

Fórmulas moleculares e o que se pode aprender delas

Antes de tentar deduzir a estrutura de um composto orgânico desconhecido com base em um exame de seu espectro, podemos, de certa forma, simplificar o problema examinando a fórmula molecular da substância. O objetivo deste capítulo é descrever como a fórmula molecular de um composto é determinada e como se pode obter a informação estrutural dela. O capítulo revisa os *métodos quantitativos*, tanto o clássico quanto o moderno, para determinar a fórmula molecular. Apesar de o uso do espectrômetro de massa (Seção 1.6 e Capítulo 8) poder superar muitos desses métodos analítico-quantitativos, ele continua sendo usado. Muitas revistas científicas ainda requerem uma análise quantitativa elementar satisfatória (Seção 1.1) antes da publicação dos resultados da pesquisa.

1.1 ANÁLISE ELEMENTAR E CÁLCULOS

O procedimento clássico para determinar a fórmula molecular de uma substância tem três passos:

1. **Análise elementar qualitativa:** descobrir que tipos de átomos estão presentes... C, H, N, O, S, Cl, entre outros.
2. **Análise elementar quantitativa (ou microanálise):** para descobrir os números relativos (porcentagens) de cada tipo diferente de átomo presente na molécula.
3. **Determinação da massa molecular (ou peso molecular).**

Os dois primeiros passos estabelecem uma **fórmula empírica** do composto. Quando os resultados do terceiro procedimento são conhecidos, encontra-se uma **fórmula molecular**.

Virtualmente, todos os compostos orgânicos contêm carbono e hidrogênio. Na maioria dos casos, não é necessário determinar se esses elementos estão presentes em uma amostra; a presença deles é presumida. Entretanto, se for necessário demonstrar que o carbono ou hidrogênio estão presentes em um composto, tal substância pode ser queimada na presença de excesso de oxigênio. Se a combustão produz dióxido de carbono, o carbono deve estar presente; se a combustão produz água, átomos de hidrogênio devem estar presentes. Hoje, o dióxido de carbono e a água podem ser detectados por métodos de cromatografia gasosa. Átomos de enxofre são convertidos em dióxido de enxofre; átomos de hidrogênio são, com frequência, reduzidos quimicamente a gás nitrogênio, logo após sua combustão em óxidos de nitrogênio. O oxigênio pode ser detectado pela ignição do composto em uma atmosfera de gás hidrogênio; o resultado é produção de água. Atualmente, tais análises são realizadas por cromatografia gasosa, um método que também pode determinar as quantidades relativas de cada um desses gases. Se a quantidade da amostra original for conhecida, ela pode ser lançada em um *software*, e o computador calcula a **composição percentual** da amostra.

A não ser que se trabalhe em grandes empresas ou universidades, é bastante raro encontrar um laboratório de pesquisas que realize análises elementares *in loco*, pois é necessário muito tempo para preparar os instrumentos e mantê-los operando dentro dos limites de precisão e exatidão adequados. Em geral, as amostras são enviadas para um **laboratório comercial de microanálise**, que realiza esse trabalho rotineiramente e que pode garantir a precisão dos resultados.

Antes do advento dos instrumentos modernos, a combustão de amostras pesadas com precisão era realizada em um tubo cilíndrico de vidro inserido em um forno. Passava-se um jato de oxigênio através do tubo aquecido no caminho para outros dois tubos sequenciais, não aquecidos, que continham substâncias químicas que absorveriam, primeiro, a água (MgClO_4) e, então, o dióxido de carbono (NaOH/silica). Esses tubos de absorção, previamente pesados, eram destacáveis, podendo ser removidos e repesados para se determinar a quantidade de água e dióxido de carbono formados. As porcentagens de carbono e hidrogênio na amostra original eram calculadas por estequiometria. A Tabela 1.1 apresenta um exemplo de cálculo.

Tabela 1.1 Cálculo de composição percentual a partir dos dados da combustão	
$\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z + \text{excesso de O}_2 \rightarrow x \text{CO}_2 + y/2 \text{H}_2\text{O}$	
9,83 mg	23,26 mg 9,52 mg
$\text{milimol CO}_2 = \frac{23,26 \text{ mg CO}_2}{44,01 \text{ mg/mmol}} = 0,5285 \text{ mmoles CO}_2$	
$\text{mmoles CO}_2 = \text{mmoles C na amostra original}$ $(0,5285 \text{ mmoles C})(12,01 \text{ mg/mmol C}) = 6,35 \text{ mg C na amostra original}$	
$\text{milimoles H}_2\text{O} = \frac{9,52 \text{ mg H}_2\text{O}}{18,02 \text{ mg/mmol}} = 0,528 \text{ mmoles H}_2\text{O}$	
$(0,528 \text{ mmoles H}_2\text{O}) \left(\frac{2 \text{ mmoles H}}{1 \text{ mmole H}_2\text{O}} \right) = 1,056 \text{ mmoles H na amostra original}$	
$(1,056 \text{ mmoles H})(1,008 \text{ mg/mmol H}) = 1,06 \text{ mg H na amostra original}$	
$\% \text{ C} = \frac{6,35 \text{ mg C}}{9,83 \text{ mg amostra}} \times 100 = 64,6\%$	
$\% \text{ H} = \frac{1,06 \text{ mg H}}{9,83 \text{ mg amostra}} \times 100 = 10,8\%$	
$\% \text{ O} = 100 - (64,6 + 10,8) = 24,6\%$	

Note nesse cálculo que a quantidade de oxigênio foi determinada por diferença, uma prática comum. Em uma amostra contendo apenas C, H e O, é necessário determinar somente as porcentagens de C e H; presume-se que o oxigênio corresponda à porcentagem não medida. Pode-se também aplicar essa prática em situações que envolvam elementos diferentes do oxigênio; se apenas um dos elementos não for determinado, este pode ser determinado por diferença. Hoje, a maioria dos cálculos é realizada automaticamente por instrumentos computadorizados. Todavia, é bastante útil para um químico entender os princípios fundamentais dos cálculos.

A Tabela 1.2 mostra como determinar a **fórmula empírica** de um composto a partir das composições percentuais determinadas em uma análise. Lembre-se de que uma fórmula empírica expressa a razão numérica mais simples dos elementos, a qual pode ser multiplicada por um número inteiro para obter a verdadeira **fórmula molecular**. A fim de determinar o valor do multiplicador, deve-se ter uma massa molecular. Na próxima seção, abordaremos como se determina a massa molecular.

Tabela 1.2 Cálculo da fórmula empírica

Usando uma amostra de 100 g:

$$64,6\% \text{ de C} = 64,6 \text{ g}$$

$$10,8\% \text{ de H} = 10,8 \text{ g}$$

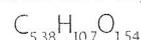
$$24,6\% \text{ de O} = \frac{24,6}{100,0} \text{ g}$$

$$\text{moles C} = \frac{64,6 \text{ g}}{12,01 \text{ g/mol}} = 5,38 \text{ moles C}$$

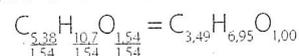
$$\text{moles H} = \frac{10,8 \text{ g}}{1,008 \text{ g/mol}} = 10,7 \text{ moles H}$$

$$\text{moles O} = \frac{24,6}{16,0 \text{ g/mol}} = 1,54 \text{ moles O}$$

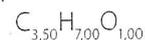
obtemos o seguinte resultado:



Convertendo-se na razão mais simples, obtemos:



que é semelhante a



ou



Para um composto totalmente desconhecido (de fonte química ou de histórico desconhecido), será necessário usar esse tipo de cálculo para obter a fórmula empírica suposta. Contudo, se o composto tiver sido preparado a partir de um precursor conhecido, por uma reação bem conhecida, ter-se-á uma ideia da estrutura do composto. Nesse caso, terá sido previamente calculada a composição percentual esperada da amostra (a partir de sua estrutura presumida), e a análise será usada para verificar sua hipótese. Ao realizar tais cálculos, certifique-se de usar os pesos moleculares totais, como indicados na tabela periódica e não arredonde até que o cálculo tenha sido finalizado. O resultado valerá para duas casas decimais; quatro dígitos significativos se a porcentagem estiver entre 10 e 100; três dígitos se estiver entre 0 e 10. Se os resultados da análise não corresponderem ao cálculo, a amostra pode ser impura ou será necessário calcular uma nova fórmula empírica para descobrir a identidade da estrutura inesperada. Para um artigo ser aceito para publicação, a maioria das revistas científicas exige que se encontrem porcentagens *com diferenças menores do que 0,4% do valor calculado*. Quase todos os laboratórios de microanálise podem facilmente obter precisões bem abaixo desse limite, desde que a amostra seja pura.

Na Figura 1.1, vê-se uma típica situação de uso de análise em pesquisa. O professor Amyl Carbono, ou um de seus alunos, preparou um composto que acreditava ser epóxido-nitrilo, com a estrutura apresentada na parte inferior do primeiro formulário. Uma amostra desse composto líquido (25 μL) foi colocada em um pequeno frasco, o qual foi, então, etiquetado corretamente com o nome de quem o submeteu e um código de identificação (em geral, correspondente a uma entrada no caderno de pesquisa). É necessária apenas uma pequena quantidade de amostra, normalmente alguns miligramas de um sólido ou alguns microlitros de um líquido. Um formulário de Solicitação de Análise deve ser preenchido e encaminhado com a amostra. O modelo de formulário à esquerda da figura indica o tipo de informação que deve ser apresentada. Nesse caso, o professor calculou os resultados esperados para C, H e N, a fórmula esperada e o peso molecular. Note que o composto também contém oxigênio, mas não se solicitou análise do oxigênio. Duas outras amostras também foram enviadas. Rapidamente – em geral, uma semana

depois –, os resultados foram informados ao professor Carbono, por *e-mail* (ver a solicitação no formulário). Mais tarde, é endereçada uma carta formal (mostrada ao fundo, no lado direito) para verificar e autenticar os resultados. Compare os valores no relatório com os calculados pelo professor Carbono. Estão dentro de uma margem aceitável? Se não, a análise deverá ser repetida com uma amostra purificada recentemente, ou será necessário considerar uma nova possível estrutura.

Tenha em mente que, em uma situação real de laboratório, quando se está tentando determinar a fórmula molecular de um composto totalmente novo ou previamente desconhecido, deve-se permitir alguma variação na análise quantitativa elementar. Outros dados podem ajudar nessa situação, já que dados de infravermelho (Capítulo 2) e de ressonância magnética (Capítulo 3) também sugerirão uma possível estrutura ou, pelo menos, algumas de suas características proeminentes. Muitas vezes, esses outros dados serão menos sensíveis a pequenas quantidades de impurezas do que a microanálise.

Microanalytical Company, Inc.

SOLICITAÇÃO DE FORMULÁRIO DE ANÁLISE

Data: 30 de outubro de 2006

Relatório para: Professor Amyl Carbono
Departamento de Química
Universidade Western Washington
Bellingham, WA 98225

Amostra nº: PAC599A C.P. nº: PO 2349

Informar por: Correo Telefone E-mail
(circule um) pac@www.edu

Elementos a Analisar: C, H, N

Outros Elementos Presentes: O

Análise Única Análise Duplicada

Duplicar apenas se os resultados não estiverem na margem

M.P. _____ B.P. 69 °C @ 2,3 mmHg

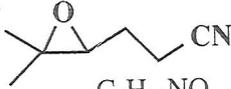
Sensível a: _____ Pesas sob Nitrogênio? S N

Secar a amostra? S N Detalhes: _____

Higroscópico Volátil Explosivo

PORCENTAGENS TEÓRICAS

%C 67,17 Quantidade enviada: 25 µL

%H 8,86 Estrutura: 

%N 11,19 C₇H₁₁NO

%O _____ Comentário: _____

Peso molecular 125,17

Microanalytical Company, Inc.

25 de novembro de 2006

Professor Amyl Carbono
Departamento de Química
Universidade Western Washington
Bellingham, WA

RESULTADOS DA ANÁLISE

ID da amostra	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
PAC599A	67,39	9,22	11,25
PAC589B	64,98	9,86	8,03
PAC603	73,77	8,20	—

Dr. B. Grant Poohbah,
Ph.D.

Diretor de Serviços Analíticos
Microanalytical Company, Inc

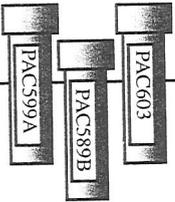


FIGURA 1.1 Formulários de microanálise de amostra. À esquerda, um típico formulário de solicitação, que é encaminhado com as amostras. (As três indicadas aqui são frascos etiquetados enviados ao mesmo tempo.) Cada amostra precisa de um formulário próprio. No fundo, à direita, é a carta formal com os resultados. Os resultados obtidos para a amostra PAC599A foram satisfatórios?

1.2 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR

O próximo passo para determinar a fórmula molecular de uma substância é determinar o peso de um mol dessa substância, o que pode ser realizado de várias maneiras. Sem conhecer a massa molecular da substância desconhecida, não há como determinar se a fórmula empírica – que é determinada diretamente pela análise elementar – é verdadeira ou se ela deve ser multiplicada por algum fator inteiro para obter a fórmula molecular. No exemplo citado na Seção 1.1, sem conhecer a massa molecular da substância desconhecida, é impossível dizer se a fórmula molecular é $C_7H_{14}O_2$ ou $C_{14}H_{28}O_4$.

Em um laboratório moderno, a massa molecular é determinada por espectrometria de massa. Os detalhes desse método e os meios de determinar a massa molecular podem ser encontrados na Seção 1.6 e no Capítulo 8, Seção 8.6. Esta seção revisa alguns métodos clássicos para obter a mesma informação.

Um procedimento antigo, raramente usado, é o **método de densidade do vapor**, no qual um volume conhecido de gás é pesado em uma temperatura conhecida. Após a conversão do volume do gás em temperatura e pressão padrões, pode-se determinar qual fração de um mol esse volume representa. A partir dessa fração, podemos facilmente calcular a massa molecular da substância.

Outra forma de determinar a massa molecular de uma substância é medir a depressão crioscópica de um solvente produzida quando se adiciona uma quantidade conhecida de uma substância de teste, o que é chamado de **método crioscópico**. Outro método, raramente usado, é a **osmometria de pressão de vapor**, em que o peso molecular de uma substância é determinado por um exame da mudança na pressão de vapor de um solvente quando uma substância de teste é dissolvida nele.

Se a substância desconhecida for um ácido carboxílico, ela pode ser titulada com uma solução padronizada de hidróxido de sódio. Por meio desse procedimento, pode-se determinar um **equivalente de neutralização** que é idêntico ao peso equivalente do ácido. Se o ácido tiver apenas um grupo carboxílico, o equivalente de neutralização e a massa molecular serão idênticos. Se o ácido tiver mais de um grupo carboxílico, o equivalente de neutralização será igual à massa molecular do ácido dividida pelo número de grupos carboxílicos. Muitos fenóis, sobretudo os substituídos por grupos que puxam elétrons, são suficientemente ácidos para ser titulados por esse mesmo método, assim como os ácidos sulfônicos.

1.3 FÓRMULAS MOLECULARES

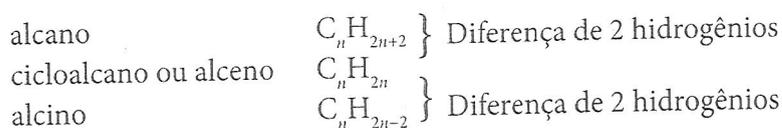
Depois que se descobrem a massa molecular e a fórmula empírica, pode-se seguir diretamente para a **fórmula molecular**. Com frequência, o peso da fórmula empírica e a massa molecular são iguais. Em tais casos, a fórmula empírica é também a fórmula molecular. Contudo, em muitas situações, o peso da fórmula empírica é menor do que a massa molecular, tornando-se necessário determinar quantas vezes o peso da fórmula empírica pode ser dividido pela massa molecular. O fator determinado por essa conta é aquele pelo qual a fórmula empírica deve ser multiplicada para se obter a fórmula molecular.

O **etano** é um exemplo simples. Após uma análise quantitativa elementar, descobre-se que a fórmula empírica do etano é CH_3 . Determina-se uma massa molecular de 30. O peso da fórmula empírica do etano, 15, é metade da massa molecular, 30. Portanto, a fórmula molecular do etano deve ser $2(CH_3)$ ou C_2H_6 .

Descobriu-se que a fórmula empírica da amostra desconhecida utilizada anteriormente neste capítulo é $C_7H_{14}O_2$. O peso da fórmula é 130. Supondo-se que se tenha determinado que a massa molecular dessa substância é 130, pode-se concluir que as fórmulas empírica e molecular são idênticas e que a fórmula molecular deve ser $C_7H_{14}O_2$.

1.4 ÍNDICE DE DEFICIÊNCIA DE HIDROGÊNIO

Com frequência, é possível descobrir muitas coisas de uma substância desconhecida apenas sabendo sua fórmula molecular. Essa informação pode ser obtida das seguintes fórmulas moleculares gerais:



Perceba que toda vez que um anel ou uma ligação de π é introduzido em uma molécula, o número de hidrogênios na fórmula molecular é reduzido de *dois*. Para cada *ligação tripla* (duas ligações de π), a fórmula molecular é reduzida de quatro hidrogênios. A Figura 1.2 ilustra esse processo.

Quando a fórmula molecular de um composto contém elementos além de carbono ou hidrogênio, a razão entre estes pode mudar. A seguir, apresentamos três regras simples que podem ser usadas para prever como essa razão irá mudar:

1. Para converter a fórmula de um hidrocarboneto saturado de cadeia aberta em uma fórmula que contenha elementos do Grupo V (N, P, As, Sb, Bi), deve-se *adicionar* 1 átomo de hidrogênio à fórmula molecular para cada elemento do Grupo V presente. Nos exemplos a seguir, todas as fórmulas estão corretas para um composto acíclico e saturado de dois carbonos:



2. Para converter a fórmula de um hidrocarboneto saturado de cadeia aberta em uma fórmula que contenha elementos do Grupo VI (O, S, Se, Te), não é necessário fazer *nenhuma alteração* no número de hidrogênios. Nos exemplos a seguir, todas as fórmulas estão corretas para um composto acíclico e saturado de dois carbonos:

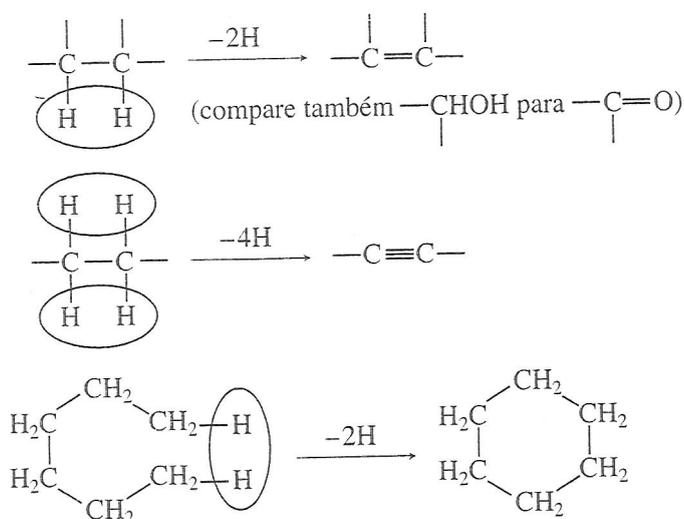


FIGURA 1.2 Formação de anéis e de ligações duplas. Toda formação de anel ou de ligação dupla causa perda de 2H.

3. Para converter a fórmula de um hidrocarboneto saturado de cadeia aberta em uma fórmula que contenha elementos do Grupo VII (F, Cl, Br, I), deve-se *subtrair* 1 hidrogênio da fórmula molecular para cada elemento do Grupo VII presente. Nos exemplos a seguir, todas as fórmulas estão corretas para um composto acíclico e saturado de dois carbonos:



A Tabela 1.3 apresenta alguns exemplos que demonstram como esses números corretivos foram determinados para cada grupo heteroátomo.

O **índice de deficiência de hidrogênio** (às vezes chamado de **índice de insaturação**) é o número de ligações de π e/ou anéis que uma molécula contém. É determinado pelo exame da fórmula molecular de uma substância desconhecida e pela comparação dessa fórmula com a fórmula de um composto acíclico e saturado correspondente. A diferença no número de hidrogênios entre essas fórmulas, quando dividida por 2, resulta no índice de deficiência de hidrogênio.

O índice de deficiência de hidrogênio pode ser bastante útil em problemas de determinação de estrutura. É possível obter muitas informações sobre uma molécula antes de examinar um único espectro. Por exemplo, um composto com índice 1 deve ter uma ligação dupla ou um anel, mas não pode ter ambos. Um exame rápido do espectro infravermelho poderia confirmar a presença de uma ligação dupla. Se não houvesse ligação dupla, a substância seria cíclica e saturada. Um composto com índice 2 poderia ter uma ligação tripla, duas ligações duplas, dois anéis ou um de cada. Se for conhecido o índice de deficiência de hidrogênio da substância, um químico pode proceder diretamente às regiões do espectro apropriadas para confirmar a presença ou a ausência de ligações de π ou de anéis. O benzeno contém um anel e três “ligações duplas” e, assim, tem índice de deficiência de hidrogênio 4. Uma substância com índice 4 ou maior pode conter um anel benzênico; uma substância com índice menor que 4 não pode conter tal anel.

Para determinar o índice de deficiência de hidrogênio de um composto, adote os seguintes procedimentos:

1. Determine a fórmula do hidrocarboneto acíclico e saturado contendo o mesmo número de átomos de carbono da substância desconhecida.
2. Corrija essa fórmula para os heteroátomos presentes na substância desconhecida. Adicione um átomo de hidrogênio a cada elemento do Grupo V presente e subtraia um átomo de hidrogênio de cada elemento do Grupo VII presente.
3. Compare essa fórmula com a fórmula molecular da substância desconhecida. Determine a diferença entre os números de hidrogênios das duas fórmulas.
4. Divida essa diferença por 2 para obter o índice de deficiência de hidrogênio. Isso equivale ao número de ligações de π e/ou anéis na fórmula estrutural da substância desconhecida.

Tabela 1.3 Correções no número de átomos de hidrogênio quando heteroátomos dos Grupos V e VII são introduzidos (não é necessário corrigir os heteroátomos do Grupo VI)

Grupo	Exemplo	Correção	Mudança
V	$C-H \rightarrow C-NH_2$	+1	Acréscimo de nitrogênio e de 1 hidrogênio
VI	$C-H \rightarrow C-OH$	0	Acréscimo de oxigênio (mas não de hidrogênio)
VII	$C-H \rightarrow C-Cl$	-1	Acréscimo de cloro e perda de 1 hidrogênio

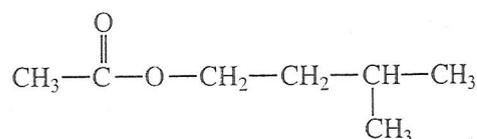
Os exemplos a seguir ilustram como definir o índice de deficiência de hidrogênio e como usar essa informação para determinar a estrutura de uma substância desconhecida.

Exemplo 1

A fórmula molecular da substância desconhecida apresentada no início deste capítulo é $C_7H_{14}O_2$.

1. Usando a fórmula geral de um hidrocarboneto acíclico e saturado (C_nH_{2n+2} , em que $n = 7$), calcule a fórmula C_7H_{16} .
2. A correção de oxigênios (sem alterar o número de hidrogênios) resulta na fórmula $C_7H_{16}O_2$.
3. Esta última fórmula difere daquela do desconhecido por dois hidrogênios.
4. O índice de deficiência de hidrogênio é igual a 1. Deve haver um anel ou uma ligação dupla na substância desconhecida.

Com essa informação, o químico pode proceder imediatamente às regiões de ligação dupla do espectro infravermelho, nas quais encontrará evidências de uma ligação dupla carbono-oxigênio (grupo carbonila). Nesse momento, o número de isômeros que podem conter a substância desconhecida ficará consideravelmente menor. Análises da prova espectral, realizadas posteriormente, levam à identificação da substância desconhecida como **acetato de isopentila**.

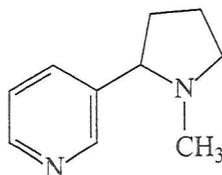


Exemplo 2

A fórmula molecular da **nicotina** é $C_{10}H_{14}N_2$.

1. A fórmula de um hidrocarboneto acíclico e saturado de 10 carbonos é $C_{10}H_{22}$.
2. A correção de 2 nitrogênios (adição de 2 hidrogênios) resulta na fórmula $C_{10}H_{24}N_2$.
3. Esta última fórmula difere daquela da nicotina por 10 hidrogênios.
4. O índice de deficiência de hidrogênio é igual a 5. Deve haver uma combinação de cinco ligações de π e/ou anéis na molécula. Como o índice é maior que 4, poder-se-ia incluir um anel benzênico na molécula.

A análise do espectro rapidamente indica que um anel benzênico está mesmo presente na nicotina. O resultado espectral não indica nenhuma outra ligação dupla, sugerindo que outro anel, este saturado, deve estar presente na molécula. Um exame mais cuidadoso do espectro leva a uma fórmula estrutural da nicotina:

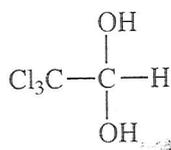


Exemplo 3

Acredita-se que a fórmula molecular do **hidrato de cloral** (“gotinhas narcóticas”) seja $C_2H_3Cl_3O_2$.

1. A fórmula de um hidrocarboneto acíclico e saturado de dois carbonos é C_2H_6 .
2. A correção de oxigênios (sem inclusão de hidrogênios) resulta na fórmula $C_2H_6O_2$.
3. A correção de cloros (subtração de três hidrogênios) resulta na fórmula $C_2H_3Cl_3O_2$.
4. Esta fórmula e a do hidrato de cloral são exatamente iguais.
5. O índice de deficiência de hidrogênio é igual a **zero**. O hidrato de cloral não pode conter anéis ou ligações duplas.

Um exame dos resultados espectrais é limitado a regiões que correspondam a características estruturais de ligações simples. A fórmula estrutural correta do hidrato de cloral é apresentada a seguir. Pode-se ver que todas as ligações na molécula são ligações simples.

**1.5 A REGRA DO TREZE**

A espectrometria de massa de alta resolução oferece informações sobre a massa molecular, a partir das quais o estudante pode determinar com exatidão a fórmula molecular. O Capítulo 8 explica detalhadamente a determinação exata de massa. Entretanto, quando não se sabe qual é a massa molecular, é bastante útil ser capaz de gerar todas as fórmulas moleculares possíveis de uma dada massa. Aplicando-se outros tipos de informação espectroscópica, pode-se distinguir entre as possíveis fórmulas. Um método útil de gerar as fórmulas moleculares possíveis de uma dada massa molecular é a **Regra do Treze** (cf. Bright & Chen).

O primeiro passo da Regra do Treze é gerar uma fórmula-base que contenha apenas carbono e hidrogênio. Encontra-se a fórmula-base dividindo a massa molecular M por 13 (a massa de um carbono mais um hidrogênio). Esse cálculo oferece um numerador n e um resto r .

$$\frac{M}{13} = n + \frac{r}{13}$$

Então, a fórmula-base torna-se



que é uma combinação de carbonos e hidrogênios com a massa molecular desejada M .

O **índice de deficiência de hidrogênio** (índice de insaturação) U que corresponde à fórmula anterior é facilmente calculado aplicando a relação

$$U = \frac{(n - r + 2)}{2}$$

Logicamente, pode-se também calcular o índice de deficiência de hidrogênio usando o método apresentado na Seção 1.4.

Se quisermos derivar uma fórmula molecular que inclua átomos além de carbono e hidrogênio, devemos subtrair a massa de uma combinação de carbonos e hidrogênios equivalente às massas dos outros átomos incluídos na fórmula. Por exemplo, se desejarmos converter a fórmula-base em uma nova fórmula que contenha um átomo de oxigênio, subtraem-se um carbono e quatro hidrogênios ao mesmo tempo que se adiciona um átomo de oxigênio. Ambas as alterações envolvem um equivalente de massa molecular 16 ($O = CH_4 = 16$). A Tabela 1.4 apresenta um bom número de equivalentes de C/H para substituir carbono e hidrogênio na fórmula-base dos elementos comuns que mais provavelmente ocorrerão em um composto orgânico.¹

Para aplicar a Regra do Treze, devemos considerar uma substância desconhecida de massa molecular 94 uma. A aplicação da fórmula oferece:

$$\frac{94}{13} = 7 + \frac{3}{13}$$

De acordo com a fórmula, $n = 7$ e $r = 3$. A fórmula-base deve ser

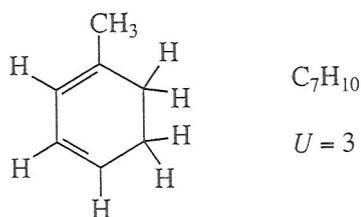


O índice de deficiência de hidrogênio é

$$U = \frac{(7 - 3 + 2)}{2} = 3$$

Adicionar Elemento	Subtrair Equivalente	Adicionar ΔU	Adicionar Elemento	Subtrair Equivalente	Adicionar ΔU
C	H ₁₂	7	³⁵ Cl	C ₂ H ₁₁	3
H ₁₂	C	-7	⁷⁹ Br	C ₆ H ₇	-3
O	CH ₄	1	⁷⁹ Br	C ₅ H ₁₉	4
O ₂	C ₂ H ₈	2	F	CH ₇	2
O ₃	C ₃ H ₁₂	3	Si	C ₂ H ₄	1
N	CH ₂	$\frac{1}{2}$	P	C ₂ H ₇	2
N ₂	C ₂ H ₄	1	I	C ₉ H ₁₉	0
S	C ₂ H ₈	2	I	C ₁₀ H ₇	7

Uma substância coincidente com essa fórmula deve conter uma combinação de três anéis ou ligações múltiplas. Uma estrutura possível é:

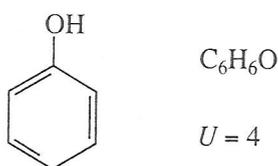


1 Na Tabela 1.4, os equivalentes do cloro e do bromo são determinados supondo-se que os isótopos sejam, respectivamente, ³⁵Cl e ⁷⁹Br. Ao aplicar esse método, sempre use essa suposição.

Se estivéssemos interessados em uma substância com a mesma massa molecular, mas que contivesse um átomo de oxigênio, a fórmula molecular seria C_6H_6O . Essa fórmula é determinada de acordo com o seguinte esquema:

1. Fórmula-base = C_7H_{10} $U = 3$
2. Adicione: + O
3. Subtraia: $-CH_4$
4. Modifique o valor de U : $\Delta U = 1$
5. Nova fórmula = C_6H_6O
6. Novo índice de deficiência de hidrogênio: $U = 4$

Uma substância possível que coincide com esses dados é



Estas são outras fórmulas moleculares possíveis que correspondem a uma massa molecular 94 uma:



Como se vê na fórmula C_6H_8N , qualquer fórmula que contenha um número par de átomos de hidrogênio, mas um número ímpar de átomos de nitrogênio gera um valor fracionário de U , uma escolha improvável.

Qualquer composto cujo valor de U seja menor que zero (isto é, negativo) é uma combinação impossível. Tal valor é frequentemente um indicador de que deve haver um átomo de oxigênio ou nitrogênio na fórmula molecular.

Quando calculamos fórmulas por meio desse método, se não houver hidrogênios em número suficiente, poderemos subtrair 1 carbono e adicionar 12 hidrogênios (e fazer a correção adequada em U). Esse procedimento funciona apenas se obtivermos um valor positivo de U . Além disso, podemos obter outra fórmula molecular possível adicionando 1 carbono e subtraindo 12 hidrogênios (e corrigindo U).

1.6 UMA BREVE ANTECIPAÇÃO DE USOS SIMPLES DE ESPECTROS DE MASSA

O Capítulo 8 faz uma abordagem detalhada sobre a técnica de **espectrometria de massa**. Ver as seções 8.1 a 8.7 para saber como usar espectrometria de massa em problemas de determinação de fórmula molecular. Em suma, o espectrômetro de massa é um instrumento que sujeita moléculas a um feixe de elétrons de alta energia. Esse feixe, ao remover um elétron, converte moléculas em íons positivos. O fluxo de íons positivamente carregados é acelerado por um caminho curvo em um campo magnético. O raio da curvatura da trajetória dos íons depende da razão entre a massa do íon e a sua carga (a razão m/z). Os íons atingem um detector posicionado em locais determinados pelo raio da curvatura de suas trajetórias. O número de íons com certa razão massa-carga é considerado uma função dessa razão.

A partícula com a maior razão massa-carga, presumindo que a carga seja 1, é a partícula que representa a molécula intacta, com apenas um elétron removido. Essa partícula, chamada **íon molecular** (ver Capítulo 8, Seção 8.5), pode ser identificada no espectro de massa. Pela posição que ocupa no espectro, é

possível determinar seu peso. Como a massa do elétron deslocado é muito pequena, a massa do íon molecular é essencialmente igual à massa molecular da molécula original. Assim, o espectrômetro de massa é um instrumento capaz de informar a massa molecular.

Virtualmente todos os elementos existem na natureza em diversas formas isotópicas. A abundância natural de cada um desses isótopos é conhecida. Além de indicar a massa do íon molecular quando cada átomo da molécula é o isótopo mais comum, o espectro de massa também indica picos que correspondem essa mesma molécula com isótopos mais pesados. A razão entre a intensidade do pico do íon molecular e as intensidades dos picos correspondentes aos isótopos mais pesados é determinada pela abundância natural de cada isótopo. Como cada tipo de molécula tem uma combinação única de átomos, e como cada tipo de átomo e seus isótopos existem em uma única razão na natureza, a razão entre a intensidade do pico do íon molecular e as intensidades dos picos isotópicos pode oferecer informações sobre o número de cada tipo de átomo presente na molécula.

Por exemplo, a presença de bromo pode ser facilmente determinada porque essa substância causa um padrão de picos do íon molecular e picos isotópicos facilmente identificável. Se identificamos a massa do pico do íon molecular como M e a massa do pico isotópico, que é duas unidades de massa mais pesada que o íon molecular, como $M + 2$, a razão entre as intensidades dos picos de M e $M + 2$ será aproximadamente 1:1 quando o bromo estiver presente (ver Capítulo 8, Seção 8.5, para mais detalhes). Quando o cloro está presente, a razão entre as intensidades dos picos de M e $M + 2$ será aproximadamente 3:1. Essas razões refletem as abundâncias naturais dos isótopos comuns desses elementos. Assim, **análises de razões entre isótopos** na espectrometria de massa podem ser usadas para determinar a fórmula molecular de uma substância.

Ainda para determinar a fórmula molecular, pode-se utilizar a **Regra do Nitrogênio**, que nos informa o seguinte: quando o número de átomos de nitrogênio presentes na molécula for ímpar, a massa molecular será um número ímpar; quando o número de átomos de nitrogênio presentes na molécula for par (ou zero), a massa molecular será um número par. A Regra do Nitrogênio é explicada no Capítulo 8, Seção 8.6.

Desde o advento de espectrômetros de massa de alta resolução, é possível também usar determinações precisas de massa de picos dos íons moleculares para determinar fórmulas moleculares. Quando os pesos atômicos dos elementos são determinados com muita precisão, constata-se que eles não têm valores exatamente inteiros. Toda massa isotópica é caracterizada por um pequeno “defeito de massa” que é o valor pelo qual a massa do isótopo difere de um número de massa exatamente inteiro. O defeito de massa de cada isótopo de cada elemento é único. Em consequência, uma determinação precisa de massa pode ser usada para determinar a fórmula molecular da substância de amostra, já que cada combinação de pesos atômicos, em um dado valor nominal de massa, será única quando se levarem em conta os defeitos de massa. Por exemplo, cada uma das substâncias apresentadas na Tabela 1.5 tem massa nominal 44 uma. Como demonstra a tabela, as *massas exatas*, obtidas quando se adicionam massas atômicas exatas, são substancialmente diferentes quando medidas com até quatro casas decimais.

Tabela 1.5 Massas precisas de substâncias com massa molecular igual a 44 uma

Composto	Massa Exata (uma)
CO ₂	43,9898
N ₂ O	44,0011
C ₂ H ₄ O	44,0262
C ₃ H ₈	44,0626

PROBLEMAS

- *1. Pesquisadores usaram um método de combustão para analisar um composto utilizado como aditivo antidetonante na gasolina. Uma amostra de 9,394 mg do composto produziu, na combustão, 31,154 mg de dióxido de carbono e 7,977 mg de água.
- Calcule a composição percentual do composto.
 - Determine sua fórmula empírica.
- *2. A combustão de uma amostra de 8,23 mg de uma substância desconhecida produziu 9,62 mg de CO_2 e 3,94 mg de H_2O . Outra amostra, pesando 5,32 mg, produziu 13,49 mg de AgCl em uma análise do halogênio. Determine a composição percentual e a fórmula empírica desse composto orgânico.
- *3. Um importante aminoácido tem a seguinte composição percentual: C 32,00%, H 6,71% e N 18,66%. Calcule a fórmula empírica dessa substância.
- *4. A fórmula empírica de um composto que se sabe ser um analgésico é $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$. Quando se preparou uma mistura de 5,02 mg de uma substância desconhecida com 50,37 mg de cânfora, determinou-se o ponto de fusão de uma parte dessa mistura. Observou-se o ponto de fusão da mistura em 156°C . Qual é a massa molecular dessa substância?
- *5. Um ácido desconhecido foi titulado com 23,1 mL de hidróxido de sódio 0,1 N. O peso do ácido era 120,8 mg. Qual é o peso equivalente do ácido?
- *6. Determine o índice de deficiência de hidrogênio de cada um dos seguintes compostos:
- | | |
|---|--|
| (a) $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$ | (d) $\text{C}_5\text{H}_3\text{ClN}_4$ |
| (b) $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$ | (e) $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ |
| (c) $\text{C}_4\text{H}_4\text{BrNO}_2$ | |
- *7. A fórmula molecular de uma substância é $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$. Existe alguma possibilidade de haver uma ligação tripla nesse material? Explique sua resposta.
- *8. (a) Um pesquisador analisou um sólido desconhecido, extraído da casca do abeto, para determinar sua composição percentual. Uma amostra de 11,32 mg foi queimada em um aparelho de combustão. Coletaram-se e pesaram-se dióxido de carbono (24,87 mg) e água (5,82 mg). Com base nos resultados dessa análise, calcule a composição percentual do sólido desconhecido.
- Determine a fórmula empírica do sólido desconhecido.
 - Por meio da espectrometria de massa, descobriu-se que a massa molecular é 420 g/mol. Qual é a fórmula molecular?
 - Quantos anéis aromáticos esse composto pode conter?
- *9. Calcule as fórmulas moleculares dos possíveis compostos com massas moleculares 136. Use a Regra do Treze. Pode-se presumir que os únicos outros átomos presentes em cada molécula são carbono e hidrogênio.
- Um composto com dois átomos de oxigênio.
 - Um composto com dois átomos de nitrogênio.
 - Um composto com dois átomos de nitrogênio e um átomo de oxigênio.
 - Um composto com cinco átomos de carbono e quatro átomos de oxigênio.

- *10. Um alcaloide foi isolado de uma bebida caseira comum. Provou-se que o alcaloide desconhecido tem massa molecular 194. Usando a Regra do Treze, determine a fórmula molecular e o índice de deficiência de hidrogênio da substância desconhecida. Alcaloides são substâncias orgânicas que ocorrem naturalmente e contêm **nitrogênio**. (*Dica*: Há quatro átomos de nitrogênio e dois átomos de oxigênio na fórmula molecular. A substância desconhecida é **cafeína**. Consulte a estrutura dessa substância no *Índice Merck* e confirme sua fórmula molecular.)
- *11. A Agência de Combate às Drogas (Drug Enforcement Agency – DEA), durante uma inspeção, confiscou uma substância alucinógena. Ao submeterem o alucinógeno desconhecido a uma análise química, os cientistas da DEA descobriram que a substância tinha massa molecular 314. A análise elementar revelou a presença unicamente de carbono e hidrogênio. Usando a Regra do Treze, determine a fórmula molecular e o índice de deficiência de hidrogênio dessa substância. (*Dica*: A fórmula molecular da substância desconhecida também contém dois átomos de oxigênio. A substância é **tetraidrocanabinol**, o princípio ativo da maconha. Consulte a estrutura do tetraidrocanabinol no *Índice Merck* e confirme sua fórmula molecular.)
12. Um carboidrato foi isolado de uma amostra de leite de vaca. Descobriu-se que a substância tem massa molecular 342. O carboidrato desconhecido pode ser hidrolisado para formar dois compostos isoméricos, cada um com massa molecular 180. Usando a Regra do Treze, determine a fórmula molecular e o índice de deficiência de hidrogênio da substância desconhecida e dos produtos da hidrólise. (*Dica*: Comece resolvendo a fórmula molecular dos produtos da hidrólise com 180 uma. Tais produtos têm um átomo de hidrogênio para cada átomo de carbono na fórmula molecular. A substância desconhecida é **lactose**. Consulte sua estrutura no *Índice Merck* e confirme sua fórmula molecular.)

* As respostas são apresentadas em “Respostas para os Problemas Seleccionados”.

REFERÊNCIAS

- BRIGHT, J. W.; CHEN, E. C. M. Mass spectral interpretation using the “Rule of 13”, *Journal of Chemical Education*, v. 60, p. 557, 1983.
- O’NEIL, M. J. *et al.* (org.) *The Merck Index*. 14. ed. Whitehouse Station: Merck & Co., 2006.
- PAVIA, D. L. *et al.* *Introduction to organic laboratory techniques: a small scale approach*. 2. ed. Belmont: Brooks-Cole Thomson, 2005.
- PAVIA, D. L. *et al.* *Introduction to organic laboratory techniques: a micro-scale approach*. 4. ed. Belmont: Brooks-Cole Thomson, 2007.
- SHRINER, R. L. *et al.* *The systematic identification of organic compounds*. 8. ed. Nova York: John Wiley and sons, 2004.