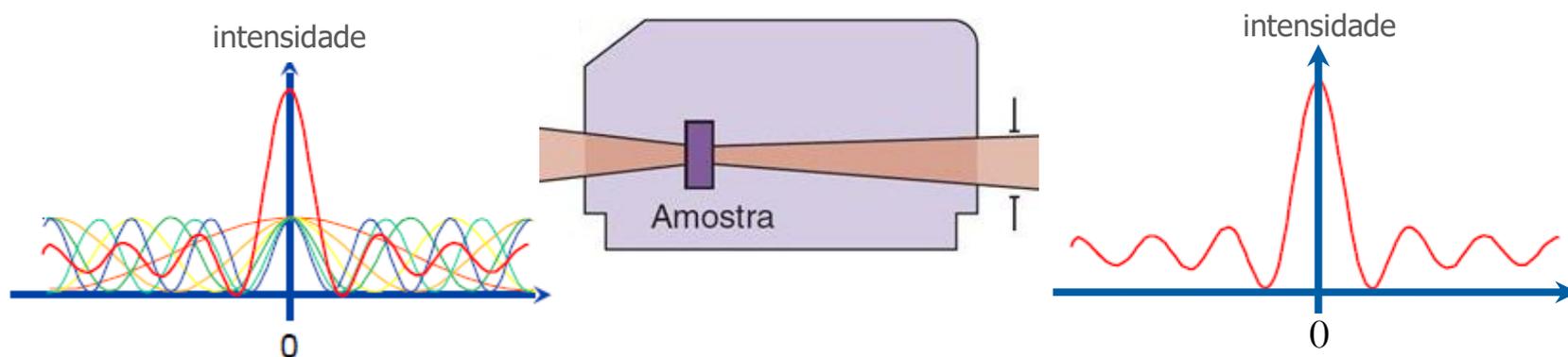
③ Múltiplos comprimento de onda



Intensidade maior no caminho óptico 0

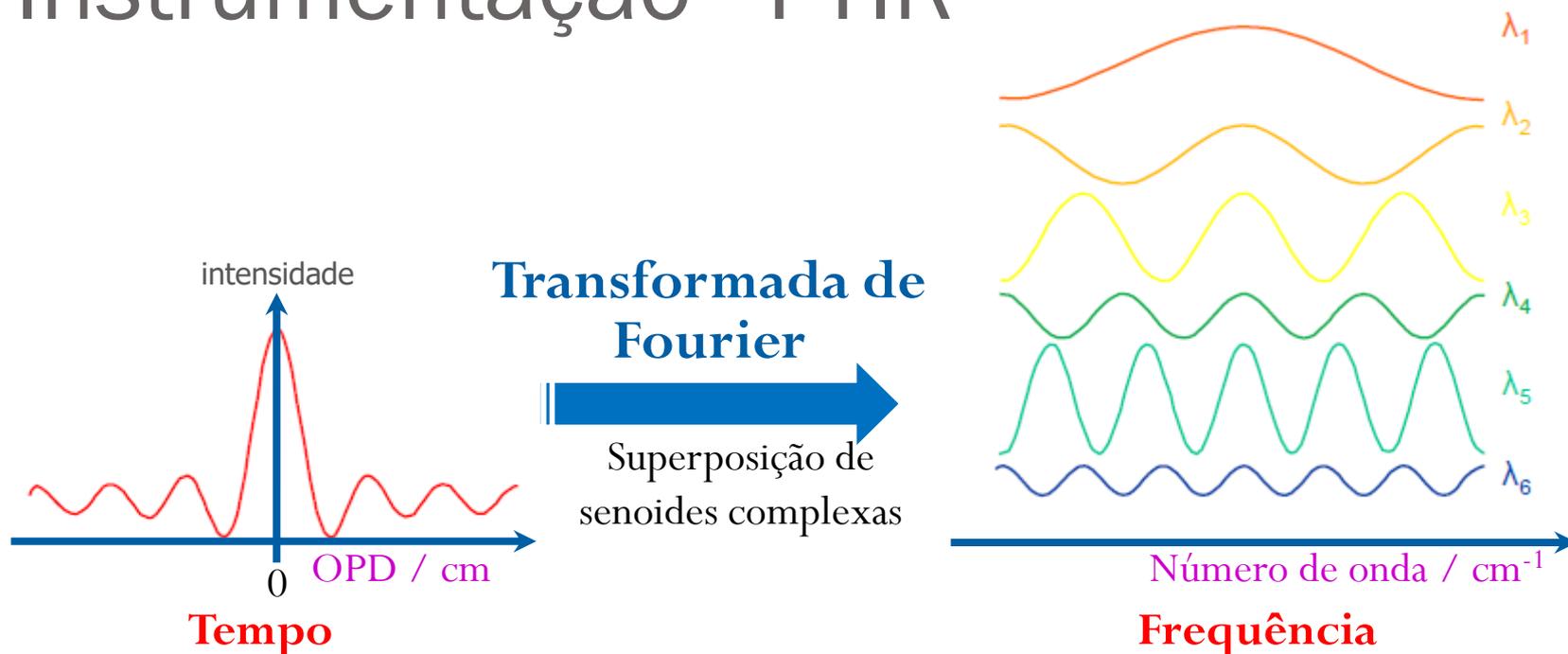
Interferência de radiação de múltiplos comprimentos de onda (interferograma)

# Instrumentação - FTIR



- Radiação de absorção pela amostra:
- Quando feixe modulado de IV é dirigido através da amostra:
  - amplitudes de um conjunto de ondas são reduzidas por absorção (proporcional à quantidade de amostra no feixe) - se a frequência deste conjunto de ondas for a mesma das frequências características da amostra.

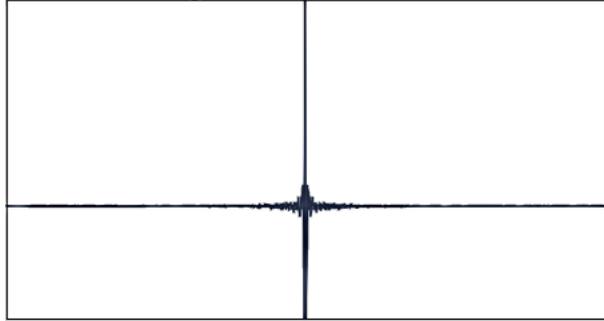
# Instrumentação - FTIR



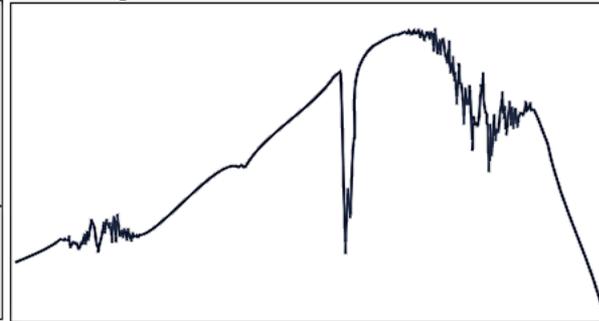
- Interferograma: informações sobre toda a região de IV (detector)
- Operação matemática: Transformada de Fourier
  - Converte o interferograma (espectro no domínio do tempo: intensidade versus tempo) para o espectro final do IV (espectro no domínio da frequência: intensidade versus frequência)

# Instrumentação - FTIR

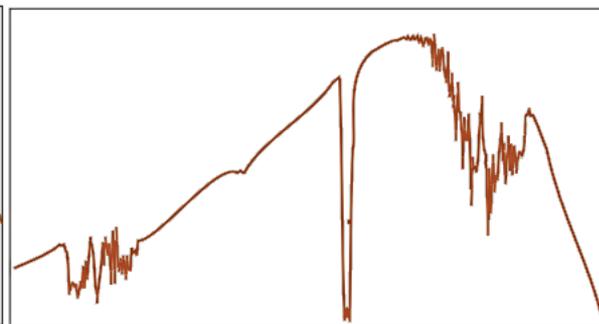
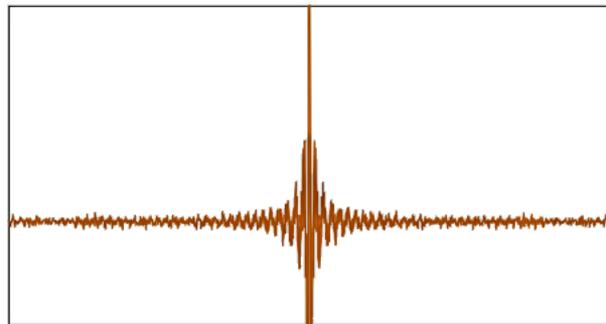
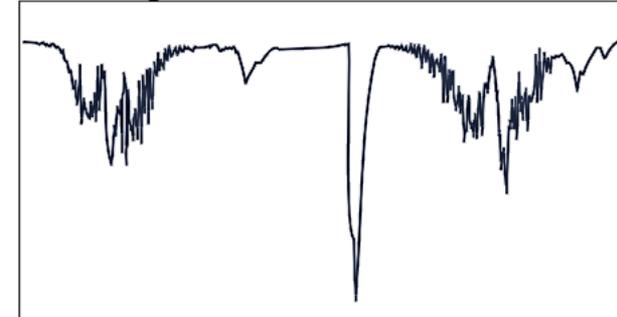
$$T = \frac{\textit{amostra}}{\textit{background}} 100\%$$

Interferograma - N<sub>2</sub>

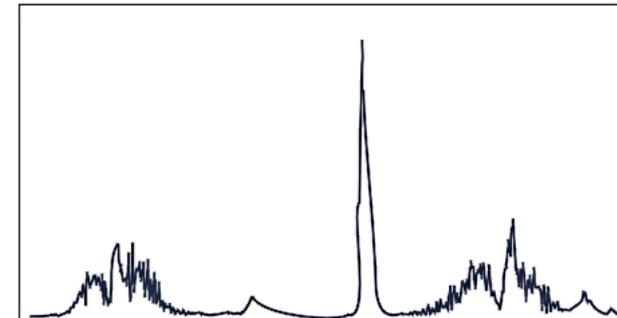
"Background"



Espectro de Transmitância



Espectro de Absorbância

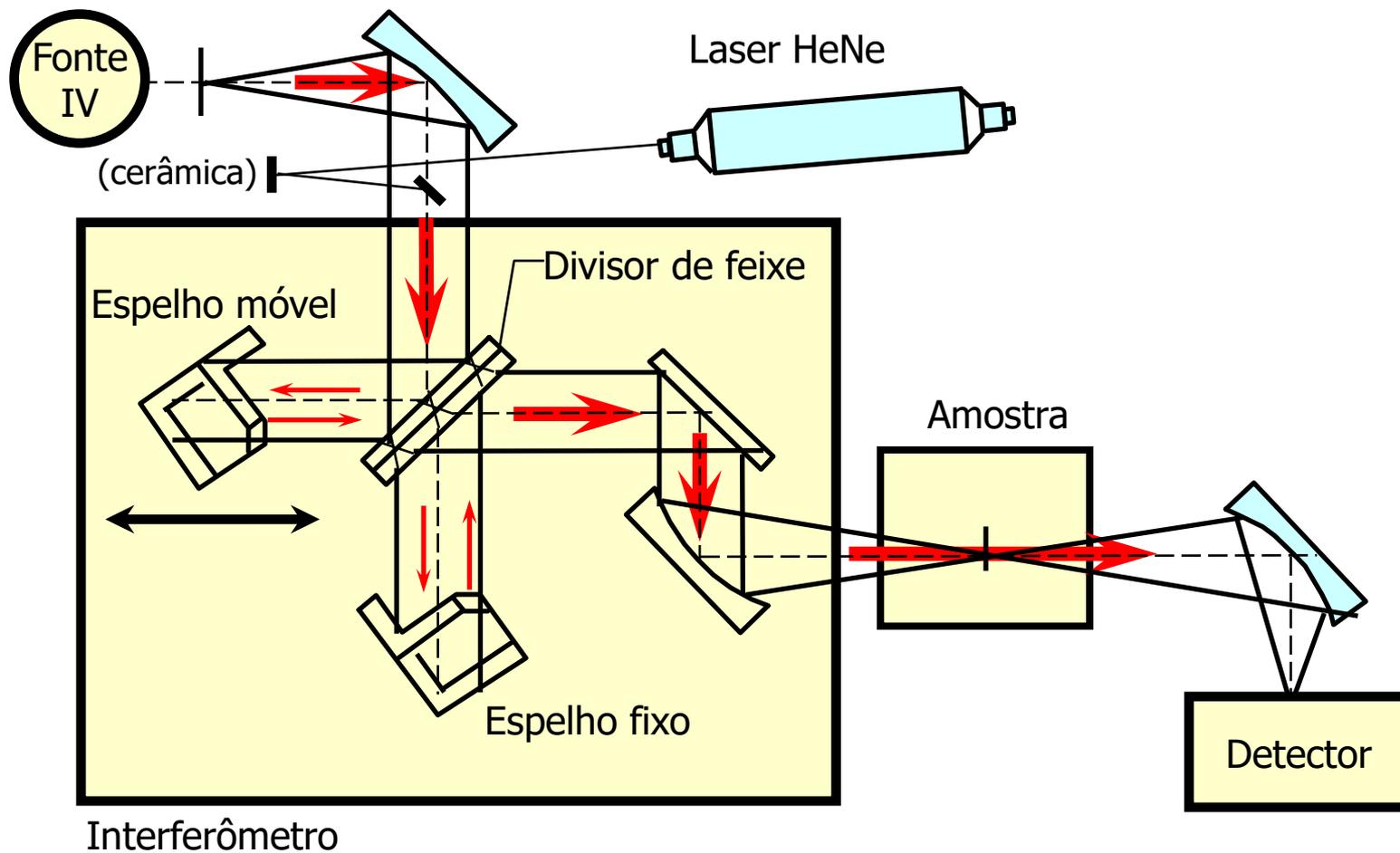


$$A = -I \log_{10} T$$

Interferograma - Amostra

Espectro da Amostra

# Instrumentação - FTIR



# Preparo Amostra

- Líquido:
  - Gotas do líquido colocado entre placas de cloreto de sódio
  - Soluções
  - Materiais viscosos



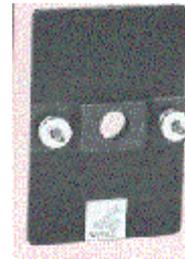
# Preparo Amostra

- Gasosa:
  - Amostra expandida em célula de gás (janelas de KBr)



# Preparo Amostra

- Sólida:
  - Discos alcalinos: amostra sólida + KBr



- Fusão ou solubilização para confecção de filmes

# Preparo Amostra

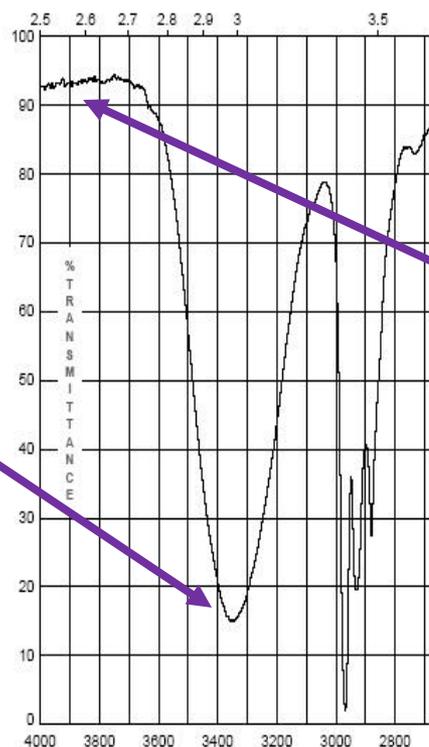
- Sólida:
  - Mistura moída formando uma pasta do material desejado:  
mistura com óleo mineral (nujol)



# Considerações: Absorção IV

O eixo y em um espectro IR está em unidades de % transmitância

Nas regiões onde o campo eletromagnético da ligação oscilante interage com luz IR de mesma  $\nu$  - a transmitância é baixa (a luz é absorvida)



Nas regiões onde nenhuma ligação oscilante está interagindo com luz IR: transmitância próxima de 100%

# Considerações: Absorção IV

- Cada modo vibracional: banda de absorção
- Algumas vibrações têm mesma frequência: sobreposição de bandas de absorção
- Bandas no espectro IV:
  - Diferentes ligações químicas: diferentes frequências vibracionais.
  - Espectro no IV: indica a presença de diferentes tipos de ligações químicas: GRUPOS FUNCIONAIS.

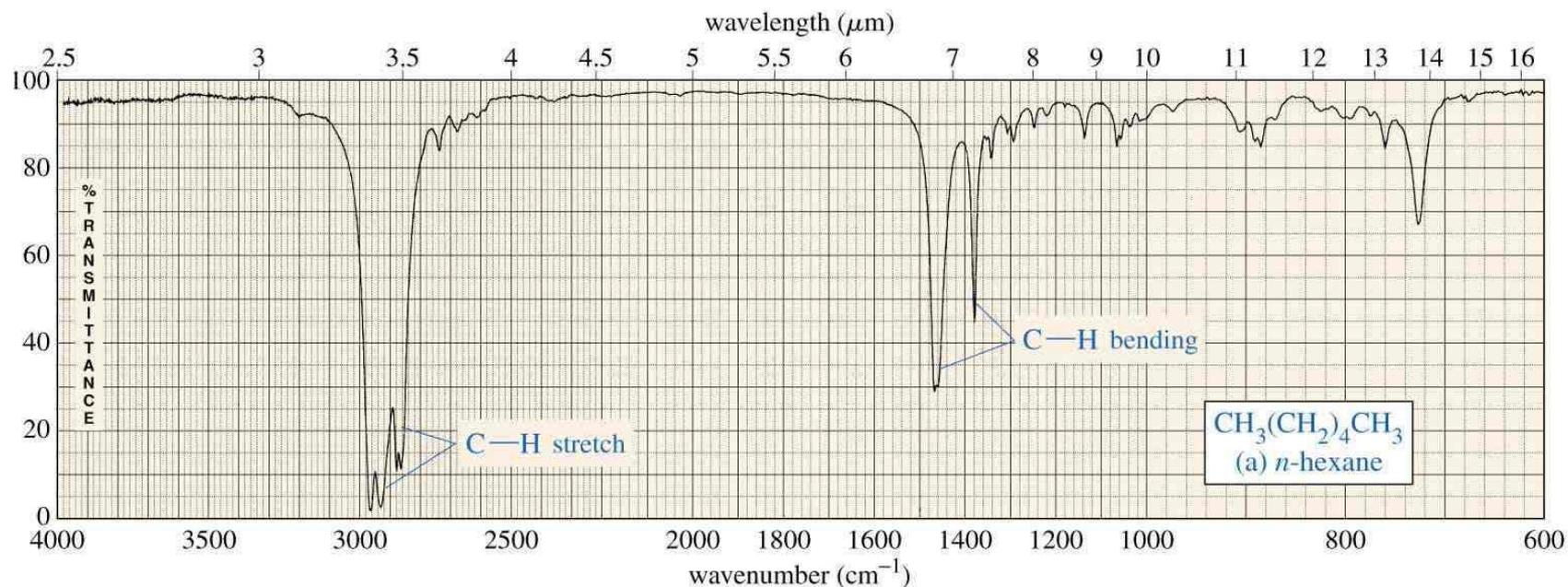
# Considerações: Absorção IV

- Representação gráfica do espectro de IV:
  - luz transmitida (%T) versus número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

$$I_a = I_{\text{amostra}}$$
$$I_r = I_{\text{referência}}$$

$$\%T = \frac{I_a}{I_r} \times 100$$

$$\omega(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})}$$



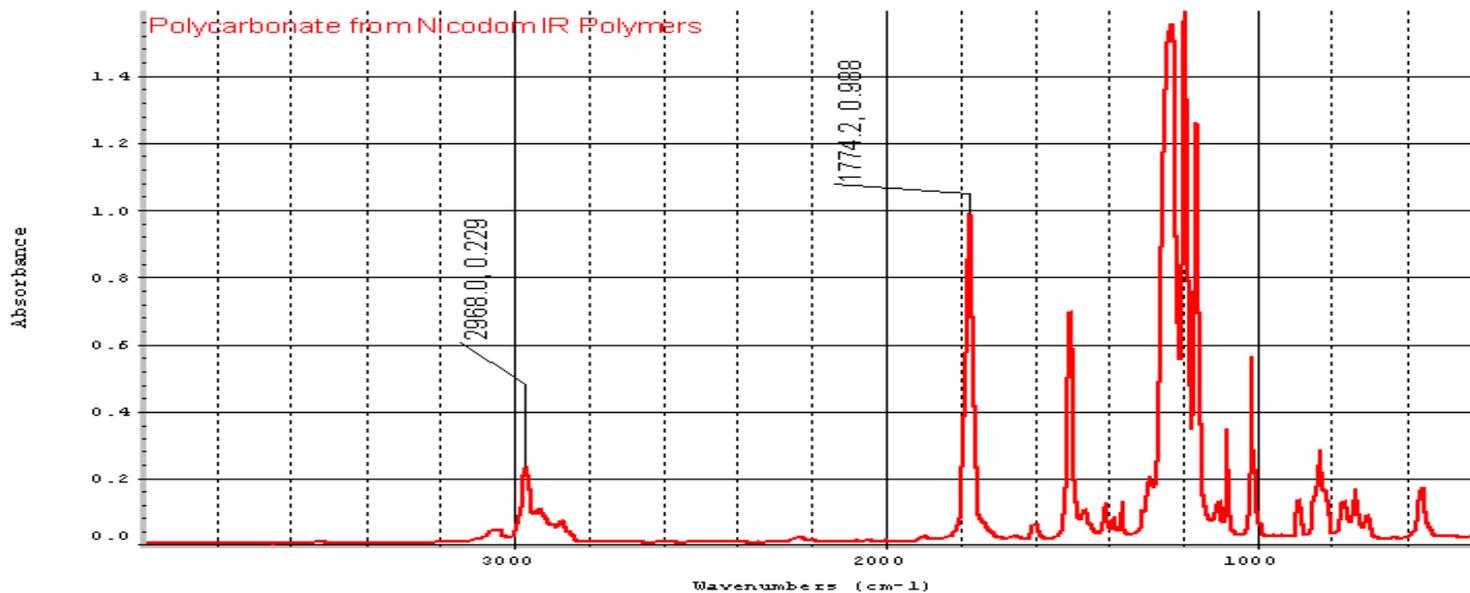
# Considerações: Absorção IV

- Representação gráfica do espectro de IV:
  - absorbância versus número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

$$I_a = I_{\text{amostra}}$$
$$I_r = I_{\text{referência}}$$

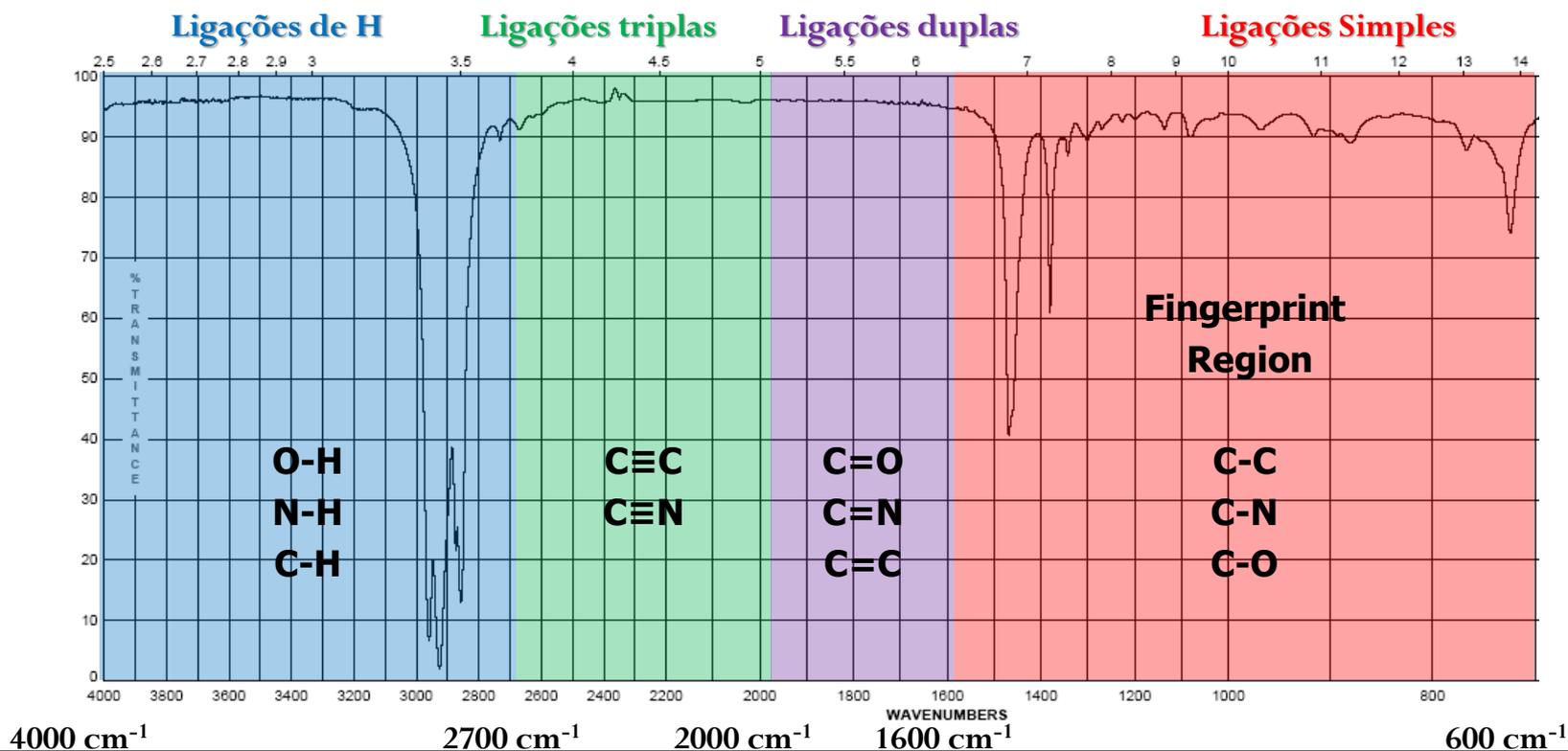
$$A = \log\left(\frac{I_a}{I_r}\right) = -\log(\%T)$$

$$\omega(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})}$$



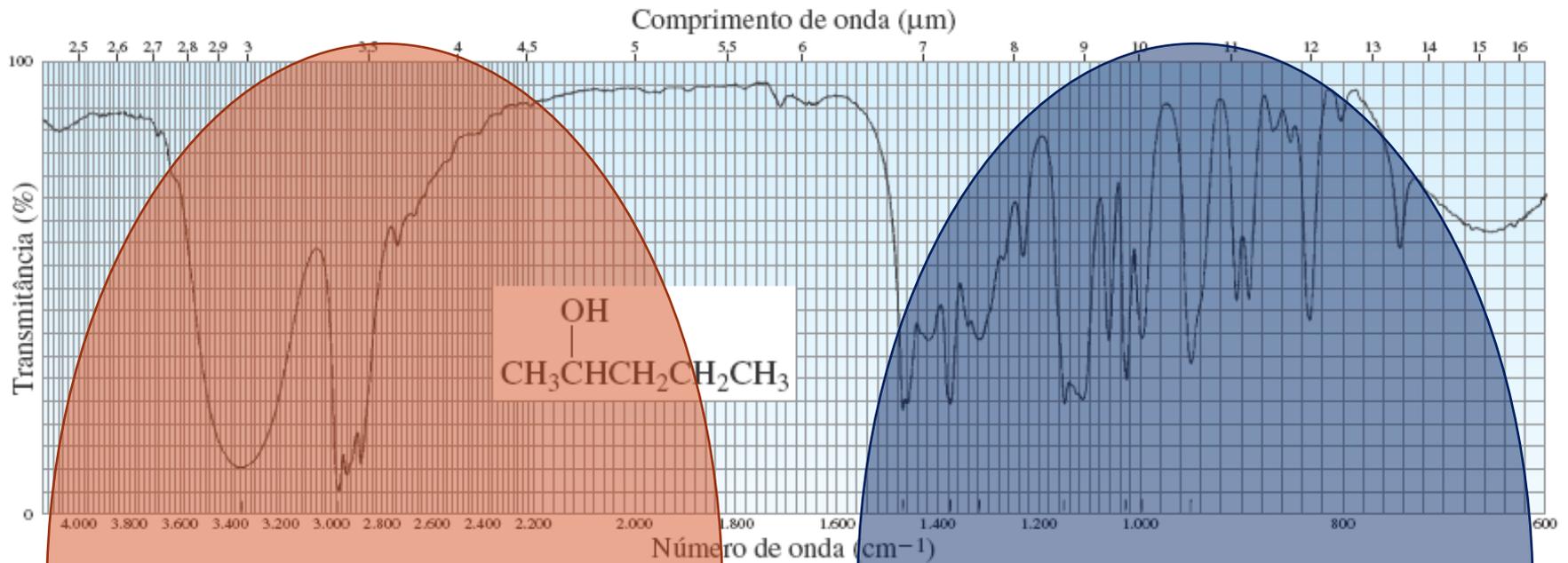
# Considerações: Espectro IV

- Região dos grupos funcionais ( $4000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ )
- Região impressão digital ( $1400 - 900 \text{ cm}^{-1}$ )
- Região deformações angulares fora do plano ( $900 - 400 \text{ cm}^{-1}$ )

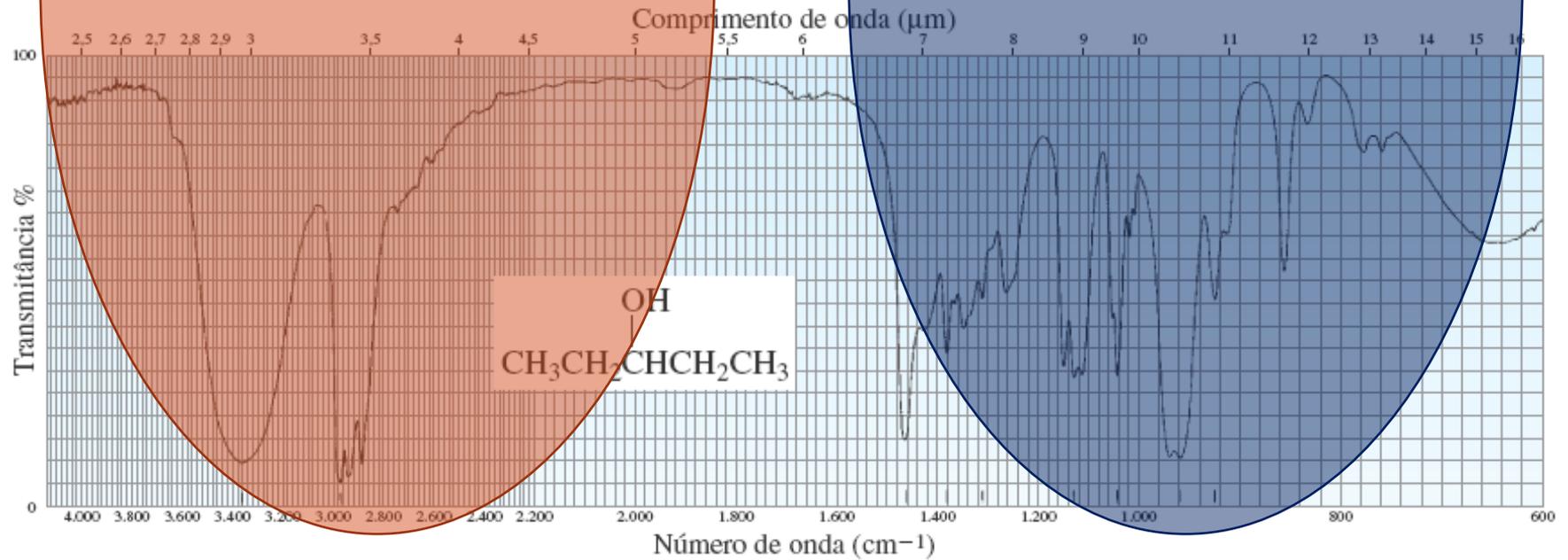


# Espectro IV: Bandas de Absorção

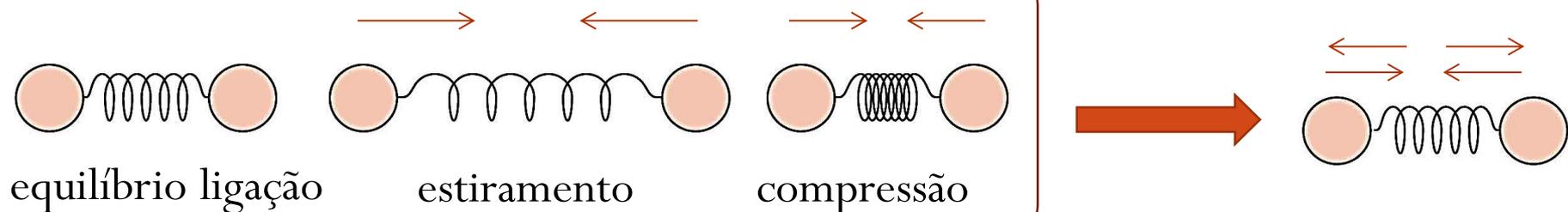
a.



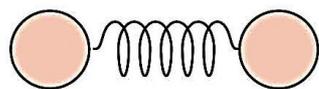
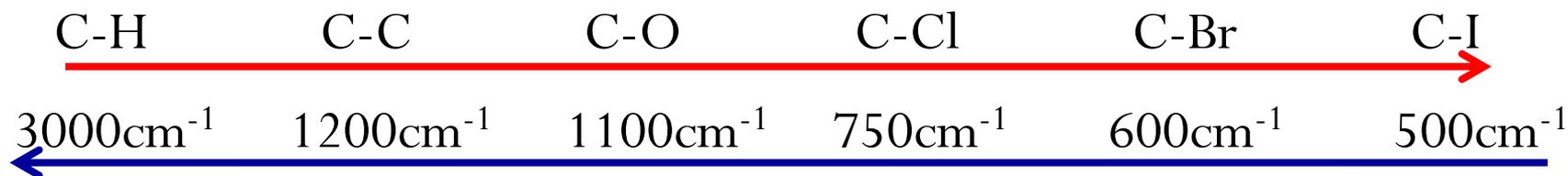
b.



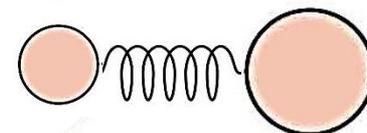
# Interpretação: Espectro IV



- A frequência da radiação que causa a vibração da ligação depende:
  - Massa dos átomos: frequência diminui com aumento da massa



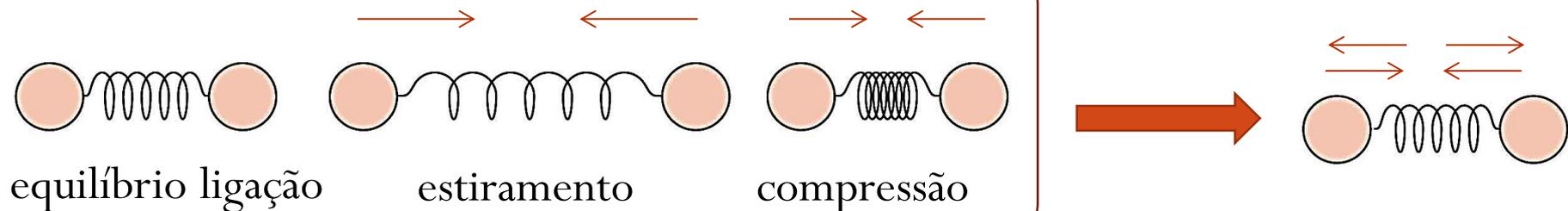
intensidade forte



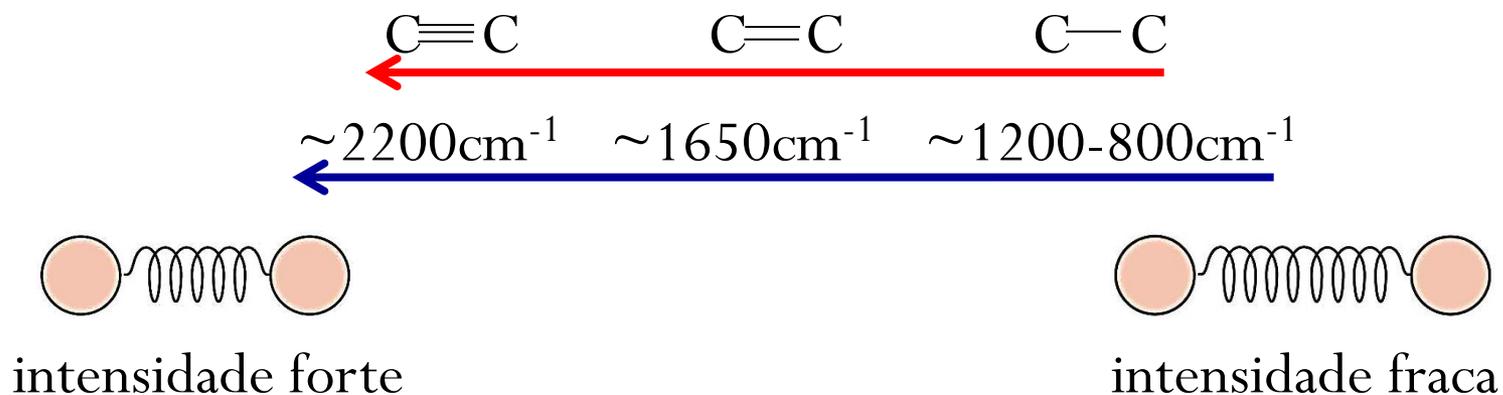
intensidade traca

**ligantes menores vibram mais rapidamente do que ligantes maiores**

# Interpretação: Espectro IV



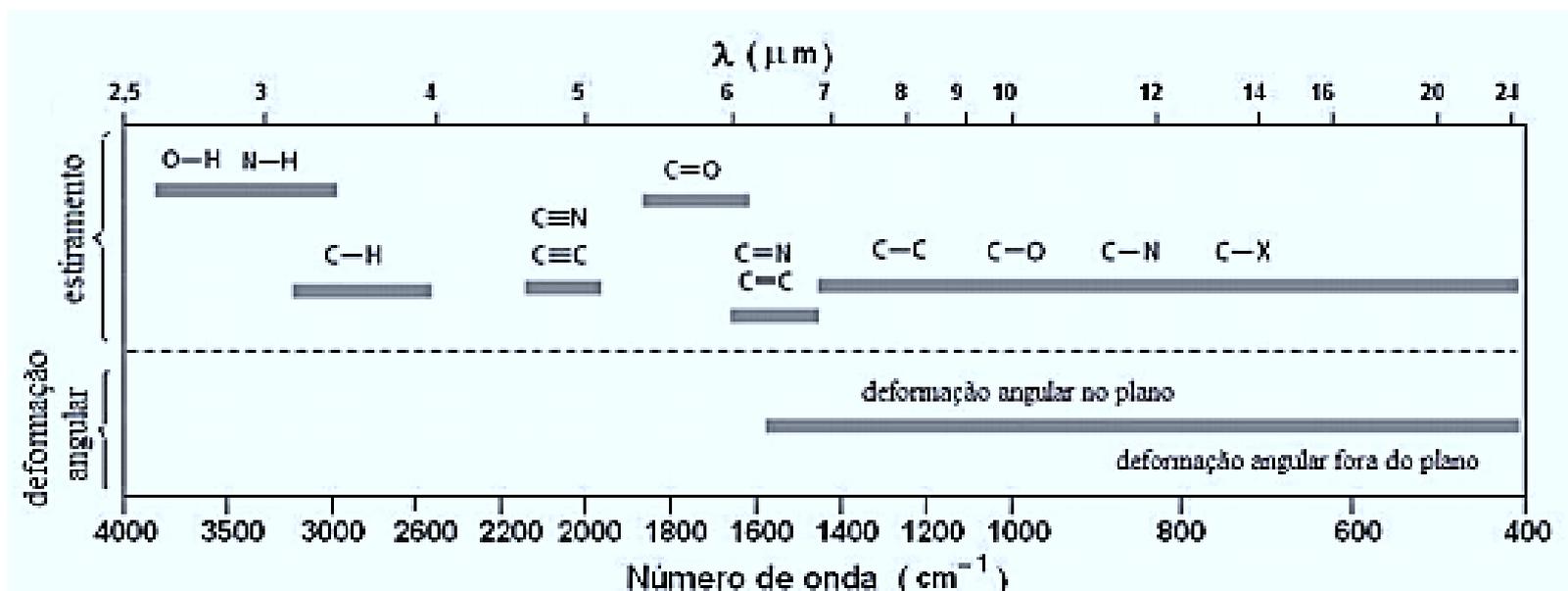
- A frequência da radiação que causa a vibração da ligação depende:
  - Força da ligação: frequência aumenta com a energia de ligação.



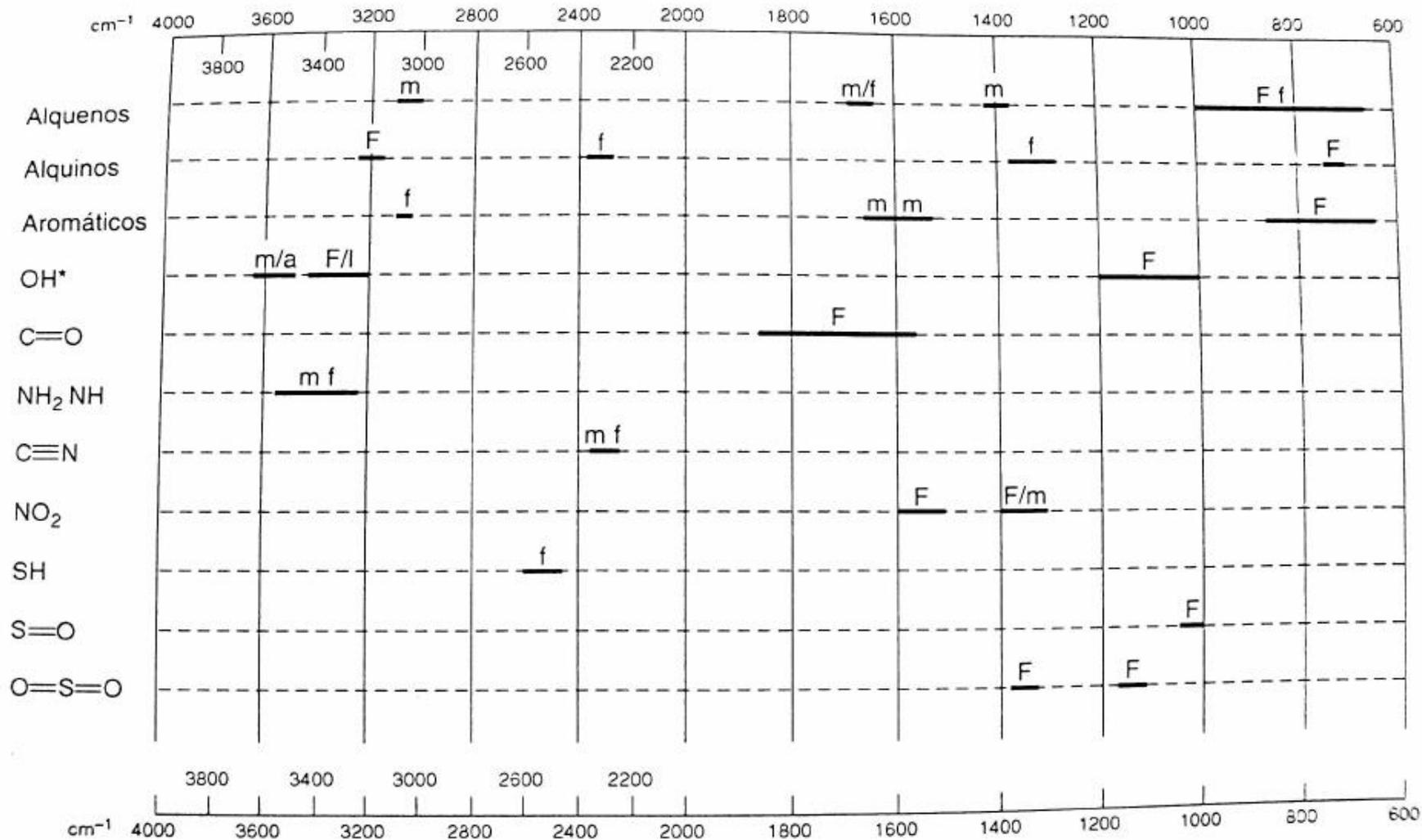
# Interpretação: Espectro IV

| Ligação                           | Energia da ligação (KJ) | Frequência estiramento (cm <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------------|-------------------------|--|
| Dependência da massa atômica      |                         |  |
| C-H ↓                             | 420                     | 3000 ↓                                     |
| C-D ↓                             | 420                     | 2100 ↓                                     |
| C-C ↓                             | 350                     | 1200 ↓                                     |
| Dependência da energia de ligação |                         |  |
| C—C                               | 350 ↓                   | 1200 ↓                                     |
| C=C                               | 611 ↓                   | 1660 ↓                                     |
| C≡C                               | 840 ↓                   | 2200 ↓                                     |
| C—N                               | 305 ↓                   | 1200 ↓                                     |
| C=N                               | 615 ↓                   | 1650 ↓                                     |
| C≡N                               | 891 ↓                   | 2200 ↓                                     |
| C—O                               | 360 ↓                   | 1100 ↓                                     |
| C=O                               | 745 ↓                   | 1700 ↓                                     |

# Interpretação: Espectro IV



# Interpretação: Espectro IV



\*OH livre, médio e agudo; OH em ligação hidrogênio, forte e largo.

# Interpretação: Espectro IV

## *Some IR Stretching Frequencies*

|                            |                              |                            |                        |
|----------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------|
| 3400-3250 $\text{cm}^{-1}$ | N-H (1°, 2° amines)          | 1680-1640 $\text{cm}^{-1}$ | C=C (alkenes)          |
| 3500-3200 $\text{cm}^{-1}$ | O-H (alcohols)               | 1600-1585 $\text{cm}^{-1}$ | C-C (aromatics)        |
| 3100-3000 $\text{cm}^{-1}$ | C-H (alkenes, aromatics)     | 1500-1400 $\text{cm}^{-1}$ | C-C (aromatics)        |
| 3000-2850 $\text{cm}^{-1}$ | C-H (alkanes)                | 1335-1250 $\text{cm}^{-1}$ | C-N ( aromatic amines) |
| 2830-2695 $\text{cm}^{-1}$ | C-H (aldehydes)              | 1250-1020 $\text{cm}^{-1}$ | C-N (aliphatic amines) |
| 1750-1665 $\text{cm}^{-1}$ | C=O (see discussion on back) | 1300-1050 $\text{cm}^{-1}$ | C-O (alcohols, esters) |

# Interpretação: Espectro IV

| <i>range</i>               | <i>type of carbonyl</i>                           | <i>examples</i> |
|----------------------------|---|-----------------|
| 1750-1735 $\text{cm}^{-1}$ | saturated aliphatic esters                        |                 |
| 1740-1720 $\text{cm}^{-1}$ | saturated aliphatic aldehydes                     |                 |
| 1730-1715 $\text{cm}^{-1}$ | $\alpha,\beta$ -unsaturated esters                |                 |
| 1715 $\text{cm}^{-1}$      | saturated aliphatic ketones                       |                 |
| 1710-1665 $\text{cm}^{-1}$ | $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes and ketones |                 |

# Interpretação: Espectro IV

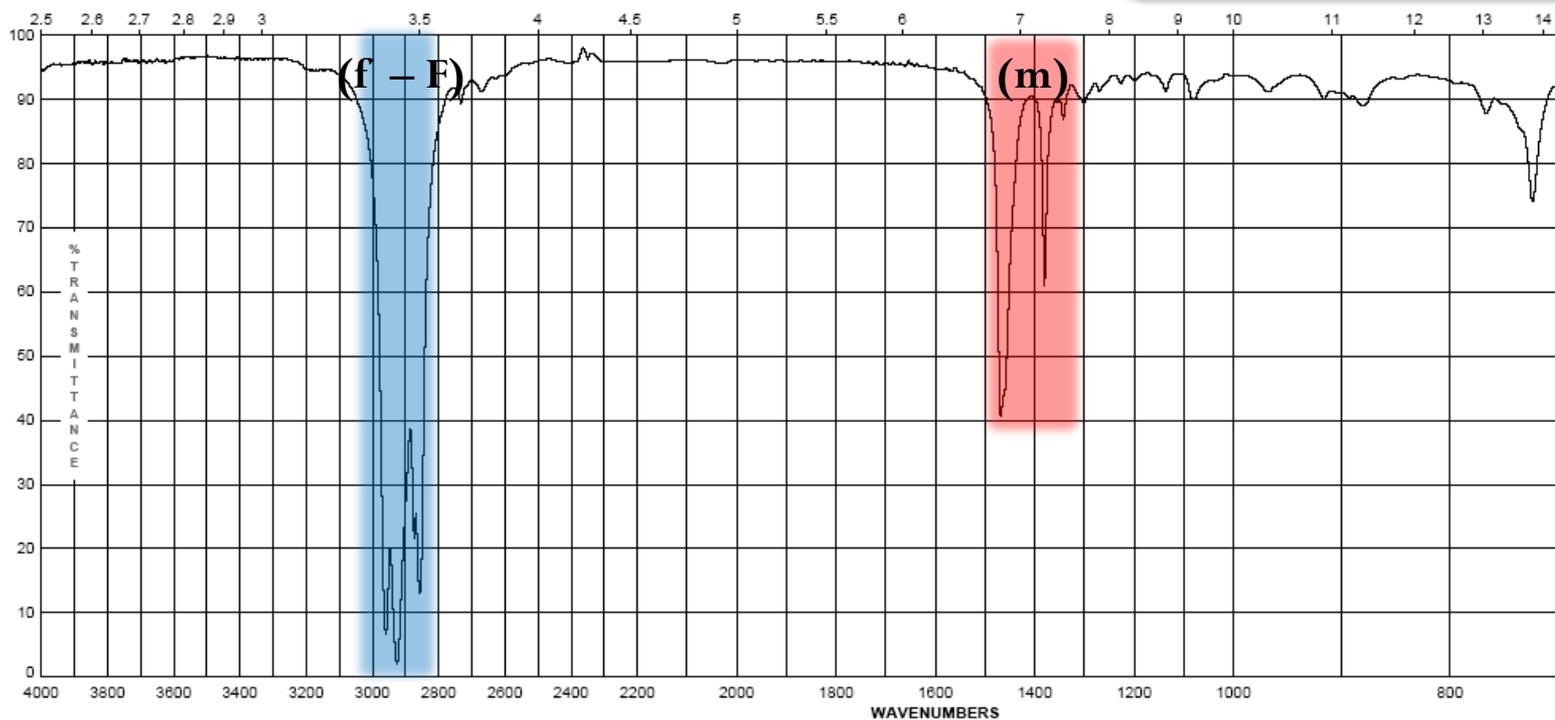
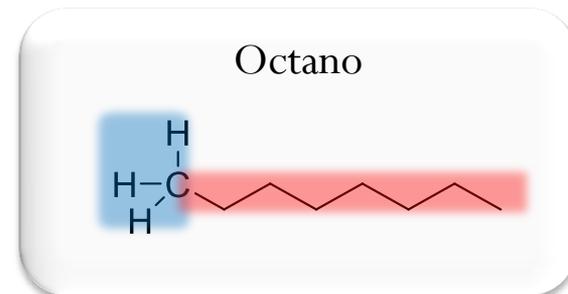
- Gasta-se mais energia na deformação axial do que na deformação angular

Tabela 13.4 Freqüências de deformação axial importantes no IV

| Tipo de ligação   | Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Intensidade        |
|---|------------------------------------|--------------------|
| C≡N   | 2.260—2.220                        | média              |
| C≡C   | 2.260—2.100                        | média a fraca      |
| C=C   | 1.680—1.600                        | média              |
| C=N   | 1.650—1.550                        | média              |
|  | ~1.600 e ~1.500—1.430              | forte a fraca      |
| C=O   | 1.780—1.650                        | forte              |
| C—O   | 1.250—1.050                        | forte              |
| C—N   | 1.230—1.020                        | média              |
| O—H<br>(álcool)   | 3.650—3.200                        | forte, larga       |
| O—H<br>(ácido carboxílico)  | 3.300—2.500                        | forte, muito larga |
| N—H   | 3.500—3.300                        | média, larga       |
| C—H   | 3.300—2.700                        | média              |

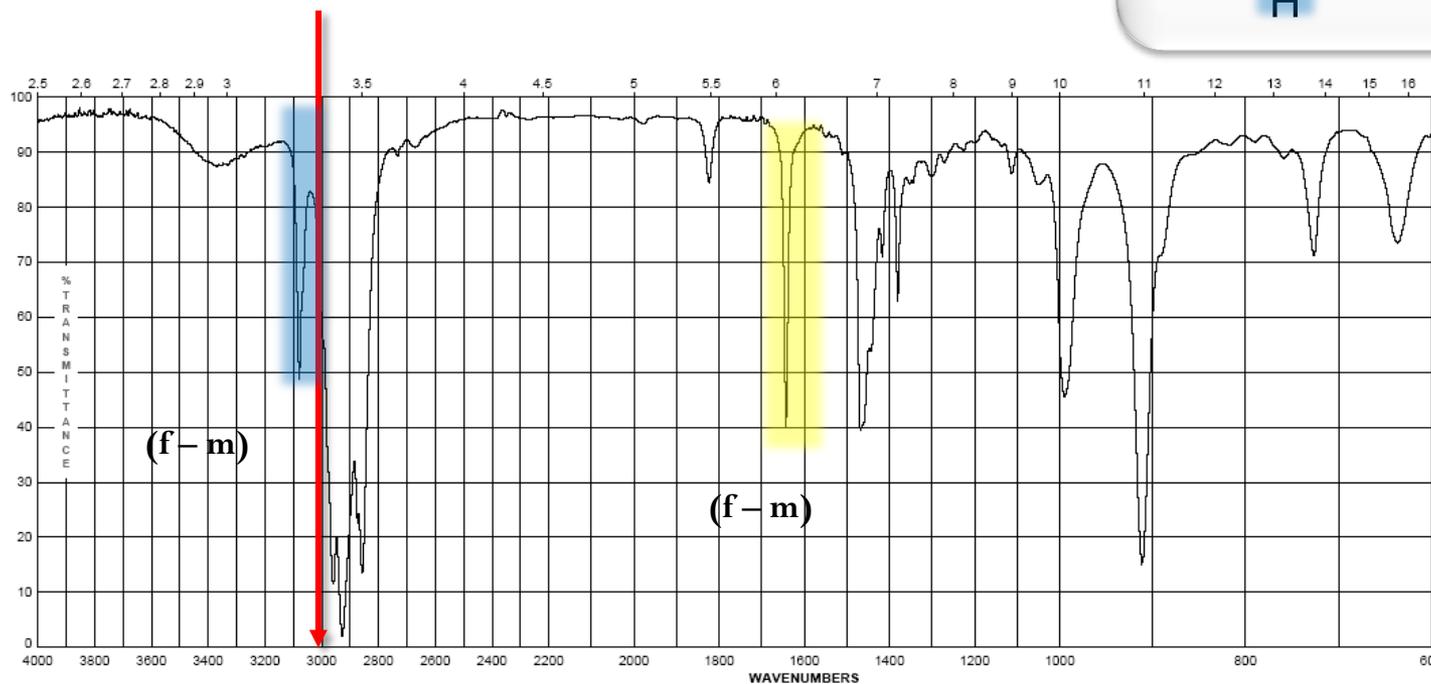
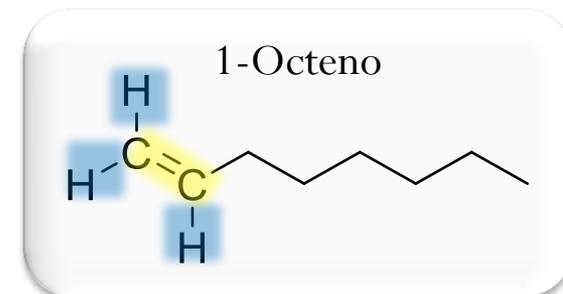
# 1. Alcanos – combinação de ligações de C-C e C-H

- C-C estiramento e deformação angular:  $1360\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$
- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  :  $1450\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$
- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$  :  $1360\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$
- $\text{sp}^3\text{ C-H}$  :  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$



## 2. Alcenos – ligações C=C e C-H

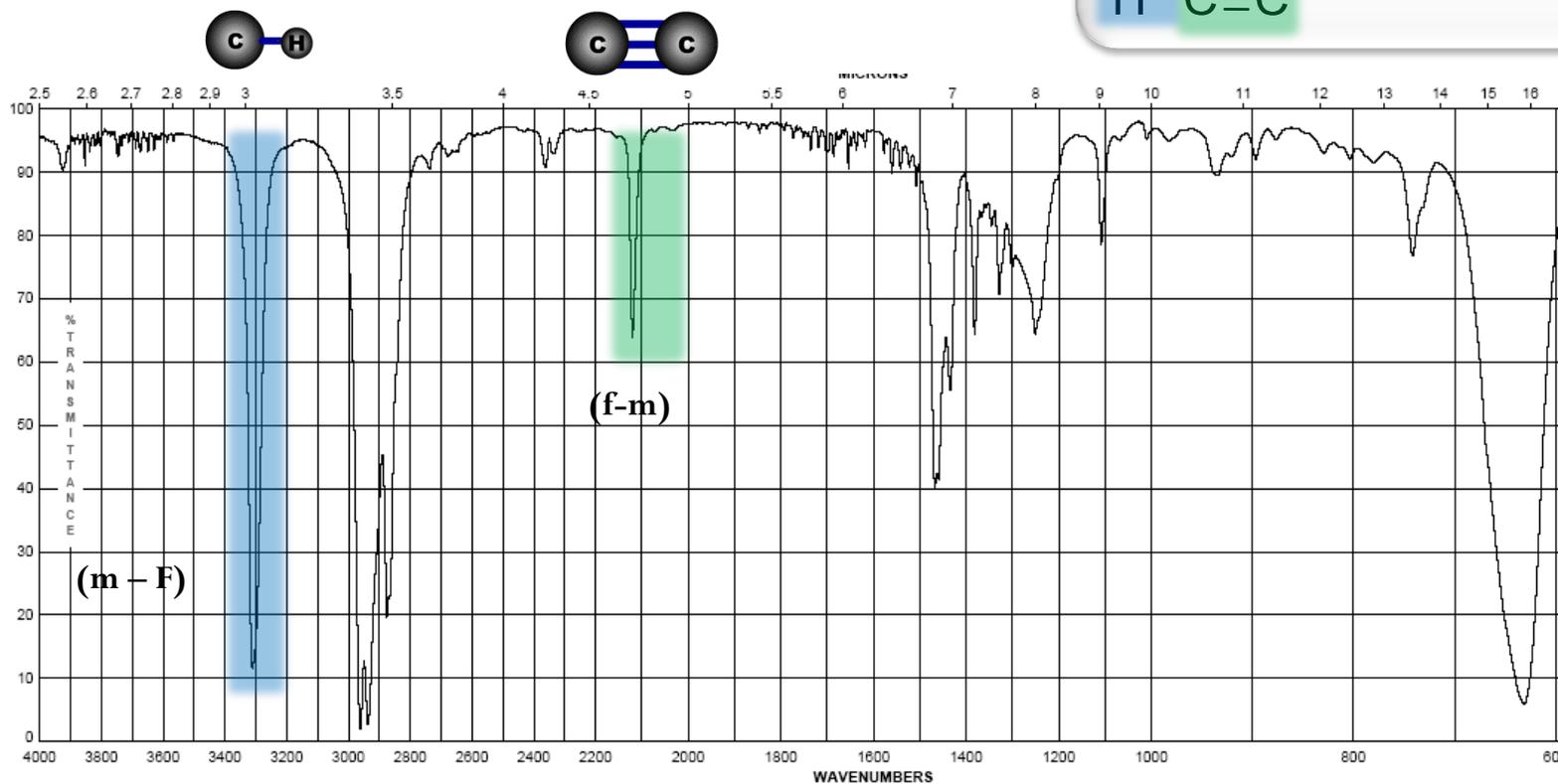
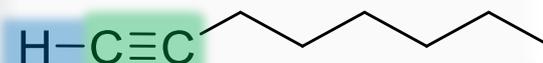
- C=C estiramento  $1620-1680\text{ cm}^{-1}$
- C-H estiramento  $3000-3100\text{ cm}^{-1}$
- A diferença entre C-H de alcano, alceno ou alcino é importante! Se a banda estiver ligeiramente acima de  $3000$  é vinil  $sp^2$  ou alquinil  $sp$ ; se estiver abaixo de  $3000$  é alquil  $sp^3$



### 3. Alcinos

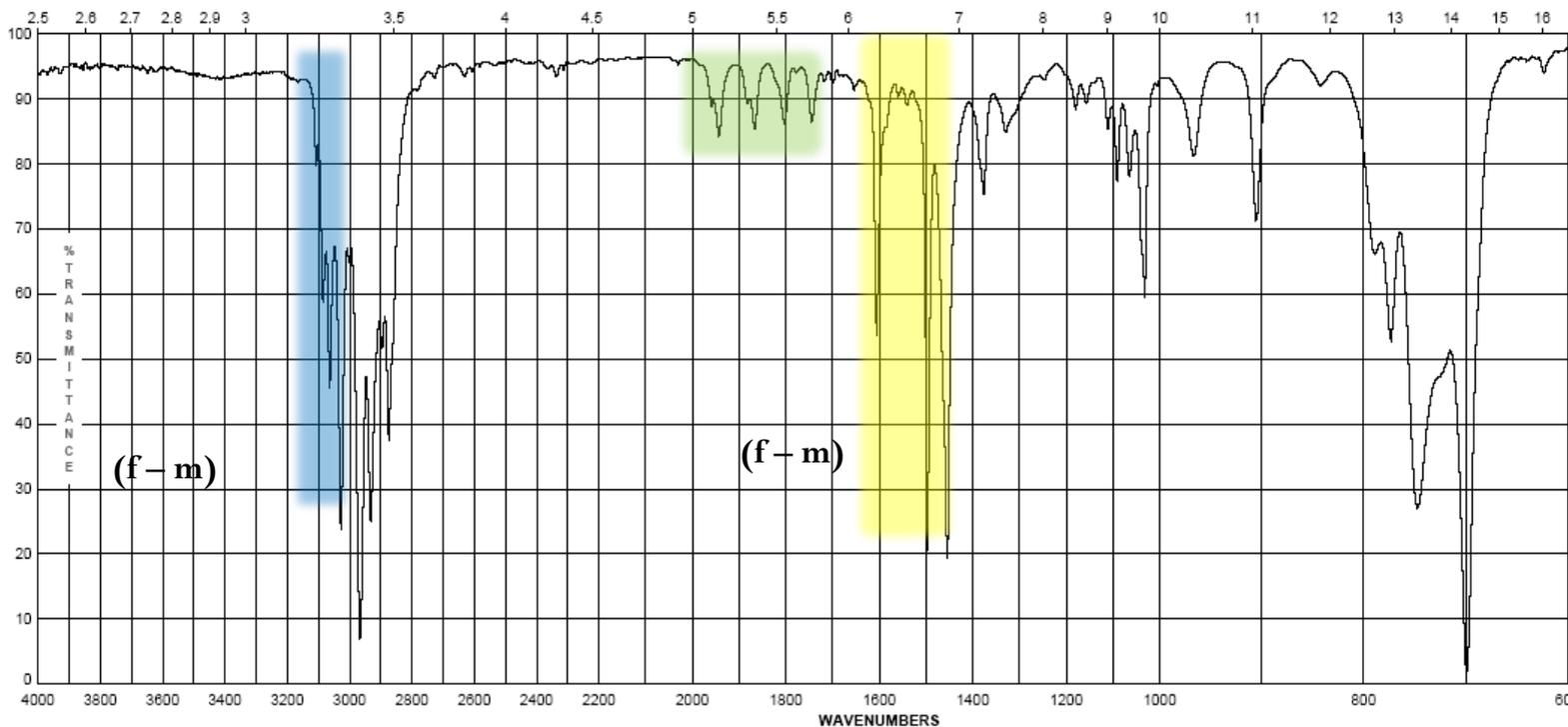
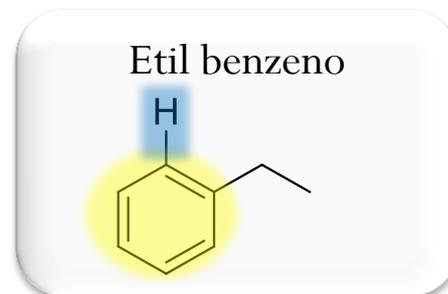
- $\text{C}\equiv\text{C}$  estiramento  $2100\text{-}2260\text{ cm}^{-1}$ ;
- C-H para alcinos terminais  $3200\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$
- Alcinos internos ( $\text{R-C}\equiv\text{C-R}$ ) não teria essa banda!

1-Octino



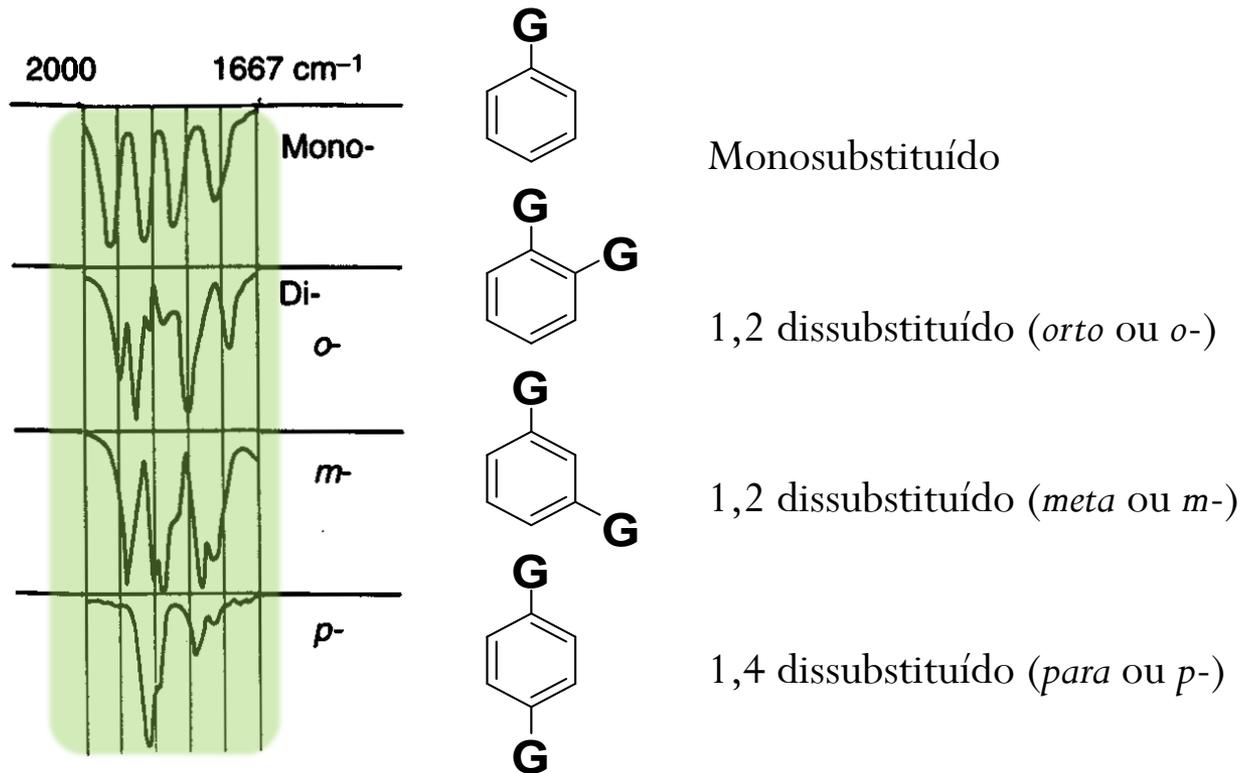
## 4. Aromáticos

- Devido à delocalização de e- no anel aromático, ordem de ligação C-C é 1.5, a frequência é um pouco menor do que C=C
- Par de bandas, 1500 e 1600  $\text{cm}^{-1}$
- C-H do anel é similar ao C-H vinílico : 3000-3100  $\text{cm}^{-1}$



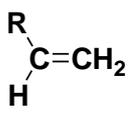
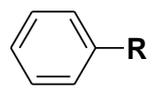
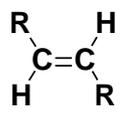
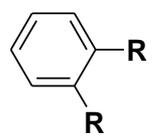
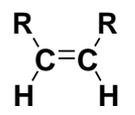
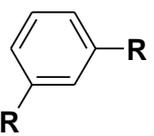
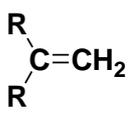
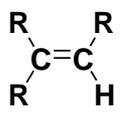
## 4. Aromáticos

- Na região entre  $1667 - 2000 \text{ cm}^{-1}$  (f) está livre de interferentes (estiramento  $\text{C}=\text{O}$  está nessa região): grupo fraco de picos observado do sistema aromático



## 5. Sistemas Insaturados – padrões de substituição

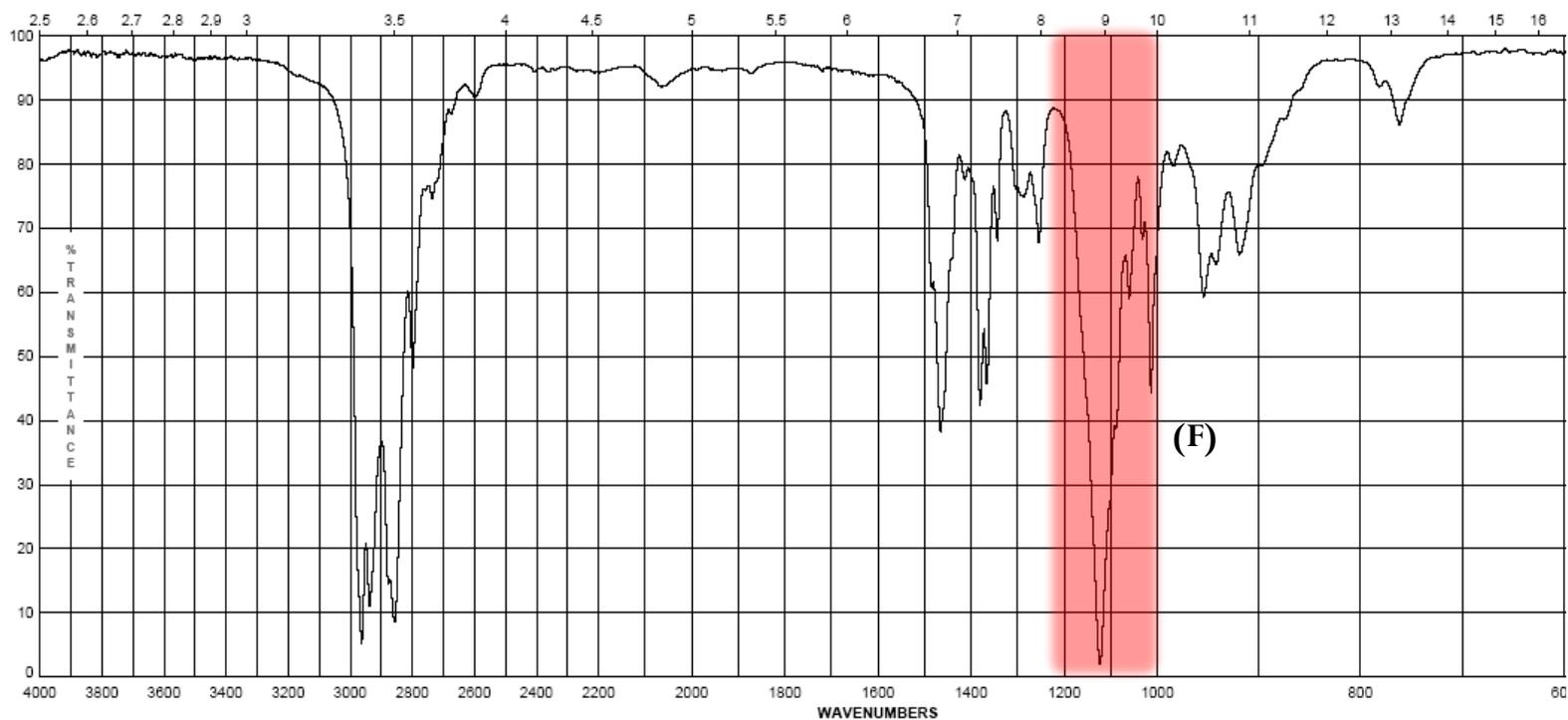
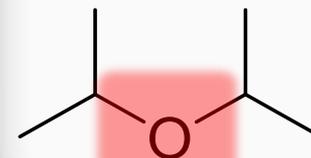
- A substituição de aromáticos e alcenos pode ser discernida pela região de vibração de flexão fora do plano
- No entanto, outros picos frequentemente estão presentes nesta região. Esses picos devem ser usados apenas para reforçar o que é conhecido ou para fazer uma hipótese sobre o padrão funcional.

|   | $\text{cm}^{-1}$   |   | $\text{cm}^{-1}$              |
|---|--------------------|---|-------------------------------|
|    | 985-997<br>905-915 |    | 730-770<br>690-710            |
|    | 960-980            |    | 735-770                       |
|   | 665-730            |  | 860-900<br>750-810<br>680-725 |
|  | 885-895            |  | 800-860                       |
|  | 790-840            |   |                               |

## 6. Éteres – banda assimétrica das ligações C-O-C e vinílica C-H

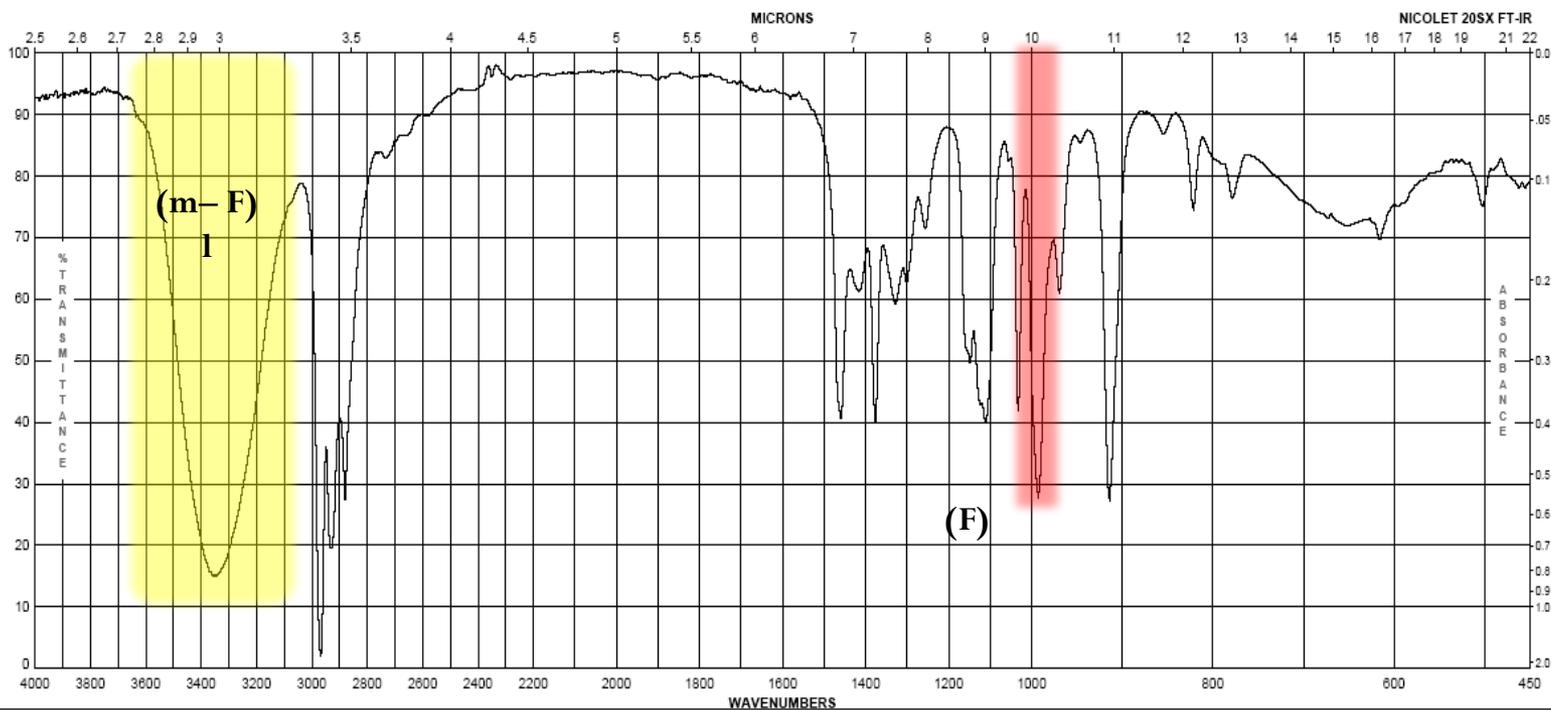
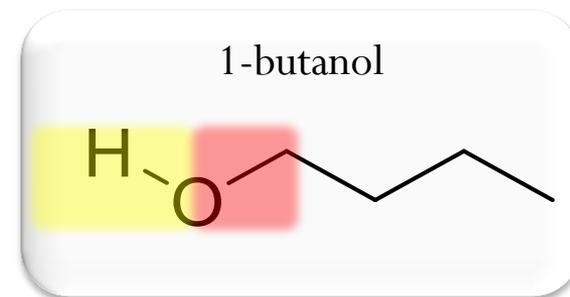
- Forte deformação antisimétrica C-O-C em 1050-1150  $\text{cm}^{-1}$

Éter diisopropil



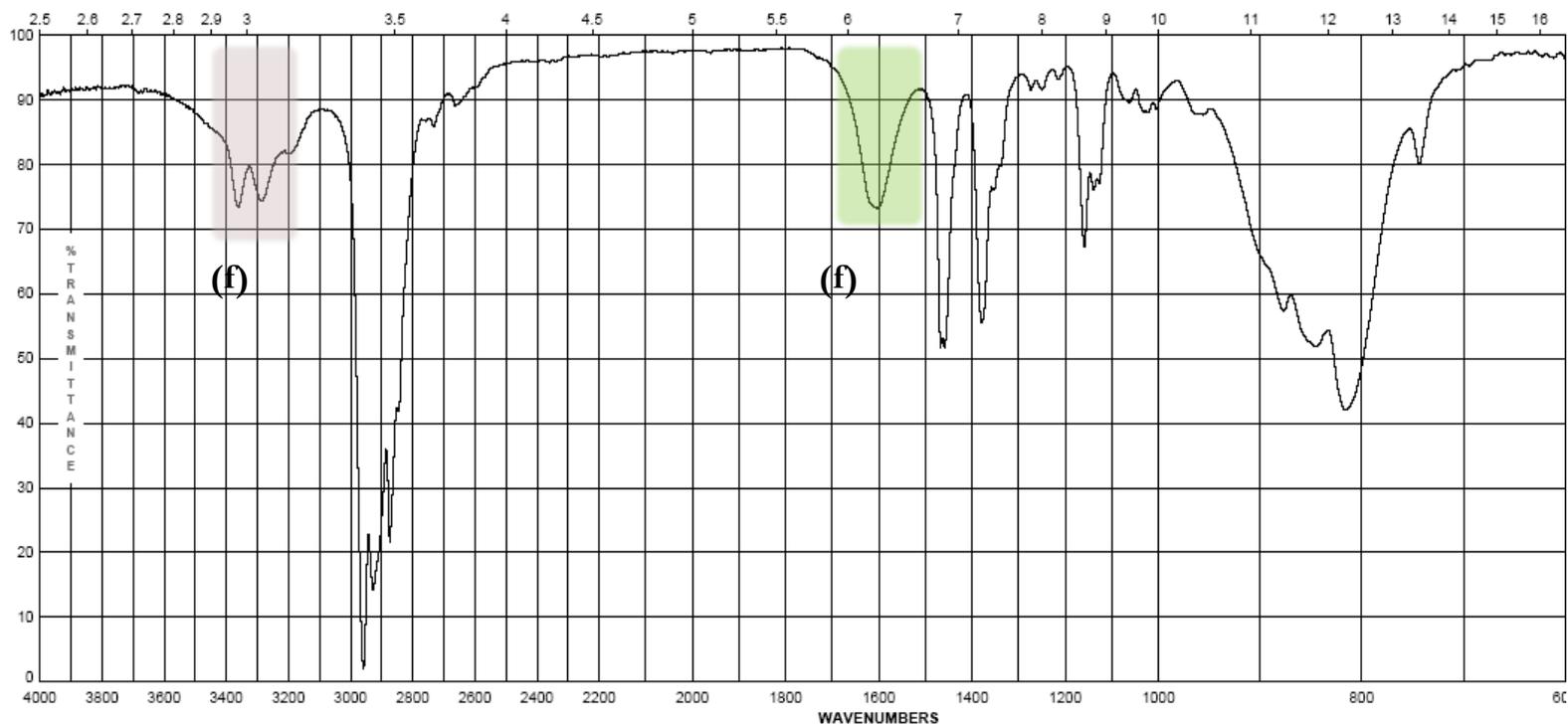
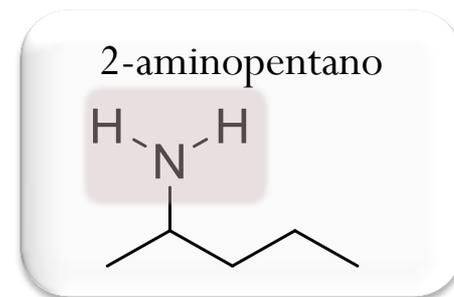
## 7. Álcool

- Estiramento forte e largo O-H de 3200-3400  $\text{cm}^{-1}$
- Estiramento C-O : 1050-1260  $\text{cm}^{-1}$
- Posição da banda depende da substituição alcoólica:
  - 1° 1075-1000;
  - 2° 1075-1150;
  - 3° 1100-1200;
  - fenol 1180-1260



## 8. Aminas - Primárias

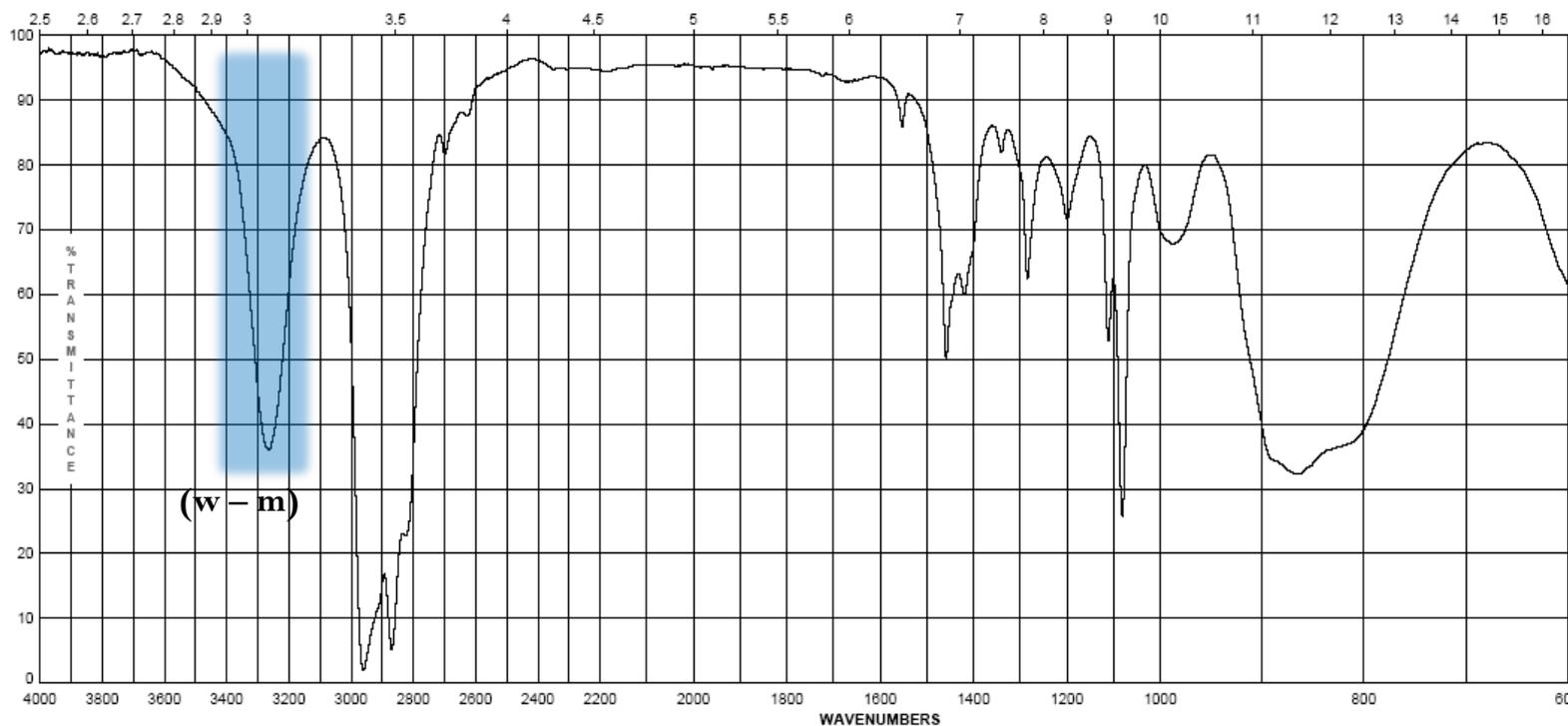
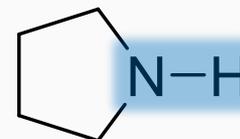
- Estiramento  $\text{-N-H}$  para  $\text{NH}_2$  : pico duplo:  $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  (modos simétricos e anti-simétricos)
- $\text{-NH}_2$  : banda de deformação:  $1590\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$
- Banda :  $780\text{-}820\text{ cm}^{-1}$  (sem diagnóstico)



## 9. Aminas – Secundárias

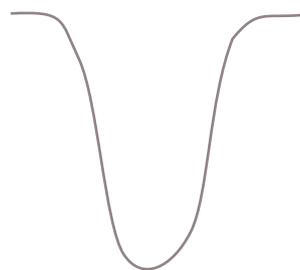
- Banda N-H para  $R_2N-H$  :  $3200-3500\text{ cm}^{-1}$  (mais fraco do que banda  $-O-H$ )
- Aminas terciárias ( $R_3N$ ) não tem ligação N-H e não tem banda nessa região

pirrolidina



# Interpretação: Espectro IV

- Verificar ligações de H nessa região ( $2700 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ )
- Picos de  $2850-3000$  são  $\text{sp}^3 \text{ C-H}$  na maioria das moléculas orgânicas
- Acima de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  : verificar forma da banda, e não comprimento de onda!:



Pico largo em formato de U  
Ligação **-O—H**



Pico estreito  
Ligação **-C≡C—H**

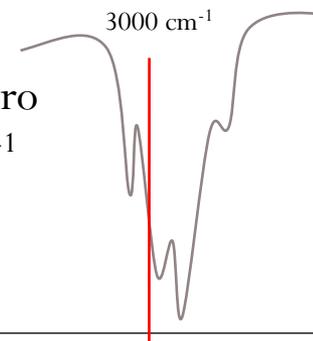


Pico em formato V  
Ligação **-N—H** para  
amina 2° (**R<sub>2</sub>N—H**)



Pico em formato W  
Ligação **-N—H** para  
amina 1° (**RNH<sub>2</sub>**)

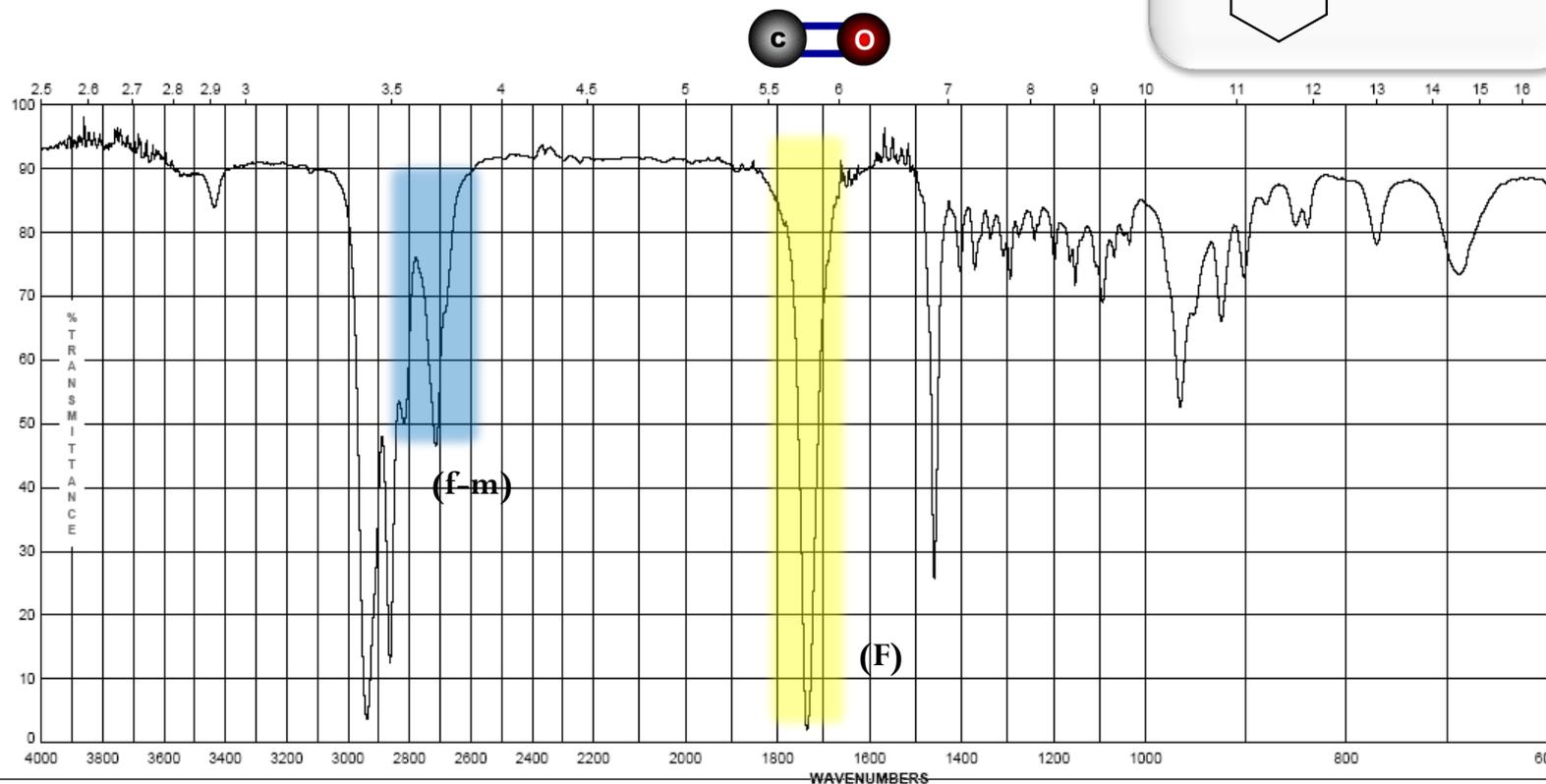
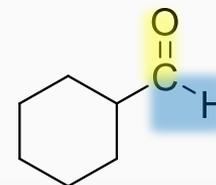
Pico pequeno com ombro  
logo acima de  $3000 \text{ cm}^{-1}$   
**C=C—H** ou **Ph—H**



## 10. Aldeído

- Estiramento C=O : 1720-1740  $\text{cm}^{-1}$
- Estiramento  $\text{sp}^2$  C-H aparece como duplete : 2720 - 2820  $\text{cm}^{-1}$  (chamado de “*Fermi doublet*”)

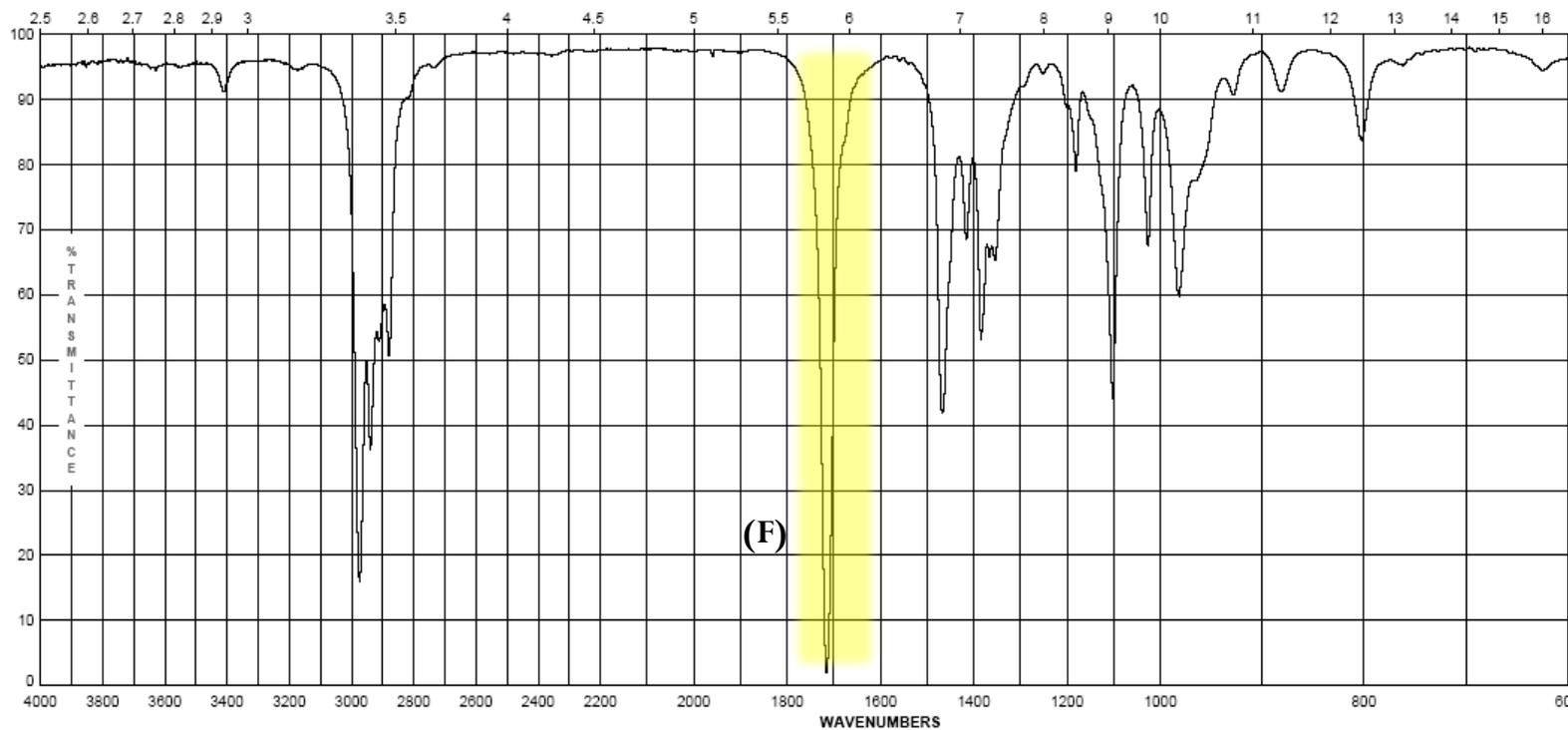
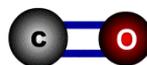
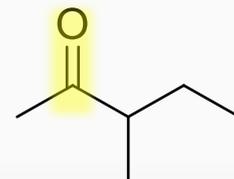
Ciclohexil carboxaldeído



## 11. Cetonas

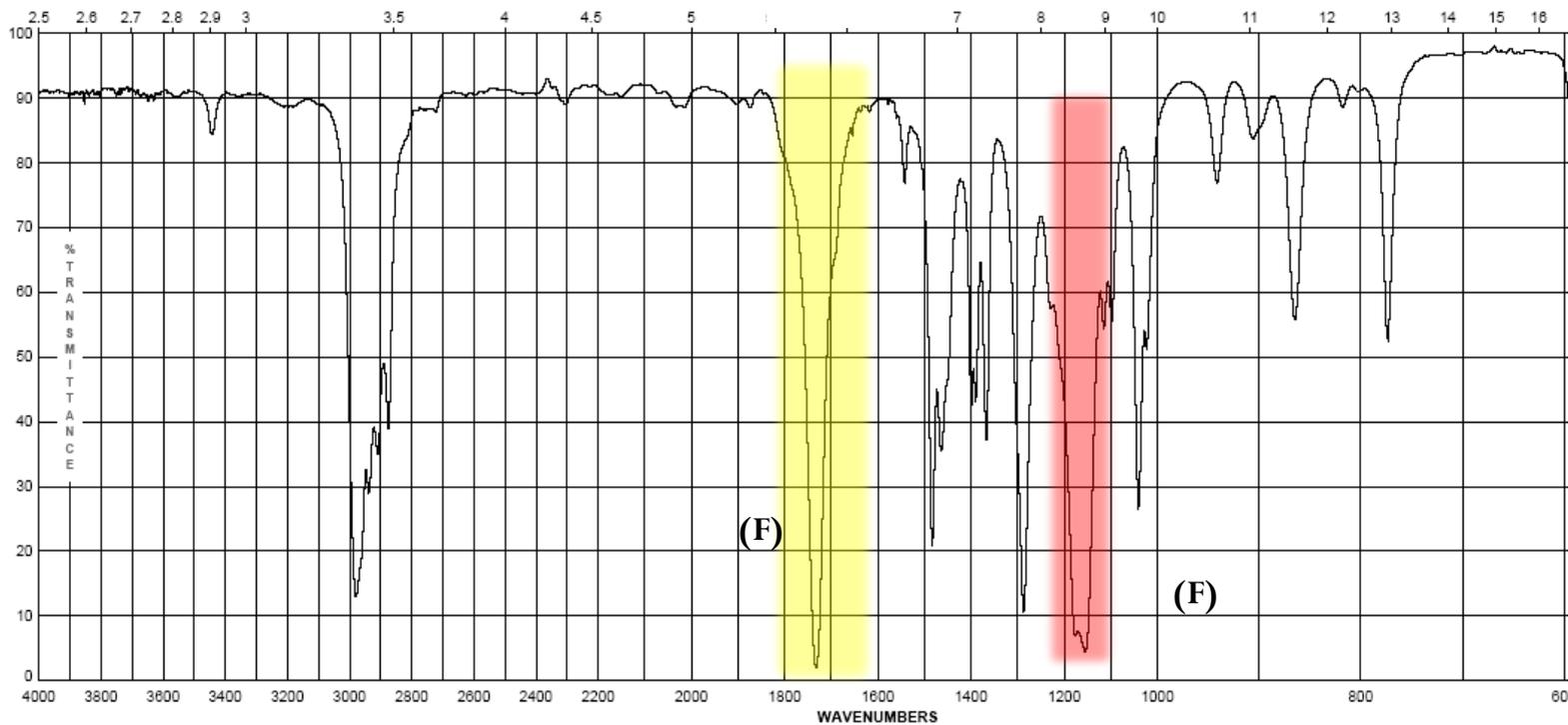
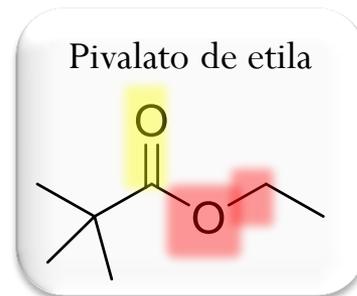
- Espectro mais simples
- Estiramento C=O : 1705-1725  $\text{cm}^{-1}$

3-metil-2-pentanona



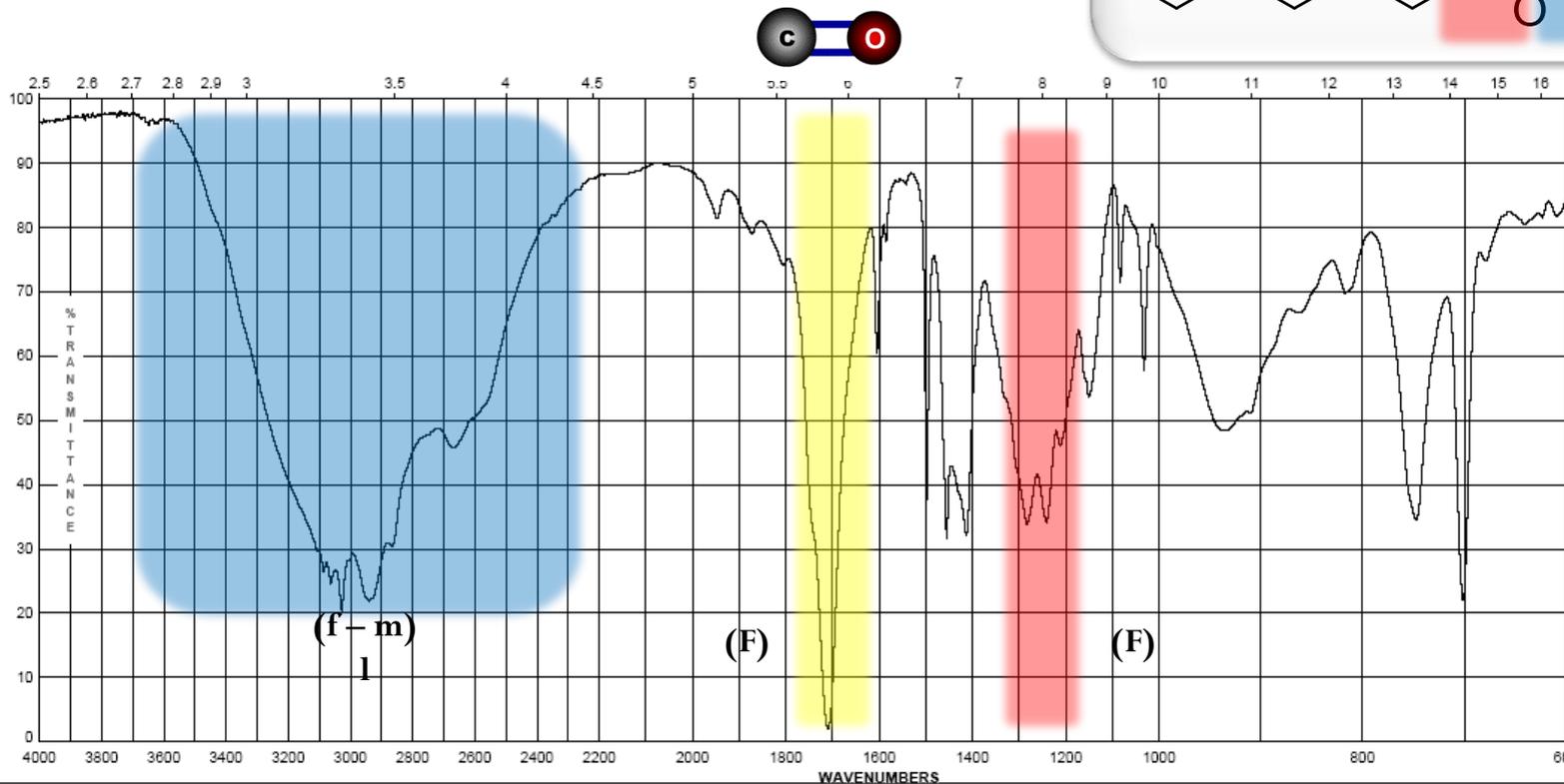
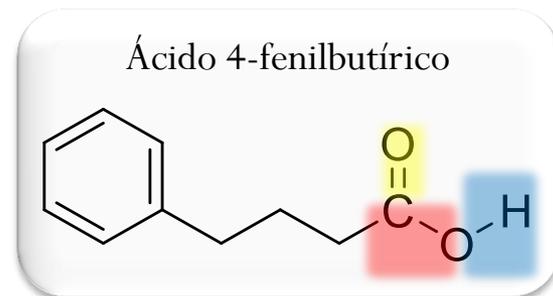
## 12. Ésteres

- Estiramento C=O : 1735-1750  $\text{cm}^{-1}$
- Banda forte C-O : 1150-1250  $\text{cm}^{-1}$



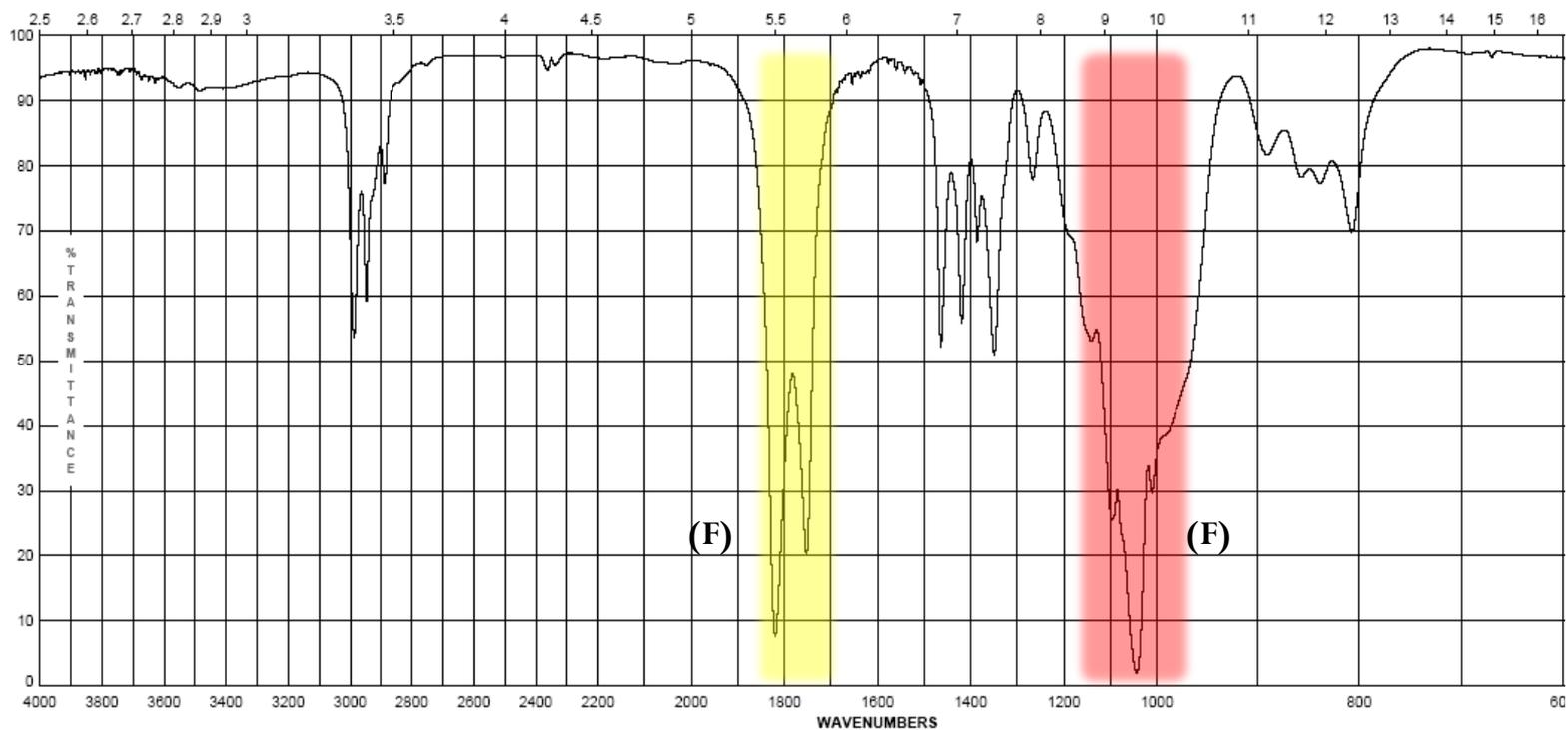
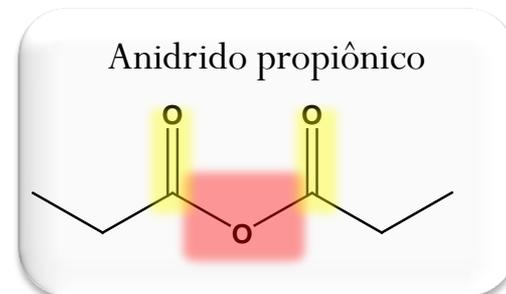
### 13. Ácidos carboxílicos

- Banda C = O : 1700-1725  $\text{cm}^{-1}$
- A ligação O-H (altamente dissociada) tem banda larga de 2400-3500  $\text{cm}^{-1}$  (cobrindo até metade do espectro de IV em alguns casos)



## 14. Anidridos acéticos

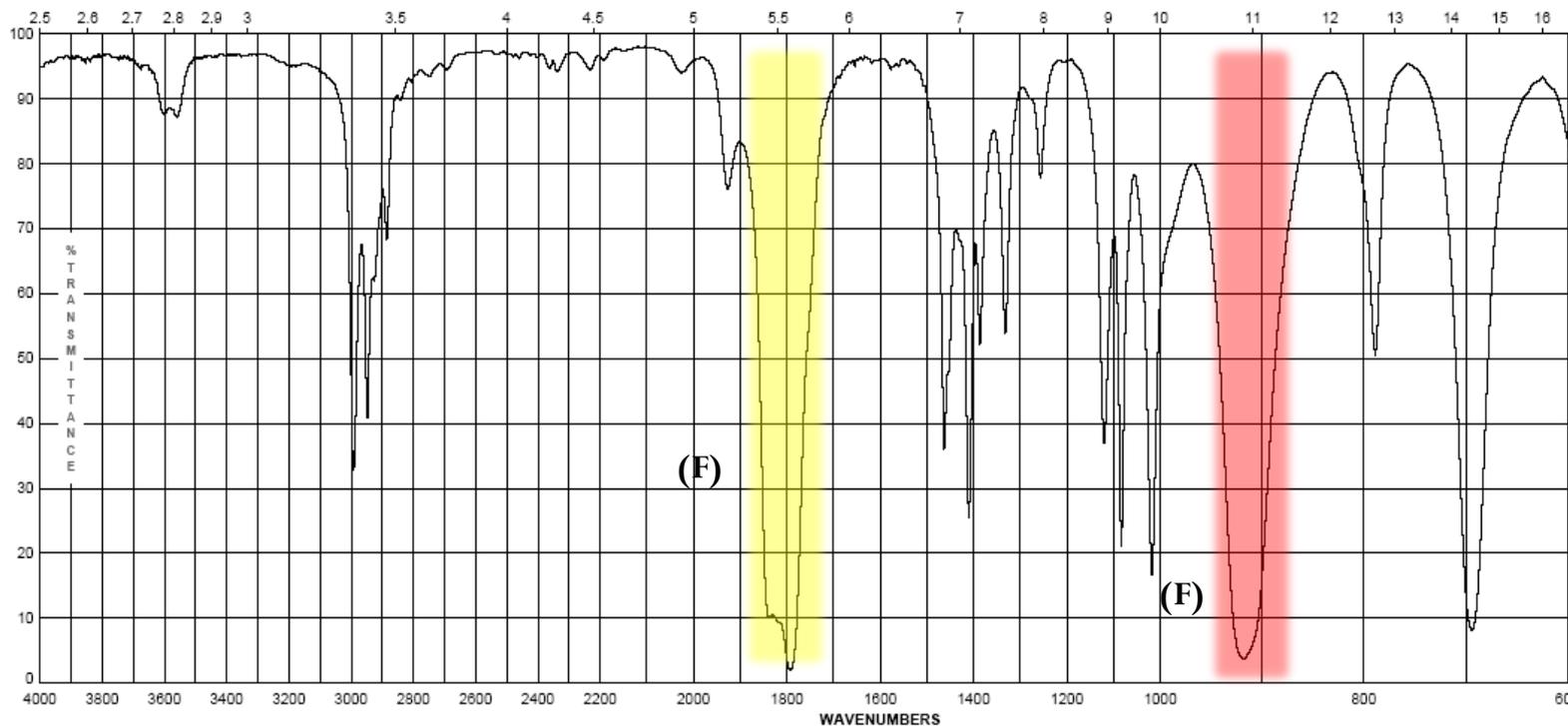
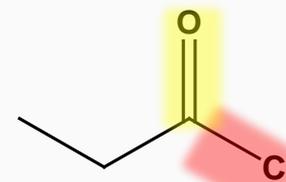
- Acoplamento do anidrido por meio do oxigênio do éter divide a banda C=O em duas com uma separação de  $70\text{ cm}^{-1}$
- As bandas estão em  $1740\text{-}1770\text{ cm}^{-1}$  e  $1810\text{-}1840\text{ cm}^{-1}$
- C-O :  $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$



## 15. Halogenetos ácidos

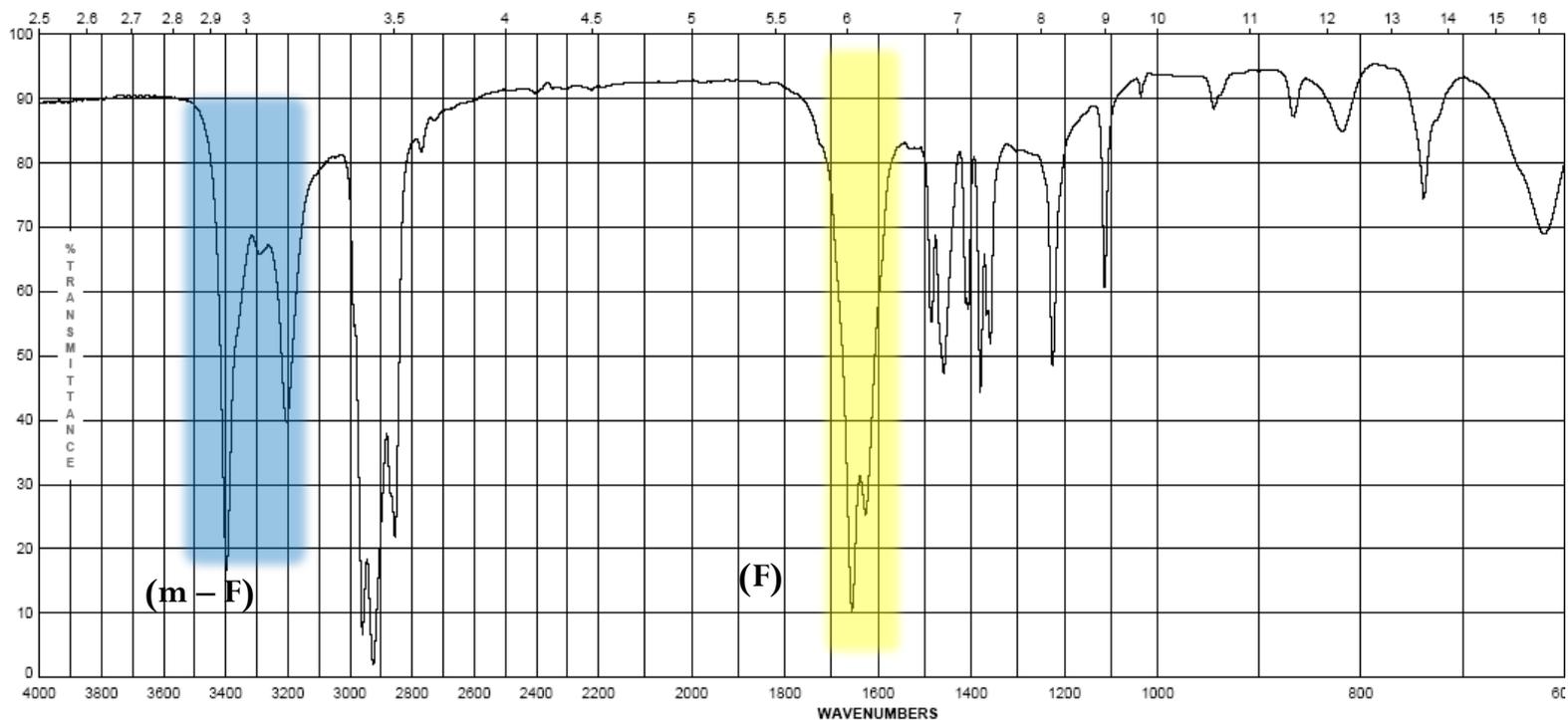
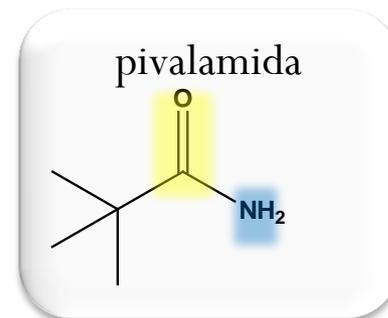
- Banda em 1770-1820  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{C} = \text{O}$
- Ligações a halogênios, devido ao seu tamanho (Lei de Hooke), ocorrem em baixas frequências, apenas Cl é leve o suficiente para banda em IR,  $\text{C}-\text{Cl}$  : 600-800  $\text{cm}^{-1}$

Cloreto de propionil



## 16. Amidas

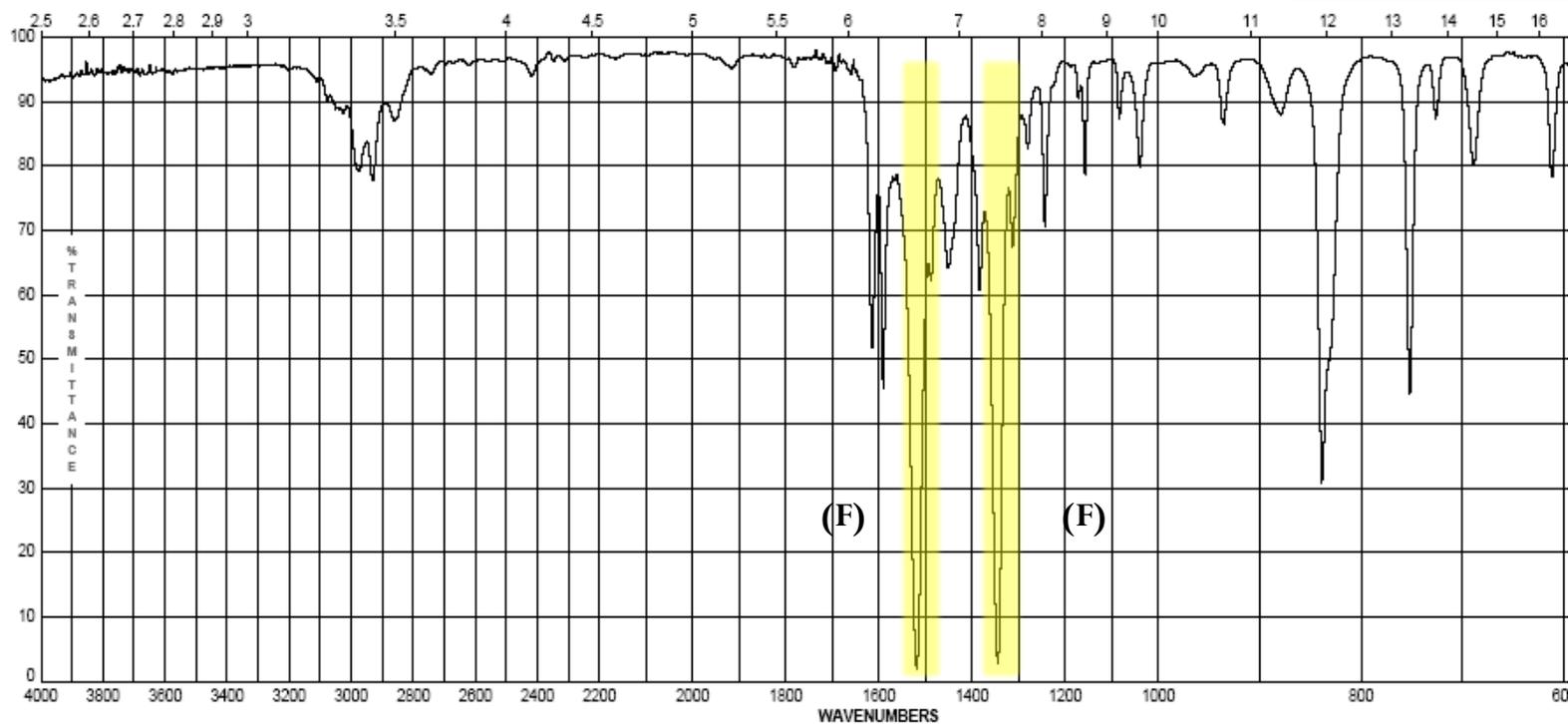
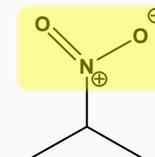
- Estiramento C=O em 1640-1680  $\text{cm}^{-1}$
- Se amida é primária (-NH<sub>2</sub>), estiramento N-H ocorre como duplete em 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$
- Se amida é secundária (-NHR), estiramento N-H ocorre como singlete estreito em 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$



## 17. Grupo Nitro (-NO<sub>2</sub>)

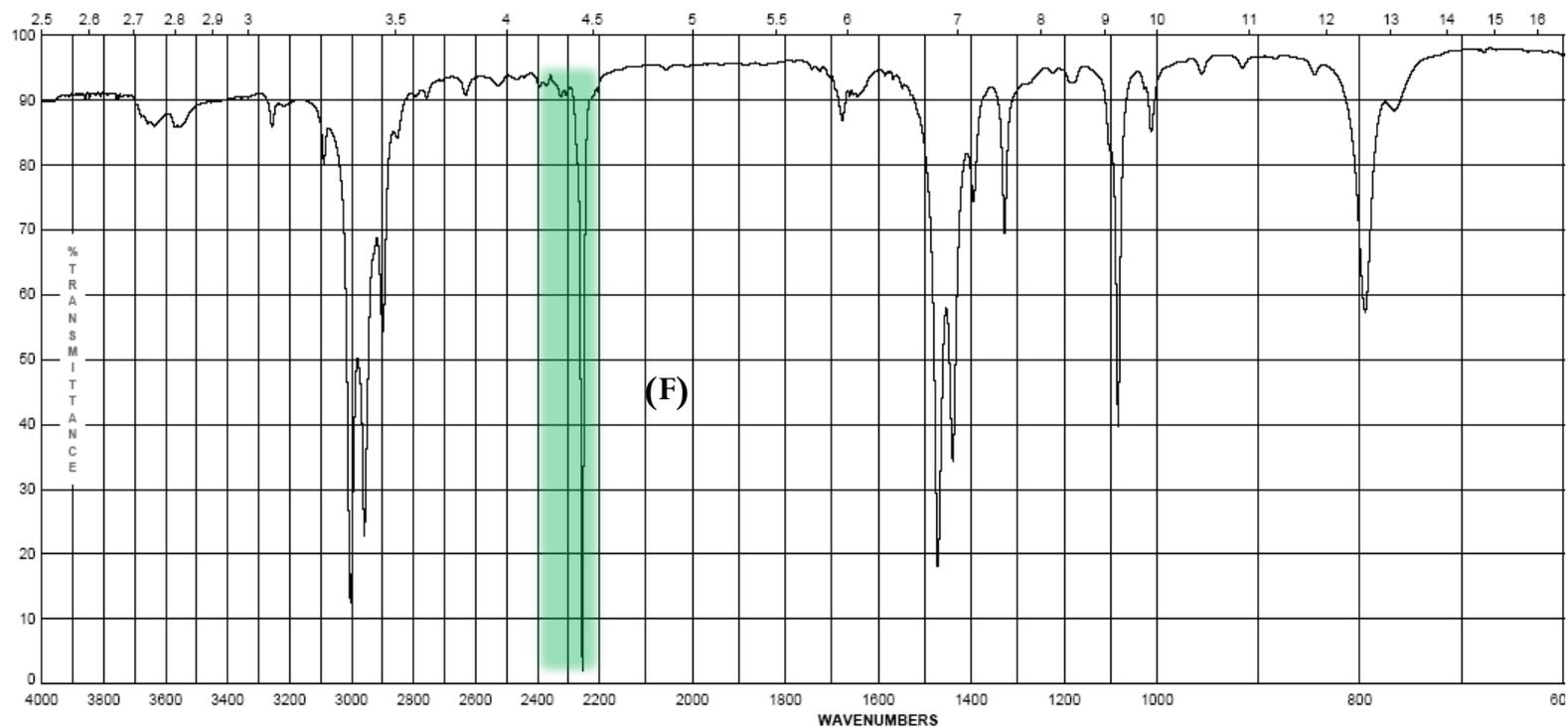
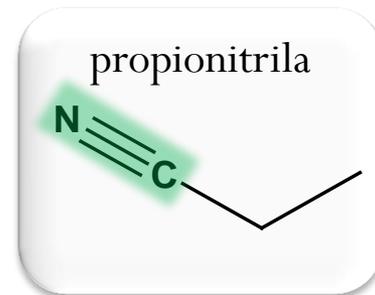
- Duas bandas são observadas (simétrica e assimétrica) em 1300-1380 cm<sup>-1</sup> e 1500-1570 cm<sup>-1</sup>

2-nitropropano



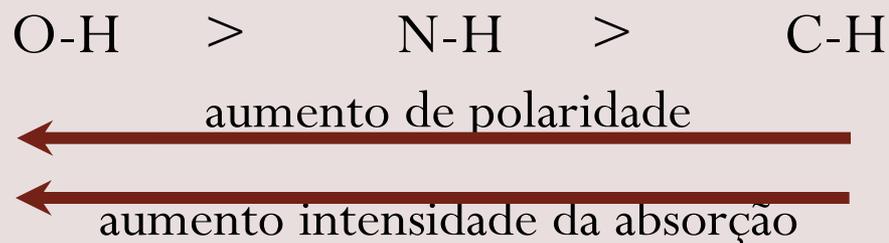
## 18. Nitrilas ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ )

- O grupo principal é a ligação tripla  $-\text{C}\equiv\text{N}$  em  $2100 - 2280 \text{ cm}^{-1}$
- Este pico é geralmente muito mais intenso com relação ao alcino devido à diferença de eletronegatividade entre o carbono e o nitrogênio

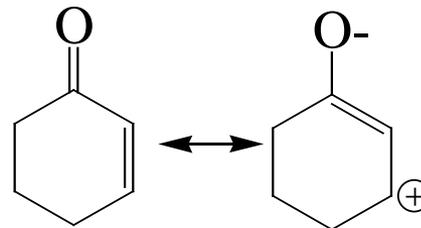


# Interpretação: Espectro IV

- Quanto maior o momento dipolar, mais intensa é a absorção

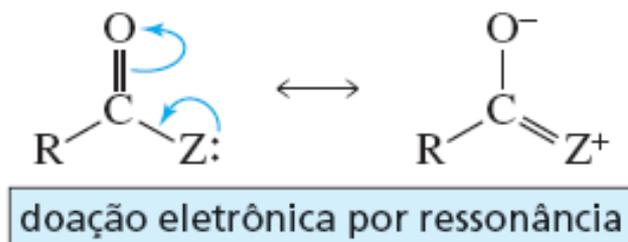


- A posição exata da banda de absorção depende da deslocalização eletrônica, do efeito indutivo dos substituintes vizinhos e da ligação hidrogênio

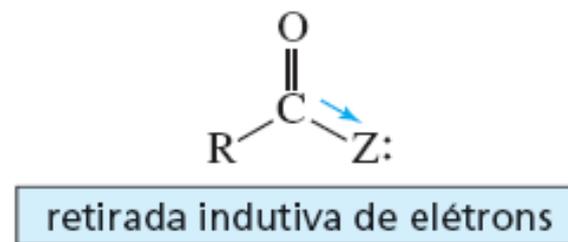


# Interpretação: Espectro IV

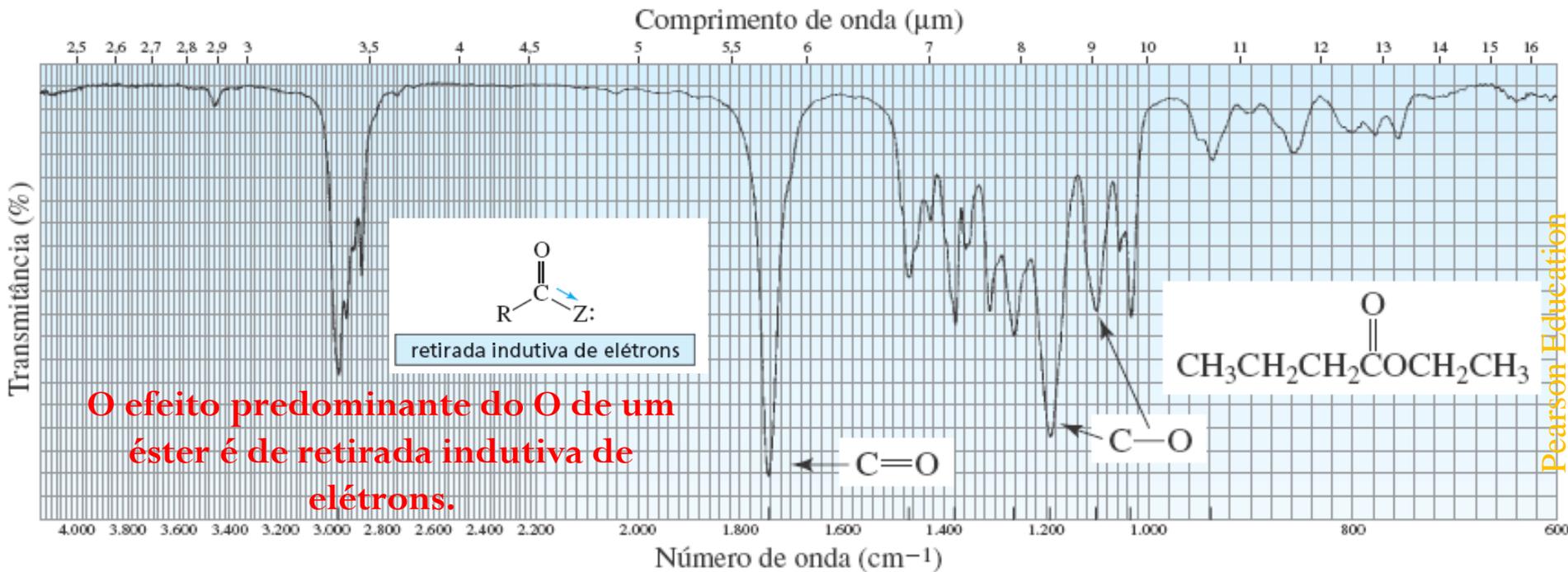
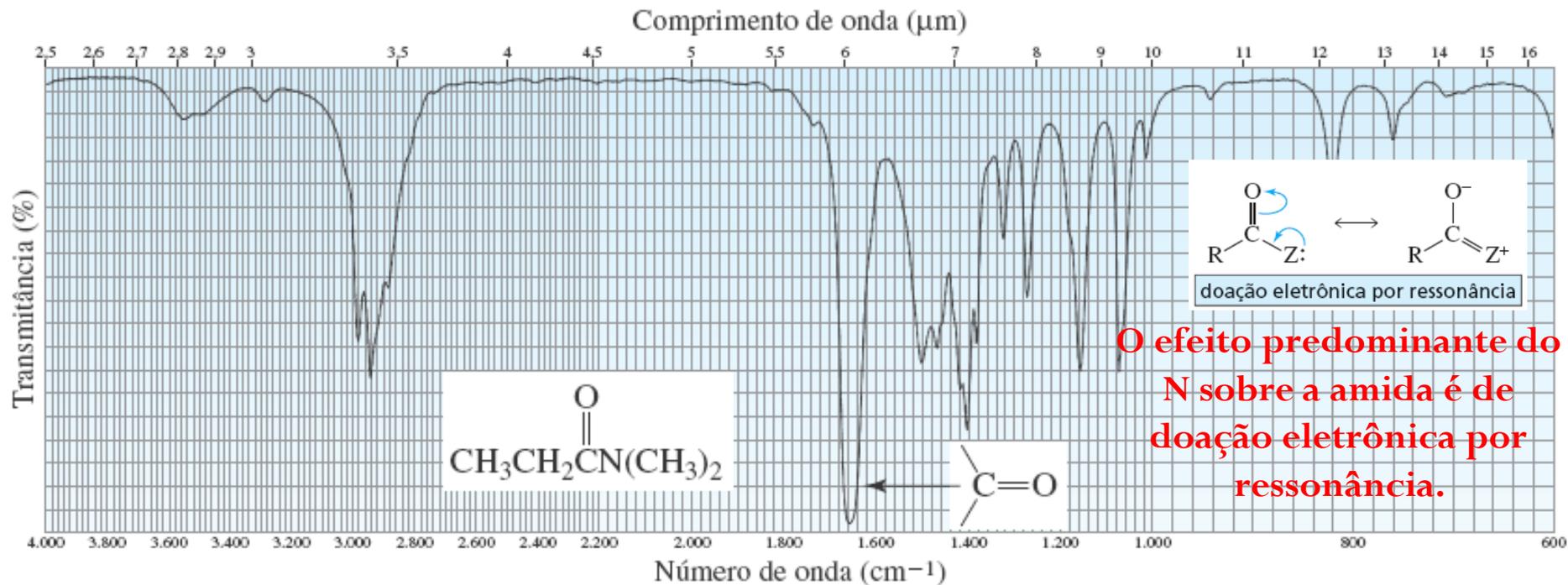
- Outro átomo, que não um carbono, próximo a carbonila (C=O) faz com que a posição da banda de absorção se desloque



número onda menor



número onda maior

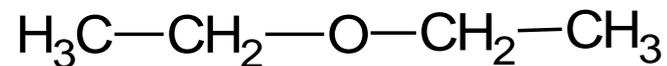


# Interpretação: Espectro IV

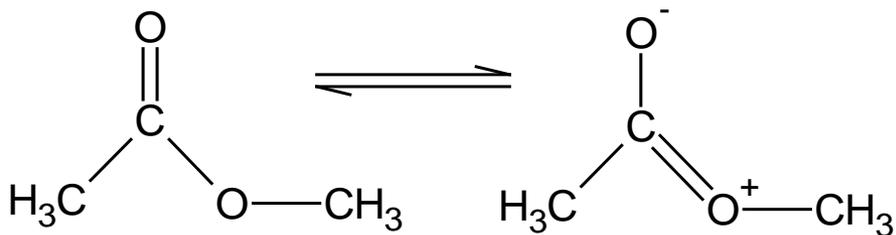
- A posição de uma absorção C-O pode variar:



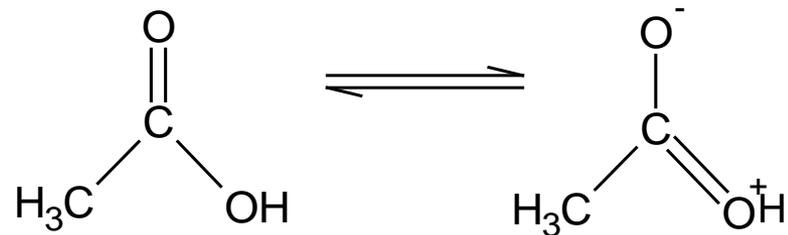
$\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$



$\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$



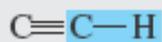
$\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$



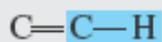
$\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$

### Vibrações de deformação axial carbono-hidrogênio

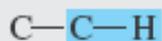
Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )



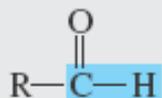
~3.300



3.100—3.020



2.960—2.850



~2.820 e ~2.720

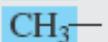
A força da ligação C—H depende da hibridização do carbono

### Vibrações de deformação angular carbono-hidrogênio

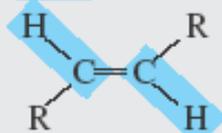
Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )



1.450—1.420

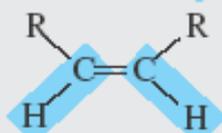


1.385—1.365



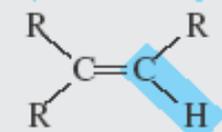
trans

980—960



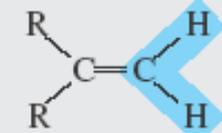
cis

730—675



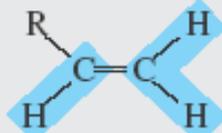
trissubstituído

840—800



alceno terminal

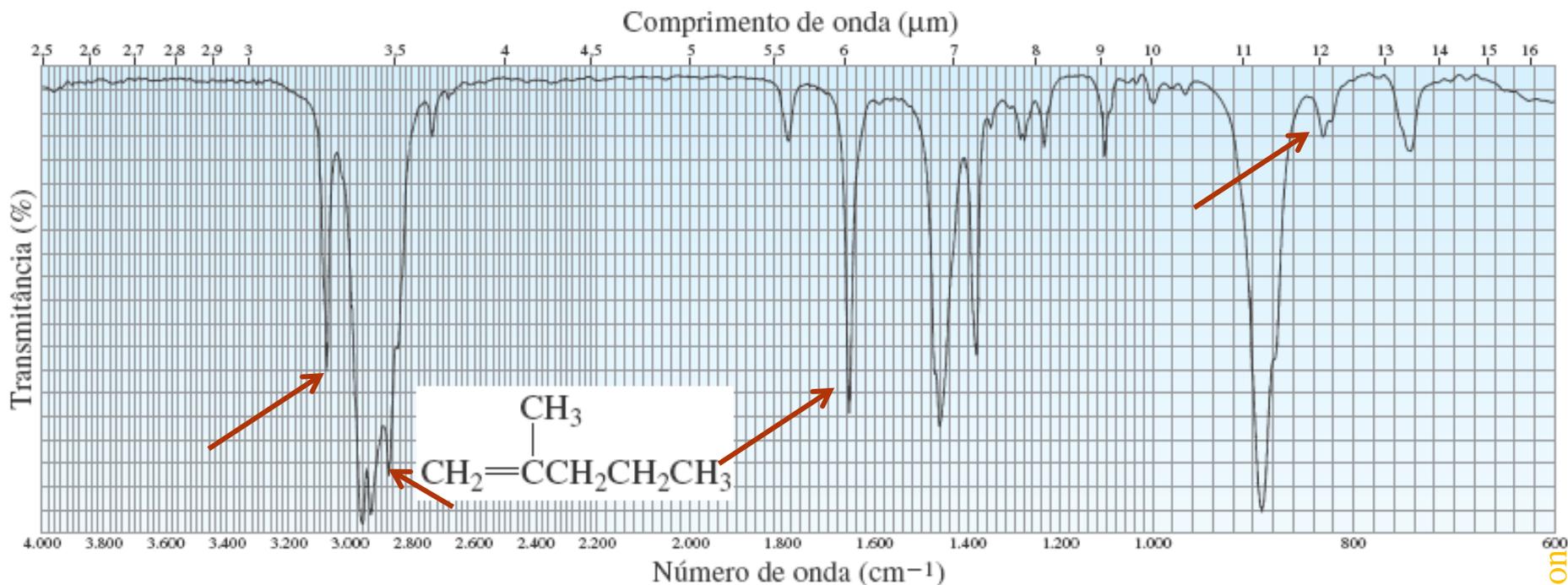
890



alceno terminal

990 e 910

# Analizando um Espectro IV



número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

3075

2950

1650 e 890

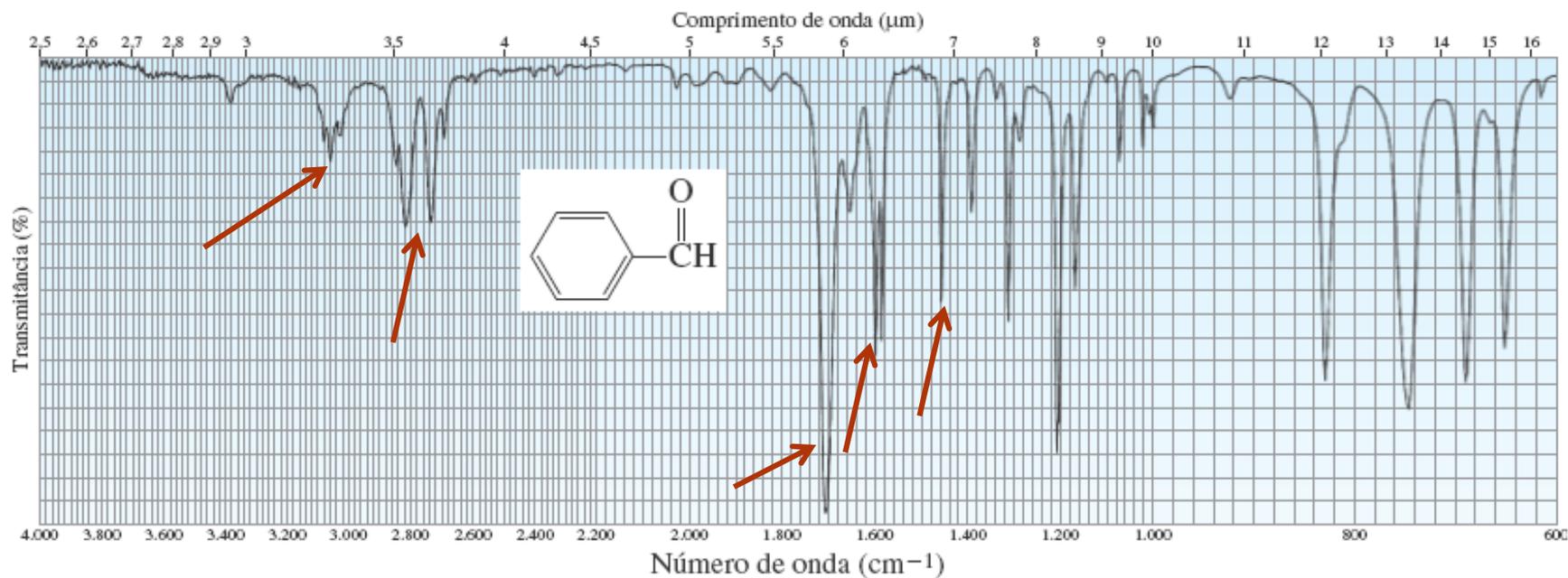
grupo funcional

$\text{CH sp}^2$

$\text{CH sp}^3$

um alceno terminal com dois  
substituintes

# Analizando um Espectro IV



número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

3050

2810 e 2730

1600 e 1460

1700

grupo funcional

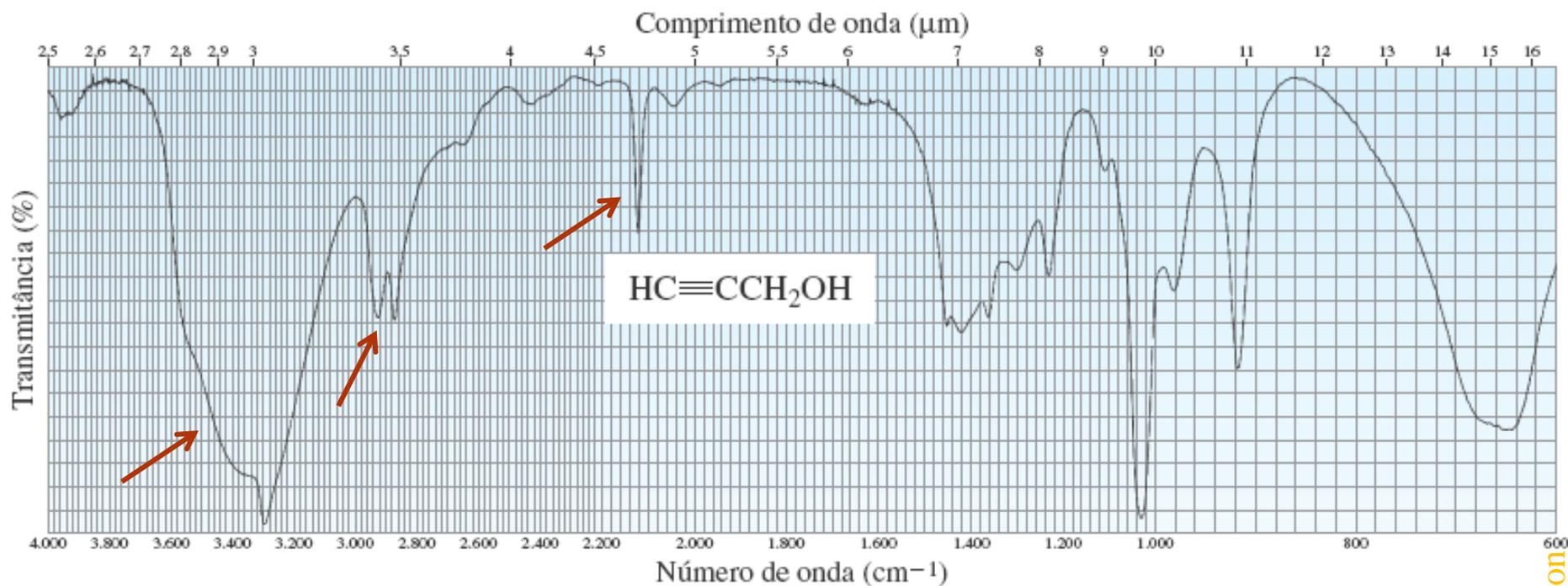
$\text{CH } sp^2$

um aldeído

anel benzeno

carbonila com um caráter  
parcial de ligação simples

# Analizando um Espectro IV



número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

3300

2950

2100

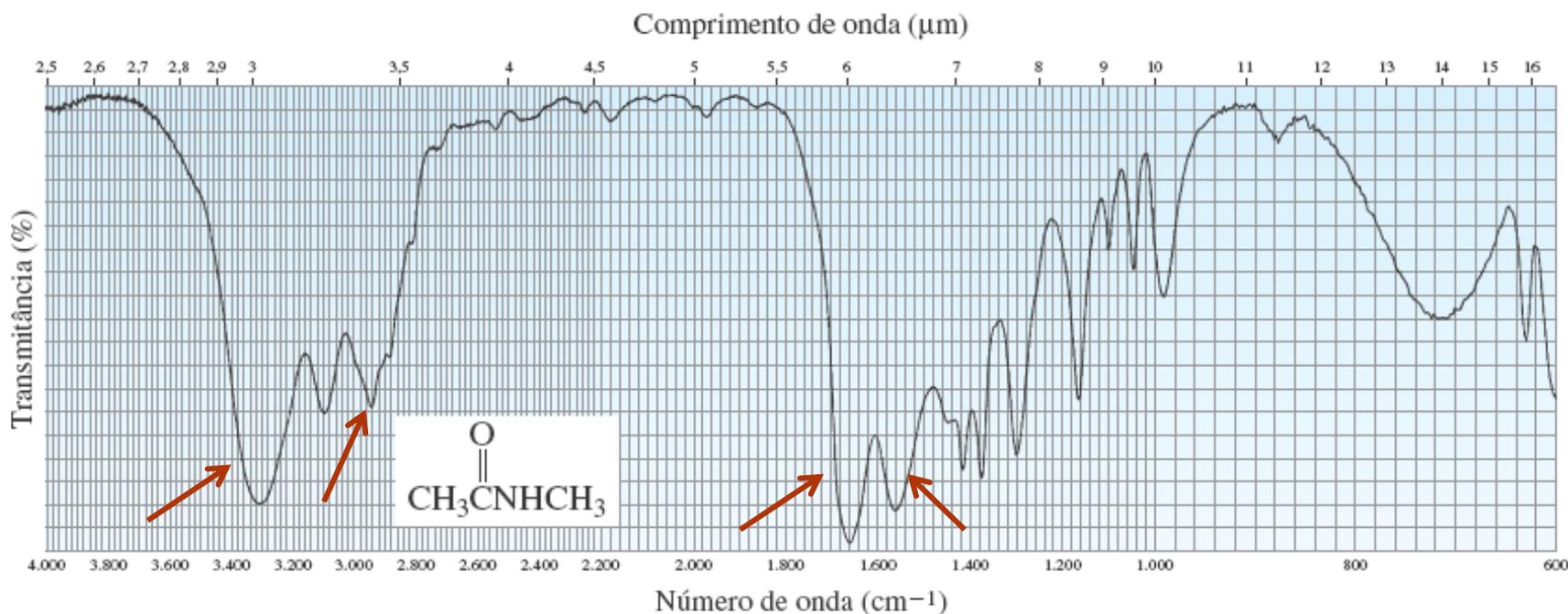
grupo funcional

Grupo OH

CH  $sp^3$

alcino

# Analizando um Espectro IV



número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

3300

2950

1660

1560

grupo funcional

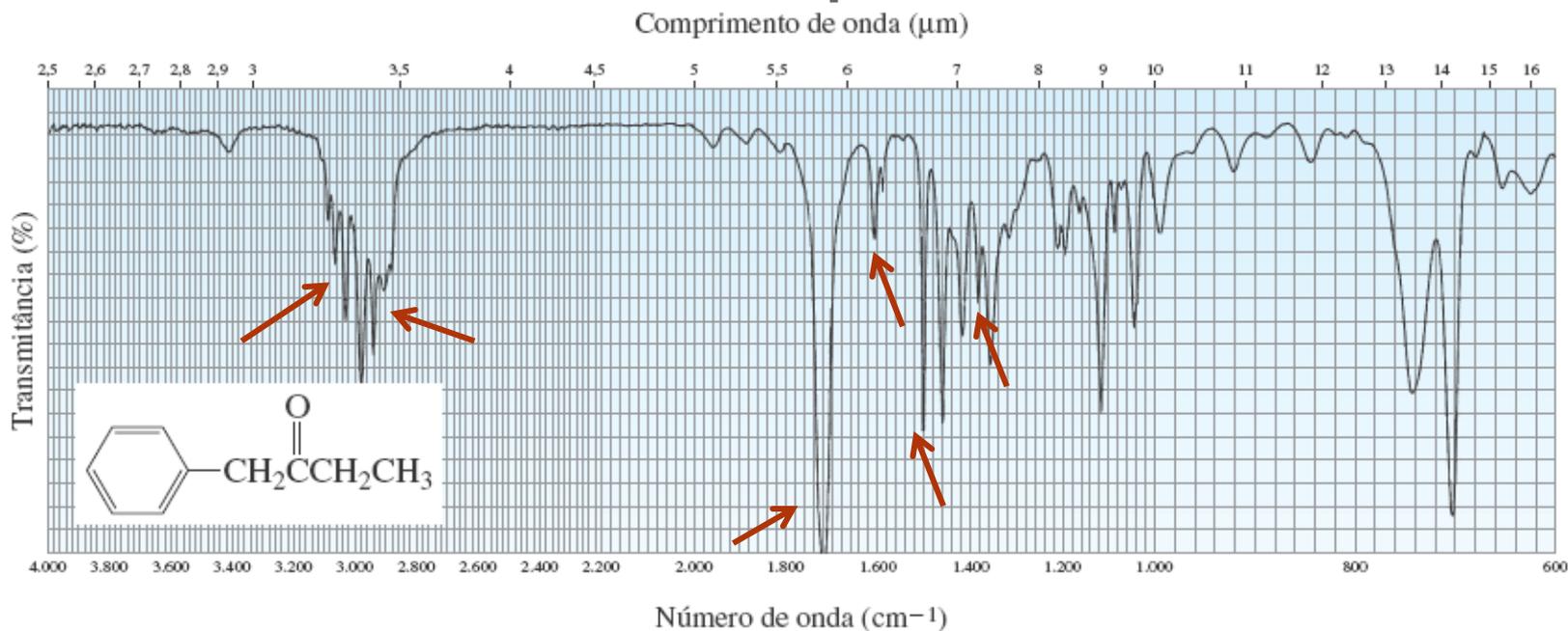
N-H

$\text{CH } sp^3$

carbonila de amida

N-H

# Analizando um Espectro IV



número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

$>3000$

$<3000$

1605 e 1500

1720

1380

grupo funcional

$\text{CH } sp^2$

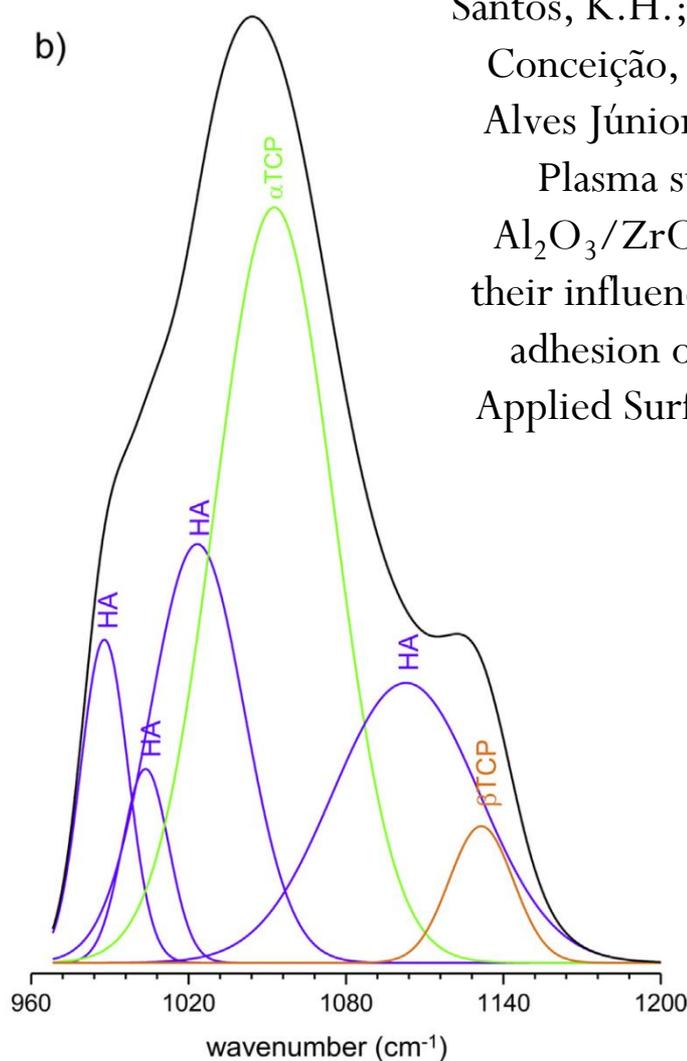
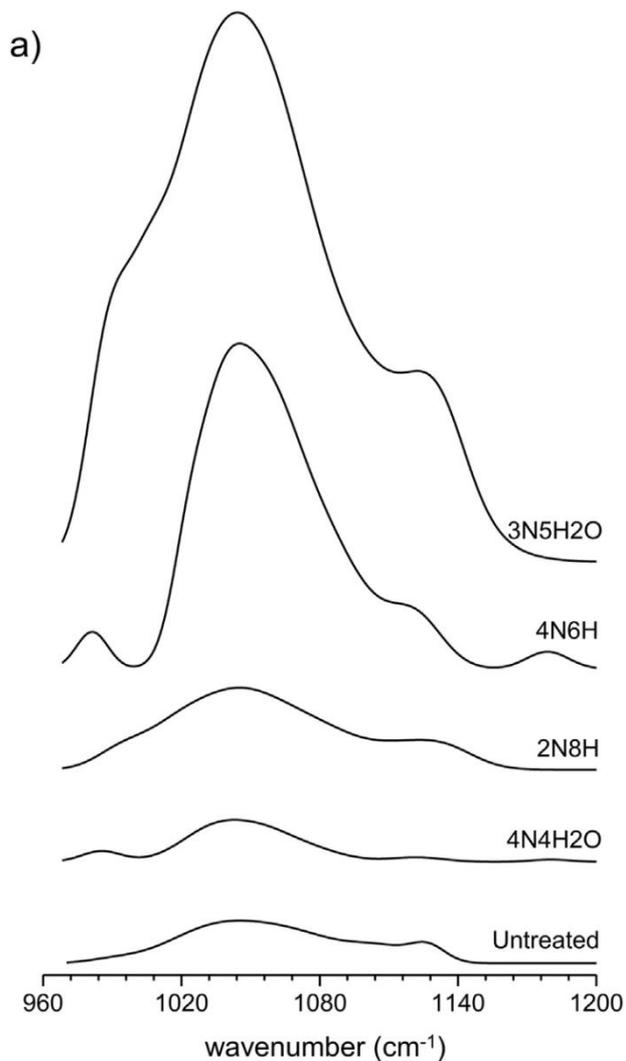
$\text{CH } sp^3$

um anel benzeno

uma carbonila de cetona

um grupo metila

# Aplicações



Santos, K.H.; Ferreira, J.A.; Osiro, D.;  
Conceição, G.J.A.; Colnago, L.A.;  
Alves Júnior, C.; Pallone, E.M.J.A.  
Plasma surface treatments of  
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  nanocomposites and  
their influence on the formation and  
adhesion of calcium phosphates.  
*Applied Surface Science* 456 (2018)  
552–560

Fig. 3. Curve fit of the FTIR spectra of the functional groups on the coated surfaces of the nanocomposites.

# Aplicações

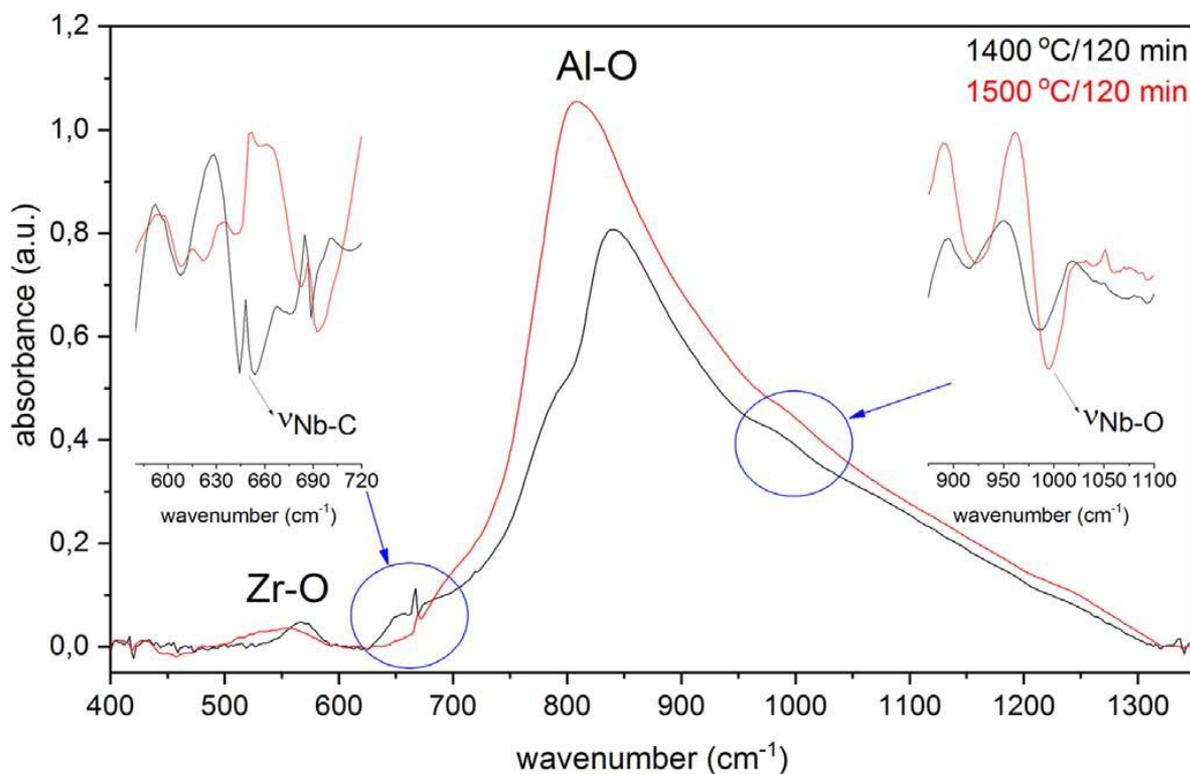


Fig. 3. FTIR absorption spectra of the 3Y-TZP/5 vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC nanocomposites, sintered conventionally at 1400 °C and 1500 °C. The insets present the second derivative of the FTIR spectra, of the Nb-C ( $\nu_{\text{Nb-C}}$ ) stretching vibrations within the 580–720 cm<sup>-1</sup> range, and of the Nb-O ( $\nu_{\text{Nb-O}}$ ) vibrations within the 870–1100 cm<sup>-1</sup> range, for both sintering temperatures.

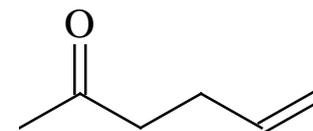
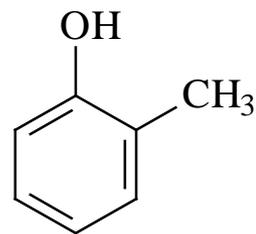
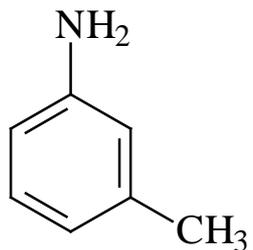
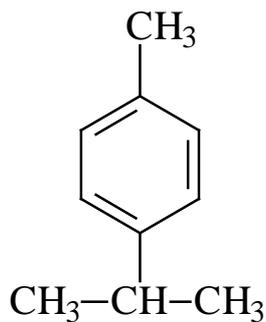
Salem, R.E.P. ; Monteiro, F.R. ;  
Gutiérrez-González, C.F. ; Borrell, A. ;  
Salvador, M.D. ; Chinelatto, A.S.A. ;  
Chinelatto, A.L. ; Ferreira, J.A. ;  
Pallone, E.M.J.A. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-  
NbC nanopowder incorporation on  
the mechanical properties of 3Y-  
TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC nanocomposites  
obtained by conventional and spark  
plasma sintering. *Ceramics  
International* 44 (2018) 2504–  
2509552–560

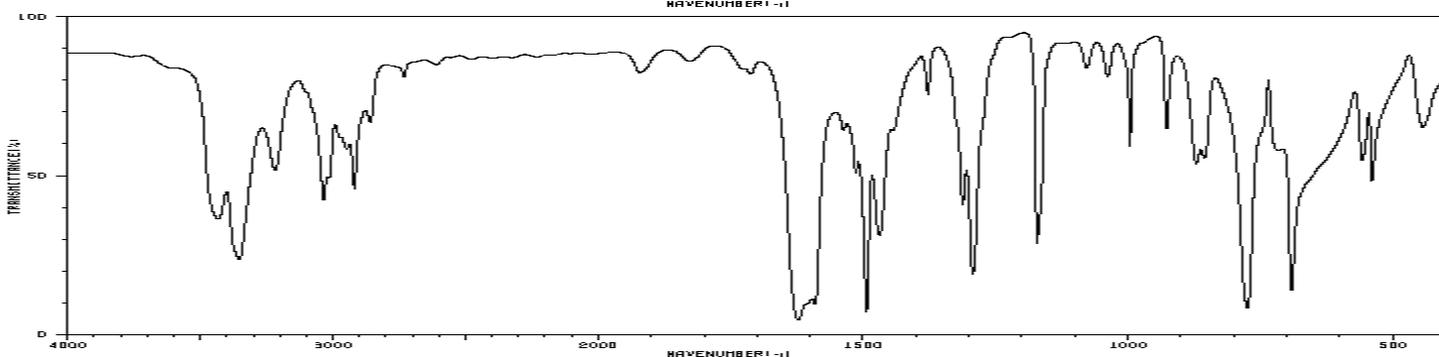
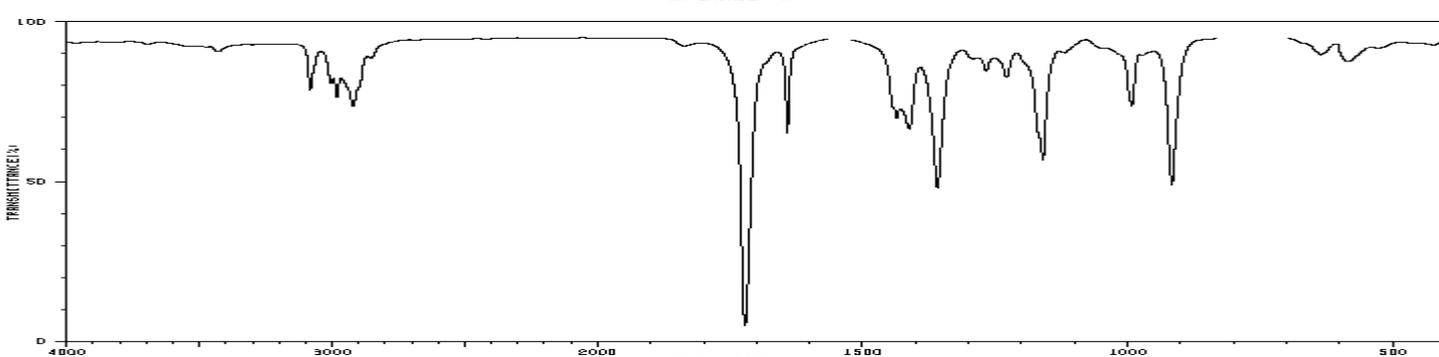
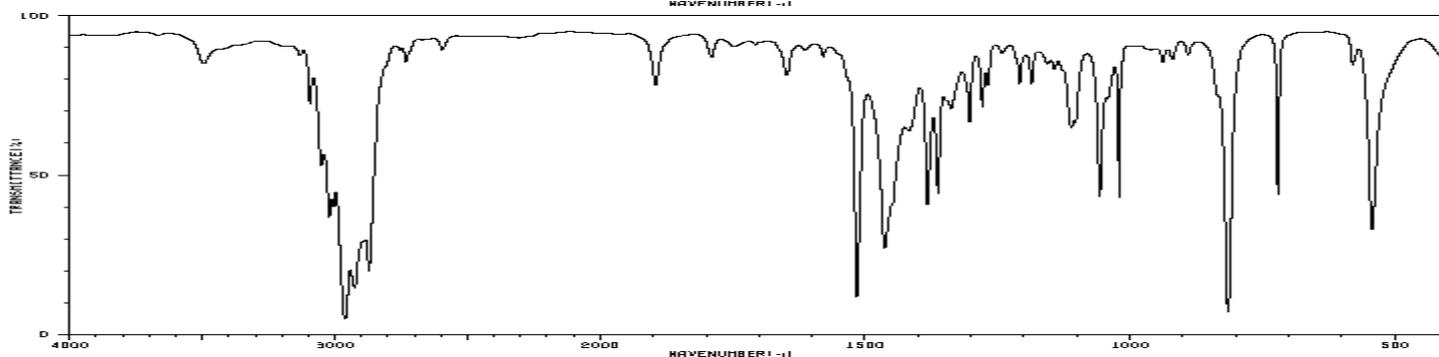
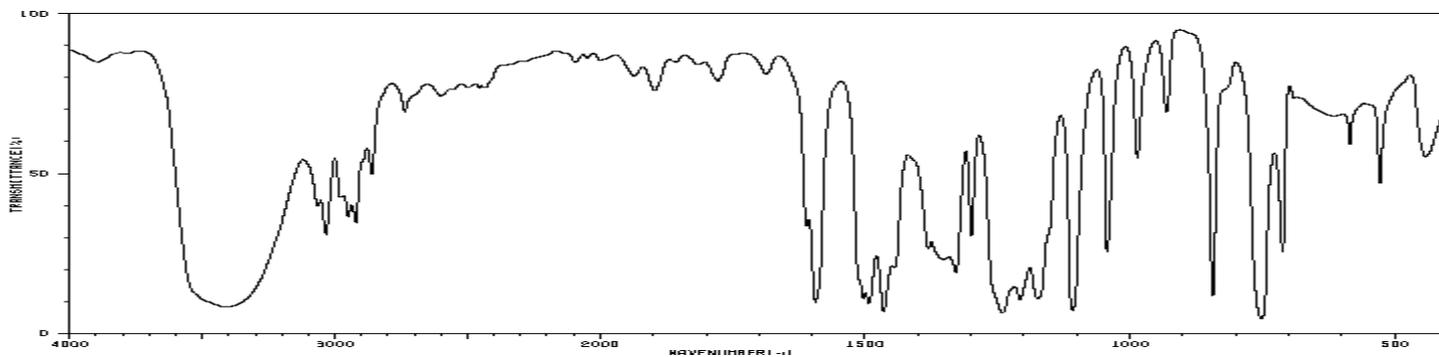
# Limitações e vantagens do IV

- IV não pode determinar a estrutura.
- Alguns sinais/bandas podem ser difíceis de interpretação.
- Indica normalmente o grupo funcional.
- A ausência de sinal é prova que grupo funcional não está presente.
- A igualdade/semelhança entre dois espectros de IV indica que os compostos são os mesmos.

# Exercício 1

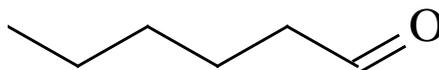
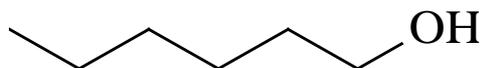
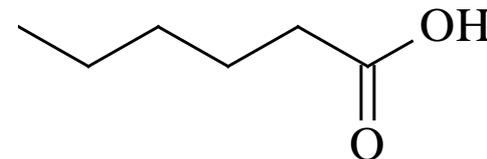
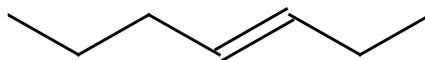
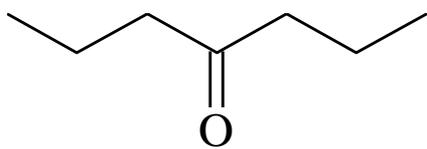
- Relacione cada uma estrutura química apresentada abaixo com um dos espectros de infra-vermelho a seguir





## Exercício 2

- Considere as estruturas a seguir:



- Indique para cada uma, que picos de absorção são esperados e quais não.