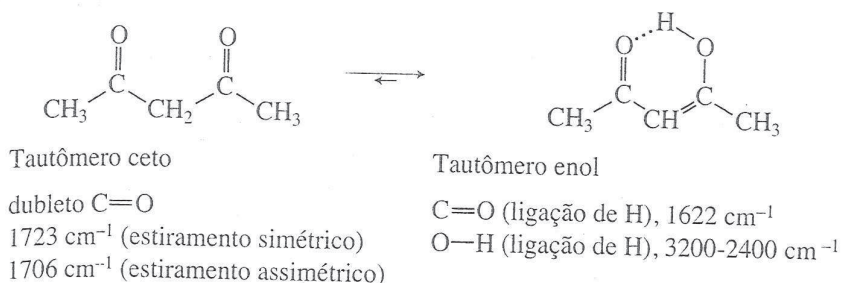
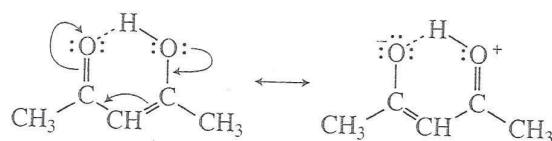


**$\beta$ -dicetonas (1,3-dicetonas).** Dicetonas com grupos carbonila localizados em 1,3 podem produzir um padrão mais complicado do que o observado na maioria das cetonas (2,4-pentanodiona, Figura 2.42). Essas  $\beta$ -dicetonas, por vezes, exibem tautomerização, o que produz uma mistura de equilíbrio de tautômeros enol e ceto. Como muitas  $\beta$ -dicetonas contêm grandes quantidades da forma enol, podem-se observar picos de carbonila tanto em tautômeros enol como ceto.



O grupo carbonila na forma enólica aparece por volta de 1622  $\text{cm}^{-1}$ , estando substancialmente deslocado e intensificado em comparação ao valor normal de cetona, 1715  $\text{cm}^{-1}$ . A mudança ocorre em virtude da ligação de hidrogênio intramolecular, como apontado na Seção 2.14A (p. 55). A ressonância, contudo, também contribui para a diminuição da frequência da carbonila na forma enólica. Esse efeito introduz um caráter de ligação simples na forma enólica.



Observa-se um estiramento O—H fraco e largo na forma enólica em 3200-2400  $\text{cm}^{-1}$ . Como a forma ceto também está presente, observa-se um par das frequências de estiramento simétrico e assimétrico dos grupos carbonila (Figura 2.42). As intensidades relativas das absorções carbonila enol e ceto dependem das porcentagens presentes no equilíbrio. Frequentemente observam-se grupos carbonila com ligação de H nas formas enólicas na região 1640-1570  $\text{cm}^{-1}$ . Em geral, as formas ceto aparecem como duplete na faixa de 1730 a 1695  $\text{cm}^{-1}$ .

**$\alpha$ -halocetonas.** A substituição por átomo de halogênio no carbono  $\alpha$  desloca o pico de absorção carbonila para uma frequência mais alta, como abordado na Seção 2.14A (p. 54). Mudanças similares ocorrem com outros grupos que tiram elétrons, como um grupo alcoxi ( $-\text{O}-\text{CH}_3$ ). Por exemplo, o grupo carbonila na cloroacetona aparece em 1750  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto na metoxiacetona aparece em 1731  $\text{cm}^{-1}$ . Quando está ligado o átomo de flúor, mais eletronegativo, a frequência move-se para um valor ainda mais alto, 1781  $\text{cm}^{-1}$ , na fluoroacetona.

**Modos de dobramento.** Uma absorção de média para forte ocorre na faixa de 1300 a 1100  $\text{cm}^{-1}$  para vibrações de estiramento e dobramento acopladas ao grupo C—CO—C de cetonas. Cetonas alifáticas absorvem à direita nessa faixa (de 1220 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ ), como visto no espectro do 3-metil-2-butanona (Figura 2.4), na qual uma banda aparece em aproximadamente 1180  $\text{cm}^{-1}$ . Cetonas aromáticas absorvem à esquerda nessa faixa (de 1300 a 1220  $\text{cm}^{-1}$ ), como visto no espectro do acetofenona (Figura 2.40), em que uma banda aparece por volta de 1260  $\text{cm}^{-1}$ .

Uma banda de média intensidade aparece em um grupo metila adjacente a uma carbonila em aproximadamente  $1370\text{ cm}^{-1}$ , em razão de uma vibração de dobramento simétrico. Esses grupos metila absorvem com maior intensidade do que grupos metila encontrados em hidrocarbonetos.

#### D. Ácidos carboxílicos

Ácidos carboxílicos apresentam uma banda muito forte do grupo  $\text{C}=\text{O}$ , que aparece entre  $1730$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$  em ácidos carboxílicos alifáticos simples na forma *dimérica* (p. 52). Essa banda é deslocada para frequências mais baixas pela conjugação com um  $\text{C}=\text{C}$  ou grupo fenila. O estiramento  $\text{O}-\text{H}$  aparece no espectro como uma banda *muito larga*, que vai de  $3400$  a  $2400\text{ cm}^{-1}$ . Essa banda larga está centrada por volta de  $3000\text{ cm}^{-1}$  e encobre parcialmente as bandas de estiramento  $\text{C}-\text{H}$ . Se essa banda de estiramento  $\text{O}-\text{H}$  muito larga aparecer com um pico  $\text{C}=\text{O}$ , é muito provável que o composto seja um ácido carboxílico.

#### QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL

##### ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

- $\text{O}-\text{H}$  Estiramento  $\text{O}-\text{H}$ , em geral *muito larga* (fortemente ligado por ligação de H), ocorre em  $3400-2400\text{ cm}^{-1}$  e em geral se sobrepõe às absorções  $\text{C}-\text{H}$ .
- $\text{C}=\text{O}$  Estiramento  $\text{C}=\text{O}$ , largo, ocorre em  $1730-1700\text{ cm}^{-1}$ . Conjugação move a absorção para uma frequência mais baixa.
- $\text{C}-\text{O}$  Estiramento  $\text{C}-\text{O}$  ocorre na faixa de  $1320$  a  $1210\text{ cm}^{-1}$ , com intensidade média.

**Exemplos:** ácido isobutírico (Figura 2.45) e ácido benzoico (Figura 2.46).

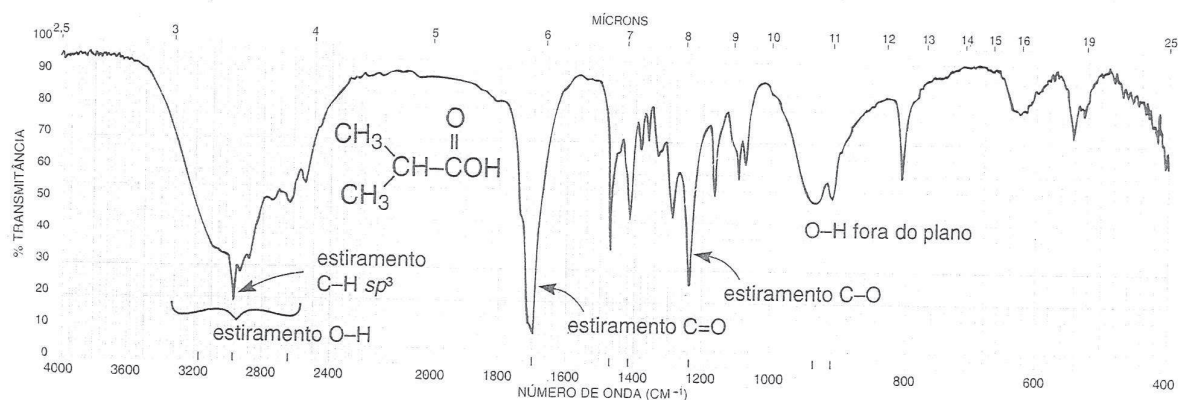


FIGURA 2.45 Espectro infravermelho de ácido isobutírico (líquido puro, placas de KBr).

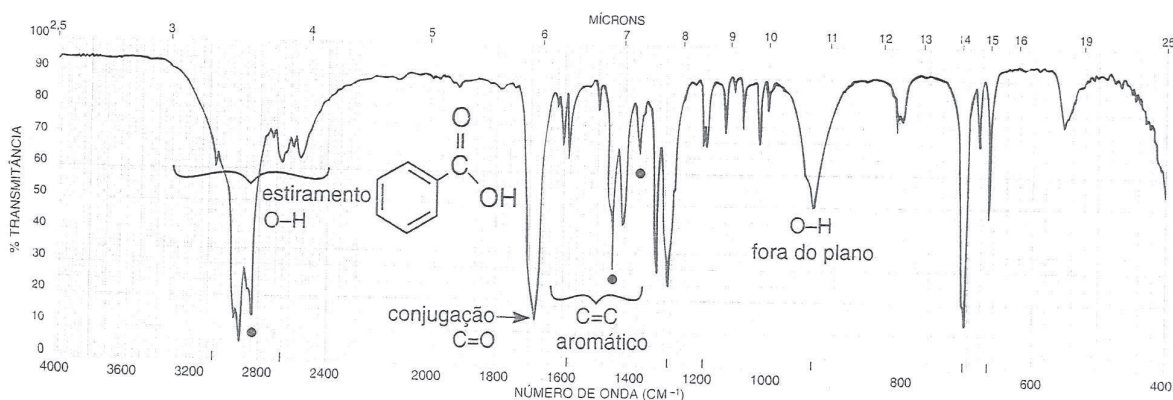


FIGURA 2.46 Espectro infravermelho de ácido benzoico (líquido puro, placas de KBr).

## SEÇÃO DE DISCUSSÃO

A característica mais marcante do espectro de um ácido carboxílico é a absorção O—H *extremamente larga* que ocorre na região de 3400 a 2400  $\text{cm}^{-1}$ . Atribui-se essa banda à forte ligação de hidrogênio presente no dímero, que foi abordada na introdução da Seção 2.14 (p. 52). A absorção frequentemente encobre as vibrações de estiramento C—H que ocorrem na mesma região. Se essa banda larga estiver presente com o valor de absorção C=O adequado, pode ser uma indicação de ácido carboxílico. As Figuras 2.45 e 2.46 apresentam, respectivamente, os espectros de um ácido carboxílico alifático e de um ácido carboxílico aromático.

A absorção de estiramento carbonila, que ocorre em aproximadamente 1730 a 1700  $\text{cm}^{-1}$  no dímero, é em geral mais larga e mais intensa do que a presente em um aldeído ou em uma cetona. Na maioria dos ácidos, quando o ácido é diluído em um solvente, a absorção C=O aparece entre 1760 e 1730  $\text{cm}^{-1}$  no monômero. Contudo, o monômero não é rotineiramente analisado nos experimentos, já que, em geral, é mais fácil analisar o espectro do líquido puro. Sob essas condições, assim como no caso de pastilha de brometo de potássio ou suspensão em Nujol, o dímero existe como espécie preponderante. Deve-se notar que alguns ácidos existem como dímeros mesmo quando altamente diluídos. A conjugação com uma C=C ou um grupo arílico move a banda de absorção para uma frequência mais baixa, como previsto na Seção 2.14A (p. 53) e como mostrado no espectro do ácido benzoico (Figura 2.46). A halogenação em um carbono leva a um aumento da frequência C=O. A Seção 2.18 aborda os sais dos ácidos carboxílicos.

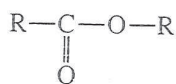
A vibração de estiramento C—O em ácidos (dímeros) aparece próxima de 1260  $\text{cm}^{-1}$  como uma banda de média intensidade. Uma banda larga, atribuída à vibração de dobramento O—H fora do plano, aparece por volta de 930  $\text{cm}^{-1}$ . Essa última banda é, em geral, de intensidade baixa para média.

### E. Ésteres

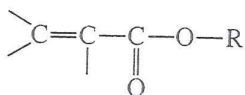
Ésteres apresentam uma banda muito forte do grupo C=O, que aparece entre 1750 e 1735  $\text{cm}^{-1}$  para ésteres alifáticos simples. A banda C=O é movida para frequências mais baixas quando conjugada com uma C=C ou grupo fenila. Por sua vez, a conjugação da C=C ou do grupo fenila com o oxigênio da ligação simples de um éster leva a uma frequência maior do que a indicada para C=O. A tensão do anel move a absorção C=O para uma frequência mais alta em ésteres cíclicos (lactonas).

#### QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL

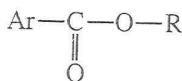
##### ÉSTERES



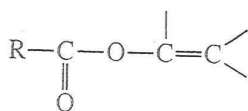
Estiramento C=O aparece na faixa de 1750 a 1735  $\text{cm}^{-1}$  em ésteres alifáticos normais.



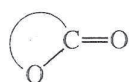
Conjugação de C=O com C=C  $\alpha,\beta$ ; 1740-1715  $\text{cm}^{-1}$  da C=O e 1640-1625  $\text{cm}^{-1}$  da C=C (duas bandas quando existe C=C, *cis* e *trans*, p. 53).



Conjugação de C=O com fenila; 1740-1715  $\text{cm}^{-1}$  da C=O e 1600-1450  $\text{cm}^{-1}$  do anel.



Conjugação de um átomo de oxigênio da ligação simples com C=C ou fenila; 1765-1762  $\text{cm}^{-1}$  da C=O.



Ésteres cíclicos (lactonas); a frequência C=O aumenta quando diminui o tamanho do anel.



Estiramento C—O aparece como duas ou mais bandas, uma mais forte e mais larga do que a outra, ocorre na faixa de 1300 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

**Exemplos:** butirato de etila (Figura 2.47), metacrilato de metila (Figura 2.48), acetato de vinila (Figura 2.49), benzoato de metila (Figura 2.50) e salcilito de metila (Figura 2.51).

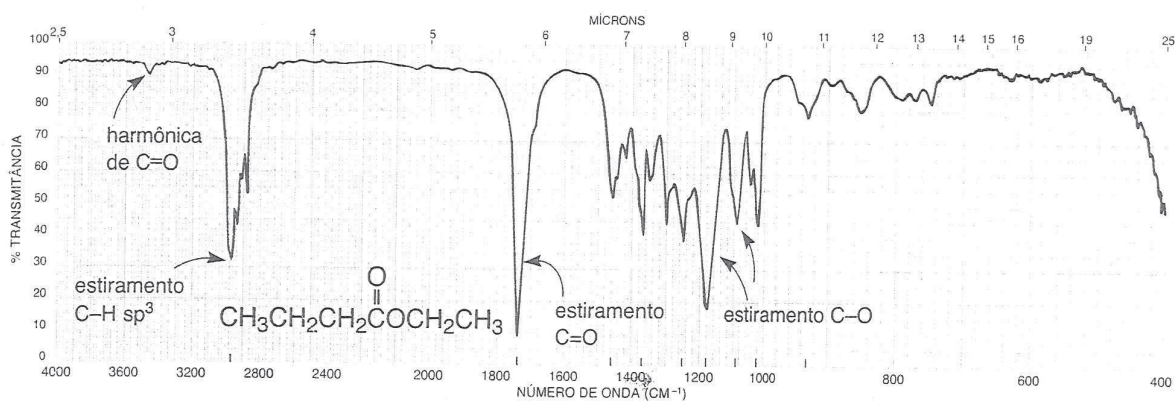


FIGURA 2.47 Espectro infravermelho de butirato de etila (líquido puro, placas de KBr).

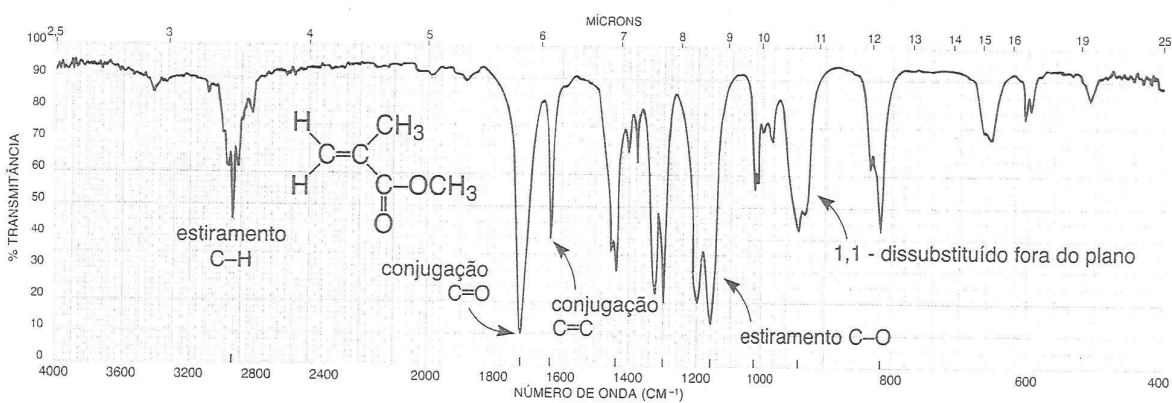


FIGURA 2.48 Espectro infravermelho de metacrilato de metila (líquido puro, placas de KBr).

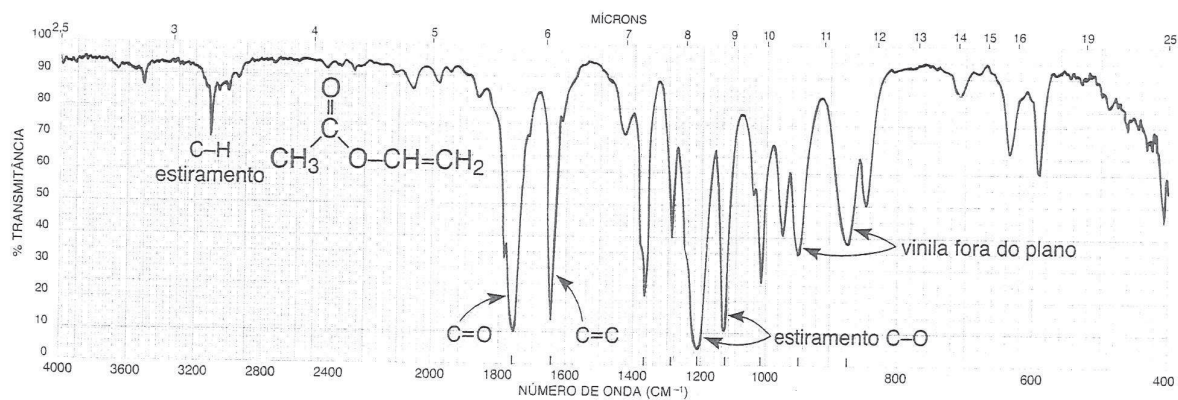


FIGURA 2.49 Espectro infravermelho de acetato de vinila (líquido puro, placas de KBr).

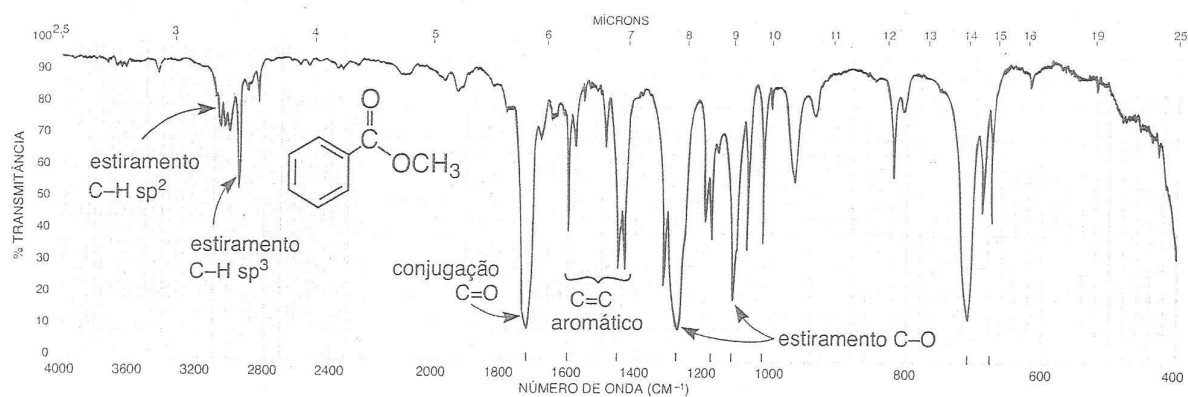


FIGURA 2.50 Espectro infravermelho de benzoato de metila (líquido puro, placas de KBr).

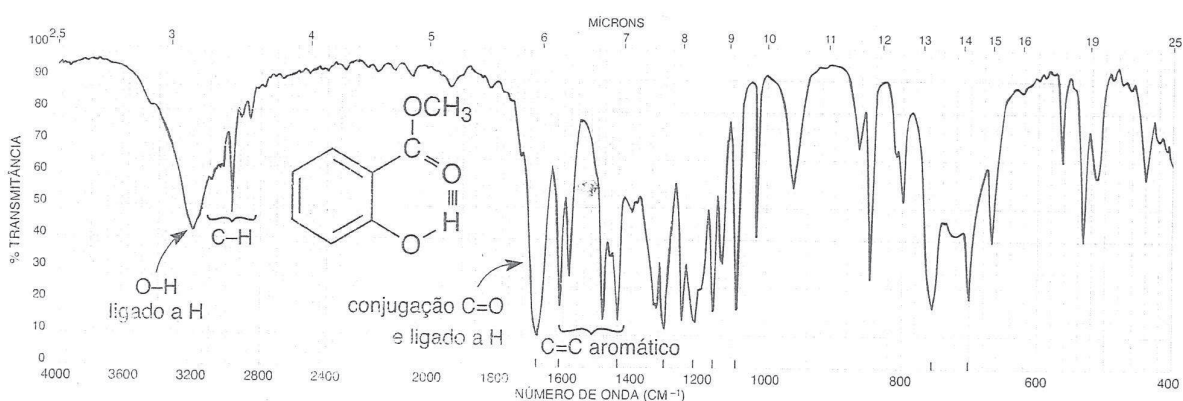
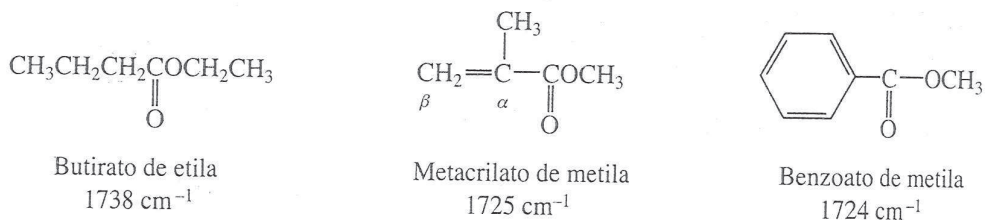


FIGURA 2.51 Espectro infravermelho de salicilato de metila (líquido puro, placas de KBr).

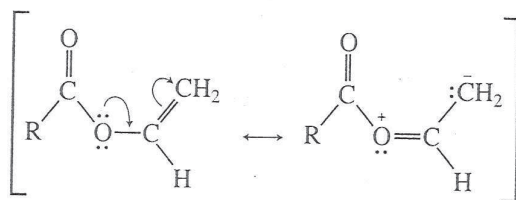
## SEÇÃO DE DISCUSSÃO

**Características gerais dos ésteres.** As duas características mais marcantes no espectro de um éster normal são a banda C=O forte, que aparece entre 1750 e 1735  $\text{cm}^{-1}$ , e as bandas de estiramento C—O, que aparecem entre 1300 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Apesar de alguns grupos carbonila de ésteres aparecerem nas mesmas regiões de cetonas, podem-se normalmente eliminar cetonas ao se observarem as vibrações de estiramento C—O fortes e largas, que aparecem em uma região (de 1300 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) onde absorções cetônicas surgem como bandas mais fracas e estreitas. Por exemplo, compare o espectro de uma cetona, óxido de mesitila (Figura 2.39), com o de um éster, butirato de etila (Figura 2.47), na região de 1300 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . O butirato de etila (Figura 2.47) mostra a vibração típica de estiramento C=O por volta de 1738  $\text{cm}^{-1}$ .

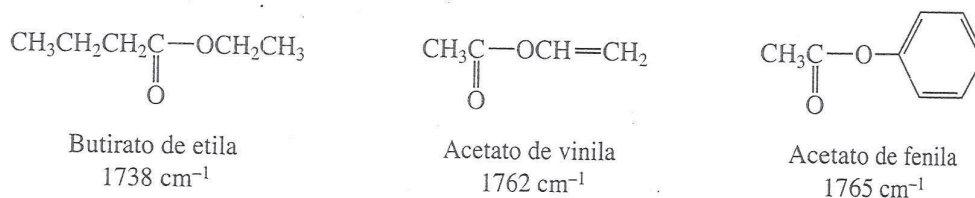
**Conjugação com um grupo carbonila (insaturação  $\alpha,\beta$  ou substituição arílica).** As vibrações de estiramento C=O são deslocadas entre 15 e 25  $\text{cm}^{-1}$  para frequências mais baixas com a insaturação  $\alpha,\beta$  ou substituição arílica, como previsto na Seção 2.14A (Efeitos de Conjugação, p. 53). Os espectros do metacrilato de metila (Figura 2.48) e do benzoato de metila (Figura 2.50) mostram a diferença da posição da absorção C=O com relação à de um éster normal, butirato de etila (Figura 2.47). Observe também que a banda de absorção C=C em 1630  $\text{cm}^{-1}$  do metacrilato de metila foi intensificada comparativamente a uma ligação dupla não conjugada (Seção 2.10B).



**Conjugação com o oxigênio da ligação simples do éster.** Uma conjugação envolvendo o oxigênio da ligação simples desloca as vibrações C=O para frequências mais altas. Aparentemente, a conjugação interfere na possível ressonância com o grupo carbonila, levando a um aumento na frequência de absorção da banda C=O.

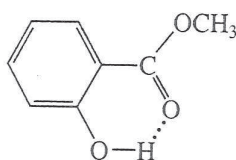


No espectro do acetato de vinila (Figura 2.49), a banda C=O aparece em 1762 cm<sup>-1</sup>, um aumento de 25 cm<sup>-1</sup> em relação a um éster normal. Note que a intensidade da absorção C=C é aumentada de maneira similar ao padrão obtido com éteres vinílicos (Seção 2.13). A substituição de um grupo arílico pelo oxigênio exibiria um padrão semelhante.



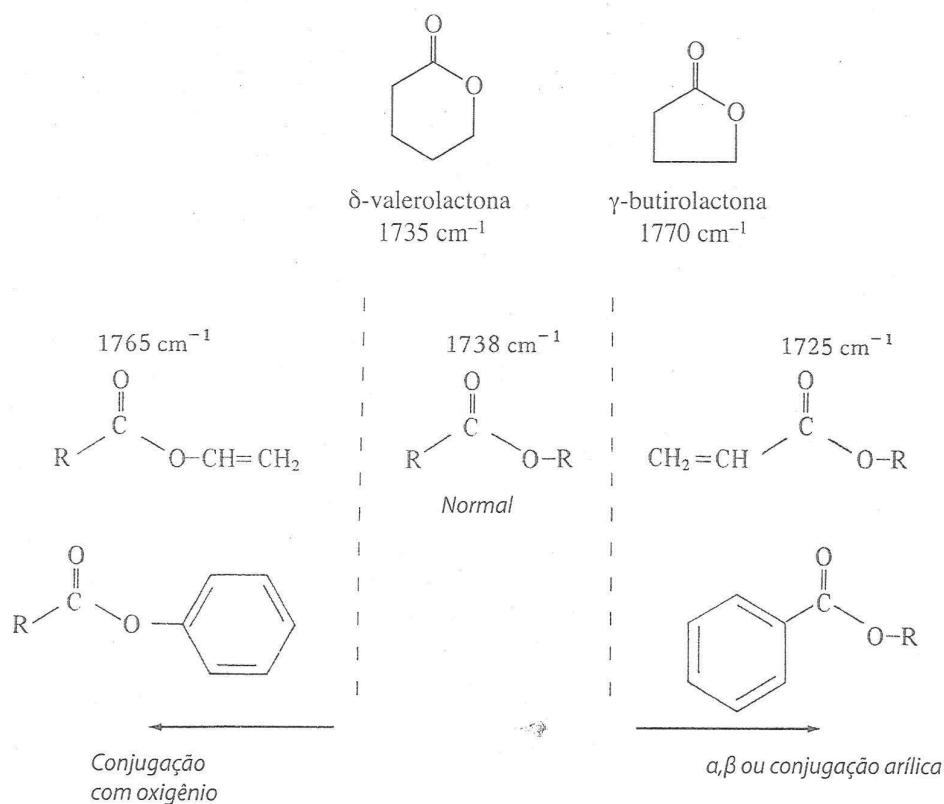
A Figura 2.52 apresenta os efeitos gerais, nas vibrações C=O, da insaturação  $\alpha,\beta$  ou substituição arílica e da conjugação com oxigênio.

**Efeitos da ligação de hidrogênio.** Quando uma ligação intramolecular (interna) de hidrogênio está presente, o C=O é movido para uma frequência mais baixa, como previsto na Seção 2.14A (p. 55) e mostrado no espectro do salicilato de metila (Figura 2.51).



Salicilato de metila  
1680 cm<sup>-1</sup>

**Ésteres cíclicos (lactonas).** As vibrações C=O são movidas para frequências mais altas à medida que o tamanho do anel diminui, como previsto na Seção 2.14A (p. 55). O éster cíclico, sem tensão e de seis membros,  $\delta$ -valerolactona, absorve mais ou menos no mesmo valor que o éster não cíclico (1735 cm<sup>-1</sup>). Por causa da tensão do anel aumentada,  $\gamma$ -butirolactona absorve mais ou menos 35 cm<sup>-1</sup> acima da  $\delta$ -valerolactona.

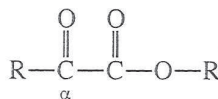


**FIGURA 2.52** Efeito da insaturação  $\alpha,\beta$  ou substituição arilica e da conjugação com oxigênio nas vibrações  $\text{C}=\text{O}$  em ésteres não cíclicos (acíclicos).

A Tabela 2.8 apresenta algumas lactonas típicas, com seus valores de absorção de estiramento  $\text{C}=\text{O}$ . A análise desses valores revela a influência do tamanho do anel, da conjugação com um grupo carbonila e da conjugação com um oxigênio da ligação simples.

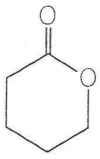
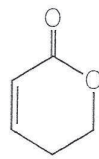
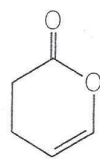
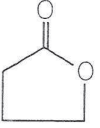
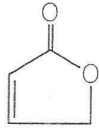
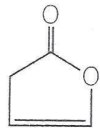

**Efeitos  $\alpha$ -halo.** A halogenação de um carbono leva a um aumento na frequência  $\text{C}=\text{O}$ .

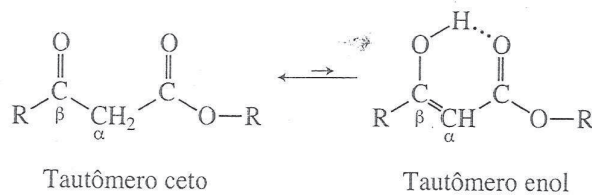
**$\alpha$ -ceto-ésteres.** Em princípio, devem-se ver dois grupos carbonila em um composto com grupos funcionais “cetona” e “éster”. Normalmente, vê-se um ombro na principal banda de absorção, próxima de  $1735\text{ cm}^{-1}$ , ou uma única banda de absorção alargada.



**$\beta$ -ceto-ésteres.** Apesar de essa classe de compostos exibir tautomerização como a observada nas  $\beta$ -dicetonas (p. 60), existem menos evidências da forma enol, pois  $\beta$ -ceto-ésteres não enolizam de maneira significativa. Os  $\beta$ -ceto-ésteres exibem um par de *intensidade forte* dos dois grupos carbonila por volta de  $1720$  e  $1740\text{ cm}^{-1}$  no tautômero “ceto”, presumivelmente dos grupos  $\text{C}=\text{O}$  cetona e éster. Uma evidência da banda  $\text{C}=\text{O}$  de fraca intensidade no tautômero “enol” (em geral, um par) aparece em aproximadamente  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Por causa da baixa concentração do tautômero enol, em geral não se consegue observar o estiramento  $\text{O}-\text{H}$  largo que foi observado nas  $\beta$ -dicetonas.

Tabela 2.8 Efeitos do tamanho do anel, da insaturação  $\alpha, \beta$  e da conjugação com oxigênio nas vibrações C=O em lactonas

Efeitos do tamanho do anel ( $\text{cm}^{-1}$ )	Conjugação $\alpha, \beta$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Conjugação com oxigênio ( $\text{cm}^{-1}$ )
 1735	 1725	 1760
 1770	 1750	 1800
 1820		



**Vibrações de estiramento C—O em ésteres.** Duas (ou mais) bandas aparecem nas vibrações de estiramento C—O em ésteres, entre 1300 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Em geral, o estiramento C—O próximo do grupo carbonila (o lado “ácido”) do éster é uma das bandas mais fortes e largas do espectro. Essa absorção aparece entre 1300 e 1150  $\text{cm}^{-1}$  na maioria dos ésteres comuns; ésteres de ácidos aromáticos absorvem mais perto da frequência mais alta dessa faixa, e ésteres de ácidos saturados absorvem mais perto da frequência mais baixa. O estiramento C—O na parte “álcool” do éster pode aparecer como uma banda mais fraca entre 1150 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Ao analisar a região de 1300 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  para confirmar um grupo funcional éster, não se preocupe com detalhes. Normalmente é suficiente encontrar ao menos uma absorção muito forte e larga para conseguir identificar o composto como um éster.

### F. Amidas

Amidas apresentam uma banda muito forte do grupo C=O, que aparece na faixa de 1680 a 1630  $\text{cm}^{-1}$ . Observa-se o estiramento N—H na faixa de 3475 a 3150  $\text{cm}^{-1}$ . Amidas não substituídas (primárias), R—CO—NH<sub>2</sub>, apresentam duas bandas na região N—H, enquanto amidas monossustituídas (secundárias), R—CO—NH—R, apresentam apenas uma banda. Bandas N—H com um valor anormalmente baixo do C=O sugerem a presença de um grupo funcional amida. Amidas dissustituídas (terciárias), R—CO—NR<sub>2</sub>, apresentarão C=O na faixa de 1680 a 1630  $\text{cm}^{-1}$ , mas não estiramento N—H.



## QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL

## AMIDAS

C—O	Estiramento C—O ocorre em aproximadamente 1680-1630 $\text{cm}^{-1}$ .
N—H	Estiramento N—H em amidas primárias ( $-\text{NH}_2$ ) gera duas bandas próximas de 3350 e 3180 $\text{cm}^{-1}$ .
	Amidas secundárias têm uma banda ( $-\text{NH}$ ) por volta de 3300 $\text{cm}^{-1}$ .
N—H	Dobramento N—H ocorre perto de 1640-1550 $\text{cm}^{-1}$ em amidas primárias e secundárias.

**Exemplos:** propionamida (Figura 2.53) e *N*-metilacetamida (Figura 2.54).

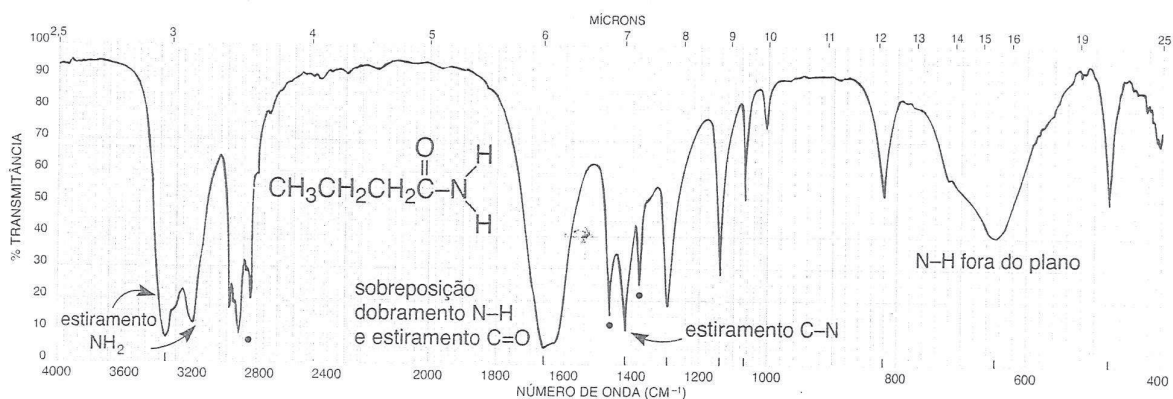


FIGURA 2.53 Espectro infravermelho de propionamida (líquido puro, placas de KBr).

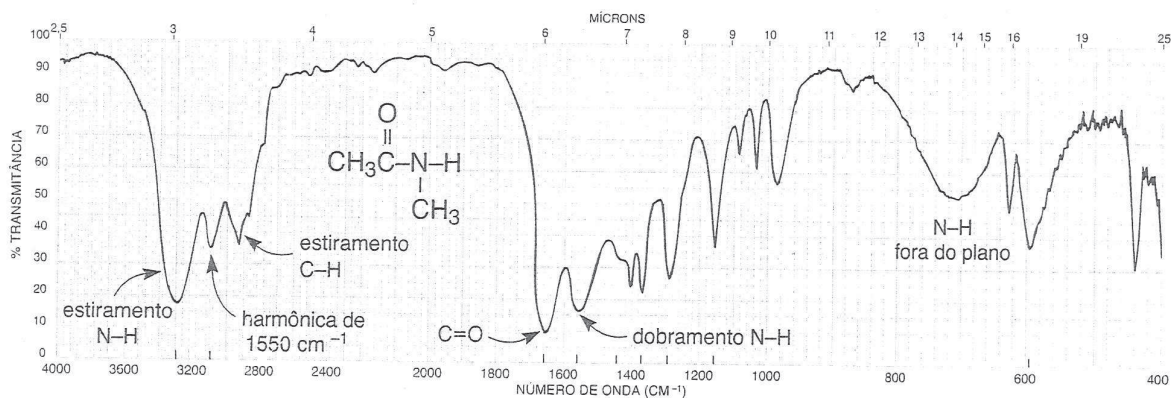
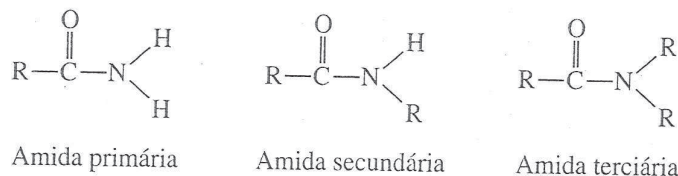


FIGURA 2.54 Espectro infravermelho de *N*-metilacetamida (líquido puro, placas de KBr).

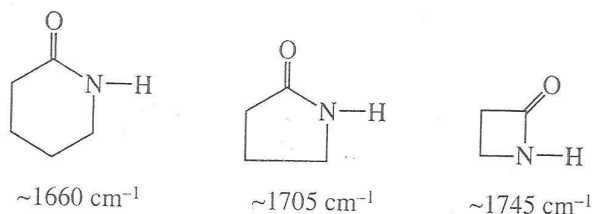
## SEÇÃO DE DISCUSSÃO

**Absorção da carbonila em amidas.** Amidas primárias e secundárias em fase sólida (pastilha de brometo de potássio ou suspensão em Nujol) têm absorções C=O largas entre 1680 e 1630  $\text{cm}^{-1}$ . A banda C=O sobrepõe parcialmente a banda de dobramento N—H, que aparece na faixa de 1640 a 1620  $\text{cm}^{-1}$ , fazendo a banda C=O aparecer como um dubleto. Em uma solução bastante diluída, a banda aparece por volta de 1690  $\text{cm}^{-1}$ . Esse efeito é similar ao observado em ácidos carboxílicos, em que ligações de hidrogênio

reduzem a frequência no estado sólido ou em solução concentrada. Amidas terciárias, que não podem formar ligações de hidrogênio, têm frequências C=O não influenciadas pelo estado físico e absorvem aproximadamente na mesma faixa que amidas primárias e secundárias (1680-1630  $\text{cm}^{-1}$ ).



Amidas cíclicas (lactama) geram o aumento esperado na frequência C=O ao diminuírem o tamanho do anel, como mostrado nas lactonas da Tabela 2.8.



**Bandas de estiramento N—H e C—N.** Um par de bandas de estiramento N—H fortes aparece em aproximadamente 3350  $\text{cm}^{-1}$  e 3180  $\text{cm}^{-1}$  em uma amida primária no estado sólido (KBr ou Nujol). As bandas 3350 e 3180  $\text{cm}^{-1}$  resultam de vibrações assimétrica e simétrica, respectivamente (Seção 2.3). A Figura 2.53 apresenta um exemplo, o espectro da propionamida. No estado sólido, amidas secundárias e lactamas mostram uma banda de aproximadamente 3300  $\text{cm}^{-1}$ . Uma banda mais fraca pode aparecer em aproximadamente 3.100  $\text{cm}^{-1}$  em amidas secundárias, o que é atribuído a uma harmônica da banda de 1550  $\text{cm}^{-1}$  e ressonância de Fermi. Uma banda de estiramento C—N aparece em aproximadamente 1400  $\text{cm}^{-1}$  em amidas primárias.

**Bandas de dobramento N—H.** No estado sólido, amidas primárias geram fortes bandas vibracionais de dobramento entre 1640 e 1620  $\text{cm}^{-1}$ . Elas, frequentemente, quase sobrepõem as bandas de estiramento C=O. Amidas primárias geram outras bandas de dobramento por volta de 1125  $\text{cm}^{-1}$  e uma banda muito larga entre 750 e 600  $\text{cm}^{-1}$ . Amidas secundárias geram bandas de dobramento relativamente fortes em aproximadamente 1550  $\text{cm}^{-1}$ , as quais são atribuídas a uma combinação de uma banda de estiramento C—N com uma banda de dobramento N—H.

### G. Cloretos de ácidos

Cloretos de ácidos apresentam uma banda muito forte do grupo C=O, que aparece entre 1810 e 1775  $\text{cm}^{-1}$  em cloretos de ácidos alifáticos. Cloretos de ácidos e anidridos são os grupos funcionais mais comuns que têm um C=O em uma frequência tão alta. Conjugações diminuem a frequência.

#### QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL

##### CLORETOS DE ÁCIDOS

C=O	Estiramento C=O ocorre na faixa de 1810 a 1775 $\text{cm}^{-1}$ em cloretos não conjugados. Conjugações diminuem a frequência para 1780-1760 $\text{cm}^{-1}$ .
C—Cl	Estiramento C—Cl ocorre na faixa de 730 a 550 $\text{cm}^{-1}$ .

**Exemplos:** cloreto de acetila (Figura 2.55) e cloreto de benzoíla (Figura 2.56).

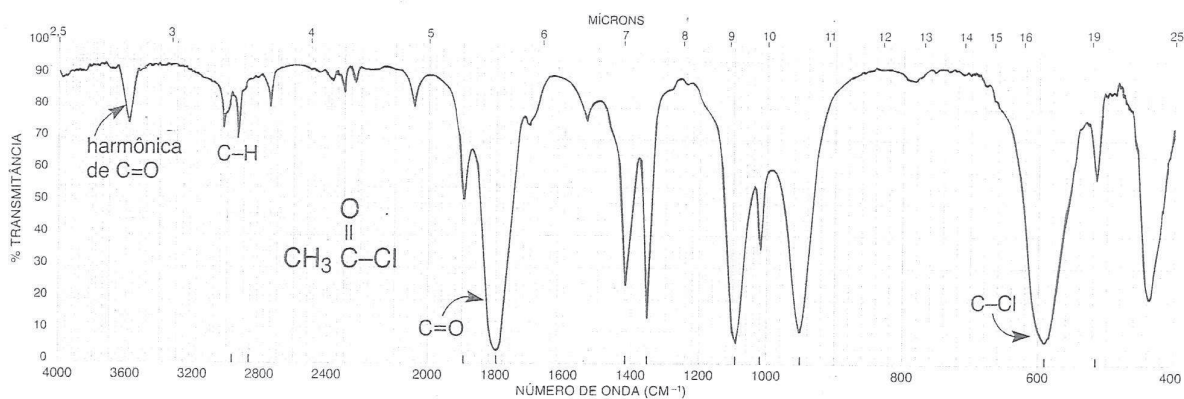


FIGURA 2.55 Espectro infravermelho de cloreto de acetila (líquido puro, placas de KBr).

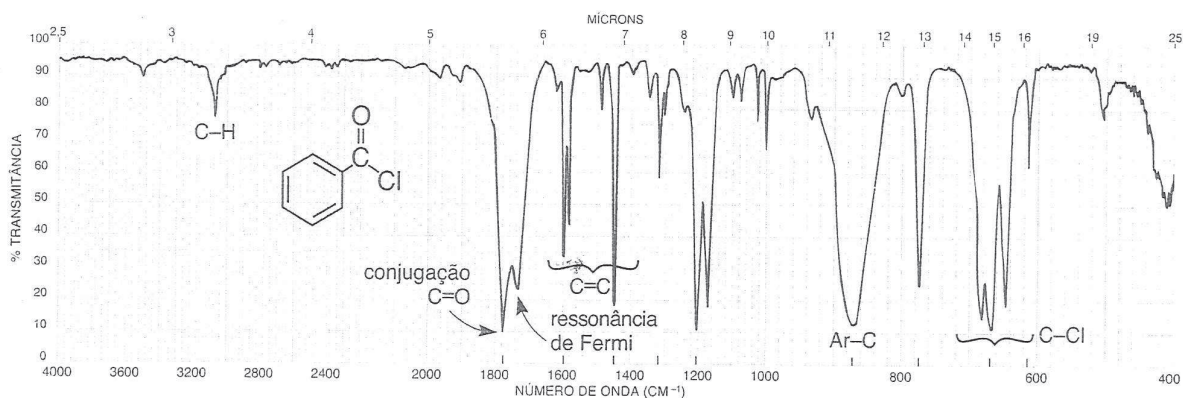


FIGURA 2.56 Espectro infravermelho de cloreto de benzoila (líquido puro, placas de KBr).

## SEÇÃO DE DISCUSSÃO

**Vibrações de estiramento C=O.** De longe, os haletos de ácidos mais comuns – e os únicos abordados neste livro – são os cloretos de ácidos. A banda forte de carbonila aparece em uma frequência alta, bem característica, de aproximadamente  $1800\text{ cm}^{-1}$  em cloretos de ácidos saturados. A Figura 2.55 apresenta o espectro do cloreto de acetila. Cloretos de ácidos conjugados absorvem em uma frequência mais baixa (de  $1780$  a  $1760\text{ cm}^{-1}$ ), como previsto na Seção 2.14A (p. 53). A Figura 2.56 apresenta um exemplo de um cloreto de ácido aril-substituído: cloreto de benzoila. Nesse espectro, a principal absorção ocorre em  $1774\text{ cm}^{-1}$ , mas um ombro fraco aparece no lado de frequência mais alta da banda C=O (por volta de  $1810\text{ cm}^{-1}$ ). O ombro é provavelmente o resultado da harmônica de uma banda forte entre  $1000$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ . Vê-se também uma banda fraca em aproximadamente  $1900\text{ cm}^{-1}$  no espectro do cloreto de acetila (Figura 2.55). Às vezes, essa banda de harmônica é relativamente forte.

Em alguns cloretos de ácidos aromáticos, pode-se observar outra banda um tanto forte, em geral no lado de frequência mais baixa da banda C=O, que faz o C=O aparecer como um dubleto. Essa banda, que aparece no espectro do cloreto de benzoila (Figura 2.56) por volta de  $1730\text{ cm}^{-1}$ , é provavelmente devida à ressonância de Fermi originada de uma interação da vibração C=O com uma harmônica de uma banda forte de estiramento arila-C, que, em geral, aparece entre  $900$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ . Quando uma vibração fundamental acopla-se a uma harmônica ou a uma banda de combinação, a vibração acoplada é chamada de **ressonância de Fermi**. Em muitos cloretos de ácidos aromáticos, a banda devida à ressonância de Fermi também pode aparecer no lado de frequência mais alta do C=O. Esse tipo de interação pode levar também à separação de bandas em outros compostos carbonílicos.

**Vibrações de estiramento C—Cl.** Essas bandas, que aparecem entre  $730$  e  $550\text{ cm}^{-1}$ , serão mais bem observadas se forem usadas placas ou celas de KBr. Uma banda C—Cl forte aparece no espectro do cloreto de acetila. Em outros cloretos de ácidos alifáticos, por causa das muitas conformações possíveis, podem-se observar até quatro bandas.

#### H. Anidridos

Anidridos apresentam duas bandas fortes dos grupos C=O. Anidridos alquil-substituídos simples geralmente geram bandas por volta de  $1820$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Anidridos e cloretos de ácidos são os grupos funcionais mais comuns que têm uma banda C=O aparecendo em uma frequência tão alta. Uma conjugação desloca cada uma das bandas para frequências mais baixas (por volta de  $30\text{ cm}^{-1}$  cada). Anidridos simples em anéis de cinco membros têm bandas próximas de  $1860$  e  $1780\text{ cm}^{-1}$ .

#### QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL

##### ANIDRIDOS

- C=O Estiramento C=O sempre tem duas bandas,  $1830\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  e  $1775\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ , com intensidade relativa variável. Uma conjugação move a absorção para uma frequência mais baixa. Tensão do anel (anidridos cíclicos) move a absorção para uma frequência mais alta.
- C—O Estiramento C—O (bandas múltiplas) ocorre em  $1300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ .

**Exemplos:** anidrido propiônico (Figura 2.57).

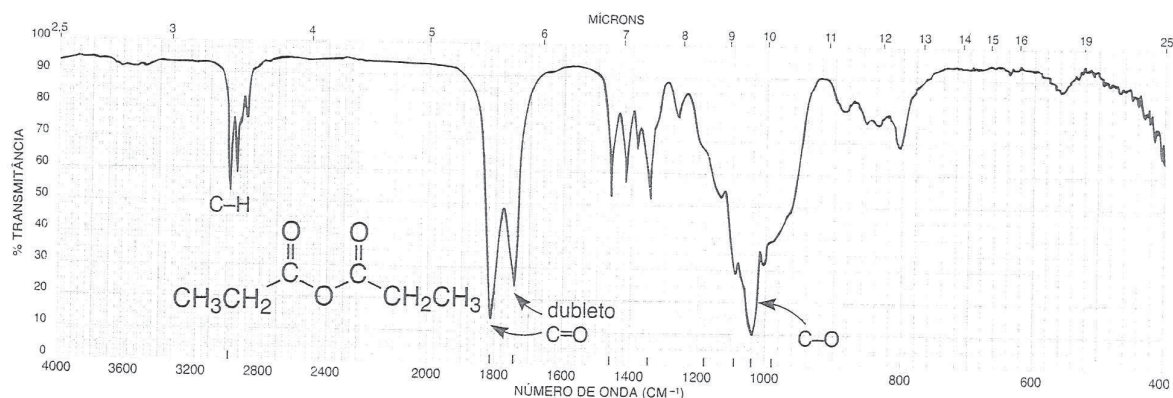


FIGURA 2.57 Espectro infravermelho de anidrido propiônico (líquido puro, placas de KBr).

#### SEÇÃO DE DISCUSSÃO

O padrão característico em anidridos não cíclicos e saturados é o surgimento de *duas bandas fortes*, não necessariamente de igual intensidade, nas regiões de  $1830$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$  e de  $1775$  a  $1740\text{ cm}^{-1}$ . As duas bandas resultam de estiramento assimétrico e simétrico (Seção 2.3). Uma conjugação move a absorção para uma frequência mais baixa, enquanto uma ciclização (tensão anelar) move a absorção para uma frequência mais alta. As vibrações C—O *fortes e largas* ocorrem entre  $1300$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ . A Figura 2.57 apresenta o espectro do anidrido propiônico.

## 2.15 AMINAS

Aminas primárias,  $R-NH_2$ , apresentam duas bandas de estiramento  $N-H$  entre  $3500$  e  $3300\text{ cm}^{-1}$ , enquanto aminas secundárias,  $R_2N-H$ , apenas uma banda nessa região. Aminas terciárias não apresentam um estiramento  $N-H$ . Por causa dessas características, é fácil diferenciar aminas primárias, secundárias e terciárias analisando a região do estiramento  $N-H$ .

## QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL

## AMINAS

$N-H$	Estiramento $N-H$ ocorre na faixa de $3500$ a $3300\text{ cm}^{-1}$ . Aminas primárias têm duas bandas. Aminas secundárias têm uma banda: uma bastante fraca em compostos alifáticos e uma forte em aminas secundárias aromáticas. Aminas terciárias não têm estiramento $N-H$ .
$N-H$	Dobramento $N-H$ em aminas primárias resulta em uma banda larga na faixa de $1640$ a $1560\text{ cm}^{-1}$ . Aminas secundárias absorvem próximo de $1500\text{ cm}^{-1}$ .
$N-H$	Em dobramento $N-H$ , pode-se, às vezes, observar uma absorção de dobramento fora do plano próximo de $800\text{ cm}^{-1}$ .
$C-N$	Estiramento $C-N$ ocorre na faixa de $1350$ a $1000\text{ cm}^{-1}$ .

**Exemplos:** butilamina (Figura 2.58), dibutilamina (Figura 2.59), tributilamina (Figura 2.60) e *N*-metilanilina (Figura 2.61).

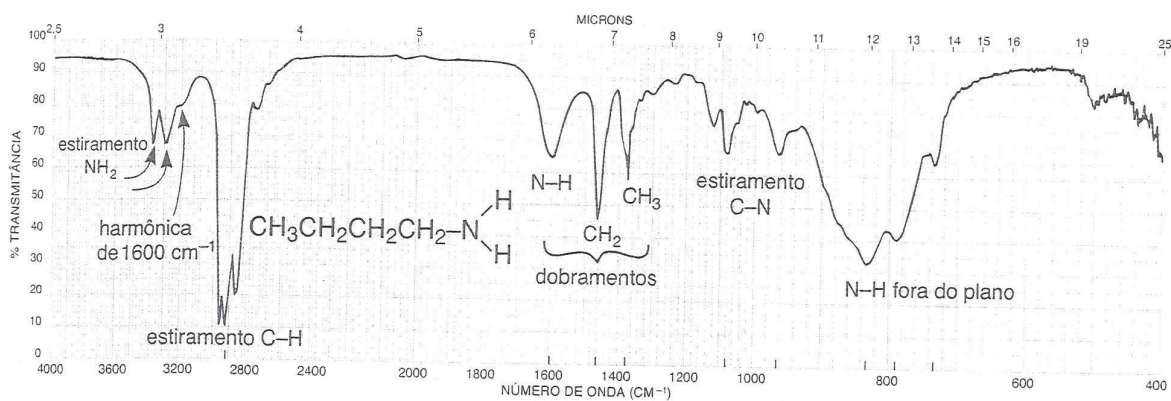


FIGURA 2.58 Espectro infravermelho de butilamina (líquido puro, placas de KBr).

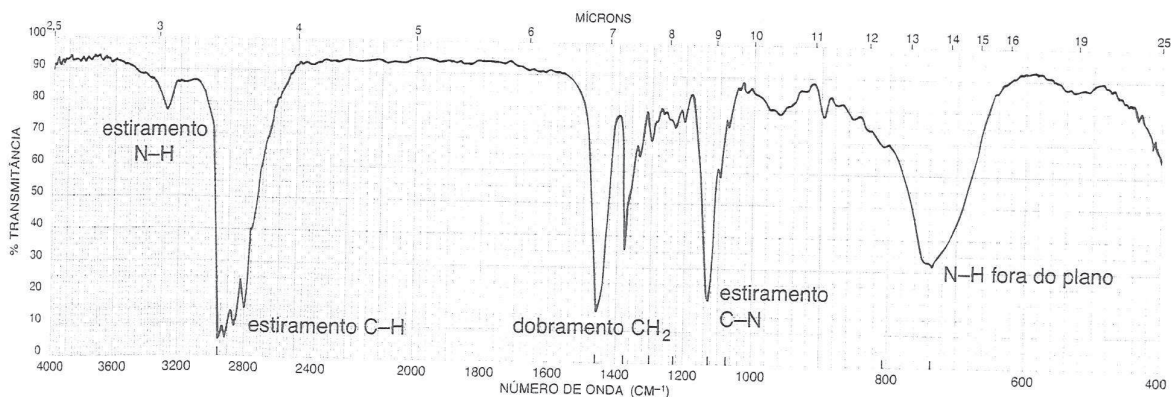


FIGURA 2.59 Espectro infravermelho de dibutilamina (líquido puro, placas de KBr).

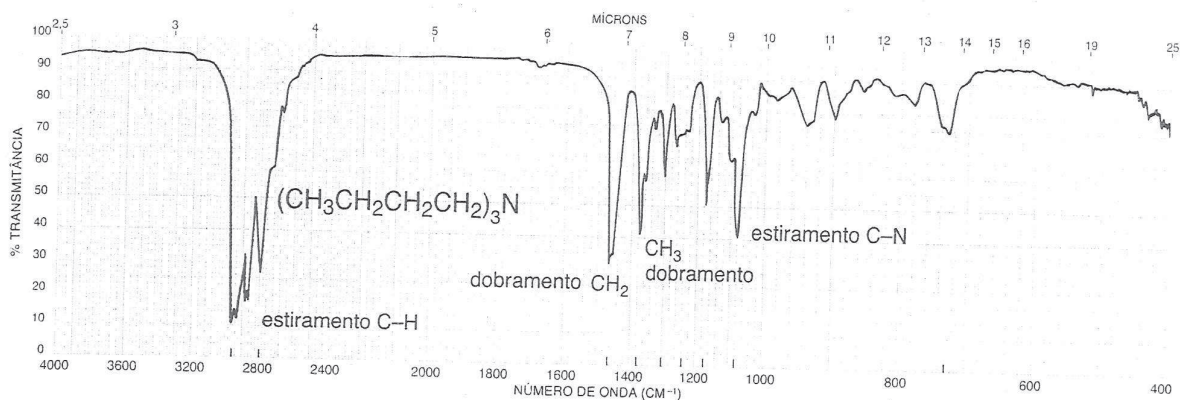


FIGURA 2.60 Espectro infravermelho de tributilamina (líquido puro, placas de KBr).

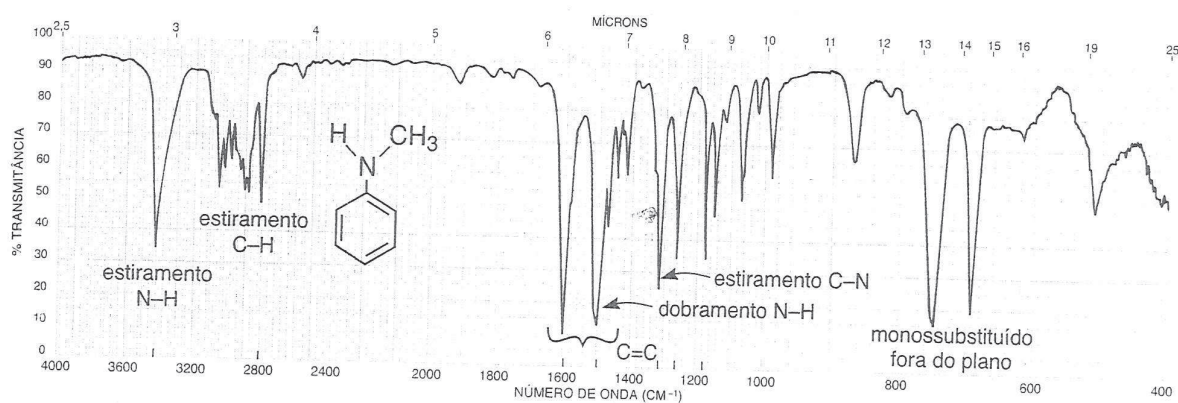


FIGURA 2.61 Espectro infravermelho de *N*-metilanilina (líquido puro, placas de KBr).

## SEÇÃO DE DISCUSSÃO

As vibrações de estiramento N—H ocorrem entre  $3500$  e  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Em amostras líquidas puras, as bandas N—H em geral são mais fracas e mais finas que uma banda O—H (ver Figura 2.6). Podem-se, às vezes, diferenciar aminas de alcoóis com base nisso. Aminas primárias, analisadas como líquidos puros (com ligação de hidrogênio), geram *duas bandas* em aproximadamente  $3400$  e  $3300\text{ cm}^{-1}$ . A banda em frequência mais alta no par se deve à vibração assimétrica, enquanto a banda em frequência mais baixa resulta da vibração simétrica (Seção 2.3). Em uma solução diluída, as duas vibrações de estiramento N—H livres movem-se para frequências mais altas. A Figura 2.58 apresenta o espectro de uma amina primária alifática. Um ombro de baixa intensidade aparece por volta de  $3200\text{ cm}^{-1}$  no lado de frequência mais baixa da banda de estiramento N—H simétrica. Essa banda de baixa intensidade tem sido atribuída a uma harmônica da vibração de *dobramento* N—H, que aparece próxima de  $1600\text{ cm}^{-1}$ . O ombro em  $3200\text{ cm}^{-1}$  foi intensificado por uma interação de ressonância de Fermi com a banda de estiramento N—H simétrica próxima de  $3300\text{ cm}^{-1}$ . A banda de harmônica é, em geral, ainda mais pronunciada em aminas primárias aromáticas.

Aminas secundárias alifáticas analisadas como líquidos puros geram *uma banda* na região de estiramento N—H por volta de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , mas a banda é, em geral, muito fraca. Por sua vez, uma amina secundária aromática gera uma banda N—H mais forte próxima de  $3400\text{ cm}^{-1}$ . As Figuras 2.59 e 2.61 mostram os espectros de uma amina secundária alifática e de uma amina secundária aromática, respectivamente. Aminas terciárias não absorvem nessa região, conforme mostra a Figura 2.60.

Em aminas primárias, o modo de dobramento (*scissoring*) N—H aparece como uma banda de intensidade de média para forte (larga) entre 1640 e 1560  $\text{cm}^{-1}$ . Em aminas secundárias aromáticas, a banda move-se para uma frequência mais baixa e aparece próxima de 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Contudo, em aminas secundárias alifáticas, a vibração de dobramento N—H é muito fraca e, em geral, não é observada. As vibrações N—H em compostos aromáticos frequentemente encobrem as absorções C=C do anel aromático, que também aparecem nessa região. Uma vibração de dobramento N—H fora do plano aparece como uma banda larga próxima de 800  $\text{cm}^{-1}$  em aminas primárias e secundárias. Essas bandas aparecem no espectro de compostos analisados como líquidos puros e são vistas, com maior facilidade, em aminas alifáticas (Figuras 2.58 e 2.59).

A absorção de estiramento C—N ocorre entre 1350 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  como uma banda de intensidade média para forte em todas as aminas. Aminas alifáticas absorvem de 1250 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto aminas aromáticas absorvem de 1350 a 1250  $\text{cm}^{-1}$ . A absorção C—N ocorre em uma frequência mais alta em aminas aromáticas porque a ressonância aumenta o caráter de ligação dupla entre o anel e o átomo de nitrogênio a ele ligado.

## 2.16 NITRILAS, ISOCIANATOS, ISOTIOCIANATOS E IMINAS

Nitrilas, isocianatos e isotiocianatos têm átomos de carbono com hibridização *sp* similares à ligação C=C. Eles absorvem entre 2100 e 2270  $\text{cm}^{-1}$ . Por sua vez, a ligação C=N de uma imina tem um átomo de carbono *sp*<sup>2</sup>. Iminas e compostos semelhantes absorvem próximo de onde aparecem ligações duplas, 1690-1640  $\text{cm}^{-1}$ .

### QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL

#### NITRILAS R—C≡N

—C≡H Estiramento —C≡N origina uma absorção aguda, de intensidade média, próxima de 2250  $\text{cm}^{-1}$ . Uma conjugação com ligações duplas ou anéis aromáticos move a absorção para uma frequência mais baixa.

**Exemplos:** butironitrila (Figura 2.62) e benzonitrila (Figura 2.63).

#### ISOCIANATOS R—N=C=O

—N=C=O Estiramento —N=C=O em um isocianato gera uma absorção larga e intensa, próxima de 2270  $\text{cm}^{-1}$ .

**Exemplo:** isocianato de benzila (Figura 2.64).

#### ISOTIOCIANATOS R—N=C=S

—N=C=S Estiramento —N=C=S em um isotiocianato gera uma ou duas absorções largas e intensas, centradas próximas de 2125  $\text{cm}^{-1}$ .

#### IMINAS R<sub>2</sub>C=N—R

—C=N— Estiramento —C=N— em uma imina, oxima ou afins geram uma absorção de intensidade variável na faixa de 1690 a 1640  $\text{cm}^{-1}$ .

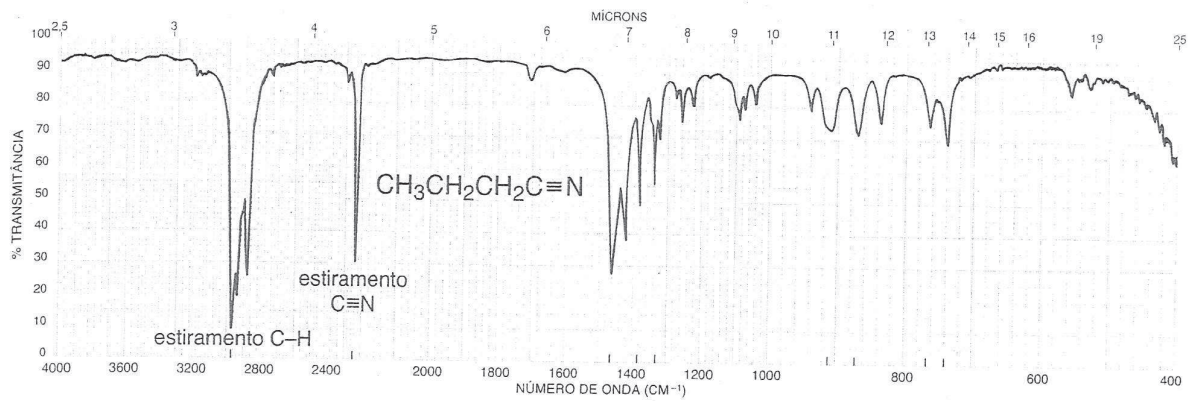


FIGURA 2.62 Espectro infravermelho de butironitrila (líquido puro, placas de KBr).

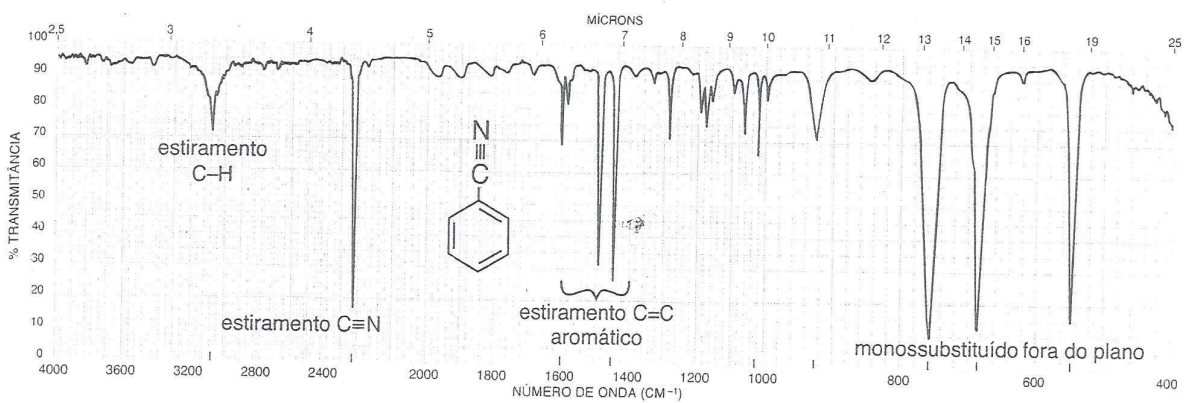


FIGURA 2.63 Espectro infravermelho de benzonitrila (líquido puro, placas de KBr).

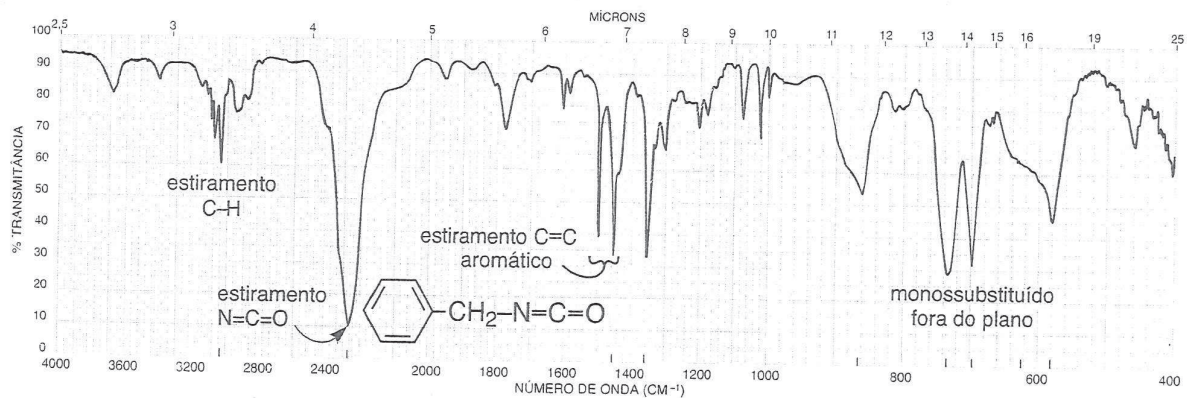


FIGURA 2.64 Espectro infravermelho de isocianato de benzila (líquido puro, placas de KBr).

## SEÇÃO DE DISCUSSÃO

**Carbono com hibridização  $sp$ .** O grupo  $C\equiv N$  em uma nitrila gera uma banda de intensidade média, fina, na região de ligação tripla do espectro (de 2270 a 2210  $cm^{-1}$ ). A ligação  $C\equiv C$ , que absorve próximo dessa região (2150  $cm^{-1}$ ), geralmente produz uma banda mais fraca e mais larga, a não ser que esteja no fim da cadeia. Nitrilas alifáticas absorvem por volta de 2250  $cm^{-1}$ , enquanto seus análogos aromáticos absorvem em frequências mais baixas, próximo de 2230  $cm^{-1}$ . As Figuras 2.62 e 2.63 mostram os espectros de uma nitrila alifática e de uma nitrila aromática, respectivamente. Nitrilas aromáticas absorvem



em frequências mais baixas com maior intensidade por causa da conjugação da ligação tripla com o anel. Isocianatos também contêm um átomo de carbono com hibridização  $sp$  ( $R-N=C=O$ ). Essa classe de compostos gera uma banda larga e intensa, por volta de  $2270\text{ cm}^{-1}$  (Figura 2.64).

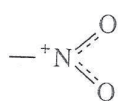
**Carbono com hibridização  $sp^2$ .** A ligação  $C=N$  absorve mais ou menos na mesma faixa que uma ligação  $C=C$ . Apesar de a banda  $C=N$  variar em intensidade de composto para composto, ela, em geral, é mais intensa do que a da ligação  $C=C$ . Uma oxima ( $R-CH=N-O-H$ ) gera uma absorção  $C=N$  entre  $1690$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$  e uma absorção  $O-H$  larga entre  $3650$  e  $2600\text{ cm}^{-1}$ . Uma imina ( $R-CH=N-R$ ) gera uma absorção  $C=N$  entre  $1690$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$ .

## 2.17 NITROCOMPOSTOS

Nitrocompostos apresentam duas bandas fortes no espectro infravermelho: uma próxima de  $1550\text{ cm}^{-1}$ , e a outra próxima de  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Apesar de essas duas bandas poderem sobrepor parcialmente a região do anel aromático,  $1600-1450\text{ cm}^{-1}$ , em geral é fácil ver os picos do grupo  $NO_2$ .

### QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL

#### NITROCOMPOSTOS



**Nitrocompostos alifáticos:** estiramento assimétrico (forte) de  $1600-1530\text{ cm}^{-1}$  e estiramento simétrico (médio) de  $1390-1300\text{ cm}^{-1}$ .

**Nitrocompostos aromáticos (conjugados):** estiramento assimétrico (forte) de  $1550-1490\text{ cm}^{-1}$  e estiramento simétrico (forte) de  $1355-1315\text{ cm}^{-1}$ .

**Exemplos:** 1-nitroexano (Figura 2.65) e nitrobenzeno (Figura 2.66).

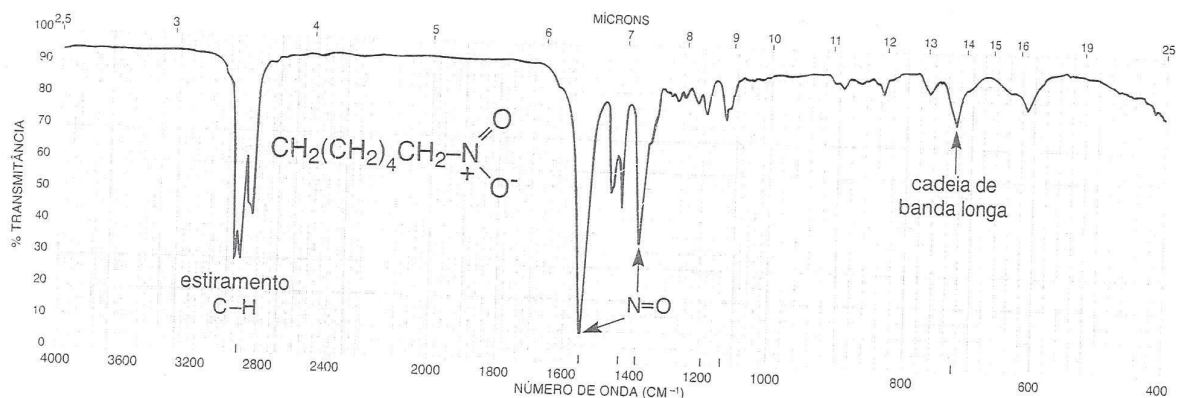


FIGURA 2.65 Espectro infravermelho de 1-nitroexano (líquido puro, placas de KBr).

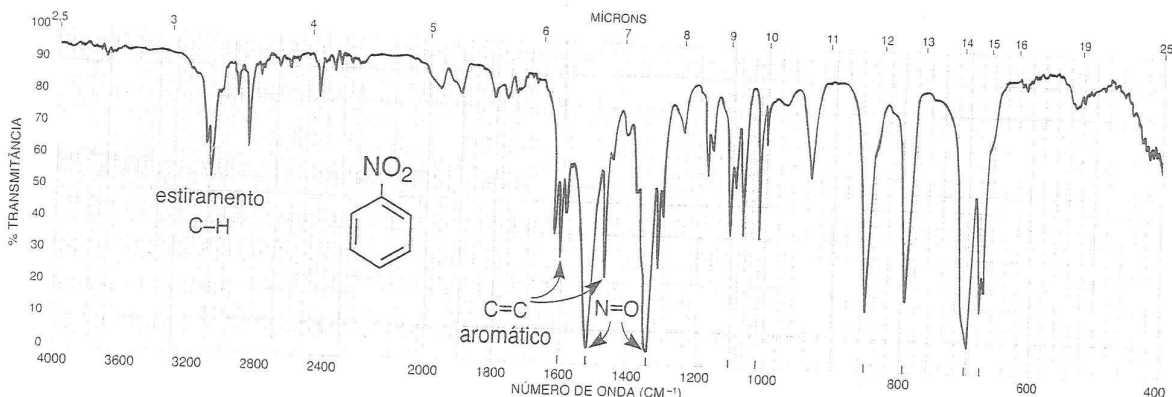


FIGURA 2.66 Espectro infravermelho de nitrobenzeno (líquido puro, placas de KBr).

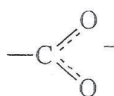
## SEÇÃO DE DISCUSSÃO

O grupo nitro ( $\text{NO}_2$ ) gera duas bandas fortes no espectro infravermelho. Em nitrocompostos alifáticos, a vibração de estiramento assimétrico ocorre entre  $1600$  e  $1530 \text{ cm}^{-1}$ , e a banda de estiramento assimétrico aparece entre  $1390$  e  $1300 \text{ cm}^{-1}$ . Um nitro composto alifático – como o 1-nitroexano (Figura 2.65) – absorve por volta de  $1550$  e  $1380 \text{ cm}^{-1}$ . Em geral, sua banda de frequência baixa é menos intensa que sua banda de frequência alta. Diferentemente de nitrocompostos alifáticos, compostos aromáticos geram duas bandas de intensidade quase igual. Uma conjugação de um grupo nitro com um anel aromático desloca as bandas para frequências mais baixas:  $1550$ - $1490 \text{ cm}^{-1}$  e  $1355$ - $1315 \text{ cm}^{-1}$ . Por exemplo, o nitrobenzeno (Figura 2.66) absorve intensamente em  $1525$  e  $1350 \text{ cm}^{-1}$ . O grupo nitroso ( $\text{R}-\text{N}=\text{O}$ ) gera apenas uma banda forte, que aparece entre  $1600$  e  $1500 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.18 CARBOXILATOS, SAIS DE AMÔNIA E AMINOÁCIDOS

Esta seção aborda compostos com ligações iônicas, o que inclui carboxilatos, sais de amônia e aminoácidos. Incluíram-se aminoácidos por causa de sua natureza zwitteriônica.

#### QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL



Estiramento assimétrico (forte) ocorre próximo de  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , e estiramento simétrico (forte), próximo de  $1400 \text{ cm}^{-1}$ .

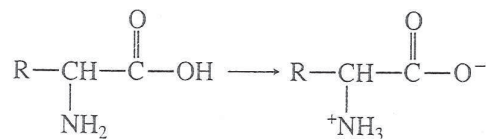
Frequência da absorção  $\text{C}=\text{O}$  é reduzida a partir do valor encontrado para o ácido carboxílico similar por causa da ressonância (caráter mais de ligação simples).

#### SAIS DE AMÔNIO $\text{NH}_4^+$ $\text{RNH}_3^+$ $\text{R}_2\text{NH}_2^+$ $\text{R}_3\text{NH}^+$

**N—H** Estiramento N—H (largo) ocorre em  $3300$ - $2600 \text{ cm}^{-1}$ . O íon amônio absorve à esquerda nessa faixa, enquanto o sal de amônia terciário absorve à direita. Sais de amônia primários e secundários absorvem no meio da faixa de  $3100$  a  $2700 \text{ cm}^{-1}$ . Uma banda larga, em geral, aparece próxima de  $2100 \text{ cm}^{-1}$ .

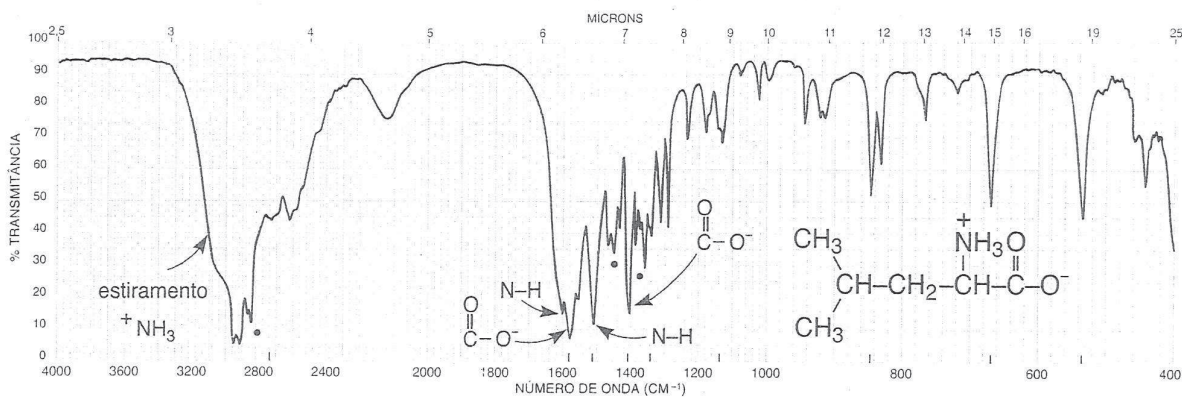
**N—H** Dobramento N—H (forte) ocorre em  $1610$ - $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Sal primário (duas bandas) assimétrico em  $1610 \text{ cm}^{-1}$ , simétrico em  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Sal secundário absorve na faixa de  $1610$  a  $1550 \text{ cm}^{-1}$ . Terciário absorve apenas fracamente.

#### AMINOÁCIDOS



Esses compostos existem como zwitterions (sais internos) e exibem espectros que são combinações de carboxilatos e sais de amônia primários. Aminoácidos apresentam estiramento  $\text{NH}_3^+$  (muito larga), dobramento N—H (assimétrico/simétrico) e estiramento  $\text{COO}^-$  (assimétrico/simétrico).

**Exemplo:** leucina (Figura 2.67).



**FIGURA 2.67** Espectro infravermelho de leucina (suspensão de Nujol, placas de KBr). Os pontos indicam as bandas de absorção do Nujol (óleo mineral) (ver Figura 2.8).

## 2.19 COMPOSTOS SULFURADOS

Nesta seção, abordam-se dados dos espectros infravermelhos de compostos que contêm enxofre. Incluem-se aqui compostos de ligação simples (mercaptanas ou tióis e sulfetos) e também compostos com ligação dupla S=O.

### QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL

#### MERCAPTANAS (TIÓIS) R—S—H

S—H Estiramento S—H, uma banda fraca, ocorre próximo de  $2550\text{ cm}^{-1}$  e virtualmente confirma a presença desse grupo, já que poucas outras absorções aparecem nessa região.

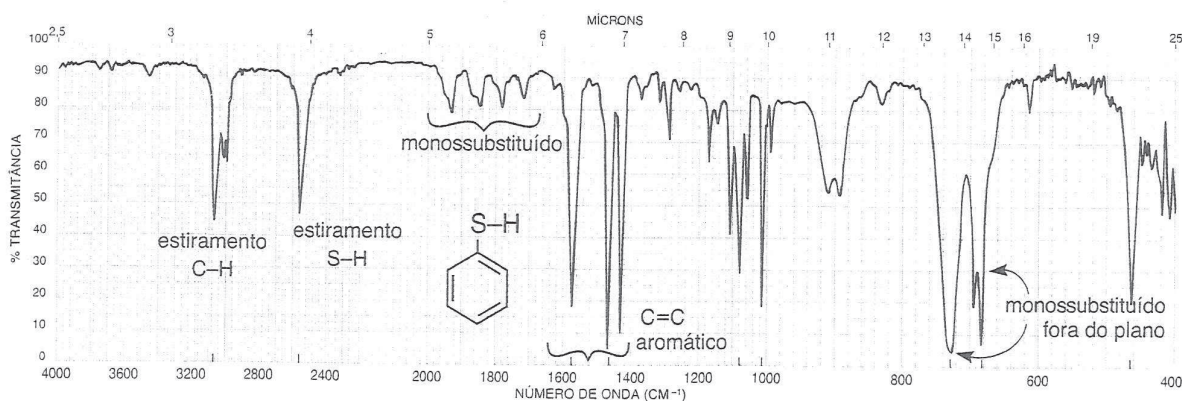
**Exemplo:** benzenotiol (Figura 2.68).

#### SULFETOS R—S—R

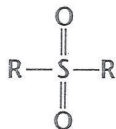
Obtém-se pouca informação útil do espectro infravermelho.

#### SULFÓXIDOS R—S(=O)—R

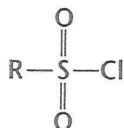
S=O Estiramento S=O, uma banda forte, ocorre próximo de  $1050\text{ cm}^{-1}$ .



**FIGURA 2.68** Espectro infravermelho de benzenotiol (líquido puro, placas de KBr).

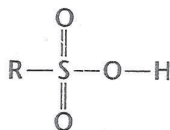
**SULFONAS**

S=O Estiramento S=O assimétrico (forte) ocorre em  $1300\text{ cm}^{-1}$  e estiramento simétrico (forte) em  $1150\text{ cm}^{-1}$ .

**CLORETOS DE SULFONILA**

S=O Estiramento S=O assimétrico (forte) ocorre em  $1375\text{ cm}^{-1}$  estiramento simétrico (forte) em  $1185\text{ cm}^{-1}$ .

**Exemplo:** cloreto de benzenossulfonila (Figura 2.69).

**SULFONATOS**

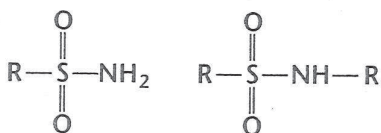
S=O Estiramento S=O assimétrico (forte) ocorre em  $1350\text{ cm}^{-1}$  e estiramento simétrico (forte) em  $1175\text{ cm}^{-1}$ .

S—O Estiramento S—O, diversas bandas fortes, ocorre na faixa de  $1000$  a  $750\text{ cm}^{-1}$ .

**Exemplo:** metil-*p*-toluenossulfonato (Figura 2.70).

**SULFONAMIDAS**

(estado sólido)



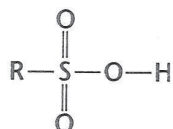
S=O Estiramento S=O assimétrico (forte) ocorre em  $1325\text{ cm}^{-1}$ , estiramento simétrico (forte) em  $1140\text{ cm}^{-1}$ .

N—H Estiramento N—H (primária) ocorre em  $3350$  e  $3250\text{ cm}^{-1}$ , estiramento N—H (secundária) em  $3250\text{ cm}^{-1}$  e dobramento em  $1550\text{ cm}^{-1}$ .

**Exemplo:** benzenossulfonamida (Figura 2.71).

**ÁCIDOS SULFÔNICOS**

(Anidros)



S=O Estiramento S=O assimétrico (forte) ocorre em  $1350\text{ cm}^{-1}$  e estiramento simétrico (forte) em  $1150\text{ cm}^{-1}$ .

S—O Estiramento S—O (forte) ocorre em  $650\text{ cm}^{-1}$ .

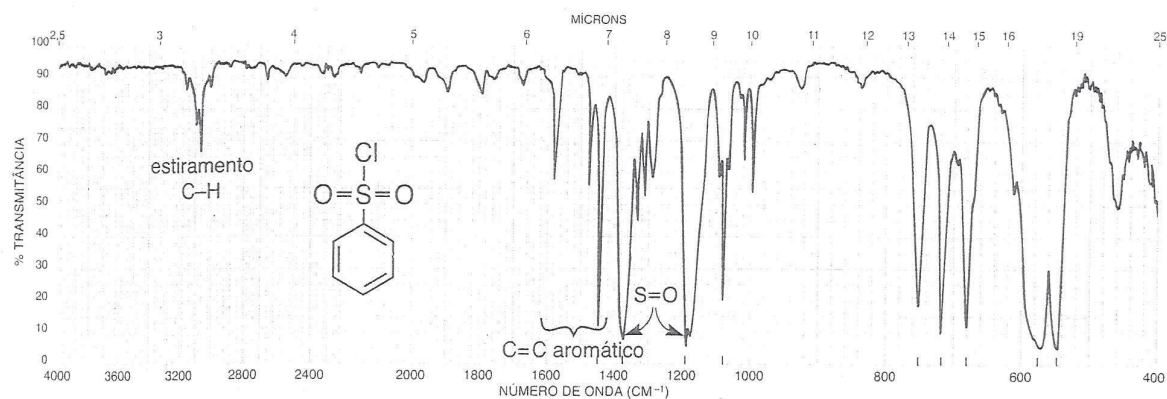


FIGURA 2.69 Espectro infravermelho de cloreto de benzenossulfonila (líquido puro, placas de KBr).

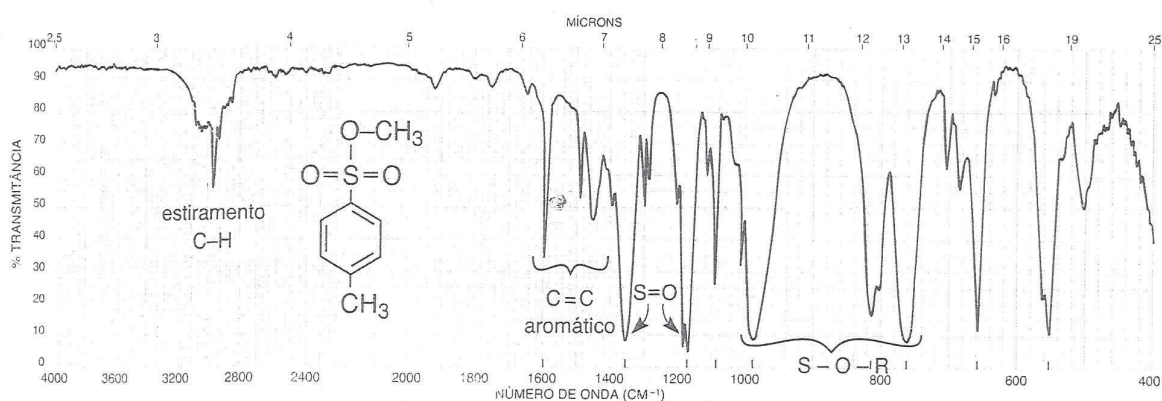


FIGURA 2.70 Espectro infravermelho de cloreto de metil *p*-toluenossulfonato (líquido puro, placas de KBr).

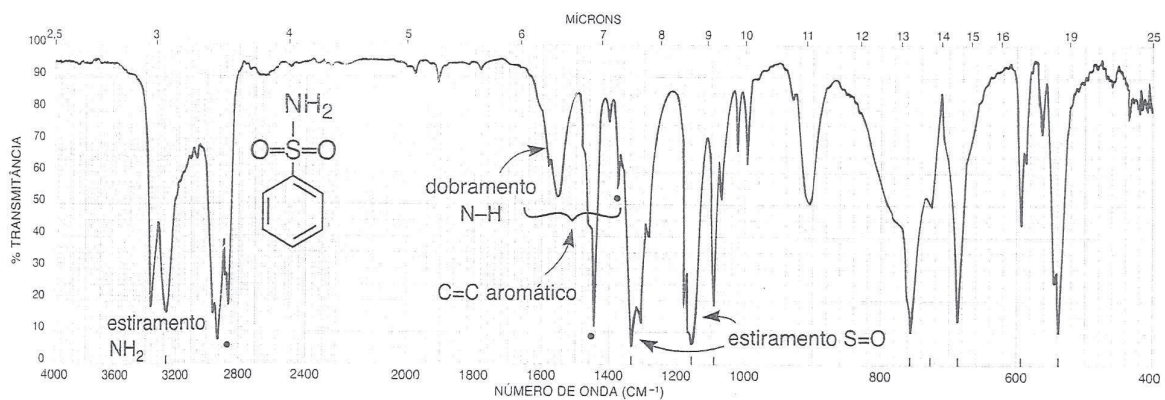


FIGURA 2.71 Espectro infravermelho de cloreto de benzenossulfonamida (suspensão de Nujol, placas de KBr). Os pontos indicam as bandas de absorção do Nujol (óleo mineral) (ver Figura 2.8).

## 2.20 COMPOSTOS DE FÓSFORO

Nesta seção, abordam-se dados dos espectros infravermelhos de compostos que contenham fósforo. Incluem-se aqui compostos de ligações simples (P—H, P—R e P—O—R) e dupla (P=O).

**QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL****FOSFINAS  $RPH_2R_2PH$** 

P—H	Estiramento P—H, uma banda forte, fina, em 2320-2270 $cm^{-1}$ .
PH <sub>2</sub>	Dobramento PH <sub>2</sub> , bandas médias, em 1090-1075 $cm^{-1}$ e 840-810 $cm^{-1}$ .
P—H	Dobramento P—H, banda média, em 990-885 $cm^{-1}$ .
P—CH <sub>3</sub>	Dobramento P—CH <sub>3</sub> , bandas médias, em 1450-1395 $cm^{-1}$ e 1346-1255 $cm^{-1}$ .
P—CH <sub>2</sub> —	Dobramento P—CH <sub>2</sub> —, banda média, em 1440-1400 $cm^{-1}$ .

**FOSFINÓXIDOS  $R_3P=O$   $Ar_3P=O$** 

P=O	Estiramento P=O, uma banda muito forte, em 1210-1140 $cm^{-1}$ .
-----	--

**ÉSTERES DE FOSFATO  $(RO)_3P=O$** 

P=O	Estiramento P=O, uma banda muito forte, em 1300-1240 $cm^{-1}$ .
R—O	Estiramento R—O, uma ou duas bandas muito fortes, em 1088-920 $cm^{-1}$ .
P—O	Estiramento P—O, banda média, em 845-725 $cm^{-1}$ .

**2.21 HALETOS DE ALQUILA E DE ARIILA**

Abordam-se nesta seção dados de espectros infravermelhos de compostos que contenham halogênios. Por vários motivos, é difícil determinar a presença ou ausência de um halogênio em um composto a partir da espectroscopia no infravermelho. Primeiro, a absorção C—X ocorre em frequências muito baixas, na extrema direita do espectro, em que uma variedade de outras bandas aparece (impressão digital). Segundo, em geral placas ou celas de cloreto de sódio mascaram a região em que as ligações carbono-halogênio absorvem (essas placas são transparentes apenas acima de 650  $cm^{-1}$ ). Outros sais inorgânicos, principalmente KBr, podem ser usados para estender essa região até 400  $cm^{-1}$ . A espectroscopia de massa (Seções 8.7 e 8.8) fornece informações mais confiáveis para essa classe de compostos. Nesta seção, apresentam-se ainda os espectros do tetracloreto de carbono e do clorofórmio. Esses solventes são bastante usados para dissolver substâncias sólidas a fim de obter os espectros em solução.

**QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL****FLUORETOS R—F**

C—F	Estiramento C—F (forte) em 1400-1000 $cm^{-1}$ . Monofluoralcenos absorvem no extremo de frequência mais baixo dessa faixa, enquanto polifluoralcenos geram diversas bandas fortes na faixa de 1350 a 1100 $cm^{-1}$ . Fluoretos de arila absorvem entre 1250 e 1100 $cm^{-1}$ .
-----	--

**CLORETOS R—Cl**

C—Cl	Estiramento C—Cl (forte) em cloretos alifáticos ocorre em 785-540 $cm^{-1}$ . Cloretos primários absorvem no extremo superior dessa faixa, enquanto cloretos terciários absorvem próximo do extremo inferior. Podem-se observar duas ou mais bandas por causa das diferentes conformações possíveis. Uma substituição múltipla em um mesmo átomo de carbono resulta em uma absorção intensa no extremo de frequência mais alto dessa faixa CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (739 $cm^{-1}$ ), HCCl <sub>3</sub> (759 $cm^{-1}$ ) e CCl <sub>4</sub> (785 $cm^{-1}$ ). Cloretos de arila absorvem entre 1100 e 1035 $cm^{-1}$ .
CH <sub>2</sub> —Cl	Dobramento CH <sub>2</sub> —Cl ( <i>wag</i> ) em 1300-1230 $cm^{-1}$ .

**Exemplos:** tetracloreto de carbono (Figura 2.72) e clorofórmio (Figura 2.73).

**BROMETOS R—Br**

C—Br Estiramento C—Br (forte) em brometos alifáticos ocorre em  $650\text{-}510\text{ cm}^{-1}$ , fora da faixa da espectroscopia de rotina, que usa placas ou celas de NaCl. As tendências indicadas para cloretos alifáticos valem para brometos. Brometos arila absorvem entre  $1075\text{ e }1030\text{ cm}^{-1}$ .

CH<sub>2</sub>—Br Dobramento CH<sub>2</sub>—Br (*wag*) em  $1250\text{-}1190\text{ cm}^{-1}$ .

**IODETOS R—I**

C—I Estiramento C—I (forte) em iodetos alifáticos ocorre em  $600\text{-}485\text{ cm}^{-1}$ , fora da faixa da espectroscopia de rotina, que usa placas ou celas de NaCl. As tendências indicadas para cloretos alifáticos valem para iodetos<sup>1</sup>.

CH<sub>2</sub>—I Dobramento CH<sub>2</sub>—I (*wag*) em  $1200\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ .

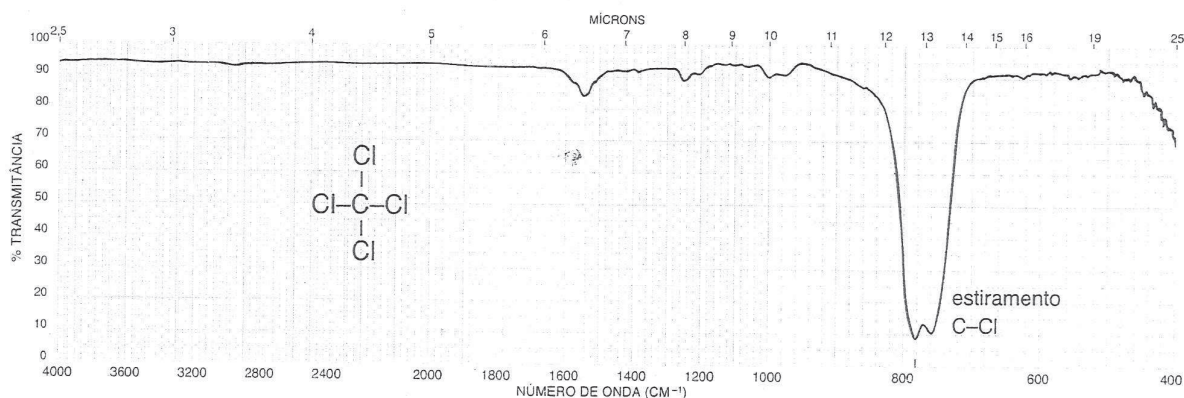


FIGURA 2.72 Espectro infravermelho de tetracloreto de carbono (líquido puro, placas de KBr).

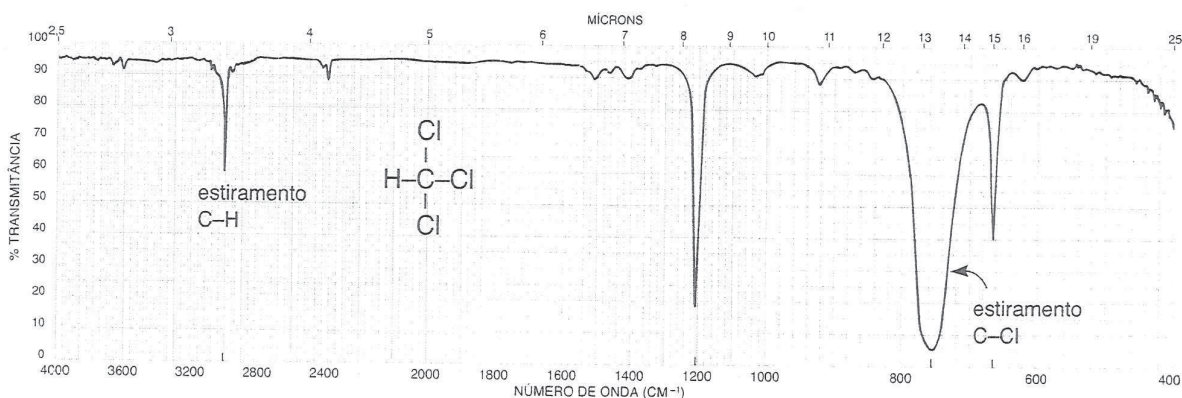


FIGURA 2.73 Espectro infravermelho de clorofórmio (líquido puro, placas de KBr).

**2.22 ESPECTRO DE FUNDO**

Nesta seção final, veremos um típico espectro de fundo. O feixe de energia da fonte de infravermelho não passa apenas através da amostra sendo medida, mas também percorre um caminho no ar. O ar contém duas moléculas principais ativas no infravermelho: dióxido de carbono e vapor-d'água. Absorções dessas duas moléculas estão em todos os espectros. Como o IV-FT é um instrumento de feixe único (ver

Seção 2.5B e Figura 2.3B), ele não consegue remover essas absorções enquanto determina o espectro da amostra. Esse método é usado nos instrumentos dispersivos, de feixe duplo (Seção 2.5A e Figura 2.3A). Em vez disso, o IV-FT determina o espectro “de fundo” (sem amostra no caminho) e grava-o na memória do computador. Depois de determinar o espectro da amostra, o computador subtrai o espectro de fundo do da amostra, removendo efetivamente os que ocorrem por causa do ar.

A Figura 2.74 mostra um típico espectro de fundo registrado por um instrumento IV-FT. As duas absorções na região de  $2350\text{ cm}^{-1}$  devem-se ao modo de estiramento assimétrico do dióxido de carbono. Os grupos de picos centrados em  $3750$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  devem-se aos modos de estiramento e dobramento de moléculas de vapor-d'água atmosférica (gasosas). A estrutura fina (bandas finas) nessas absorções é, em geral, vista na água atmosférica, assim como em outras moléculas pequenas de fase gasosa, por causa das absorções sobrepostas de transições rotacionais. Em líquidos ou sólidos, a estrutura fina é normalmente condensada em uma absorção larga e suave (ver ligações de hidrogênio em alcoóis, Seção 2.12). Ocasionalmente podem aparecer outros picos de fundo, às vezes decorrentes de revestimento dos espelhos, às vezes por causa da degradação da óptica causada por materiais adsorvidos. Limpar as lentes pode resolver esse problema.

A forma de curva de sino das bandas observadas no espectro de fundo deve-se às diferenças da emissão da fonte de infravermelho. A “lâmpada” emite suas maiores intensidades nos comprimentos de onda do centro do espectro e suas menores intensidades nos comprimentos de onda dos extremos do espectro. Como a fonte emite com intensidade desigual na faixa de comprimentos de onda medida, o espectro IV-FT da amostra também apresentará uma curvatura. A maioria dos instrumentos IV-FT pode corrigir essa curvatura por meio de uma função de software chamada *autobaseline*. Essa função corrige a não linearidade da emissão da fonte e tenta dar ao espectro uma linha-base horizontal.

Em amostras sólidas (pastilhas de KBr ou filmes evaporados) podem aparecer desvios da linha-base devidos a efeitos de “espalhamento de luz”. Partículas granulares em uma amostra fazem a energia da fonte ser espalhada para outras direções em relação ao feixe incidente, causando perda de intensidade. Esse espalhamento é, em geral, maior no extremo de frequência alto (comprimento de onda baixo) do espectro, a região entre aproximadamente  $4000$  e  $2500\text{ cm}^{-1}$ . Vê-se esse efeito, muitas vezes, em espectros obtidos com pastilhas de KBr em que a amostra é opaca ou não moída até chegar a um tamanho granular suficientemente fino; uma linha-base crescente surge em direção às frequências mais baixas. A função *autobaseline* também ajudará a combater esse problema.

Por fim, sempre haverá instâncias em que a subtração do fundo feita pelo computador não será completa. Essa situação é logo reconhecida pela presença do duplete do dióxido de carbono no espectro em  $2350\text{ cm}^{-1}$ . Em geral, picos desse valor de comprimento de onda se devem ao dióxido de carbono, e não à amostra sendo medida. Uma situação problemática, mas não incomum, ocorre quando o procedimento de subtração favorece o fundo, o que faz que o duplete do  $\text{CO}_2$  fique “negativo” (acima da linha-base). Felizmente são poucos os grupos funcionais que absorvem na região próxima de  $2350\text{ cm}^{-1}$ , facilitando, de certa forma, a identificação de picos de  $\text{CO}_2$ .



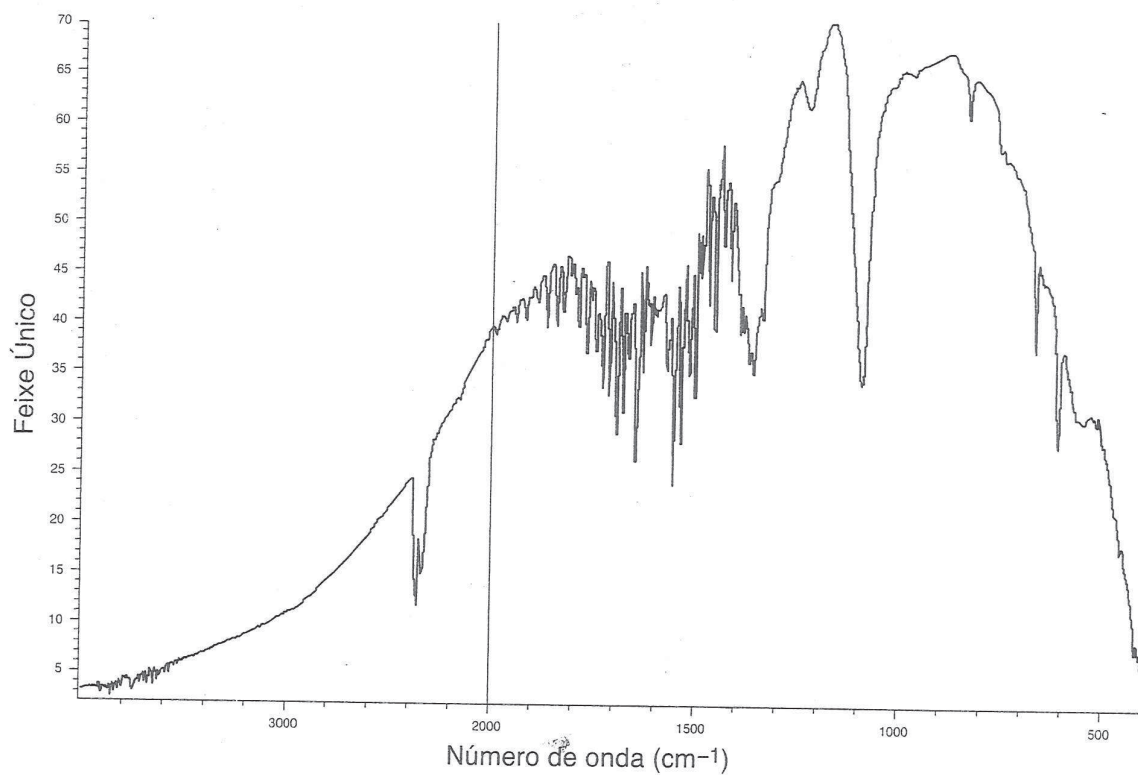


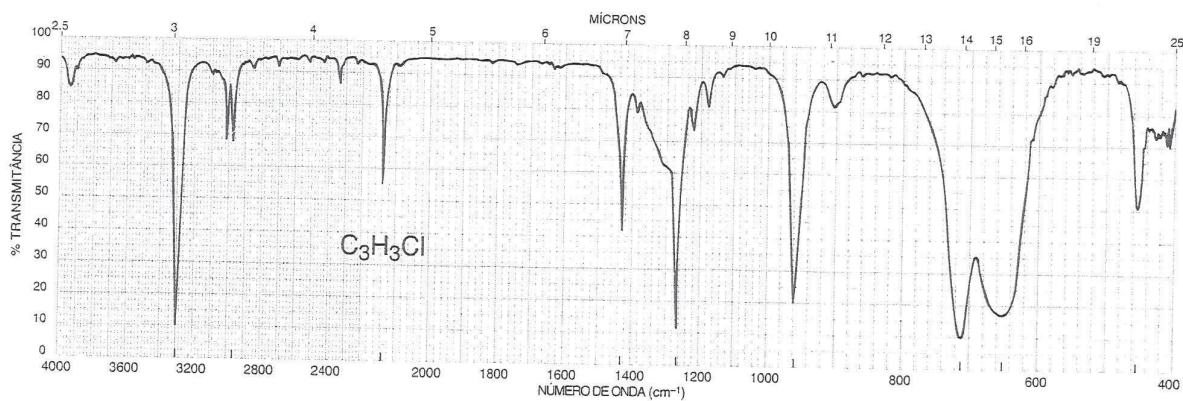
FIGURA 2.74 Espectro de fundo determinado por um instrumento IV-FT.

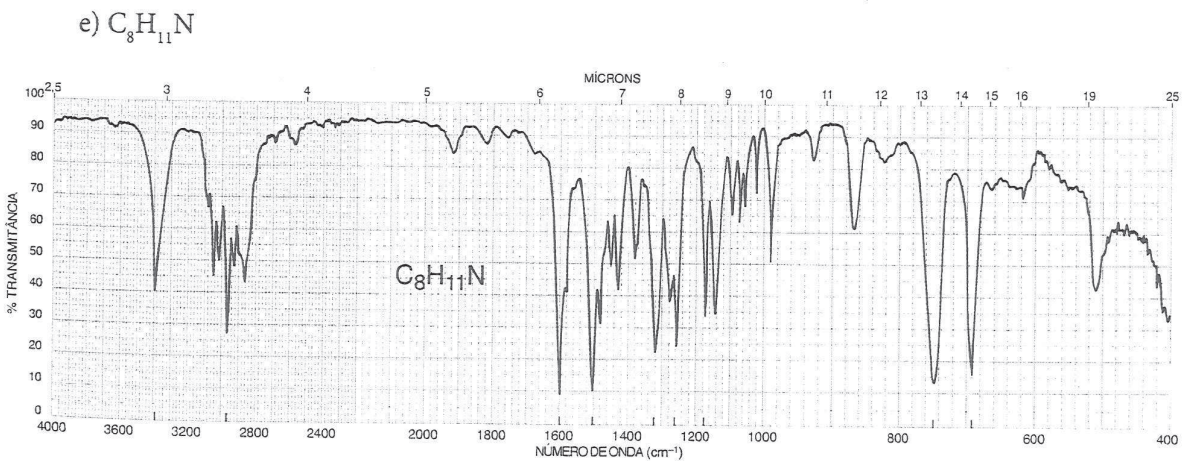
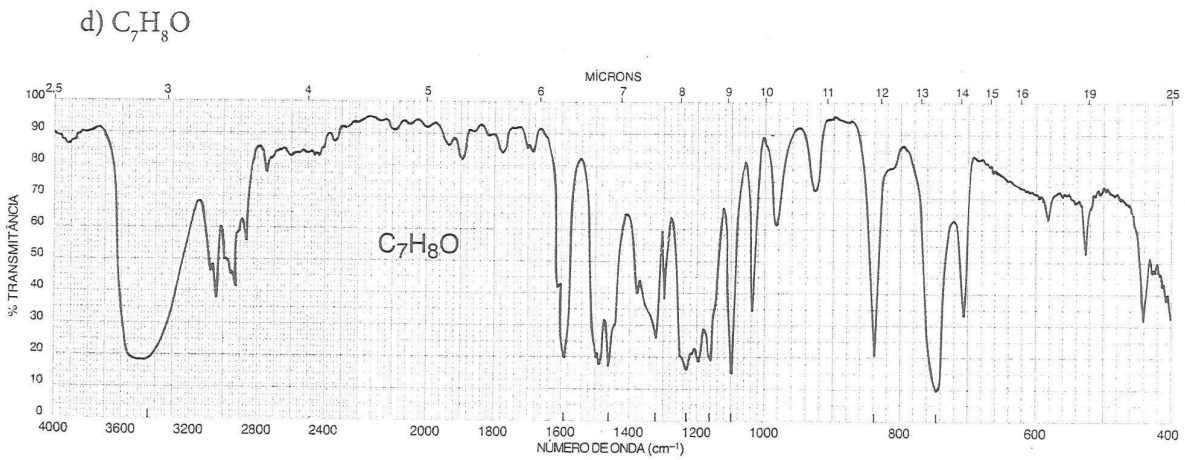
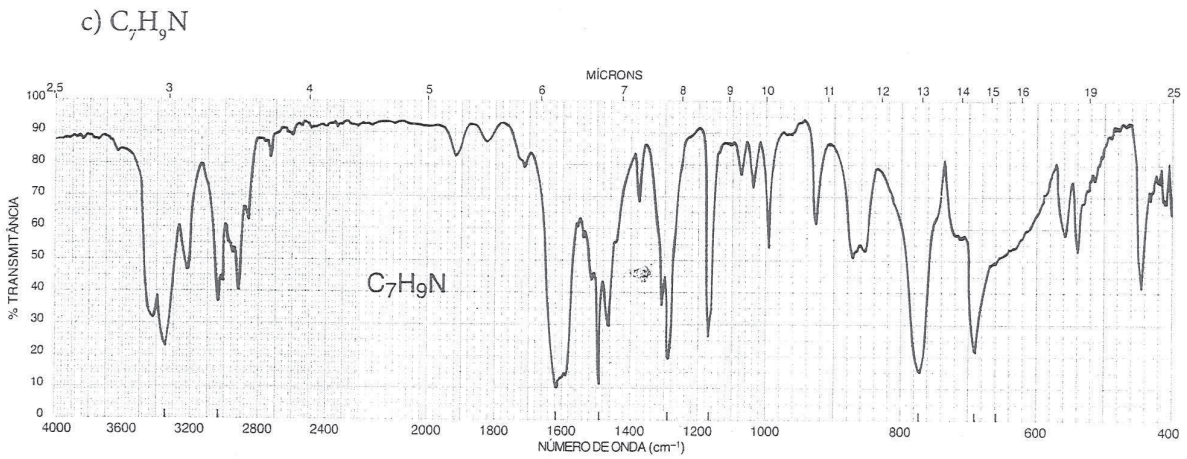
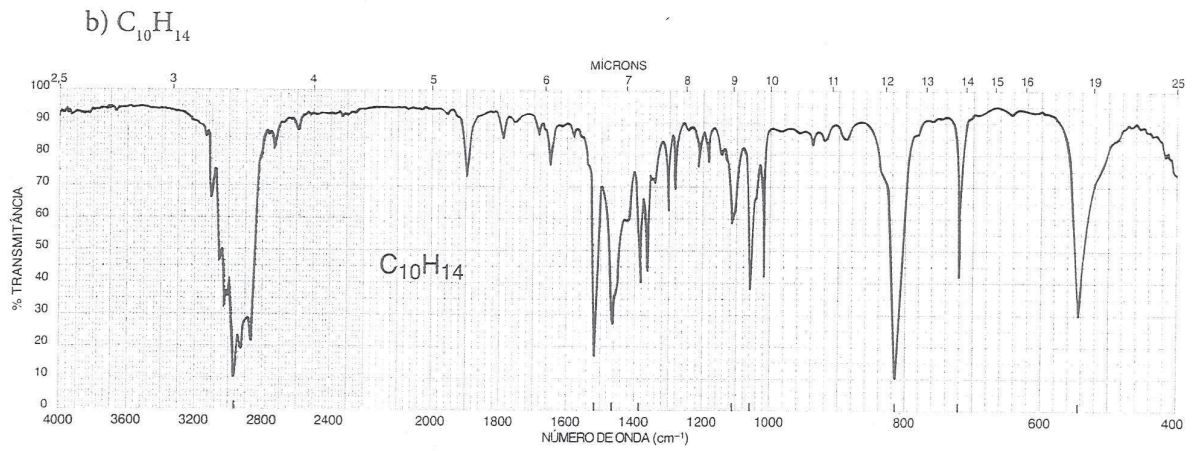
## PROBLEMAS

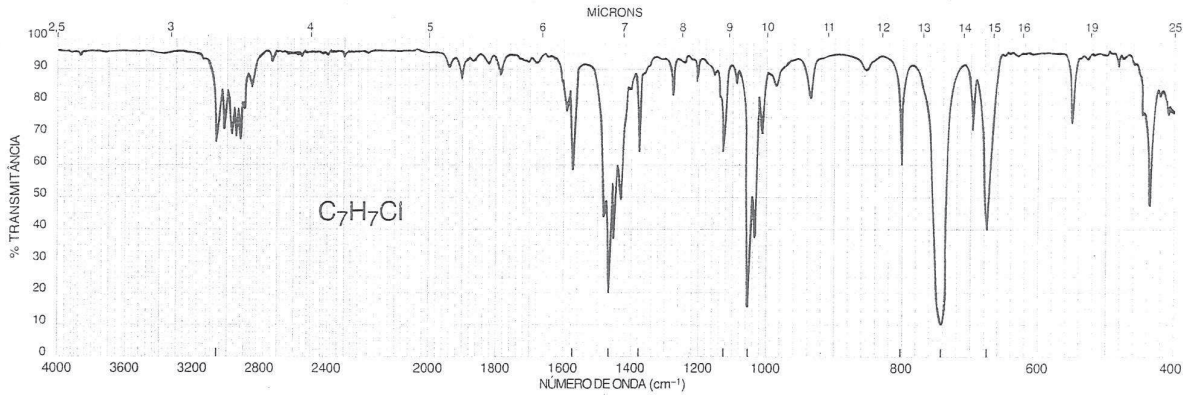
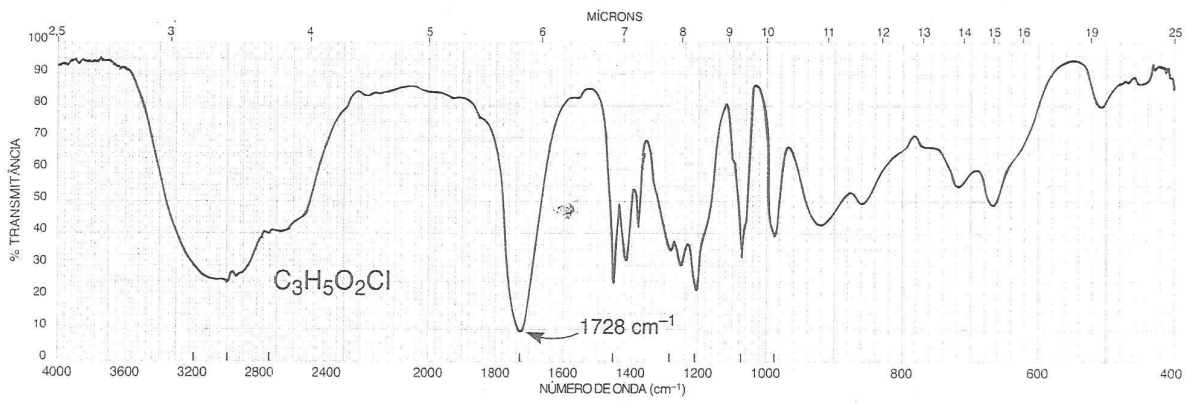
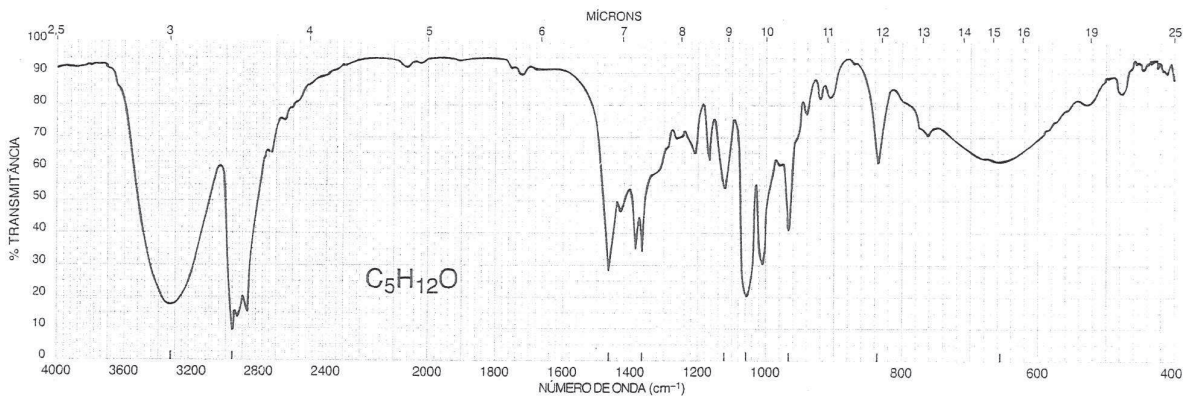
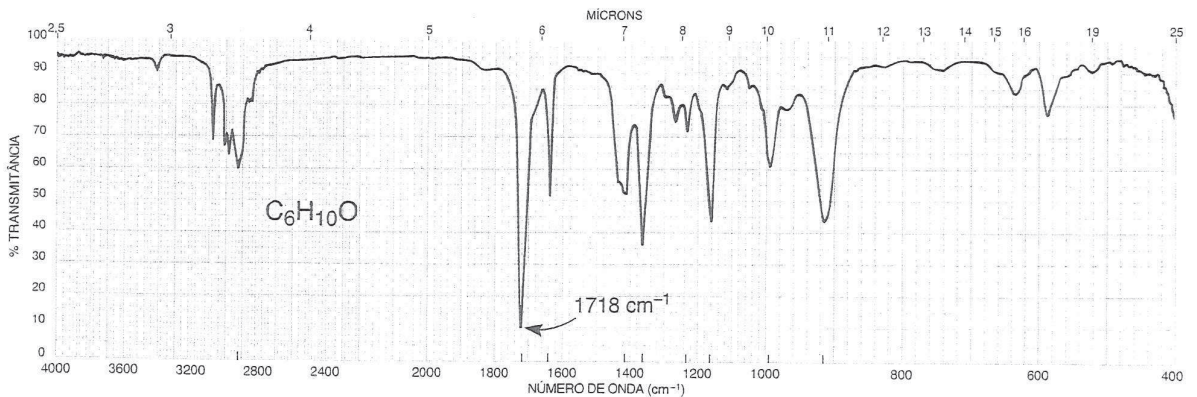
Quando se tem uma fórmula molecular, deve-se calcular o índice de deficiência de hidrogênio (Seção 1.4). O índice, muitas vezes, oferece informações úteis sobre o grupo ou grupos funcionais que podem estar presentes na molécula.

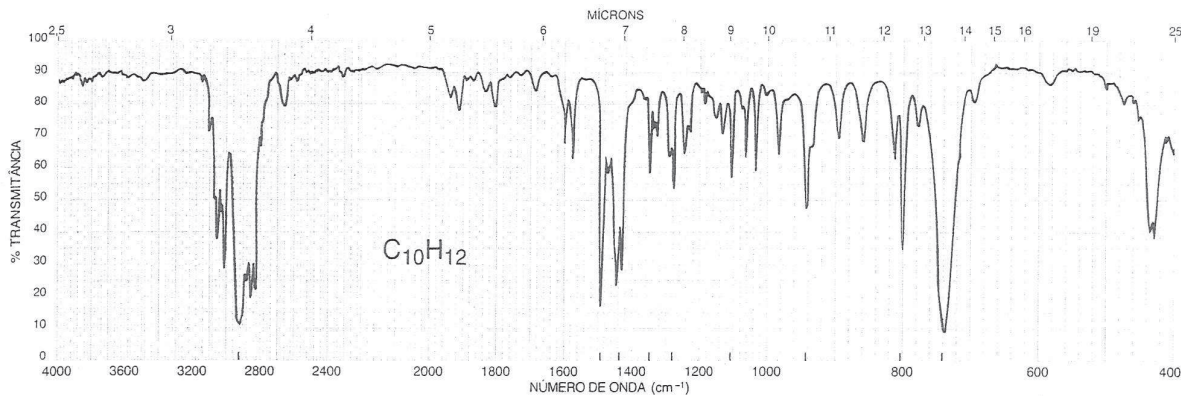
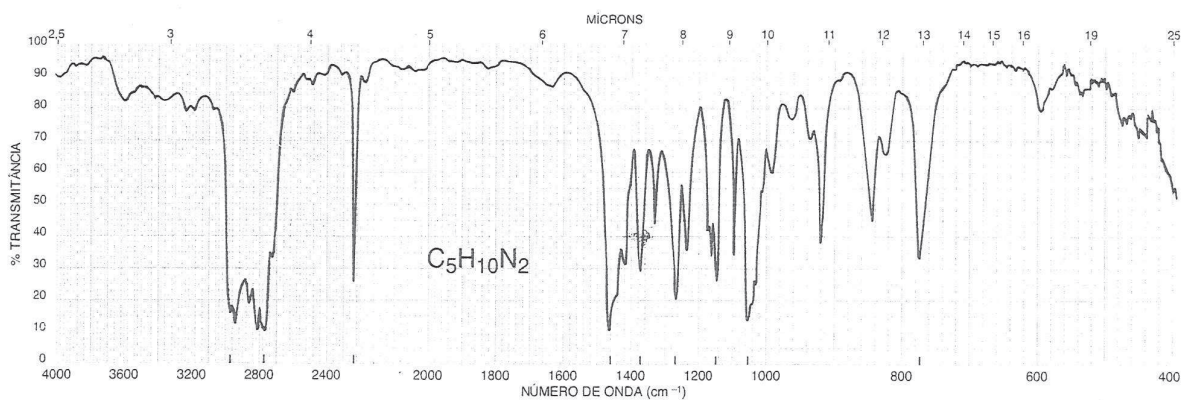
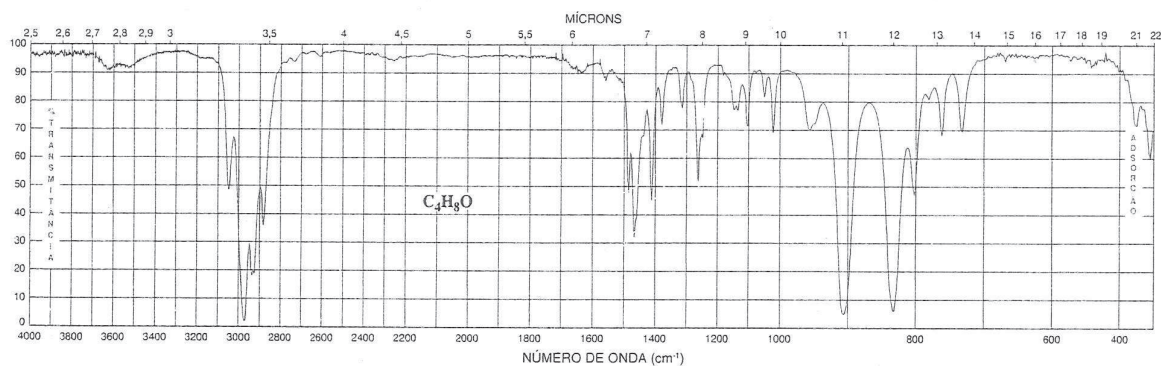
\*1. Em cada uma das partes a seguir, há uma fórmula molecular. Deduza uma estrutura consistente com o espectro infravermelho. Pode haver mais de uma resposta possível.

a)  $C_3H_3Cl$

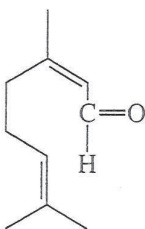




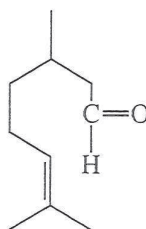
f)  $C_7H_7Cl$ g)  $C_3H_5O_2Cl$ h)  $C_5H_{12}O$ i)  $C_6H_{10}O$ 

(j)  $C_{10}H_{12}$  (dois anéis de seis membros)(k)  $C_5H_{10}N_2$ (l)  $C_4H_8O$ 

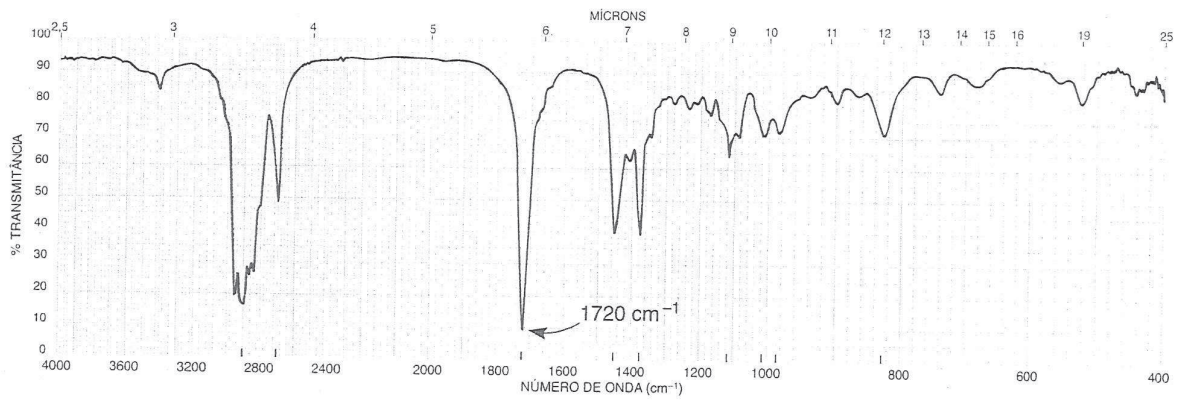
\*2. Formigas emitem minúsculas quantidades de substâncias químicas, chamadas feromônios de alarme, para avisar outras formigas (da mesma espécie) sobre a presença de um inimigo. Muitos dos componentes do feromônio de uma espécie foram identificados, e a seguir estão duas de suas estruturas. Que compostos foram mostrados no espectro infravermelho?



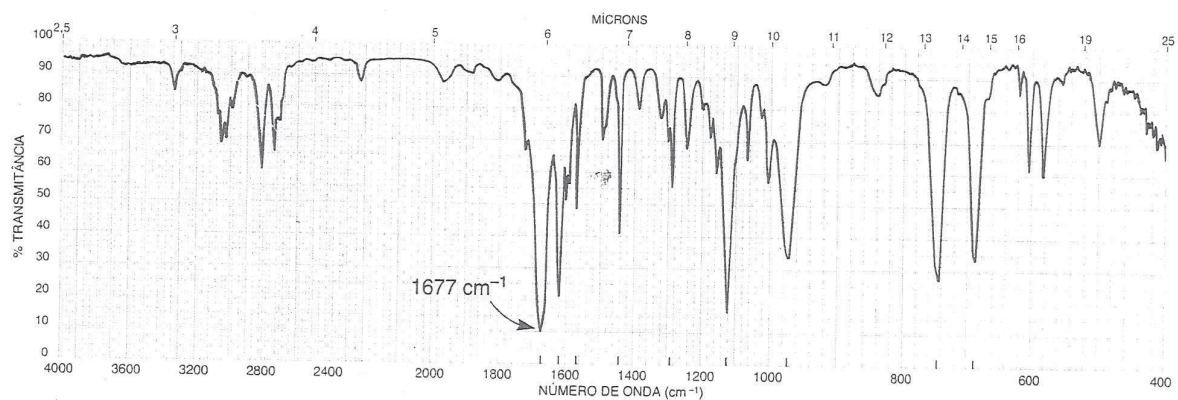
Citral



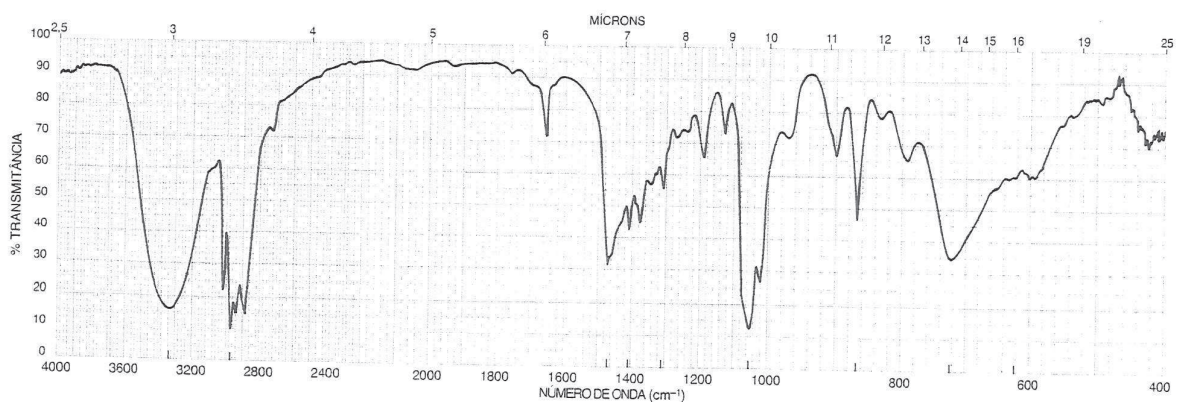
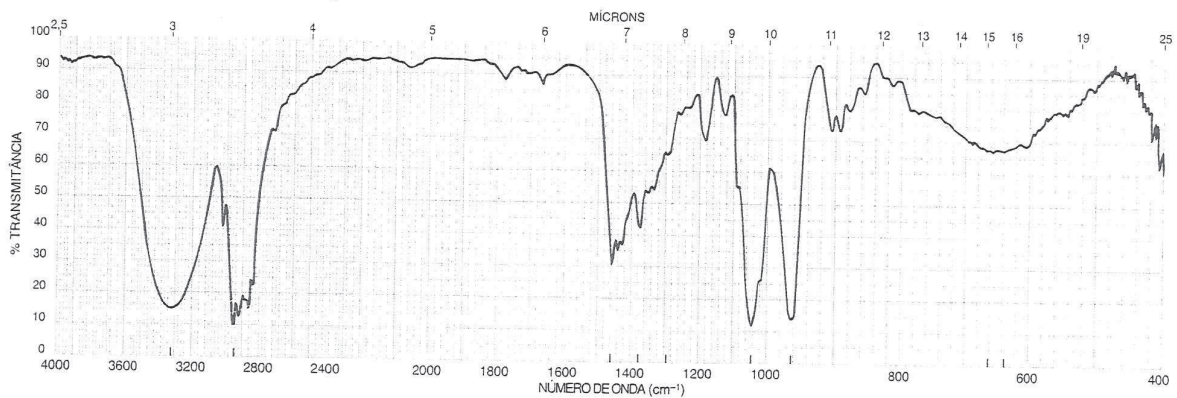
Citronelal



\*3. A fórmula do principal constituinte do óleo de canela é  $C_9H_8O$ . A partir dos seguintes espectros de infravermelho, deduza a estrutura desse componente.

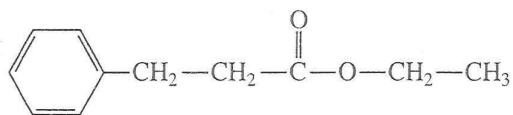


\*4. A seguir, apresentam-se os espectros infravermelhos do cis- e trans-3-hexen-1-ol. Determine uma estrutura para cada um deles.

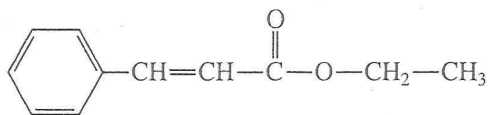


5. Em cada parte, escolha a estrutura que melhor se adapta ao espectro infravermelho apresentado.

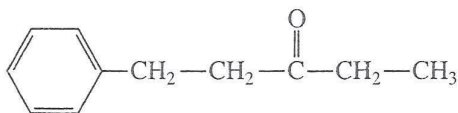
\*a)



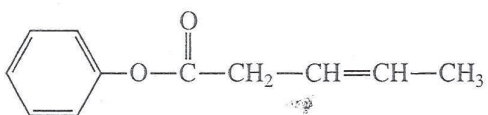
A



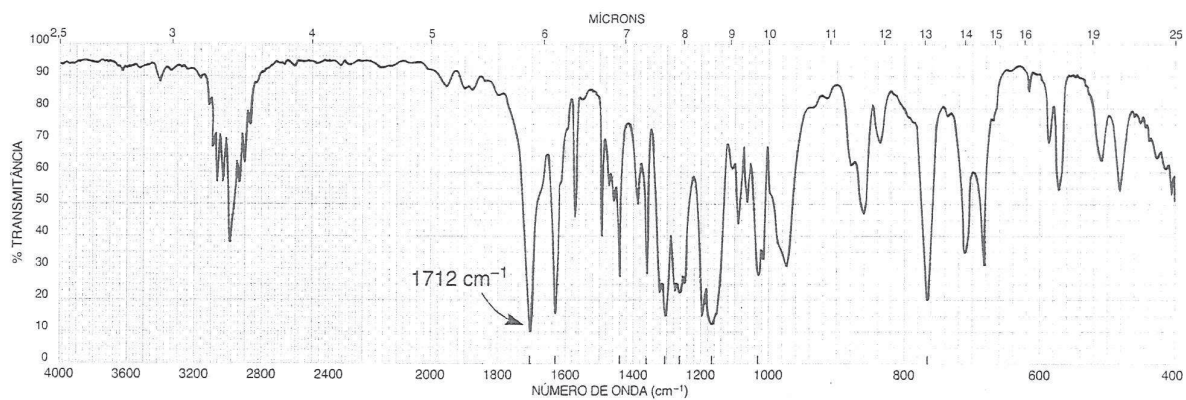
B



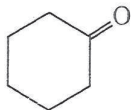
C



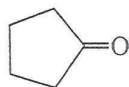
D



\*b)



A



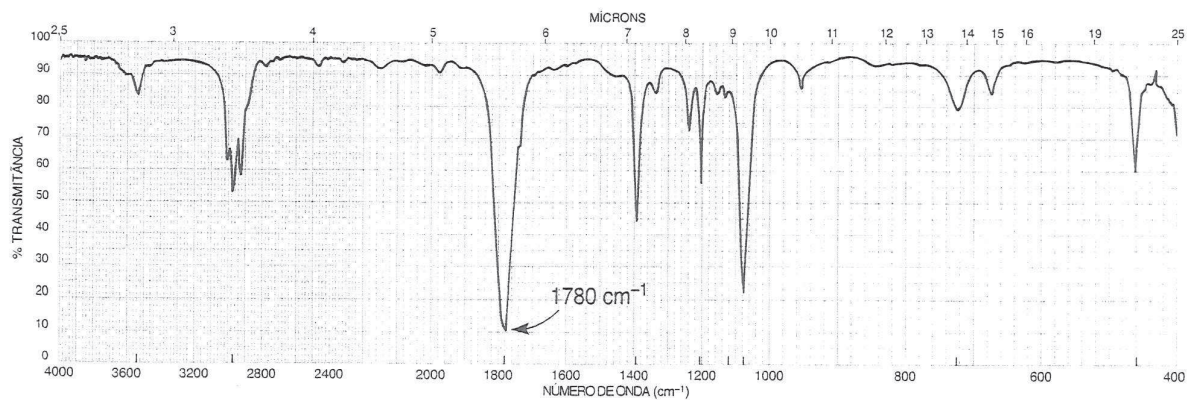
B



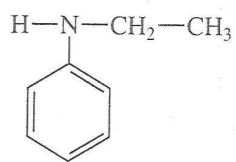
C



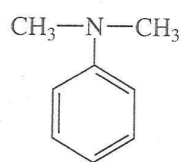
D



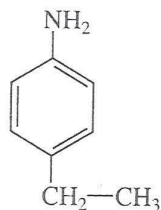
\*c)



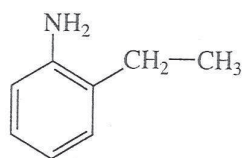
A



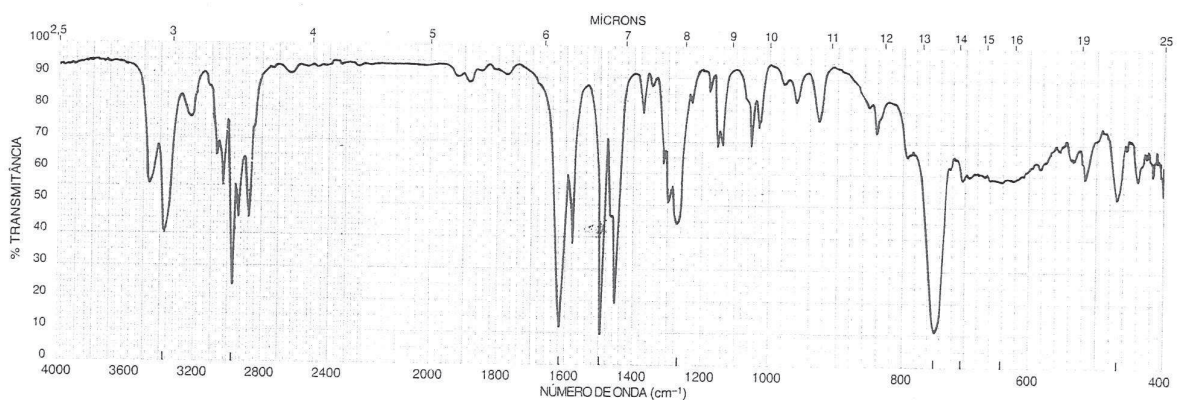
B



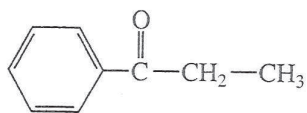
C



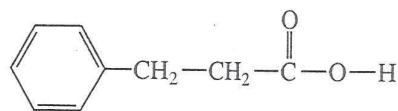
D



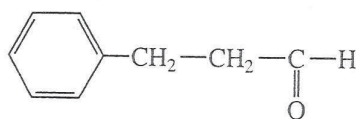
\*d)



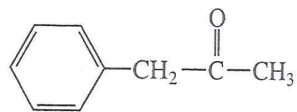
A



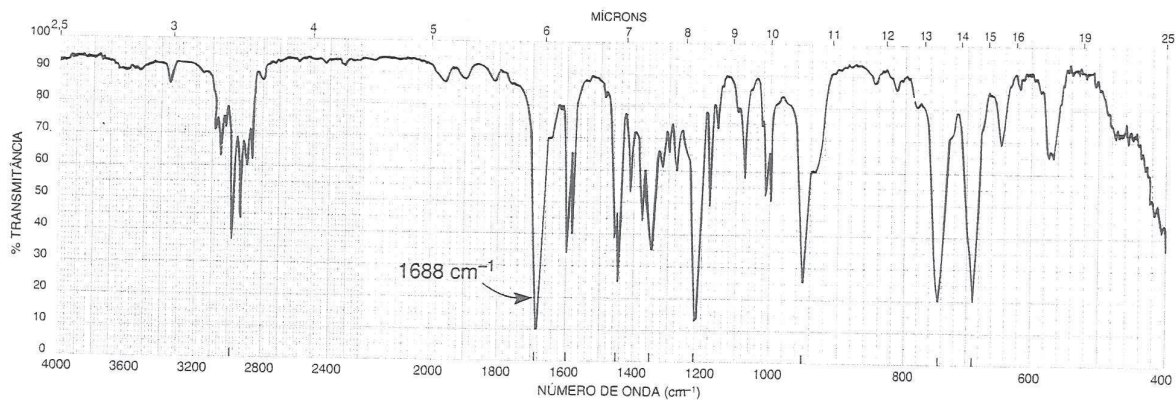
B



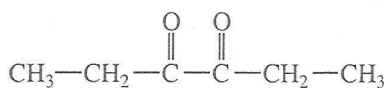
C



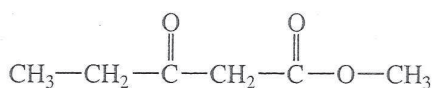
D



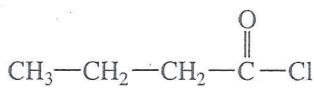
\*e)



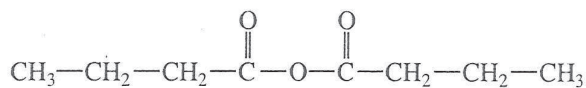
A



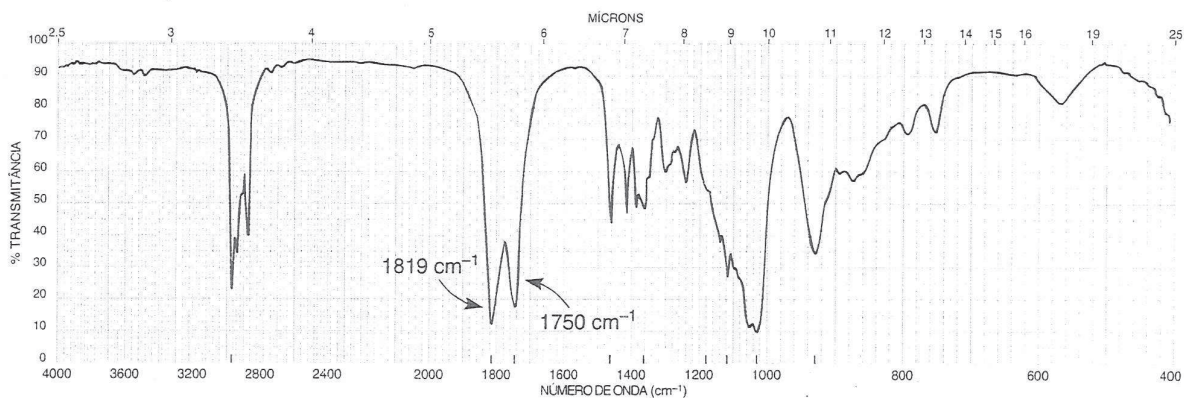
B



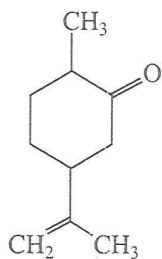
C



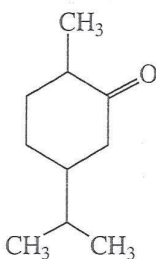
D



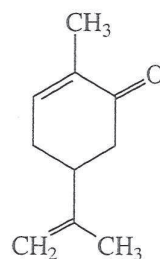
f)



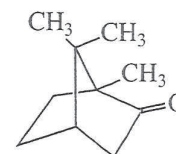
A



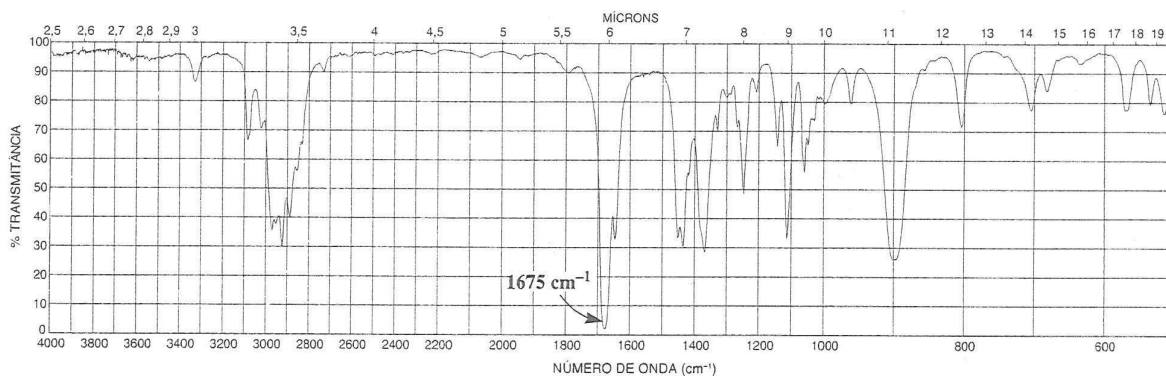
B



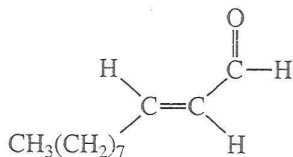
C



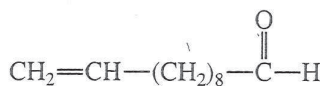
D



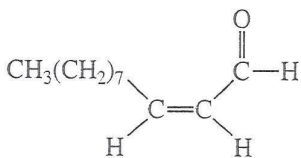
g)



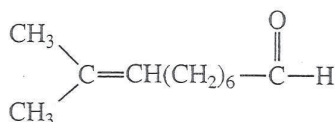
A



B

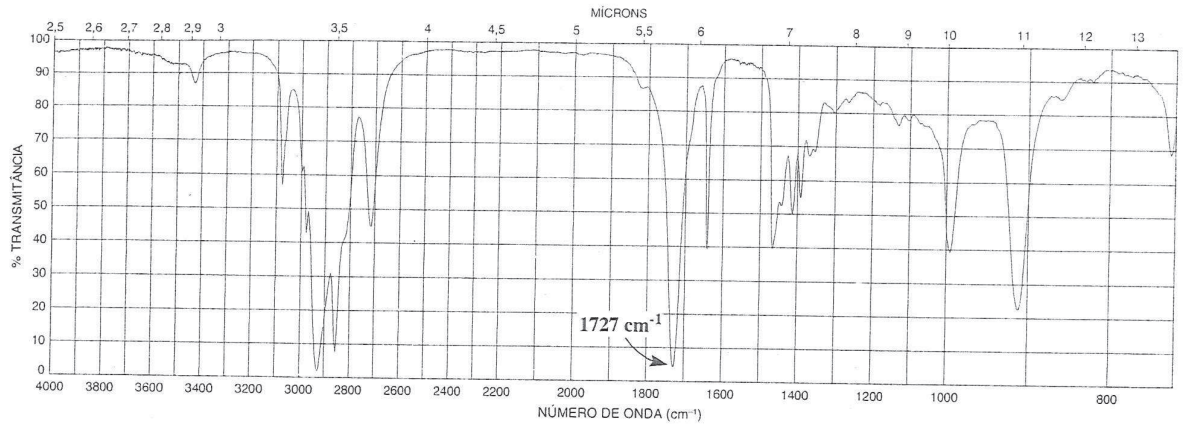


C

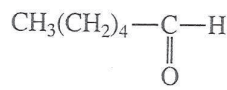


D

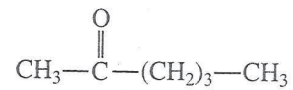




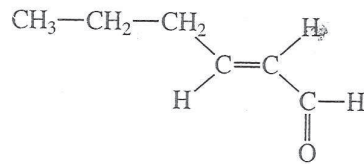
h)



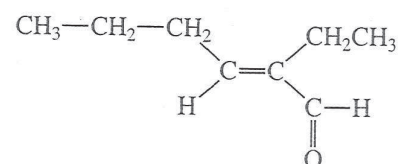
A



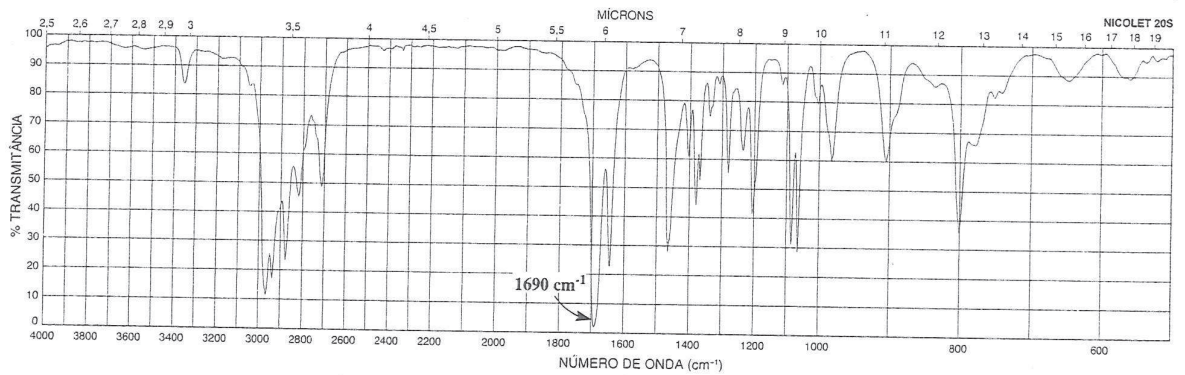
B



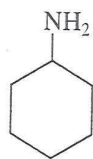
C



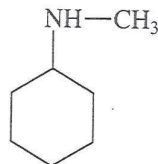
D



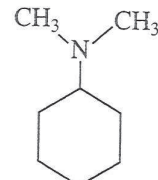
i)



A

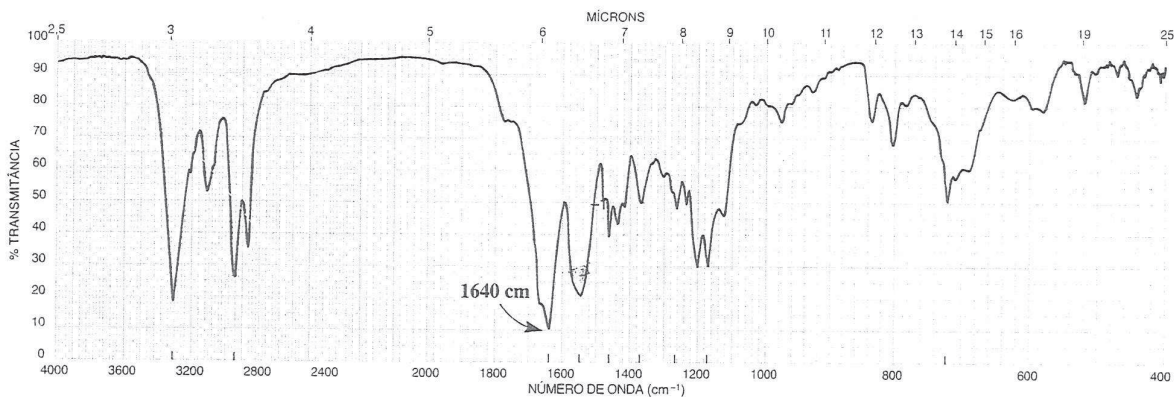
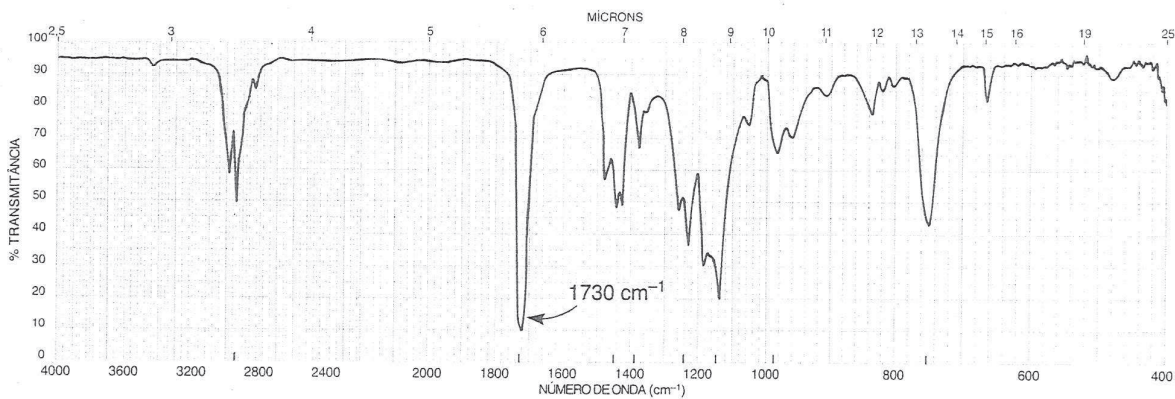


B

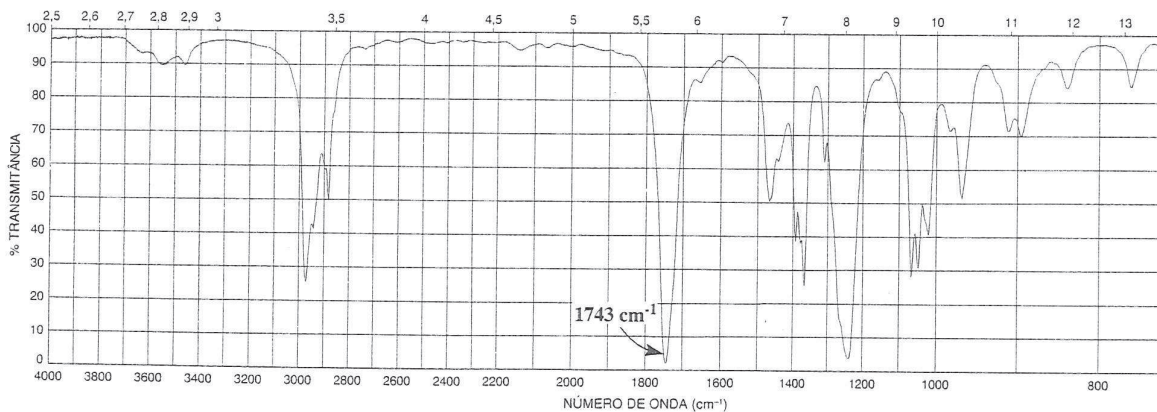
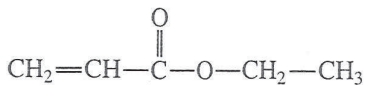
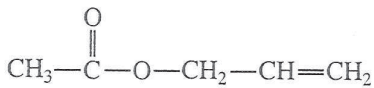
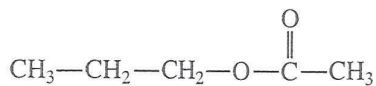
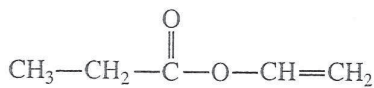


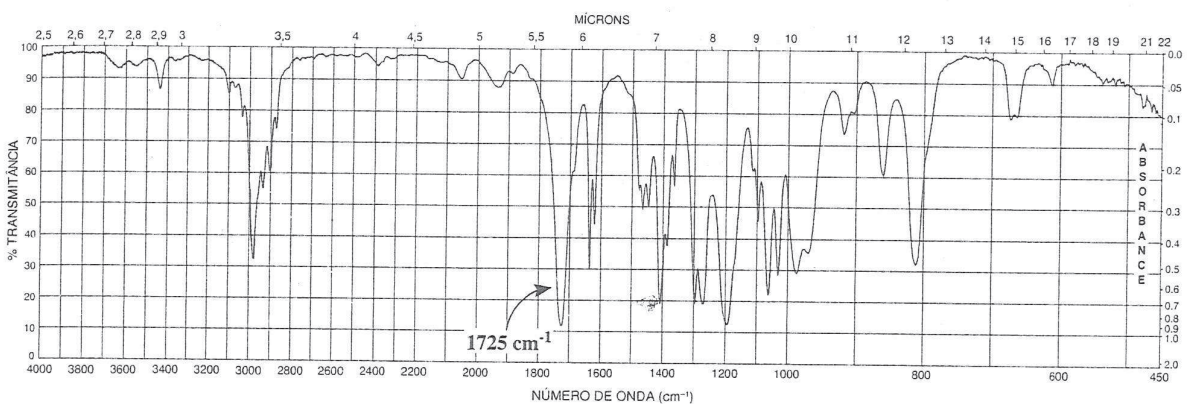
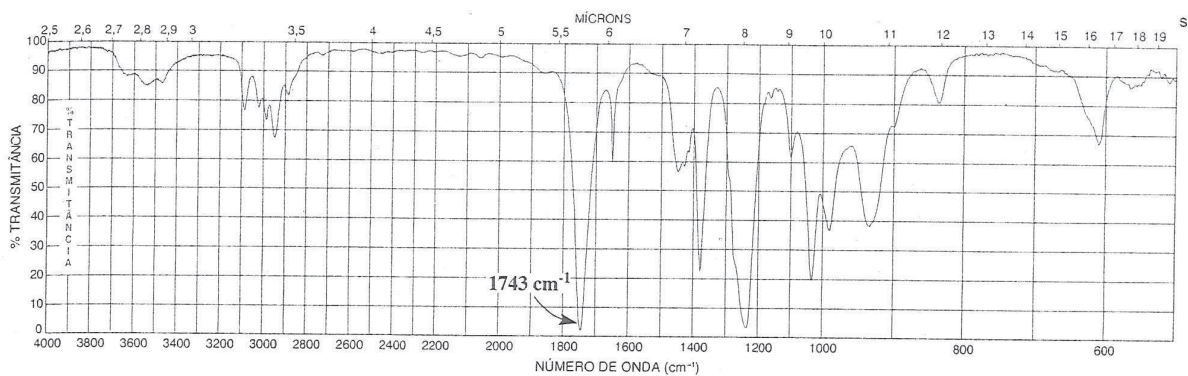
C



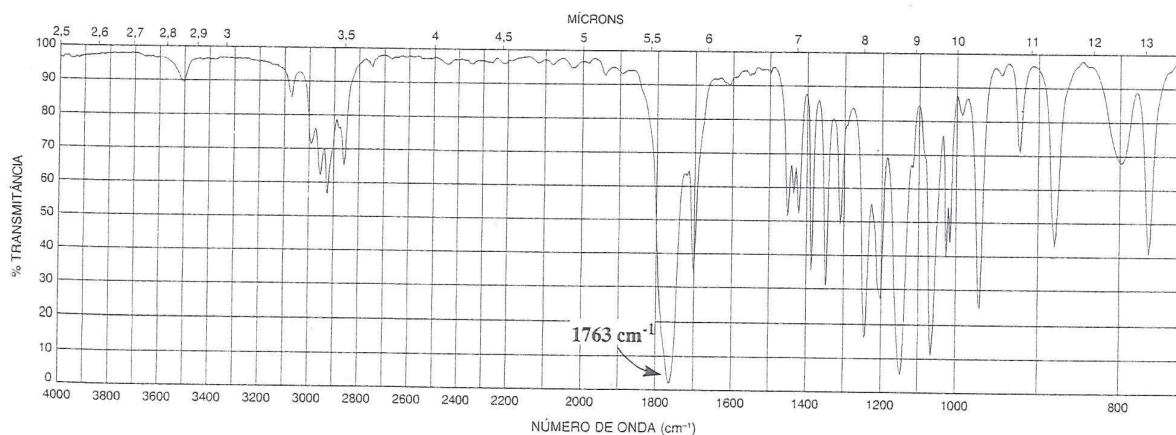
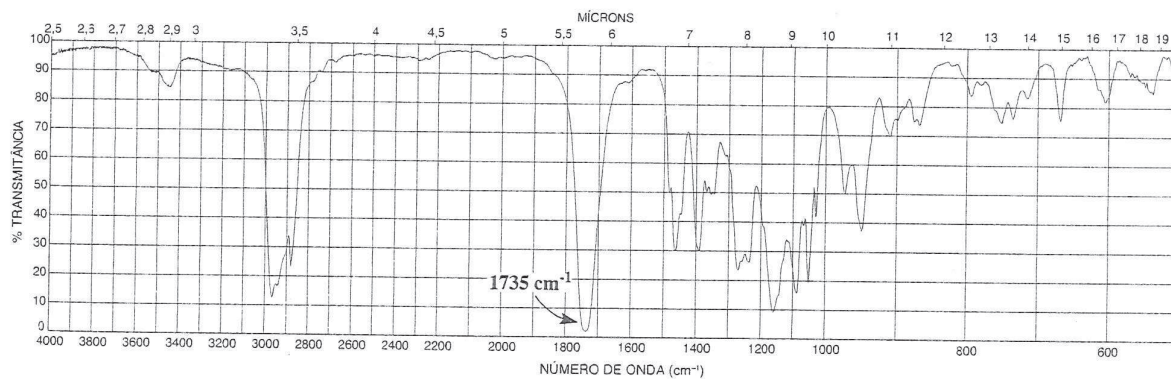
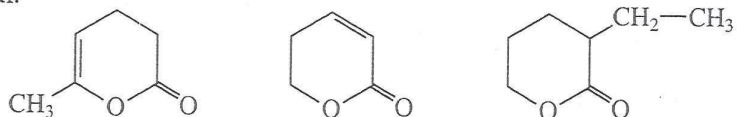


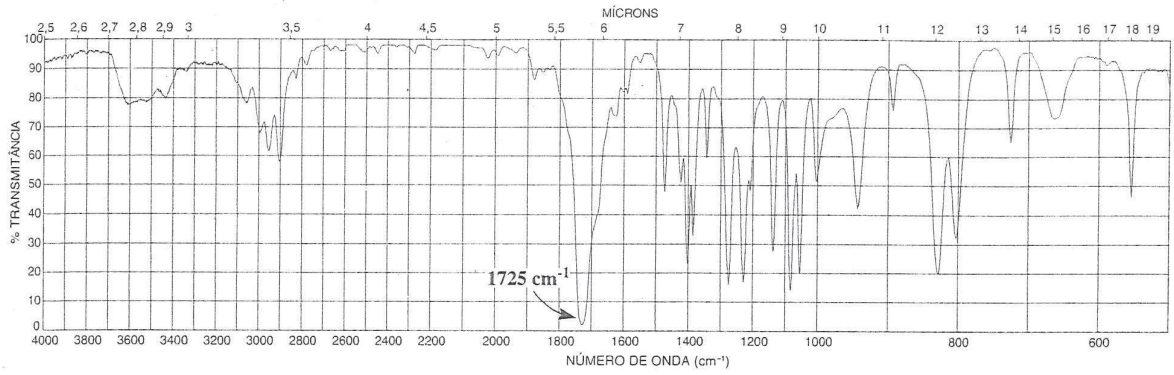
7. Atribua uma estrutura para cada um dos espectros a seguir. Escolha entre os seguintes ésteres de 5 carbonos:



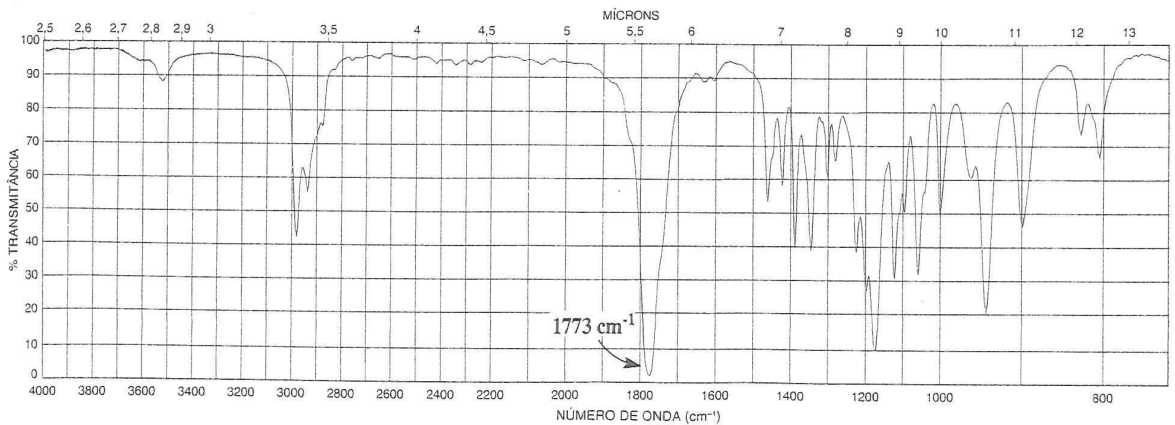
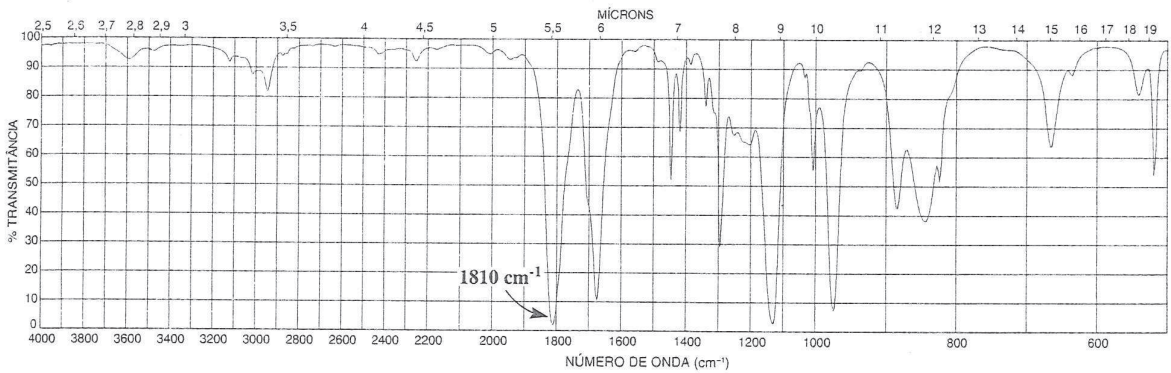
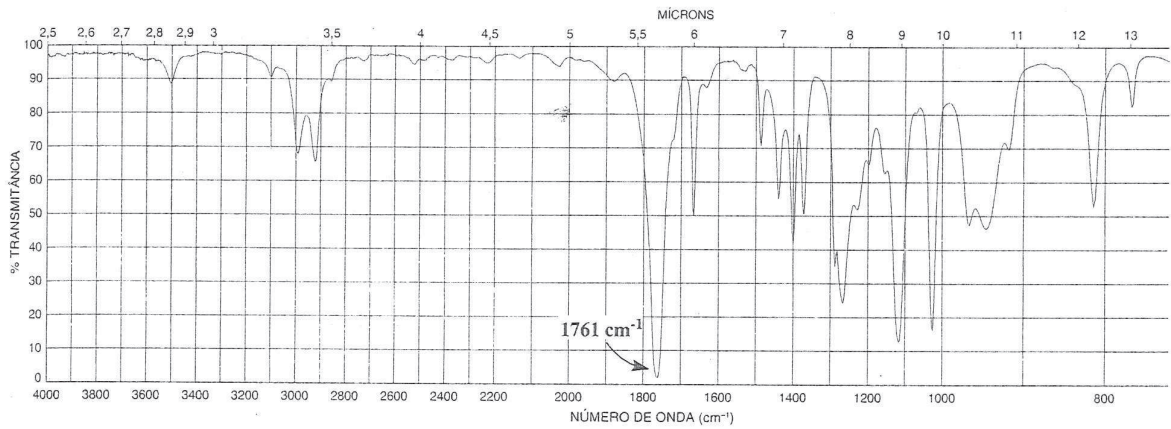
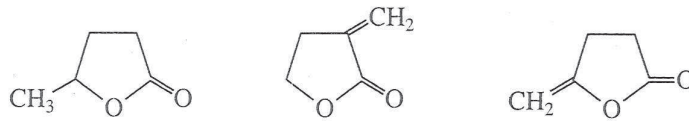


8. Atribua uma estrutura para cada um dos três espectros a seguir. As estruturas estão apresentadas aqui.

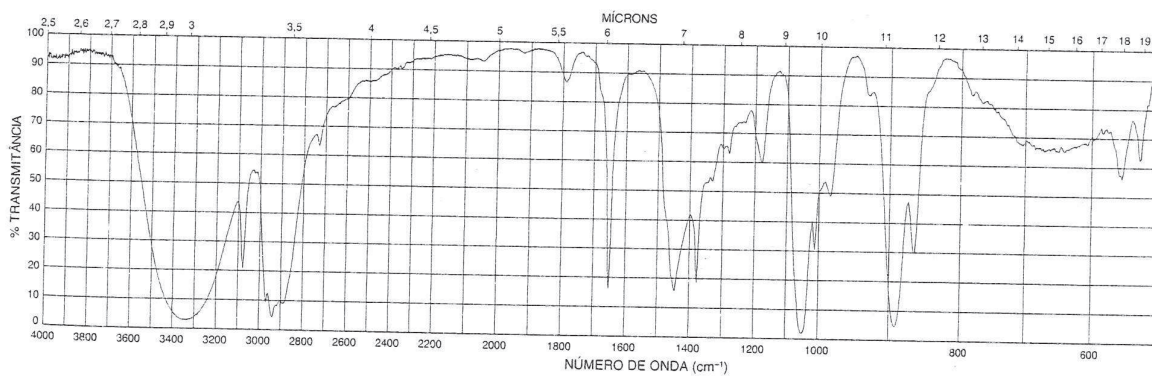
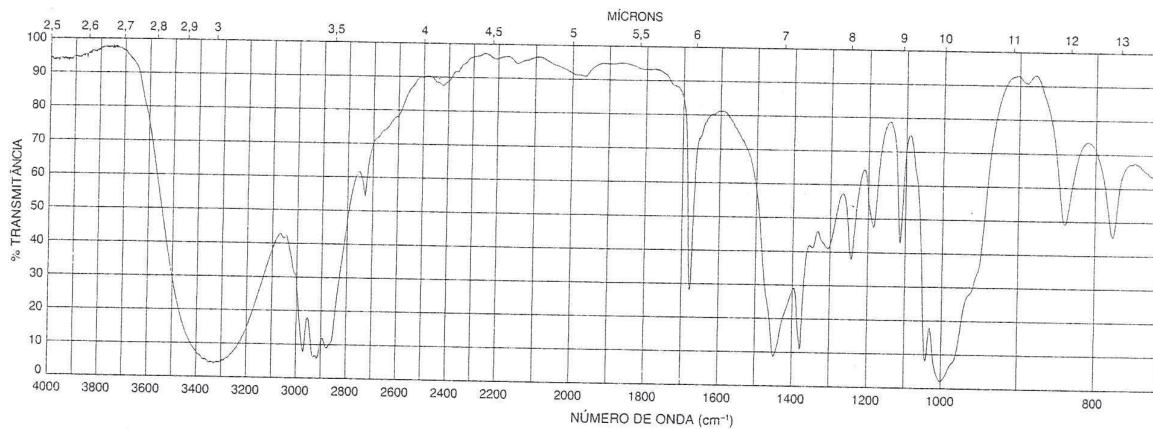
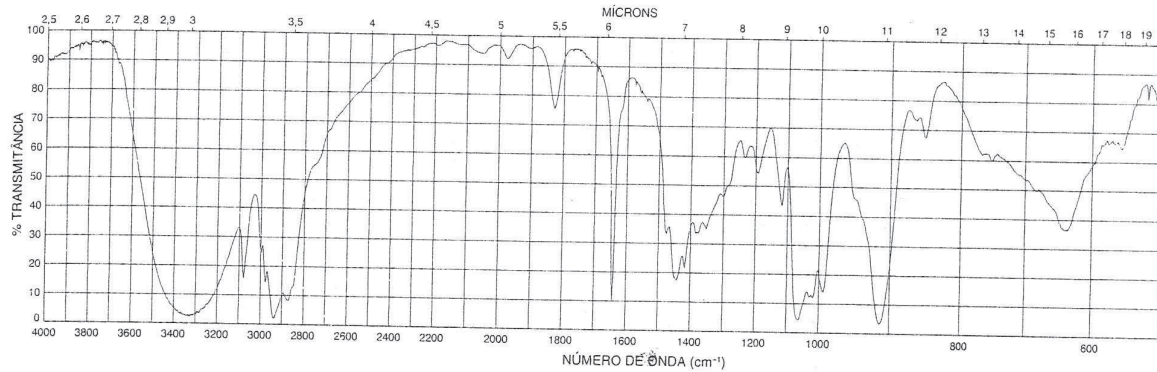
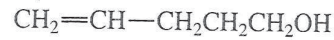
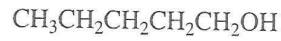
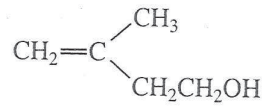
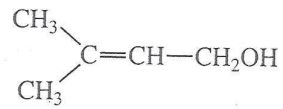




9. Atribua uma estrutura para cada um dos três espectros a seguir. As estruturas estão apresentadas aqui.



10. Atribua uma estrutura para cada um dos espectros apresentados. Escolha entre os seguintes alcoóis de cinco carbonos:



11. A substituição de um grupo amina na posição *para* da acetofenona desloca a frequência  $\text{C}=\text{O}$  de aproximadamente  $1685$  para  $1652 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto um grupo nitro vinculado à posição *para* produz uma frequência  $\text{C}=\text{O}$  de  $1693 \text{ cm}^{-1}$ . Explique a mudança para cada substituinte do valor-base  $1685 \text{ cm}^{-1}$  na acetofenona.

## REFERÊNCIAS

**Livros e compilações de espectros**

- BELLAMY, L. J. *The infrared spectra of complex molecules*. 3. ed. Nova York: John Wiley, 1975.
- COLTHRUP, N. B. *et al.* *Introduction to infrared and raman spectroscopy*. 3. ed. Nova York: Academic Press, 1990.
- DYER, J. R. *Applications of absorption spectroscopy of organic compounds*. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1965.
- LIN-VIEN, D. *et al.* *The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules*. Nova York: Academic Press, 1991.
- NAKANISHI, K.; SOLOMON, P. H. *Infrared absorption spectroscopy*. 2. ed. San Francisco: Holden-Day, 1998.
- PERKINS, W. D. Fourier transform-infrared spectroscopy. Part 1: Instrumentation, *Journal of Chemical Education*, v. 63, p. A15-A10, jan. 1986.
- PERKINS, W. D. Fourier transform-infrared spectroscopy. Part 2: Advantages of FT-IR, *Journal of Chemical Education*, v. 64, p. A269-A271, nov. 1987.
- POUCHERT, C. J. *Aldrich library of FT-IR spectra*. Milwaukee: Aldrich Chemical Co., 1985. 2. ed., 1997.
- PRETSCH, E. *et al.* *Tables of spectral data for structure determination of organic compounds*. Tradução de K. Biemann. 3. ed. Berlim: Springer-Verlag, 1998-1989.
- SADTLER STANDARD SPECTRA. Sadtler Research Laboratories Division, Bio-Rad Laboratories, Inc., 3316 Spring Garden Street, Philadelphia, PA 19104-2596. (Muitas bibliotecas de pesquisa IV-FT estão disponíveis para computadores).
- SILVERSTEIN, R. M. *et al.* *Spectrometric identification of organic compounds*. 7. ed. Nova York: John Wiley, 2005.
- ZYMANSKI, H. A. *Interpreted infrared spectra*. Nova York: Plenum Press, 1980. v. 1-3.

**Programas de computador que ensinam espectroscopia**

- CLOUGH, F. W. "Introduction to spectroscopy", versão 2.0 para MS-DOS e Macintosh, Trinity Software, 74 Summit Road, Plymouth, NH 03264. Disponível em: <www.trinity-software.com>.
- IR TUTOR. John Wiley, 1 Wiley Drive, Somerset, NJ 08875-1272.
- PAVIA, D. L. "Spectral interpretation", versão MS-DOS, Trinity Software, 74 Summit Road, Plymouth, NH 03264. Disponível em: <www.trinitysoftware.com>.
- SCHATZ, P. F. "Spectrabook I and II and Spectradeck I and II", versões MS-DOS e Macintosh, Falcon Software, One Hollis Street, Wellesley, MA 02482. Disponível em: <www.falcon-software.com>.

**Sites**

- <http://www.dq.fct.unl.pt/qoa/jas/ir.html>: Esse site lista uma variedade de fontes de espectroscopia no infravermelho, incluindo bases de dados, tutoriais, problemas e teoria.
- <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html>: Integrated Spectral DataBase System for Organic Compounds, National Institute of Materials and Chemical Research, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan. Essa base de dados inclui espectros infravermelhos, espectros de massa e dados de ressonância magnética nuclear (próton e carbono-13) de uma variedade de compostos.

<http://webbook.nist.gov/chemistry/>: O National Institute of Standards and Technology (Nist) desenvolveu o WebBook. Esse site inclui espectros infravermelhos de gases e dados espectrais de compostos.

<http://www.chem.ucla.edu/~webnmr/index.html>: O Departamento de Química e Bioquímica da Ucla, em parceria com o Laboratório de Isótopos da Universidade de Cambridge, mantém um site, WebSpectra, que apresenta problemas de ressonância magnética nuclear de espectroscopia no infravermelho para estudantes interpretarem. Oferece também links para outros sites que disponibilizam problemas que poderão ser resolvidos pelos estudantes.