

Espectroscopia no infravermelho

Quase todos os compostos que tenham ligações covalentes, sejam orgânicos ou inorgânicos, absorvem várias frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Essa região envolve comprimentos de onda maiores do que aqueles associados à luz visível, que vão de aproximadamente 400 a 800 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), mas menores do que aqueles associados a micro-ondas, que são maiores que 1 mm. Na química, interessa-nos a região **vibracional** do infravermelho, que inclui radiação com comprimentos de ondas (λ) entre 2,5 μm e 25 μm ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$). Apesar de o micrometro (μm) ser a unidade tecnicamente mais correta para comprimento de onda na região do infravermelho do espectro, usa-se o *mícron* (μ) com mais frequência. A Figura 2.1 ilustra a relação da região do infravermelho com outras contidas no espectro eletromagnético.

A Figura 2.1 mostra que o comprimento de onda λ é inversamente proporcional à frequência ν por meio da relação $\nu = c/\lambda$, em que c = velocidade da luz. Observe também que a energia é diretamente proporcional à frequência: $E = h\nu$, em que h = constante de Planck. Desta última equação, pode-se ver qualitativamente que a radiação de energia mais alta corresponde à região de raios X do espectro, onde a energia pode ser grande o suficiente para quebrar as ligações das moléculas. Na outra ponta do espectro eletromagnético, as radiofrequências apresentam energias muito baixas, apenas o suficiente para causar transições de *spin*, nucleares ou eletrônicos, dentro das moléculas, isto é, ressonância magnética nuclear (RMN) ou ressonância de *spin* eletrônico (ESR), respectivamente.

A Tabela 2.1 faz um resumo das regiões do espectro e dos tipos de transições de energia observadas. Muitas dessas regiões, incluindo a do infravermelho, fornecem informações fundamentais sobre as estruturas de moléculas orgânicas. A ressonância magnética nuclear, que ocorre na região de radiofrequências do espectro, é abordada nos Capítulos 3, 4, 5, 6 e 10, enquanto a espectroscopia no ultravioleta e visível é descrita no Capítulo 7.

A maior parte dos químicos refere-se à radiação na região do infravermelho vibracional do espectro eletromagnético em termos de uma unidade chamada **número de onda** ($\bar{\nu}$), em vez de comprimento de onda (μ ou μm).

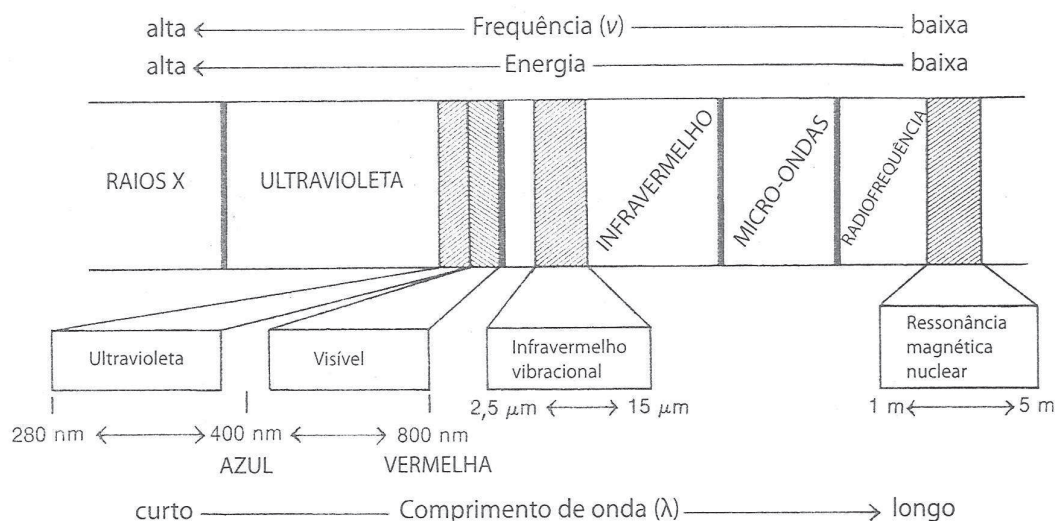


FIGURA 2.1 Uma parte do espectro eletromagnético que mostra a relação do infravermelho vibracional com outros tipos de radiação.

Região do Espectro	Transições de Energia
Raios X	Quebra de ligações
Ultravioleta/visível	Eletrônica
Infravermelha	Vibracional
Micro-ondas	Rotacional
Radiofrequências	<i>Spin</i> nuclear (ressonância magnética nuclear) <i>Spin</i> eletrônico (ressonância de <i>spin</i> eletrônico)

Números de onda são expressos em centímetros recíprocos (cm^{-1}) e são facilmente computados calculando-se o recíproco do comprimento de onda expresso em centímetros. Para converter um número de onda $\bar{\nu}$ em uma frequência ν , multiplique-o pela velocidade da luz (expressa em centímetros por segundo).

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} \quad \nu(\text{Hz}) = \bar{\nu}c = \frac{c(\text{cm/s})}{\lambda(\text{cm})}$$

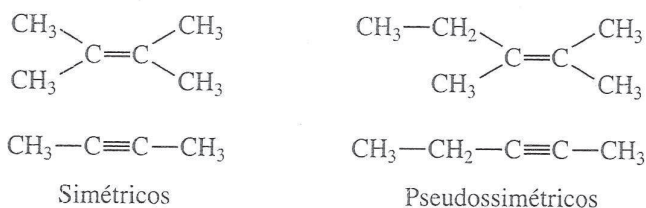
O principal motivo para químicos preferirem número de onda como unidade é que ela é diretamente proporcional à energia (*um número de onda maior corresponde a maior energia*). Assim, em termos de número de onda, o infravermelho vibracional vai de 4000 a 400 cm^{-1} . Essa faixa corresponde a comprimentos de onda de 2,5 a 25 μm . Neste livro, usaremos unicamente número de onda. Em livros mais antigos, podem-se encontrar valores em comprimento de onda. Converta comprimento de onda (μ ou μm) em número de onda (cm^{-1}) usando as seguintes relações:

$$\text{cm}^{-1} = \frac{1}{(\mu\text{m})} \times 10.000 \quad \text{e} \quad \mu\text{m} = \frac{1}{(\text{cm}^{-1})} \times 10.000$$

INTRODUÇÃO À ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

2.1 O PROCESSO DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Assim como ocorre em outros tipos de absorção de energia, as moléculas, quando absorvem radiação no infravermelho, são excitadas para atingir um estado de maior energia. A absorção de radiação no infravermelho é, como outros processos de absorção, um processo quantizado. Uma molécula absorve apenas frequências (energias) selecionadas de radiação do infravermelho. A absorção de radiação no infravermelho corresponde a alterações de energia da ordem de 8 a 40 kJ/mol. A radiação nessa faixa de energia corresponde à faixa que engloba frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações na maioria das moléculas mais covalentes. No processo de absorção são absorvidas as frequências de radiação no infravermelho que equivalem às frequências vibracionais naturais da molécula em questão, e a energia absorvida serve para aumentar a **amplitude** dos movimentos vibracionais das ligações na molécula. Percebam, contudo, que nem todas as ligações em uma molécula são capazes de absorver energia no infravermelho, mesmo que a frequência da radiação seja exatamente igual à do movimento vibracional. Apenas as ligações que têm um **momento de dipolo** que muda como uma função do tempo são capazes de absorver radiação no infravermelho. Ligações simétricas, como as do H_2 ou Cl_2 , não absorvem radiação no infravermelho. Para transferir energia, uma ligação deve apresentar um dipolo elétrico que mude na mesma frequência da radiação que está sendo introduzida. O dipolo elétrico oscilante da ligação pode, então, acoplar-se com o campo eletromagnético da radiação incidente, que varia de forma senoidal. Assim, uma ligação simétrica que tenha grupos idênticos ou praticamente idênticos em cada ponta não absorverá no infravermelho. Para um químico orgânico, as ligações mais propensas a ser afetadas por essa restrição são aquelas de alcenos ($C=C$) e alcinos ($C\equiv C$) simétricos ou pseudossimétricos.



2.2 USOS DO ESPECTRO NO INFRAVERMELHO

Como cada tipo de ligação tem sua própria frequência natural de vibração, e como dois tipos idênticos de ligações em dois diferentes compostos estão em dois ambientes levemente diferentes, os padrões de absorção no infravermelho, ou **espectro infravermelho**, em duas moléculas de estruturas diferentes nunca são exatamente idênticos. Apesar de as frequências absorvidas nos dois casos poderem ser iguais, jamais os espectros infravermelhos (os padrões de absorção) de duas moléculas diferentes serão idênticos. Assim, o espectro infravermelho pode servir para moléculas da mesma forma que impressões digitais servem para seres humanos. Quando se comparam os espectros infravermelhos de duas substâncias que se acredita serem idênticas, pode-se descobrir se elas são, de fato, idênticas. Se os espectros infravermelhos coincidirem pico a pico (absorção a absorção), na maioria das vezes as duas substâncias serão idênticas.

Um segundo uso, ainda mais importante, do espectro infravermelho é fornecer a informação estrutural de uma molécula. As absorções de cada tipo de ligação ($N-H$, $C-H$, $O-H$, $C-X$, $C=O$, $C-O$, $C-C$, $C=C$, $C\equiv C$, $C\equiv N$, entre outros) são, em geral, encontradas apenas em certas pequenas regiões do infravermelho vibracional. Uma pequena faixa de absorção pode ser definida para cada tipo de ligação. Fora dessa faixa, as absorções normalmente se devem a algum outro tipo de ligação. Por exemplo, qualquer absorção na faixa $3000 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$ quase sempre deve-se à presença da ligação $C-H$ na molécula;

uma absorção na faixa $1715 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ normalmente se deve à presença da ligação $\text{C}=\text{O}$ (grupo carbonila) na molécula. O mesmo tipo de faixa aplica-se a cada tipo de ligação. A Figura 2.2 ilustra esquematicamente como as ligações estão distribuídas no infravermelho vibracional. Tente fixar esse esquema geral para facilitar sua vida no futuro.

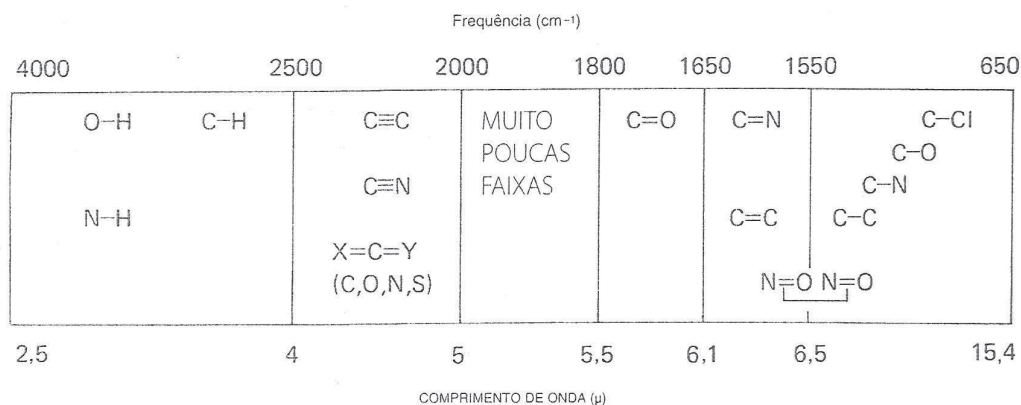
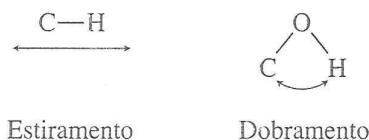


FIGURA 2.2 Regiões aproximadas em que vários tipos comuns de ligação absorvem (apenas vibrações de estiramento; foram omitidos, por motivos de clareza, dobramento, *twist* e outros tipos de vibrações de ligação).

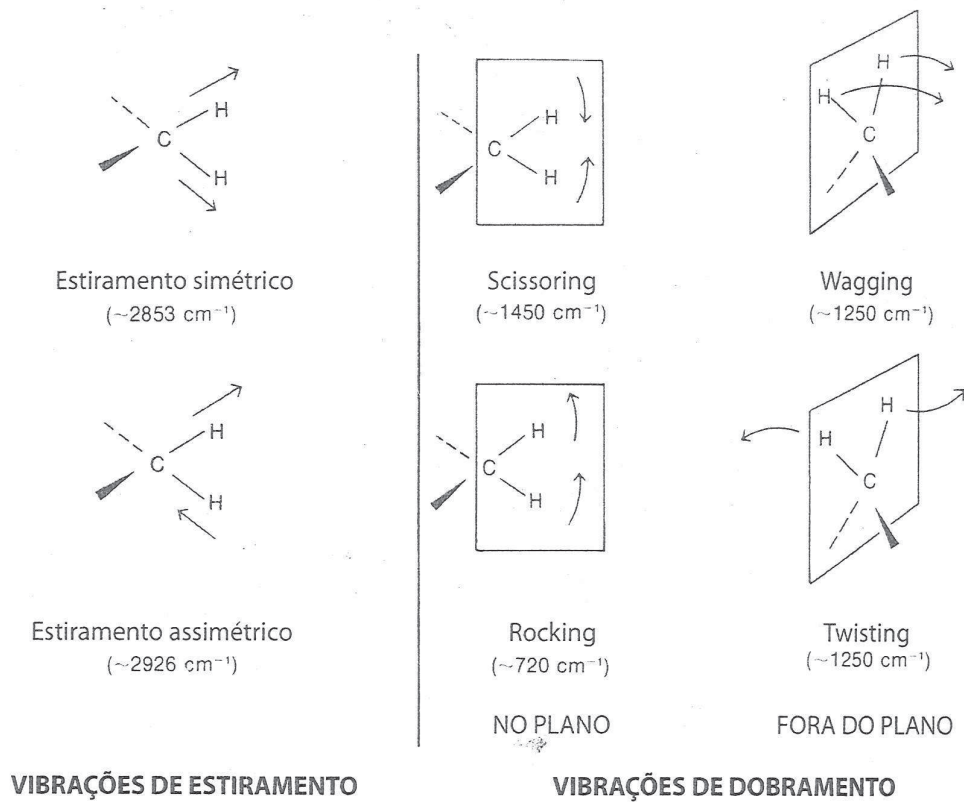
2.3 MODOS DE ESTIRAMENTO E DOBRAMENTO

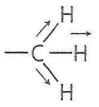
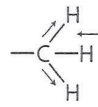
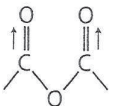
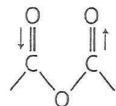
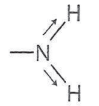
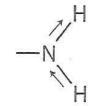
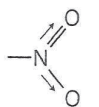
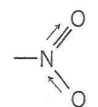
Os tipos mais simples, ou **modos**, de movimento vibracional em uma molécula, **ativos no infravermelho** — que dão origem a absorções —, são os modos de estiramento e dobramento.



Contudo, outros tipos mais complexos de estiramento e dobramento são também ativos. As ilustrações a seguir dos modos normais de vibração para um grupo metileno introduzem diversas denominações. Em geral, vibrações de estiramento assimétrico ocorrem em frequências mais altas do que vibrações de estiramento simétrico; além disso, vibrações de estiramento ocorrem em frequências mais altas do que vibrações de dobramento. Os termos *scissoring*, *wagging* e *twisting* são comumente usados na literatura científica para descrever faixas do infravermelho nos quais ocorrem certos tipos de deformações vibracionais.

Em qualquer grupo de três ou mais átomos, em que pelo menos dois sejam idênticos, há *dois* modos de estiramento: simétrico e assimétrico. Exemplos de tais grupos são: $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$ e anidridos. O grupo metila origina uma vibração de estiramento simétrica em aproximadamente 2872 cm^{-1} e uma de estiramento assimétrica em aproximadamente 2962 cm^{-1} . O grupo funcional anidrido gera duas absorções na região da ligação $\text{C}=\text{O}$ em razão dos modos de estiramento assimétrico e simétrico. Um fenômeno semelhante ocorre no grupo amina, em que uma amina primária (NH_2) normalmente tem duas absorções na região de estiramento $\text{N}-\text{H}$, enquanto uma amina secundária (R_2NH) tem apenas um pico de absorção. As amidas exibem faixas similares. Há dois picos de estiramento $\text{N}=\text{O}$ fortes para um grupo nitro, com o estiramento simétrico aparecendo em mais ou menos 1350 cm^{-1} , e o assimétrico, em aproximadamente 1550 cm^{-1} .



	ESTIRAMENTO SIMÉTRICO	ESTIRAMENTO ASSIMÉTRICO
Metila	 $\sim 2872 \text{ cm}^{-1}$	 $\sim 2962 \text{ cm}^{-1}$
Anidrido	 $\sim 1760 \text{ cm}^{-1}$	 $\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$
Amino	 $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$	 $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$
Nitro	 $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$	 $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$

As vibrações abordadas até aqui são chamadas **vibrações fundamentais**. Originam-se da excitação do estado fundamental para o estado excitado, de energia mais baixa. Normalmente, o espectro é complicado por causa da presença de bandas fracas, conhecidas como bandas de harmônicas, de combinações e

de diferença. As **harmônicas** resultam da excitação do estado fundamental para estados de energia mais alta, que correspondem a múltiplos inteiros da frequência do fundamental (ν). Por exemplo, podem-se observar bandas de harmônicas fracas em $2\bar{\nu}$, $3\bar{\nu}$, ... Qualquer tipo de vibração física gera harmônicas. Se uma corda de um violoncelo é puxada, a corda vibra com uma frequência fundamental. Contudo, vibrações menos intensas são também ativas em diversas frequências harmônicas. Uma absorção no infravermelho em 500 cm^{-1} pode muito bem vir acompanhada por um pico de menor intensidade em 1000 cm^{-1} — uma harmônica.

Quando duas frequências vibracionais ($\bar{\nu}_1$ e $\bar{\nu}_2$) acoplam-se em uma molécula, dão origem à vibração de uma nova frequência dentro da molécula, e, quando tal vibração é ativa no infravermelho, ela é chamada de **banda de combinação**. Essa banda é a soma de duas bandas interativas ($\bar{\nu}_{\text{comb}} = \bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2$). Nem todas as possíveis combinações ocorrem. As regras que definem quais são as possíveis combinações estão além do escopo de nossa discussão.

Bandas de diferença são similares a bandas de combinação. A frequência observada nesse caso resulta da diferença entre duas bandas interativas ($\bar{\nu}_{\text{dif}} = \bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2$).

Podem-se calcular bandas harmônicas, de combinação e de diferença manipulando diretamente as frequências em números de onda, por meio de multiplicação, adição ou subtração, respectivamente. Quando uma vibração fundamental acopla-se com uma frequência harmônica ou de combinação, a vibração acoplada é chamada de **ressonância de Fermi**. Mais uma vez, apenas algumas combinações são permitidas. A ressonância de Fermi é comumente observada em compostos do grupo carbonila.

Apesar de as frequências rotacionais da molécula não caírem na mesma região do infravermelho vibracional, é comum que se acoplem com as vibrações de estiramento e dobramento na molécula, dando origem a uma estrutura fina nessas absorções, complicando, assim, ainda mais o espectro. Um dos motivos de uma banda ser larga em vez de fina no espectro do infravermelho é a excitação simultânea de vibrações e rotações, o que pode levar a uma estrutura fina não resolvida e, portanto, a bandas muito largas.

2.4 PROPRIEDADES DE LIGAÇÃO E SEUS REFLEXOS NA ABSORÇÃO

Vamos pensar agora como a força de ligação e as massas dos átomos ligados afetam a frequência de absorção no infravermelho. Para simplificar, restringiremos a discussão a uma molécula diatômica heteronuclear (dois átomos *diferentes*) e à sua vibração de estiramento.

Uma molécula diatômica pode ser considerada como duas massas conectadas por um elástico. A distância da ligação não para de mudar, mas é possível definir uma distância de equilíbrio ou uma distância média de ligação. Quando o elástico está esticado ou comprimido além da distância de equilíbrio, a energia potencial do sistema aumenta.

Tal como para qualquer oscilador harmônico, quando uma ligação vibra, sua energia de vibração está contínua e periodicamente mudando de energia cinética para potencial, e vice-versa. A quantia total de energia é proporcional à frequência da vibração,

$$E_{\text{osc}} \propto h\nu_{\text{osc}}$$

que, para um oscilador harmônico, é determinada pela constante de força K do elástico, ou sua rigidez, e pelas massas (m_1 e m_2) dos dois átomos unidos. A frequência natural de vibração de uma ligação é dada pela equação

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

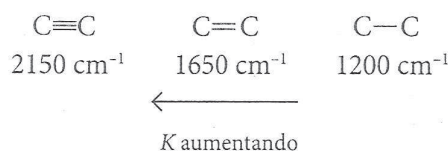
que é derivada de Lei de Hooke para molas em vibração. A **massa reduzida** μ do sistema é dada por

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

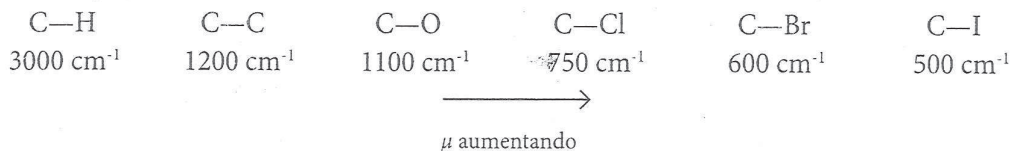
A força K é uma constante que varia de uma ligação para outra. Como uma primeira aproximação, as constantes de força para ligações triplas são o triplo das de ligações simples, enquanto as constantes de força para ligações duplas são o dobro das de ligações simples.

Devem-se observar duas coisas imediatamente. Uma é que ligações mais fortes têm constante de força K maior e vibram em frequências mais altas do que ligações mais fracas envolvendo as mesmas massas. A segunda é que ligações entre átomos de massas maiores (massas reduzidas maiores, μ) vibram em frequências mais baixas do que ligações entre átomos mais leves envolvendo o mesmo tipo de ligação.

Em geral, ligações triplas são mais fortes do que duplas ou simples entre os mesmos dois átomos e têm frequências de vibração mais altas (números de onda maiores):



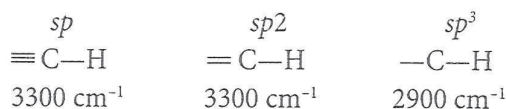
O estiramento C—H ocorre em aproximadamente 3000 cm^{-1} . Com o aumento da massa do átomo ligado ao carbono, a massa reduzida (μ) aumenta e a frequência da vibração diminui (números de onda ficam menores):



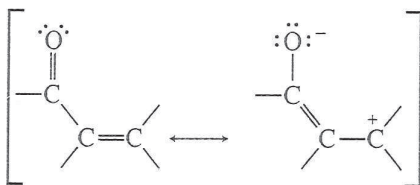
Movimentos de dobramento ocorrem em energias mais baixas (frequências mais baixas) do que os movimentos de estiramento típicos, por causa do menor valor da constante de força de dobramento K .



A hibridização também afeta a constante de força K . As ligações são mais fortes na ordem $sp > sp^2 > sp^3$, e as frequências observadas da vibração de C—H ilustram bem isso.



A ressonância também afeta a força e o comprimento de uma ligação, além de sua constante de força K . Assim, enquanto uma cetona tem sua vibração de estiramento C=O em 1715 cm^{-1} , uma cetona conjugada com uma ligação dupla C=C absorve em uma frequência mais baixa, entre 1675 a 1680 cm^{-1} , pois a ressonância aumenta a distância da ligação C=O e dá a ela uma característica mais de ligação simples:



A ressonância reduz a constante de força K , e a absorção desloca-se para uma frequência mais baixa.

A expressão da Lei de Hooke, mostrada anteriormente, pode ser transformada em uma equação muito útil:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$\bar{\nu}$ = frequência em cm^{-1}

c = velocidade da luz = 3×10^{10} cm/s

K = constante de força em dinas/s

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad \text{massas de átomos em gramas,}$$

$$\text{ou} \quad \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)(6,02 \times 10^{23})}, \quad \text{massas de átomos em uma}$$

Retirando o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$) do denominador da expressão da massa reduzida (μ) e calculando sua raiz quadrada, obtemos a expressão

$$\bar{\nu} = \frac{7,76 \times 10^{11}}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

Tabela 2.2 Cálculo das frequências de estiramento para diferentes tipos de ligação

Ligação C=C:

$$\bar{\nu} = 4,12 \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$K = 10 \times 10^5 \text{ dinas/cm}$$

$$\mu = \frac{M_C M_C}{M_C + M_C} = \frac{(12)(12)}{12 + 12} = 6$$

$$\bar{\nu} = 4,12 \sqrt{\frac{10 \times 10^5}{6}} = 1682 \text{ cm}^{-1} \text{ (calculado)}$$

$$\bar{\nu} = 1650 \text{ cm}^{-1} \text{ (experimental)}$$

Ligação C—H:

$$\bar{\nu} = 4,12 \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$K = 5 \times 10^5 \text{ dinas/cm}$$

$$\mu = \frac{M_C M_H}{M_C + M_H} = \frac{(12)(1)}{12 + 1} = 0,923$$

$$\bar{\nu} = 4,12 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{0,923}} = 3032 \text{ cm}^{-1} \text{ (calculado)}$$

$$\bar{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1} \text{ (experimental)}$$

Ligação C—D:

$$\bar{\nu} = 4,12 \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$K = 5 \times 10^5 \text{ dinas/cm}$$

$$\mu = \frac{M_C M_D}{M_C + M_D} = \frac{(12)(2)}{12 + 2} = 1,71$$

$$\bar{\nu} = 4,12 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{1,71}} = 2228 \text{ cm}^{-1} \text{ (calculado)}$$

$$\bar{\nu} = 2206 \text{ cm}^{-1} \text{ (experimental)}$$

Obtém-se uma nova expressão inserindo os valores numéricos de π e c :

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 4,12 \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}, \text{ em que } M_1 \text{ e } M_2 \text{ são pesos atômicos}$$

$$K = \text{constante de força em dinas/cm (1 dina} = 1,020 \times 10^{-3} \text{ g)}$$

Essa equação pode ser usada para calcular a posição aproximada de uma banda no espectro infravermelho, supondo-se que K para ligações simples, duplas e triplas seja 5 , 10 e 15×10^5 dinas/cm, respectivamente. A Tabela 2.2 dá alguns exemplos. Perceba que é possível obter conformidades excelentes com os valores experimentais apresentados na tabela. Contudo, valores experimentais e calculados variam consideravelmente de acordo com a ressonância, a hibridização e outros efeitos que operam em moléculas orgânicas. Apesar disso, podem-se obter bons valores *qualitativos* a partir de tais cálculos.

2.5 ESPECTRÔMETRO DE INFRAVERMELHO

O instrumento que obtém o espectro de absorção no infravermelho de um composto é chamado de **espectrômetro de infravermelho** ou, mais precisamente, **espectrofotômetro**. Dois tipos de espectrômetros de infravermelho são bastante usados em laboratórios químicos: instrumentos dispersivos e de transformada de Fourier (FT). Ambos oferecem espectros de compostos em uma faixa comum de 4.000 a 400 cm^{-1} . Apesar de os dois produzirem espectros praticamente idênticos para um composto qualquer, espectrômetros de infravermelho FT produzem o espectro muito mais rapidamente do que os instrumentos dispersivos.

A. Espectrômetros de infravermelho dispersivos

A Figura 2.3 ilustra esquematicamente os componentes de um espectrômetro de infravermelho dispersivo simples. O instrumento produz um feixe de radiação no infravermelho a partir de um resistor aquecido e, através de espelhos, divide-o em dois feixes paralelos de igual intensidade de radiação. A amostra é colocada em um feixe, e o outro é usado como referência. Os feixes chegam então ao **monocromador** que dispersa cada um em um espectro contínuo de frequências de luz infravermelha. O monocromador consiste em um setor que gira rapidamente (cortador de feixes) pelo qual passam os dois feixes de maneira alternada em direção a uma rede de difração (nos instrumentos mais antigos, um prisma). A rede de difração, que gira lentamente, varia a frequência ou o comprimento de onda da radiação que chega ao detector do termopar. O detector sente a razão entre as intensidades dos feixes de referência e de amostra. Dessa forma, o detector determina quais frequências foram absorvidas pela amostra e quais não foram afetadas pela luz passando através da amostra. Depois de o sinal do detector ser amplificado, o registrador registra o espectro resultante da amostra em uma folha de papel. É importante observar que o espectro é registrado à medida que a frequência da radiação no infravermelho é alterada pela rotação da rede de difração. Diz-se que instrumentos dispersivos obtêm um espectro no **domínio da frequência**.

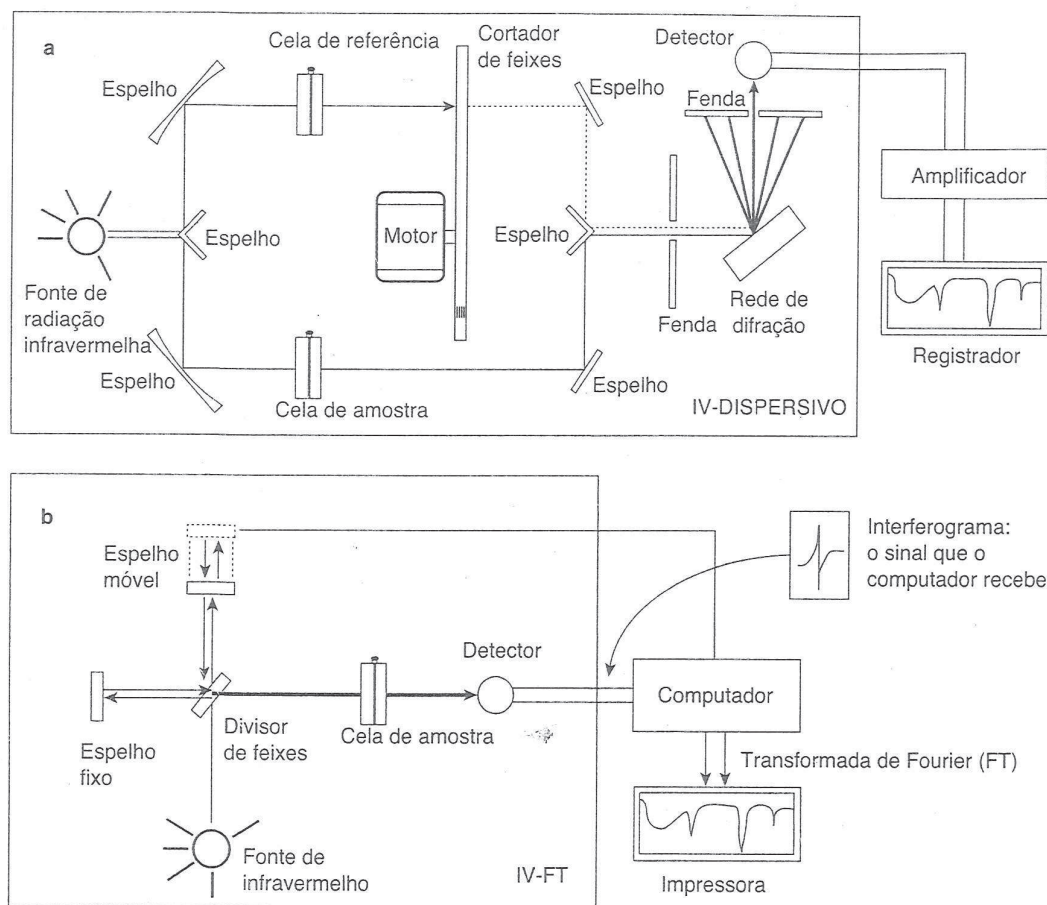


FIGURA 2.3 Diagramas esquemáticos de espectrofotômetros dispersivos (a) e de transformada de Fourier (b).

Perceba que é comum representar graficamente frequência (número de onda, cm^{-1}) versus luz transmitida, não luz absorvida. Isso é registrado como **transmitância percentual (%T)**, pois o detector registra a razão entre as intensidades dos dois feixes, e

$$\text{transmitância percentual} = \frac{I_s}{I_r} \times 100$$

em que I_s é a intensidade do feixe de amostragem, e I_r , a intensidade do feixe de referência. Em muitas partes do espectro, a transmitância é praticamente 100%, ou seja, a amostra é quase transparente à radiação daquela frequência (não a absorve). A absorção máxima é, assim, representada por um *mínimo* no gráfico. Mesmo assim, a absorção é tradicionalmente chamada de **pico**.

Químicos, frequentemente, obtêm o espectro de um composto dissolvendo-o em um solvente (Seção 2.6). A solução é então colocada no **feixe de amostragem**, enquanto o solvente puro é colocado no **feixe de referência** em uma cela idêntica. O instrumento automaticamente “subtrai” o espectro do solvente do espectro da amostra. O instrumento também elimina do espectro da amostra os efeitos dos gases atmosféricos ativos no infravermelho, o dióxido de carbono e o vapor-d’água (eles estão presentes em ambos os feixes). Essa função conveniente é o motivo pelo qual quase todos os espectrômetros infravermelhos dispersivos são instrumentos de feixe duplo (amostra + referência) que medem razões entre intensidades; como o solvente absorve em ambos os feixes, ele atua em ambos os termos da razão I_s/I_r e há um cancelamento. Quando se analisa um líquido puro (não o solvente), o composto é colocado no feixe de amostragem, e nada é posto no feixe de referência. Quando se obtém o espectro do líquido, os efeitos dos gases atmosféricos são automaticamente cancelados, já que estão presentes em ambos os feixes.

B. Espectrômetros de transformada de Fourier

Os espectrômetros de infravermelho mais modernos operam sob um princípio diferente. O traçado do caminho óptico produz um padrão chamado **interferograma**, que é um sinal complexo, mas seu padrão em forma de ondas contém todas as frequências que formam o espectro infravermelho. Um interferograma é essencialmente um gráfico de intensidade *versus* tempo (um **espectro no domínio temporal**). Entretanto, um químico prefere um espectro que seja um gráfico de intensidade *versus* frequência (um **espectro no domínio da frequência**). Uma operação matemática conhecida como **transformada de Fourier (FT)** pode separar as frequências das absorções individuais contidas no interferograma, produzindo um espectro virtualmente idêntico ao obtido com um espectrômetro dispersivo. Esse tipo de instrumento é conhecido como **espectrômetro de infravermelho de transformada de Fourier** ou **IV-FT**.¹ A vantagem de um IV-FT é que ele produz um interferograma em menos de um segundo, sendo, assim, possível coletar dezenas de interferogramas da mesma amostra e guardá-los na memória de um computador. Quando se realiza uma transformada de Fourier na soma dos interferogramas guardados, pode-se obter um espectro com uma razão melhor de sinal/ruído. Um IV-FT tem, portanto, maior velocidade e maior sensibilidade do que um instrumento dispersivo.

A Figura 2.3b é um diagrama esquemático de um IV-FT. O IV-FT usa um **interferômetro** para manipular a energia enviada à amostra. No interferômetro, a energia da fonte atravessa um **divisor de feixes**, um espelho posicionado em um ângulo de 45° em relação à radiação que entra, separando-a em dois feixes perpendiculares: um segue na direção original e o outro é desviado por um ângulo de 90°. Um feixe, o desviado por 90° na Figura 2.3b, vai para um espelho estacionário, ou “fixo”, e é refletido de volta para o divisor de feixes. O feixe que não sofreu desvio vai para um espelho que se move e também é refletido para o divisor de feixes. O movimento do espelho faz variar a trajetória do segundo feixe. Quando os dois feixes se encontram no divisor de feixes, eles se recombinam, mas as diferenças de caminhos (diferentes extensões da onda) dos dois feixes causam interferências tanto construtivas como destrutivas. O feixe combinado contendo esses padrões de interferência dá origem ao interferograma, o qual contém toda a energia radiativa que veio da fonte, além de uma grande faixa de comprimentos de onda.

O feixe gerado pela combinação dos dois feixes produzidos pelo divisor de feixes atravessa, então, a amostra. Quando faz isso, a amostra absorve de forma *simultânea* todos os comprimentos de onda (frequências) normalmente encontrados em seu espectro infravermelho. O sinal do interferograma modificado que chega ao detector contém informações sobre a quantidade de energia absorvida em cada comprimento de onda (frequência). O computador compara o interferograma modificado com o interferograma produzido por um feixe de laser de referência para obter um padrão de comparação. O interferograma final contém toda a informação de um sinal de domínio temporal, um sinal que não pode ser lido pelo homem. O processo matemático chamado transformada de Fourier deve ser realizado pelo computador para extrair as frequências individuais que foram absorvidas e então reconstruir e desenhar o gráfico que reconhecemos como um típico espectro infravermelho.

Instrumentos IV-FT, mediados por computador, operam em modo de feixe único. Para obter o espectro de um composto, o químico deve antes obter um interferograma de “fundo”, que consiste em gases atmosféricos ativos no infravermelho, dióxido de carbono e vapor-d’água (oxigênio e nitrogênio não são ativos no infravermelho). O interferograma é submetido a uma transformada de Fourier, que produz o espectro de fundo. Então, o químico coloca o composto (amostra) no feixe e obtém o espectro resultante da transformada de Fourier no interferograma, o qual contém bandas de absorção *do composto e de fundo*. O *software* subtrai automaticamente o espectro de fundo do espectro da amostra, produzindo o espectro do composto analisado. O espectro subtraído é essencialmente idêntico ao obtido em um instrumento tradicional dispersivo de dois feixes. Ver a Seção 2.22 para mais detalhes sobre o espectro de fundo.

¹ Os princípios de interferometria e de operação de um IV-FT são explicados em dois artigos de Perkins (1986, 1987).

2.6 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ESPECTROSCÓPIA NO INFRAVERMELHO

Para obter o espectro infravermelho, deve-se colocar o composto em um recipiente de amostra ou cela. Na espectroscopia no infravermelho, isso já é um problema. Vidros e plásticos absorvem muito em quase toda essa região do espectro. As celas devem ser construídas a partir de substância iônicas – normalmente cloreto de sódio ou brometo de potássio. Placas de brometo de potássio são mais caras que placas de cloreto de sódio, mas são úteis em uma faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Placas de cloreto de sódio são mais usadas por causa de seu custo mais baixo, porém seu uso em espectroscopia vai de 4000 a 650 cm^{-1} . O cloreto de sódio começa a absorver em 650 cm^{-1} , e qualquer banda com frequências mais baixas que isso não será observada. Como poucas bandas importantes aparecem em menos de 650 cm^{-1} , as placas de cloreto de sódio são mais comuns na espectroscopia no infravermelho.

Líquidos. Uma gota do composto orgânico líquido é colocada entre um par de placas polidas de cloreto de sódio ou de brometo de potássio, chamadas **placas de sal**. Quando as placas são delicadamente apertadas, um fino filme líquido é formado entre elas. Um espectro determinado por esse método é denominado **espectro do líquido puro**, já que não se usa nenhum solvente. Placas de sal são facilmente quebráveis e solúveis em água. Compostos orgânicos analisados por essa técnica não devem conter água. O par de placas é inserido em um suporte que caiba dentro do espectrômetro.

Sólidos. Há pelo menos três métodos comuns de preparar uma amostra sólida para espectroscopia. O primeiro envolve misturar a amostra sólida moída bem fina com brometo de potássio em pó e comprimir a mistura sob alta pressão. Sob pressão, o brometo de potássio funde e inclui o composto em uma matriz. O resultado é uma **pastilha de KBr**, que pode ser inserida em um suporte do espectrômetro. A principal desvantagem desse método é que o brometo de potássio absorve água, o que pode interferir no espectro obtido. Se for preparada uma boa pastilha, o espectro obtido não conterá bandas interferentes, já que o brometo de potássio é transparente até 400 cm^{-1} .

O segundo método, **suspensão de Nujol**, envolve moer o composto com óleo mineral (Nujol) para criar uma suspensão da amostra, bem moída, dispersada em óleo mineral. A suspensão grossa é colocada entre placas de sal. A principal desvantagem desse método é que o óleo mineral mascara bandas que podem estar presentes no composto analisado. As bandas Nujol aparecem em 2924, 1462 e 1377 cm^{-1} (ver p. 32).

O terceiro método comum para sólidos consiste em dissolver o composto orgânico em um solvente, sendo mais comum o uso de tetracloreto de carbono (CCl_4). Mais uma vez, como ocorre com o óleo mineral, algumas regiões do espectro ficam encobertas por bandas do solvente. Apesar de ser possível subtrair o espectro do solvente por computador ou técnicas instrumentais, a região por volta de 785 cm^{-1} é frequentemente encoberta por uma forte banda do estiramento de C—Cl que ocorre nessa região.

2.7 O QUE BUSCAR NO EXAME DE UM ESPECTRO INFRAVERMELHO

Um espectrômetro de infravermelho determina as posições e intensidades relativas de todas as absorções, ou picos, na região do infravermelho e os registra graficamente em uma folha de papel. Esse gráfico de intensidade de absorção *versus* número de onda (ou, às vezes, comprimento de onda) é chamado **espectro infravermelho** do composto. A Figura 2.4 apresenta um espectro infravermelho típico de 3-metil-2-butanona. O espectro exibe pelo menos dois picos de forte absorção em mais ou menos 3000 e 1715 cm^{-1} para as frequências de estiramento C—H e C=O, respectivamente.

A absorção forte em 1715 cm^{-1} , que corresponde ao grupo carbonila (C=O), é muito intensa. Além da posição característica da absorção, a *forma* e a *intensidade* desse pico também são características da ligação C=O. Isso vale para quase todos os tipos de picos de absorção; tanto a forma da banda como a intensidade podem ser descritas, e essas características em geral permitem ao químico distinguir o pico em situações potencialmente confusas. Por exemplo, as ligações C=O e C=C, de certa forma, absorvem na mesma região do espectro infravermelho:

C=O	1850–1630 cm^{-1}
C=C	1680–1620 cm^{-1}

A ligação C=O, entretanto, é um absorvente forte, enquanto a C=C normalmente absorve muito menos (Figura 2.5). Assim, observadores experientes não interpretariam um pico forte em 1670 cm^{-1} como de uma ligação dupla C=C, nem concluiriam que uma absorção fraca nessa frequência se devesse ao grupo carbonila.

A forma e a estrutura fina de um pico frequentemente dão pistas a respeito de sua identidade. Apesar de as regiões N—H e O—H se sobreporem,

O—H	3650–3200 cm^{-1}
N—H	3500–3300 cm^{-1}

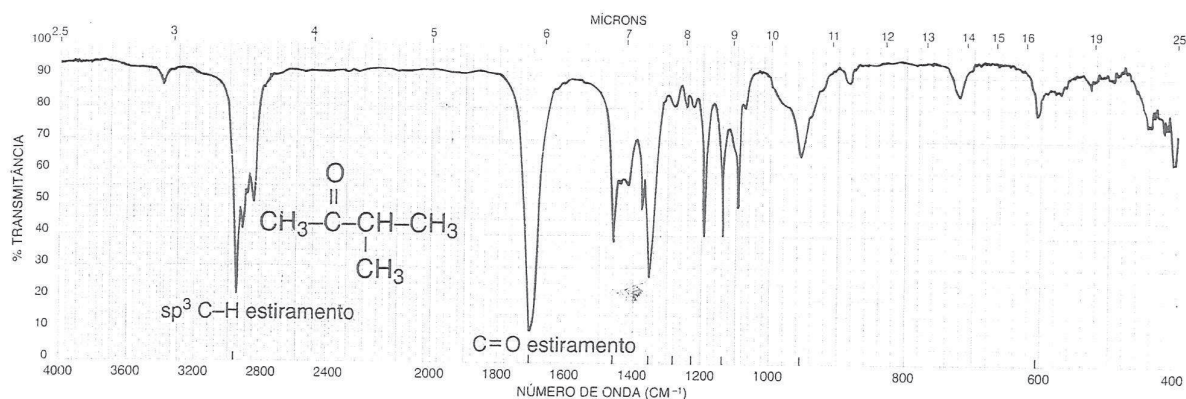


FIGURA 2.4 Espectro infravermelho de 3-metil-2-butanona (líquido limpo, placas de KBr).

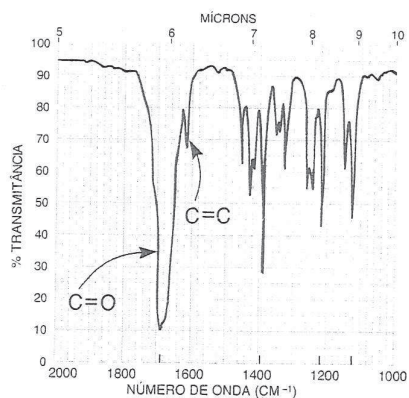


FIGURA 2.5 Uma comparação das intensidades das bandas de absorção C=O e C=C.

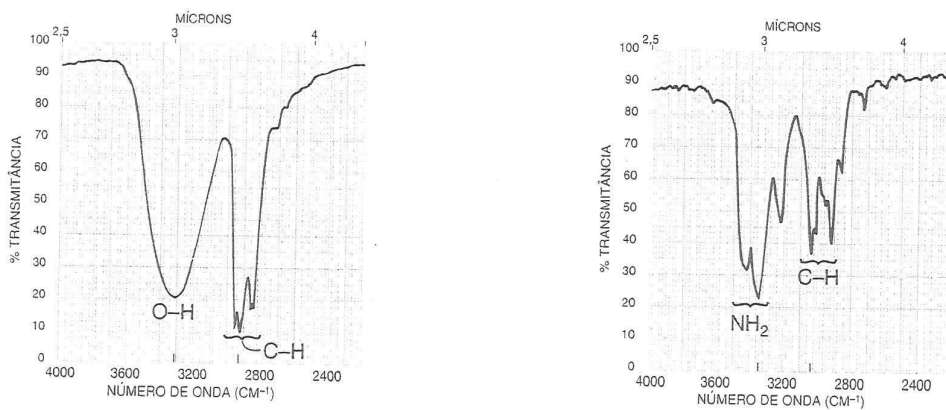


FIGURA 2.6 Uma comparação das formas das bandas de absorção dos grupos O—H e N—H.

a absorção N—H normalmente tem uma ou duas bandas de absorção *finas* de menor intensidade, enquanto O—H, quando está na região N—H, em geral proporciona um pico de absorção *largo*. Além disso, aminas primárias geram *duas* absorções nessa região, enquanto alcoóis na forma de líquidos puros geram apenas uma absorção (Figura 2.6). A Figura 2.6 também apresenta padrões típicos da frequência de estiramento C—H em aproximadamente 3000 cm^{-1} .

Portanto, ao analisar os exemplos de espectros nas próximas páginas, preste atenção às formas e intensidades que são tão importantes quanto as frequências no momento em que a absorção ocorre, e o olho do profissional deve ser treinado para reconhecer essas características. Muitas vezes, ao ler livros de química orgânica, você encontrará descrições de bandas de absorção como forte (s), média (m), fraca (w), larga e fina. O autor estará tentando transmitir uma ideia sobre a aparência da banda, a fim de evitar a reprodução do espectro.

2.8 GRÁFICOS E TABELAS DE CORRELAÇÃO

Para extrair informações estruturais do espectro infravermelho, deve-se estar familiarizado com as frequências em que vários grupos funcionais absorvem. Podem-se consultar **tabelas de correlação no infravermelho** que oferecem o máximo de informação conhecida sobre onde os vários grupos funcionais absorvem. As referências indicadas no fim deste capítulo contêm uma série extensa de tabelas de correlação. Às vezes, a informação de absorção é apresentada na forma de um gráfico, chamado **gráfico de correlação**. A Tabela 2.3 é uma tabela de correlação simplificada; no Apêndice 1 apresentamos um gráfico mais detalhado.

Na Tabela 2.3, o volume de dados pode parecer difícil de assimilar. Entretanto, é, na verdade, bastante fácil: aos poucos, vá se familiarizando com esses dados, o que certamente ampliará a sua habilidade de interpretar os detalhes mais finos de um espectro infravermelho. Você pode fazer isso com maior facilidade se, de início, tiver os padrões visuais amplos da Figura 2.2 bem fixados. Então, como um segundo passo, memorize um “valor de absorção típico” – um número único que possa ser usado como valor essencial – para cada um dos grupos funcionais nesse padrão. Por exemplo, inicie com uma cetona alifática simples como um modelo para todos os compostos carbonílicos típicos. Uma cetona alifática típica tem uma absorção de carbonila de aproximadamente $1715 \pm 10\text{ cm}^{-1}$. Sem se preocupar com a variação, memorize 1715 cm^{-1} como o valor-base para absorção de carbonila. Então, mais lentamente, familiarize-se com a extensão da faixa carbonila e com o padrão visual, indicando onde os diferentes tipos de grupos carbonila aparecem em toda essa região. Ver a Seção 2.14 que apresenta valores típicos para os vários tipos de compostos carbonílicos. Além disso, descubra como fatores a exemplo da tensão cíclica e da conjugação afetam os valores-base (isto é, para quais direções os valores são desviados). Conheça as tendências, sempre considerando o valor-base (1715 cm^{-1}). De início, poderá ser útil memorizar os valores-base pela abordagem dada pela Tabela 2.4. Perceba que há apenas oito deles.

Tabela 2.3 Tabela de correlação simplificada				
	Tipo de Vibração	Frequência (cm ⁻¹)	Intensidade	Página de referência
C — H	Alcanos (estiramento)	3000–2850	s	31
	—CH ₃ (dobramento)	1450 e 1375	m	
	—CH ₂ — (dobramento)	1465	m	
	Alcenos (estiramento)	3100–3000	m	33
	(dobramento fora do plano)	1000–3000	s	
	Aromáticos (estiramento)	3150–3050	s	43
	(dobramento fora do plano)	900–690	s	
	Alcino (estiramento)	ca. 3300	s	35
	Aldeído	2900–2800	w	56
			2800–2700	w
C — C	Alcano	Inútil para interpretação		
C = C	Alceno	1680–1600	m-w	33
	Aromático	1600 e 1475	m-w	43
C ≡ C	Alcino	2250–2100	m-w	35
C = O	Aldeído	1740–1720	s	56
	Cetona	1725–1705	s	58
	Ácido carboxílico	1725–1700	s	62
	Éster	1750–1730	s	64
	Amida	1680–1630	s	70
	Anidrido	1810 e 1760	s	73
	Cloreto ácido	1800	s	72
	C — O	Alcoóis, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos, anidridos	1300–1000	s
O — H	Alcoóis, fenóis Livres	3650–3600	m	47
	Ligação de H	3400–3200	m	47
	Ácidos carboxílicos	3400–2400	m	62
N — H	Aminas e amidas primárias e secundárias (estiramento)	3500–3100	m	74
	(dobramento)	1640–1550	m-s	74
C — N	Aminas	1350–1000	m-s	74
C = N	Iminas e oximas	1690–1640	w-s	77
C ≡ N	Nitrilas	2260–2240	m	77
X = C = Y	Alenos, cetenas, isocianatos, isotiocianatos	2270–1940	m-s	77
N = O	Nitro (R—NO ₂)	1550 e 1350	s	79
S — H	Mercaptanos	2550	w	81
S = O	Sulfóxidos	1050	s	81
	Sulfonas, cloretos de sulfonila, sulfatos, sulfonamidas	1375–1300 e 1350–1140	s	82
C — X	Fluoreto	1400–1000	s	85
	Cloreto	785–540	s	85
	Brometo, iodeto	< 667	s	85

Tabela 2.4 Valores-base para as absorções de grupos funcionais

O—H	3400 cm ⁻¹	C≡C	2150 cm ⁻¹
N—H	3400	C=O	1715
C—H	3000	C=C	1650
C≡N	2250	C—O	1100

2.9 COMO CONDUZIR A ANÁLISE DE UM ESPECTRO (OU O QUE SE PODE DIZER SÓ DE OLHAR)

Ao analisar o espectro de uma amostra desconhecida, concentre seus primeiros esforços em determinar a presença (ou a ausência) de alguns grupos funcionais principais. Os picos devidos a C=O, O—H, N—H, C—O, C=C, C≡C, C≡N e NO₂ são os mais evidentes e, se estiverem presentes, fornecem de pronto uma informação estrutural. Não tente fazer uma análise detalhada das absorções de C—H de aproximadamente 3000 cm⁻¹; quase todos os compostos têm essas absorções. Não se preocupe com sutilezas do ambiente exato em que o grupo funcional se encontra. A seguir, apresentamos uma lista de verificação das características mais óbvias.

1. Há um grupo carbonila presente? O grupo C=O dá origem a uma forte absorção na região de 1820-1660 cm⁻¹. O pico é frequentemente o mais forte do espectro e tem largura média. Você não pode deixar de perceber.

2. Se C=O estiver presente, verifique os seguintes tipos (se estiver ausente, passe para a etapa 3):

ÁCIDOS

O—H também está presente?

- Banda *larga* próxima a 3400-2400 cm⁻¹ (normalmente se sobrepõe ao estiramento C—H).

AMIDAS

N—H também está presente?

- Banda média próxima a 3400 cm⁻¹; às vezes um pico duplo com metades equivalentes.

ÉSTERES

C—O também está presente?

- Bandas de forte intensidade próximas a 1300-1000 cm⁻¹.

ANIDRIDOS

Duas absorções C=O próximas a 1810 e 1760 cm⁻¹.

ALDEÍDOS

C—H de aldeído está presente?

- Duas bandas fracas próximas a 2850 e 2750 cm⁻¹ no lado direito das absorções do C—H alifático.

CETONAS

As cinco escolhas anteriores foram eliminadas.

3. Se C=O estiver ausente:

ALCOÓIS, FENÓIS

Verifique grupo O—H.

- Banda *larga* próxima a 3400-3300 cm⁻¹.
- Confirme isso encontrando C—O com valores aproximados de 1300 a 1000 cm⁻¹.

AMINAS

Verifique grupo N—H.

- Absorções médias próximas a 3400 cm⁻¹.

ÉTERES

Busque C—O com valores aproximados de 1300-1000 cm⁻¹ (e ausência de O—H próxima a 3400 cm⁻¹).

4. Ligações duplas e/ou anéis aromáticos

- C=C dá origem a uma banda fraca próxima a 1650 cm⁻¹.

- Absorções de intensidade média a forte na região de 1600-1450 cm^{-1} , as quais normalmente implicam anel aromático.
- Confirme a ligação dupla ou anel aromático consultando a região C—H; C—H aromática e vinílica ocorrem à esquerda de 3000 cm^{-1} (C—H alifática ocorre à direita desse valor).

5. Ligações triplas

- $\text{C}\equiv\text{N}$ dá origem a uma absorção média, fina, próxima a 2250 cm^{-1} .
- $\text{C}\equiv\text{C}$ é uma absorção fraca, fina, próxima a 2150 cm^{-1} .
- Verifique também a existência de C—H acetilênica próxima a 3300 cm^{-1} .

6. Grupos nitro

- Duas absorções fortes de 1600-1530 cm^{-1} e 1390-1300 cm^{-1} .

7. Hidrocarbonetos

- Não se encontra nenhuma das anteriores.
- As maiores absorções são na região C—H, próximas a 3000 cm^{-1} .
- Espectro muito simples; as únicas outras absorções aparecem próximas a 1460 e 1375 cm^{-1} .

O estudante iniciante deve resistir à tentação de atribuir ou interpretar *cada* pico do espectro. Isso é, simplesmente, impossível. No início, concentre-se em conhecer esses picos *principais* e em reconhecer sua presença ou ausência. A melhor forma de fazer isso é estudar com cuidado os exemplos de espectros apresentados nas próximas seções.

ANÁLISE DOS GRUPOS FUNCIONAIS IMPORTANTES COM EXEMPLOS

As seções a seguir descrevem os comportamentos de grupos funcionais importantes no infravermelho. Essas seções são organizadas da seguinte maneira:

1. A informação *básica* sobre o grupo funcional ou o tipo de vibração é resumida e colocada em um **Quadro de Análise Espectral**, que pode ser facilmente consultado.
2. Os exemplos de espectros vêm depois da seção básica. As *principais* absorções usadas para diagnóstico são indicadas em cada espectro.
3. Depois dos exemplos espectrais, uma seção de discussão fornece detalhes sobre os grupos funcionais e outras informações úteis para identificar compostos orgânicos.

2.10 HIDROCARBONETOS: ALCANOS, ALCENOS E ALCINOS

A. Alcanos

Os alcanos apresentam pouquíssimas bandas de absorção no espectro infravermelho. Produzem quatro ou mais picos de estiramento de C—H próximos a 3000 cm^{-1} , além de picos de dobramento de CH_2 e CH_3 na faixa de 1475 a 1365 cm^{-1} .

QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL	
ALCANOS	
O espectro normalmente é simples, com poucos picos.	
C—H	Estiramento ocorre por volta de 3000 cm^{-1} . Em alcanos (com exceção de compostos com anéis tensionados), a absorção de C—H sp^3 sempre ocorre em frequências mais baixas que 3000 cm^{-1} (3000 - 2840 cm^{-1}). Se um composto tem hidrogênios vinílicos, aromáticos, acetilênicos ou ciclopropílicos, a absorção C—H ocorre em frequências maiores que 3000 cm^{-1} . Esses compostos apresentam hibridizações sp^2 e sp (ver seções 2.10B e 2.10C).
CH_2	Grupos metileno têm uma absorção de dobramento característica de aproximadamente 1465 cm^{-1} .
CH_3	Grupos metila têm uma absorção de dobramento característica de aproximadamente 1375 cm^{-1} .
CH_2	O movimento de <i>rocking</i> associado com quatro ou mais grupos CH_2 em uma cadeia aberta ocorre em aproximadamente 720 cm^{-1} (denominada <i>banda de cadeia longa</i>).
C—C	O estiramento não é útil como diagnóstico; muitos picos fracos.
Exemplos: decano (Figura 2.7), óleo mineral (Figura 2.8) e cicloexano (Figura 2.9).	

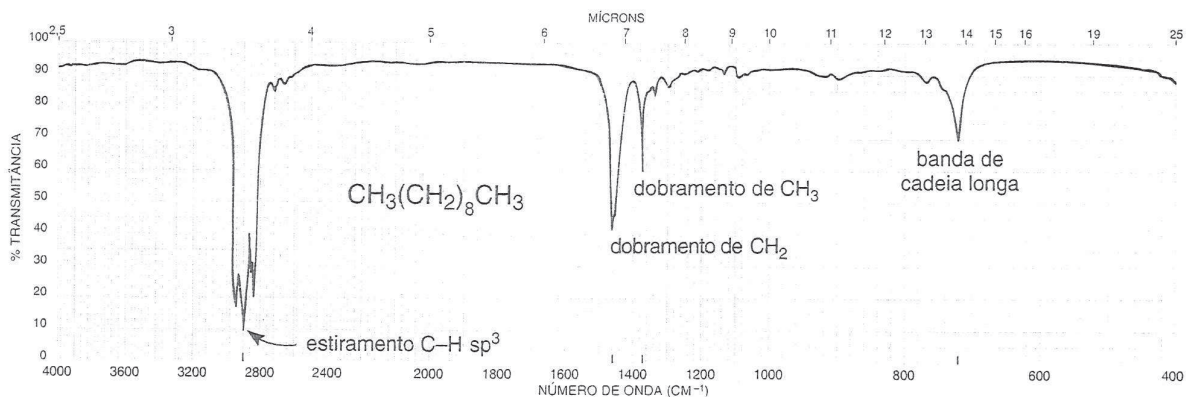


FIGURA 2.7 Espectro infravermelho do decano (líquido puro, placas de KBr).

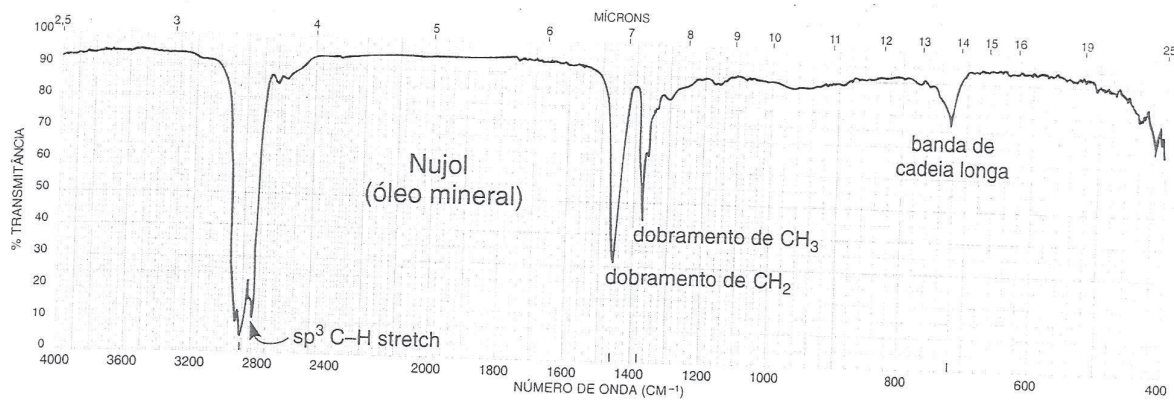


FIGURA 2.8 Espectro infravermelho de óleo mineral (líquido puro, placas de KBr).

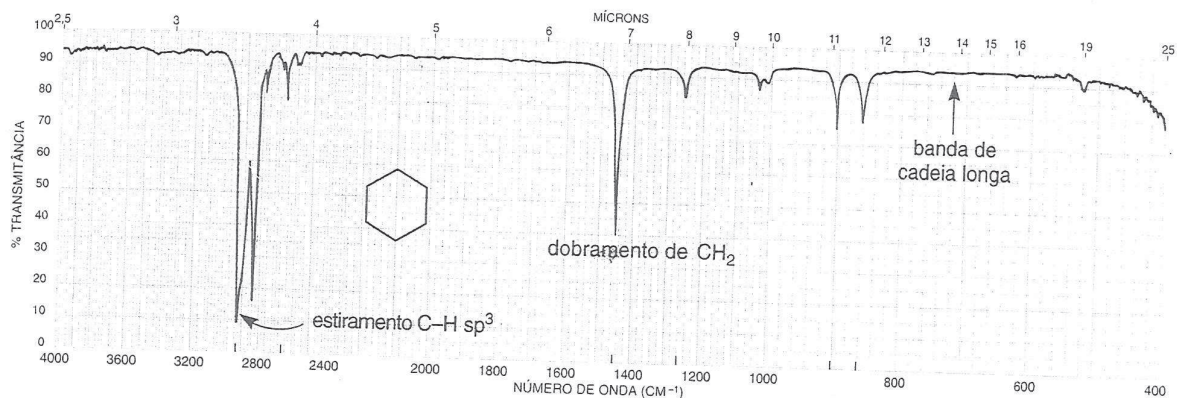


FIGURA 2.9 Espectro infravermelho de cicloexano (líquido puro, placas de KBr).

B. Alcenos

Alcenos apresentam muito mais picos do que alcanos. Os principais picos de uso diagnóstico são os de estiramento de C—H para o carbono sp^2 , em valores maiores que 3000 cm^{-1} , além dos picos de C—H para átomos de carbono sp^3 que aparecem abaixo desse valor. Também relevantes são os picos de dobramento fora do plano que aparecem entre 1000 e 650 cm^{-1} . Em compostos assimétricos, deve-se esperar um pico de estiramento C=C próximo a 1.650 cm^{-1} .

QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL

ALCENOS

- =C—H Estiramento de C—H sp^2 ocorre em valores acima de 3000 cm^{-1} ($3095\text{--}3010\text{ cm}^{-1}$).
- =C—H Dobramento fora do plano ocorre na faixa de 1000 a 650 cm^{-1} . Essas bandas podem ser usadas para determinar o nível de substituição na ligação dupla (ver “Seção de discussão”).
- C=C Estiramento ocorre a $1660\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$; a conjugação move o estiramento C=C para frequências mais baixas e aumenta a intensidade. Ligações simetricamente substituídas (por exemplo, 2,3-metil-2-butanona) não absorvem no infravermelho (sem alteração do dipolo). Ligações duplas simetricamente dissustituídas (*trans*) são com frequência extremamente fracas; *cis* são mais fortes.

Exemplos: 1-hexeno (Figura 2.10), cicloexeno (Figura 2.11), *cis*-2-penteno (Figura 2.12) e *trans*-2-penteno (Figura 2.13).

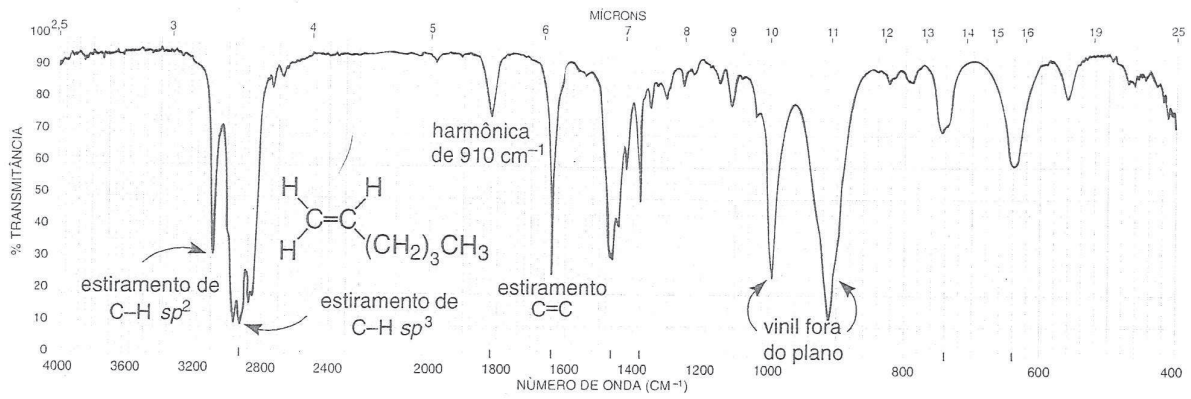


FIGURA 2.10 Espectro infravermelho de 1-hexeno (líquido puro, placas de KBr).

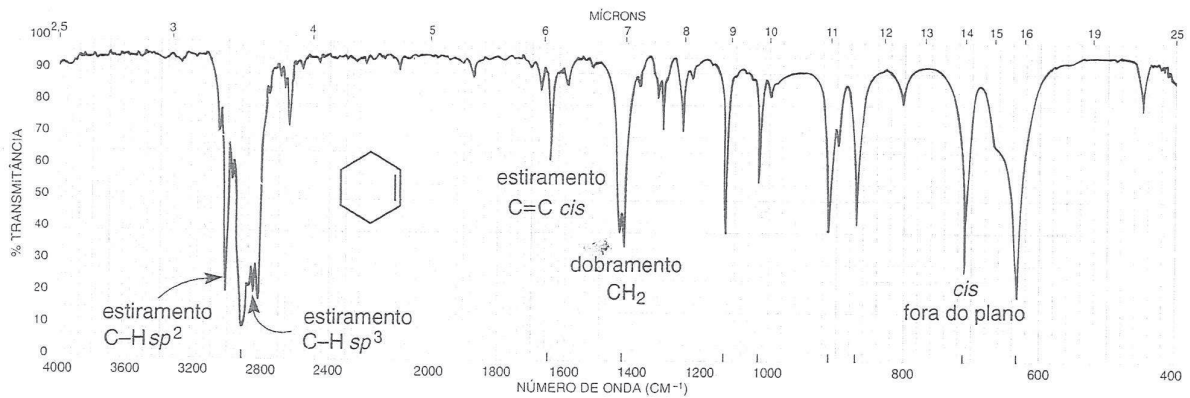


FIGURA 2.11 Espectro infravermelho de cicloexeno (líquido puro, placas de KBr).

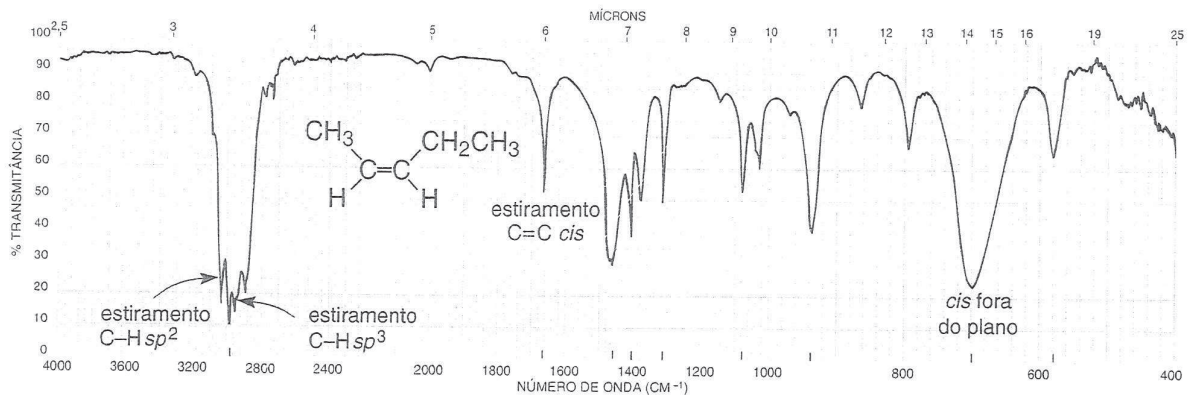


FIGURA 2.12 Espectro infravermelho de *cis*-2-penteno (líquido puro, placas de KBr).

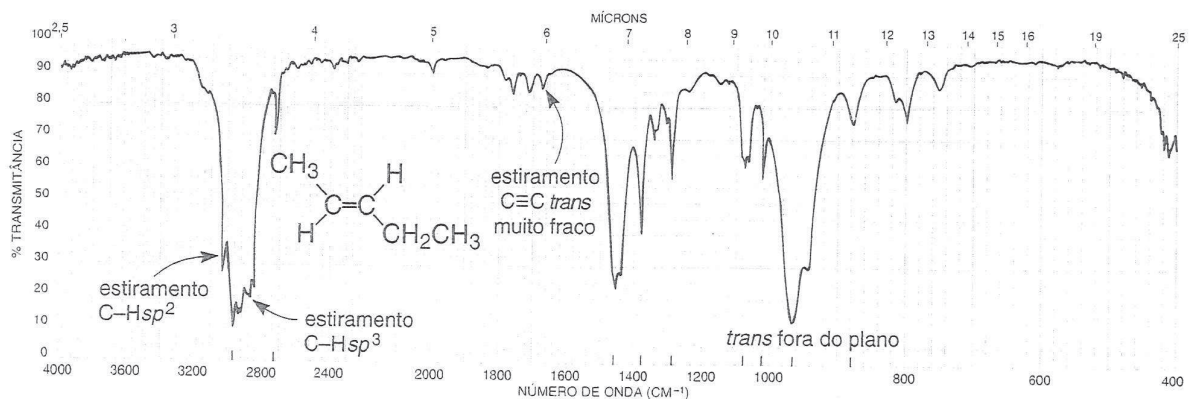


FIGURA 2.13 Espectro infravermelho de *trans*-2-penteno (líquido puro, placas de KBr).

C. Alcinos

Alcinos terminais apresentarão um pico importante de aproximadamente 3300 cm^{-1} por causa do C—H *sp*. Uma vibração C=C também é uma característica proeminente no espectro de um alcino terminal, aparecendo em aproximadamente 2150 cm^{-1} . A cadeia alquílica apresentará frequências de estiramento C—H para os átomos de carbono sp^3 . Outra característica são as bandas de dobramento dos grupos CH_2 e CH_3 . Alcinos não terminais não apresentarão a banda C—H em 3300 cm^{-1} . O C=C em 2150 cm^{-1} será muito fraco ou ausente do espectro.

QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL

ALCINOS

- $\equiv\text{C—H}$ Estiramento de C—H *sp* ocorre normalmente próximo a 3300 cm^{-1} .
 - $\text{C}\equiv\text{C}$ Estiramento ocorre próximo de 2150 cm^{-1} ; a conjugação move o estiramento para frequências mais baixas.
- Ligações triplas dissubstituídas ou simetricamente substituídas não geram nenhuma absorção ou geram uma absorção fraca.

Exemplos: 1-octino (Figura 2.14) e 4-octino (Figura 2.15).

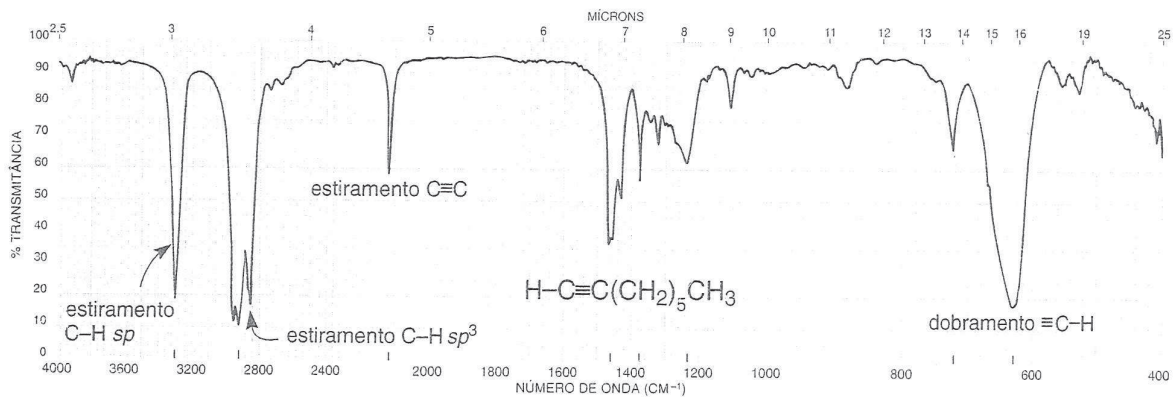


FIGURA 2.14 Espectro infravermelho de 1-octino (líquido puro, placas de KBr).

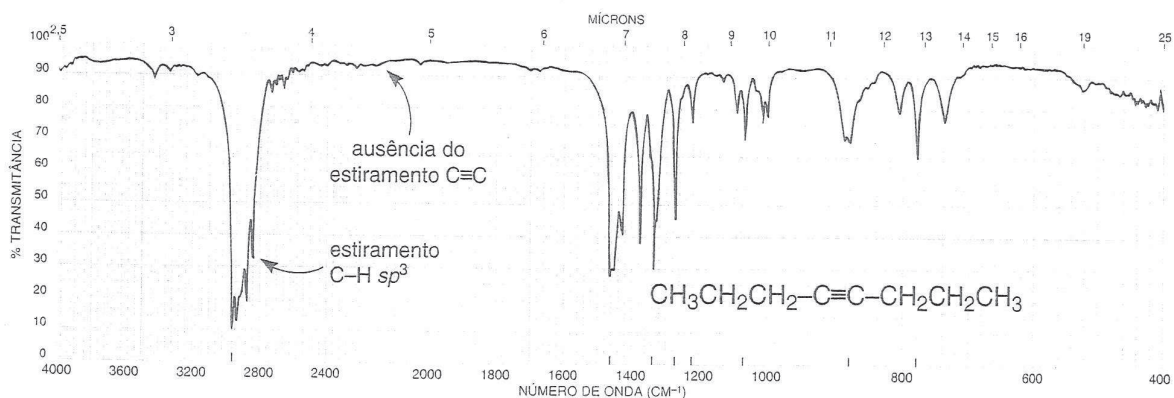


FIGURA 2.15 Espectro infravermelho de 4-octino (líquido puro, placas de KBr).

SEÇÃO DE DISCUSSÃO

Região de estiramento C—H

As regiões de estiramento e de dobramento C—H são duas das regiões mais difíceis de interpretar nos espectros infravermelhos. A região de estiramento C—H, que varia de 3300 a 2750 cm^{-1} , é normalmente a mais útil das duas. Como abordado na Seção 2.4, a frequência de absorção das ligações C—H é uma função principalmente do tipo de hibridização atribuído à ligação. A ligação C—H sp^1s presente em compostos acetilênicos é mais forte do que a ligação sp^2-1s presente em compostos de ligação dupla C=C (compostos vinílicos). Essa força resulta em uma constante de força vibracional maior e em uma frequência de vibração mais alta. Do mesmo modo, a absorção C—H sp^2-1s em compostos vinílicos ocorre em uma frequência mais elevada do que a absorção C—H sp^3-1s em compostos alifáticos saturados. A Tabela 2.5 apresenta algumas constantes físicas de várias ligações C—H que envolvem o carbono hibridizado sp -, sp^2 - e sp^3 -.

Como a Tabela 2.5 demonstra, a frequência em que a absorção C—H ocorre indica o tipo de carbono a que o hidrogênio está ligado. A Figura 2.16 mostra toda a região de estiramento C—H. Com exceção do hidrogênio de aldeído, uma frequência de absorção de menos de 3000 cm^{-1} normalmente implica um composto saturado (apenas hidrogênios sp^3-1s). Uma frequência de absorção mais alta do que 3000 cm^{-1} , mas não acima de aproximadamente 3150 cm^{-1} , em geral implica hidrogênios aromáticos ou vinílicos. Entretanto, ligações C—H ciclopropílico, que têm um caráter s extra por causa da necessidade de colocar mais caráter p no anel das ligações C—C para reduzir a distorção angular, também originam absorção na região de 3100 cm^{-1} . Podem-se facilmente distinguir hidrogênios ciclopropílicos de hidrogênios aromáticos ou hidrogênios vinílicos fazendo referência cruzada com regiões fora do plano de C=C e C—H. O estiramento C—H de aldeídos aparece em frequências mais baixas do que as absorções C—H saturadas e, em geral, consiste em duas absorções fracas de aproximadamente 2850 e 2750 cm^{-1} . A banda em 2850 cm^{-1} normalmente aparece como um ombro das bandas de absorção de C—H saturado. A banda em 2750 cm^{-1} é, contudo, fraca e pode ser ignorada no exame do espectro; entretanto, aparece em frequências mais baixas do que as bandas C—H sp^3 alifáticas. Quando se pretende identificar um aldeído, deve-se procurar esse par de bandas fracas, embora bastante diagnósticas, do estiramento C—H de aldeídos.

A Tabela 2.6 lista as vibrações de estiramento C—H hibridizado sp^3 de grupos metila, metileno e metina. O C—H terciário (hidrogênio metina) gera apenas uma fraca absorção de estiramento C—H, normalmente próxima a 2890 cm^{-1} . Hidrogênios metilênicos ($-\text{CH}_2-$), porém, originam duas bandas de estiramento C—H, representando os modos de estiramento simétrico (sym) e assimétrico (asym) do grupo. Com efeito, a absorção do grupo metina em 2890 cm^{-1} é dividida em duas bandas: 2926 cm^{-1} (asym) e 2853 cm^{-1} (sym). O modo assimétrico gera um momento de dipolo maior e é de maior intensidade do que o modo simétrico. A separação da absorção de metina em 2890 cm^{-1} é maior no caso de um grupo metila. Os picos aparecem em aproximadamente 2962 e 2872 cm^{-1} . A Seção 2.3 apresentou os modos de estiramento assimétrico e simétrico para grupos metileno e metila.

Como diversas bandas podem aparecer na região de estiramento C—H, provavelmente é uma boa ideia decidir apenas se as absorções são acetilênicas (3300 cm^{-1}), vinílicas ou aromáticas (> 3000 cm^{-1}), alifáticas (< 3000 cm^{-1}) ou aldeídicas (2850 e 2750 cm^{-1}). Pode não ser de muita valia estender-se na interpretação de vibrações de estiramento C—H. As *vibrações de dobramento* C—H são, com frequência, mais úteis para determinar se grupos metila ou metileno estão presentes em uma molécula.

Tabela 2.5 Constantes físicas de carbono hibridizado sp , sp^2 e sp^3 e os valores resultantes da absorção C—H

Ligação	$\equiv\text{C}-\text{H}$	$=\text{C}-\text{H}$	$-\text{C}-\text{H}$
Tipo	$sp-1s$	sp^2-1s	sp^3-1s
Comprimento	1,08 Å	1,10 Å	1,12 Å
Força	506 kJ	444 kJ	422 kJ
Frequência IV	3300 cm^{-1}	$\sim 3100 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$

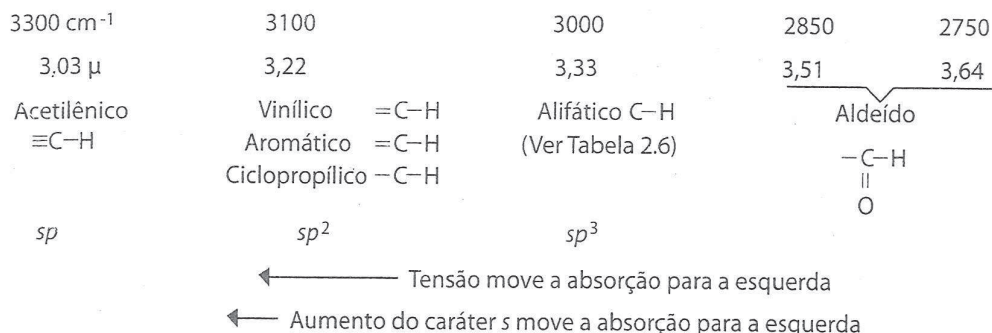


FIGURA 2.16 Regiões de estiramento C—H.

Tabela 2.6 Vibrações de estiramento para as várias ligações C—H com hibridização sp^3

Grupo	Estrutura	Vibração de Estiramento (cm^{-1})	
		Assimétrica	Simétrica
Metila	CH_3-	2962	2872
Metileno	$-\text{CH}_2-$	2926	2853
Metina	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	2890 Muito fraca	

Vibrações de dobramento C—H para grupos metila e metileno

A presença de grupos metila e metileno, quando não encoberta por outras absorções, pode ser determinada pela análise da região entre 1465 e 1370 cm^{-1} . Como mostra a Figura 2.17, a banda devida ao modo *scissoring* do CH_2 ocorre geralmente em 1465 cm^{-1} . É normal que um dos modos de dobramento de CH_3 absorva fortemente próximo a 1375 cm^{-1} . Essas duas bandas podem, com frequência, ser usadas para detectar os grupos metileno e metila, respectivamente. Além disso, a banda do grupo metila em 1375 cm^{-1} é normalmente separada em *dois* picos de intensidade quase igual (modos simétrico e assimétrico) se um grupo dimetil geminal estiver presente. Esse duplete é bastante comum em compostos com grupos isopropílicos. Um grupo *tert*-butilo resulta em uma separação ainda maior, em dois picos, da banda em 1375 cm^{-1} . A banda em 1370 cm^{-1} é mais intensa do que a em 1390 cm^{-1} . A Figura 2.18 apresenta os padrões previstos para os grupos isopropílicos e *tert*-butilos. Veja que pode ocorrer alguma variação em tais padrões idealizados. A espectroscopia de ressonância magnética nuclear pode ser usada para con-

firmar a presença desses grupos. Nos hidrocarbonetos cíclicos, que não têm grupos metila ligados, não existe a banda em 1375 cm^{-1} , como pode ser visto no espectro do cicloexano (ver Figura 2.9). Por fim, uma banda devida ao *rocking* (Seção 2.3) aparece próxima de 720 cm^{-1} nos alcanos de cadeia longa com quatro ou mais carbonos (ver Figura 2.7).

Vibrações do estiramento $\text{C}=\text{C}$

Alcenos simples alquil-substituídos. A frequência de estiramento $\text{C}=\text{C}$ geralmente aparece entre 1670 e 1640 cm^{-1} para alcenos não cíclicos (acíclicos) simples. As frequências de $\text{C}=\text{C}$ aumentam à medida que grupos alquila são adicionados a uma ligação dupla. Por exemplo, alcenos monossustituídos simples produzem valores próximos a 1640 cm^{-1} , alcenos 1,1-dissustituídos absorvem em aproximadamente 1650 cm^{-1} , e alcenos tri- e tetrassustituídos absorvem próximo a 1670 cm^{-1} . Alcenos *trans*-dissustituídos absorvem em frequências mais elevadas (1670 cm^{-1}) do que alcenos *cis*-dissustituídos (1658 cm^{-1}). Infelizmente, o grupo $\text{C}=\text{C}$ tem uma intensidade bastante fraca, com certeza muito mais fraca do que um grupo $\text{C}=\text{O}$ típico. Em muitos casos, como nos alcenos tetrassustituídos, a absorção da ligação dupla pode ser tão fraca que não se consegue observá-la. Lembre-se, como apontado na Seção 2.1, de que, se os grupos unidos forem arrumados simetricamente, não ocorrerá nenhuma mudança no momento de dipolo durante o estiramento, e assim não se observará nenhuma absorção no infravermelho. *Cis*-alcenos, que têm menos simetria do que *trans*-alcenos, em geral absorvem com mais intensidade do que estes. As ligações duplas em anéis, por serem frequentemente simétricas ou quase simétricas, absorvem com menor intensidade do que aquelas que não estão em anéis. As ligações duplas terminais em alcenos monossustituídos em geral têm uma absorção mais forte.

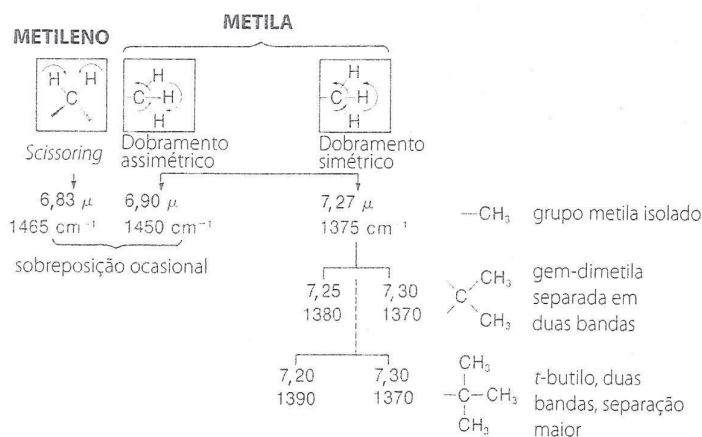


FIGURA 2.17 Vibrações do dobramento C—H em grupos metila e metileno.

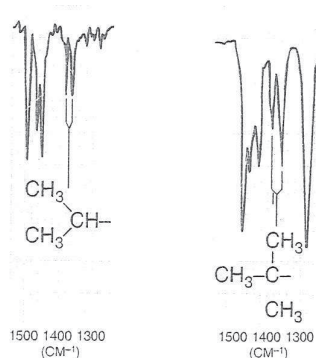
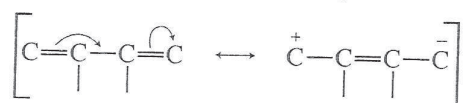


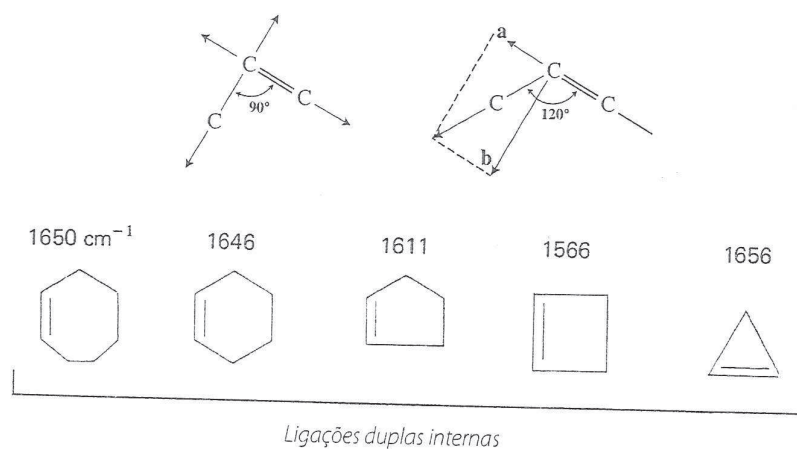
FIGURA 2.18 Padrões do dobramento C—H dos grupos isopropílicos e *tert*-butilo.

Efeitos de conjugação. Uma conjugação de uma ligação dupla C=C com um grupo carbonila ou outra ligação dupla origina uma ligação múltipla com um caráter mais de ligação simples (pela ressonância, como demonstra o exemplo a seguir), uma constante de força K menor e, ainda, uma frequência de vibração mais baixa. Por exemplo, a ligação dupla vinílica no estireno dá origem a uma absorção em 1630 cm^{-1} .



Com diversas ligações duplas, o número de absorções C=C em geral corresponde ao número de ligações duplas conjugadas. Encontra-se um exemplo dessa correspondência no 1,3-pentadieno, em que são observadas absorções em 1600 e 1650 cm^{-1} . O butadieno é a exceção à regra, gerando apenas uma banda perto de 1600 cm^{-1} . Se a ligação dupla é conjugada com um grupo carbonila, a absorção C=C move-se para uma frequência mais baixa e é também intensificada pelo dipolo elevado do grupo carbonila. Muitas vezes, nesses sistemas conjugados observam-se dois picos de absorção C=C muito próximos, resultando de duas possíveis conformações.

Efeitos do tamanho do anel em ligações duplas internas. A frequência de absorção de ligações duplas internas (*endo*) em compostos cíclicos é muito sensível ao tamanho do anel. Como mostra a Figura 2.19, a frequência de absorção diminui quando o ângulo interno diminui, até chegar a um mínimo para o ângulo de 90° no ciclobuteno. A frequência aumenta novamente no ciclopropeno quando o ângulo cai para 60° . Esse aumento na frequência, inicialmente inesperado, ocorre porque a vibração C=C no ciclopropeno é fortemente acoplada à vibração da ligação simples C—C. Quando as ligações C—C vizinhas são perpendiculares ao eixo C=C, como no ciclobuteno, o modo vibracional delas é ortogonal ao da ligação C=C (isto é, em um eixo diferente) e não se acoplam. Quando o ângulo é maior do que 90° (120° no exemplo a seguir), a vibração de estiramento da ligação simples C—C pode ser separada em dois componentes, um dos quais é coincidente com a direção do estiramento C=C. No diagrama, veem-se os componentes **a** e **b** do vetor do estiramento C—C. Como o componente **a** está alinhado com o vetor de estiramento C=C, as ligações C—C e C=C estão acopladas, levando a uma frequência de absorção mais alta. Um padrão semelhante ocorre no ciclopropeno, que tem um ângulo menor do que 90° .



- (a) A tensão move o pico para a direita.
Anomalia: Ciclopropeno
- (b) Se uma ligação dupla endo está em uma fusão de anel, a absorção move-se para a direita em um valor equivalente à mudança que ocorreria se um carbono fosse removido do anel.

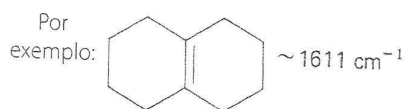


FIGURA 2.19 Vibrações do estiramento C=C em sistemas endocíclicos.

Observam-se aumentos significativos na frequência da absorção de uma ligação dupla contida em um anel quando um ou dois grupos alquila estão ligados diretamente à ligação dupla. Os aumentos são mais dramáticos em anéis pequenos, principalmente ciclopropenos. Por exemplo, a Figura 2.20 mostra que o valor-base do ciclopropeno sobe de 1656 cm^{-1} para aproximadamente 1788 cm^{-1} quando um grupo alquila é ligado à ligação dupla; com dois grupos alquila, o valor fica por volta de 1883 cm^{-1} .

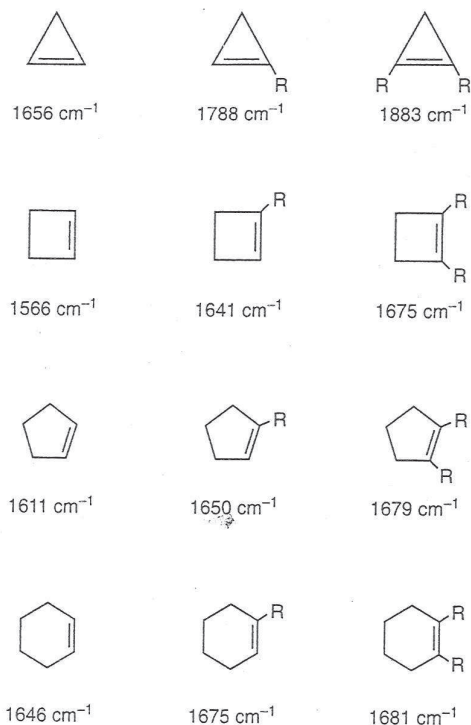
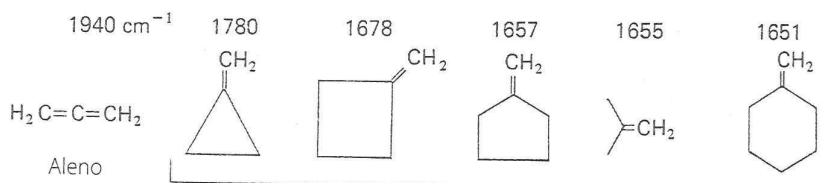
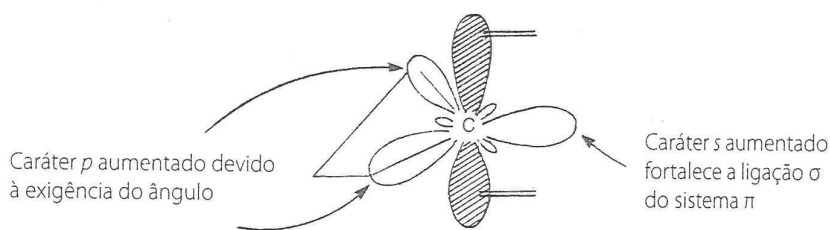


FIGURA 2.20 Efeito da substituição de alquila na frequência de uma ligação C=C em um anel.



- (a) A tensão move o pico para a esquerda.
(b) A fusão de anéis move a absorção para a esquerda.

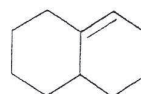


FIGURA 2.21 Vibrações do estiramento C=C em sistemas exocíclicos.

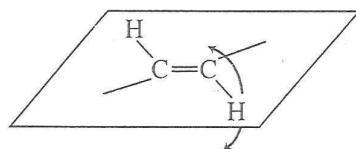
A figura mostra mais alguns exemplos. É importante notar que o tamanho do anel deve ser determinado antes de se aplicarem as regras ilustradas. Percebam, por exemplo, que as ligações duplas no 1,2-diaquilciclopenteno e no 1,2-dialquilcicloexeno absorvem praticamente no mesmo valor.

Efeitos do tamanho do anel em ligações duplas externas. Ligações duplas *externas* (*exo*) geram um aumento na frequência de absorção ao mesmo tempo que diminuem o tamanho do anel, como mostrado na Figura 2.21. Incluiu-se aleno na figura porque é um exemplo extremo de uma absorção de ligação dupla *exo*. Anéis menores requerem o uso de maior caráter *p* para forçar as ligações C—C a formar os ângulos pequenos necessários (lembrem-se da regra: $sp = 180^\circ$, $sp^2 = 120^\circ$, $sp^3 = 109^\circ$, $sp^{>3} < 109^\circ$). Isso remove o caráter *p* da ligação sigma da ligação dupla, mas gera mais caráter *s*, assim fortalecendo e endurecendo a ligação dupla. A constante de força *K* é, então, aumentada, e a frequência de absorção também aumenta.

Vibrações de dobramento C—H em alcenos

As ligações C—H em alcenos, ao absorverem radiação no infravermelho, podem vibrar por dobramento tanto no plano quanto fora dele. A vibração do tipo *scissoring* no plano para alcenos terminais ocorre em aproximadamente 1415 cm^{-1} . Essa banda aparece nesse valor como uma absorção de média a fraca, para alcenos tanto monossustituídos como 1,1-dissustituídos.

A informação mais valiosa sobre alcenos é obtida da análise da região de C—H fora do plano, que vai de 1000 a 650 cm^{-1} . Essas bandas são, em geral, os picos mais fortes do espectro. O número de absorções e suas posições no espectro podem ser usados para indicar o padrão de substituição na ligação dupla.



dobramento fora do plano C—H

Ligações duplas monossustituídas (vinil). Esse padrão de substituição gera duas bandas fortes, uma próxima de 990 cm^{-1} e a outra próxima de 910 cm^{-1} para alcenos de alquila substituídos. Uma harmônica da banda em 910 cm^{-1} normalmente aparece em 1820 cm^{-1} e ajuda a confirmar a presença do grupo vinil. A banda em 910 cm^{-1} é deslocada para uma frequência mais baixa, em 810 cm^{-1} , quando um grupo ligado à dupla ligação pode liberar elétrons por um efeito de ressonância (Cl, F, OR). A banda em 910 cm^{-1} move-se para uma frequência mais alta, em 960 cm^{-1} , quando o grupo retira elétrons por um efeito de ressonância (C=O, C≡N). O uso de vibrações fora do plano para confirmar a estrutura monossustituída é considerado bastante confiável. A ausência dessas bandas indica, com alguma certeza, que essa característica estrutural não está presente na molécula.

Ligações duplas cis- e trans-1,2-dissustituída. Um arranjo *cis* em torno de uma ligação dupla gera uma banda forte próxima de 700 cm^{-1} , enquanto uma ligação dupla *trans* absorve próximo de 970 cm^{-1} . Esse tipo de informação pode ser valioso na atribuição da estereoquímica em torno da ligação dupla (ver Figuras 2.12 e 2.13).

Ligações duplas 1,1-dissustituídas. Uma banda forte próxima de 890 cm^{-1} é obtida para uma ligação dupla *gem*-dialquilassustituída. Quando grupos que liberam elétrons ou que retiram elétrons estão ligados à ligação dupla, verificam-se deslocamentos de frequência semelhantes aos observados em ligações duplas monossustituídas.

Ligações duplas trissustituídas. É obtida uma banda de média intensidade próxima de 815 cm^{-1} .

Ligações duplas tetrassubstituídas. Esses alcenos não geram nenhuma absorção nessa região por causa da ausência de um átomo de hidrogênio na ligação dupla. Além disso, a vibração do estiramento C=C é muito fraca (ou ausente), por volta de 1670 cm^{-1} , nesses sistemas altamente substituídos.

A Figura 2.22 mostra as vibrações do dobramento C—H fora do plano em alcenos substituídos, com as faixas de frequência.

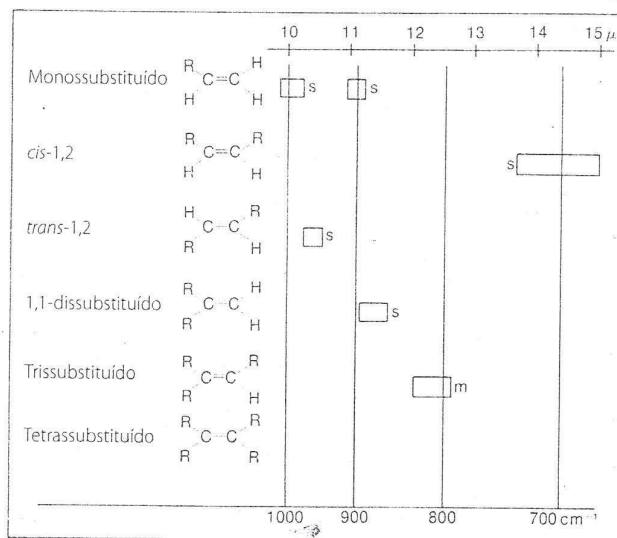


FIGURA 2.22 Vibrações do dobramento C—H fora do plano em alcenos substituídos.

2.11 ANÉIS AROMÁTICOS

Compostos aromáticos apresentam várias bandas de absorção no espectro infravermelho, muitas das quais não têm valor diagnóstico. Os picos do estiramento C—H no carbono sp^2 aparecem em valores maiores do que 3000 cm^{-1} . Como as bandas de estiramento C—H em alcenos aparecem na mesma faixa, pode ser difícil usar as bandas de estiramento C—H para diferenciar entre alcenos e compostos aromáticos. Porém, as bandas de estiramento C=C em anéis aromáticos normalmente aparecem entre 1600 e 1450 cm^{-1} , fora da faixa normal onde o C=C aparece em alcenos (1650 cm^{-1}). Também importantes são os picos de dobramento fora do plano que aparecem entre 900 e 690 cm^{-1} , que, com bandas de harmônicas fracas em 2000 - 1667 cm^{-1} , podem ser usados para definir o padrão de substituição no anel.

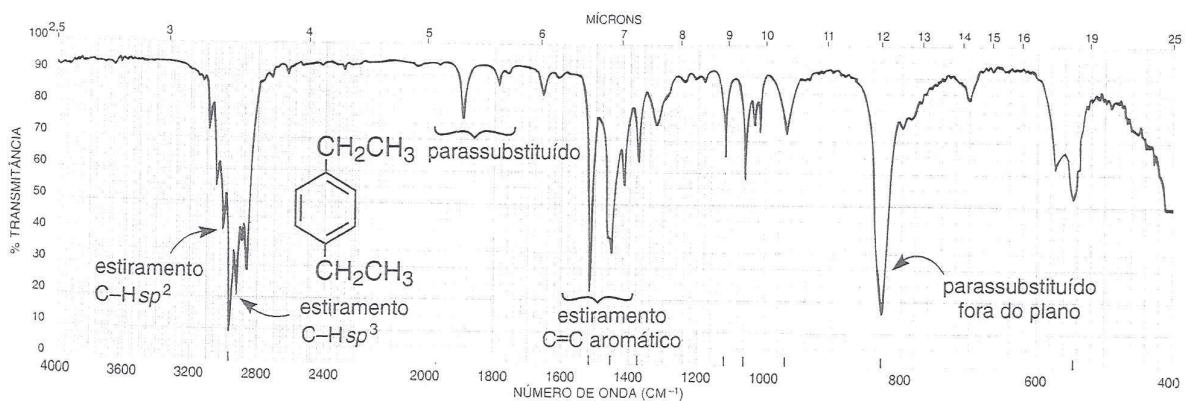
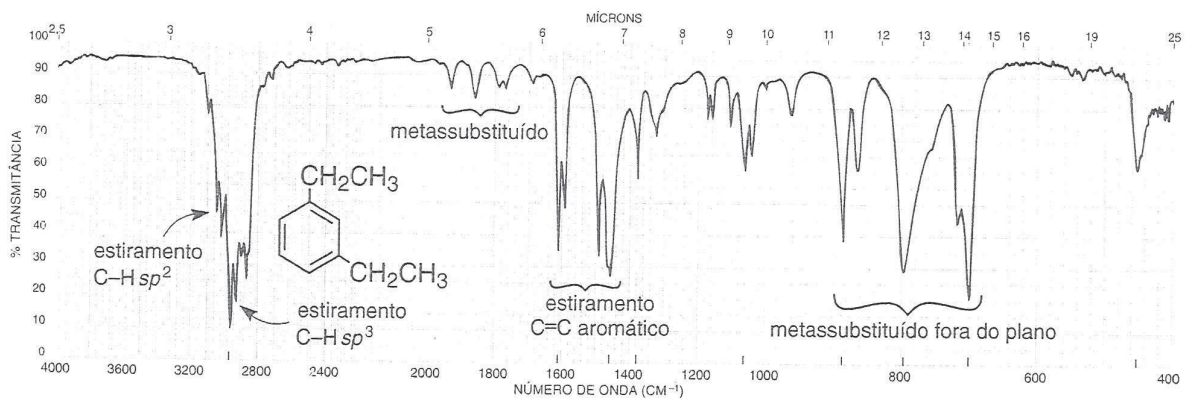
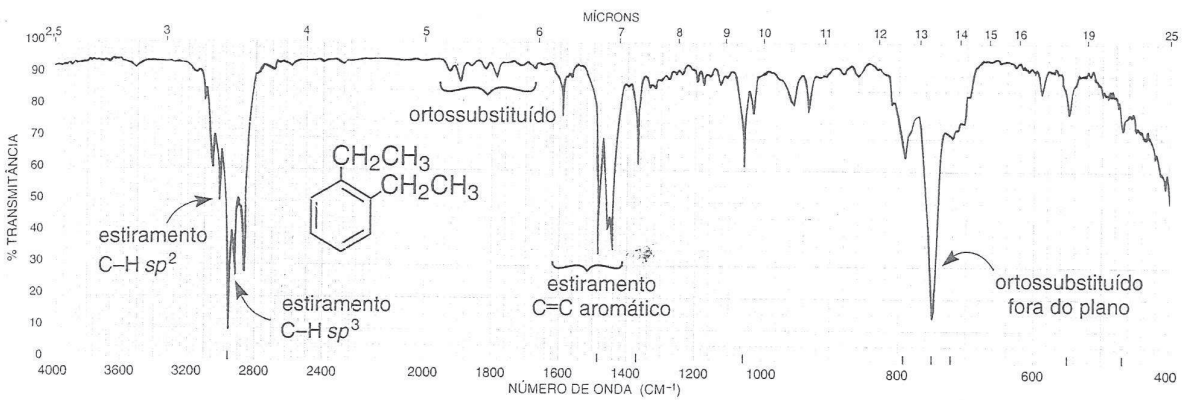
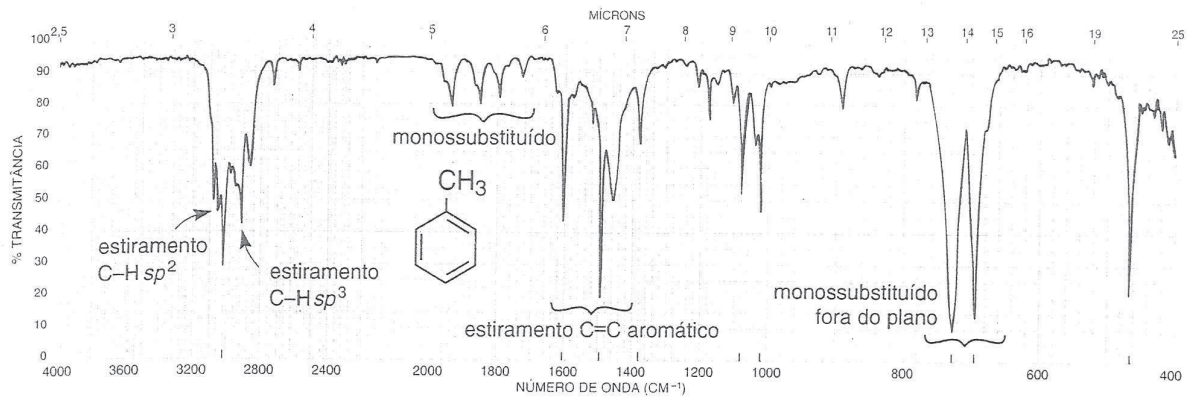
QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL

ANÉIS AROMÁTICOS

- =C—H Estiramento em C—H sp^2 ocorre em valores maiores que 3000 cm^{-1} (3050 - 3010 cm^{-1}).
- =C—H Dobramento fora do plano ocorre em 900 - 690 cm^{-1} . Essas bandas podem ser usadas, com bastante valia, para definir o padrão de substituição do anel (ver “Seção de discussão”).
- C=C Absorções de estiramento de anel, em geral, ocorrem aos pares em 1600 cm^{-1} e 1475 cm^{-1} .

Bandas de harmônicas/cominação aparecem entre 2000 e 1667 cm^{-1} . Essas absorções *fracas* podem ser usadas para definir o padrão de substituição do anel (ver “Seção de discussão”).

Exemplos: tolueno (Figura 2.23), *orto*-dietilbenzeno (Figura 2.24), *meta*-dietilbenzeno (Figura 2.25), *para*-dietilbenzeno (Figura 2.26) e estireno (Figura 2.27).



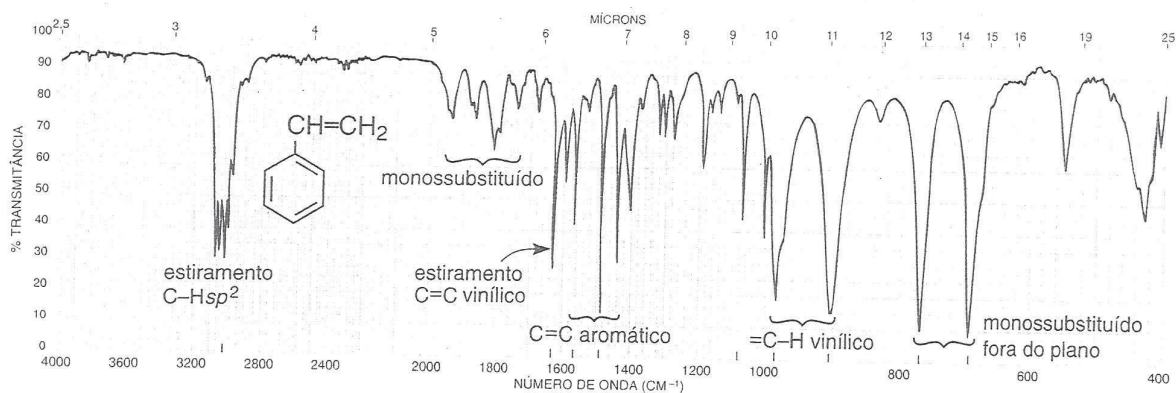


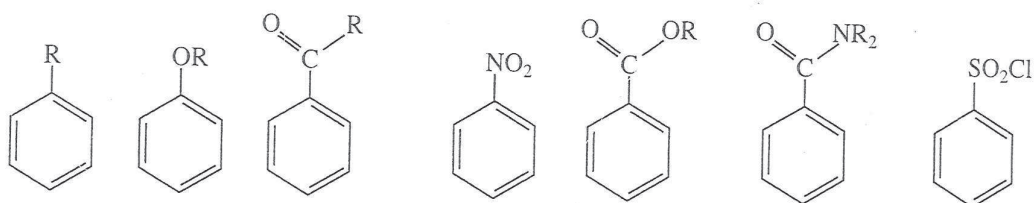
FIGURA 2.27 Espectro infravermelho do estireno (líquido puro, placas de KBr).

SEÇÃO DE DISCUSSÃO

Vibrações de dobramento C—H

As vibrações de dobramento C—H no plano ocorrem entre 1300 e 1000 cm^{-1} . Porém, essas bandas dificilmente são úteis, pois se sobrepõem a outras absorções fortes que ocorrem na região.

As vibrações de dobramento C—H fora do plano, que aparecem entre 900 e 690 cm^{-1} , são muito mais úteis do que as bandas de dobramento no plano. Essas absorções extremamente intensas, resultantes de acoplamentos fortes com vibrações de ligações adjacentes, podem ser usadas para definir as posições de substituintes no anel aromático. A definição da estrutura baseada nessas vibrações de dobramento fora do plano é mais confiável para compostos aromáticos com substituintes alquila, alcoxi, halo, amino ou carbonila. Para compostos nitroaromáticos, derivados de ácidos carboxílicos aromáticos e de ácidos sulfônicos, nem sempre a interpretação é inequívoca.



Interpretação confiável

Interpretação não confiável

Anéis monossustituídos. Esse padrão de substituição sempre gera uma forte absorção próxima de 690 cm^{-1} . Se essa banda estiver ausente, nenhum anel monossustituído estará presente. Uma segunda banda forte normalmente aparece próxima de 750 cm^{-1} . Quando o espectro é obtido em um solvente halocarbônico, a banda em 690 cm^{-1} pode ficar encoberta pelas fortes absorções do estiramento C—X. O padrão de dois picos, típico de monossustituição, aparece nos espectros do tolueno (Figura 2.23) e do estireno (Figura 2.27). Além disso, o espectro do estireno apresenta um par de bandas dos modos de dobramento fora do plano do grupo vinil.

Anéis orto-dissustituídos (anéis 1,2-dissustituídos). Obtém-se uma banda forte próxima de 750 cm^{-1} . Esse padrão é visto no espectro do *orto*-dietilbenzeno (Figura 2.24).

Anéis meta-dissustituídos (anéis 1,3-dissustituídos). Esse padrão de substituição gera uma banda em 690 cm^{-1} e outra próxima de 780 cm^{-1} . Uma terceira banda de intensidade média é, frequentemente, encontrada próxima de 880 cm^{-1} . Esse padrão é visto no espectro do *meta*-dietilbenzeno (Figura 2.25).

Anéis para-dissubstituídos (anéis 1,4-dissubstituídos). Uma banda forte aparece na região entre 800 e 850 cm^{-1} . Esse padrão é visto no espectro do *para*-dietilbenzeno (Figura 2.26).

A Figura 2.28a mostra as vibrações de dobramento C—H fora do plano para os padrões de substituição comuns já apresentados, além de alguns outros, com as faixas de frequência. Note que as bandas que aparecem na região entre 720 e 667 cm^{-1} (quadros sombreados) resultam, na verdade, de vibrações de dobramento do anel C=C fora do plano, em vez das do dobramento C—H fora do plano.

Combinações e bandas de harmônicas

Muitas absorções *fracas* de combinação e harmônicas aparecem entre 2000 e 1667 cm^{-1} . O número dessas bandas, bem como suas formas, pode ser usado para dizer se é um anel aromático mono, di, tri, tetra, penta ou hexassubstituído. Podem-se distinguir também isômeros de posição. Como as absorções são fracas, observam-se melhor essas bandas usando líquidos puros ou soluções concentradas. Se o composto tem um grupo carbonila de alta frequência, essa absorção irá sobrepor as bandas de harmônicas fracas, de modo que não se poderá obter nenhuma informação útil a partir da análise da região.

A Figura 2.28b mostra os vários padrões obtidos nessa região. O padrão de monossubstituição nos espectros do tolueno (Figura 2.23) e do estireno (Figura 2.27) é particularmente útil e ajuda a confirmar os dados das vibrações fora do plano apresentados na seção anterior. Da mesma forma, os padrões *orto*, *meta* e *para*-substituídos podem ser consistentes com as vibrações de dobramento fora do plano abordadas anteriormente. Os espectros do *orto*-dietilbenzeno (Figura 2.24), do *meta*-dietilbenzeno (Figura 2.25) e do *para*-dietilbenzeno (Figura 2.26) apresentam bandas nas regiões entre 2000 e 1667 cm^{-1} e entre 900 e 690 cm^{-1} , o que é consistente com suas estruturas. Note, contudo, que as vibrações fora do plano são, em geral, mais úteis para fins de diagnóstico.

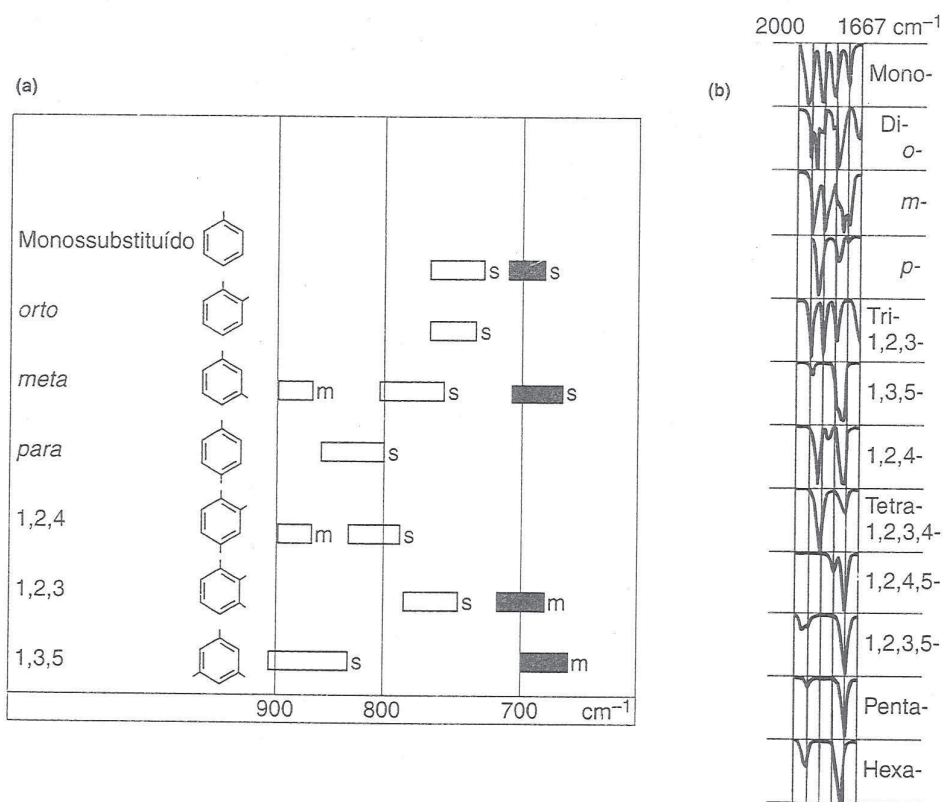


FIGURA 2.28 (a) Vibrações do dobramento C—H fora do plano em compostos benzênicos substituídos (*s* = forte, *m* = médio) e (b) a região entre 2000 e 1667 cm^{-1} em compostos benzênicos substituídos. Fonte: Dyer (1965).

2.12 ALCOÓIS E FENÓIS

Alcoóis e fenóis apresentarão bandas de estiramento O—H intensas e largas centradas entre 3400 e 3300 cm^{-1} , envolvendo a formação extensiva de ligações de hidrogênio. Na solução, também será possível observar uma banda de estiramento O—H “livre” (sem ligação de H) em aproximadamente 3600 cm^{-1} (aguda e mais fraca), à esquerda do pico O—H com ligação de hidrogênio. Além disso, uma banda de estiramento C—O aparecerá no espectro entre 1260 e 1000 cm^{-1} .

QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL

ALCOÓIS E FENÓIS

- O—H** O estiramento do O—H livre é um pico *agudo* entre 3650 e 3600 cm^{-1} . Essa banda aparece com o pico do O—H envolvido em ligação de hidrogênio quando o álcool é dissolvido em um solvente (ver “Seção de discussão”). A banda de O—H com ligação de hidrogênio é uma banda *larga* em 3400-3300 cm^{-1} . Essa banda é normalmente a única presente em um álcool que não tenha sido dissolvido em um solvente (líquido puro). Quando o álcool é dissolvido em um solvente, tanto as bandas do O—H livre como as do O—H ligadas por ligação de hidrogênio estão presentes, estando à esquerda a banda de O—H livre relativamente fraca (ver “Seção de discussão”).
- C—O—H** O dobramento aparece como um pico largo e fraco em 1440-1220 cm^{-1} , frequentemente mascarado pelos dobramentos CH_3 .
- C—O** A vibração de estiramento normalmente ocorre na faixa de 1260 a 1000 cm^{-1} . Essa banda pode ser usada para definir uma estrutura primária, secundária ou terciária de um álcool (ver “Seção de discussão”).

Exemplos: O estiramento do O—H ligado via ligação de hidrogênio está presente nas amostras de líquido puro de 1-hexanol (Figura 2.29), 2-butanol (Figura 2.30) e *para*-cresol (Figura 2.31).

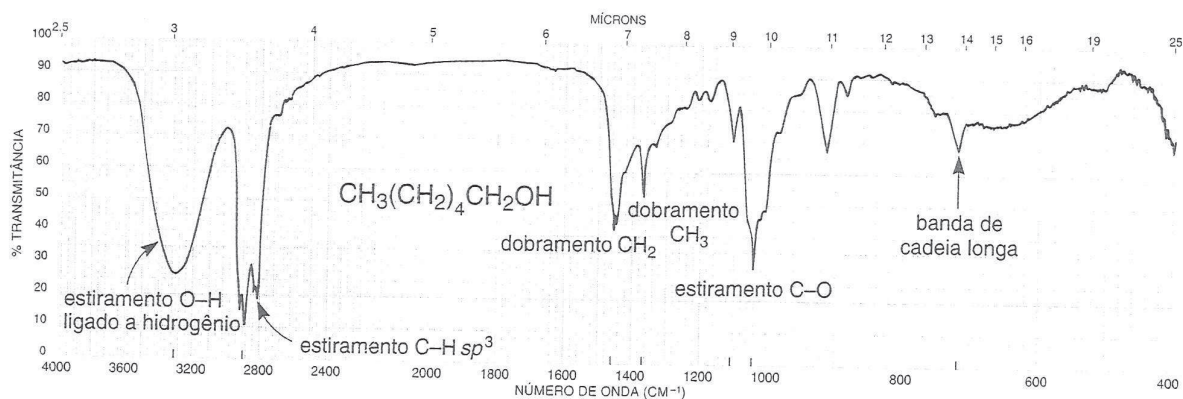


FIGURA 2.29 Espectro infravermelho de 1-hexanol (líquido puro, placas de KBr).

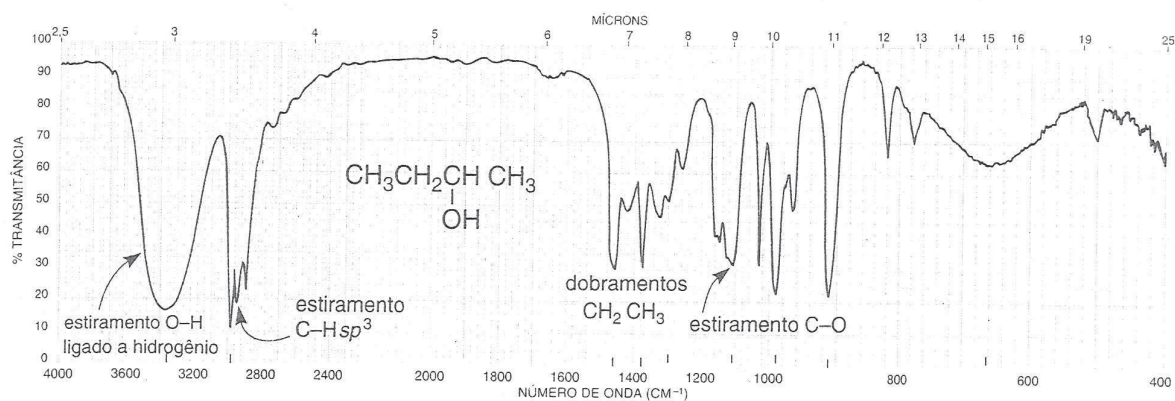


FIGURA 2.30 Espectro infravermelho de 2-butanol (líquido puro, placas de KBr).

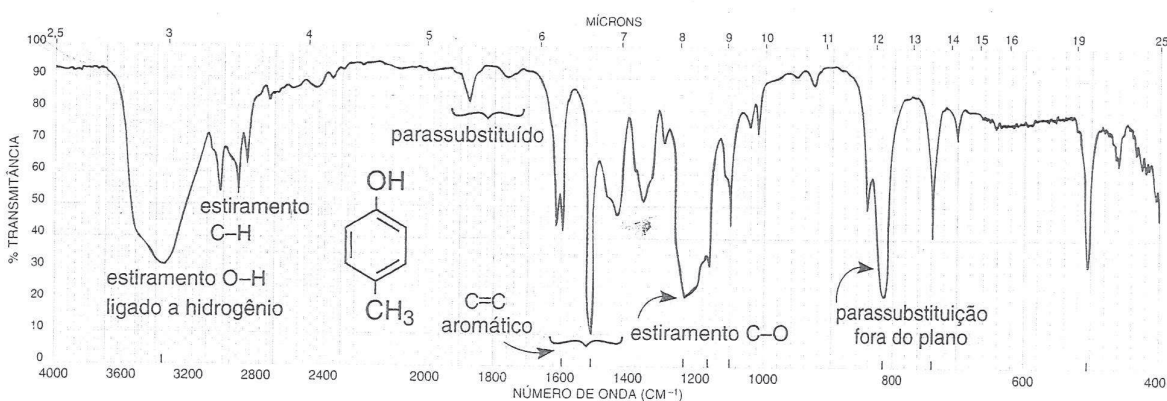


FIGURA 2.31 Espectro infravermelho de *para*-cresol (líquido puro, placas de KBr).

SEÇÃO DE DISCUSSÃO

Vibrações de estiramento O—H

Quando alcoóis e fenóis são analisados como filmes dos líquidos puros, como é prática comum, obtém-se uma banda do estiramento O—H com ligação intermolecular de hidrogênio na faixa entre 3400 e 3300 cm^{-1} . A Figura 2.32a mostra essa banda, que é observada no espectro do 1-hexanol (Figura 2.29) e do 2-butanol (Figura 2.30). Fenóis também apresentam a banda de O—H com ligação de hidrogênio (Figura 2.31). À medida que o álcool é diluído em tetracloreto de carbono, uma banda fina do estiramento O—H “livre” (sem ligação de hidrogênio) aparece em aproximadamente 3600 cm^{-1} , à esquerda da banda mais larga (Figura 2.32b). Quando a solução é ainda mais diluída, a banda larga devida à ligação de hidrogênio intermolecular é consideravelmente reduzida, deixando como banda principal a absorção do estiramento O—H livre (Figura 2.32c). Ligações intermoleculares de hidrogênio enfraquecem a ligação O—H, deslocando assim a banda para uma frequência mais baixa (de menor energia).

Alguns pesquisadores usaram a posição da banda de estiramento O—H livre para definir estruturas primária, secundária ou terciária de alcoóis. Por exemplo, o estiramento de O—H livre ocorre próximo de 3640, 3630, 3620 e 3610 cm^{-1} para, respectivamente, alcoóis primários, alcoóis secundários, alcoóis terciários e fenóis. Essas absorções podem ser analisadas somente com a expansão da região de estiramento O—H e sua cuidadosa calibração. Nas condições normais e rotineiras de laboratório, essas distinções sutis são pouco úteis. Podem-se obter informações muito mais úteis das vibrações do estiramento C—O.

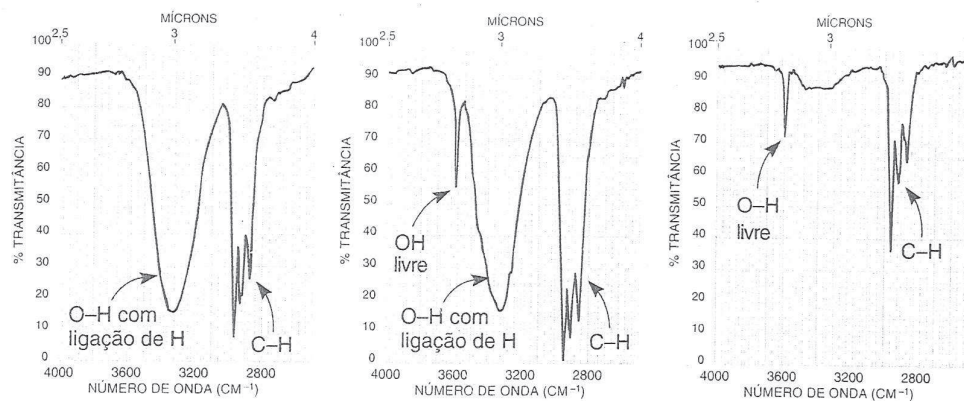
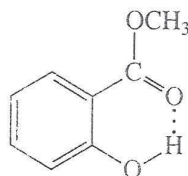


FIGURA 2.32 Região do estiramento O—H. (a) Apenas O—H com ligação de hidrogênio (líquido puro), (b) O—H livre e com ligação de hidrogênio (solução diluída) e (c) O—H livre e com ligação de hidrogênio (solução muito diluída).

Ligações de hidrogênio intramoleculares, presentes em fenóis com substituintes carbonílicos em *orto*, normalmente deslocam a banda larga de O—H para uma frequência mais baixa. Por exemplo, a banda O—H é centrada em aproximadamente 3200 cm^{-1} no espectro do salicilato de metila na forma de líquido puro, enquanto as bandas de O—H de fenóis normais são centradas por volta de 3350 cm^{-1} . A posição da banda devida a uma ligação de hidrogênio intramolecular não é deslocada significativamente nem mesmo em uma diluição alta, pois a ligação de H interna não é alterada por uma mudança na concentração.



Salicilato de metila

Apesar de fenóis frequentemente apresentarem bandas O—H mais largas do que os alcoóis, é difícil definir uma estrutura baseada nessa absorção; usam-se a região C=C e a vibração de estiramento C—O (que será abordada em breve) para definir uma estrutura fenólica. Por fim, também ocorrem nessa região as vibrações de estiramento O—H em ácidos carboxílicos. Eles podem ser facilmente diferenciados dos alcoóis e fenóis pela presença de uma banda muito larga, que vai de 3400 a 2400 cm^{-1} , e pela presença de uma absorção da carbonila (ver Seção 2.14D).

Vibrações de dobramento C—O—H

Essa vibração de dobramento é acoplada às vibrações de dobramento H—C—H, produzindo alguns picos fracos e largos na região entre 1440 e 1220 cm^{-1} . É difícil observar esses picos largos, pois normalmente ficam encobertos pelos picos de dobramento de CH_3 , que absorvem mais intensamente e aparecem em 1375 cm^{-1} (ver Figura 2.29).

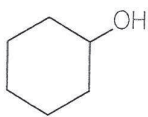
Vibrações de estiramento C—O

Observam-se vibrações de estiramento C—O, com ligação simples, na faixa entre 1260 e 1000 cm^{-1} . Como as absorções C—O são acopladas com as vibrações de estiramento C—C adjacentes, a posição da banda pode ser usada para definir uma estrutura primária, secundária ou terciária de um álcool ou para determinar se um composto fenólico está presente. A Tabela 2.7 apresenta as bandas de absorção esperadas das vibrações de estiramento C—O em alcoóis e fenóis. Para efeito de comparação, também são indicados os valores do estiramento O—H.

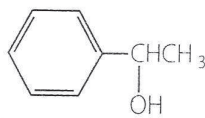
Tabela 2.7 Vibrações de estiramento C—O e O—H em alcoóis e fenóis

Composto	Estiramento C—O (cm ⁻¹)	Estiramento O—H (cm ⁻¹)		
Fenóis	1220	3610		
Alcoóis terciários (saturados)	Diminuição	Aumento		
Alcoóis secundários (saturados)			1150	3620
Alcoóis primários (saturados)			1100	3630
			1050	3640

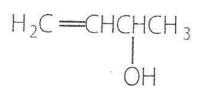
Insaturação de carbonos adjacentes ou uma estrutura cíclica diminui a frequência da absorção C—O.
Exemplos de alcoóis secundários:



1100 → 1070 cm⁻¹

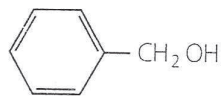


1100 → 1070 cm⁻¹




1100 → 1060 cm⁻¹

Exemplos de alcoóis primários:



1050 → 1017 cm⁻¹



1050 → 1030 cm⁻¹

O espectro do 1-hexanol, um álcool primário, tem sua absorção C—O em 1058 cm⁻¹ (Figura 2.29), enquanto o 2-butanol, um álcool secundário, tem sua absorção C—O em 1109 cm⁻¹ (Figura 2.30). Assim, ambos os alcoóis têm suas bandas C—O próximas do valor esperado apresentado na Tabela 2.7. Os fenóis apresentam uma absorção devida a C—O em aproximadamente 1220 cm⁻¹ por causa da conjugação do oxigênio com o anel, que move a banda para uma energia maior (com características mais de ligação dupla). Além dessa banda, normalmente se vê uma absorção de dobramento O—H no plano próxima de 1360 cm⁻¹ em amostras puras de fenóis. Essa última banda é também encontrada em alcoóis analisados como líquidos puros (não diluídos), a qual normalmente sobrepõe a vibração de dobramento C—H do grupo metila em 1.375 cm⁻¹.

Os números da Tabela 2.7 devem ser considerados valores-*base*. Essas absorções C—O são movidas para frequências mais baixas quando há insaturação nos átomos de carbono adjacentes ou quando a O—H está ligada ao anel. Diferenças de 30 a 40 cm⁻¹ em relação aos valores-base são comuns, como se vê em alguns exemplos selecionados na Tabela 2.7.

2.13 ÉTERES

Éteres apresentam ao menos uma banda C—O na faixa de 1300 a 1000 cm⁻¹. Podem-se diferenciar éteres alifáticos simples de alcanos pela presença da banda C—O. Em todos os outros aspectos, o espectro de éteres simples é muito similar ao dos alcanos. Nesta seção, abordam-se éteres aromáticos, epóxidos e acetais.

QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL

ÉTERES

C—O A banda mais importante é a que surge por causa do estiramento C—O, 1300-1000 cm^{-1} . A ausência de C=O e O—H é necessária para garantir que o estiramento C—O não se deve a um éster ou a um álcool. Éteres fenilalquílicos geram duas bandas fortes em aproximadamente 1250 e 1040 cm^{-1} , enquanto éteres alifáticos geram uma banda forte em aproximadamente 1120 cm^{-1} .

Exemplos: éter dibutílico (Figura 2.33) e anisol (Figura 2.34).

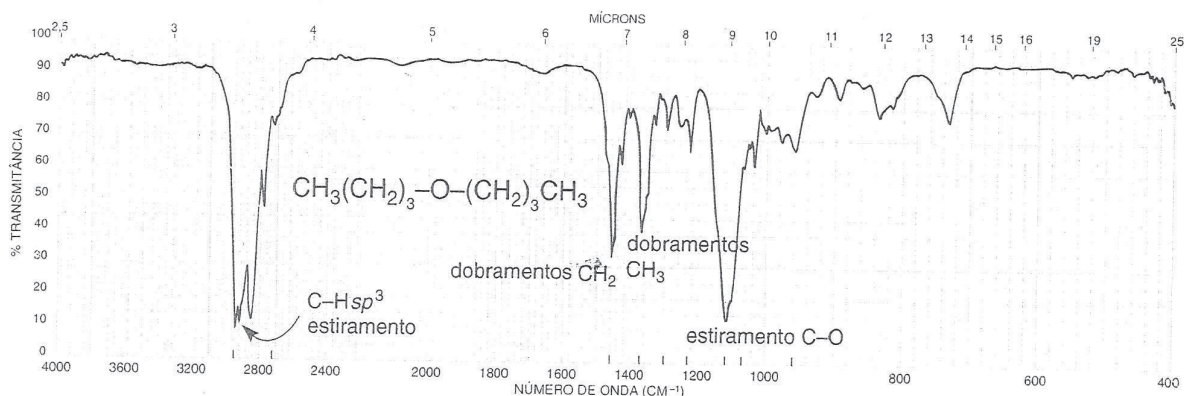


FIGURA 2.33 Espectro infravermelho de éter dibutílico (líquido puro, placas de KBr).

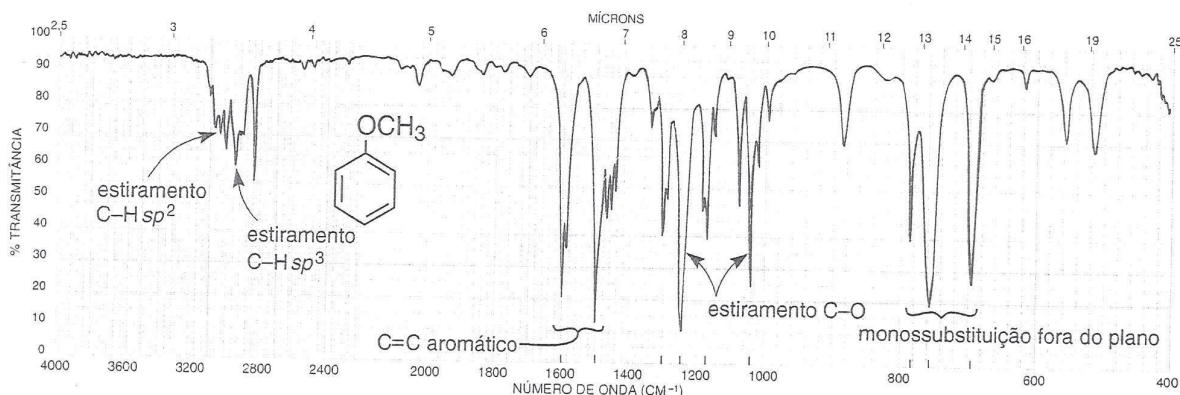
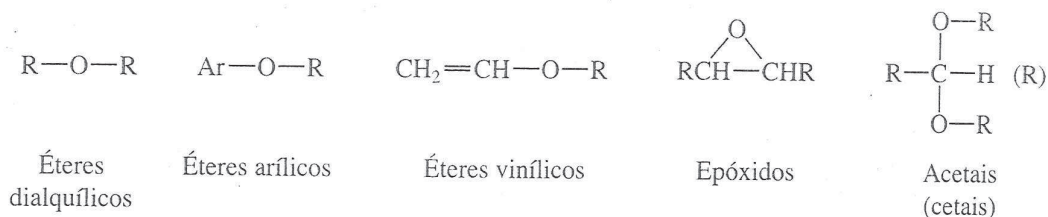


FIGURA 2.34 Espectro infravermelho de anisol (líquido puro, placas de KBr).

SEÇÃO DE DISCUSSÃO

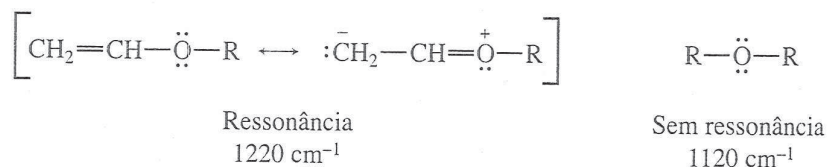
Éteres e compostos afins, como epóxidos, acetais e cetais, geram absorções de estiramento C—O—C entre 1300 e 1000 cm^{-1} . Alcoóis e ésteres também geram absorções C—O fortes nessa região, e tais possibilidades devem ser eliminadas observando a ausência de bandas na região do estiramento O—H (Seção 2.12) e do estiramento C=O (Seção 2.14), respectivamente. Em geral, encontram-se éteres com frequências maiores que epóxidos, acetais e cetais.



Éteres dialquílicos. A vibração de estiramento C—O—C assimétrico leva a uma única absorção forte, em aproximadamente 1120 cm^{-1} , como visto no espectro do éter dibutílico (Figura 2.33). A banda de estiramento simétrico em aproximadamente 850 cm^{-1} é quase sempre muito fraca. A absorção C—O—C assimétrica também ocorre em aproximadamente 1120 cm^{-1} em um anel de seis membros que contenha oxigênio.

Éteres arílicos e vinílicos. Éteres alquil-arílicos geram duas bandas fortes: um estiramento C—O—C assimétrico próximo de 1250 cm^{-1} e um estiramento simétrico próximo de 1040 cm^{-1} , como visto no espectro do anisol (Figura 2.34). Éteres alquil-vinílicos também geram duas bandas: uma banda forte atribuída a uma vibração de estiramento assimétrico em aproximadamente 1220 cm^{-1} e uma banda muito fraca devida a um estiramento simétrico em aproximadamente 850 cm^{-1} .

Por meio de ressonância, pode-se explicar a mudança nas frequências de estiramento assimétrico em éteres arílicos e vinílicos para valores mais altos do que os que foram encontrados em éteres dialquílicos. Por exemplo, a banda C—O em éteres alquil-vinílicos é deslocada para uma frequência mais alta (1220 cm^{-1}) em razão de sua característica de ligação dupla, o que fortalece a ligação. Em éteres dialquílicos, a absorção ocorre em 1120 cm^{-1} . Além disso, como a ressonância aumenta o caráter polar da ligação dupla C=C, a banda por volta de 1640 cm^{-1} é consideravelmente mais forte do que a absorção C=C normal (Seção 2.10B).



Epóxidos. Esses compostos de anéis pequenos geram uma banda de estiramento de anel *fraca* (modo de respiração) entre 1280 e 1230 cm^{-1} . Mais importantes ainda são as duas bandas *fortes* de deformação de anel: uma entre 950 e 815 cm^{-1} (assimétrica) e a outra entre 880 e 750 cm^{-1} (simétrica). Em epóxidos monossustituídos, essa última banda aparece no extremo superior da faixa, frequentemente próxima de 835 cm^{-1} . Epóxidos dissustituídos têm absorção no extremo inferior da faixa, perto de 775 cm^{-1} .

Acetais e cetais. Moléculas que contêm ligações cetais ou acetais com frequência geram, respectivamente, *quatro ou cinco bandas fortes* na região entre 1200 e 1020 cm^{-1} . Essas bandas quase nunca são conclusivas.

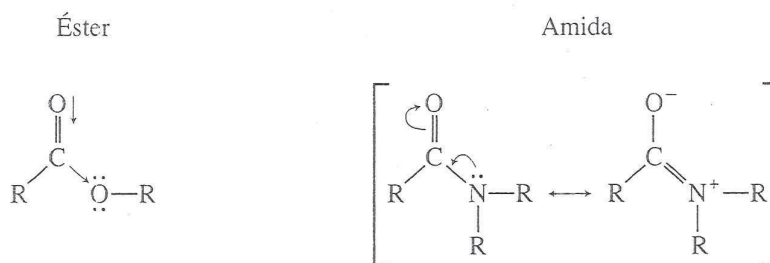
2.14 COMPOSTOS CARBONÍLICOS

O grupo carbonila está presente em aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres, amidas, cloretos de ácidos e anidridos. Esse grupo absorve com muita intensidade entre 1850 e 1650 cm^{-1} em razão de sua grande mudança no momento de dipolo. Como a frequência de estiramento do grupo C=O é sensível aos átomos a ele ligados, os grupos funcionais comuns, já mencionados, absorvem em valores característicos. A Figura 2.35 apresenta os valores-base normais para as vibrações de estiramento C=O dos vários grupos funcionais. A frequência C=O de uma cetona, que fica por volta da metade da faixa, é normalmente considerada ponto de referência para comparações entre esses valores.

←————— cm ⁻¹ —————→							
1810	1800	1760	1735	1725	1715	1710	1690
Anidrido (banda 1)	Cloreto de ácido	Anidrido (banda 2)	Éster	Aldeído	Cetona	Ácido carboxílico	Amida

FIGURA 2.35 Valores-base normais para as vibrações de estiramento C=O de grupos carbonila.

Pode-se explicar a faixa de valores apresentada na Figura 2.35 por meio de efeitos de retirada de elétrons (efeitos indutivos), efeitos de ressonância e ligação de hidrogênio. Os dois primeiros efeitos operam de maneiras opostas na frequência de estiramento C=O. Primeiro, um elemento eletronegativo tende a atrair os elétrons entre os átomos de carbono e oxigênio por meio de seu efeito de retirada de elétrons, de forma que a ligação C=O fique, de alguma maneira, mais forte. Resulta daí uma frequência de absorção mais alta (energia mais alta). Como o oxigênio é mais eletronegativo do que o carbono, esse efeito é dominante em um éster, o que deixa a frequência C=O mais alta do que em uma cetona. Segundo, pode-se observar um efeito de ressonância quando elétrons do par isolado em um átomo de nitrogênio conjugam-se com o grupo carbonila, resultado no aumento do caráter de ligação simples e na diminuição da frequência de absorção C=O. Pode-se observar esse segundo efeito em uma amida. Como o nitrogênio é menos eletronegativo do que um átomo de oxigênio, ele pode acomodar mais facilmente uma carga positiva. A estrutura de ressonância apresentada aqui introduz um caráter de ligação simples no grupo C=O e, portanto, deixa a frequência de absorção mais baixa do que a de uma cetona.



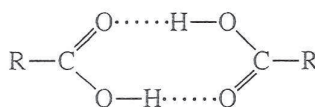
Surge o efeito de retirada de elétrons

Efeito de ressonância diminui a frequência C=O

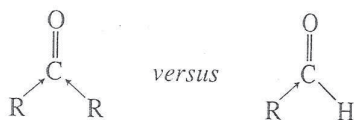
Frequência C=O

Em cloretos de ácidos, o átomo de halogênio altamente eletronegativo fortalece a ligação C=O por meio de um efeito indutivo aumentado e move a frequência para valores ainda mais altos do que os encontrados em ésteres. Anidridos são, da mesma maneira, deslocados para frequências mais altas do que as encontradas em ésteres por causa da concentração de átomos eletronegativos de oxigênio. Além disso, anidridos geram duas bandas de absorção, que são devidas às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico (Seção 2.3).

Um ácido carboxílico existe em forma monomérica *apenas* em uma solução muito diluída, e ele absorve em aproximadamente 1760 cm⁻¹ por causa do efeito de retirada de elétrons que acabamos de abordar. Contudo, ácidos em soluções concentradas, na forma de líquido puro ou em estado sólido (pastilhas de KBr e Nujol) tendem a dimerizar pela ligação de hidrogênio. A dimerização enfraquece a ligação C=O e diminui a constante de força de estiramento *K*, resultado na diminuição da frequência da carbonila de ácidos saturados para aproximadamente 1710 cm⁻¹.

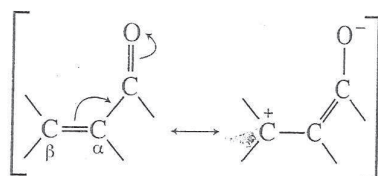


Cetonas absorvem em frequência mais baixa que aldeídos por causa do grupo alquila adicional, que é doador de elétrons (comparado a H) e fornece elétrons para a ligação C=O. Esse efeito de liberação de elétrons enfraquece a ligação C=O na cetona e diminui a constante de força e a frequência de absorção.

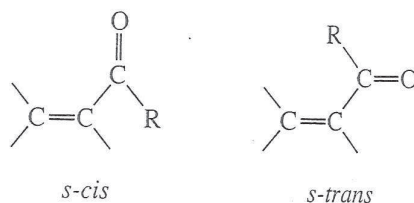


A. Fatores que influenciam a vibração de estiramento C=O

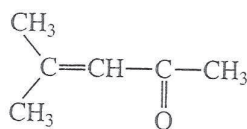
Efeitos de conjugação. A introdução de uma ligação C=C adjacente a um grupo carbonila resulta no deslocamento de elétrons π nas ligações C=O e C=C. Essa conjugação aumenta o caráter de ligação simples das ligações C=O e C=C no híbrido de ressonância e, assim, diminui suas constantes de força, resultando na diminuição das frequências de absorção da carbonila e da ligação dupla. Conjugações com ligações triplas também apresentam esse efeito.



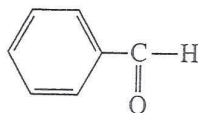
Geralmente, a introdução de uma ligação dupla α,β em um composto carbonílico resulta na diminuição de 25 a 45 cm^{-1} da frequência C=O se comparado ao valor-base apresentado na Figura 2.35. Uma diminuição semelhante ocorre quando se introduz um grupo arílico adjacente. Uma nova adição de insaturação (γ,δ) resulta em um novo deslocamento para frequência mais baixa, mas apenas de 15 cm^{-1} . Além disso, a absorção C=C move-se de seu estado “normal”, aproximadamente de 1650 cm^{-1} , para um valor mais baixo de frequência, por volta de 1640 cm^{-1} , e a absorção C=C é bastante intensificada. Em muitos casos, observam-se dois picos de absorção C=O pouco espaçados nesses sistemas conjugados, resultado de duas possíveis conformações: *s-cis* e *s-trans*. A *s-cis* absorve em uma frequência mais alta do que a *s-trans*. Em alguns casos, a banda de absorção C=O é alargada em vez de separada em um par.



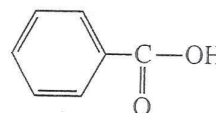
Os exemplos a seguir indicam os efeitos de conjugação na frequência C=O.



cetona α,β insaturada
1715 \rightarrow 1690 cm^{-1}



aldeído aril-substituído
1725 \rightarrow 1700 cm^{-1}

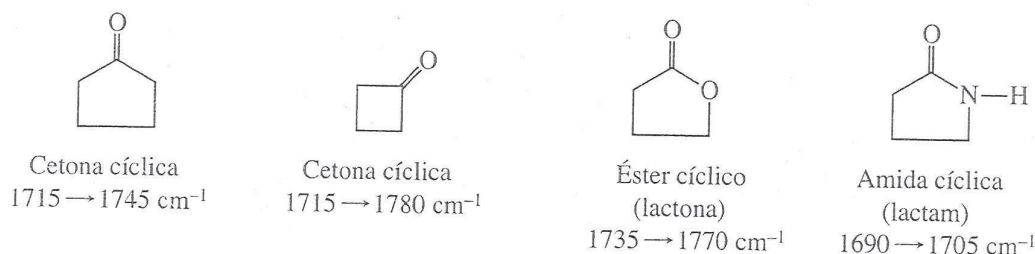


ácido aril-substituído
1710 \rightarrow 1680 cm^{-1}

Uma conjugação não reduz a frequência de C=O nas amidas. A introdução de insaturação α,β causa um aumento na frequência, quando comparada ao valor-base apresentado na Figura 2.35. Aparentemente,

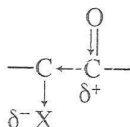
a introdução de átomos de carbono com hibridização sp^2 diminui a densidade eletrônica do grupo carbonila e fortalece a ligação em vez de interagir por ressonância, como nos outros exemplos de carbonila. Como o grupo amida original já está altamente estabilizado (ver p. 52), a introdução de insaturação $C=C$ não supera essa ressonância.

Efeitos do tamanho do anel. Anéis de seis membros com grupos carbonila não são tensos e absorvem mais ou menos nos valores apresentados na Figura 2.35. Diminuir o tamanho do anel *aumenta a frequência* da absorção $C=O$, pelos motivos abordados na Seção 2.10 (vibrações de estiramento $C=C$ e ligações duplas exocíclicas; p. 40). Todos os grupos funcionais listados na Figura 2.35, que podem formar anéis, geram frequências de absorção maiores com o aumento da tensão do anel. Para cetonas e ésteres, várias vezes ocorre um aumento de 30 cm^{-1} na frequência para cada carbono removido do anel de seis membros sem tensão. Alguns exemplos:

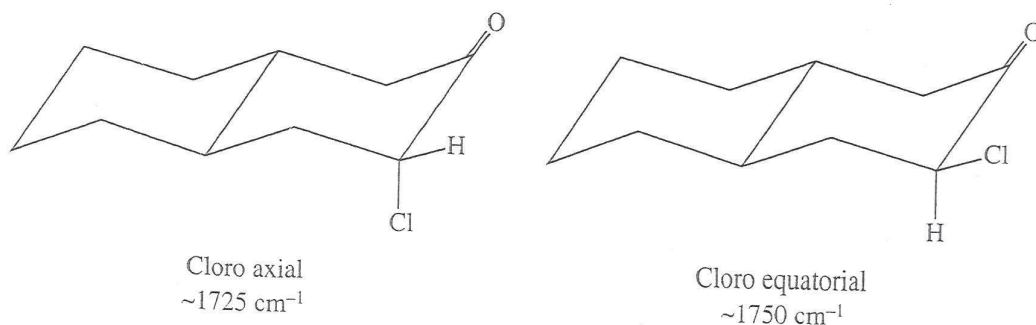


Em cetonas, anéis maiores têm frequências que vão de valores praticamente idênticos aos da ciclohexanona (1715 cm^{-1}) a valores ligeiramente abaixo de 1715 cm^{-1} . Por exemplo, uma cicloheptanona absorve por volta de 1705 cm^{-1} .

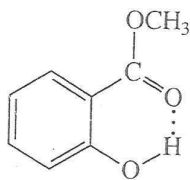
Efeitos de substituição α . Quando o carbono próximo ao grupo carbonila é substituído por um átomo de cloro (ou outro halogênio), a banda da carbonila move-se para uma *frequência mais alta*. O efeito de retirada de elétrons remove elétrons do carbono da ligação $C=O$. Essa remoção é compensada por um fortalecimento da ligação π (encurtamento), que aumenta a constante de força e leva a um aumento na frequência de absorção. Esse efeito vale para todos os compostos carbonílicos.



Em cetonas, quando ocorre a introdução de um átomo de cloro adjacente ao grupo carbonila, aparecem duas bandas: uma devida à conformação em que o cloro está próximo ao grupo carbonila e a outra decorrente da conformação em que o cloro está longe do grupo. Quando o cloro está próximo da carbonila, elétrons do par isolado do átomo de oxigênio são repelidos, resultando em uma ligação mais forte e em uma frequência de absorção mais alta. Pode-se usar esse tipo de informação para estabelecer uma estrutura em sistemas com anéis rígidos, como os exemplos a seguir:



Efeitos de ligação de hidrogênio. Ligações de hidrogênio com um grupo carbonila alongam a ligação C=O e diminuem a constante de força de estiramento K , resultando na *diminuição* da frequência de absorção. Exemplos desse efeito são a redução da frequência C=O do dímero ácido carboxílico (p. 52) e a diminuição da frequência C=O de éster no salicilato de metila causada pela ligação de hidrogênio intramolecular:



salicilato de metila
1680 cm^{-1}

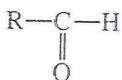
B. Aldeídos

Aldeídos apresentam uma banda muito forte do grupo carbonila (C=O), na faixa entre 1740 e 1725 cm^{-1} , no caso de aldeídos alifáticos simples. Essa banda se desloca para frequências mais baixas quando há conjugação com uma ligação C=C ou um grupo fenila. Pode-se observar um dublete muito importante na região de estiramento C—H do aldeído próximo de 2850 e 2750 cm^{-1} . A presença desse dublete permite que se distingam os aldeídos de outros compostos carbonílicos.

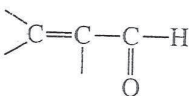
QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL

ALDEÍDOS

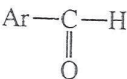
C=O



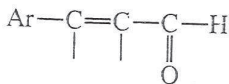
Estiramento C=O aparece na faixa de 1740 a 1725 cm^{-1} em aldeídos alifáticos normais.



Conjugação de C=O com C=C α,β ; 1700-1680 cm^{-1} em C=O e 1640 cm^{-1} em C=C.



Conjugação de C=O com fenila; 1700-1660 cm^{-1} em C=O e 1600-1450 cm^{-1} do anel.



Sistema em conjugação mais longa; 1680 cm^{-1} para C=O.

C—H

Estiramento de C—H de aldeído (—CHO) consiste em um par de bandas fracas, uma em 2860-2800 cm^{-1} e a outra em 2760-2700 cm^{-1} . É mais fácil ver a banda de frequência mais baixa porque não está encoberta pelas bandas de C—H da cadeia alquílica. O estiramento C—H de aldeído, de frequência mais alta, fica normalmente mascarado pelas bandas C—H alifáticas.

Exemplos: nonanal (Figura 2.36), crotonaldeído (Figura 2.37) e benzaldeído (Figura 2.38).

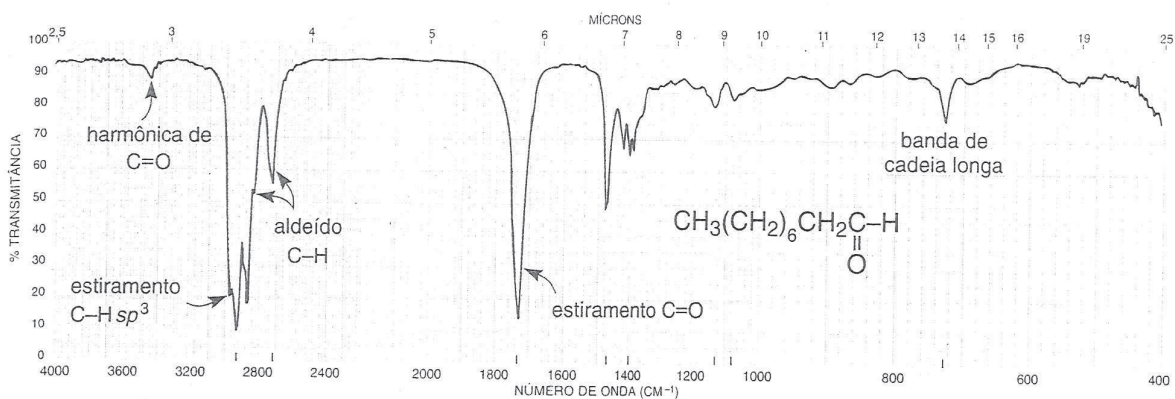


FIGURA 2.36 Espectro infravermelho de nonanal (líquido puro, placas de KBr).

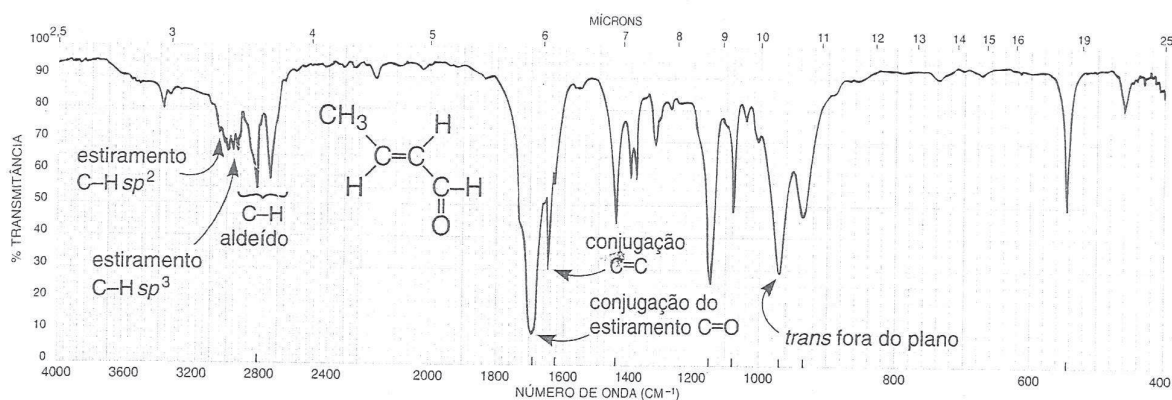


FIGURA 2.37 Espectro infravermelho de crotonaléido (líquido puro, placas de KBr).

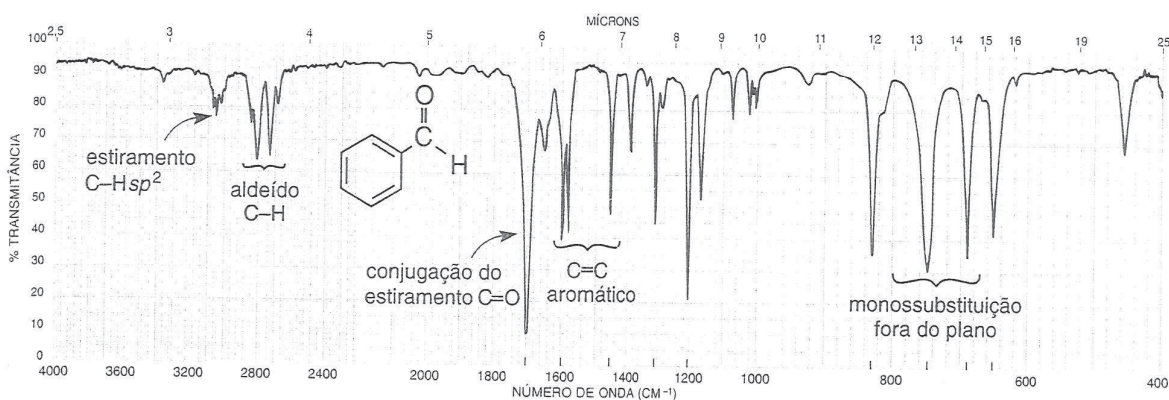


FIGURA 2.38 Espectro infravermelho de benzaléido (líquido puro, placas de KBr).

SEÇÃO DE DISCUSSÃO

O espectro do nonanal (Figura 2.36) exibe a frequência de estiramento normal em 1725 cm^{-1} . Como as posições dessas absorções não são muito diferentes daquelas das cetonas, talvez haja alguma dificuldade para distinguir aldeídos de cetonas. A conjugação do grupo carbonila com um anílico ou uma ligação dupla α,β move a banda de estiramento $\text{C}=\text{O}$ normal para uma frequência mais baixa ($1700\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$), como previsto na Seção 2.14A (Efeitos de Conjugação). Vê-se esse efeito no crotonaléido (Figura 2.37), que tem insaturação α,β , e no benzaléido (Figura 2.38), em que um grupo anílico está ligado diretamente ao grupo carbonila. A halogenação no carbono α leva a uma frequência mais alta do grupo carbonila (p. 55).

As vibrações do estiramento C—H encontradas nos aldeídos (—CHO) por volta de 2750 e 2850 cm^{-1} são extremamente importantes para distinguir cetonas e aldeídos. As faixas típicas dos pares de bandas C—H são de 2860-2800 e 2760-2700 cm^{-1} . A banda em 2750 cm^{-1} é provavelmente a mais útil do par, pois aparece em uma região em que estão ausentes outras absorções de C—H (CH_3 , CH_2 etc.). A banda em 2850 cm^{-1} normalmente sobrepõe outras bandas C—H, e não é tão fácil vê-la (ver nonanal, Figura 2.36). Se a banda em 2750 cm^{-1} estiver presente com a absorção C=O de valor adequado, é quase certa a presença de um grupo funcional aldeído.

O dubleto observado na faixa de 2860 a 2700 cm^{-1} de um aldeído é resultado da ressonância de *Fermi* (p. 20). A segunda banda aparece quando a vibração do *estiramento* C—H se acopla com a primeira harmônica da vibração de *dobramento* do C—H do aldeído de média intensidade, que surge na faixa de 1400 a 1350 cm^{-1} .

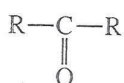
A absorção de média intensidade no nonanal (Figura 2.36), em 1460 cm^{-1} , deve-se à vibração do tipo *scissoring* (dobramento) do grupo CH_2 próximo do grupo carbonila. Grupos metileno geralmente absorvem com mais intensidade quando estão diretamente ligados a um grupo carbonila.

C. Cetonas

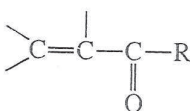
Cetonas apresentam uma banda muito forte do grupo C=O, que aparece na faixa de 1720 a 1708 cm^{-1} em cetonas alifáticas simples. Essa banda move-se para frequências mais baixas quando há conjugação com um C=C ou um grupo fenila. Um átomo de halogênio α deslocará a frequência C=O para um valor mais alto. A tensão do anel desloca a absorção para uma frequência mais alta em cetonas cíclicas.

QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL

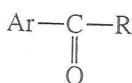
CETONAS



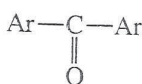
Estiramento C=O aparece na faixa de 1720 a 1708 cm^{-1} em cetonas alifáticas normais.



Conjugação de C=O com C=C α, β ; 1700-1675 cm^{-1} para C=O e 1644-1617 cm^{-1} para C=C.



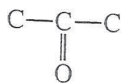
Conjugação de C=O com fenil; 1700-1680 cm^{-1} para C=O e 1600-1450 cm^{-1} do anel.



Conjugação com dois anéis aromáticos; 1670-1600 cm^{-1} para C=O.



Cetonas cíclicas; frequência C=O aumenta com a redução do tamanho do anel.



Dobramento surge como um pico de média intensidade na faixa de 1300 a 1100 cm^{-1} .

Exemplos: 3-metil-2-butanona (Figura 2.4), óxido de mesitila (Figura 2.39), acetofenona (Figura 2.40), ciclopentanona (Figura 2.41) e 2,4-pentanodiona (Figura 2.42).

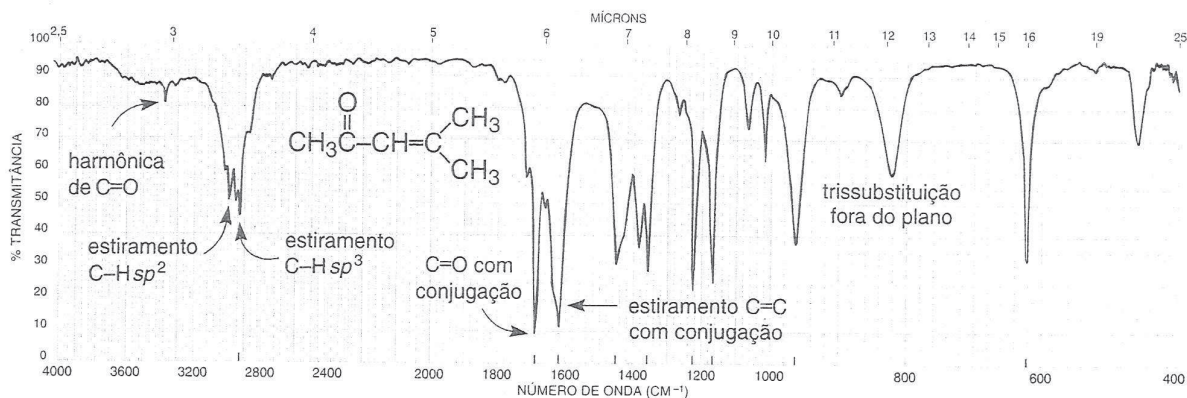


FIGURA 2.39 Espectro infravermelho de óxido de mesitila (líquido puro, placas de KBr).

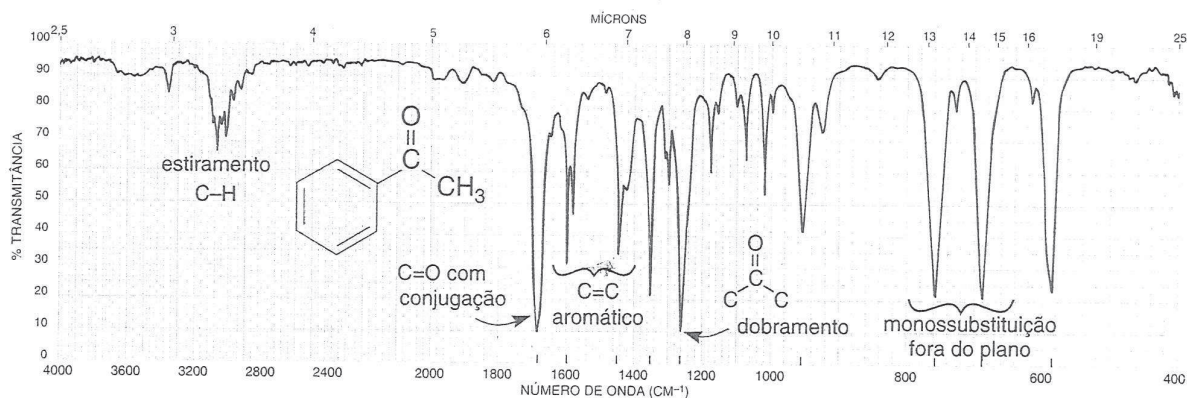


FIGURA 2.40 Espectro infravermelho de acetofenona (líquido puro, placas de KBr).

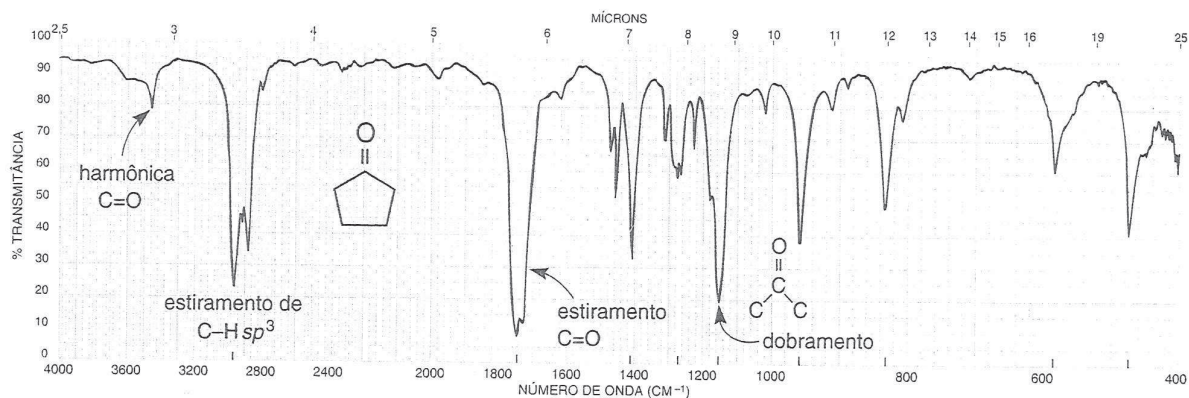


FIGURA 2.41 Espectro infravermelho de ciclopentanona (líquido puro, placas de KBr).

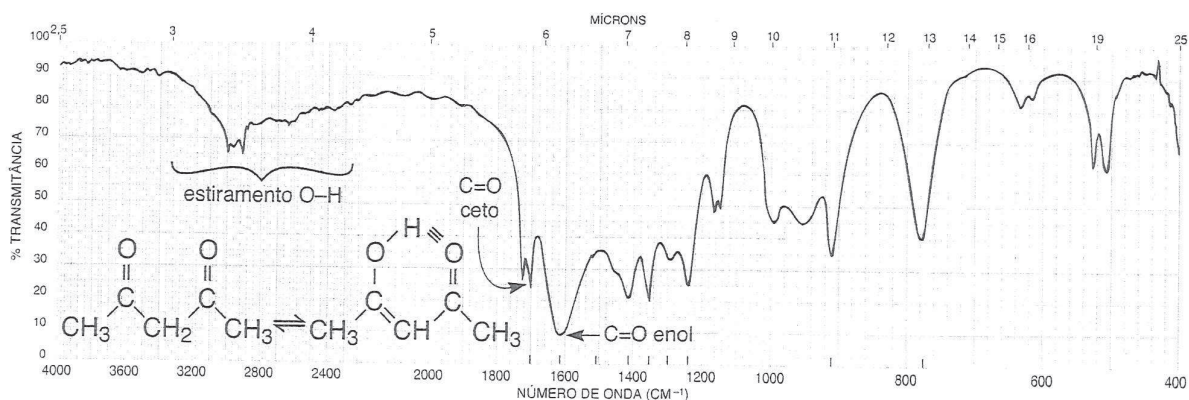


FIGURA 2.42 Espectro infravermelho de 2,4-pentanodiona (líquido puro, placas de KBr).

SEÇÃO DE DISCUSSÃO

Bandas C=O normais. O espectro do 3-metil-2-butanona (Figura 2.4) exibe uma frequência de estiramento de cetona normal, ou não conjugada, em 1715 cm^{-1} . Uma banda de harmônica muito fraca do C=O (1715 cm^{-1}) aparece em duas vezes a frequência da absorção C=O (3430 cm^{-1}). Não se devem confundir bandas fracas desse tipo com absorções O—H, que também aparecem próximas desse valor. As absorções de estiramento O—H são *muito mais intensas*.

Efeitos de conjugação. A conjugação do grupo carbonila com um grupo arílico ou uma ligação dupla α,β move a banda de estiramento C=O normal (1715 cm^{-1}) para uma frequência mais baixa ($1700\text{-}1675\text{ cm}^{-1}$), como previsto na Seção 2.14A (p. 53). Isômeros rotacionais podem levar a uma separação ou alargamento da banda carbonila (p. 53). Vê-se o efeito de conjugação na banda C=O no óxido de mesitilo (Figura 2.39), que tem uma insaturação α,β , e na acetofenona (Figura 2.40), em que um grupo arílico está ligado ao grupo carbonila. Ambos exibem mudanças do C=O para frequências mais baixas. A Figura 2.43 apresenta algumas bandas típicas de estiramento C=O, demonstrando a influência da conjugação.

Cetonas cíclicas (tensão de anel). A Figura 2.44 oferece alguns valores de absorções C=O em cetonas cíclicas. Note que a tensão do anel move os valores de absorção para uma frequência mais alta, como previsto na Seção 2.14A (p. 55). Inclui-se a cetona na Figura 2.44 por ser um exemplo extremo de uma absorção de ligação dupla *exo* (ver p. 41). O caráter *s* do grupo C=O aumenta conforme diminui o tamanho do anel, até chegar a um valor máximo, encontrado no carbono da carbonila com hibridização *sp* na cetona. O espectro da ciclopentanona (Figura 2.41) mostra como a tensão do anel aumenta a frequência do grupo carbonila.

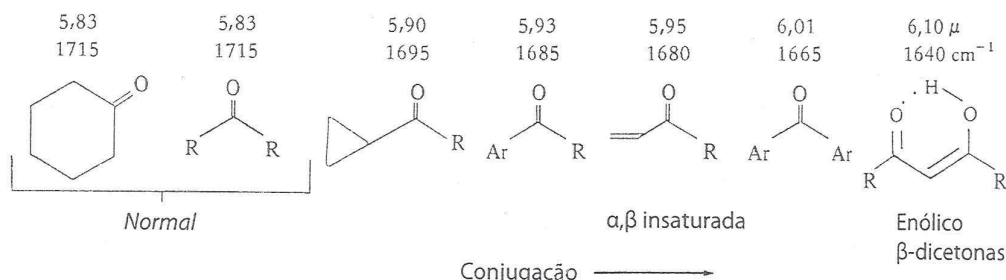


FIGURA 2.43 Vibrações de estiramento C=O em cetonas conjugadas.

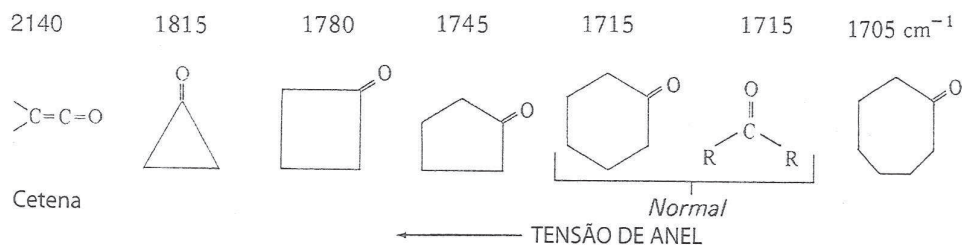


FIGURA 2.44 Vibrações de estiramento C=O em cetonas cíclicas e cetonas.

α -dicetonas (1,2-dicetonas). Dicetonas não conjugadas que têm dois grupos carbonila adjacentes apresentam um pico de absorção forte em aproximadamente 1716 cm^{-1} . Se os dois grupos carbonila forem conjugados com anéis aromáticos, a absorção se moverá para um valor de frequência mais baixo, por volta de 1680 cm^{-1} . Nesse caso, em vez de um único pico, pode-se observar um dubleto bem próximo, por causa das absorções simétrica e assimétrica.