

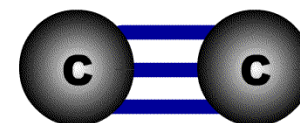
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

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 (ν):

$$E = h\nu$$

E = energia

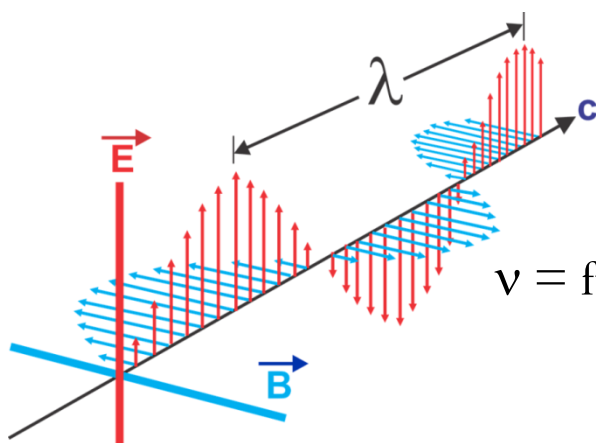
h = constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J s)

ν = 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, ν , que é 1 ciclo de onda por s, pode ser concluída ao mesmo tempo: inversamente proporcional ao tamanho da oscilação, ou comprimento de onda (λ):
 - 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)

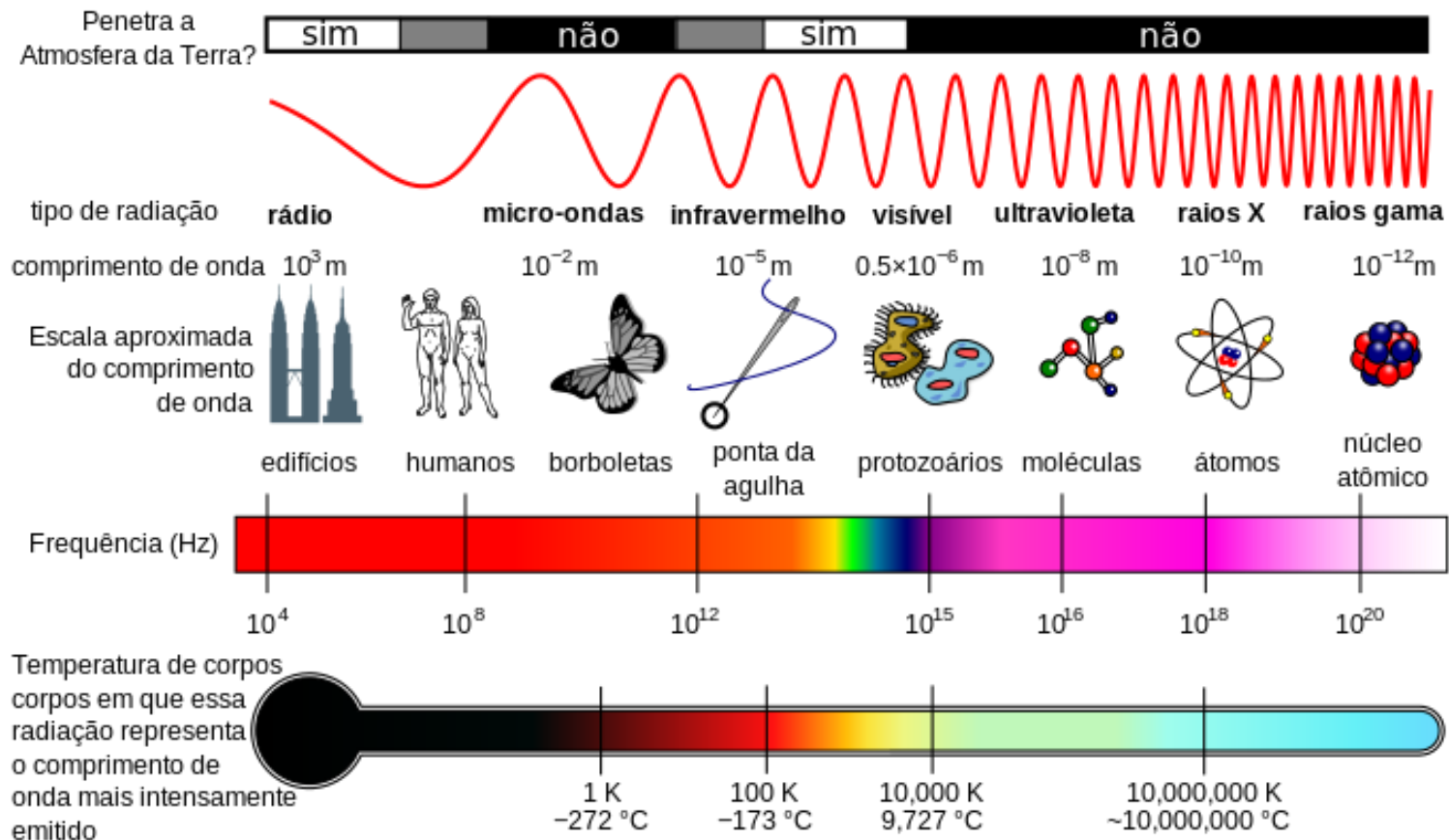
ν = frequência (Hertz – número de ciclos de onda/s)

c = velocidade da luz ($2,998 \cdot 10^8$ m s⁻¹)

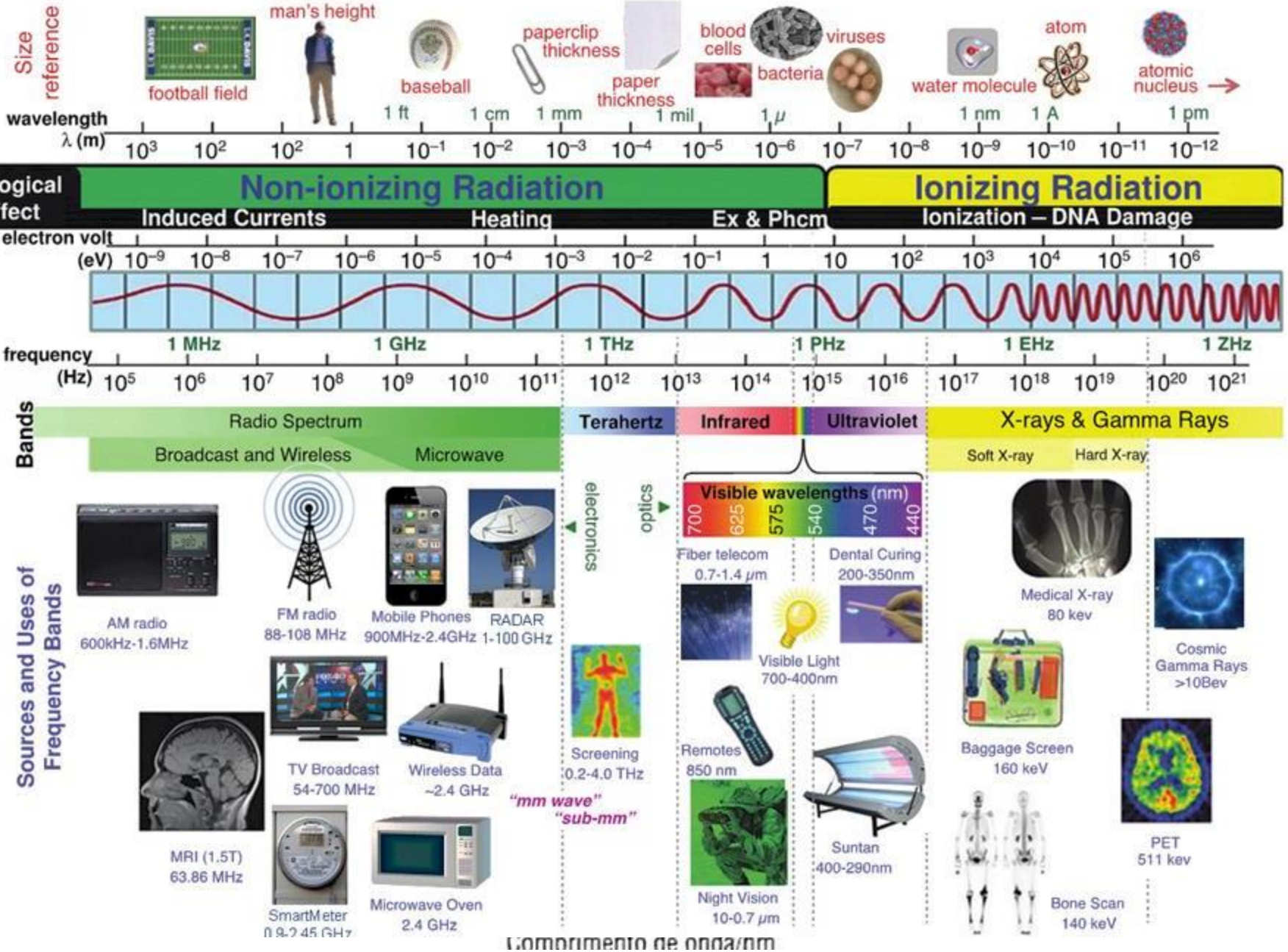
λ = comprimento de onda

Métodos Espectroscópicos

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



ELECTROMAGNETIC RADIATION SPECTRUM



Métodos Espectroscópicos

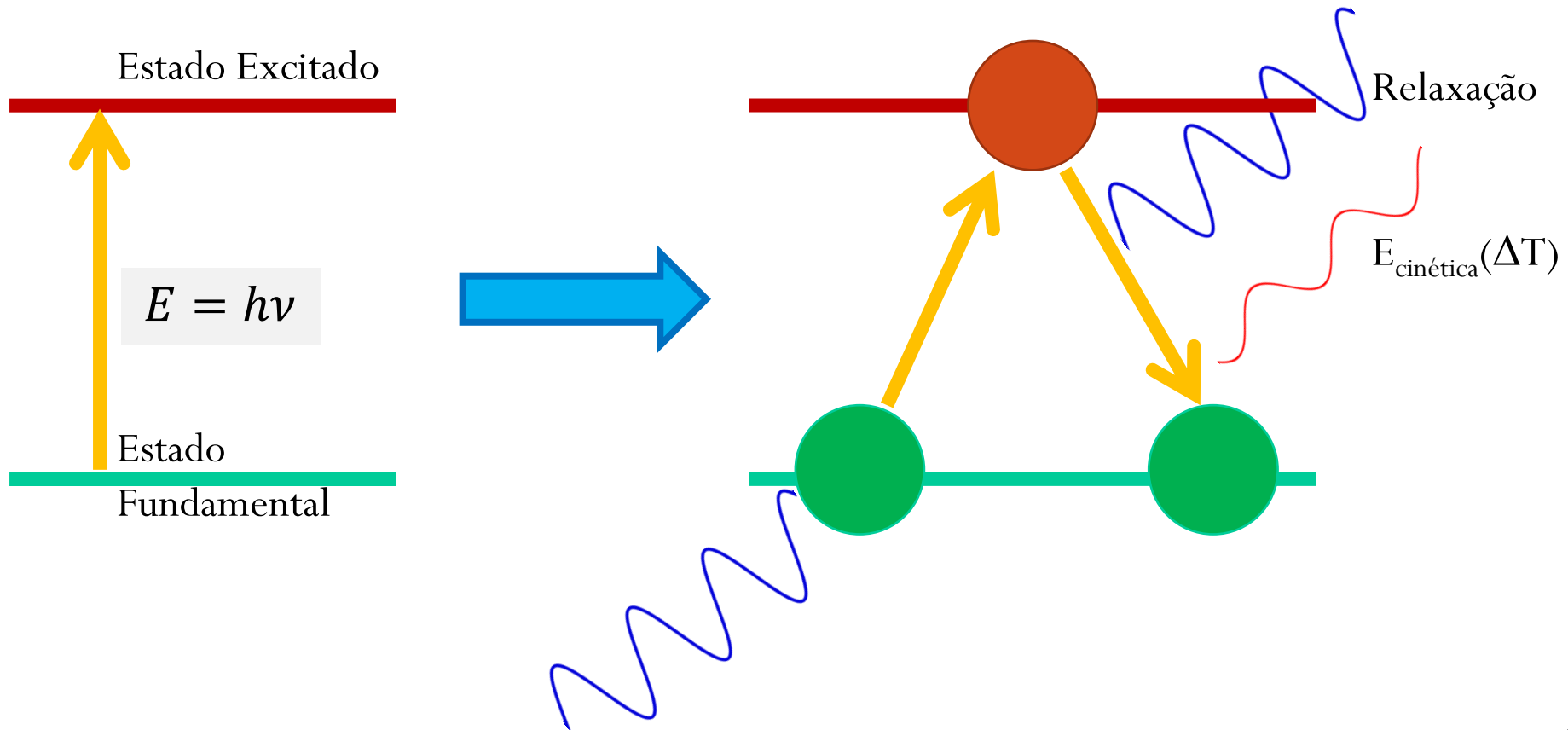
Espectroscopia	Comprimento de onda	Transição Quântica
Emissão de raios gama	0,005 – 1,4 Å	Nuclear
Absorção, emissão, fluorescência e difração de raios-X	0,1 – 100 Å	Elétrons internos
Absorção de UV de vácuo	10 – 180 nm	Elétrons ligados
Absorção, emissão e fluorescência no UV/Visível	180 – 780 nm	
Absorção 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

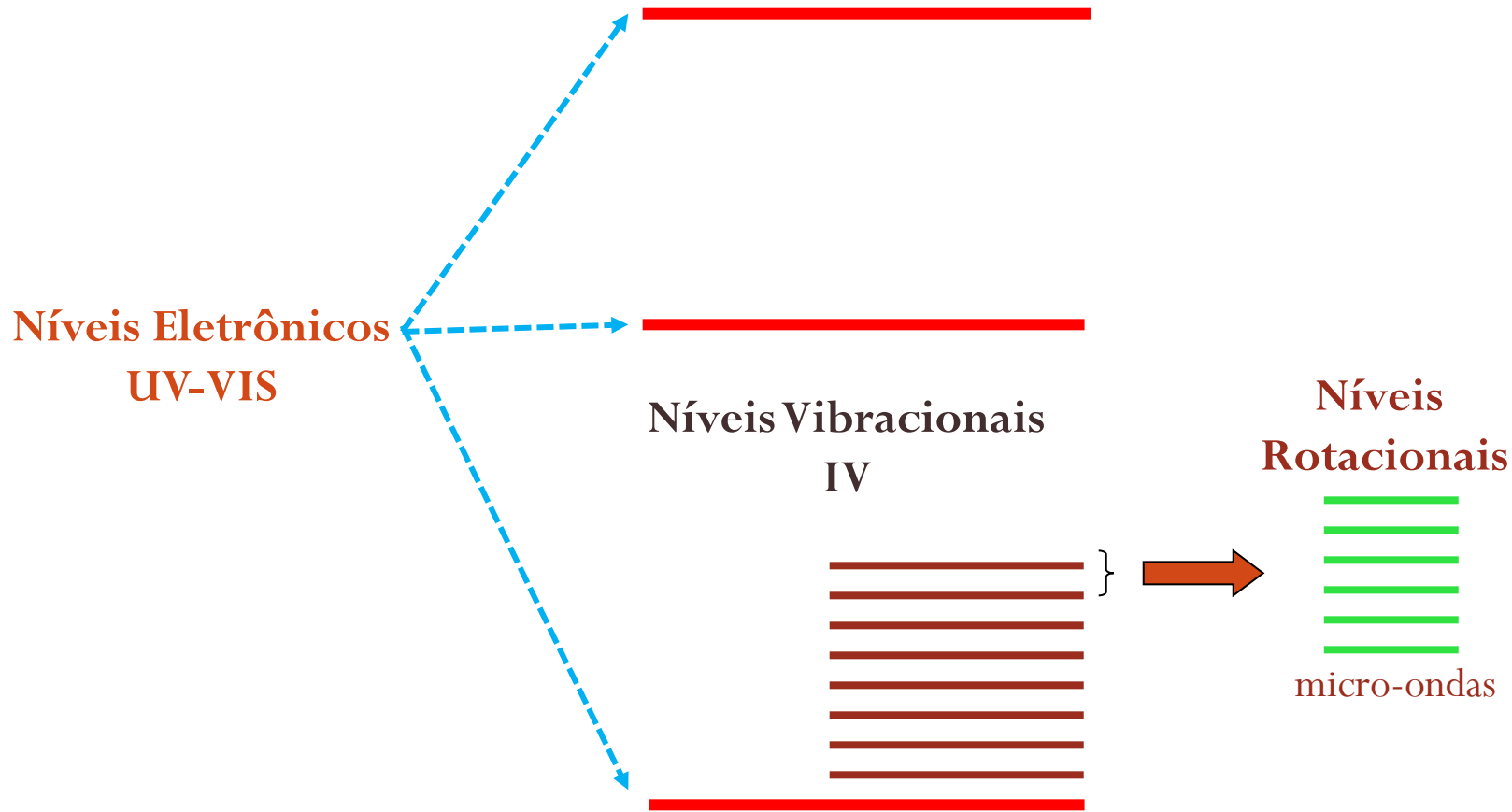
Absorção da Radiação Eletromagnética

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

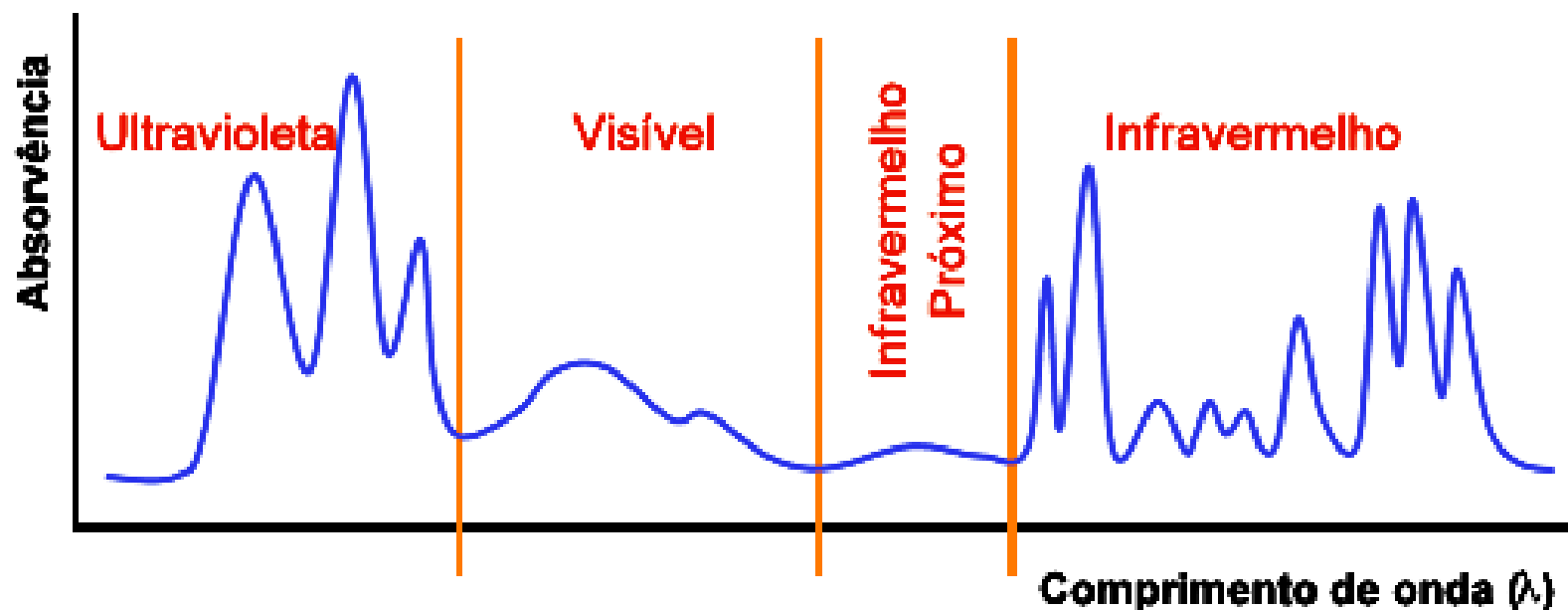


Energias da Espectroscopia Óptica

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



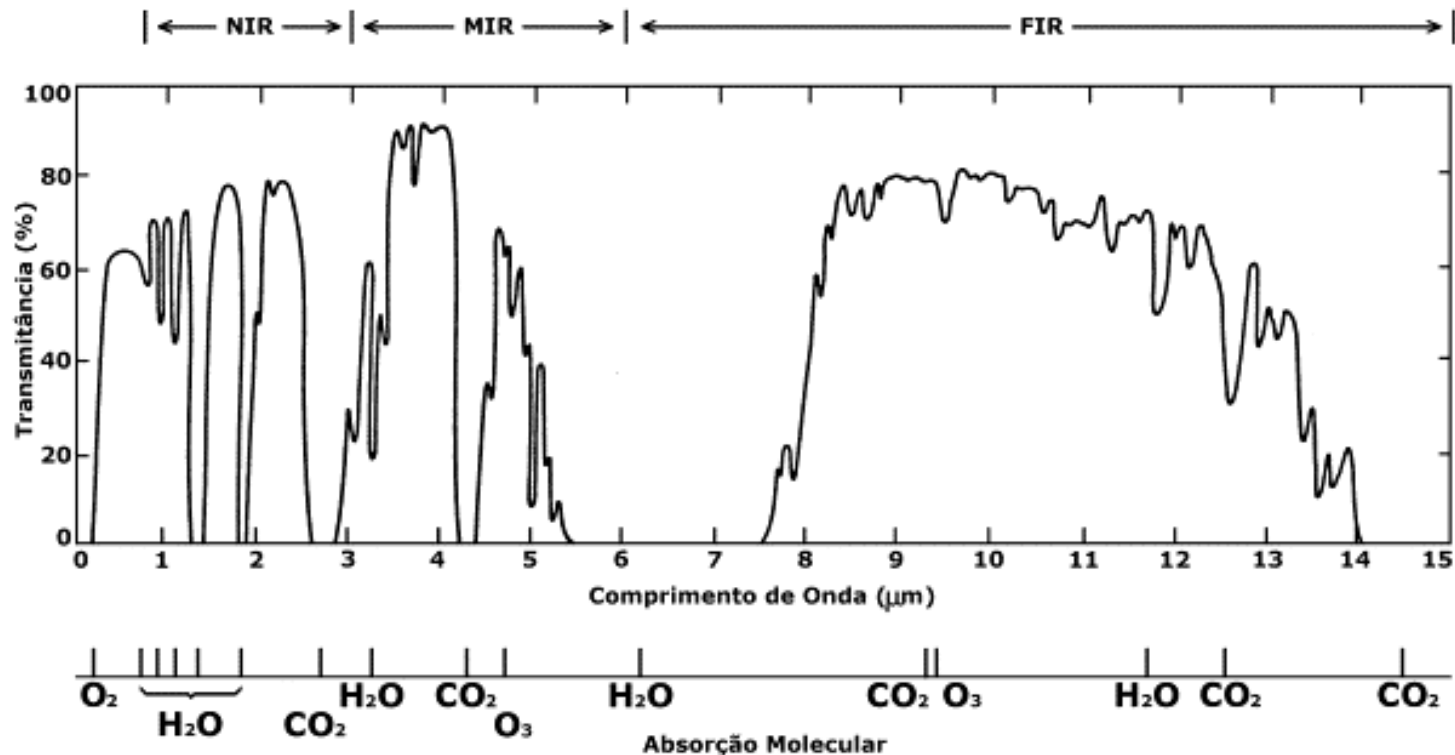
Métodos Espectroscópicos



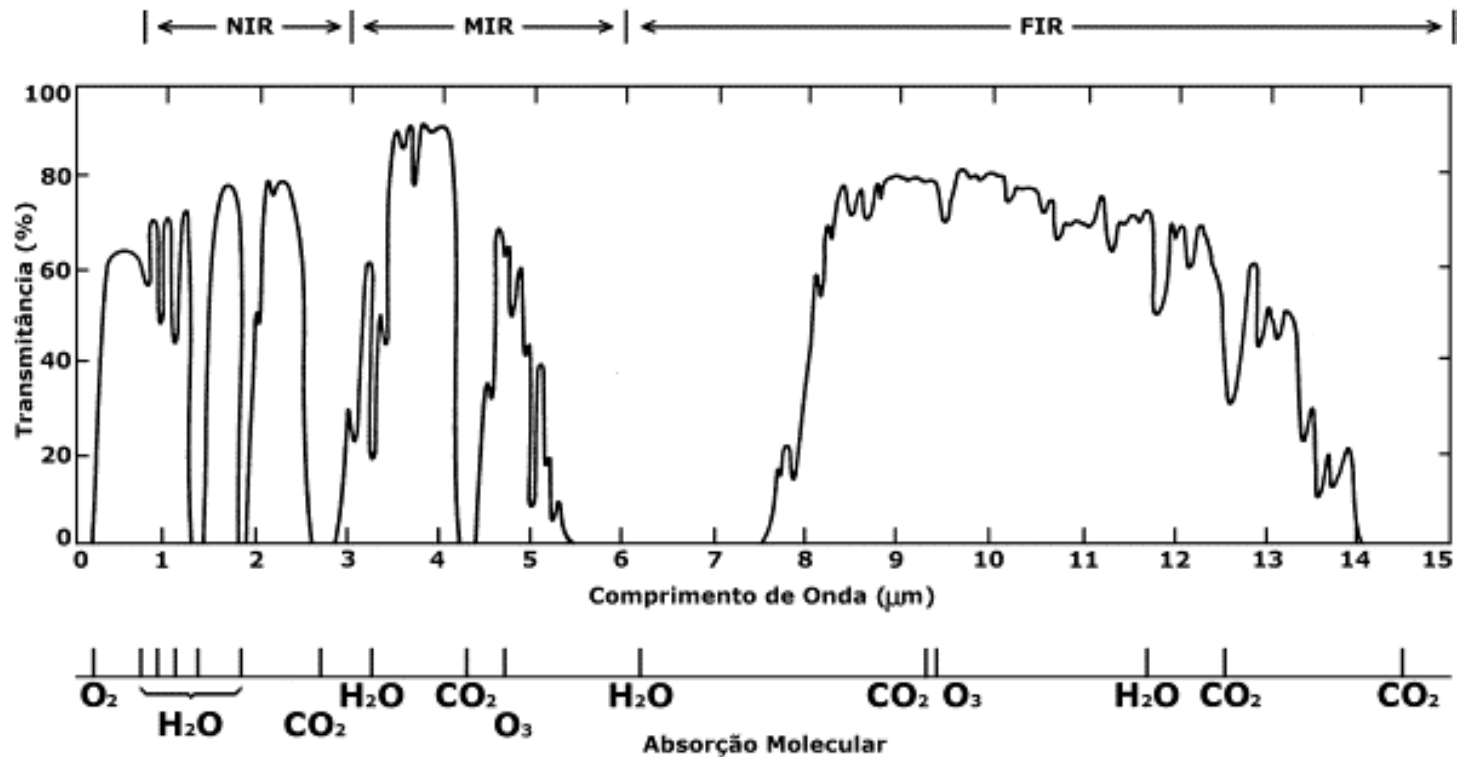
- Radiações IV: espectroscopia vibracional, mede diferentes tipos de vibração entre átomos de acordo com suas ligações interatômicas.
- Indica grupos funcionais presentes no composto.

Espectroscopia de Infravermelho

Região IV	Comprimento de onda, μm	Número de onda, 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	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

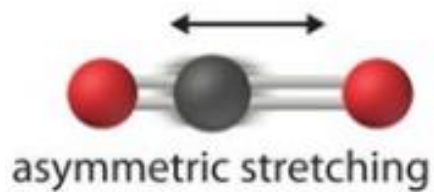
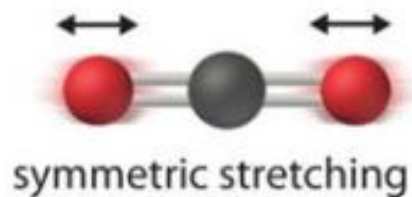
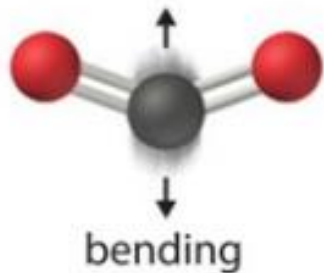


REGIÃO IR	TIPO DE TRANSIÇÃO QUÂNTICA
Próximo (NIR)	Vibrações moleculares. Bandas de absorção harmônicas ou combinações das bandas fundamentais do MIR
Médio (MIR)	Vibrações moleculares fundamentais
Distante (FIR)	Rotações moleculares e vibrações fracas

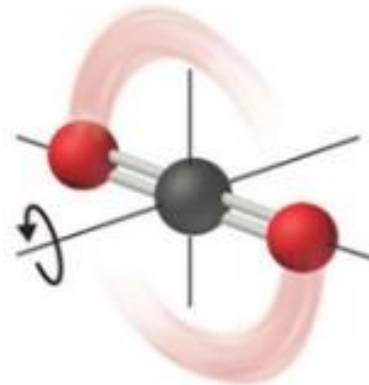
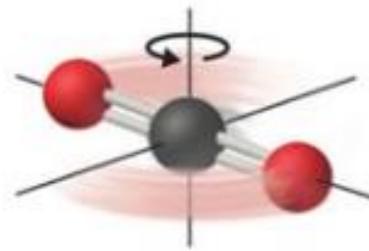


Vibrações em Moléculas

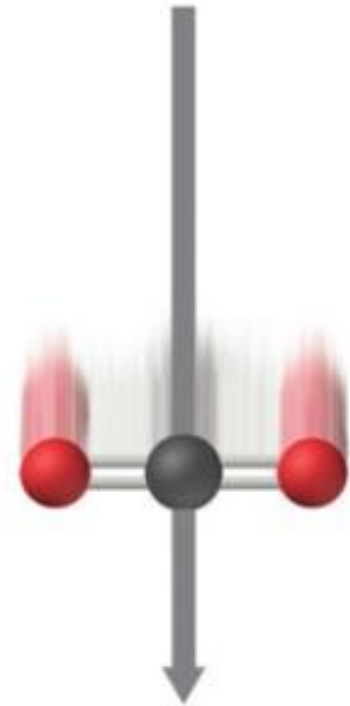
- Movimentos moleculares



**movimentos
vibracionais**



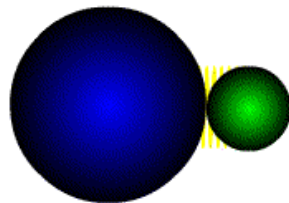
**movimentos
rotacionais**



**movimento
translacional**

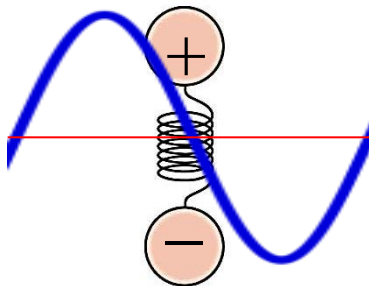
Espectroscopia Vibracional

- 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

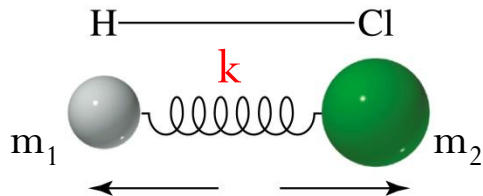
- Mede diferentes tipos de vibração entre átomos de acordo com suas ligações interatômicas.
- Vibrações Moleculares: modelo simplificado da ligação entre 2 átomos
 - Lei de Hooke: quantidade de energia para estirar uma ligação depende da força da ligação e da massa dos átomos ligados - modelo oscilador



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

Espectroscopia Vibracional

- Considerando uma molécula:



vibração de estiramento

k = constante de força da ligação

m_1 e m_2 = massa de cada átomo

μ = massa reduzida dos dois objetos ou massa reduzida do sistema.

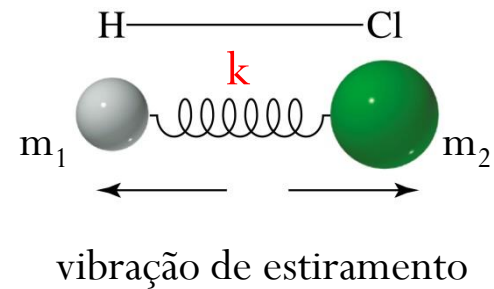
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

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

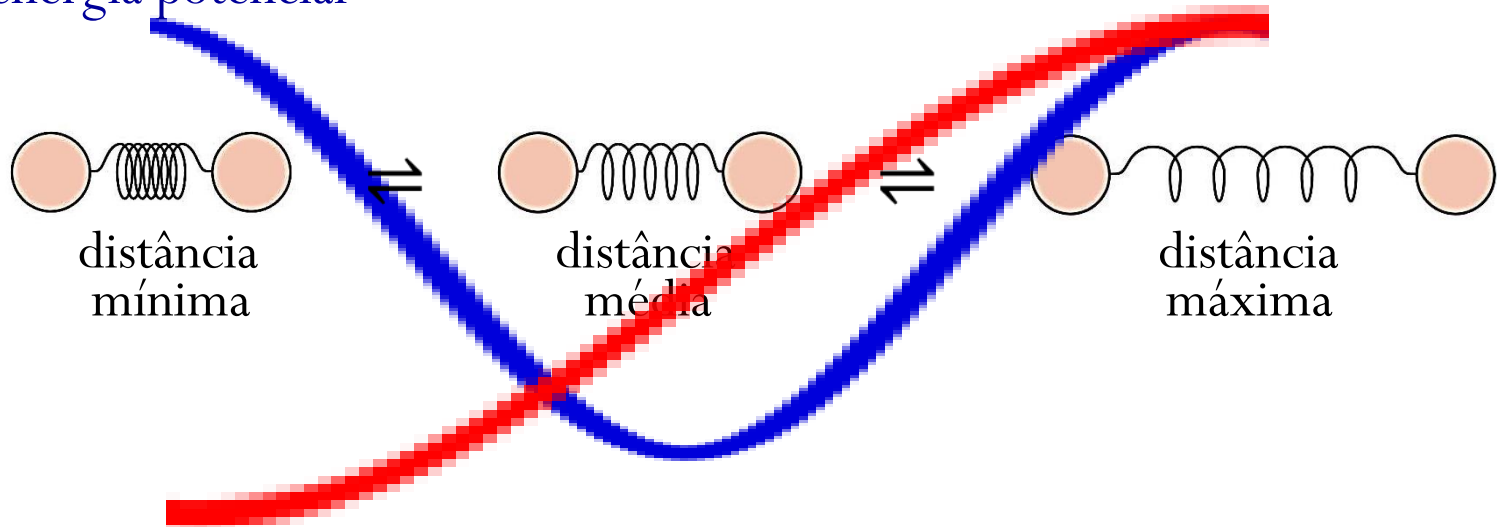
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \left[\frac{Nk}{\mu} \right]^{1/2} = 4,12 \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad N = \text{número de Avogadro}$$

Espectroscopia Vibracional

- Vibração de estiramento: similar a um movimento harmônico simples



energia potencial



distância interatômica

Espectroscopia Vibracional

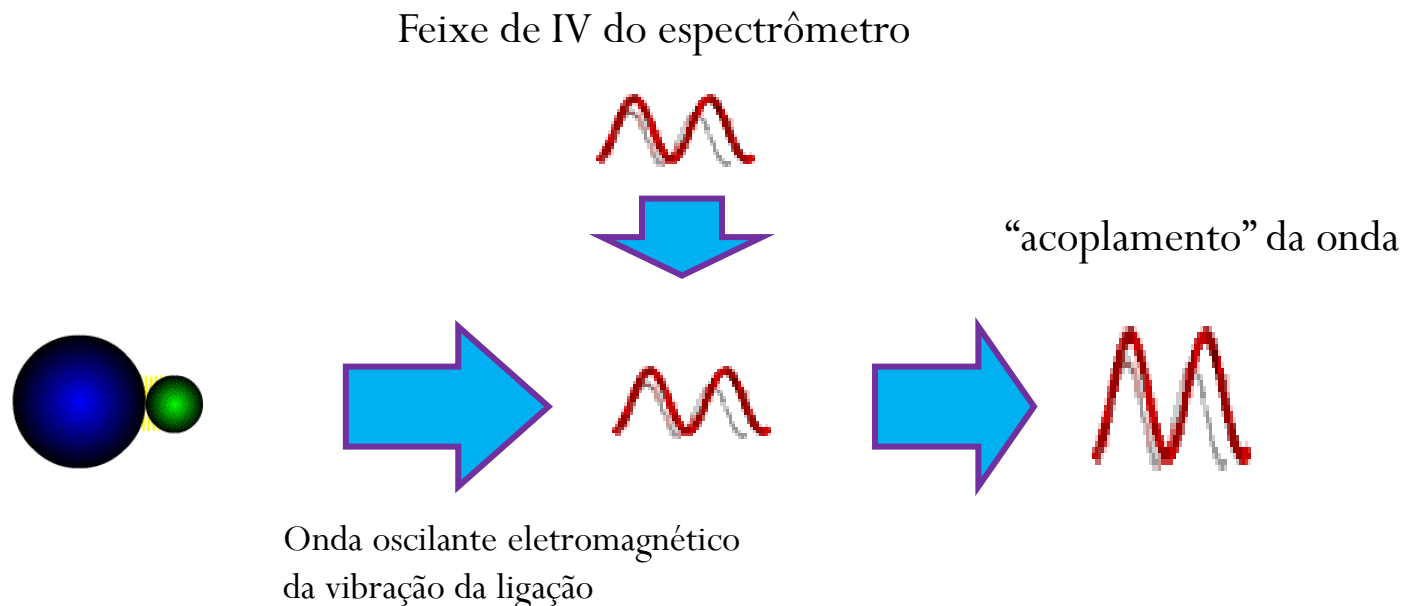
- À medida que uma ligação covalente oscila - devido à oscilação do dipolo da molécula - um campo eletromagnético variável é produzido



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

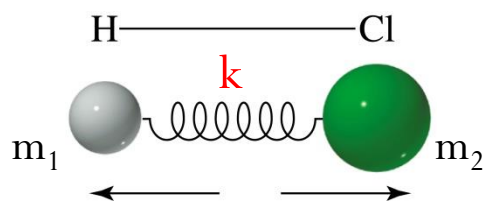
Espectroscopia Vibracional

- 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



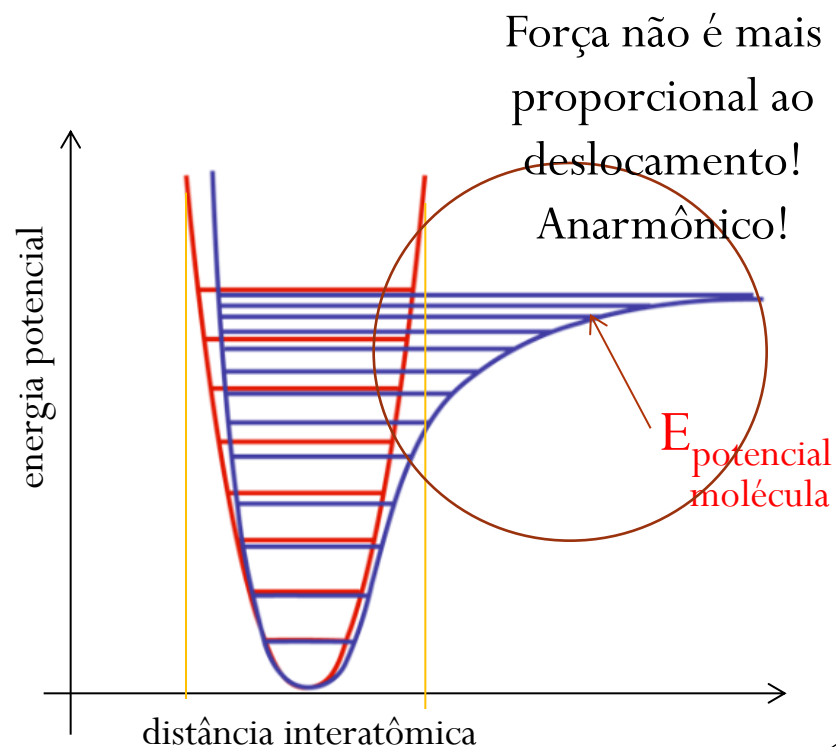
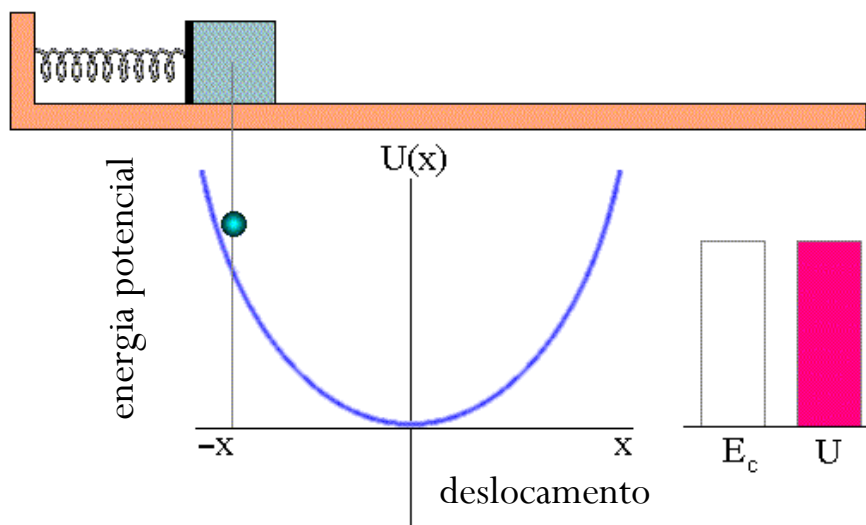
Vibrações em Moléculas

- Qual modelo adequado para tratar de vibrações em moléculas?



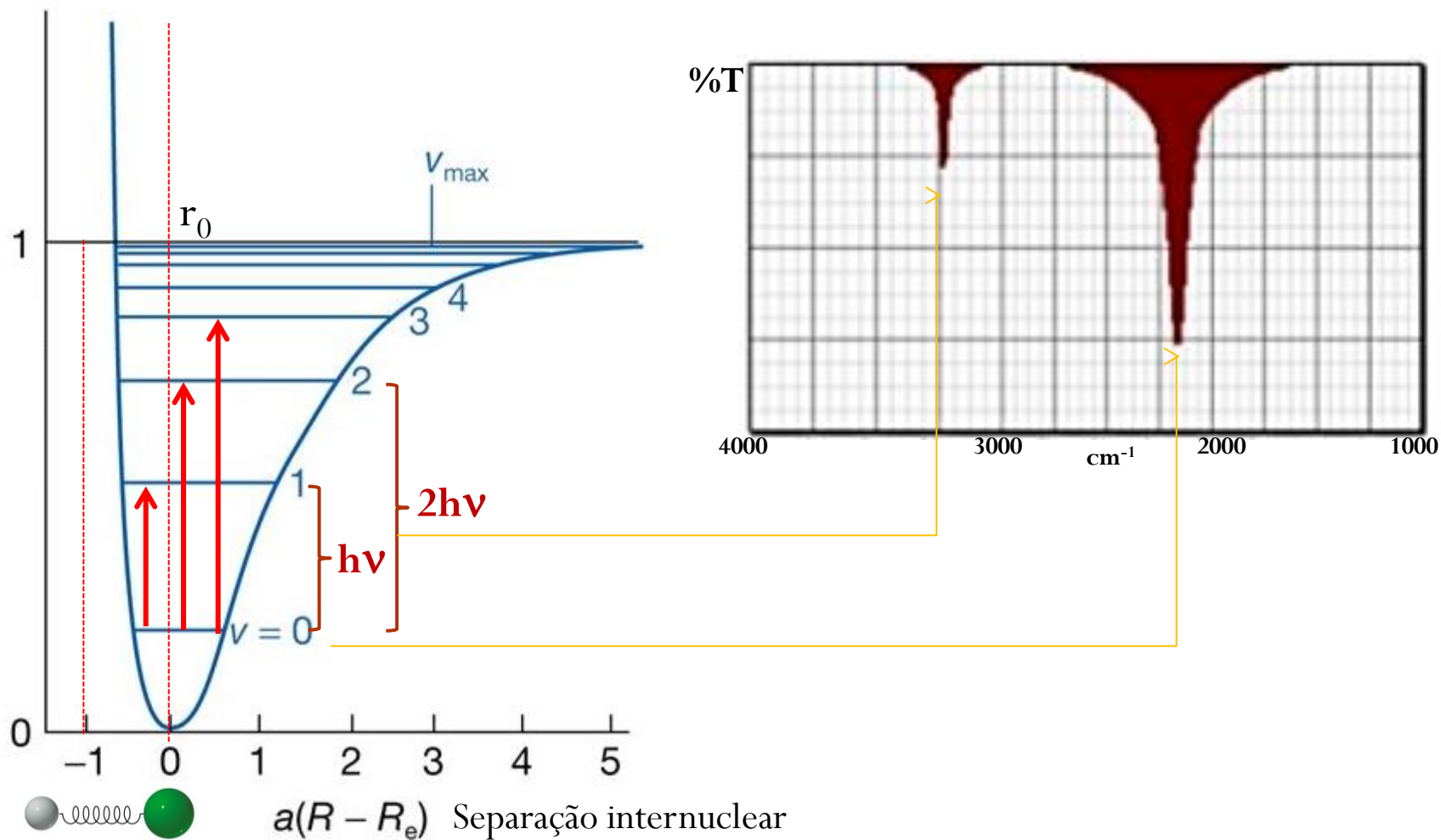
vibração de estiramento

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



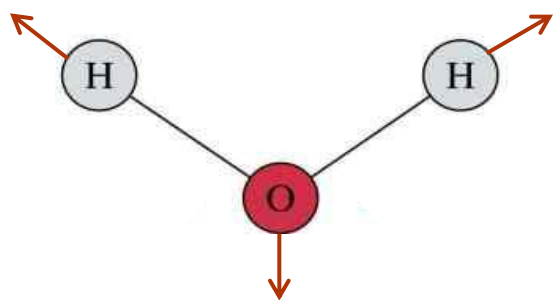
Vibrações em Moléculas

- Modos Vibracionais (número de bandas de absorção)?

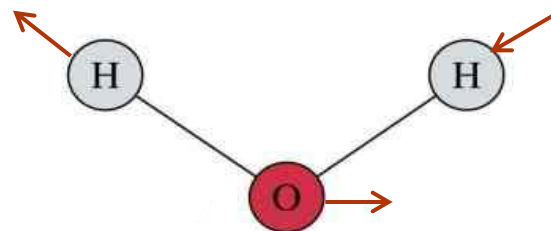


Vibrações em Moléculas

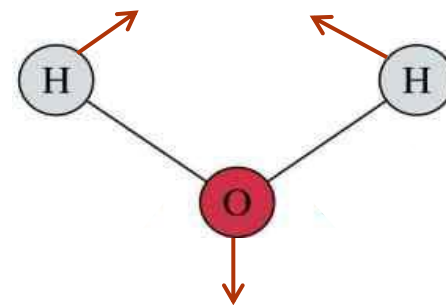
- Número de movimentos vibratórios?
 - Descrição da posição de um átomo: 3 valores (coordenadas cartesianas): $3N$ graus de liberdade
 - **Moléculas não lineares:** $3N - 6 = 3 \times 3 - 6 = 3$ movimentos vibratórios



estiramento simétrico



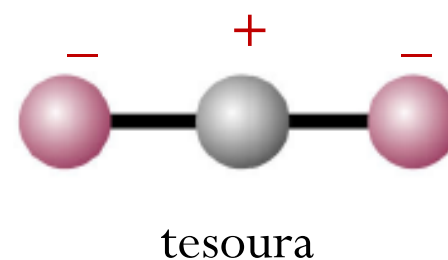
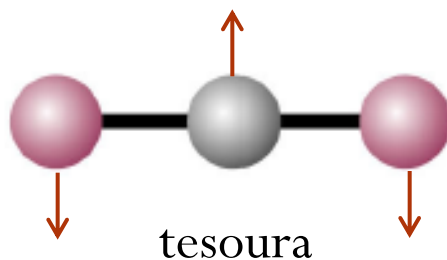
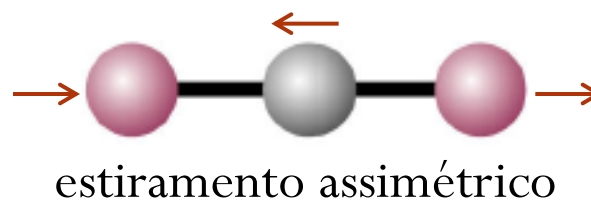
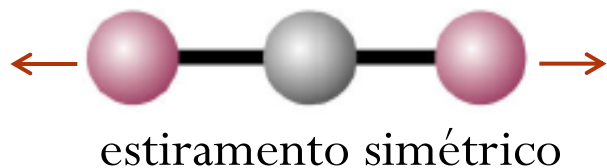
estiramento assimétrico



tesoura

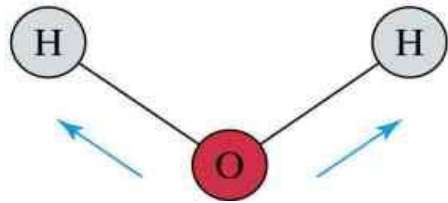
Vibrações em Moléculas

- 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

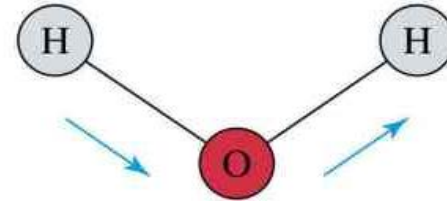


Modos Vibracionais

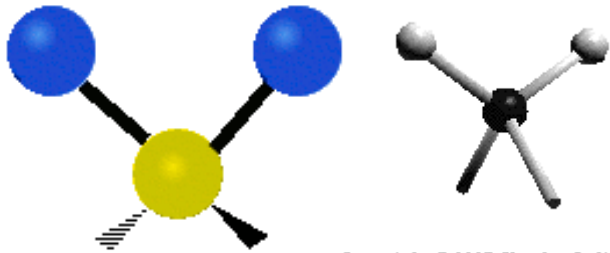
- Estiramento ou Deformação axial (*stretching*): altera distância interatômica



estiramento simétrico



estiramento assimétrico



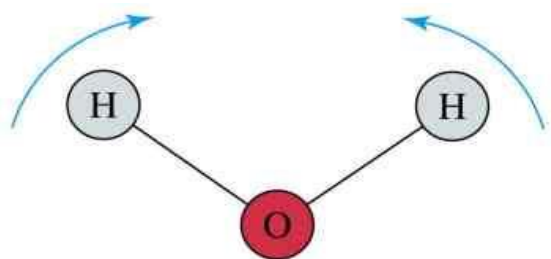
Copyright © 1997 Charles B. Abrams



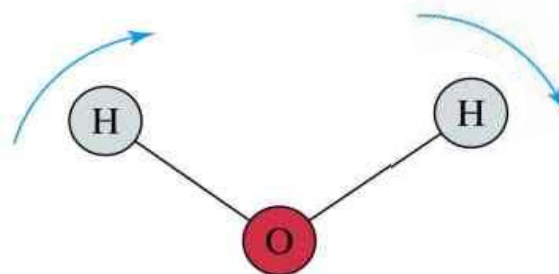
Copyright © 1997 Charles B. Abrams

Modos Vibracionais

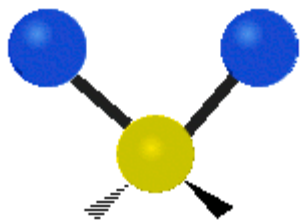
- Vibração angular (*bending*): altera ângulo de ligação



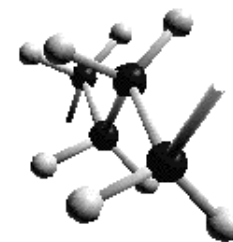
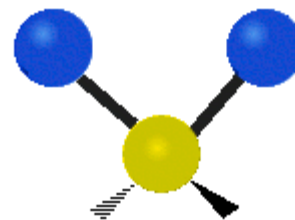
simétrico
(tesoura)



assimétrico
(balanço)



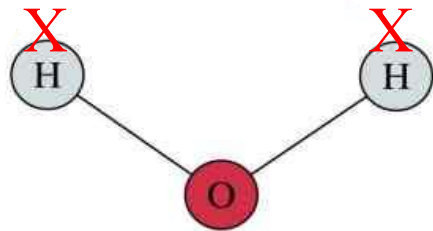
Copyright © 1997 Charles E. Abrams



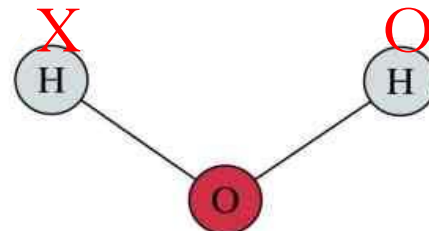
Copyright © 1997 Charles E. Abrams

Modos Vibracionais

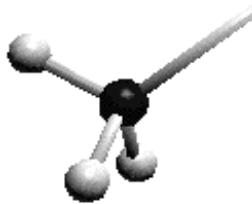
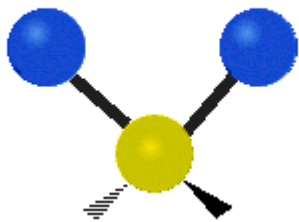
- Vibração angular (*bending*): altera $\hat{\text{a}}\text{ngulo}$ de ligação



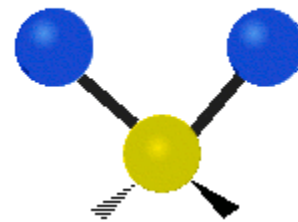
simétrico
fora do plano



assimétrico
fora do plano

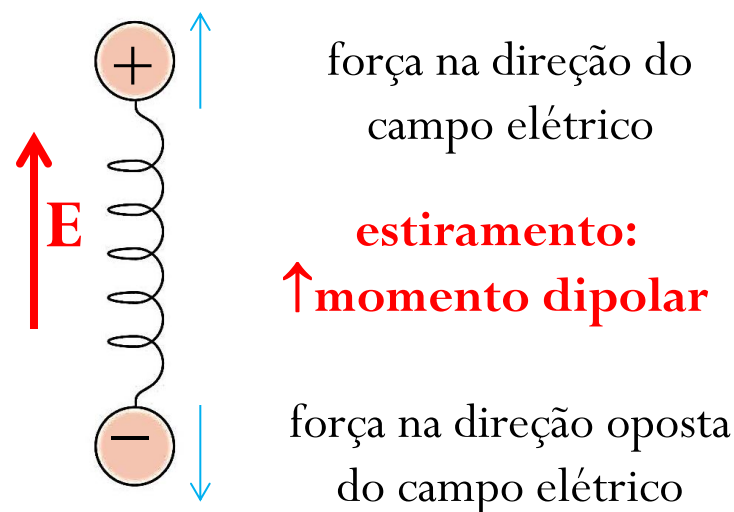
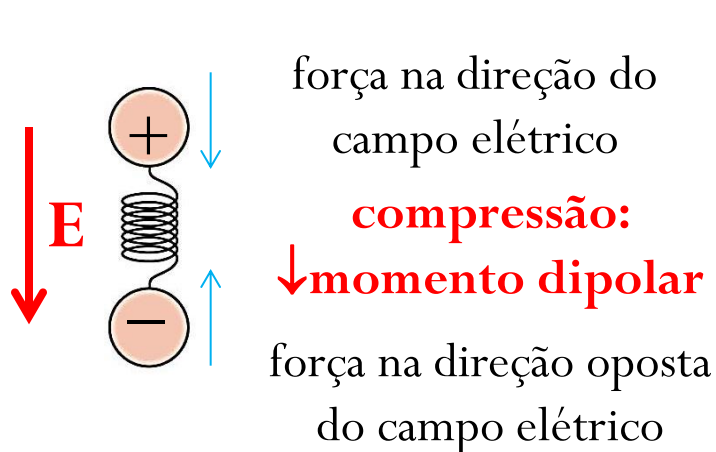


Copyright © 1997 Charles B. Abrams



Vibrações Ativas e Inativas no IV

- São ativas as vibrações das ligações com momento dipolar

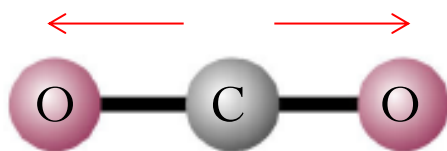


Vibrações Ativas e Inativas no IV

- 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.: O₂, Cl₂ e N₂

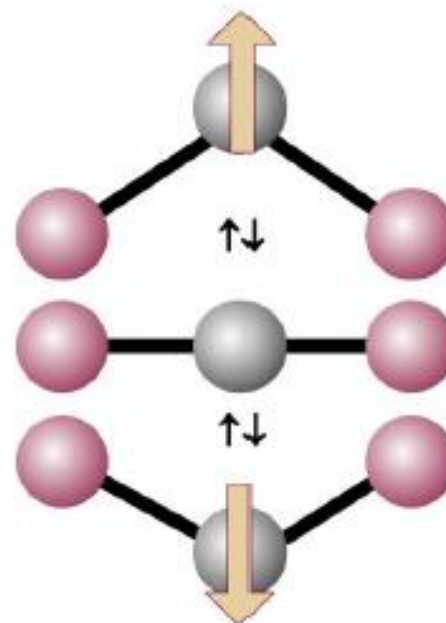
Vibrações Ativas e Inativas no IV

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



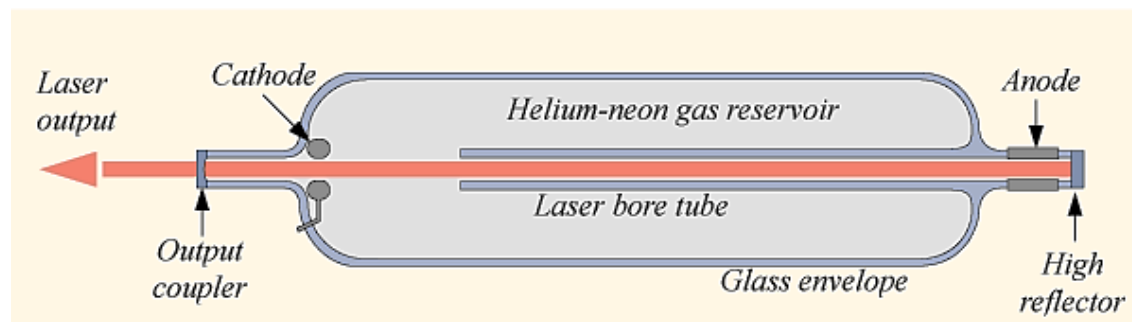
A vibração deve provocar mudanças no momento dipolar elétrico.

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

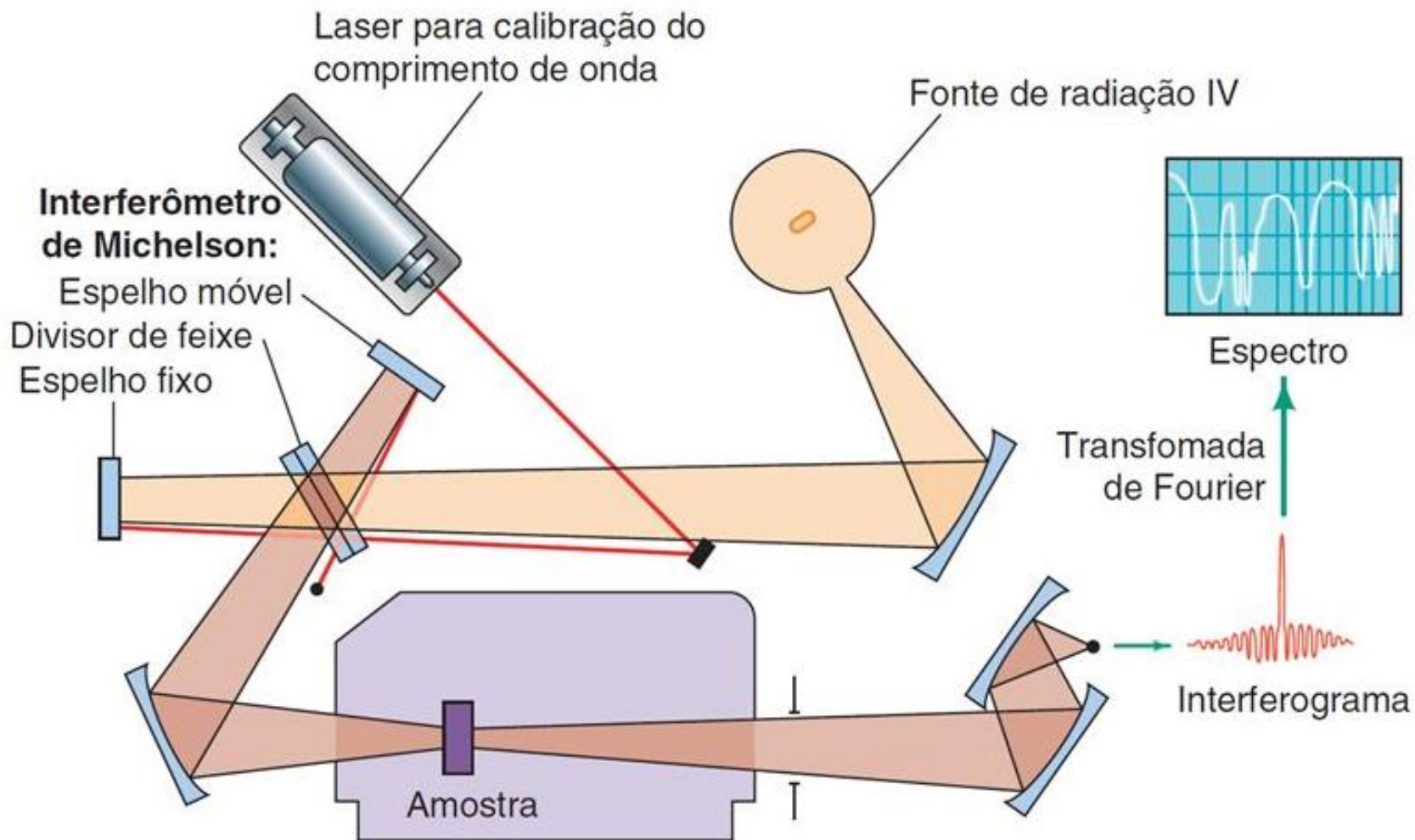


Instrumentação – IV- TF (FTIR)

- 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

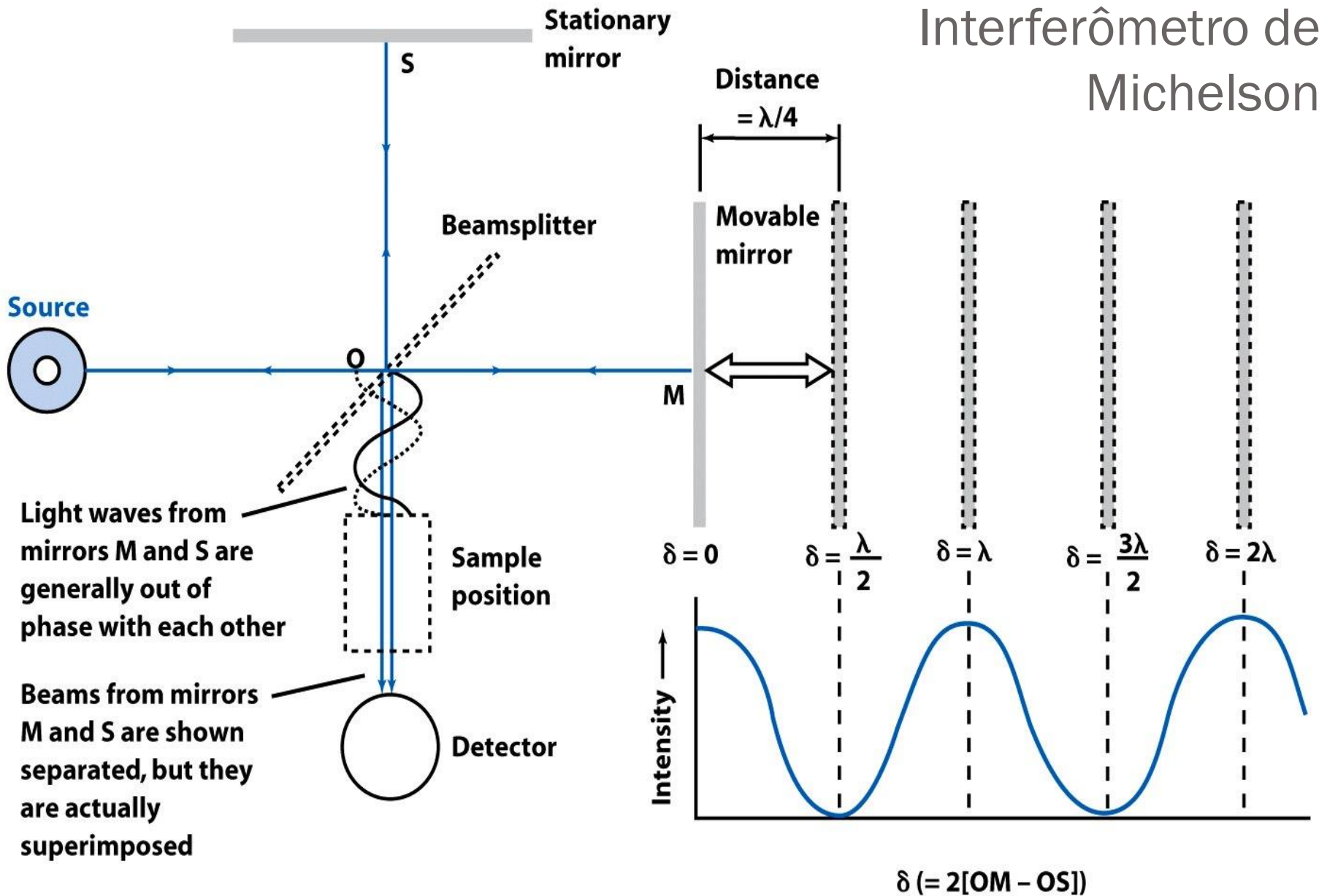
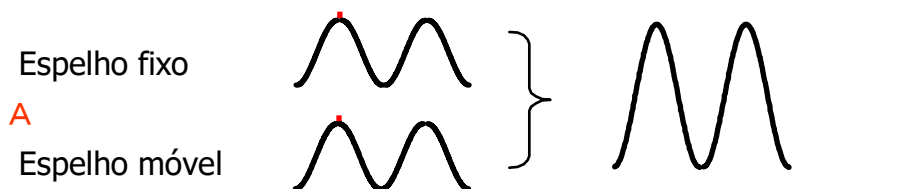
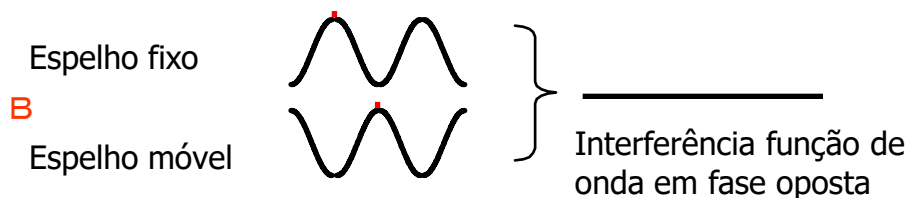


Figure 20-26
Quantitative Chemical Analysis, Seventh Edition
© 2007 W. H. Freeman and Company

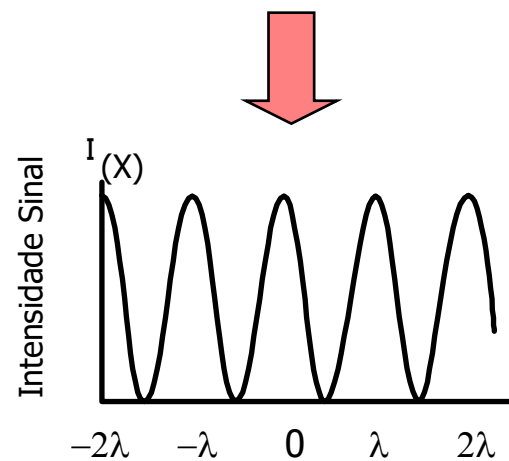
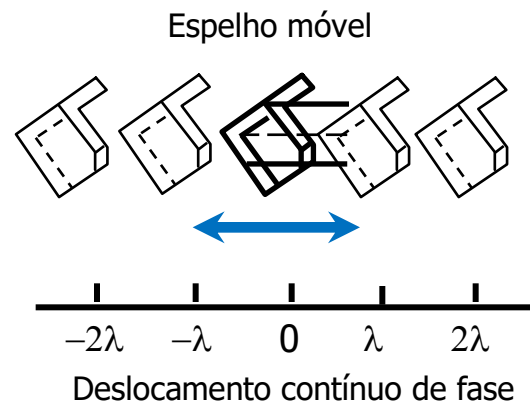
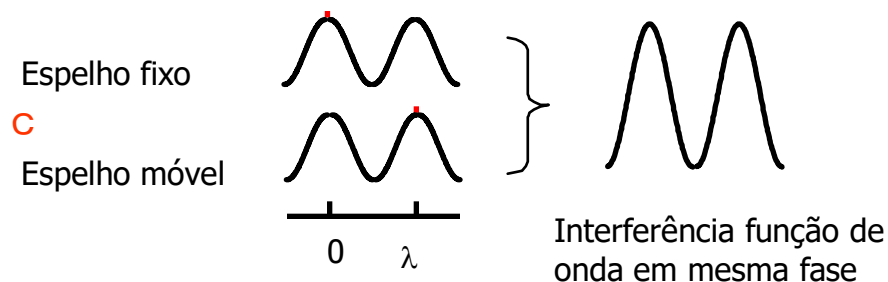
Interferência de dois feixes de luz



Interferência função de onda em mesma fase



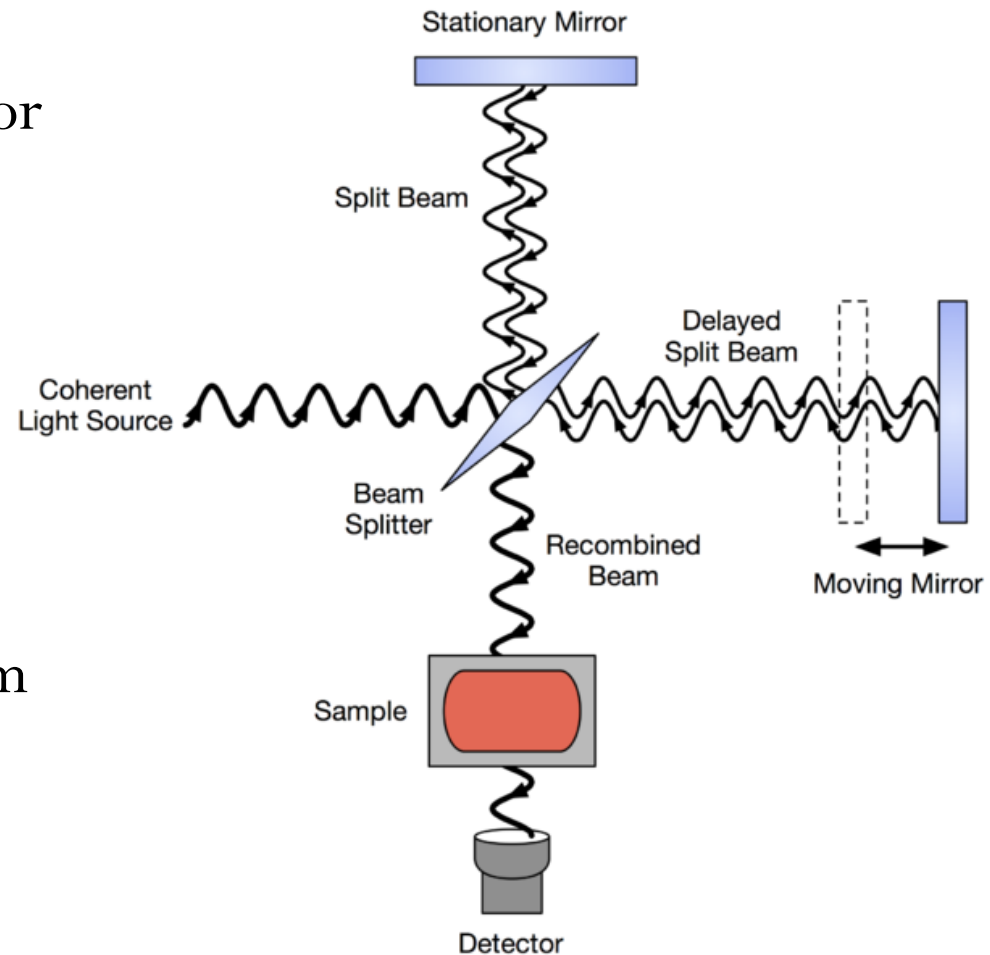
Interferência função de onda em fase oposta



D Padrão de interferência devido à diferença do caminho óptico

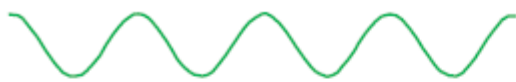
Instrumentação - FTIR

- 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

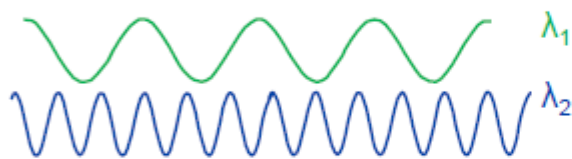


Instrumentação - FTIR

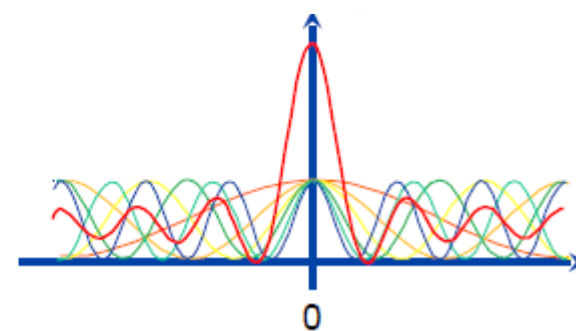
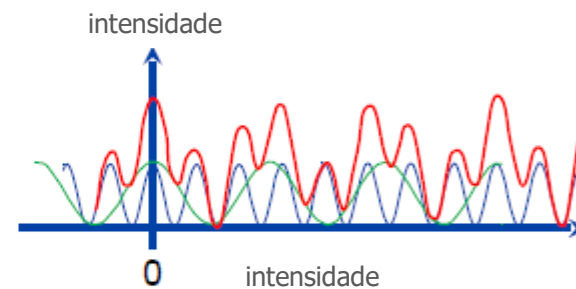
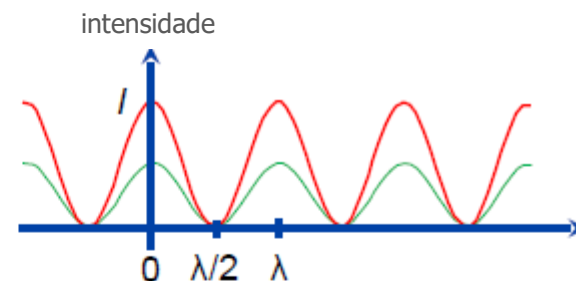
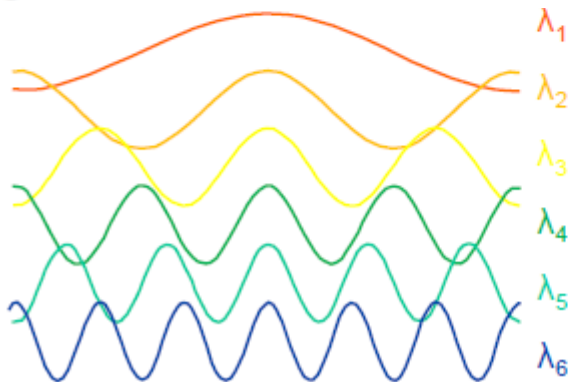
① Radiação monocromática



② Radiação dicromática



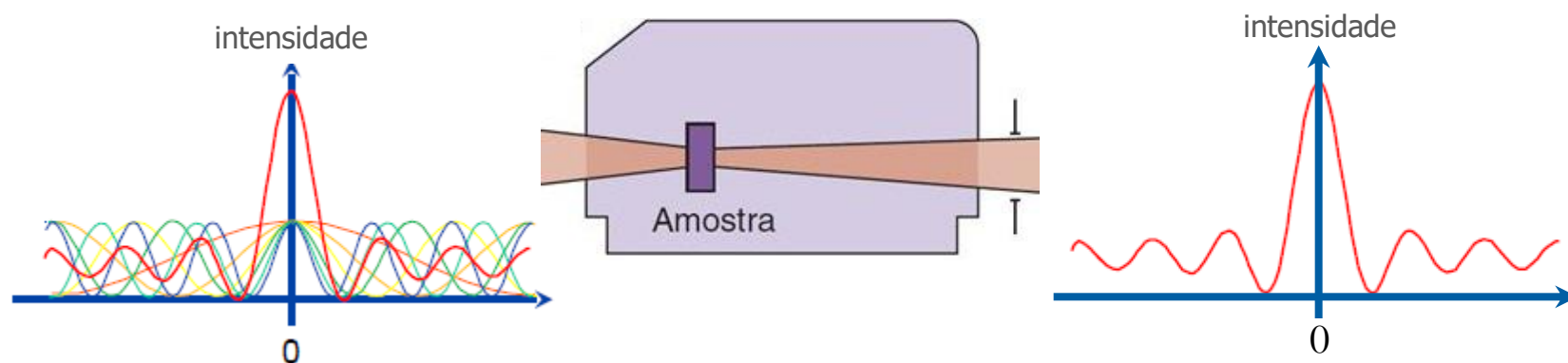
③ Múltiplos comprimento de onda



Intensidade maior no caminho óptico 0

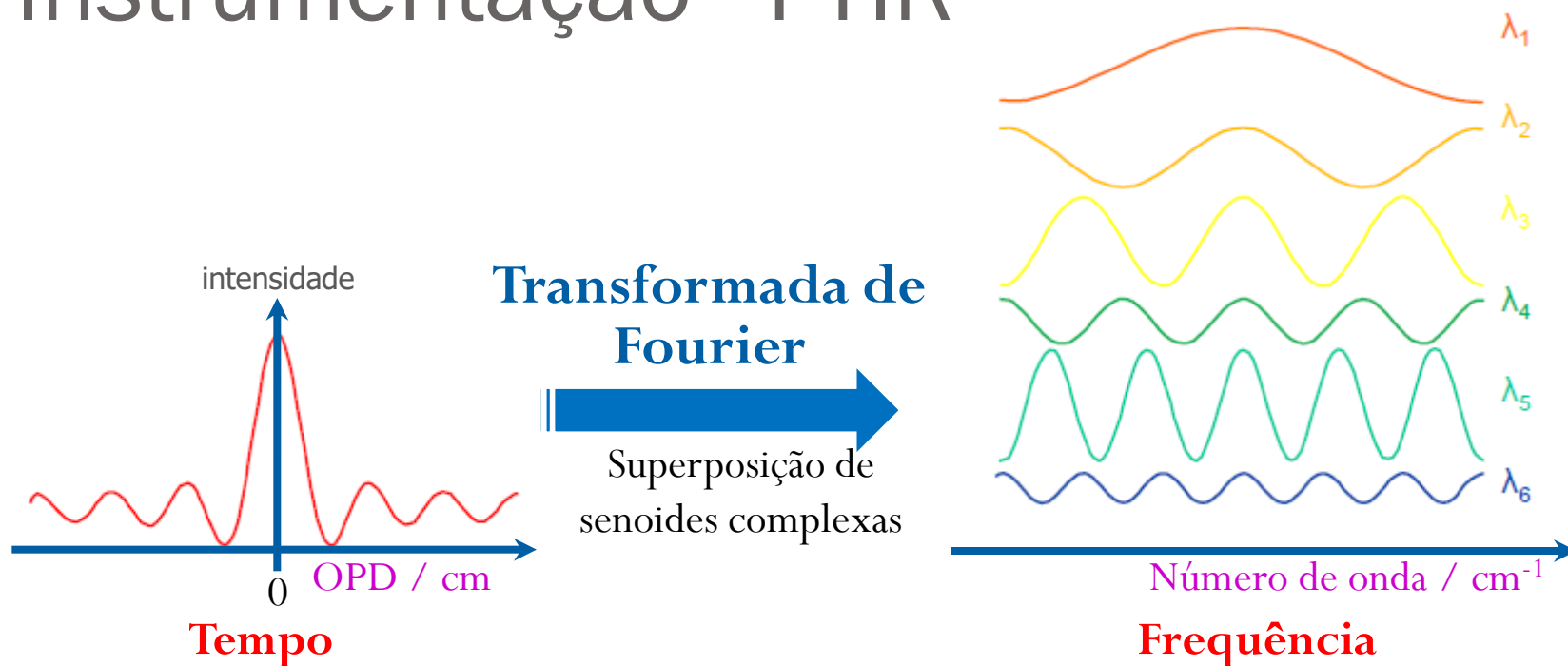
Interferência de radiação de múltiplos comprimentos de onda (interferograma)

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.

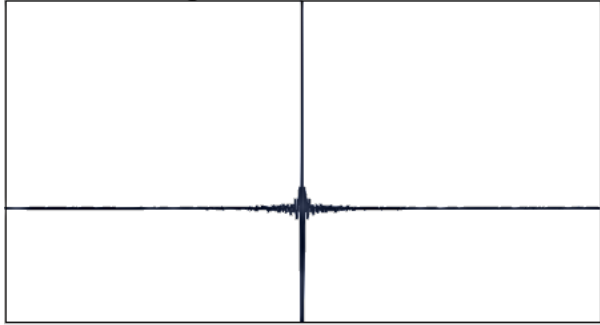
Instrumentação - FTIR



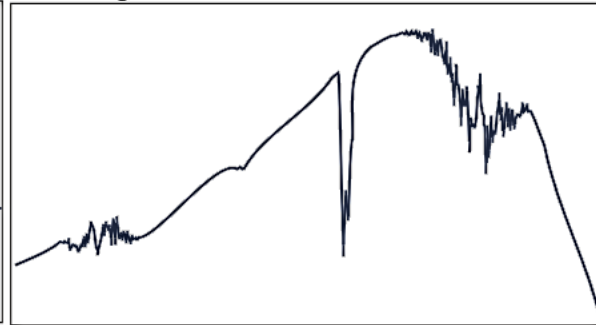
- Interferograma: informações sobre toda a região de IV (detector)
- Operação matemática: Transformada de Fourier
 - Converte o interferograma (espectro no domínio do tempo: intensidade versus tempo) para o espectro final do IV (espectro no domínio da frequência: intensidade versus frequência)

Instrumentação - FTIR

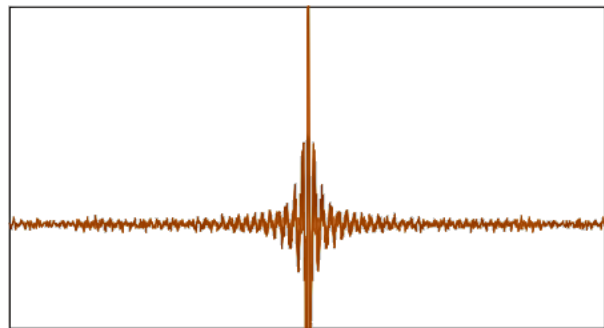
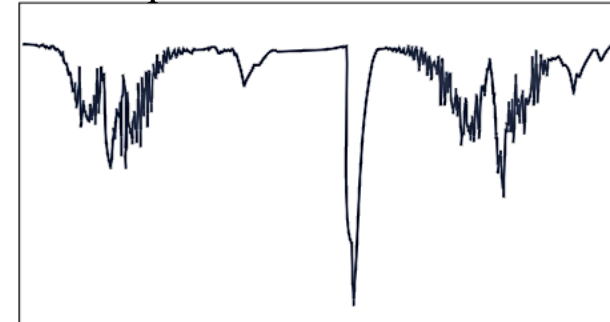
$$T = \frac{\textit{amostra}}{\textit{background}} 100\%$$

Interferograma - N₂

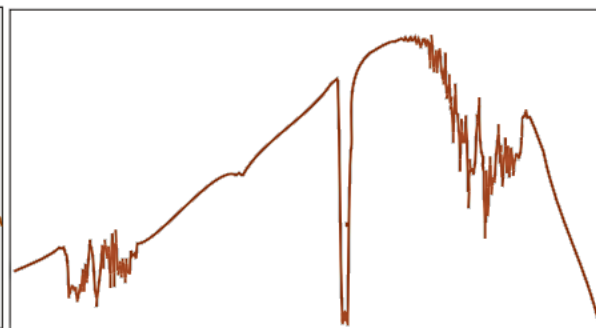
"Background"



Espectro de Transmitância

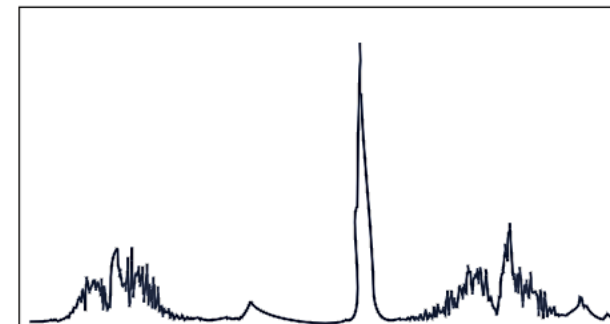


Interferograma - Amostra



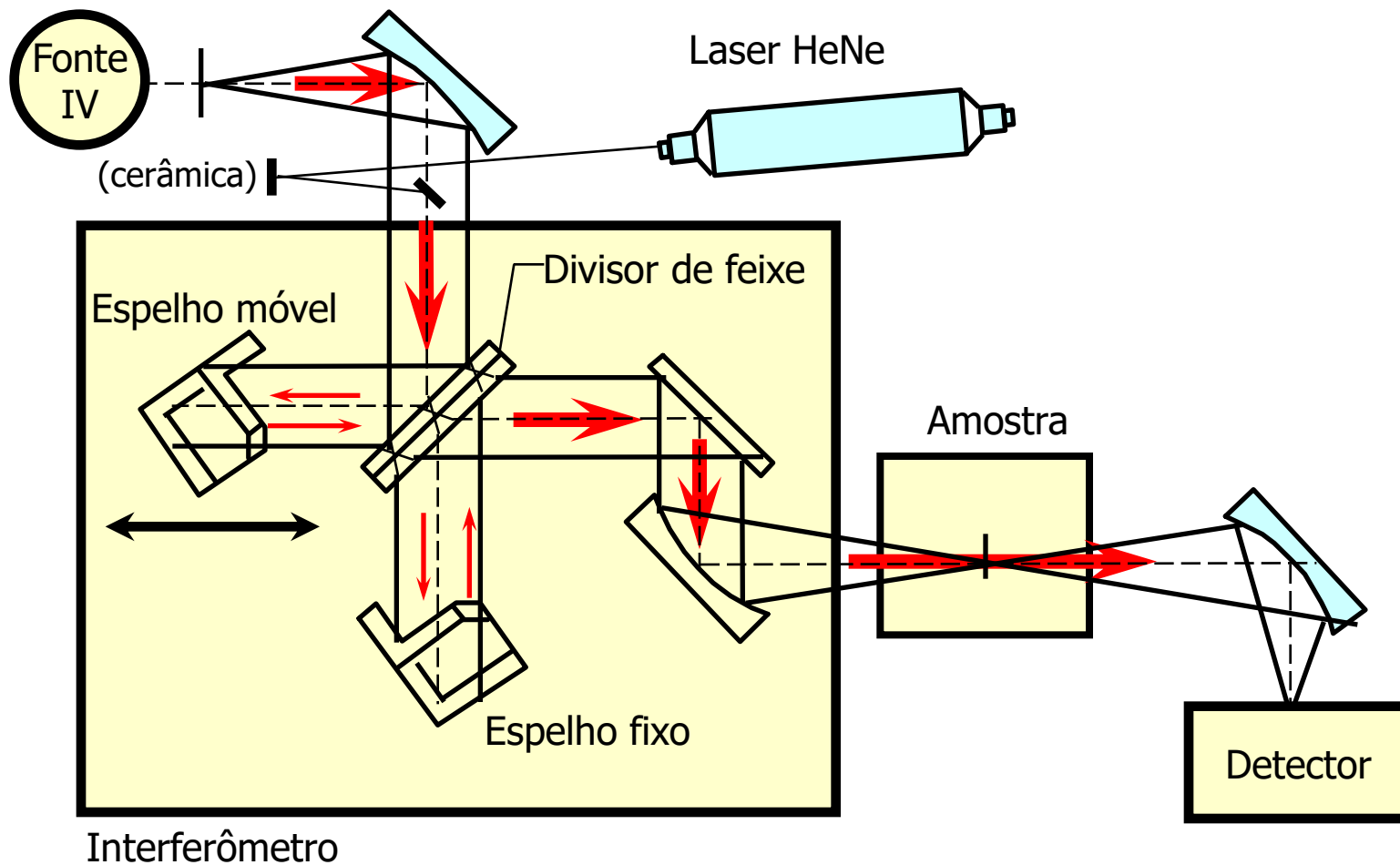
Espectro da Amostra

Espectro de Absorbância



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

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

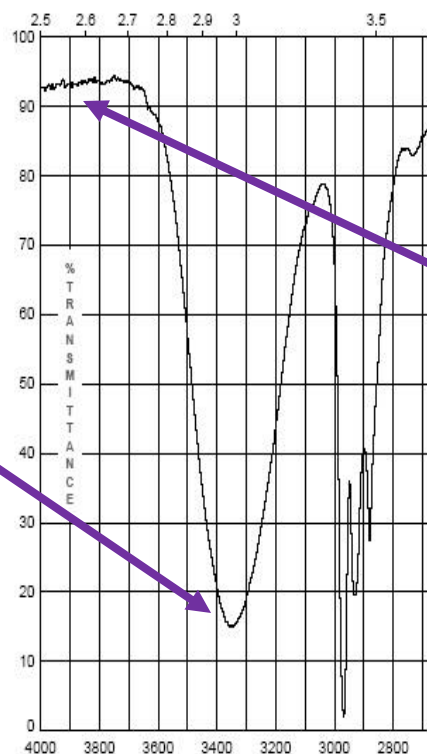
- Sólida:
 - Mistura moída formando uma pasta do material desejado:
mistura com óleo mineral (nujol)



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 ν - 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.

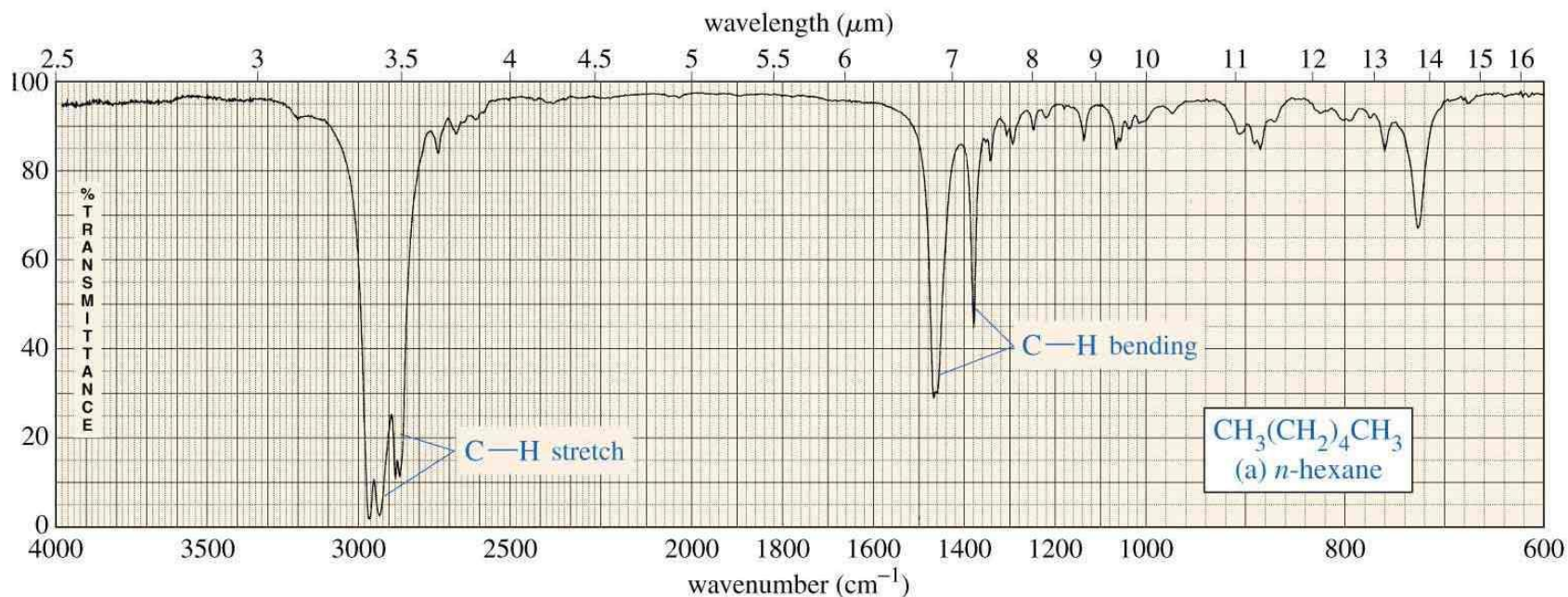
Considerações: Absorção IV

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

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

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

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



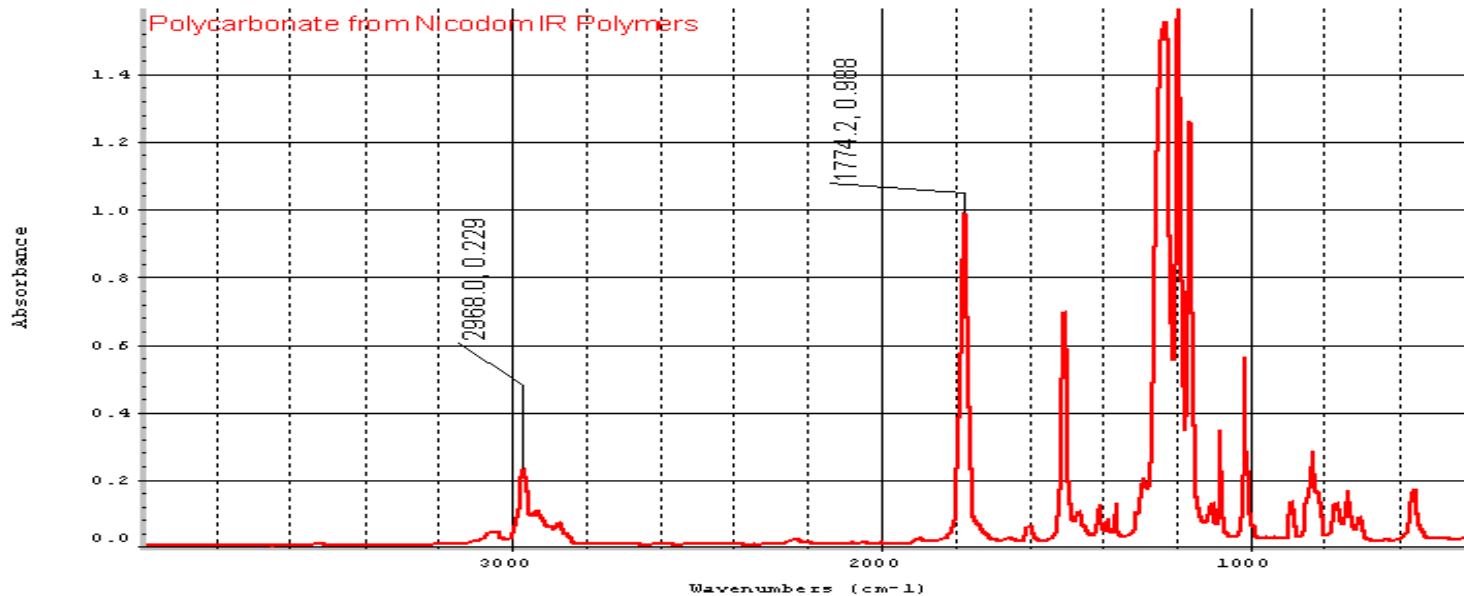
Considerações: Absorção IV

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

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

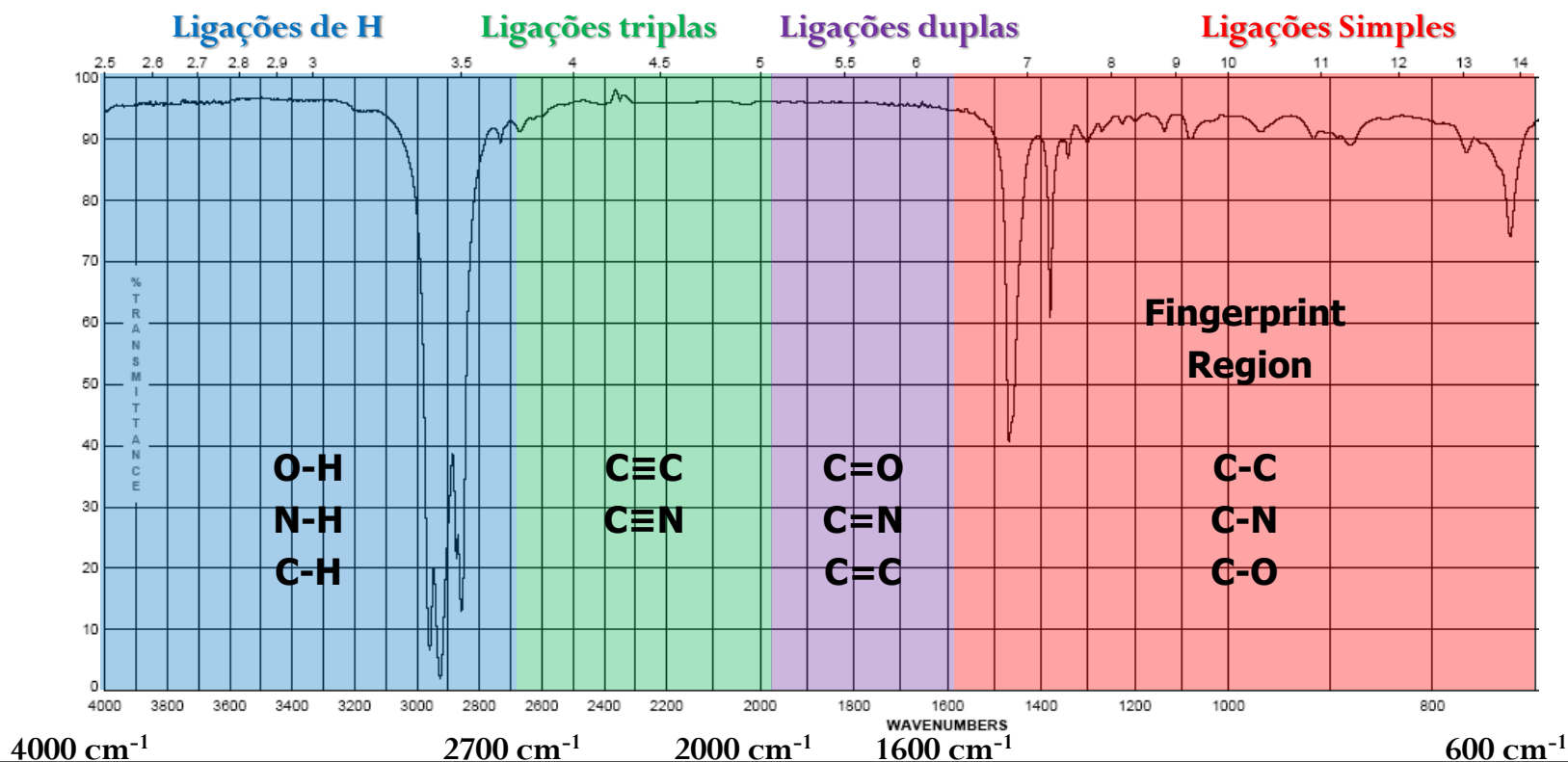
$$A = \log\left(\frac{I_a}{I_r}\right) = -\log(\%T)$$

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



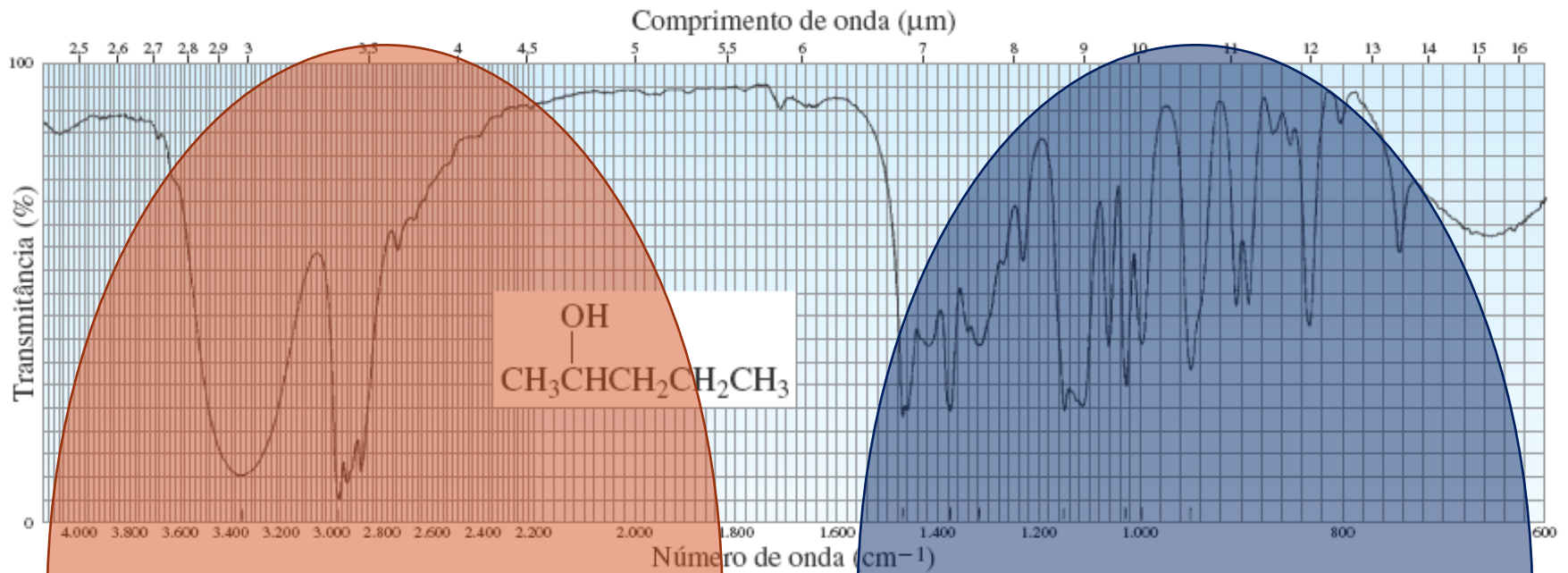
Considerações: Espectro IV

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

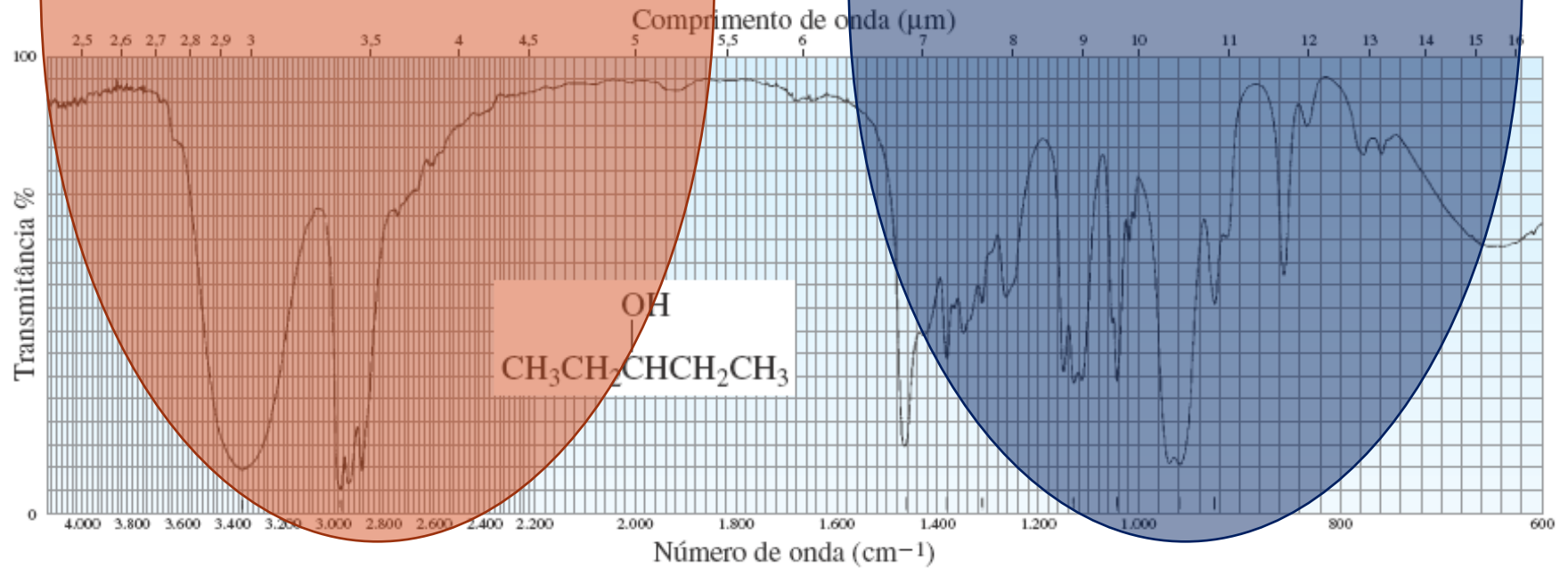


Espectro IV: Bandas de Absorção

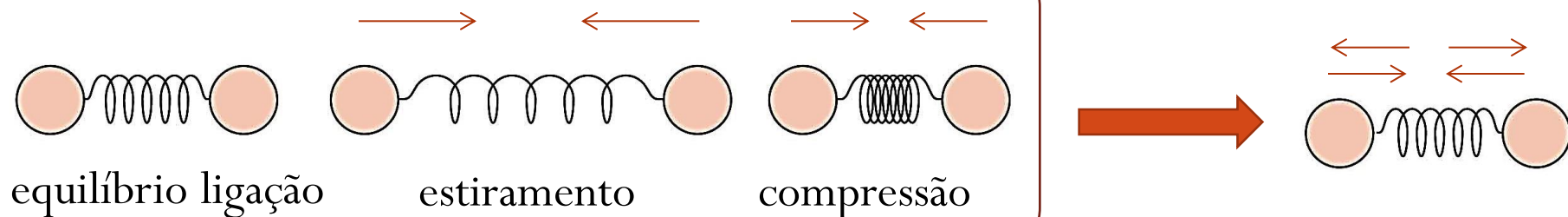
a.



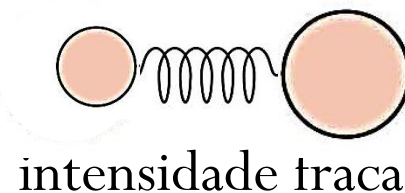
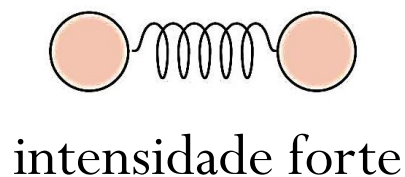
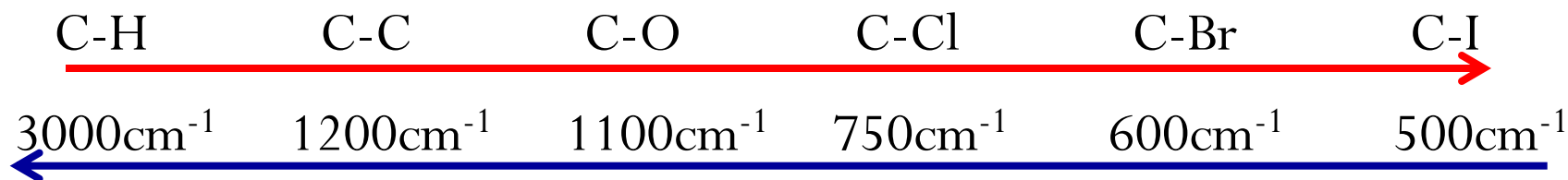
b.



Interpretação: Espectro IV

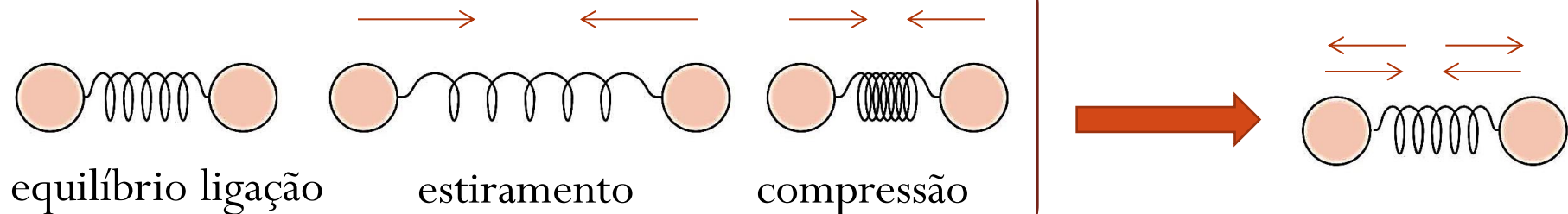


- A frequência da radiação que causa a vibração da ligação depende:
 - Massa dos átomos: frequência diminui com aumento da massa

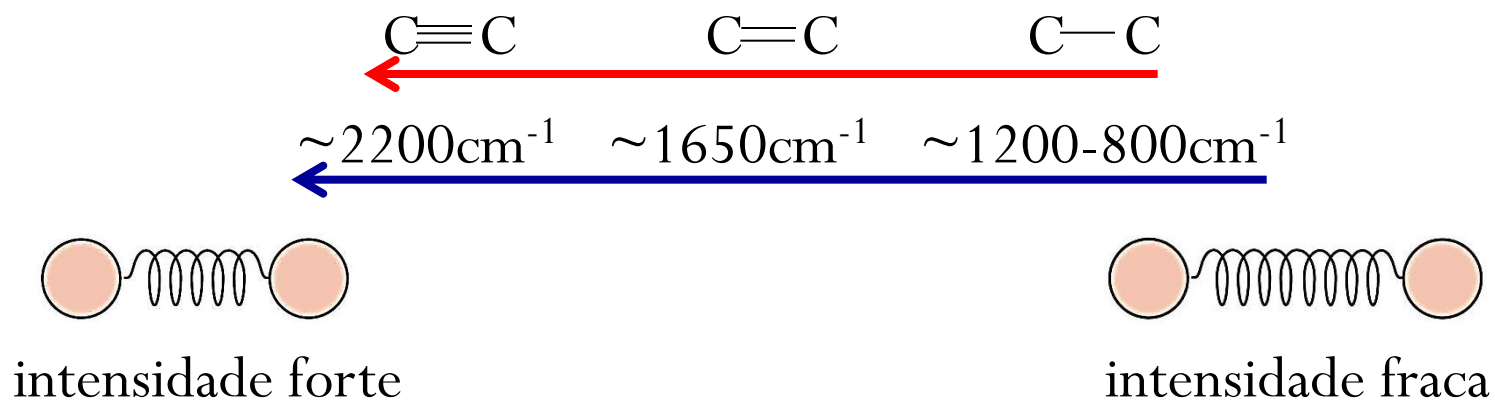


ligantes menores vibram mais rapidamente do que ligantes maiores

Interpretação: Espectro IV



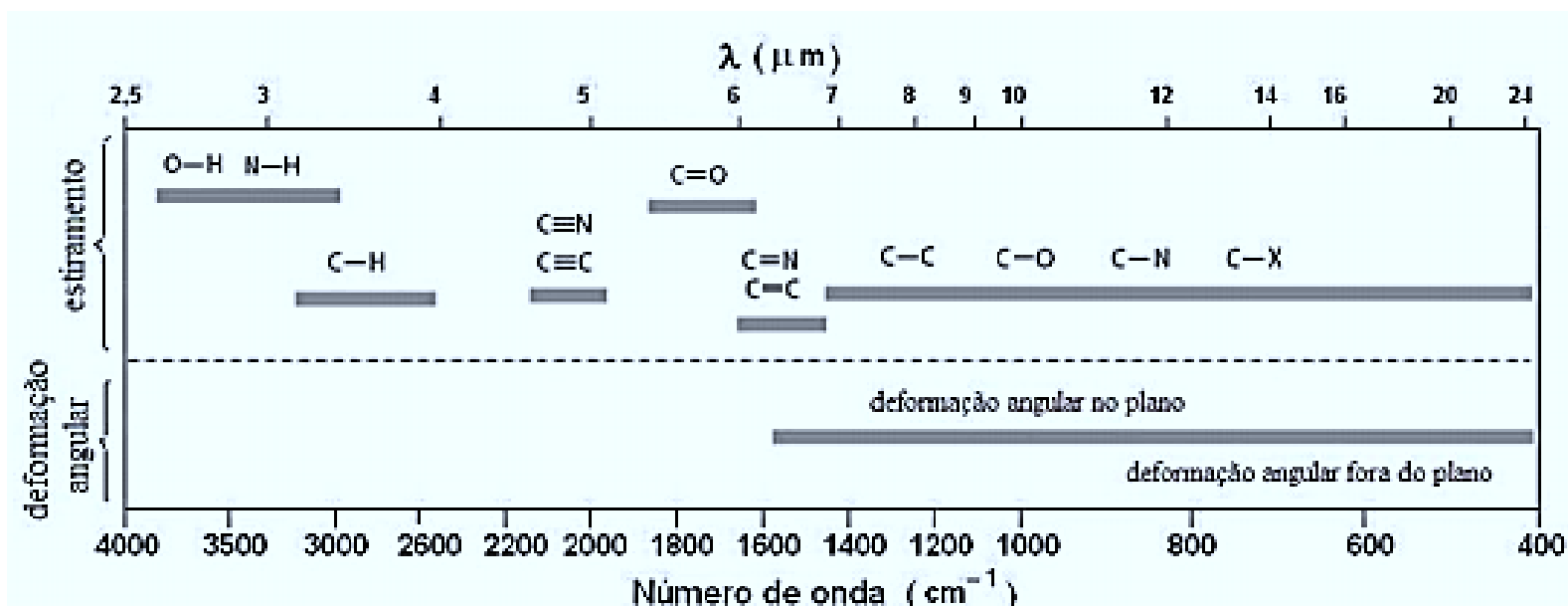
- A frequência da radiação que causa a vibração da ligação depende:
 - Força da ligação: frequência aumenta com a energia de ligação.



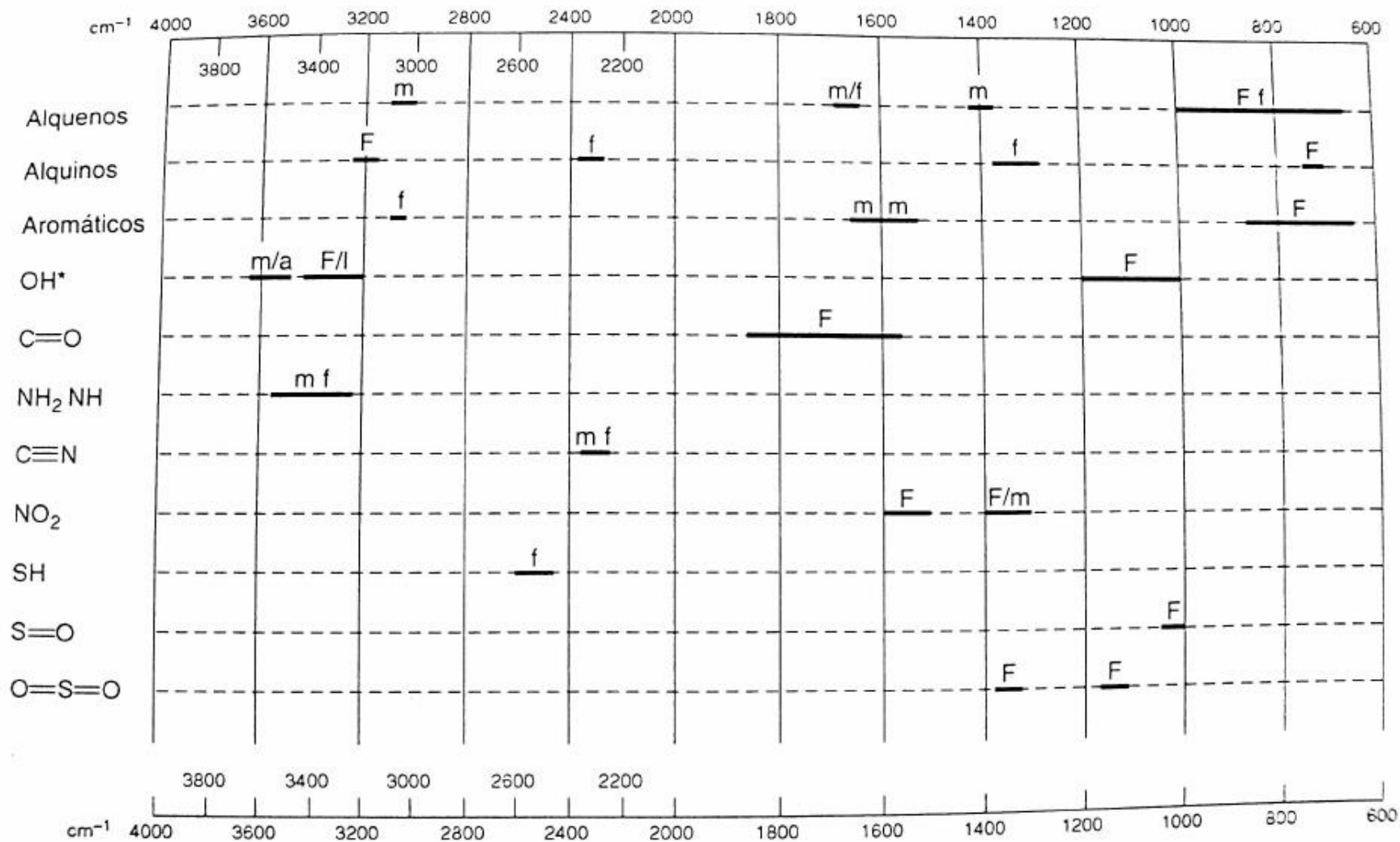
Interpretação: Espectro IV

Ligação	Energia da ligação (KJ)	Frequência estiramento (cm ⁻¹)
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 cm^{-1}	N-H (1°, 2° amines)	1680-1640 cm^{-1}	C=C (alkenes)
3500-3200 cm^{-1}	O-H (alcohols)	1600-1585 cm^{-1}	C-C (aromatics)
3100-3000 cm^{-1}	C-H (alkenes, aromatics)	1500-1400 cm^{-1}	C-C (aromatics)
3000-2850 cm^{-1}	C-H (alkanes)	1335-1250 cm^{-1}	C-N (aromatic amines)
2830-2695 cm^{-1}	C-H (aldehydes)	1250-1020 cm^{-1}	C-N (aliphatic amines)
1750-1665 cm^{-1}	C=O (see discussion on back)	1300-1050 cm^{-1}	C-O (alcohols, esters)


Interpretação: Espectro IV

<i>range</i>	<i>type of carbonyl</i>	<i>examples</i>
1750-1735 cm^{-1}	saturated aliphatic esters	
1740-1720 cm^{-1}	saturated aliphatic aldehydes	
1730-1715 cm^{-1}	α,β -unsaturated esters	
1715 cm^{-1}	saturated aliphatic ketones	
1710-1665 cm^{-1}	α,β -unsaturated aldehydes and ketones	

Interpretação: Espectro IV

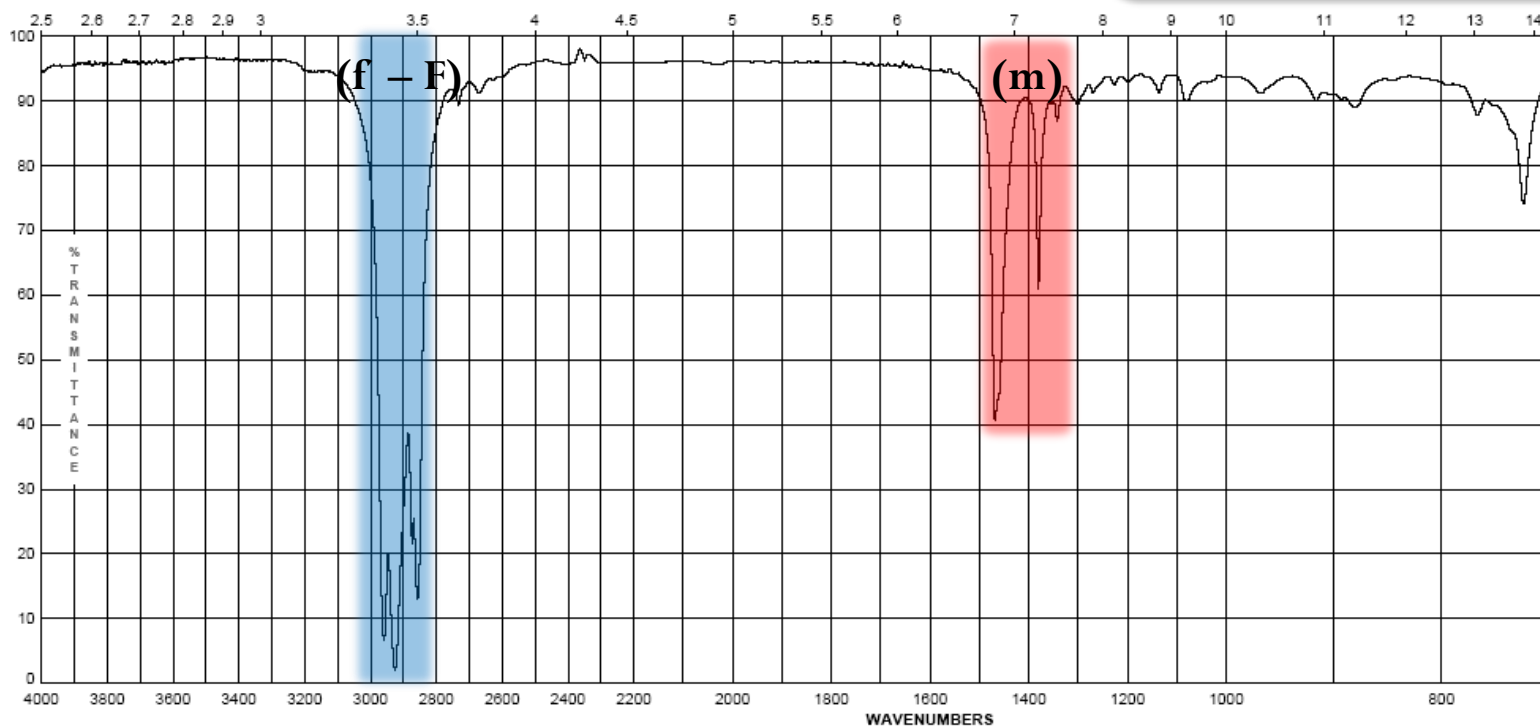
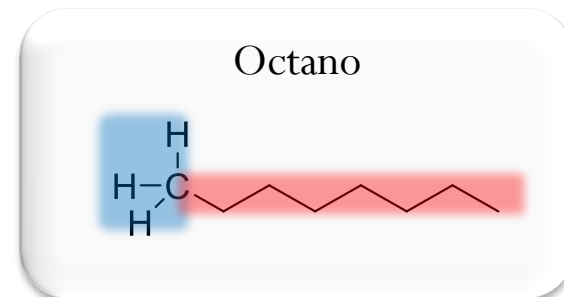
- Gasta-se mais energia na deformação axial do que na deformação angular

Tabela 13.4 Freqüências de deformação axial importantes no IV

Tipo de ligação	Número de onda (cm ⁻¹)	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 (álcool)	3.650—3.200	forte, larga
O—H (ácido carboxílico)	3.300—2.500	forte, muito larga
N—H	3.500—3.300	média, larga
C—H	3.300—2.700	média

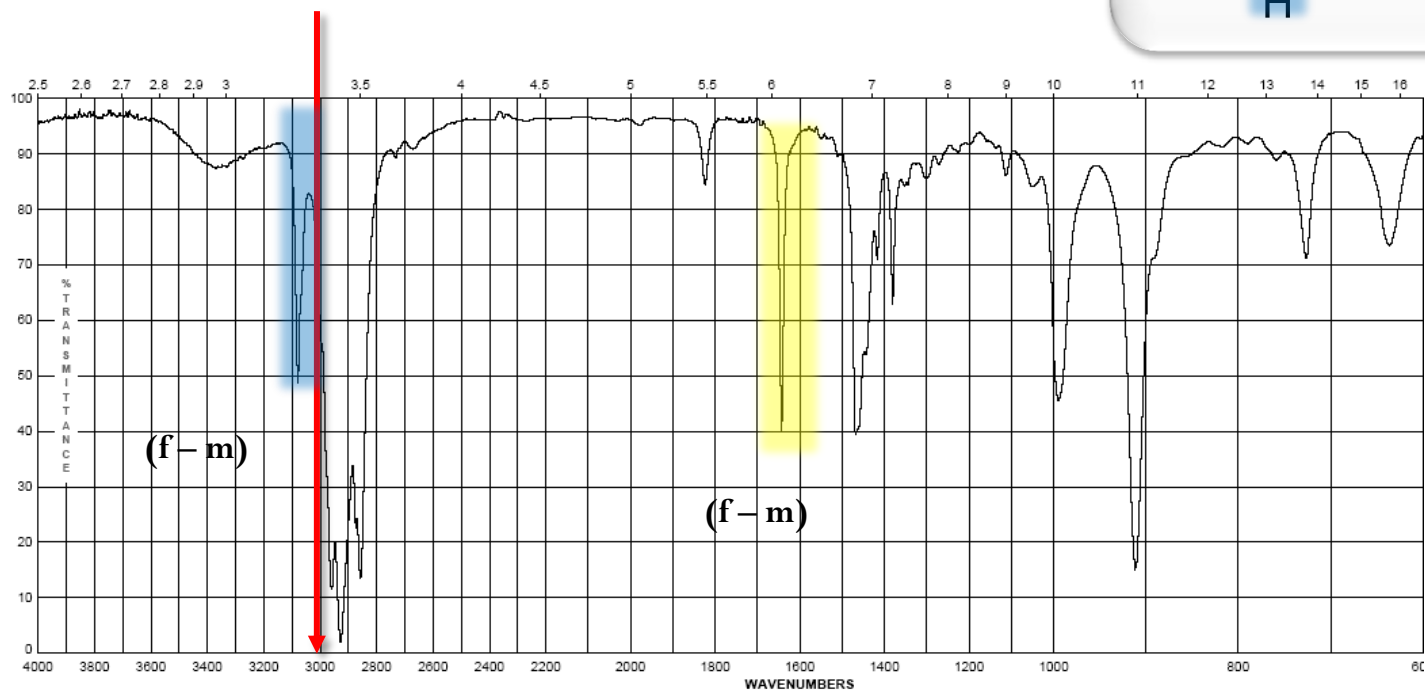
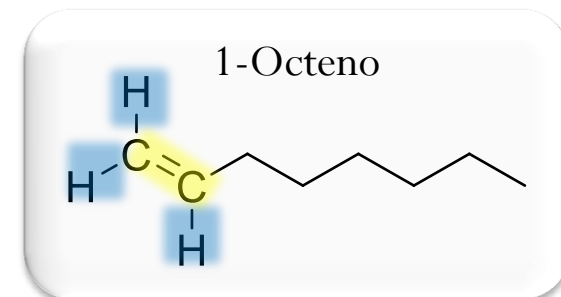
1. Alcanos – combinação de ligações de C-C e C-H

- C-C estiramento e deformação angular: $1360-1470\text{ cm}^{-1}$
- CH_2-CH_2 : $1450-1470\text{ cm}^{-1}$
- CH_2-CH_3 : $1360-1390\text{ cm}^{-1}$
- $\text{sp}^3\text{ C-H}$: $2800-3000\text{ cm}^{-1}$



2. Alcenos – ligações C=C e C-H

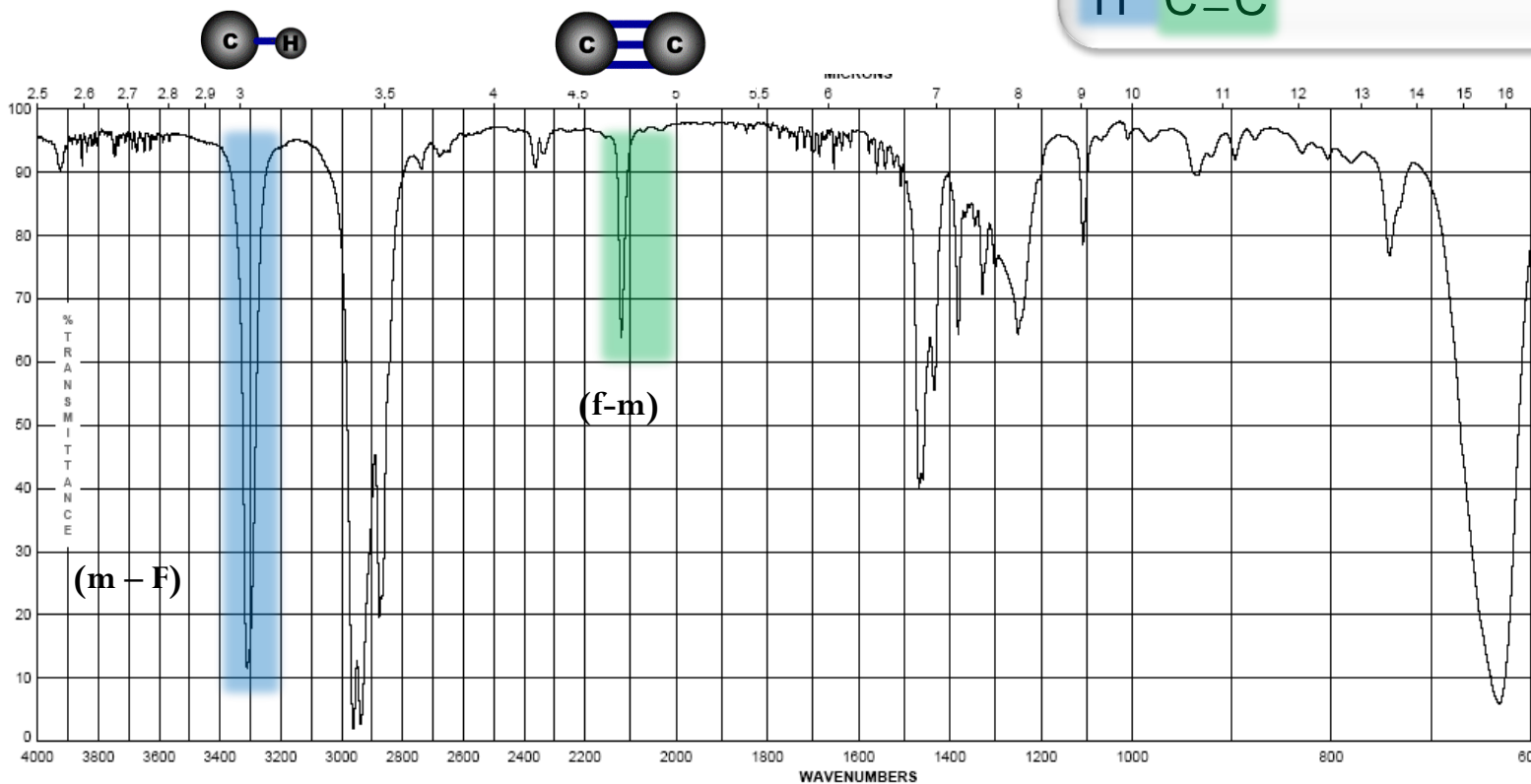
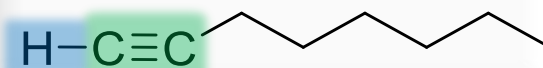
- C=C estiramento $1620-1680\text{ cm}^{-1}$
- C-H estiramento $3000-3100\text{ cm}^{-1}$
- A diferença entre C-H de alcano, alceno ou alcino é importante! Se a banda estiver ligeiramente acima de 3000 é vinil sp^2 ou alquil sp ; se estiver abaixo de 3000 é alquil sp^3



3. Alcinos

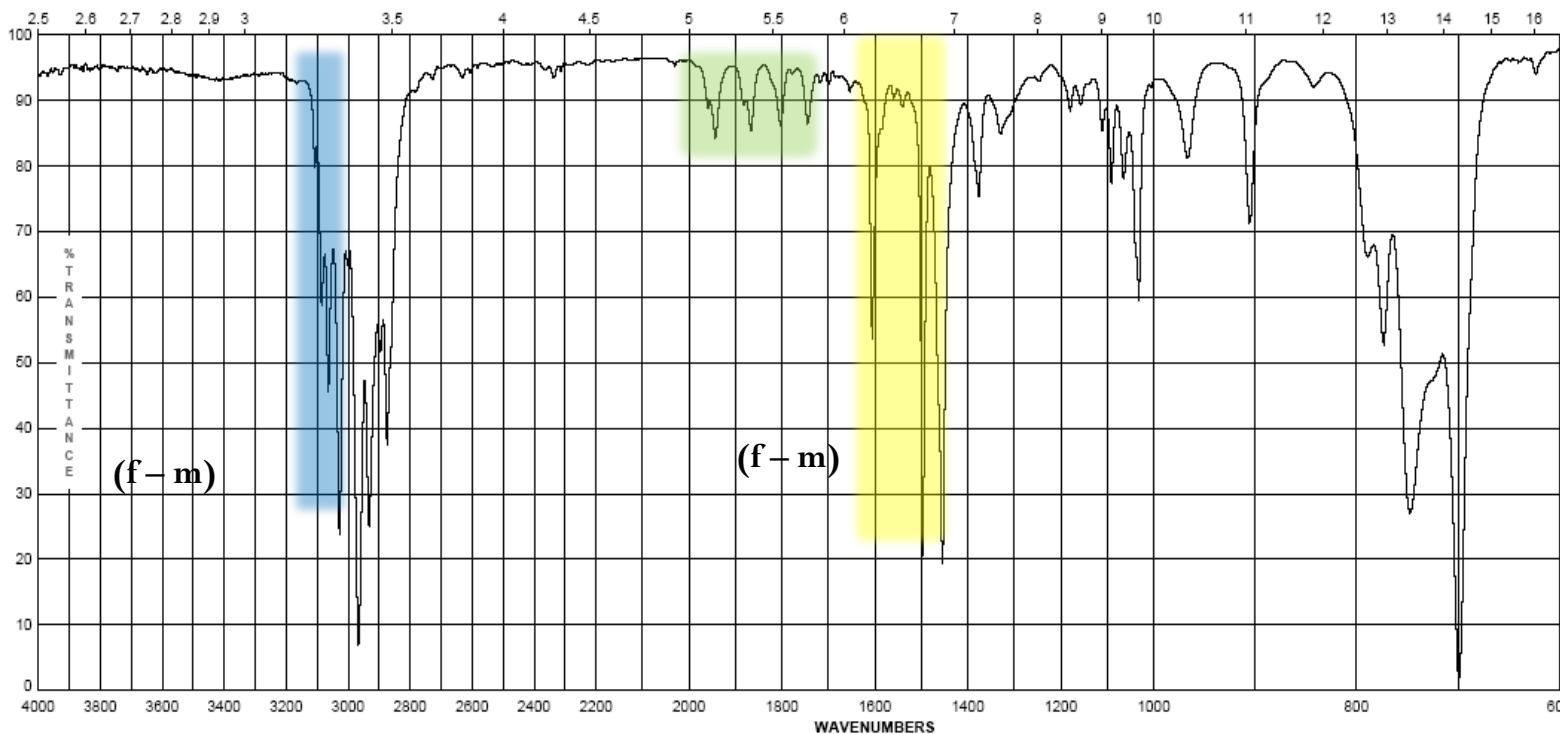
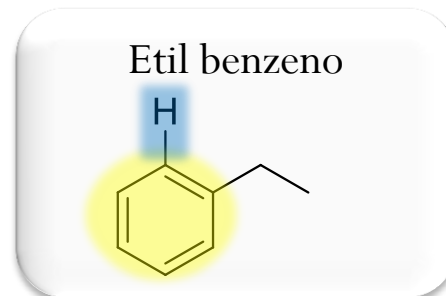
- $\text{C}\equiv\text{C}$ estiramento $2100\text{-}2260\text{ cm}^{-1}$;
- C-H para alcinos terminais $3200\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$
- Alcinos internos ($\text{R-C}\equiv\text{C-R}$) não teria essa banda!

1-Octino



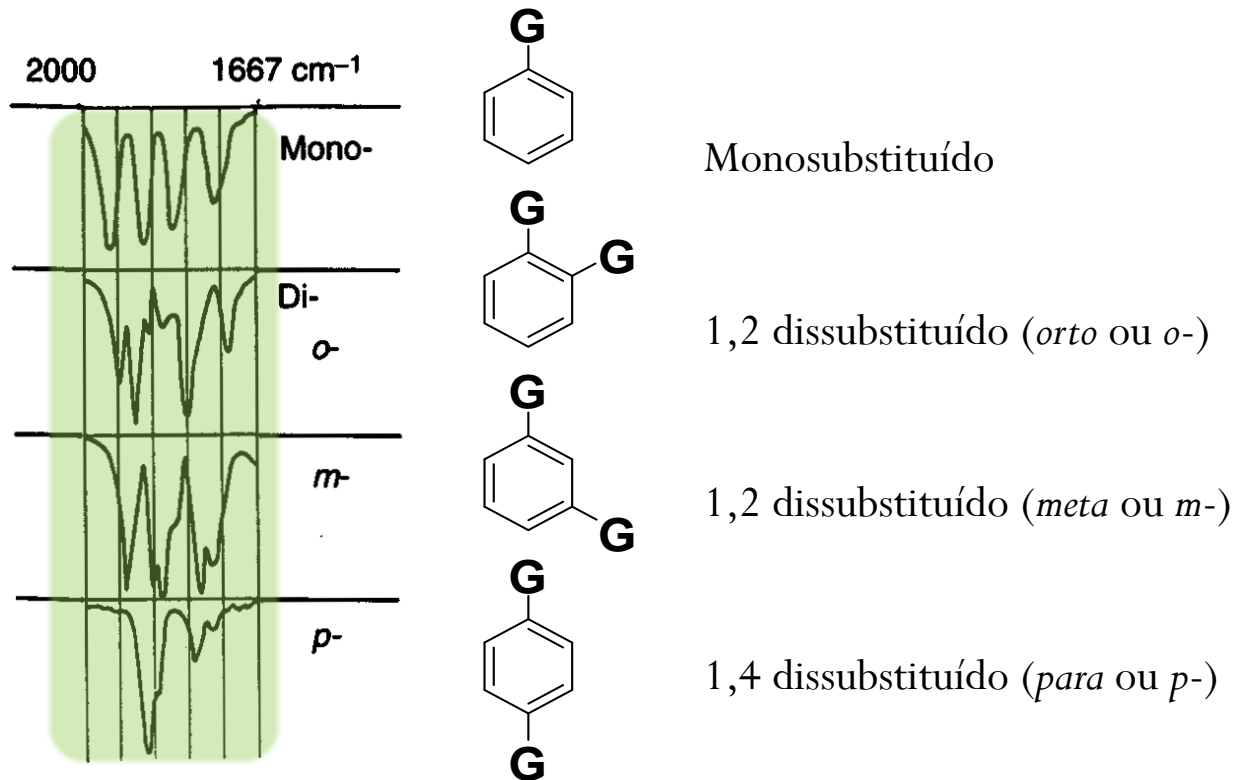
4. Aromáticos

- 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 cm^{-1}
- C-H do anel é similar ao C-H vinílico : 3000-3100 cm^{-1}



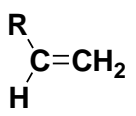
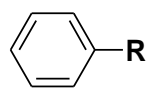
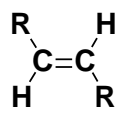
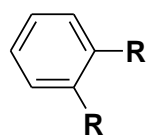
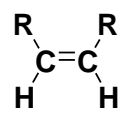
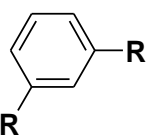
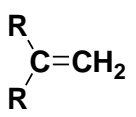
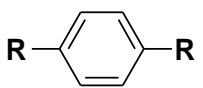
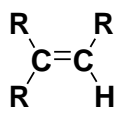
4. Aromáticos

- 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

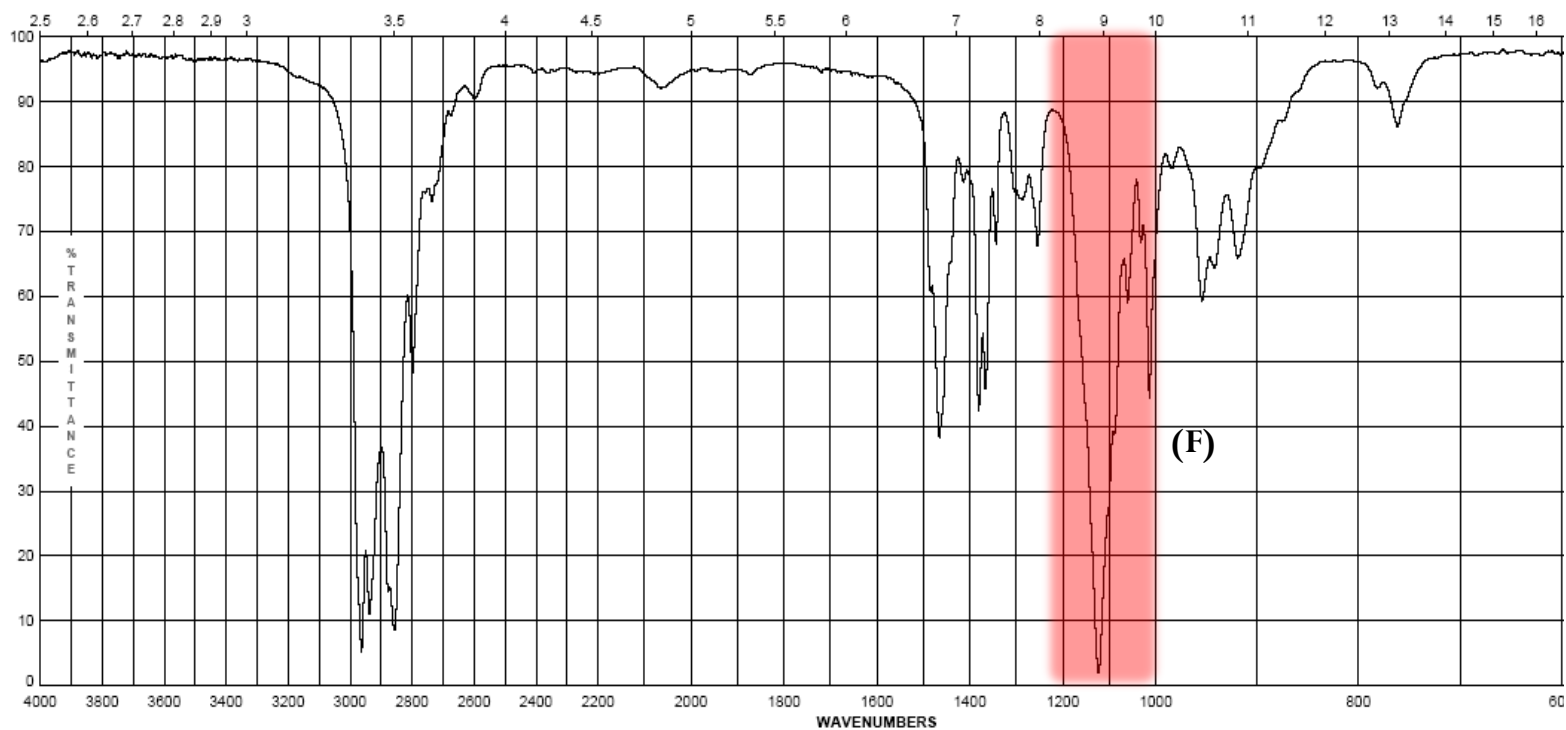
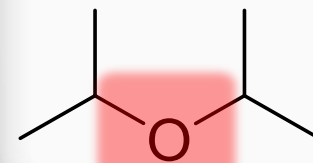
- A substituição de aromáticos e alcenos pode ser discernida pela região de vibração de flexão fora do plano
- No entanto, outros picos frequentemente estão presentes nesta região. Esses picos devem ser usados apenas para reforçar o que é conhecido ou para fazer uma hipótese sobre o padrão funcional.

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

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

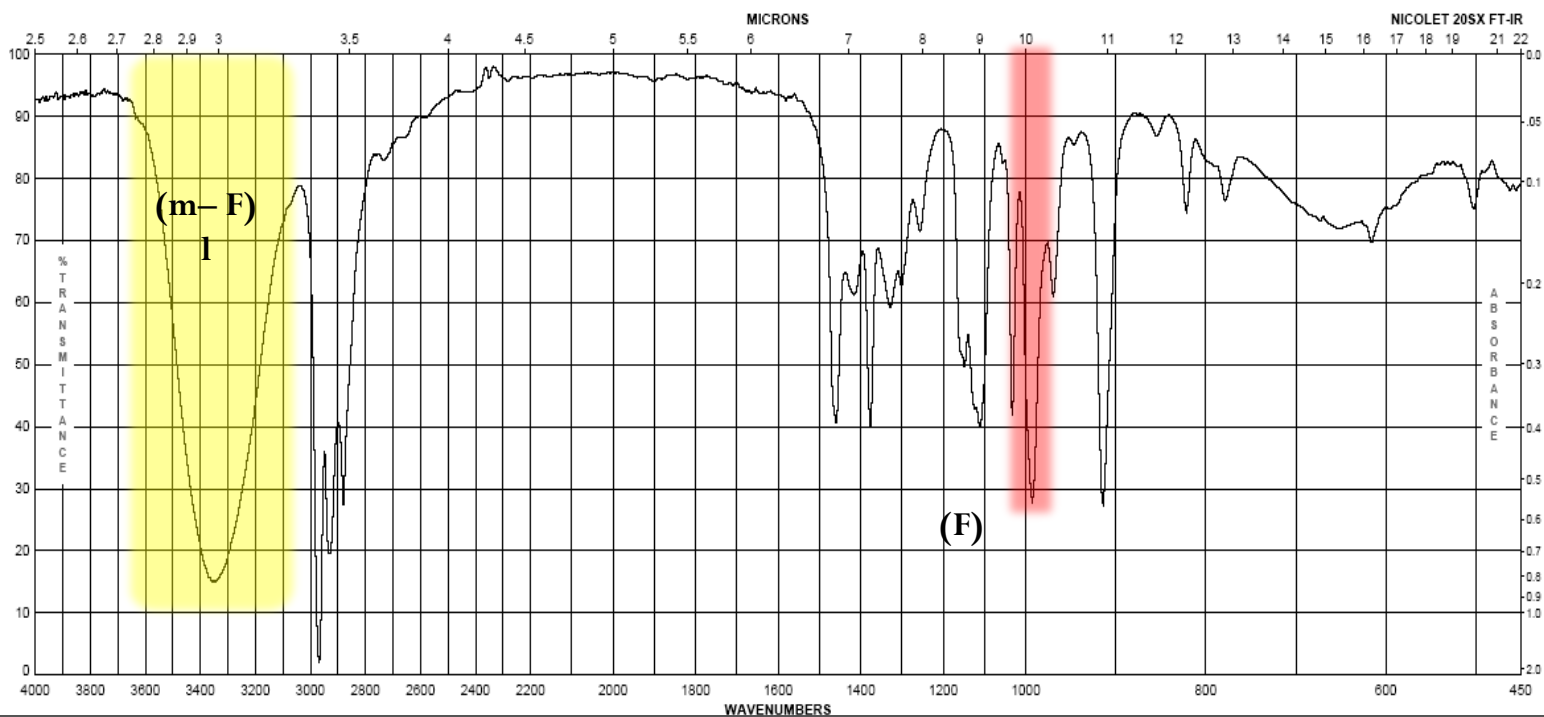
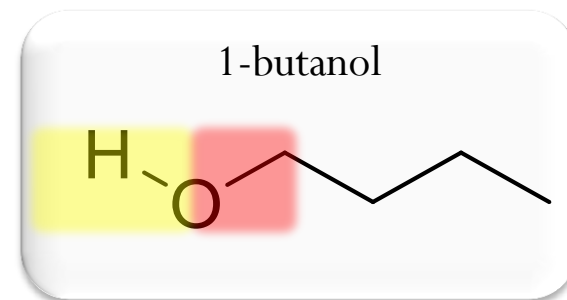
- Forte deformação antisimétrica C-O-C em 1050-1150 cm^{-1}

Éter diisopropil



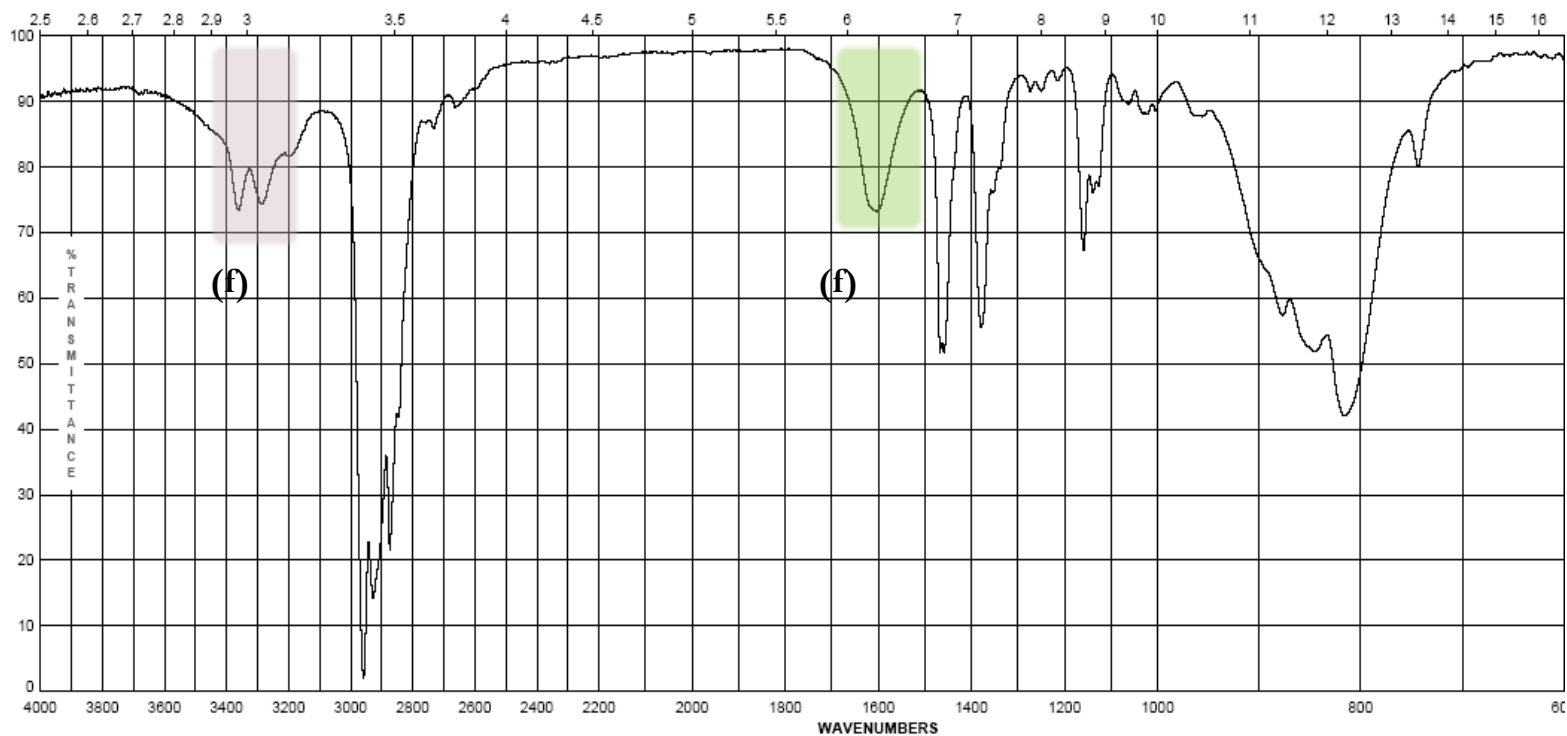
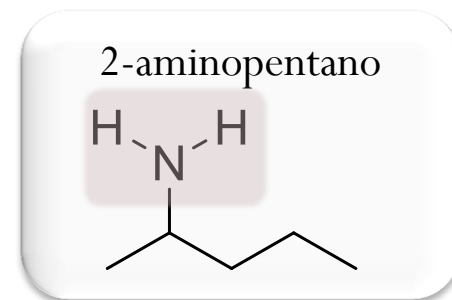
7. Álcool

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



8. Aminas - Primárias

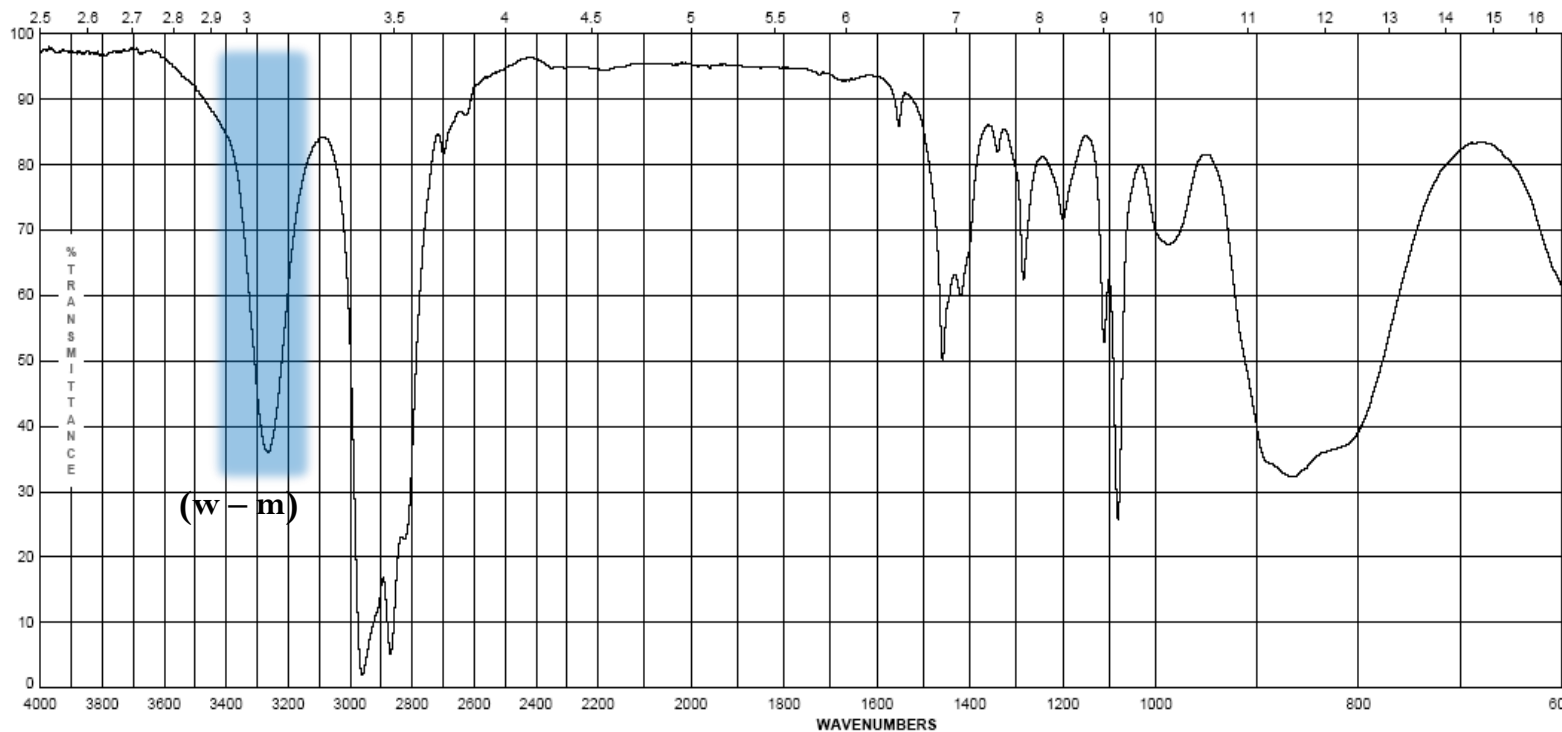
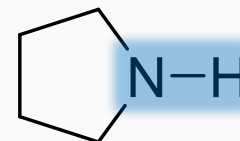
- Estiramento -N-H para NH_2 : pico duplo: $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ (modos simétricos e anti-simétricos)
- -NH_2 : banda de deformação: $1590\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$
- Banda : $780\text{-}820\text{ cm}^{-1}$ (sem diagnóstico)



9. Aminas – Secundárias

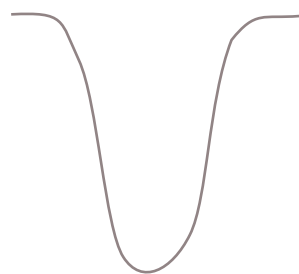
- Banda N-H para R_2N-H : $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ (mais fraco do que banda $-O-H$)
- Aminas terciárias (R_3N) não tem ligação N-H e não tem banda nessa região

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 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**

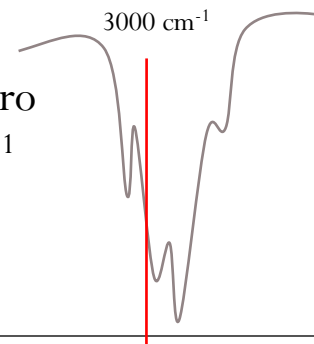


Pico em formato V
Ligação **-N—H** para
amina 2° (**R₂N—H**)



Pico em formato W
Ligação **-N—H** para
amina 1° (**RNH₂**)

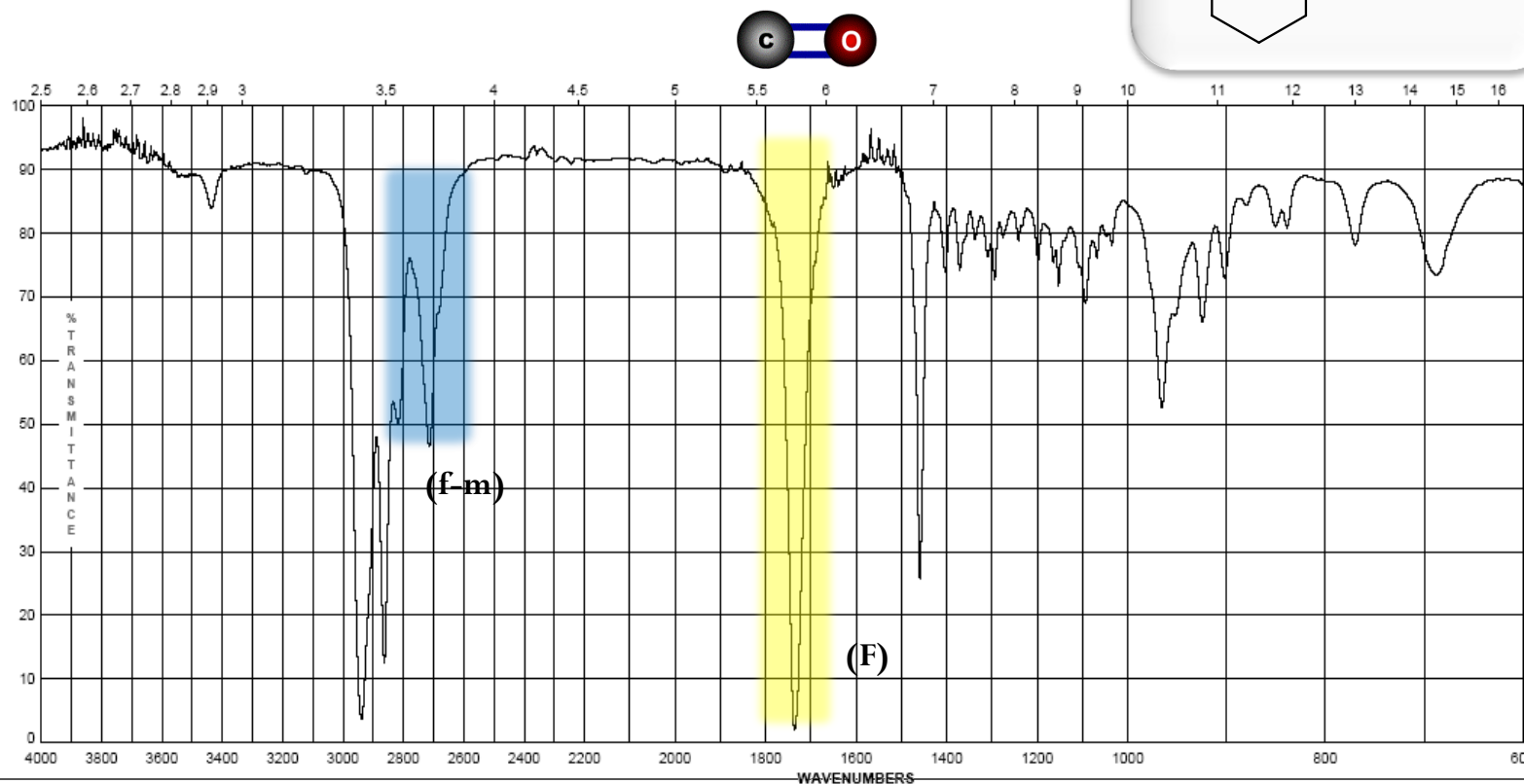
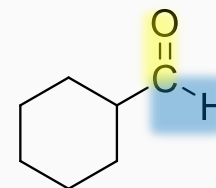
Pico pequeno com ombro
logo acima de 3000 cm^{-1}
C=C—H ou **Ph—H**



10. Aldeído

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

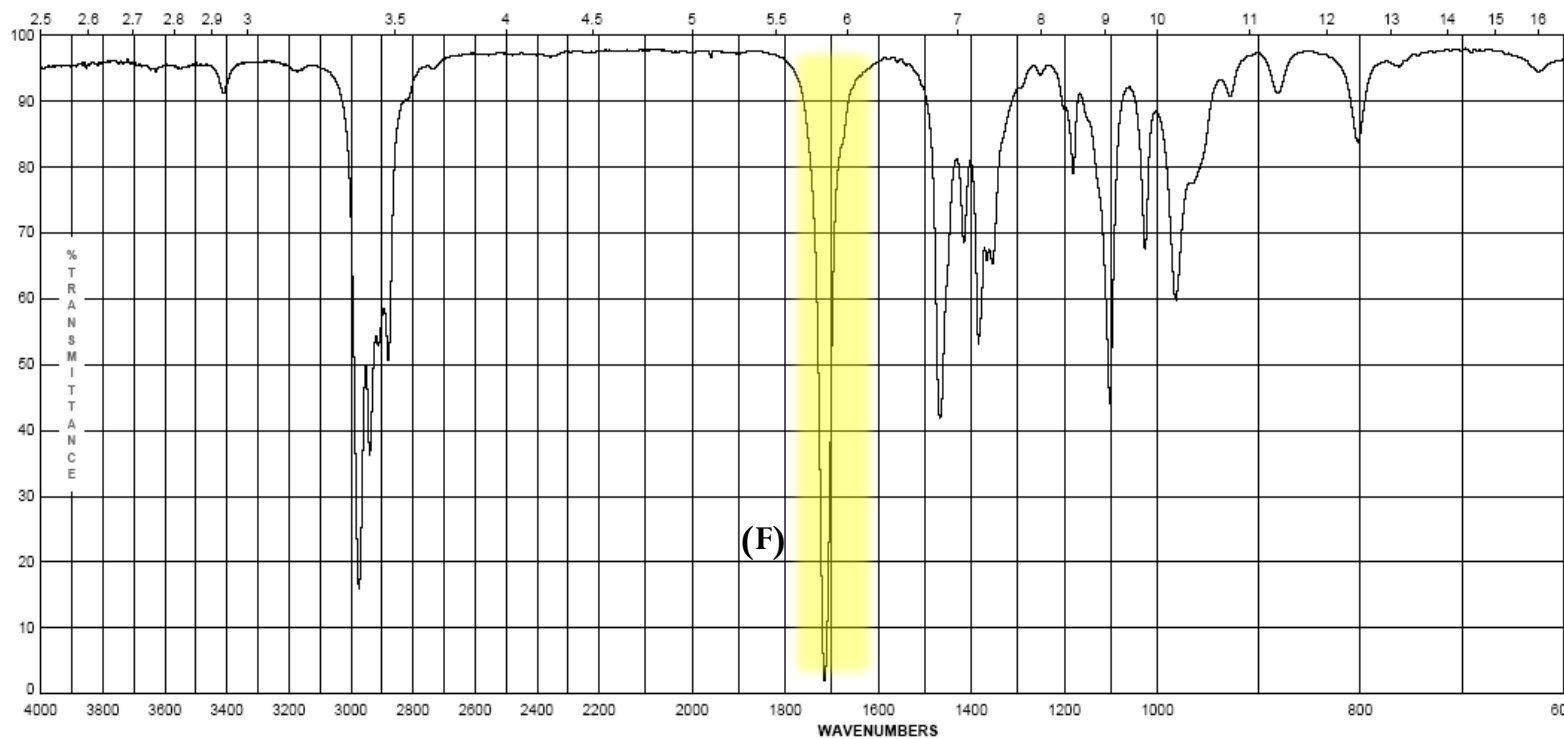
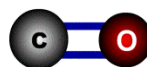
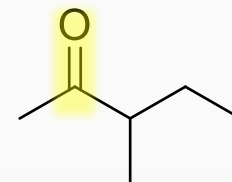
Ciclohexil carboxaldeído



11. Cetonas

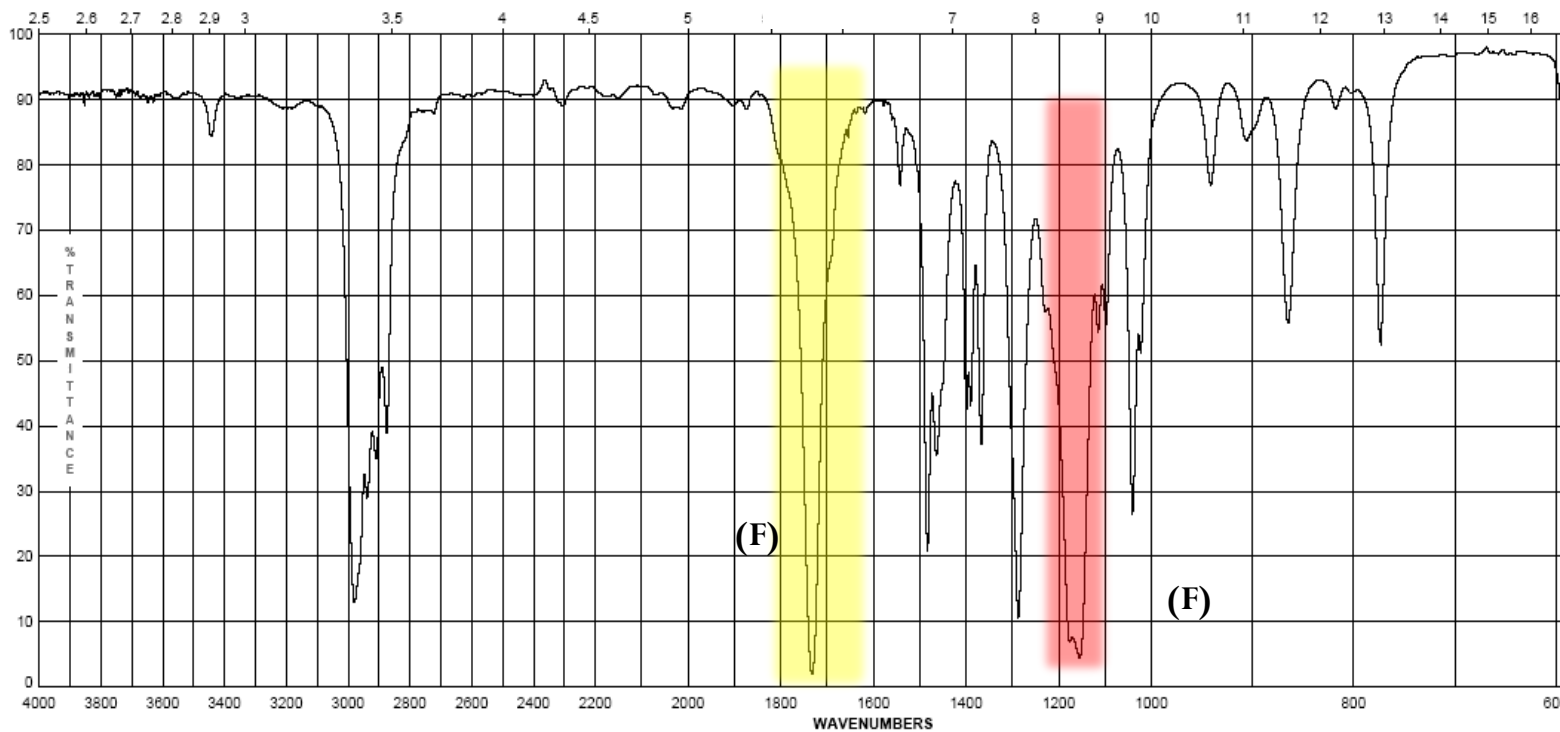
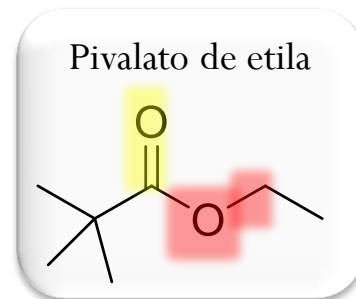
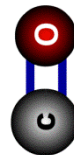
- Espectro mais simples
- Estiramento C=O : 1705-1725 cm^{-1}

3-metil-2-pentanona



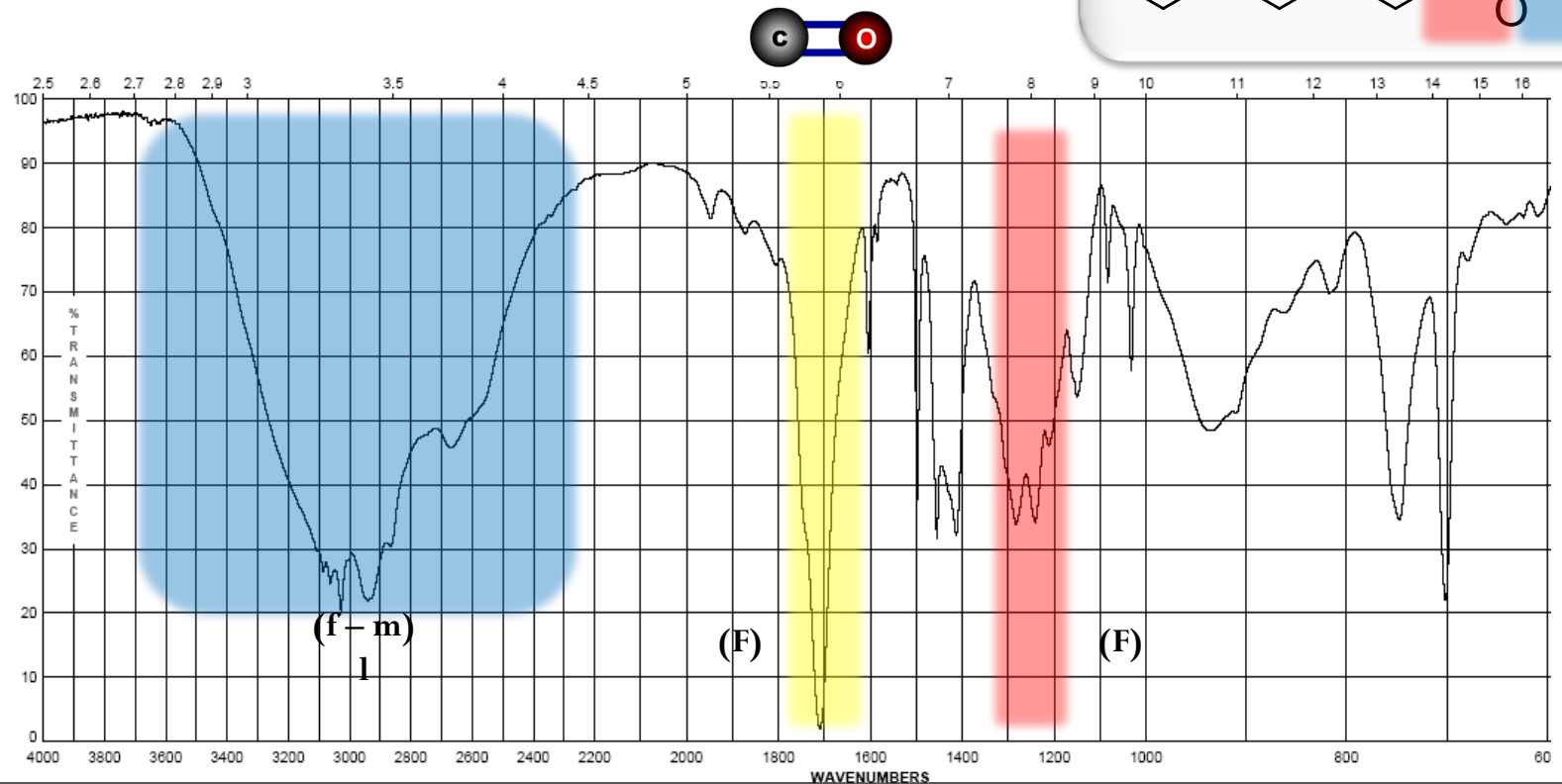
12. Ésteres

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



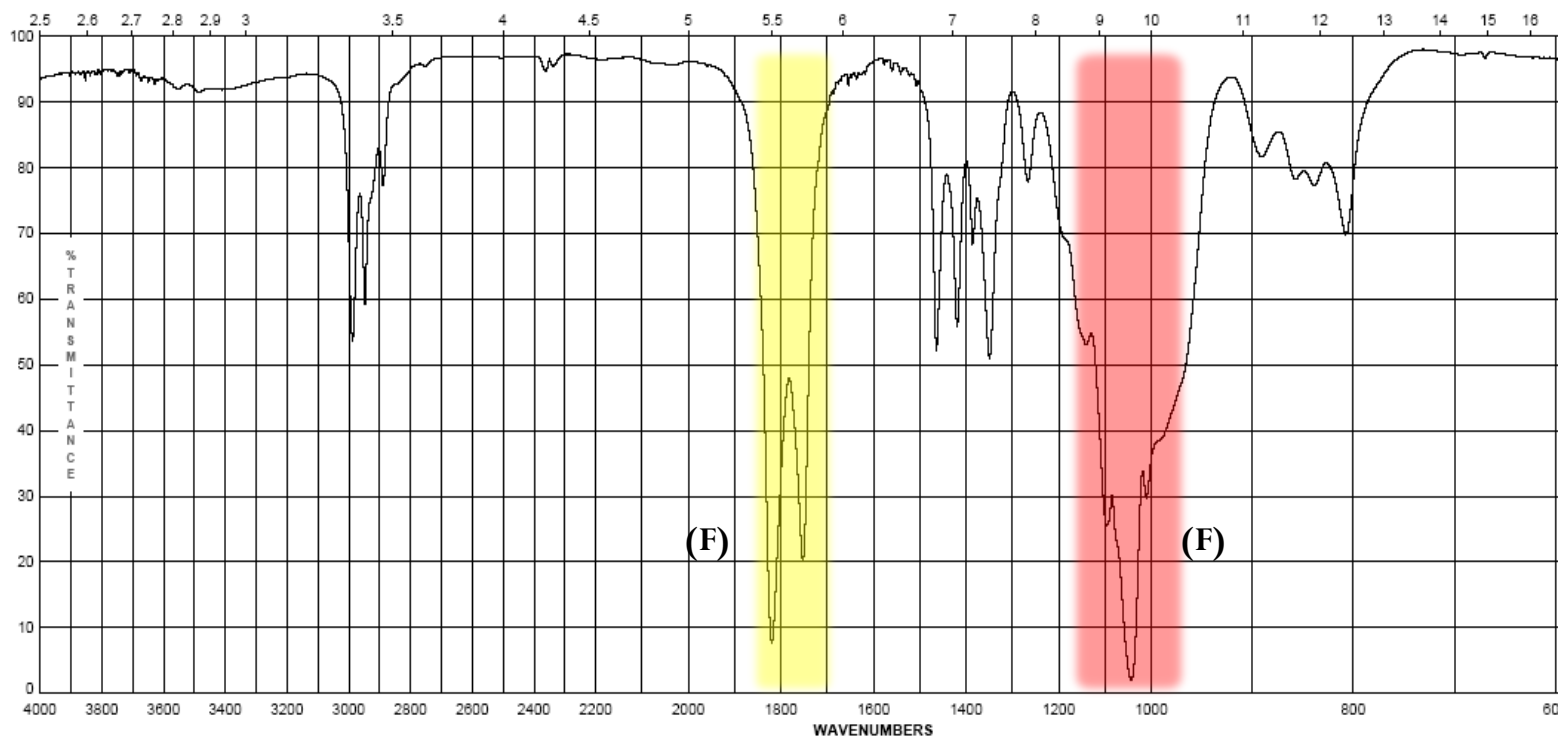
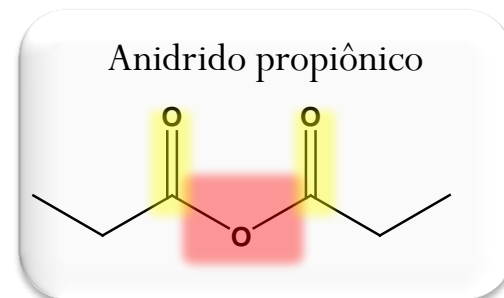
13. Ácidos carboxílicos

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



14. Anidridos acéticos

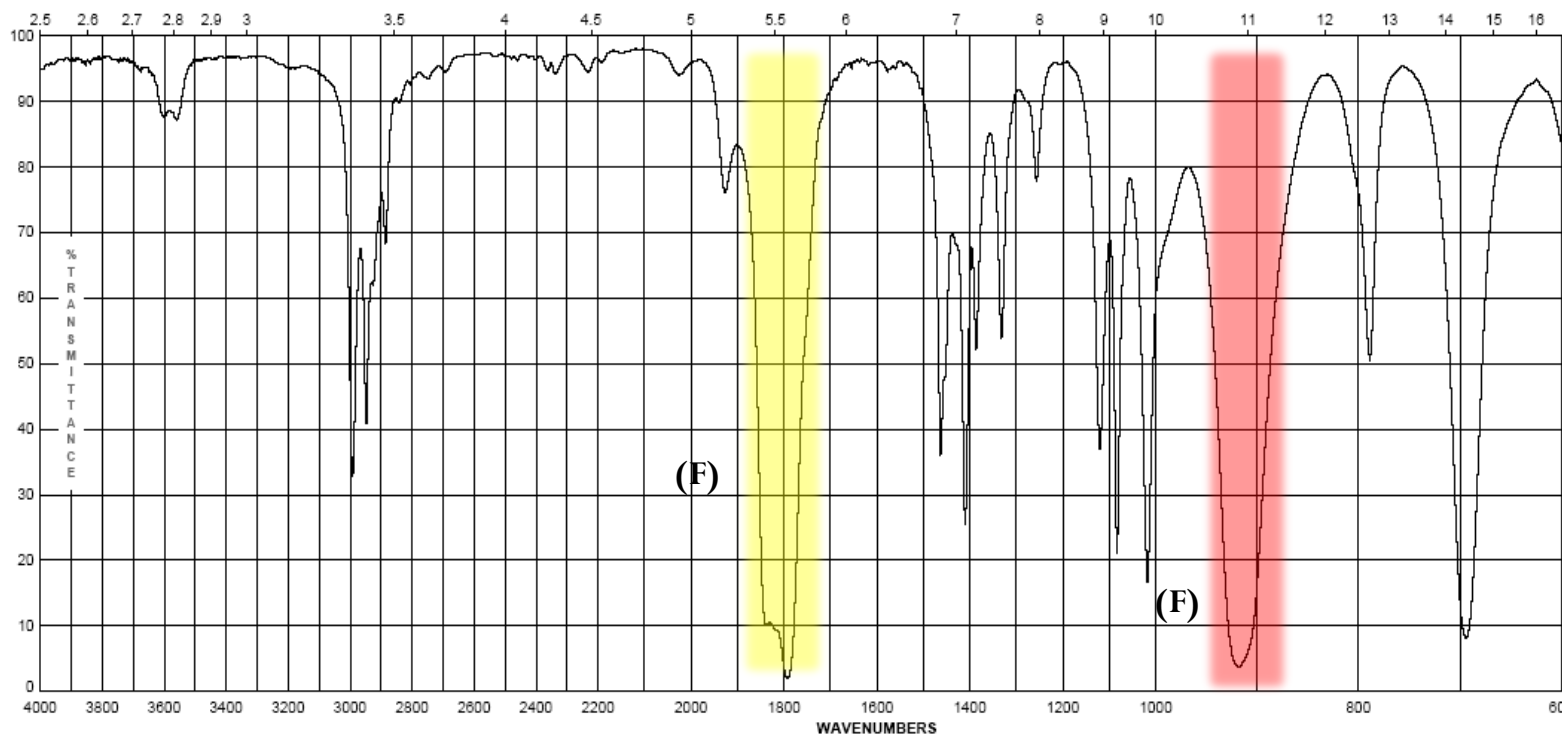
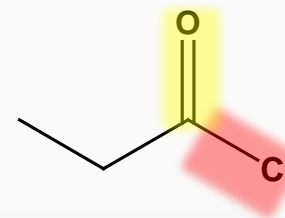
- Acoplamento do anidrido por meio do oxigênio do éter divide a banda C=O em duas com uma separação de 70 cm^{-1}
- As bandas estão em $1740\text{-}1770\text{ cm}^{-1}$ e $1810\text{-}1840\text{ cm}^{-1}$
- C-O : $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$



15. Halogenetos ácidos

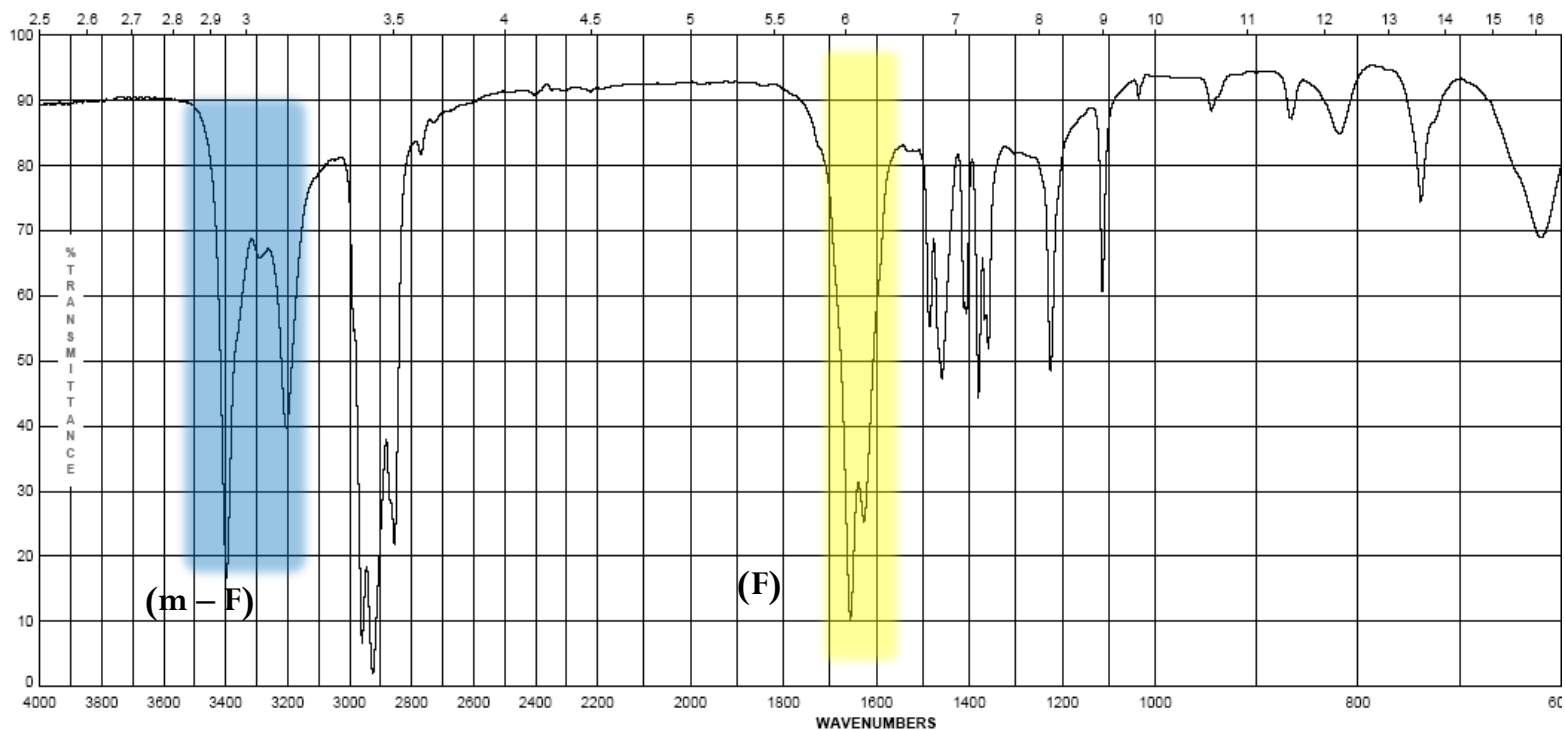
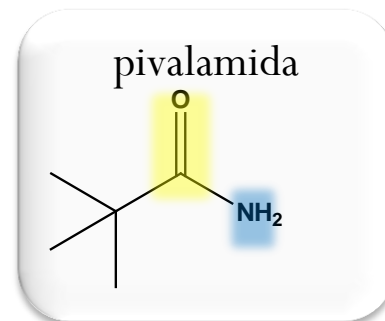
- Banda em $1770\text{-}1820\text{ cm}^{-1}$ para $\text{C}=\text{O}$
- Ligações a halogênios, devido ao seu tamanho (Lei de Hooke), ocorrem em baixas frequências, apenas Cl é leve o suficiente para banda em IR, C-Cl : $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$

Cloreto de propionil



16. Amidas

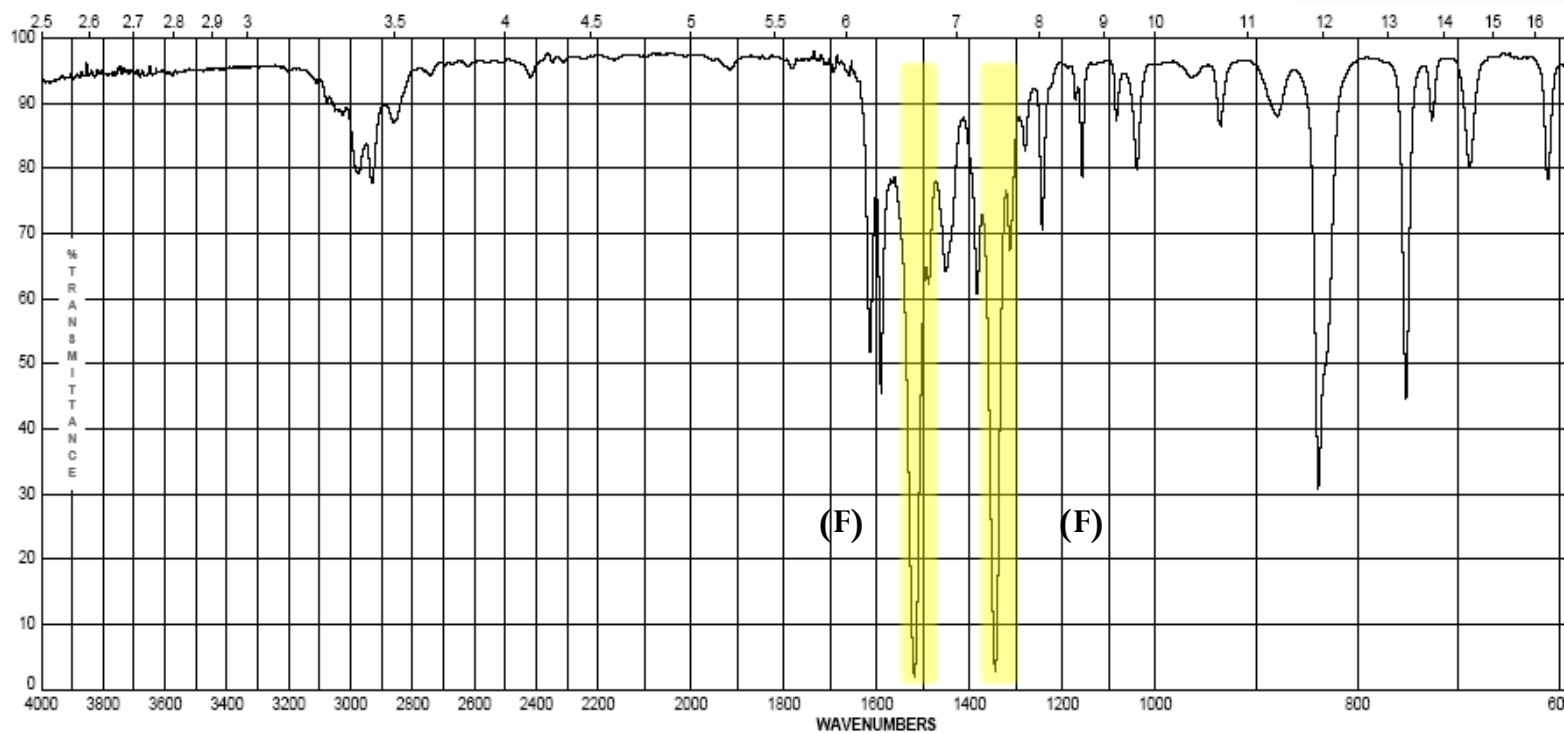
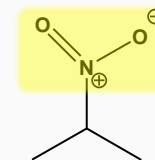
- Estiramento C=O em 1640-1680 cm^{-1}
- Se amida é primária (-NH₂), estiramento N-H ocorre como duplete em 3200-3500 cm^{-1}
- Se amida é secundária (-NHR), estiramento N-H ocorre como singlete estreito em 3200-3500 cm^{-1}



17. Grupo Nitro (-NO₂)

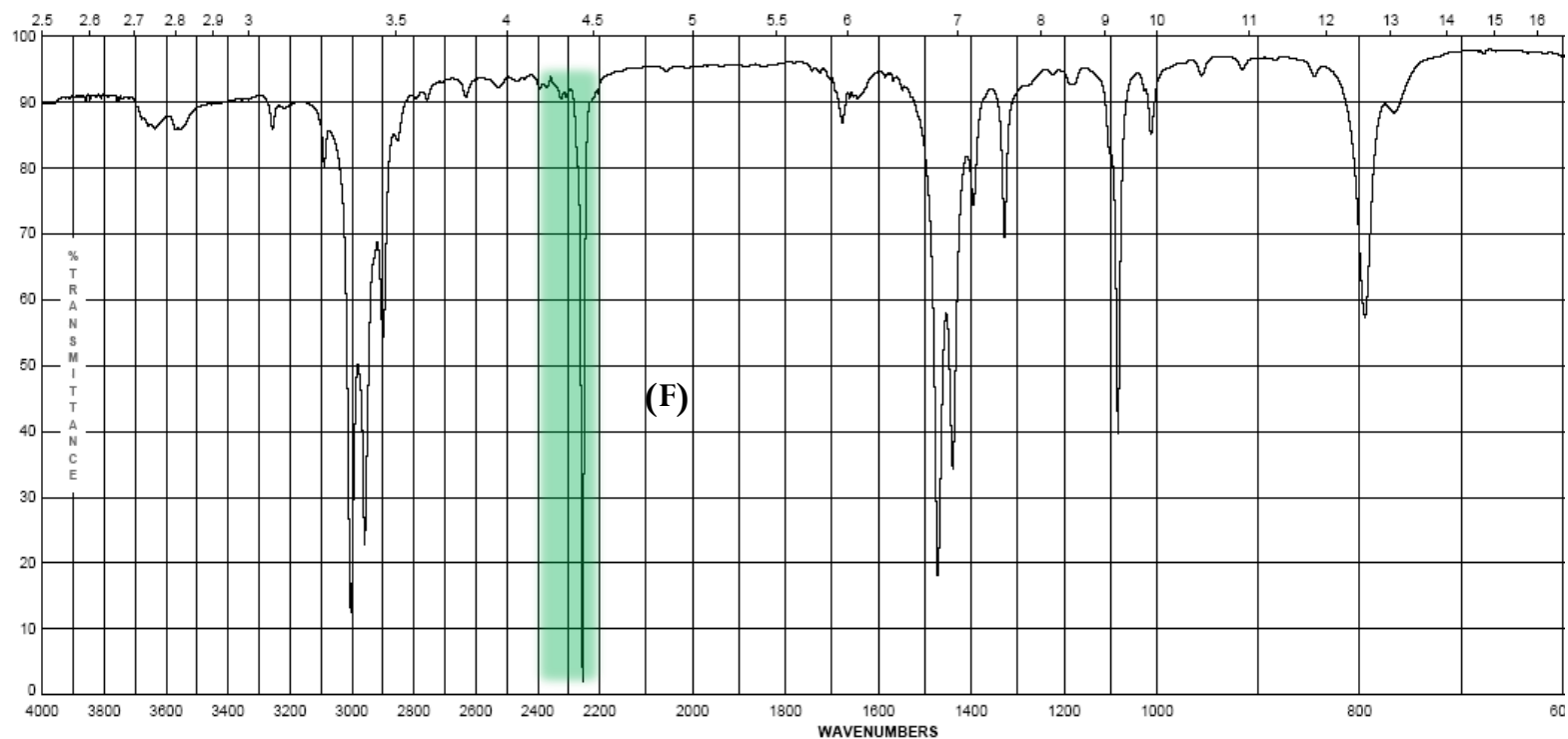
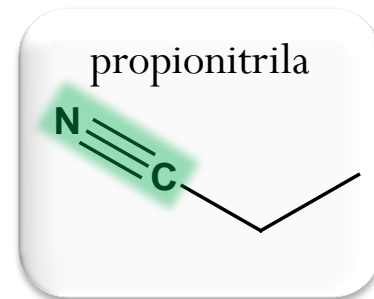
- Duas bandas são observadas (simétrica e assimétrica) em 1300-1380 cm⁻¹ e 1500-1570 cm⁻¹

2-nitropropano



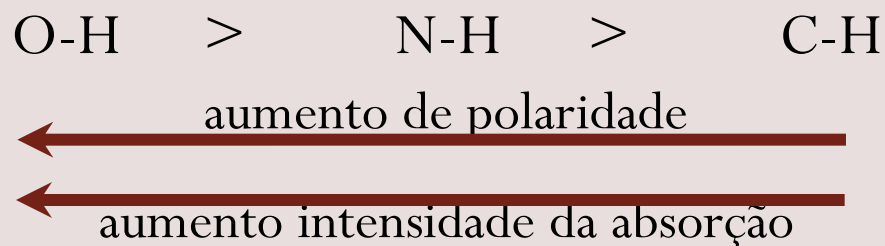
18. Nitrilas ($-\text{C}\equiv\text{N}$)

- 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

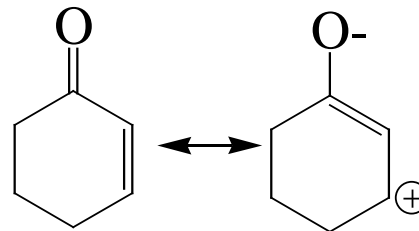


Interpretação: Espectro IV

- 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

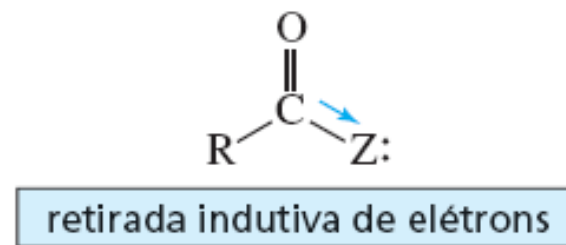


Interpretação: Espectro IV

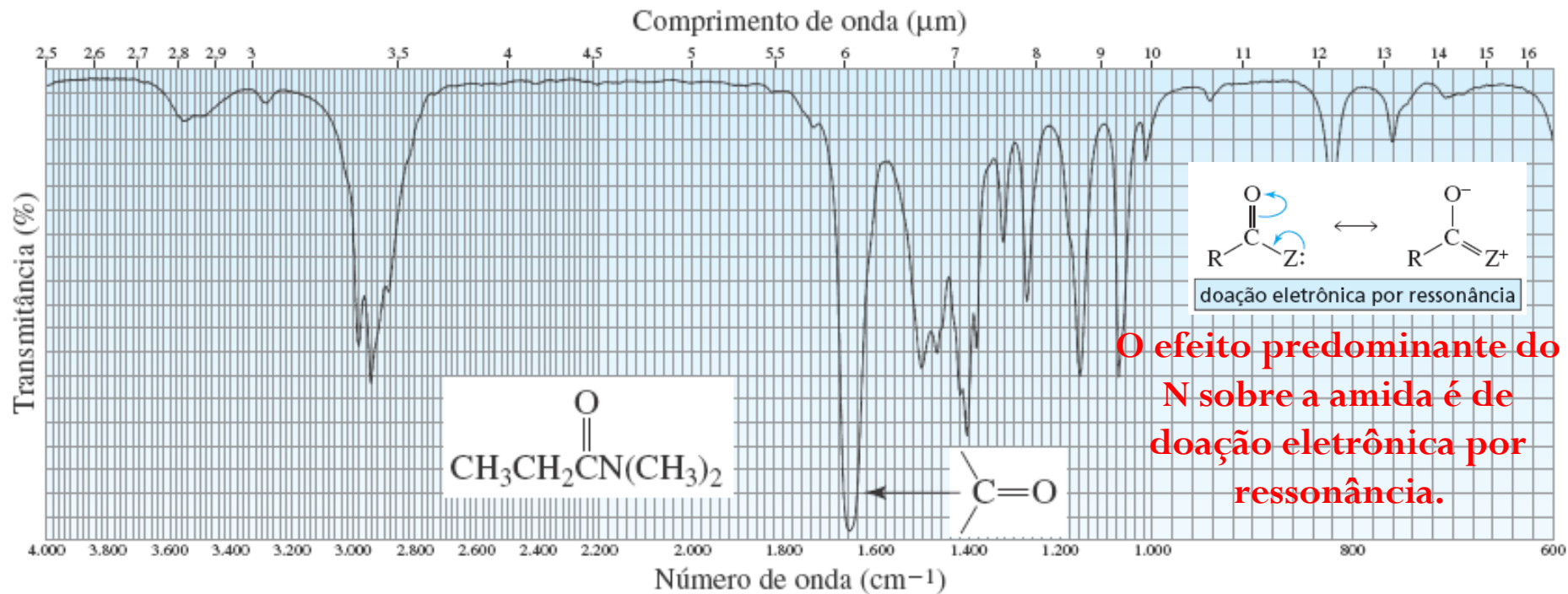
- Outro átomo, que não um carbono, próximo a carbonila (C=O) faz com que a posição da banda de absorção se desloque



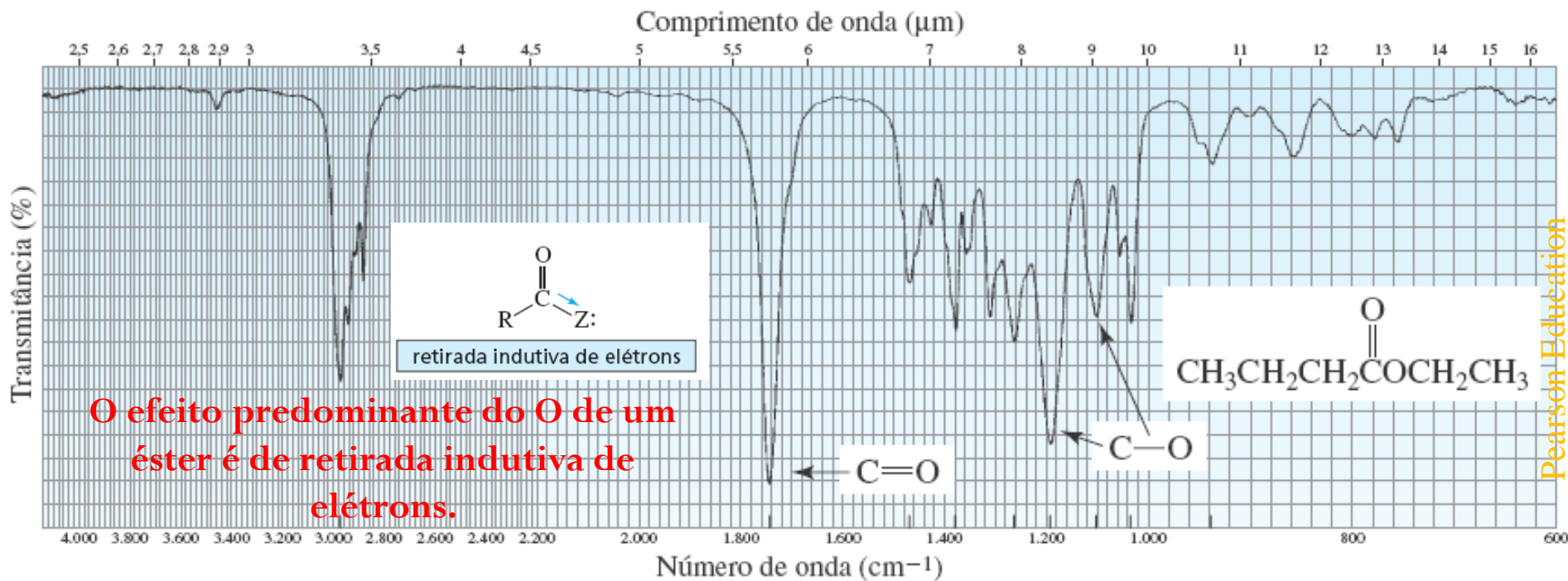
número onda menor



número onda maior



O efeito predominante do N sobre a amida é de doação eletrônica por ressonância.



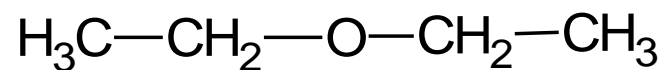
O efeito predominante do O de um éster é de retirada indutiva de elétrons.

Interpretação: Espectro IV

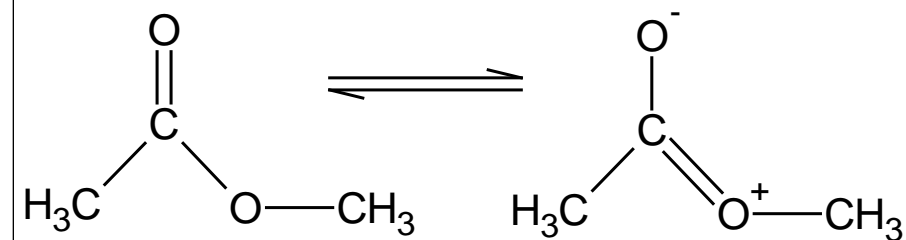
- A posição de uma absorção C-O pode variar:



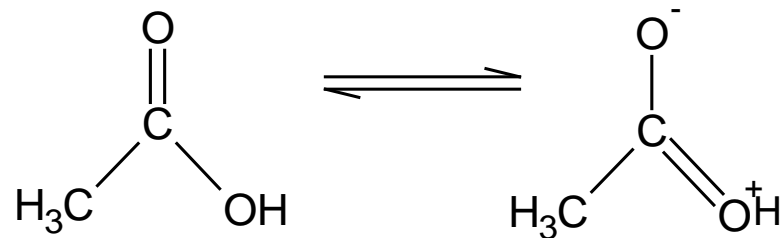
$\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$



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



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



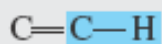
$\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$

Vibrações de deformação axial carbono-hidrogênio

Número de onda (cm^{-1})



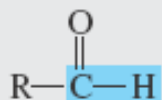
~3.300



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

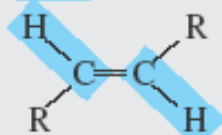
Número de onda (cm^{-1})



1.450—1.420

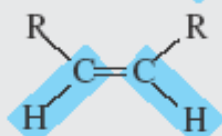


1.385—1.365



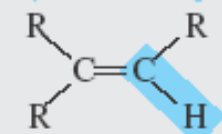
trans

980—960



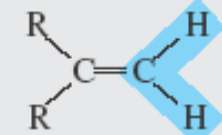
cis

730—675



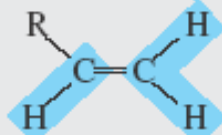
trissubstituído

840—800



alceno terminal

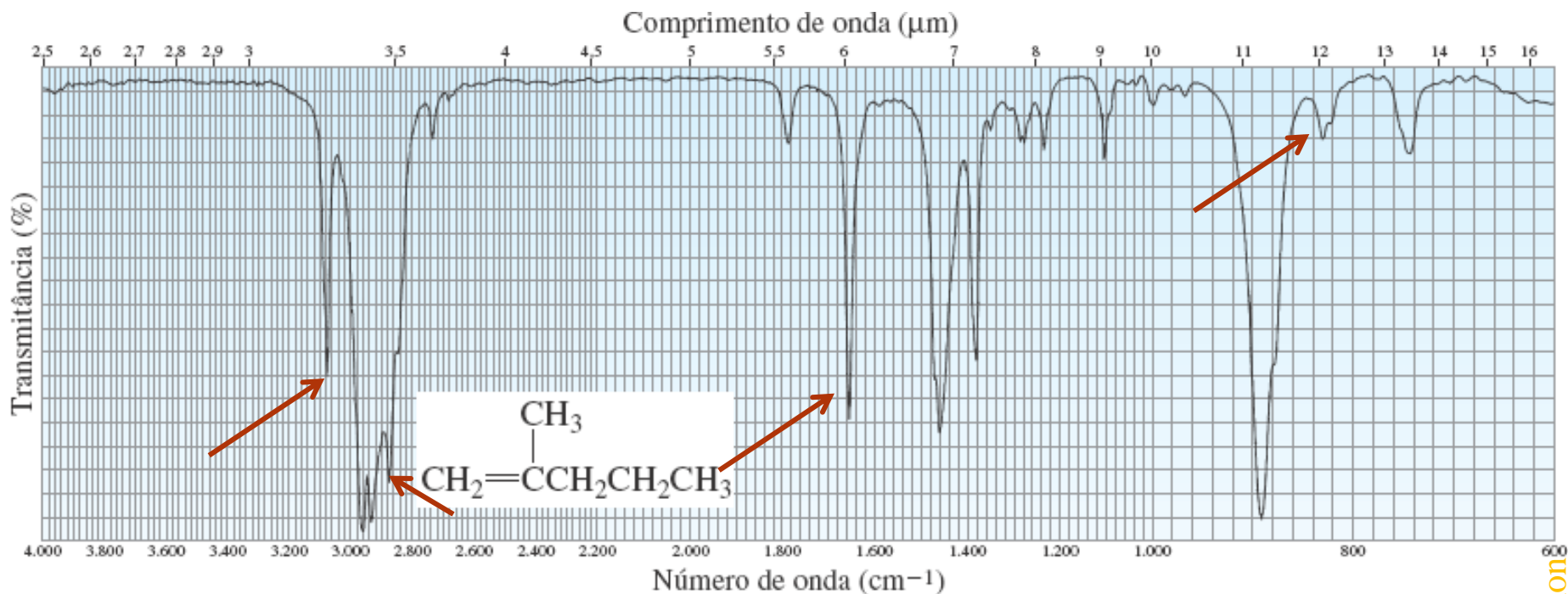
890



alceno terminal

990 e 910

Analizando um Espectro IV



número de onda (cm^{-1})

3075

2950

1650 e 890

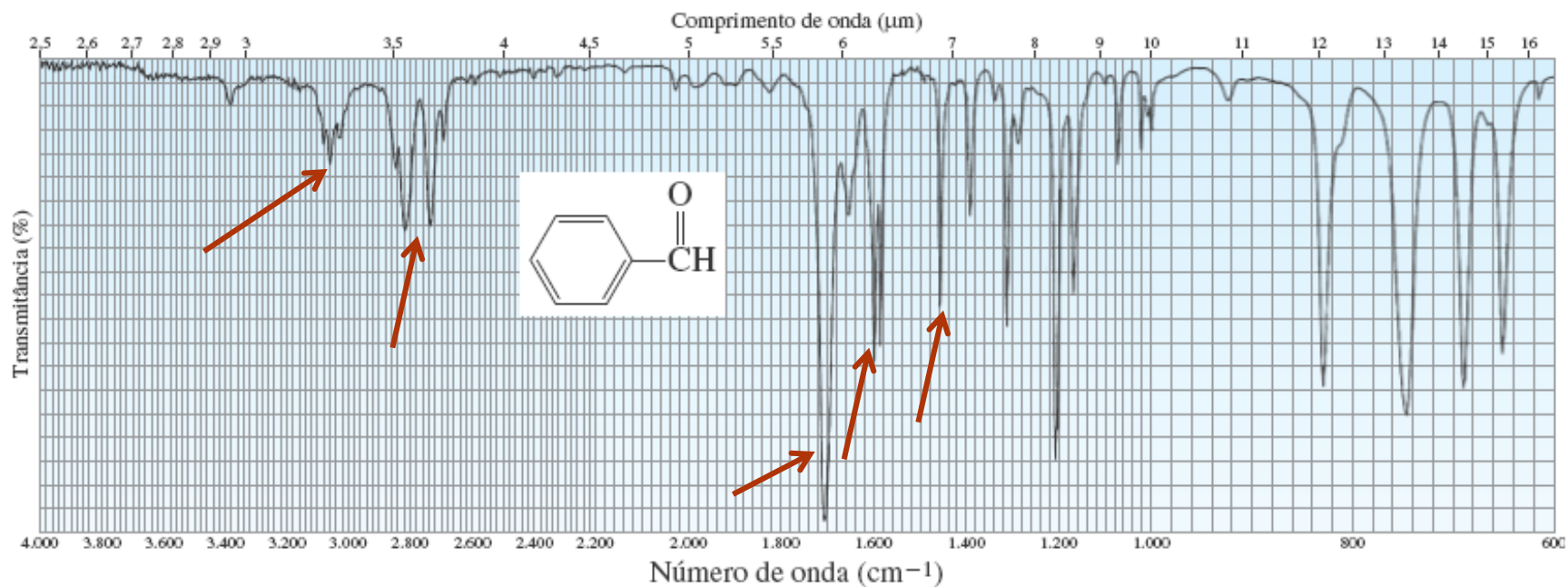
grupo funcional

CH sp^2

CH sp^3

um alceno terminal com dois
substituintes

Analizando um Espectro IV



número de onda (cm^{-1})

3050

2810 e 2730

1600 e 1460

1700

grupo funcional

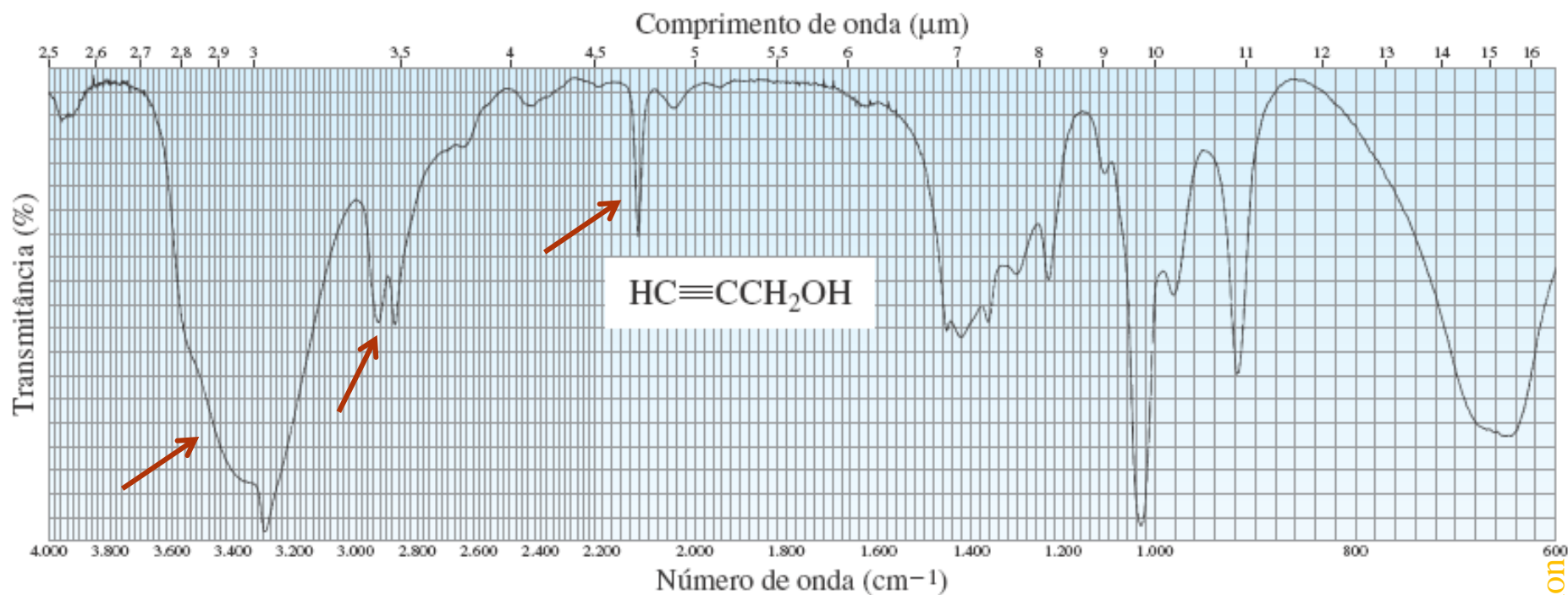
CH sp^2

um aldeído

anel benzeno

carbonila com um caráter
parcial de ligação simples

Analizando um Espectro IV



número de onda (cm^{-1})

3300

2950

2100

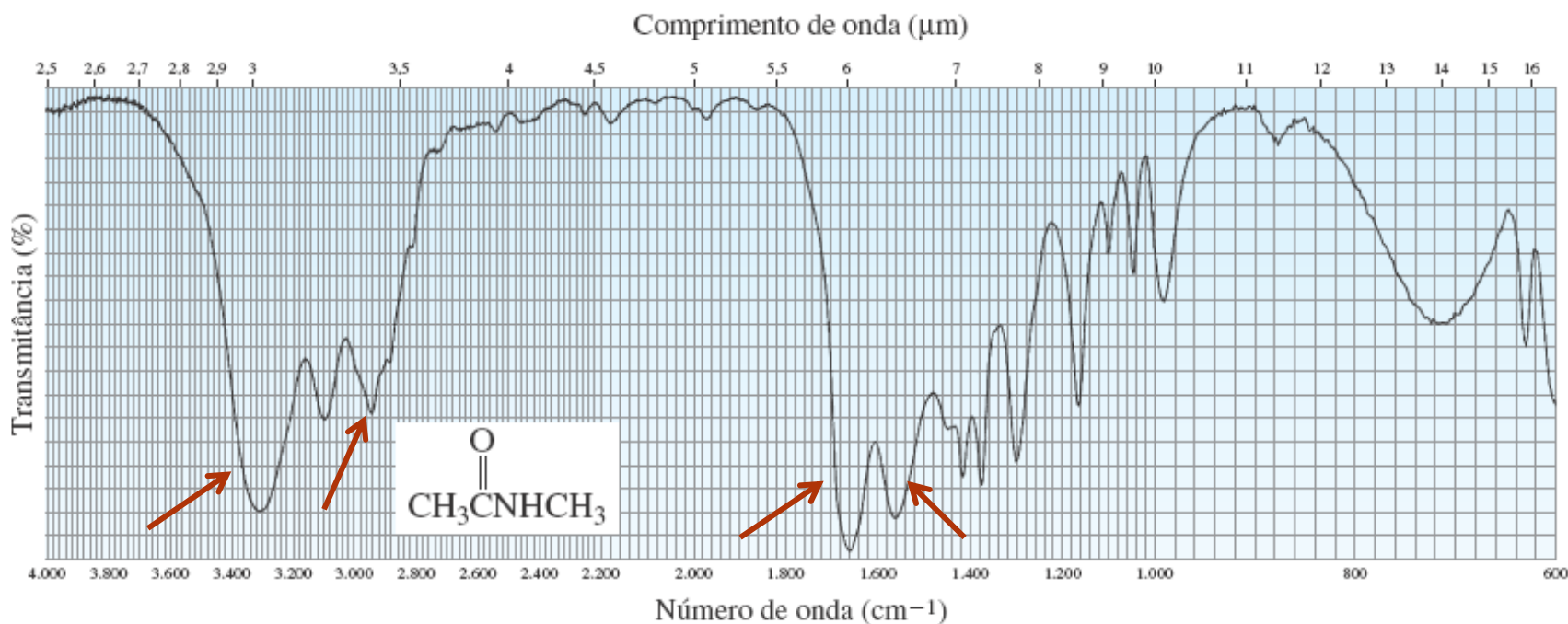
grupo funcional

Grupo OH

CH sp^3

alcino

Analizando um Espectro IV



número de onda (cm^{-1})

3300

2950

1660

1560

grupo funcional

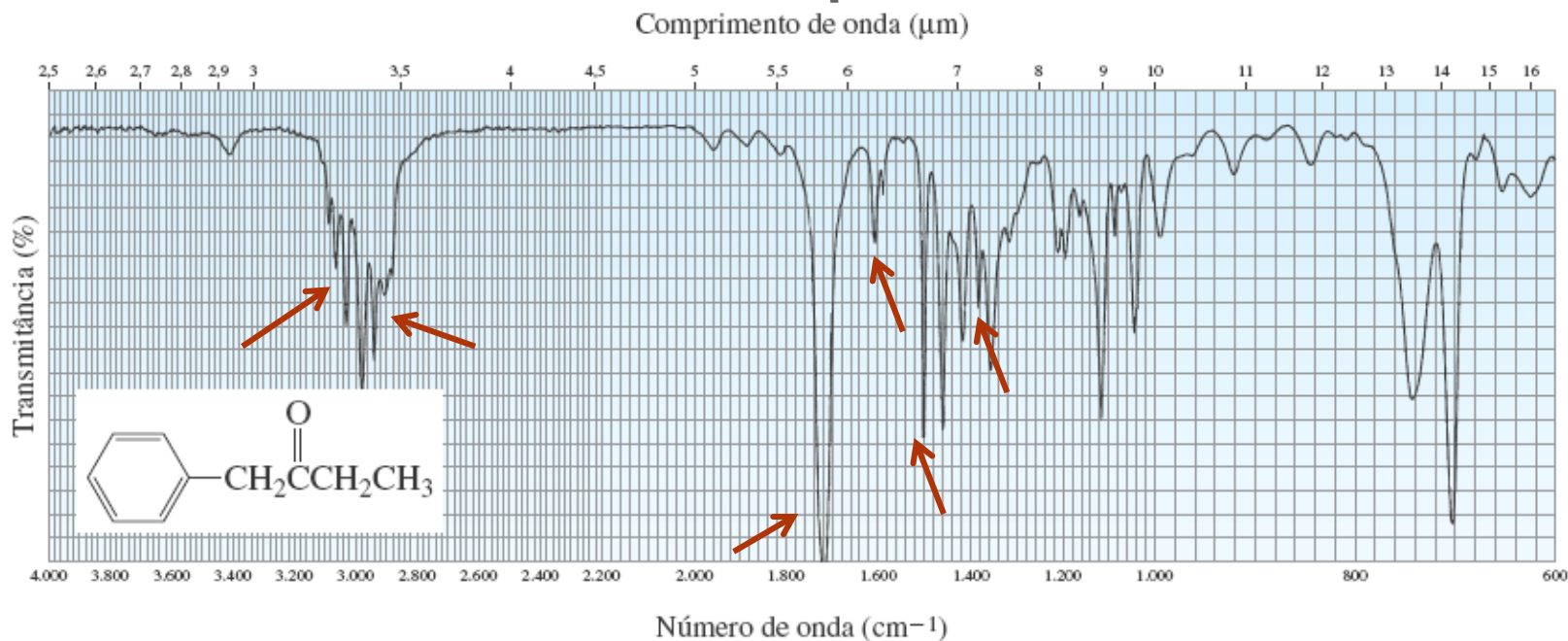
N–H

CH sp^3

carbonila de amida

N–H

Analizando um Espectro IV



número de onda (cm^{-1})

>3000

<3000

1605 e 1500

1720

1380

grupo funcional

$\text{CH } sp^2$

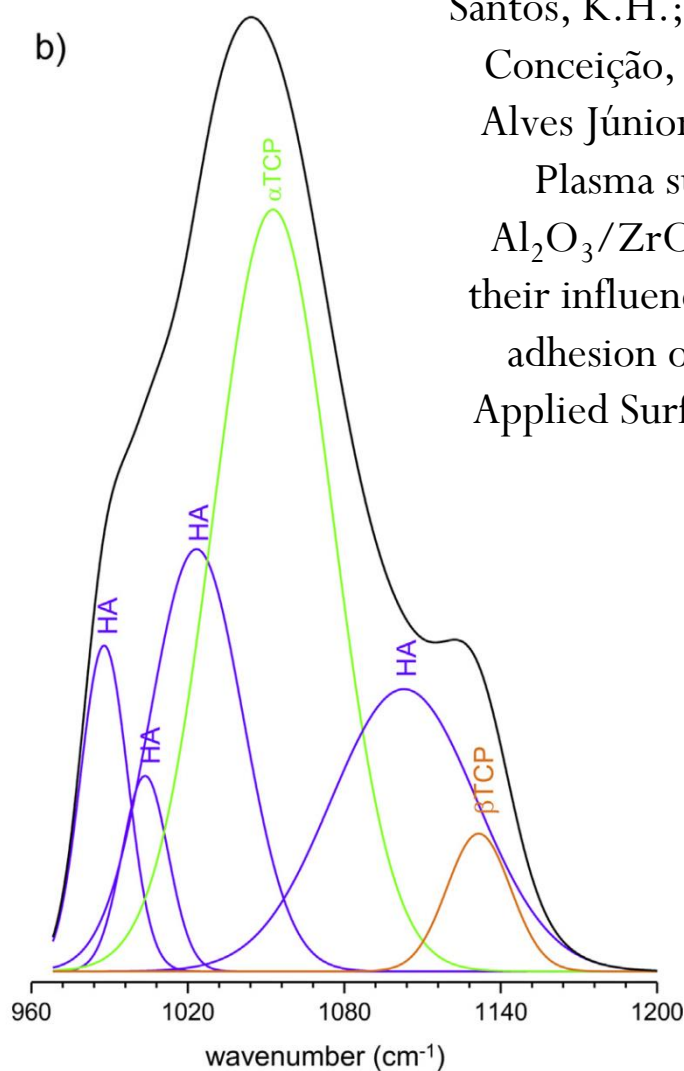
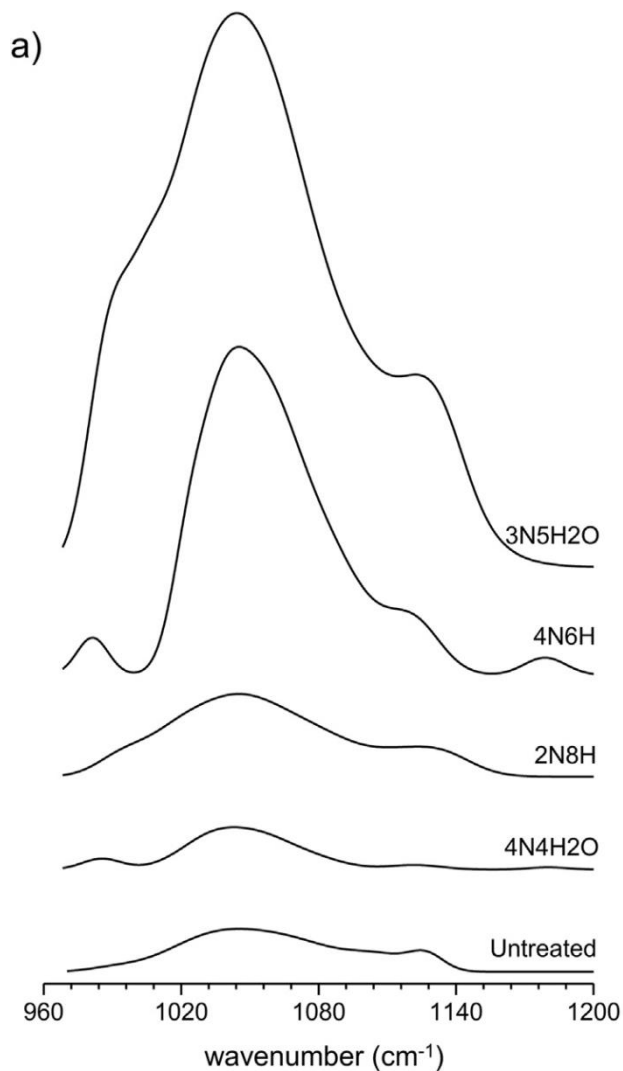
$\text{CH } sp^3$

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

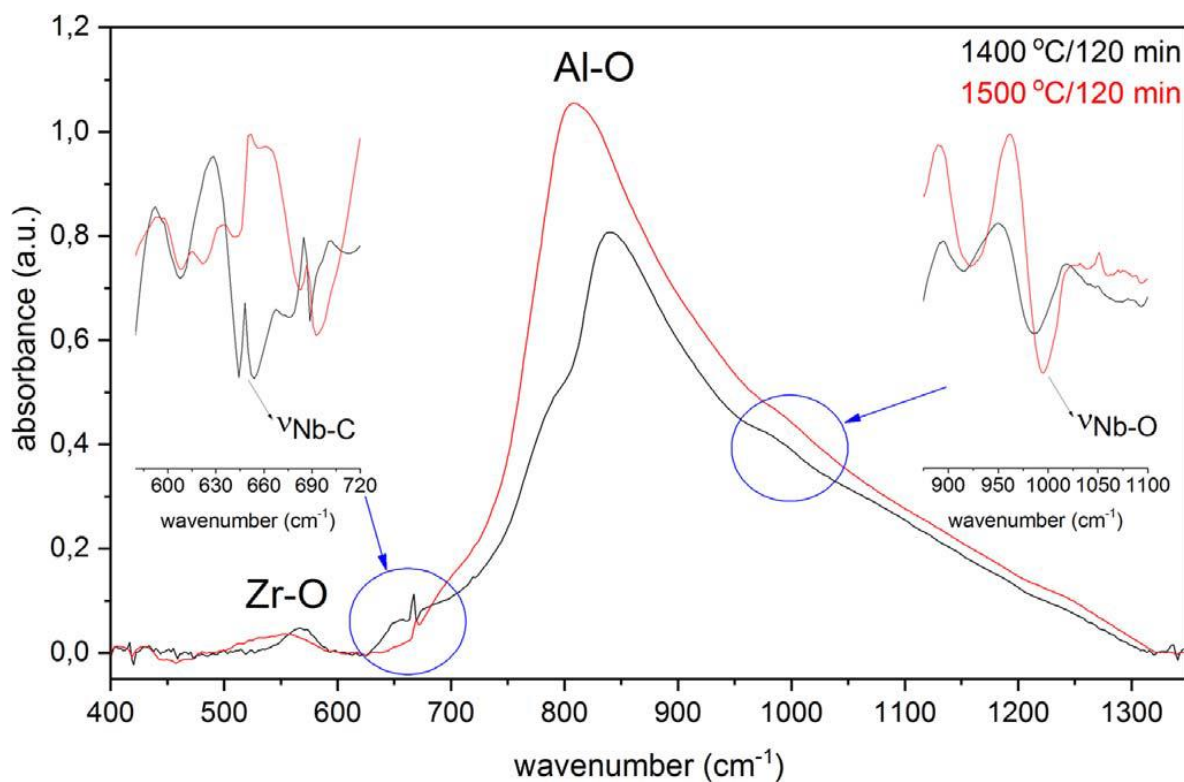


Fig. 3. FTIR absorption spectra of the 3Y-TZP/5 vol% Al₂O₃-NbC nanocomposites, sintered conventionally at 1400 °C and 1500 °C. The insets present the second derivative of the FTIR spectra, of the Nb-C ($\nu_{\text{Nb-C}}$) stretching vibrations within the 580–720 cm⁻¹ range, and of the Nb-O ($\nu_{\text{Nb-O}}$) vibrations within the 870–1100 cm⁻¹ range, for both sintering temperatures.

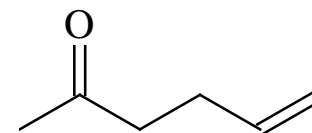
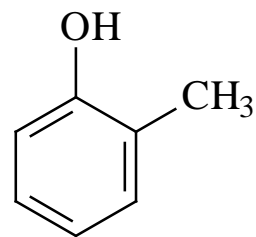
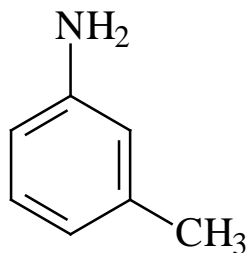
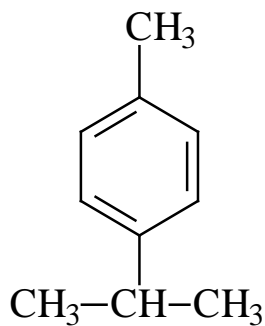
Salem, R.E.P. ; Monteiro, F.R. ;
Gutiérrez-González, C.F. ; Borrell, A. ;
Salvador, M.D. ; Chinelatto, A.S.A. ;
Chinelatto, A.L. ; Ferreira, J.A. ;
Pallone, E.M.J.A. Effect of Al₂O₃-
NbC nanopowder incorporation on
the mechanical properties of 3Y-
TZP/Al₂O₃-NbC nanocomposites
obtained by conventional and spark
plasma sintering. *Ceramics
International* 44 (2018) 2504–
2509552–560

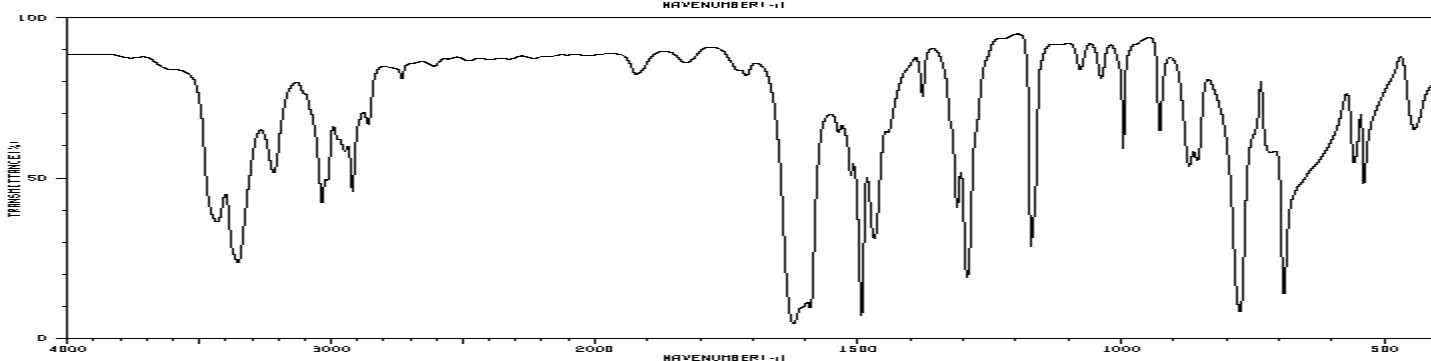
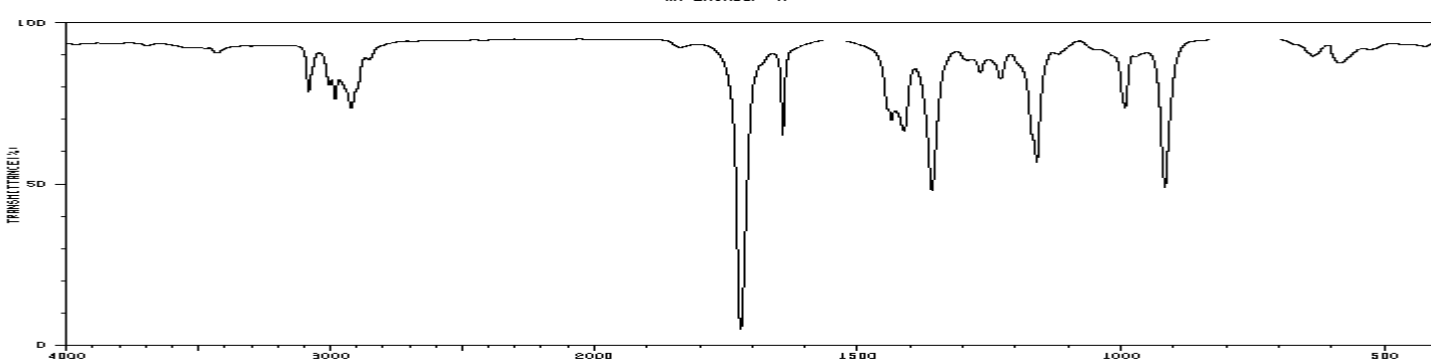
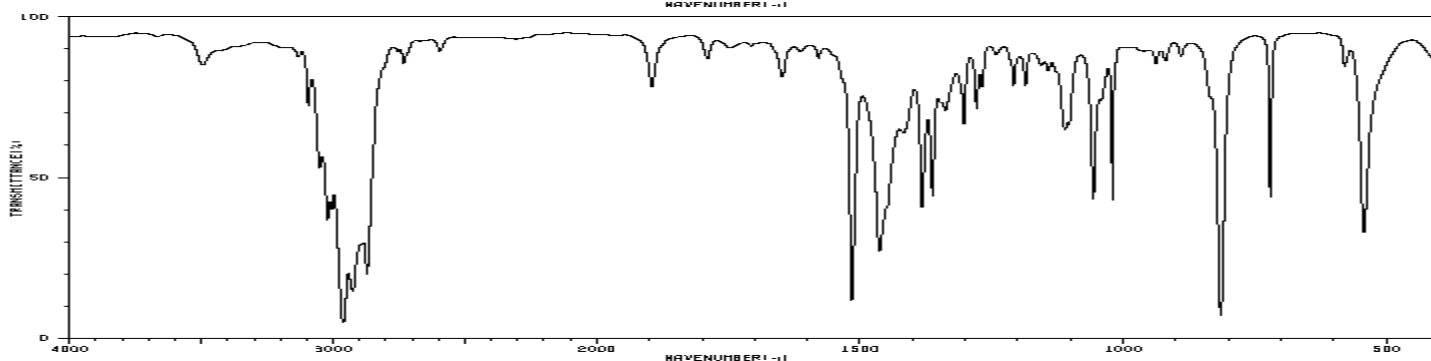
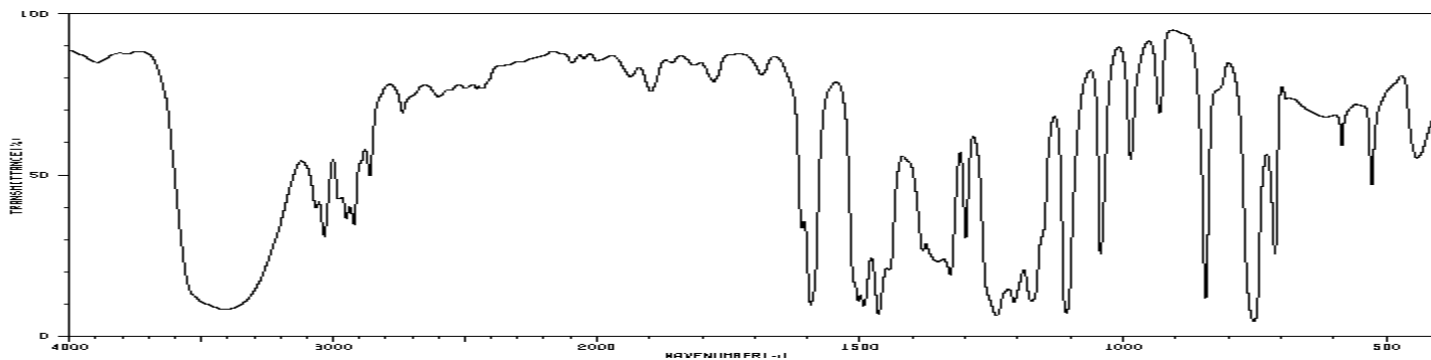
Limitações e vantagens do IV

- 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

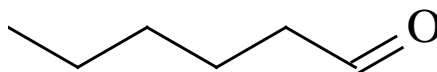
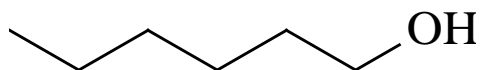
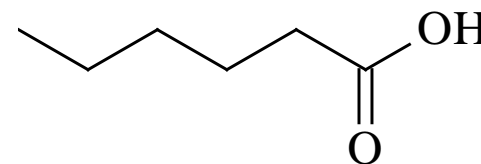
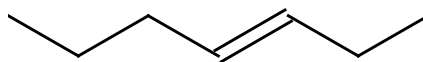
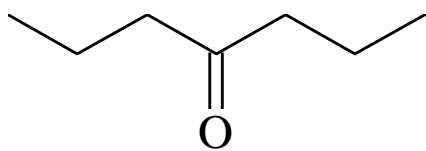
- Relacione cada uma estrutura química apresentada abaixo com um dos espectros de infra-vermelho a seguir





Exercício 2

- Considere as estruturas a seguir:



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