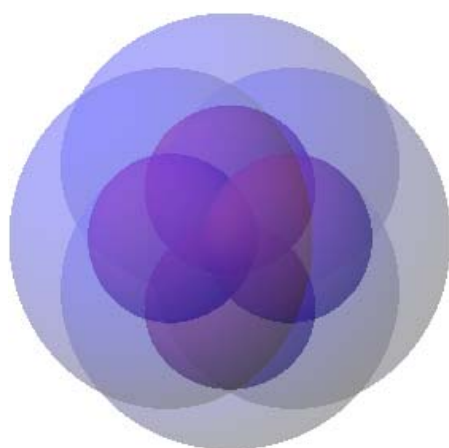


USP

VOLUME 3

Química



Orgânica

Curso Básico Universitário

Mauricio Gomes Constantino

2006

VOLUME 3

Os “retratos” de cientistas apresentados neste livro são desenhos a lápis feitos pelo autor (Mauricio Gomes Constantino), utilizando, como modelos, reproduções de fotos e pinturas divulgados na Internet. Os desenhos foram transformados em imagens digitais, que foram processadas eletronicamente em computador para produzir o resultado final exposto aqui.

Química Orgânica – Curso Básico

Universitário

VOLUME 3

Índice analítico

Parte 1 *Análise Orgânica* 2

Capítulo 1.1 *Análise Elementar* 1

- Introdução 1
- Pureza 1
 - Quantitativamente 2
 - Qualitativamente 4
- Análise elementar qualitativa 5
 - Carbono e hidrogênio 6
 - Nitrogênio, enxofre e halogênios 6
 - Outros elementos 9
- Análise elementar quantitativa 10
 - Fórmula mínima 12
 - Determinação de massa molecular 18
- Problemas 20

Capítulo 1.2 *Espectrometria de Massas* 22

- Instrumentação 22
- Íons formados no processo 29
 - Outras possibilidades para explicar as fragmentações 31
- Intensidade dos picos 33
- Íons moleculares 35
 - Paridade das massas 36
- Íons de isótopos 38
 - Halogênios 40
 - Significado dos picos de isótopos 41
 - Espectros de massas de alta resolução 42
- Análise aritmética do espectro 43
 - Fragmentos neutros 43
 - Fragmentos positivos 48
- Íons metaestáveis 49
- Mecanismos de algumas fragmentações 52
- Encerramento 55
- Problemas 56

Capítulo 1.3 *Espectroscopia Ultravioleta* 59

- Introdução 59
- Instrumentação 62
 - Problemas com unidades e com nomes 67

Como ocorre a absorção de radiação UV/visível	69
Transições proibidas	72
Bandas ou linhas?	74
Conjugação	76
Termos frequentemente usados	77
Quais informações podemos obter dos espectros de UV/visível?	78
Grupos cromóforos simples	80
Regras de Woodward-Fieser para dienos	81
Regras de Woodward-Fieser para enonas	83
Compostos aromáticos	85
O papel do solvente	86
Encerramento	87
Problemas	87
Capítulo 1.4 Espectroscopia no Infravermelho	91
História	91
Teoria	92
Como ocorre a absorção de energia no infravermelho?	95
Bandas ou linhas?	100
Instrumentação	101
Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	102
Espectroscopia Raman	103
Aparência dos espectros	107
Preparação de amostras	110
Análise dos espectros	110
Aromático ou alifático?	112
Padrão de substituição em aromáticos (benzênicos)	115
Alcenos – padrão de substituição	119
O grupo hidroxila, O–H	122
O grupo carbonila, C=O	125
Encerramento	128
Problemas	128
Capítulo 1.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	133
História	133
Teoria	134
Propriedades magnéticas dos núcleos atômicos	134
O processo de absorção	139
Deslocamento químico	140
Instrumentação	145
Interpretação de Espectros de RMN de ^1H	149
Deslocamento químico	149
1) Hidrogênio ligado a carbono sp^3	149
2) Hidrogênios ligados a carbono sp^2 e sp	155
3) Hidrogênios ligados a anéis aromáticos	159
4) Hidrogênios ligados a heteroátomos	161
5) Sumário de deslocamentos químicos	163
Desdobramento das bandas (acoplamento spin-spin)	164
1) Espectros de primeira ordem	164
Problemas	169
Respostas dos Problemas	501

Parte 1
Análise Orgânica

Capítulo 1.1

Análise Elementar

Introdução

Você já teve oportunidade de observar a grande variedade que existe de moléculas orgânicas e pode naturalmente compreender o enorme desafio que representa a tarefa de determinar a estrutura molecular de um composto orgânico qualquer. Em geral, se não tivermos um conjunto de conhecimentos prévios sobre uma certa substância, sua análise é uma tarefa extremamente extensa e trabalhosa.

No dia-a-dia de um químico orgânico, normalmente não é este o caso. Em geral, já temos uma boa quantidade de conhecimentos anteriores sobre a substância (por exemplo, sabemos que ela foi preparada a partir do naftaleno, então esperamos que sua estrutura conserve pelo menos uma parte da estrutura do naftaleno).

No entanto, não há como estudar apenas os métodos e procedimentos mais corriqueiramente utilizados sem forte prejuízo da compreensão. Além disso, o que é corriqueiro para um químico não é corriqueiro para outro, e vice-versa. Quem trabalha com certos tipos de compostos pode resolver a maioria de seus problemas de análise utilizando apenas ultravioleta; para outro tipo de compostos, esta técnica pode ser essencialmente inútil.

Atualmente, a maioria das revistas científicas exige dos autores que seus compostos sejam analisados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono 13, por infravermelho e, se possível, por espectrometria de massas. Compostos não previamente descritos na literatura devem ainda ser analisados por análise elementar quantitativa ou, pelo menos, por espectrometria de massas de *alta resolução*. Conforme o tipo de compostos, pode ser ainda muito importante um espectro de ultravioleta. Casos especiais requerem ainda outras análises – um exemplo óbvio é a *rotação específica* para compostos que tenham atividade óptica.

Pureza

O primeiro passo de *qualquer análise* consiste em determinar a *pureza* de uma amostra, isto é, determinar se a amostra é constituída de uma única substância ou se

contém mais de uma; neste último caso, queremos ainda saber **quanto** de cada substância está presente.

Problema 1.1.1. Por quais razões seria importante conhecer a pureza de uma amostra, pelo menos de forma aproximada, antes de fazer outras análises?

Se pudéssemos examinar, uma por uma, todas as moléculas de uma amostra, poderíamos dizer que “amostra pura é aquela em que todas as moléculas são iguais entre si”. Uma situação como esta, no entanto, é irreal. Na prática, dizemos que temos uma amostra 100 % pura quando **não conseguimos detectar a presença de nenhuma outra substância, além daquela que constitui a amostra**.

Como é que fazemos para determinar a pureza de uma amostra? Antes de mais nada, você deve considerar que a pureza pode ser determinada **quantitativamente** ou **qualitativamente** (que, na verdade, significa “quantitativamente, mas de forma aproximada, sem números”). Podemos, por exemplo, dizer que uma amostra contém 99,1 % da substância A e 0,9 % da substância B; ou podemos dizer que a mesma amostra é constituída essencialmente da substância A, contendo pequena quantidade de impureza.

Quantitativamente

Para determinar a pureza **quantitativamente** temos, geralmente, que recorrer aos processos de separação de misturas. É preciso separar todos os componentes da mistura e determinar a quantidade de cada um. A **cromatografia**, em suas várias formas (cromatografia em camada delgada, em coluna, líquido-líquido, gás-líquido, etc.) é o método mais útil e mais comumente utilizado atualmente para esta finalidade. Em alguns poucos casos especiais, porém, é necessário ou conveniente recorrer a outros processos, como destilação fracionada, etc.

Quando sabemos **quais** são os componentes de uma mistura, porém, muitas vezes podemos fazer determinações de pureza ou de proporções sem utilizar nenhum processo de separação de misturas. Usamos, nestes casos, alguma propriedade física característica dos componentes para determinar sua relação. Evidentemente, esta “propriedade física” tem que incluir a propriedade de ter uma medida que seja proporcional à quantidade de substância.

Um exemplo pode clarear muito esta nebulosidade. Digamos que você tenha uma mistura de (-)-mentol e (-)-mentona; você sabe que sua mistura contém **apenas essas duas substâncias**, mas não sabe a proporção entre elas. Consultando a literatura (Simonsen & Owen, *The Terpenes*), você encontra a rotação específica de cada uma.

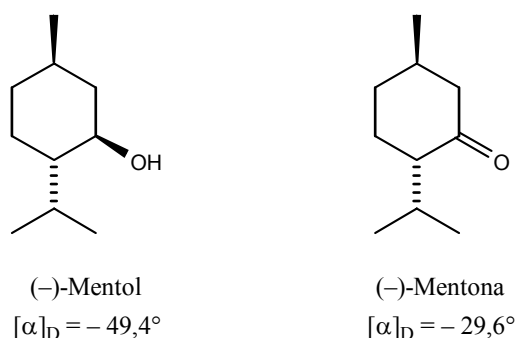


Figura 1.1.1. Rotações específicas de mentol e de mentona

Podemos então proceder da seguinte forma: fazemos uma solução de nossa mistura com concentração c_m (g/mL) e determinamos com um bom polarímetro sua rotação α_m ; sabemos que $\alpha_m = [\alpha_m] \cdot l \cdot c_m$, de onde podemos calcular a rotação específica $[\alpha_m]$ da mistura.

Chamando (-)-mentol de “a” e (-)-mentona de “b” (e continuando a chamar a mistura de “m”), as seguintes igualdades devem ser evidentes:

$$\alpha_a = [\alpha_a] \times l \times c_a \quad (1)$$

$$\alpha_b = [\alpha_b] \times l \times c_b \quad (2)$$

$$\alpha_m = [\alpha_m] \times l \times c_m \quad (3).$$

O que pode não ser tão evidente (e que, portanto, pode exigir um pouco de raciocínio de sua parte) são as duas igualdades a seguir:

$$\alpha_m = \alpha_a + \alpha_b \quad (4)$$

$$c_m = c_a + c_b \quad (5).$$

A igualdade (4) diz apenas que a rotação óptica da mistura é igual à soma das rotações ópticas de cada um dos componentes da mistura (observe que estamos aqui falando do **ângulo** de rotação, aquele ângulo que foi ou poderia ter sido observado experimentalmente com um polarímetro, e não das rotações específicas).

A igualdade (5) pode ser compreendida mais facilmente se você se lembrar que c é dado em g/mL, e naturalmente a massa da mistura é igual à soma das massas de seus componentes.

Combinando (1), (2) e (3) com (4) e dividindo todos os termos pelo fator comum l , chegamos a:

$$[\alpha_m] c_m = [\alpha_a] c_a + [\alpha_b] c_b \quad (6).$$

Observe que as expressões (5) e (6) constituem um sistema de duas equações do primeiro grau com duas incógnitas (c_a e c_b), pois todos os demais valores que aparecem nestas expressões são conhecidos. Resolvendo o sistema para c_a , obtemos:

$$c_a = c_m \frac{[\alpha_m] - [\alpha_b]}{[\alpha_a] - [\alpha_b]}.$$

Como exemplo, digamos que uma solução de concentração $c_m = 0,200$ g/mL de nossa mistura de (-)-mentol e (-)-mentona apresentou um ângulo de rotação de $-7,31^\circ$ em um tubo de polarímetro de 1,00 dm. Qual a composição da mistura?

Temos:

$$[\alpha_m] = \frac{\alpha_m}{l \times c_m} = \frac{-7,31}{1,00 \times 0,200} = -36,6^\circ.$$

Dai,

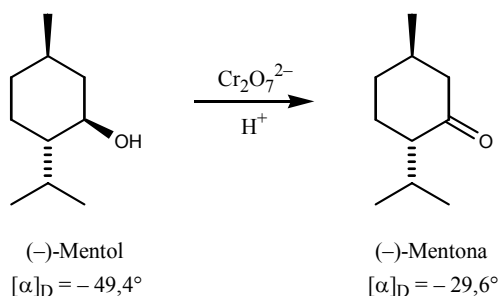
$$\frac{c_a}{c_m} = \frac{[\alpha_m] - [\alpha_b]}{[\alpha_a] - [\alpha_b]} = \frac{-36,6^\circ - (-29,6^\circ)}{-49,4^\circ - (-29,6^\circ)} = \frac{-7,0}{-19,8} = 0,35.$$

A mistura em questão contém 35 % de (-)-mentol e 65 % de (-)-mentona.

Problema 1.1.2. Para ter uma idéia da precisão dessas determinações, imagine que houve um erro de apenas $0,11^\circ$ na determinação do ângulo de rotação do exemplo acima, e o valor correto é $-7,2^\circ$ (e não $-7,31^\circ$). Qual seria então a verdadeira porcentagem de mentol na mistura?

Problema 1.1.3. Uma outra fonte de erro provém dos valores de rotações específicas da literatura. O *Merck Index*, por exemplo, fornece o valor $[\alpha]_D^{18} = -50^\circ$ (10 % em álcool) para o mentol, e $[\alpha]_D^{20} = -24,8^\circ$ e $[\alpha]_D^{27} = -28,9^\circ$ para a mentona. Note a falta de coincidência entre temperaturas e demais condições de medidas, além da diferença entre estes e os valores dados na figura 1. Refaça os cálculos dados como exemplo no texto ($\alpha_m = -7,31^\circ$, $c_m = 0,200$ g/mL e tubo de 1,00 dm) usando $[\alpha_a] = -50^\circ$ e $[\alpha_b] = -24,8^\circ$. Qual seria a porcentagem de (-)-mentol na mistura?

Problema 1.1.4. Em *Organic Syntheses Coll. Vol. 1* há um procedimento para oxidar (-)-mentol a (-)-mentona com dicromato de sódio e ácido sulfúrico.



Seguindo o procedimento exatamente, o produto não conterá mentol. No entanto, a presença de ácido sulfúrico provoca a isomerização de uma parte da mentona, formando um estereoisômero chamado (+)-isomentona, cuja rotação específica é $[\alpha]_D = +85^\circ$.

- Qual é a estrutura da (+)-isomentona, e como foi que este composto se formou nesta reação?
- Se uma amostra assim preparada apresentar uma rotação óptica de 0° ($c = 0,200$ g/mL, tubo de 1,00 dm), que porcentagem da (-)-mentona formada sofreu isomerização a (+)-isomentona?

Problema 1.1.5. Quando se faz uma cromatografia gás-líquido, comumente chamada “cromatografia a gás”, é comum utilizar um detector de “ionização de chama”, porque ele é muito sensível e pode detectar quantidades muito pequenas de substâncias. As substâncias, separadas na coluna, saem no interior de uma chama (combustão $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$), são queimadas e produzem íons que aumentam a condutividade elétrica da chama. Para um mesmo tipo de íons, a **resposta** do detector (isto é, o **quanto** a condutividade aumenta) é razoavelmente proporcional à **quantidade** de íons formados, mas a resposta a um tipo de íons é completamente diferente da resposta a outro tipo de íons. Sabendo disto, você acha que a cromatografia a gás (com detector de ionização de chama) pode servir para determinar a proporção de compostos variados em uma mistura?

Qualitativamente

Uma determinação **qualitativa** pode ser feita pelo uso de vários critérios de pureza. Um bem comumente usado é o ponto de fusão de amostras sólidas. Sabemos que amostras puras apresentam intervalos de fusão menor que 1°C . Sabemos que uma amostra com intervalo de fusão de 5°C deve estar menos pura do que uma amostra com intervalo de fusão de 3°C . Mas não temos realmente nenhuma idéia muito precisa da pureza dessas amostras.

Atualmente, as espectroscopias de ressonância magnética nuclear, especialmente de ^{13}C , podem servir de excelente critério de pureza para grande número de casos.

A utilidade da RMN de ^{13}C provém do fato de que os espectros geralmente contêm poucos picos (≈ 1 pico para cada tipo de carbono existente na molécula) e os picos são muito estreitos, aparecendo praticamente como linhas retas em

um espectro “normal”. Qualquer impureza presente¹ costuma mostrar pequenos picos “fora de lugar”, que são facilmente visíveis. Observe a figura 2, onde os picos pequenos são de impurezas.

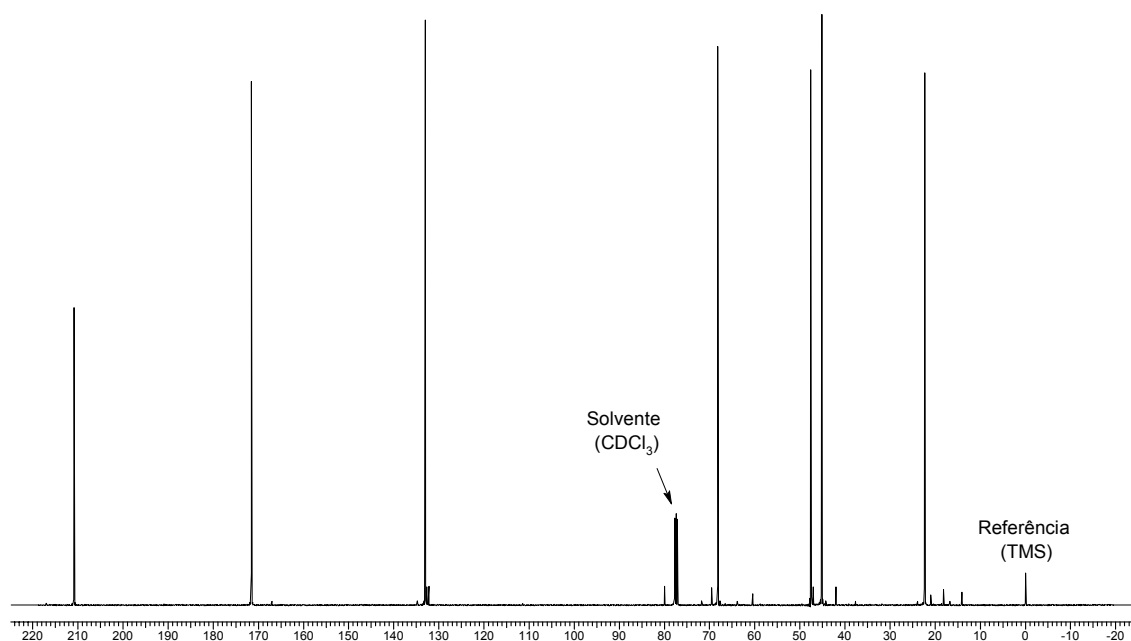


Figura 1.1.2. Espectro de RMN de ^{13}C em avaliação qualitativa de pureza

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio são um pouco diferentes porque geralmente há muitas absorções e fica um pouco mais difícil ter certeza se um determinado sinal pertence à substância em questão ou a uma impureza. Por outro lado, a RMN de ^1H apresenta a grande vantagem de produzir sinais cuja *integral* (a área sob os picos) é proporcional à quantidade de núcleos (^1H) correspondente ao sinal. Isto significa que, nos casos em que pudermos identificar claramente um sinal pertencente a uma substância e um sinal pertencente a outra substância, podemos determinar *quantitativamente* a proporção entre elas. Veremos mais tarde como se faz isso.

Análise elementar qualitativa

Se soubermos que uma amostra está razoavelmente pura, podemos descobrir *quais* os elementos que a constituem através de reações relativamente simples.

Na maioria dos casos comuns, porém, não é necessário fazer análises qualitativas de compostos orgânicos, por várias razões.

1. A análise *quantitativa* de C, H, N, S é relativamente simples de fazer (veja adiante): se a análise quantitativa mostra a presença desses elementos, é claro que eles estão presentes, e não precisamos da análise qualitativa para mostrar isto.
2. É comum que, considerando a *procedência* da amostra (de *onde* ela veio, *como* foi preparada, etc.), possamos já ter uma idéia razoável de sua constituição (por exemplo, um líquido que tenha sido obtido por

¹ Impureza que contenha carbono, naturalmente.

destilação a vapor de folhas de eucalipto, que seja insolúvel em água e solúvel em compostos orgânicos, deve ser um composto orgânico, e não precisamos realmente analisá-lo para ver se contém carbono e hidrogênio; podemos mandá-lo diretamente para a análise quantitativa).

3. Os métodos espectroscópicos e espectrométricos podem dar grande número de informações (por exemplo, se uma substância apresenta sinais no espectro de RMN de ^{13}C , é claro que deve conter carbono!) que, combinadas com informações sobre a procedência da amostra, dispensam a necessidade de análise qualitativa.

No entanto, você deve compreender claramente que essas simplificações referem-se apenas a **operações rotineiras**. As simplificações baseiam-se em resultados de análises feitas anteriormente por grande número de químicos, e precisamos ter pelo menos uma idéia de como fazer a análise completa para podermos nos orientar nos casos mais difíceis.

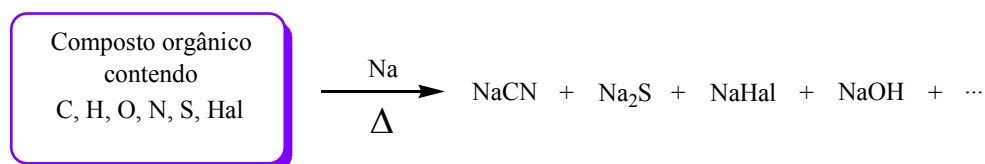
Carbono e hidrogênio

A presença de carbono e hidrogênio pode ser determinada por combustão. Substâncias orgânicas são inflamáveis, e quando reagem com oxigênio formam CO_2 e H_2O . Ao invés de usarmos oxigênio, podemos aquecer a substância orgânica previamente misturada com grande quantidade de óxido de cobre. A presença de água no gás que sai da reação pode ser verificada pela formação de gotículas de água na parte mais fria do tubo ou, melhor, passando o gás através de sulfato de cobre anidro; se houver água, o sulfato de cobre se tornará azul. A presença de gás carbônico se demonstra pela turvação de uma solução de hidróxido de bário (precipitação de carbonato de bário).

Espectroscopicamente, podemos verificar se a amostra contém carbono e hidrogênio pelo simples fato de observarmos a presença de sinais nos espectros de RMN de ^{13}C e de ^1H .

Nitrogênio, enxofre e halogênios

A maneira mais simples de constatar a presença destes elementos em uma amostra orgânica **através de reações químicas** consiste em transformá-los (os elementos) em substâncias inorgânicas ionizáveis e depois realizar os testes para os íons correspondentes. Esta conversão pode ser feita de várias maneiras, mas a mais simples e eficiente foi desenvolvida por Lassaigne²: consiste em fundir a substância orgânica com sódio metálico, o que converte estes elementos em cianeto de sódio, sulfeto de sódio e haletos de sódio.



Esquema 1.1.1. Método de Lassaigne

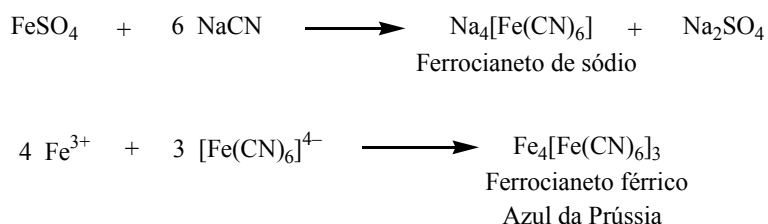
² Jean Louis Lassaigne, 1800-1859, químico francês.

É essencial utilizar excesso de sódio para evitar a formação de tiocianato de sódio (NaCNS) (quando o composto contiver nitrogênio e enxofre), que confundiria os testes posteriores.

Problema 1.1.6. (a) Escreva uma equação química (e balanceie corretamente) mostrando que tiocianato de sódio, ao reagir com sódio metálico, forma cianeto de sódio e sulfeto de sódio. (b) Proponha uma estrutura para o íon tiocianato $[\text{SCN}]^-$. Desenhe duas estruturas de Lewis que possam ser interpretadas como formas canônicas, mostrando a “interconversão” entre elas com setas curvas (não se esqueça dos elétrons não ligantes). (c) Proponha uma “estrutura” para o íon cianeto, CN^- , e para o íon sulfeto, S^{2-} . Mostre que o íon tiocianato precisa adquirir 2 elétrons para se transformar em uma mistura de sulfeto e cianeto.

Terminada a fusão com sódio, esfria-se e trata-se com água, que reagirá com o excesso de sódio formando NaOH e dissolverá os materiais inorgânicos. Em geral formam-se também partículas insolúveis de carbono e polímeros, que são separadas por filtração.

A solução alcalina resultante pode ser testada diretamente para verificar a presença de **nitrogênio** na forma de cianeto da seguinte maneira³: adição de sulfato ferroso sólido e aquecimento à ebulição provoca a formação de ferrocianeto de sódio e de um precipitado de hidróxido ferroso; uma parte do hidróxido ferroso é oxidada pelo ar, formando hidróxido férrico (esses “hidróxidos” são, geralmente, misturas complexas de hidróxidos e óxidos, às vezes contendo também carbonatos); por adição de ácido sulfúrico diluído, os íons ferrosos e férricos são dissolvidos e resultam na formação de ferrocianeto férrico insolúvel, o “azul da Prússia” de cor bem característica e facilmente reconhecível.⁴



Esquema 1.1.2. Teste para verificar a presença de nitrogênio

Alguns autores recomendam a adição de solução de cloreto férrico (FeCl_3) logo após a adição de sulfato ferroso, para formação direta do azul da Prússia (sem precisar ferver nem adicionar H_2SO_4); outros autores dizem que o cloreto férrico, de cor amarelada, faz o azul da Prússia parecer esverdeado, confundindo o analista.

A presença de **enxofre** é verificada pela formação de um precipitado negro de sulfeto de chumbo ao tratar a solução alcalina com ácido acético (para neutralizar a base presente) e, em seguida, adicionando solução de acetato de chumbo.

Problema 1.1.7. Escreva as equações químicas correspondentes ao descrito no parágrafo precedente.

Problema 1.1.8. (a) O cloreto de chumbo, PbCl_2 , é um sal branco pouco solúvel. (b) Ao passar H_2S através de uma solução contendo Pb^{2+} e HCl , forma-se um precipitado alaranjado, amarelo ou vermelho

³ Há variações em que se adiciona um pouco de fluoreto de potássio. Como você deve saber, há autores que afirmam que o “verdadeiro” azul da Prússia contém potássio (seria $\text{KFe}_2(\text{CN})_6$ a sua fórmula). Naturalmente, esta substância exigiria a presença de potássio para se formar.

⁴ A presença de enxofre causa a formação de um precipitado negro de sulfeto ferroso logo no início; prolongando um pouco o aquecimento à ebulição (30 s – 1 min), ao adicionar ácido sulfúrico este precipitado se dissolve e a formação de azul da Prússia pode ser constatada sem maiores problemas.

de tiocloreto de chumbo, Pb_2SCl_2 . Considerando estes dados, você acha que seria conveniente acidular a nossa solução (a ser analisada) com ácido clorídrico para fazer o teste do sulfeto?

Os *halogênios* são detectados pela formação dos haletos de prata, insolúveis. A prata, porém, pode formar precipitados também com hidróxido, com cianeto e com sulfeto; é necessário remover todos esses íons antes de adicionar prata para verificar a presença de haletos. Isto se consegue acidulando a solução original com ácido nítrico diluído e aquecendo à ebulição até reduzir seu volume à metade. Esfria-se, dilui-se com igual volume de água e adicionam-se algumas gotas de solução de AgNO_3 : a formação de precipitado branco (ou amarelo pálido), que escurece ao ser exposto à luz, indica a presença de halogênio.

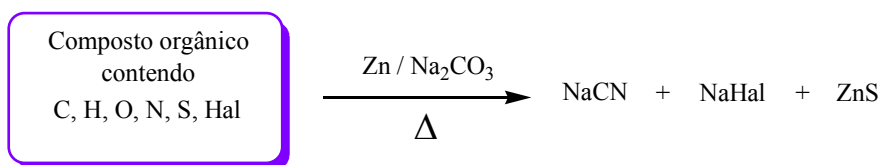
No caso de já ter sido anteriormente constatada a ausência de nitrogênio e de enxofre, a solução de AgNO_3 pode ser adicionada logo após acidular com HNO_3 , não sendo necessário nenhum aquecimento.

Questão para refletir: se soubermos que o composto orgânico não contém nitrogênio nem enxofre, a solução obtida logo após a fusão com sódio não poderia ser testada para halogênios simplesmente adicionando AgNO_3 , sem acidular? Ou então, não poderíamos acidular com HCl , ao invés de usar HNO_3 ?

Há também uma série de testes para determinar *qual* halogênio está presente. Não vamos discutir estes detalhes aqui.

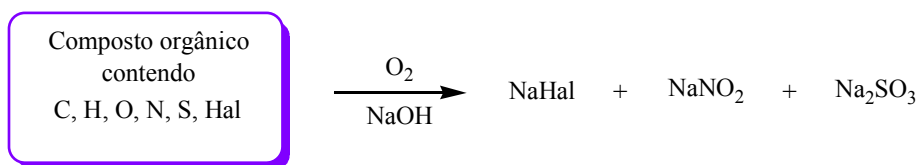
O teste de Lassaigne (fusão com sódio metálico) que estivemos discutindo é bem eficiente e geralmente produz bons resultados. Em alguns casos, porém, há dificuldades para a sua aplicação (por exemplo, com amostras voláteis como o bromoetano, ou gasosas, ou com amostras explosivas, etc.). Algumas modificações incluem misturar a amostra com naftaleno ou com sacarose antes de fundir com sódio.

Há, porém, outros métodos que devem ser considerados como alternativas convenientes em muitos casos. Um destes consiste em aquecer a amostra com zinco em pó e carbonato de sódio; nestas circunstâncias o nitrogênio e os halogênios são convertidos em cianeto de sódio e haletos de sódio, e o enxofre é convertido em sulfeto de zinco, que é insolúvel em água. O cianeto e os haletos são extraídos com água e testados como mostramos anteriormente (note que a ausência de sulfeto é uma vantagem!) e o sulfeto remanescente é decomposto com ácido diluído e identificado como H_2S .



Esquema 1.1.3. Método alternativo para análise qualitativa de N, S, Hal

Um método também útil, desenvolvido por Wolfgang Schöniger e conhecido como “oxidação de Schöniger”, consiste em tratar o composto orgânico com oxigênio gasoso e NaOH .



Esquema 1.1.4. Oxidação de Schöniger

Em alguns casos (mas não em todos; este método não é tão geral como os anteriores!), a presença de halogênio em um composto orgânico pode ser verificada simplesmente aquecendo uma amostra com solução alcoólica de AgNO_3 : formação de um precipitado insolúvel em HNO_3 indica a presença de halogênio.

Finalmente, temos que considerar também os **métodos espectroscópicos e espectrométricos**, muito populares hoje em dia. Há várias maneiras de detectar a presença desses elementos por este tipo de análise. Por exemplo, as ligações C – Hal apresentam absorções características no espectro de infravermelho, o cloro e o bromo apresentam uma característica proporção de isótopos no espectro de massas, etc. Precisamos, porém, proceder com cuidado, porque essas indicações dos espectros nem sempre são claras e conclusivas como as análises químicas que estivemos examinando. Em geral, é preciso combinar resultados de vários tipos de espectros e análises quantitativas para chegar a resultados realmente confiáveis. Como você sabe, estudaremos vários aspectos das análises de espectros um pouco mais adiante.

Outros elementos

Naturalmente, existem muitos outros testes, para outros elementos. **Fósforo** é determinado pela formação de fosfomolibdato de amônio, **mercúrio** separa-se como metal ao aquecer o composto orgânico com cal sodada⁵, etc.

O caso do fósforo é um excelente exemplo da utilidade dos métodos espectroscópicos: os átomos de fósforo apresentam núcleos com propriedades magnéticas que fazem com que eles absorvam na RMN em frequência característica, tornando sua presença facilmente evidente. Além disso, a presença de fósforo em uma molécula orgânica tem forte efeito sobre os sinais dos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C , pois o fósforo geralmente apresenta “constantes de acoplamento” (veremos isso mais adiante) de valor incomumente alto.

E o oxigênio? Falamos de tantos elementos menos importantes e deixamos o oxigênio de lado?

Existem análises qualitativas e quantitativas para o oxigênio, mas são geralmente métodos de difícil execução e que os químicos evitam sempre que possível. As razões para essas dificuldades começam a se evidenciar quando você considera que o oxigênio está presente no ar e na água: operações que envolvam contato com ar e com água podem levar a conclusões erradas, conforme o caso.

Na grande maioria dos casos, a presença de oxigênio em um composto orgânico é determinada simplesmente por **diferença** após uma análise quantitativa: sabemos que tais e tais elementos estão presentes em tais e tais porcentagens; se a soma das porcentagens não chega a 100 %, a diferença é atribuída ao oxigênio.

⁵ Cal sodada (*soda lime*, em inglês) é uma mistura de óxido de cálcio contendo 5 – 20 % de hidróxido de sódio e 6 – 18 % de água. Apresenta-se como grânulos brancos ou acinzentados, muito sensíveis ao ar e à umidade. Absorve gás carbônico com muita eficiência (25 – 35 % de seu peso), e absorve também água, naturalmente.

Talvez isso pareça um pouco negligente para você, mas a verdade é que dá bom resultado. E não se esqueça que *é possível* determinar qualitativamente e quantitativamente o oxigênio, e estes processos têm sido empregados em grande número de casos, *demonstrando que o processo simplificado de determinar o oxigênio por diferença realmente funciona bem, em geral.*

Novamente, temos que considerar que os métodos espectroscópicos também facilitam muito a detecção da presença de oxigênio: os sinais de RMN de ^1H e de ^{13}C mostram claramente a presença de elementos eletronegativos como o oxigênio, pois carbonos e hidrogênios vizinhos ao oxigênio sofrem forte influência e a frequência de seus sinais é fortemente alterada.

Análise elementar quantitativa

Os elementos mais importantes dos compostos orgânicos são, naturalmente, o carbono e o hidrogênio, e sua análise quantitativa é feita por combustão. Como na análise qualitativa, fazemos o composto reagir com óxido de cobre fortemente aquecido, mas agora precisamos determinar a *quantidade* de CO_2 e de H_2O que foi formada.

Observe que há *dois* gases a serem determinados, por isso precisamos de métodos que permitam boa seletividade, boa distinção entre os dois. Não poderíamos, por exemplo, absorver os gases diretamente com uma base (KOH, por exemplo) para determinar o CO_2 , porque KOH absorveria também a água, inutilizando o resultado. O melhor processo é absorver *primeiro a água*, passando os gases através de uma substância higroscópica *que não absorva CO_2* (uma muito eficiente é o perclorato de magnésio, chamada de “Dehydrite”), e *depois* passar os gases por alguma substância básica que transforme o CO_2 em carbonato sólido (é muito usada aqui a cal sodada (“soda lime”) de que já falamos, ou hidróxido de sódio em amianto, um produto comercialmente denominado de “Ascarite”).

As medidas das quantidades dos gases tem que ser feita com muita precisão, por isso a análise requer vários cuidados para fornecer bons resultados. Em primeiro lugar, precisamos ter certeza de que *todo* o gás formado na reação foi transferido para os tubos contendo a substância higroscópica e a base que captura CO_2 .

Como é que podemos garantir que todo o gás foi transferido? É necessário provocar a combustão sob corrente de gás inerte (He, por exemplo): a corrente de gás, ininterrupta, arrasta todos os gases da reação para os tubos contendo as substâncias que os absorvem. Um esquema simplificado do sistema está representado na figura 1.1.3.

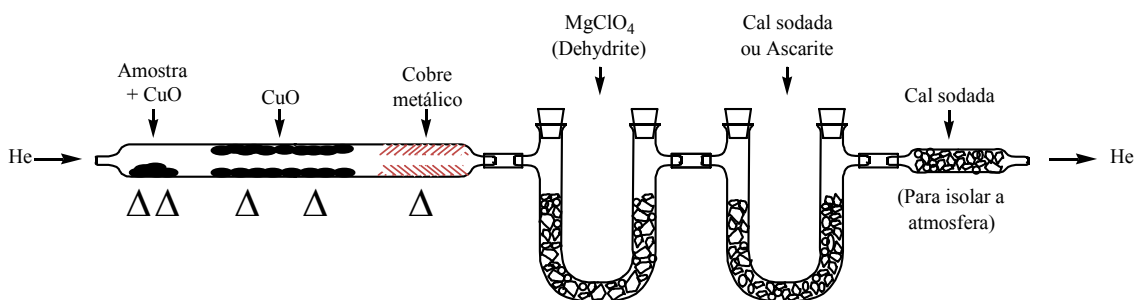


Figura 1.1.3. Esquema simplificado de sistema para análise quantitativa de C e H

Os gases formados na combustão são passados através de óxido de cobre aquecido para garantir combustão completa. Em seguida passam através de cobre

metálico aquecido, cuja principal função é de reduzir óxidos de nitrogênio a nitrogênio elementar, N_2 , caso a amostra contenha nitrogênio.

Naturalmente, os tubos contendo $MgClO_4$ e cal sodada devem ser cuidadosamente pesados *antes e depois* do processo; a diferença dará a massa de H_2O e de CO_2 formados na combustão.

Atualmente há aparelhos bem sofisticados para fazer essas análises quantitativas, que podem realizar excelentes análises com quantidades de substâncias tão pequenas como 1 mg. Basicamente, o processo usado por esses aparelhos é o mesmo mostrado na figura 1.1.3: a principal diferença é que os gases que saem da reação são injetados em um cromatógrafo a gás, e sua quantidade é medida pela área sob os picos do **cromatograma** (o gráfico produzido pelo detector do cromatógrafo).

Conhecendo-se a massa da amostra e as massas de CO_2 e de H_2O produzidas na reação de combustão, é possível calcular a **porcentagem** em que cada um dos elementos C e H estão presentes na amostra.

Como exemplo, digamos que a análise de uma amostra (2,353 mg) produziu 6,053 mg de CO_2 e 1,989 mg de H_2O . Qual a porcentagem de carbono e de hidrogênio na amostra?

Dados: C	12,0107	De onde se calcula que	CO_2	44,0095
H	1,00794		H_2O	18,01528
O	15,9994			

Sabemos as quantidades de CO_2 e de H_2O ; precisamos calcular a que quantidades de **carbono** e de **hidrogênio** elas correspondem.

44,0095 mg de CO_2	<u>contêm</u>	12,0107 mg C	
6,053	_____	x	$x = 1,652 \text{ mg C}$
18,01528 mg de H_2O	<u>contêm</u>	2,01588 mg H	
1,989	_____	x	$x = 0,2226 \text{ mg H}$

Agora que sabemos que a amostra (2,353 mg) contém carbono (1,652 mg) e hidrogênio (0,2226 mg) em quantidades conhecidas, fica fácil calcular a porcentagem de cada elemento na amostra.

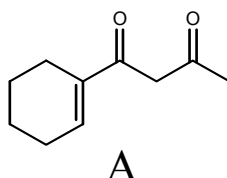
$$\begin{array}{lcl} \text{Porcentagem de C} & = & \frac{1,652 \text{ mg}}{2,353 \text{ mg}} \times 100 = 70,21 \% \text{ C} \\ \text{(na amostra)} & & \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl} \text{Porcentagem de H} & = & \frac{0,2226 \text{ mg}}{2,353 \text{ mg}} \times 100 = 9,46 \% \text{ H} \\ \text{(na amostra)} & & \end{array}$$

Como a soma dessas porcentagens é apenas 79,67 %, concluímos que 20,33 % da massa da amostra é constituída por outros elementos.

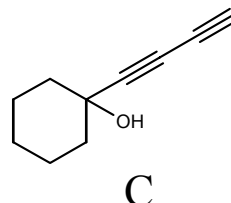
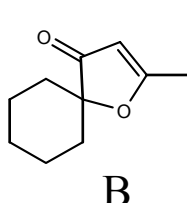
Problema 1.1.9. Um químico tinha várias razões para acreditar que a substância do exemplo acima teria a seguinte fórmula molecular: $C_9H_{14}O_2$. Calcule a porcentagem de carbono e de hidrogênio correspondentes a esta fórmula e verifique se estão de acordo com o resultado da análise, dentro da tolerância normalmente aceita de $\pm 0,4$ unidades de porcentagem para cada elemento.

Problema 1.1.10. Um químico preparou uma substância A que, considerando os materiais de partida e as reações realizadas, ele achava que deveria ter a fórmula dada a seguir:



Entre outras análises, ele efetuou uma análise elementar quantitativa, encontrando os valores C 72,04 %; H 8,35 %. Verifique se estes valores estão de acordo com a estrutura proposta.

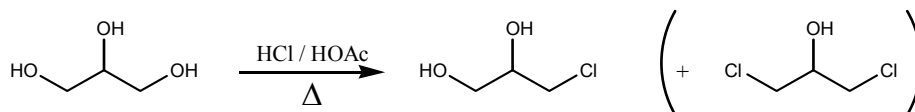
Problema 1.1.11. Em reações relacionadas, o mesmo químico do problema anterior obteve também os compostos B e C.



- (a) Que diferenças em porcentagem de C e H deveriam mostrar as análises de A e de B, e as análises de A e de C?
- (b) Experimentalmente, o químico encontrou os seguintes valores:
 para B: C 72,03 %; H 8,73 %;
 para C: C 81,02 %; H 8,28 %.

Estes valores estão de acordo com as estruturas?

Problema 1.1.12. Um químico desejava preparar a α -monocloridrina da glicerina (3-cloropropano-1,2-diol); pesquisando na literatura, encontrou em *Organic Syntheses Coll. Vol. 1* um método consistindo em borbulhar HCl gasoso, seco, em uma mistura aquecida (105 – 110 °C) de glicerina com um pouco de ácido acético.



Ocorre que, se passarmos HCl demais, forma-se a α,γ -dicloridrina (mostrada no esquema) em quantidades apreciáveis (no mesmo volume de *Organic Syntheses* há outro procedimento descrito, para preparar exatamente a α,γ -dicloridrina). Determina-se o final da operação de borbulhar HCl pelo peso do balão; quando aumentar do valor correspondente a 1 equivalente de HCl, pára-se a reação.

Se o único método de análise disponível para este químico fosse a análise elementar quantitativa de C e H, seria possível para ele verificar se seu produto era a monocloridrina ou a dicloridrina? Dado: Cl 35,4527.

Como você percebeu pelos problemas, é bem simples utilizar os dados de análise elementar quantitativa para verificar ***se eles correspondem a uma determinada fórmula molecular***. A fórmula molecular que consideramos pode ser uma simples hipótese ou pode representar uma certeza bem razoável, resultante de várias conjeturas.

Utilizar os dados de análise quantitativa para ***deduzir*** a fórmula molecular, porém, é um processo um pouco mais complicado e exige ainda a determinação ou conhecimento da ***massa molecular*** da substância em questão.

Fórmula mínima

Utilizando apenas as porcentagens dos elementos, o melhor que podemos fazer é deduzir a ***fórmula mínima***, ou seja, uma fórmula do tipo $(C_xH_yO_z \dots)_n$; podemos saber em que proporção numérica os átomos dos vários elementos se encontram na fórmula molecular (isto é, podemos determinar x, y, z, ...), mas não sabemos o número exato de cada um (não sabemos n) porque qualquer múltiplo inteiro da fórmula mínima apresenta as mesmas porcentagens de cada elemento.

Meio confuso? Vejamos um exemplo: formaldeído e ácido acético apresentam a mesma fórmula mínima, $(\text{CH}_2\text{O})_n$; para o formaldeído, $n = 1$, e para o ácido acético $n = 2$. As porcentagens de C, H e O são, conseqüentemente, idênticas para os dois compostos.

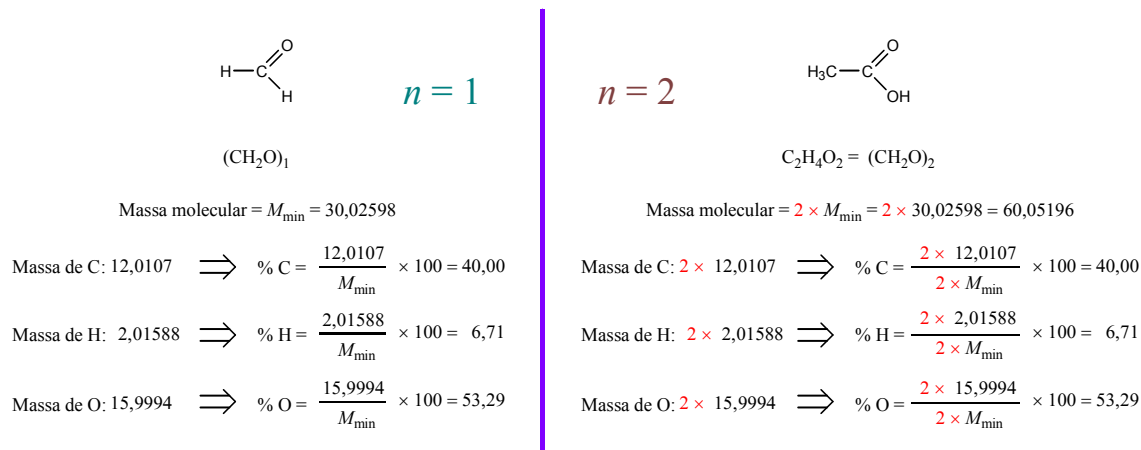
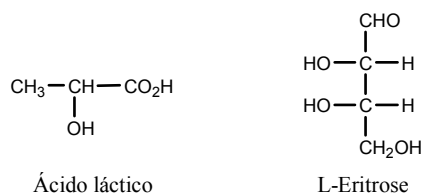


Figura 1.1.4. Mesma fórmula mínima implica em mesmas porcentagens

Problema 1.1.13. Calcule as porcentagens de carbono, hidrogênio e oxigênio para o ácido láctico e para a L-eritrose.



Compare seus resultados com os valores da figura 1.1.4 e explique.

Dada a composição percentual (isto é, dadas as porcentagens de C, H, O, etc.), como é que podemos determinar a fórmula mínima? A determinação da fórmula mínima consiste em determinar o **número de átomos** de cada elemento que está presente na fórmula mínima.

Para que você compreenda bem o processo, vamos inicialmente fazer o raciocínio inverso em um exemplo e vamos utilizar **massas apenas aproximadas**:

Massas atômicas: C 12; H 1; O 16.

Fórmula: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

Massa molecular = $2 \times 12 + 4 \times 1 + 16 = 60$

Porcentagens:

$$\text{C: } \frac{2 \times 12}{60} \times 100 = 40 \%$$

$$\text{H: } \frac{4 \times 1}{60} \times 100 = 6,67 \%$$

$$\text{O: } \frac{2 \times 16}{60} \times 100 = 53,3 \%$$

Sendo essas operações já bem familiares, você não terá dificuldade de generalizar a maneira de calcular a porcentagem de cada elemento da forma descrita a seguir:

$$\text{porcentagem} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de átomos} \times \text{massa atômica} \times 100}{\text{massa molecular}}.$$

O problema que nos foi apresentado consiste em determinar o número de átomos de um elemento quando conhecemos a porcentagem (e, naturalmente, a massa atômica do elemento). Considerando isto, escrevemos a expressão acima em outra forma:

$$\text{n}^\circ \text{ de átomos} = \frac{\text{porcentagem} \times \text{massa molecular}}{\text{massa atômica} \times 100}.$$

Nesta expressão você pode ver claramente por qual razão é necessário conhecer a massa molecular para determinar a fórmula da substância.

Como a massa molecular é a mesma para qualquer dos elementos (de uma mesma fórmula), podemos ainda dizer que:

$$\text{n}^\circ \text{ de átomos} = \text{CONSTANTE} \times \frac{\text{porcentagem}}{\text{massa atômica}}.$$

Assim você percebe que, se dividirmos as porcentagens de cada elemento pela correspondente massa atômica, obtemos números que são *proporcionais* aos números de átomos de cada elemento na fórmula (molecular ou mínima): dividindo os resultados uns pelos outros (é mais fácil dividir todos pelo menor deles), a constante da fórmula acima é cancelada, e os resultados tendem a ser números inteiros ou frações relativamente simples.

Um exemplo pode ajudar a clarear isto bem mais: qual é a fórmula mínima de uma substância cuja análise elementar mostrou a seguinte composição percentual: C 50,00 %; H 5,59 %; O 44,41 %?

Dividindo as porcentagens pela massa atômica do elemento correspondente, teremos:

$$\text{n}^\circ \text{ de átomos de C} \propto \frac{50,00}{12,0107} = 4,1629547$$

$$\text{n}^\circ \text{ de átomos de H} \propto \frac{5,59}{1,00794} = 5,545965$$

$$\text{n}^\circ \text{ de átomos de O} \propto \frac{44,41}{15,9994} = 2,7757291.$$

Dividindo cada um desses números pelo menor deles:

Com 3 algarismos significativos

(C):	$\frac{4,1629547}{2,7757291} = 1,4997698$	1,50
(H):	$\frac{5,545965}{2,7757291} = 1,998021$	2,00
(O):	$\frac{2,7757291}{2,7757291} = 1,000000$	1,00

Como o número de átomos tem que ser um número inteiro, devemos multiplicar os três valores por 2, e assim chegamos à fórmula mínima (C₃H₄O₂)_n.

Problema 1.1.14. Deduza a fórmula mínima para um composto com a seguinte composição percentual: C 54,53 %; H 9,15 %; O 36,32 %.

Os exemplos do texto e do problema anterior deram resultados muito redondos porque foram utilizados valores de porcentagem *calculados*, muito exatos. Quando lidamos com dados experimentais (nem sempre muito precisos), os erros

introduzidos dificultam um pouco as operações, mas mesmo assim é possível obter bons resultados em muitos casos. Como exemplo, vamos examinar o caso do problema 1.1.10, composto A, cujos valores experimentais são C 72,04 %; H 8,35 %. Naturalmente a porcentagem de oxigênio é $100 - 72,04 - 8,35 = 19,68$ %.

$$\begin{aligned} \text{(C): } \frac{72,04}{12,0107} &= 5,9979851 \Rightarrow \frac{5,9979851}{1,2300461} = 4,876 \Rightarrow 5 \\ \text{(H): } \frac{8,35}{1,00794} &= 8,2842233 \Rightarrow \frac{8,2842233}{1,2300461} = 6,731 \Rightarrow 7 \\ \text{(O): } \frac{19,68}{15,9994} &= 1,2300461 \Rightarrow \frac{1,2300461}{1,2300461} = 1,000 \Rightarrow 1 \end{aligned}$$

Fórmula mínima: $(C_5H_7O)_n$.

De fato, a fórmula molecular do composto A é $C_{10}H_{14}O_2$, que corresponde à fórmula mínima com $n = 2$.

Como você percebe, ao utilizar resultados experimentais comuns de porcentagem, os números do cálculo das fórmulas mínimas não saem tão redondos, mas ainda permitem conclusões úteis na maioria dos casos.

Problema 1.1.15. Faça o mesmo (calcular a fórmula mínima) para os compostos B e C do problema 1.1.10, utilizando os dados experimentais (para B: C 72,03 %; H 8,73 %. Para C: C 81,02 %; H 8,28 %).

Você precisa ter consciência de que essas imprecisões podem nos enganar com relativa facilidade. Se os números obtidos nessas divisões não estão muito próximos de valores inteiros, a diferença tanto pode ser devida a imprecisões da determinação experimental como pode ser consequência da necessidade de multiplicar todos os valores por certos números inteiros, assim resultando nos valores redondos que verdadeiramente correspondem à fórmula mínima. Considere o exemplo a seguir, onde vamos admitir que as porcentagens foram determinadas com precisão suficiente para que os números inteiros da fórmula mínima tenham que estar corretos até a primeira casa decimal, pelo menos.

Composição percentual: C 84,41 %; H 15,59 %. Qual é a fórmula mínima?

Como a soma é exatamente 100 %, concluímos que é um hidrocarboneto.

$$\begin{aligned} \text{(C): } \frac{84,41}{12,0107} &= 7,0279001 \Rightarrow \frac{7,0279001}{7,0279001} = 1,00 \\ \text{(H): } \frac{15,59}{1,00794} &= 15,467191 \Rightarrow \frac{15,467191}{7,0279001} = 2,20 \end{aligned}$$

Observe que, se adotássemos a mesma tolerância que tivemos no problema anterior, concluiríamos que nossa fórmula mínima é $(CH_2)_n$. Mas, como admitimos que a precisão da medida foi suficientemente alta para que os números inteiros estivessem corretos até a primeira casa decimal, o valor 2,20 é inadmissível, e precisamos multiplicar esses números por números inteiros até achar um resultado correto.

Na tabela 1.1.1 você vê que, claramente, multiplicando os valores por 5 encontramos os resultados mais próximos de números inteiros, e nossa fórmula mínima deve ser $(C_5H_{11})_n$.

Tabela 1.1.1. Procurando números inteiros

	× 1	× 2	× 3	× 4	× 5	× 6	× 7	× 8
C	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00
H	2,20	4,40	6,60	8,80	11,00	13,20	15,40	17,60

Para que você possa avaliar melhor a necessidade de alta precisão para determinar fórmulas mínimas, a tabela 1.1.2 a seguir apresenta a porcentagem de carbono para hidrocarbonetos C_1 a C_{20} , alcanos, alcenos e alcinos. Note que não foram incluídos alcadienos, alcadi-inos, etc., que complicariam ainda mais a situação.

Tabela 1.1.2. Porcentagem de carbono em vários hidrocarbonetos

Carbonos	Alcanos	Alcenos	Alcinos
C_1	74,87		
C_2	79,89	85,63	92,26
C_3	81,71	85,63	89,94
C_4	82,66	85,63	88,82
C_5	83,24	85,63	88,16
C_6	83,63	85,63	87,73
C_7	83,91	85,63	87,42
C_8	84,12	85,63	87,19
C_9	84,28	85,63	87,02
C_{10}	84,41	85,63	86,88
C_{11}	84,52	85,63	86,76
C_{12}	84,61	85,63	86,67
C_{13}	84,69	85,63	86,59
C_{14}	84,76	85,63	86,52
C_{15}	84,82	85,63	86,46
C_{16}	84,87	85,63	86,40
C_{17}	84,91	85,63	86,36
C_{18}	84,95	85,63	86,32
C_{19}	84,99	85,63	86,28
C_{20}	85,02	85,63	86,25

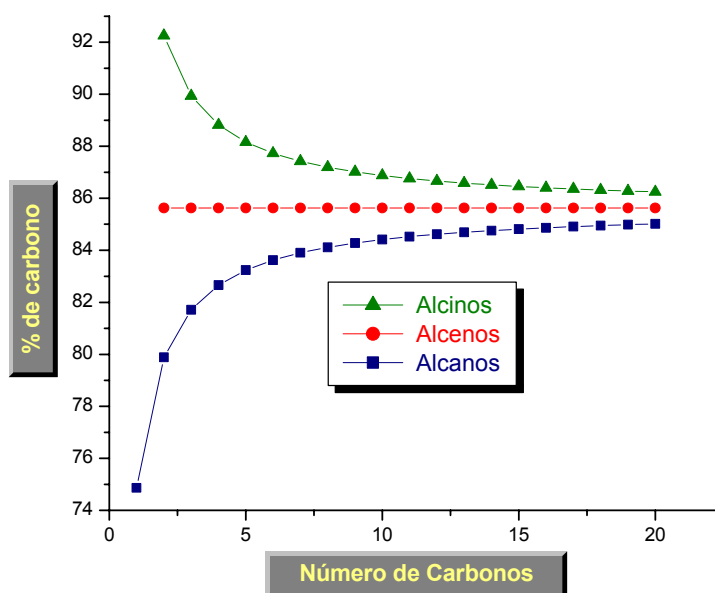
Considerando o erro admissível das análises elementares de $\pm 0,4$ unidades de porcentagem, até quantos carbonos podemos distinguir um *alcano* de seus vizinhos? É evidente, pela tabela, que a distinção fica cada vez mais difícil conforme se aumenta o número de carbonos. Mas, se tomarmos ao pé da letra o erro de $\pm 0,4$, vemos que a diferença teria que ser menor do que 0,8, o que só ocorre até C_4 (observe a tabela 1.1.3, que inclui as diferenças entre casos consecutivos).

Tabela 1.1.3. Diferenças entre porcentagens

Carbonos	Alcanos		Alcinos	
	%	Dif	%	Dif
C ₁	74,87	> 5,02		
C ₂	79,89		92,26	> 2,32
C ₃	81,71	> 1,83	89,94	
C ₄	82,66	> 0,94	88,82	> 1,12
C ₅	83,24	> 0,58	88,16	
C ₆	83,63	> 0,39	87,73	> 0,43
C ₇	83,91	> 0,28	87,42	
C ₈	84,12	> 0,21	87,19	> 0,23
C ₉	84,28	> 0,17	87,02	
C ₁₀	84,41	> 0,13	86,88	> 0,14

Entre alcenos, evidentemente, não há diferença alguma, pois os alcenos todos têm a mesma fórmula mínima $(CH_2)_n$.

O gráfico da figura 1.1.4 foi feito com os dados da tabela 1.1.2, para ajudá-lo a visualizar melhor esses valores.

**Figura 1.1.4. Porcentagem de carbono em hidrocarbonetos**

Muitas vezes, utilizando algum tipo de informação complementar, é possível deduzir a fórmula molecular a partir da fórmula mínima, sem necessidade de medir a massa molecular.

Um tipo de “informação complementar” pode ser a própria tetravalência do carbono: se admitirmos que o carbono é sempre tetravalente, somente algumas fórmulas moleculares podem ser possíveis para uma certa fórmula mínima; com sorte, apenas uma fórmula é possível, e assim estamos resolvidos.

Hidrocarbonetos saturados constituem exemplos ilustrativos. Se uma análise foi feita com precisão suficiente para termos certeza que a fórmula mínima de um composto é $(CH_4)_n$, já sabemos que o composto é o metano ($n = 1$), pois não é possível fazer nenhuma fórmula estrutural para $n > 1$ se o carbono for tetravalente. Da mesma maneira, a fórmula mínima $(CH_3)_n$ só pode corresponder ao etano, ($n = 2$), pois nenhum outro valor de n resulta em uma fórmula estrutural possível (excluindo, obviamente, a possibilidade de estarmos falando de um radical).

Uma outra informação complementar muito útil provém do fato de a **valência** do carbono ser um **número par**: como o hidrogênio é monovalente, qualquer hidrocarboneto tem obrigatoriamente um número par de hidrogênios, não importando se for saturado ou não. Mais interessante ainda é que a adição de elementos bivalentes como o oxigênio e o enxofre não altera esta condição: ***substâncias orgânicas contendo apenas C, H, O, S têm obrigatoriamente número par de hidrogênios em suas moléculas.***

Se você tiver, por exemplo, uma fórmula mínima $(CH_3O)_n$, pode já concluir que n tem que ser par, porque o número de hidrogênios é par.

Problema 1.1.16. Você sabe que um número ímpar pode ser representado como $2x + 1$, sendo x um número inteiro. Mostre que o produto de dois números ímpares, $(2p + 1) \times (2q + 1)$, é invariavelmente um número ímpar.

Moléculas orgânicas contendo nitrogênio trivalente (além dos já mencionados C, H, O, S) são um pouco mais complicadas: se o número de nitrogênios for ímpar, o número de hidrogênios será também ímpar; se for par, o número de hidrogênios será par.

Podemos usar muitas outras informações, como ponto de ebulição, equivalente de neutralização (para ácidos carboxílicos), etc.

Determinação de massa molecular

Observação: “massa molar” e “massa molecular” são expressões usadas às vezes sem distinção correta de seu significado, sendo comuns também as expressões (incorretas, rigorosamente falando) “peso molecular”, “peso atômico”, etc. A rigor, **massa molecular** é um valor em **unidades de massa atômica** (“uma”, ou, em inglês, “amu”), correspondendo à soma das massas atômicas de todos os átomos presentes na molécula; “massa molar” é a massa que corresponde a 1 mol de substância, portanto é expressa em gramas (g). Numericamente, entretanto, os dois valores são idênticos. Neste texto estaremos sempre interessados na massa molecular; como, porém, ela é numericamente igual à massa molar, às vezes determinamos a massa molar para, assim, ficarmos conhecendo a massa molecular.

Em centros de pesquisa bem equipados, a determinação da massa molecular é feita principalmente por espectrometria de massas, cujos detalhes veremos logo adiante. Os espectros de massas podem dar informações de grande precisão, variando de ± 1 a frações tão pequenas como $\pm 0,0001$ (ou até menor) unidades de massa atômica, conforme o tipo de aparelho utilizado (diz-se, dos aparelhos mais precisos, que são espectrômetros de **alta resolução**).

No entanto, mesmo quando é possível a obtenção de espectros de massas, nem sempre eles resolvem o problema de determinar a massa molecular. Algumas substâncias não apresentam “pico molecular” em seus espectros, isto é, a molécula ionizada não tem estabilidade suficiente para sobreviver até atingir o detector do instrumento. O analista pode ser iludido pelos dados experimentais, ou pode não conseguir comprovar aquilo que ele deseja, como consequência da ausência do pico molecular.

Veremos detalhes mais adiante, mas por ora você deve ter consciência de que espectrometria de massas **não** é uma solução infalível para todos os problemas de determinar massas moleculares.

Há **dois** métodos clássicos, para determinar a massa molar, que ainda são muito úteis: (1) medidas de massa, volume, temperatura e pressão de gases e (2) medidas de abaixamento do ponto de fusão de soluções.

A lei dos gases ideais, se simbolizarmos por M a massa molar e por m a massa (em gramas) de uma certa quantidade de gás ou vapor, pode ser escrita:

$$PV = \frac{m}{M}RT \quad \Rightarrow \quad M = \frac{mRT}{PV}$$

Se, portanto, tivermos uma certa quantidade de gás ou vapor de uma substância e determinarmos a massa, a temperatura, a pressão e o volume, poderemos calcular a massa molar.

Para líquidos relativamente voláteis, como o heptano ou decano, um método bem simples consiste em introduzir uma pequena massa ($\approx 0,1$ g), bem conhecida, do líquido no alto de uma coluna de Torricelli: o líquido evapora, a coluna de mercúrio desce, e fica relativamente simples determinar o volume, a pressão e a temperatura do vapor.

As medidas de abaixamento do ponto de fusão de soluções são bem mais simples de efetuar com solventes orgânicos do que com a água, porque boa parte dos solventes orgânicos tem K_f (a **constante crioscópica**) bem maior do que a água (K_f da água = 1,86; para ciclo-hexano, $K_f = 20,0$; para cânfora, $K_f = 39,7$). Isto resulta em variação do ponto de fusão bem grande, podendo ser medida com termômetros comuns e não exigindo os termômetros especiais graduados em 0,01 °C requeridos pelas soluções aquosas.

Medindo-se um abaixamento do ponto de fusão de uma solução, encontrando-se um valor Δt (°C), a massa molar pode ser calculada da seguinte forma:

$$M_a = \frac{K_f \times m_a \times 1000}{\Delta t \times m_s}$$

Nesta fórmula:

M_a é a massa molar da amostra.

K_f é a constante crioscópica do solvente.

m_a é a massa da amostra utilizada (g).

Δt é a diferença entre o ponto de fusão do solvente puro e o ponto de fusão da solução.

m_s é a massa do solvente utilizada (g).

Problema 1.1.17. Uma solução de 4,48 g de uma certa substância em 50,0 g de benzeno apresentou ponto de fusão de 3,45 °C. Qual é a massa molar da substância? Dados: K_f do benzeno = 5,12; ponto de fusão do benzeno = 5,50 °C.

Conhecendo a massa molecular (ou molar, que numericamente dá na mesma) e a composição percentual de uma substância, podemos determinar sua fórmula molecular. A maneira mais simples consiste em determinar primeiro a fórmula mínima, como você já viu, e encontrar o valor de n confrontando a massa da fórmula mínima com a massa molecular. Você percebe que, se a fórmula mínima estiver correta, não é preciso saber a massa molecular com muita precisão, na maioria dos casos. Valores aproximados podem decidir facilmente se n deve valer 1 ou 2 ou 3.

Problema 1.1.18. A substância do problema anterior apresentou a seguinte composição percentual: C 64,1 %; H 4,40 %; Cl 31,3 %. Qual é sua fórmula molecular?

Problemas

1. Em um tubo de ensaio limpo e tarado foi introduzida uma amostra desconhecida (61,3 mg) e cânfora ressublimada (534,5 mg). Introduziu-se o tubo em um banho de óleo pré-aquecido a 180 °C, agitando o conteúdo com um fio de platina até a fusão completa (não se deve aquecer prolongadamente porque a cânfora sublima), removeu-se do banho e deixou-se esfriar. O sólido foi triturado e seu ponto de fusão foi determinado, encontrando-se o valor 142,9 °C. O ponto de fusão da cânfora pura, determinado com o mesmo termômetro, foi de 178,5 °C. Qual é a massa molar da amostra?

2. A mesma substância do problema anterior apresentou a seguinte composição percentual: C 76,21 %; H 11,23 %. Qual é sua fórmula molecular?

3. O abaixamento do ponto de fusão de uma solução é proporcional à concentração de acordo com a expressão $\Delta t = c \times K_f$, onde Δt é o abaixamento do ponto de fusão em °C e c é a concentração expressa em moles da substância dissolvida por 1000 g de solvente. (a) Quais são as unidades da constante crioscópica K_f ? (b) Como é que, desta expressão, podemos chegar a

$$M_a = \frac{K_f \times m_a \times 1000}{\Delta t \times m_s} ?$$

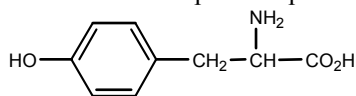
(c) Encontre as unidades de K_f segundo esta última expressão.

4. Qual é a menor massa molecular possível para uma substância cuja análise indique 7,81 % de carbono?

5. Se você dispusesse das informações adicionais de que a molécula da substância do problema anterior contém apenas 1 átomo de carbono; que, além do carbono, há apenas mais um elemento, e que este elemento é monovalente, qual seria a fórmula da substância?

6. Uma substância orgânica teve sua composição percentual determinada com muita precisão, resultando nos valores C 60,98 %; H 11,94 %. Qual é a menor massa molecular possível para esta substância?

7. Uma proteína da gelatina (proveniente de ossos bovinos) foi analisada por hidrólise e separação dos aminoácidos, encontrando-se que ela continha 0,21 % (g de aminoácido / 100 g de proteína) do aminoácido tirosina. Qual é a menor massa molecular possível para esta proteína?



Tirosina

8. A **clorofila a** contém apenas um átomo de magnésio em sua estrutura. Em uma determinação muito precisa, encontrou-se o valor 2,72 % para o magnésio. Qual é a massa molecular da clorofila a? Dado: massa atômica do magnésio = 24,305.

9. Qual é o valor da maior porcentagem de carbono que é possível para um alcano?

10. Um certo líquido de ponto de ebulição inferior a 40 °C foi analisado, chegando-se à conclusão de que sua fórmula seria $C_4H_{10}O$. Discuta as possibilidades deste líquido ser:

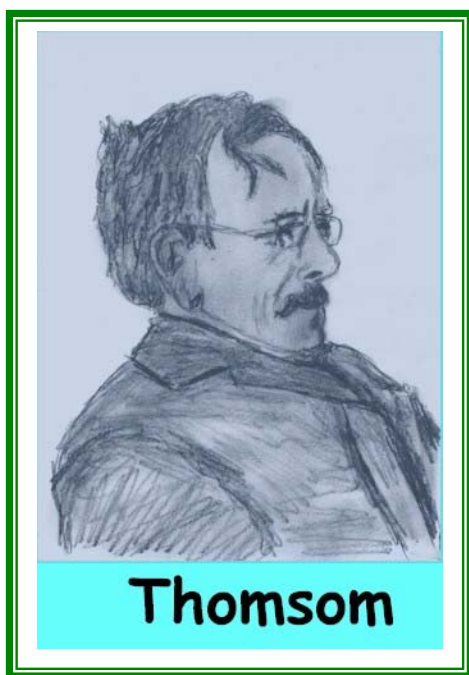
- a) Um fenol
- b) Um ácido carboxílico
- c) Um éster
- d) Um éter
- e) Um álcool
- f) Um hidrocarboneto aromático
- g) Um peróxido orgânico
- h) Um ozonídeo
- i) Um aldeído
- j) Uma cetona



Capítulo 1.2

Espectrometria de Massas

Instrumentação



Pode-se dizer que a espectrometria de massas começou com os experimentos de J. J. Thomson⁶ sobre “raios catódicos” e condutividade elétrica de gases. Na sua essência mais primitiva, o espectrômetro de massas é muito semelhante (ou melhor, tem muitos pontos em comum) a um “tubo de raios catódicos”, usados ainda hoje em osciloscópios e em aparelhos de televisão; nestes últimos, são chamados de “tubos de imagem”, pois é em sua superfície que é produzida a imagem da tela de televisores e muitos monitores de computadores.

O mais importante princípio físico envolvido é que partículas carregadas eletricamente, quando em movimento, podem ter suas trajetórias alteradas tanto por campos elétricos como por campos magnéticos: a **magnitude** do desvio (isto é, o **quanto** a partícula é desviada de sua trajetória original) é uma função

de muitas variáveis (a velocidade da partícula eletricamente carregada, a intensidade do campo, etc.) que incluem a **massa** da partícula carregada em questão.

Em um tubo de imagem de um televisor⁷, por exemplo, seu cátodo (um pequeno cilindro metálico aquecido ao rubro por um resistor elétrico colocado em seu

⁶ Joseph John Thomson, 1856-1940, físico inglês. Ganhou o prêmio Nobel de Física de 1906.

⁷ No interior de todos esses tubos (de imagem, de osciloscópio ou em vários tubos utilizados por J. J. Thomson) é necessário que seja produzido um vácuo muito eficiente ($\approx 10^{-6}$ mmHg), pois a presença de gases alteraria completamente o comportamento das partículas carregadas. O mesmo acontece nos modernos espectrômetros de massas: uma das maiores dificuldades para sua operação é a necessidade de manter todo o interior do aparelho a uma pressão muito baixa, de $\approx 10^{-6}$ mmHg.

interior) emite elétrons (os elétrons soltam-se do metal por estarem com energia cinética muito alta em razão do aquecimento) que são acelerados em direção à tela por um ânodo mantido em um potencial fortemente positivo (≈ 300 V) em relação ao cátodo. Alguns elétrons “caem” no ânodo, mas muitos passam através de um furo e atingem a tela, que é coberta de um material fosforescente que emite luz ao ser atingido por elétrons em alta velocidade⁸.

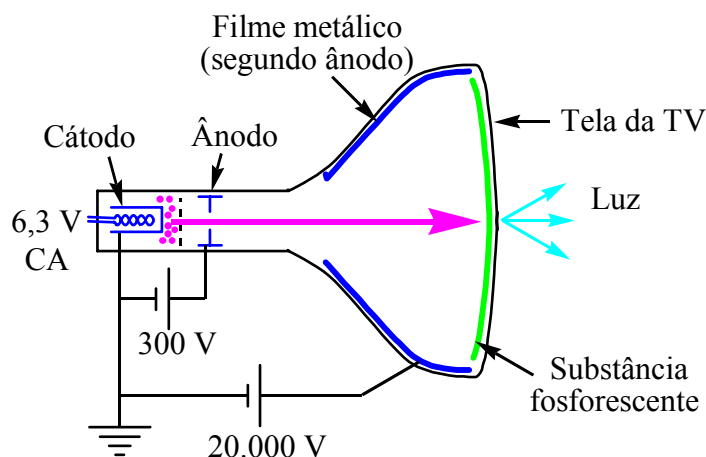


Figura 1.2.1. Tubo de imagem de televisores

Se os elétrons, após passarem pelo furo do ânodo, forem deixados à vontade, continuam sua trajetória em linha reta e produzem apenas um ponto luminoso no centro da tela. Para produzir a imagem é necessário fazer o feixe de elétrons desviar-se da trajetória original, para o que se usa um **campo magnético** gerado por bobinas colocadas no pescoço do tubo. As bobinas são alimentadas com correntes elétricas variáveis, gerando um campo magnético variável que faz o feixe eletrônico **varrer** a tela (começa com um ponto no alto e à esquerda da tela, que se desloca horizontalmente para a direita, produzindo uma linha horizontal no alto da tela; aí o ponto volta rapidamente para a esquerda, mas um pouquinho abaixo. Daí movimenta-se novamente para a direita, traçando outra linha horizontal um pouco abaixo da primeira; em um tubo de televisor comum são traçadas 525 linhas horizontais em 1/30 de segundo). Como a varredura é muito rápida, a persistência de nossa visão (combinada com uma certa persistência da emissão de luz também) nos dá a impressão de que a tela toda está iluminada, quando na realidade está sendo produzido apenas um ponto em cada instante. Variando adequadamente a **intensidade** do feixe de elétrons, são produzidos os pontos mais claros e mais escuros que constituem a imagem.⁹

Usando vários tipos de tubos de raios catódicos e, especialmente, usando tubos contendo **gases** em seu interior, Thomsom percebeu que gases como o ar, hélio, hidrogênio, etc., podiam gerar íons **positivos**, que eram atraídos pelo cátodo: ao utilizar cátodos perfurados, alguns íons atravessavam os furos (após serem acelerados em direção ao cátodo) e produziam “raios” de eletricidade **positiva**.

⁸ Ao se chocarem com a tela, os elétrons perdem energia cinética e ficam se acumulando na tela e em sua vizinhança, criando um potencial negativo que se oporia à vinda de mais elétrons, interrompendo o processo; o interior do tubo de imagem é coberto com um filme metálico, mantido a um potencial positivo muito alto (15.000 – 45.000 V) para drenar esses elétrons “desativados”.

⁹ Nos tubos de TV em cores são produzidos três feixes eletrônicos, cada um deles atingindo uma substância fosforescente que gera luz de cores diferentes (vermelho, verde e azul).

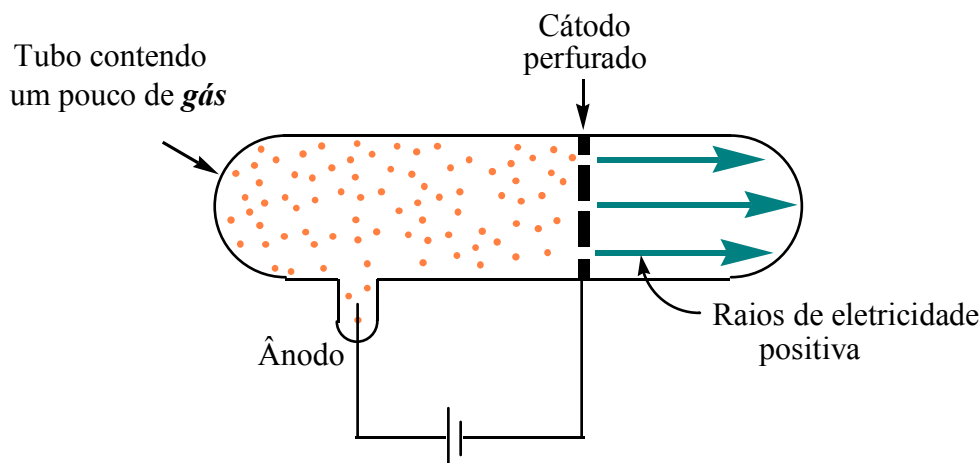


Figura 1.2.2. Um dos tubos de Thomsom

Ao tentar defletir esses “raios” com campos magnéticos, porém, Thomsom verificou que eles eram constituídos por partículas muito mais pesadas do que os elétrons, pois era necessário usar campos magnéticos muito mais fortes para conseguir a mesma deflexão. Estes eram, naturalmente, íons He^+ , Ne^+ , etc., que têm massas vários milhares de vezes maiores do que a massa de um elétron.

Não é difícil compreender esta relação: se duas partículas na mesma velocidade e com a mesma carga elétrica (digamos, a carga de um elétron em valor absoluto) adentrarem um campo magnético uniforme, as duas partículas ficam sujeitas a uma mesma força que leva a partícula a descrever uma órbita **circular**. A força exercida pelo campo magnético é a força **centrípeta** do movimento circular. Sabemos, da física elementar, que a força centrípeta é:

$$\text{Força centrípeta} = F_c = \frac{mv^2}{r}$$

m : massa da partícula

v : velocidade da partícula

r : raio da órbita circular.

Reescrevendo para obter o valor de r :

$$r = \frac{mv^2}{F_c}.$$

Assim, se as duas partículas entram no campo magnético com a mesma velocidade v e sofrem a mesma força centrípeta F_c , o **raio** de sua trajetória circular será diretamente proporcional à **massa** de cada partícula. Ou seja, partículas de **maior** massa sofrem **menor** deflexão.¹⁰ A força sofrida por uma partícula com carga z que se move com uma velocidade v **perpendicularmente** a um campo magnético cuja indução magnética tem valor B é $F_c = Bzv$ (se v forma um ângulo θ com o campo magnético, o valor é $Bzv \sin\theta$).

¹⁰ Uma maneira fácil de lembrar esta relação consiste na analogia de um carro leve e um caminhão carregado, bem pesado, tentando ambos fazer uma curva apertada na mesma velocidade. Qual deles consegue fazer a curva mais apertada sem capotar?

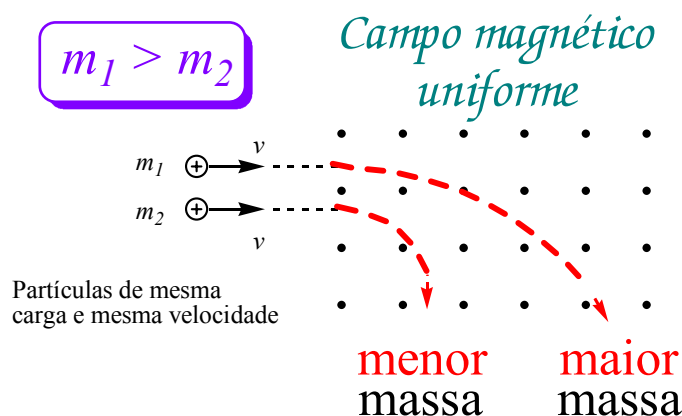
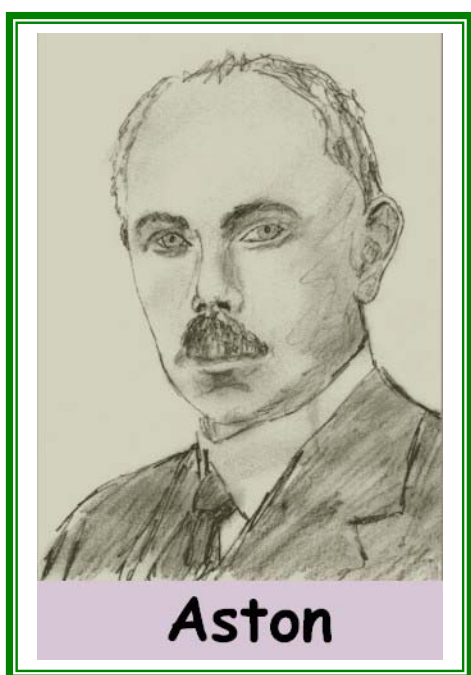


Figura 1.2.3. Partículas carregadas em um campo magnético

Problema 1.2.1. Para que se apliquem as equações simples aqui apresentadas, é necessário que os íons entrem no campo magnético todos com **a mesma velocidade**; íons de massas diferentes são, no entanto, acelerados a velocidades diferentes pelos campos elétricos usados para acelerá-los. Em espectrógrafos antigos eram usados **filtros de velocidade**, que deixavam passar íons apenas com uma certa velocidade. Você seria capaz de imaginar um filtro de velocidade usando um campo elétrico e um campo magnético?

Problema 1.2.2. Na verdade, os filtros de velocidade **não são necessários**; quando os íons são acelerados por campos elétricos, sua velocidade final dependerá de sua massa de tal forma que, mesmo os íons tendo velocidades diferentes, o raio de curvatura ainda será uma função da massa. Um íon de carga z em um ponto de um campo elétrico (criado pela placa aceleradora), cujo potencial (potencial do ponto) é V , tem uma energia potencial zV ; este íon é acelerado em direção à placa e, ao atravessá-la (pelo furo), terá uma energia cinética igual à sua energia potencial original (zV), pois a energia potencial terá sido toda transformada em energia cinética ($\frac{1}{2}mv^2 = zV$). Ao entrar no campo magnético, o raio de curvatura será como mostrado no texto, $r = mv^2/F_c$; mostre que, se a força centrípeta exercida pelo campo magnético é $F_c = Bzv$, então $\frac{m}{z} = \frac{r^2 B^2}{2V}$ ou, o que dá na mesma, $r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mV}{z}}$. (Em outras palavras, mantendo tudo constante, o raio da curvatura é proporcional à raiz quadrada da massa, independentemente da velocidade com que o íon entrou no campo magnético).



E pronto. Este foi o princípio pelo qual Aston¹¹, um dos estudantes de Thomsom, conseguiu separar os isótopos do neônio e fazer várias outras medidas de massa com seu espectrógrafo de massas (“espectrógrafo” porque era utilizada uma chapa fotográfica para “ver” os íons, que deixavam uma impressão na chapa) já em 1919.

Os modernos espectrômetros de massa são aparelhos muito sofisticados, muito evoluídos, e apresentam-se em vários tipos que divergem pela maneira de produzir os íons positivos e pela maneira de separá-los uns dos outros conforme suas massas. Não vamos, porém, entrar em muitos detalhes, por duas razões principais: primeiro, porque não é um momento adequado para você mergulhar em minúcias das várias técnicas, você aproveitará muito melhor se

¹¹ Francis William Aston, 1877-1945, cientista inglês. Ganhou o prêmio Nobel de Química de 1922.

estudar os detalhes mais tarde; segundo, porque o princípio básico de todo espectrômetro de massas é o mesmo, no sentido de fazer uso das propriedades eletromagnéticas das partículas carregadas em movimento para distingui-las pelas respectivas massas.

Mas que conversa é essa? As moléculas orgânicas, que são as que nos interessam aqui, *não* têm carga elétrica. Como é que vamos fazer, afinal, para medir suas massas?

Examinando o esquema simplificado de um espectrômetro de massas (figura 1.2.4), você poderá compreender tudo isto com facilidade.

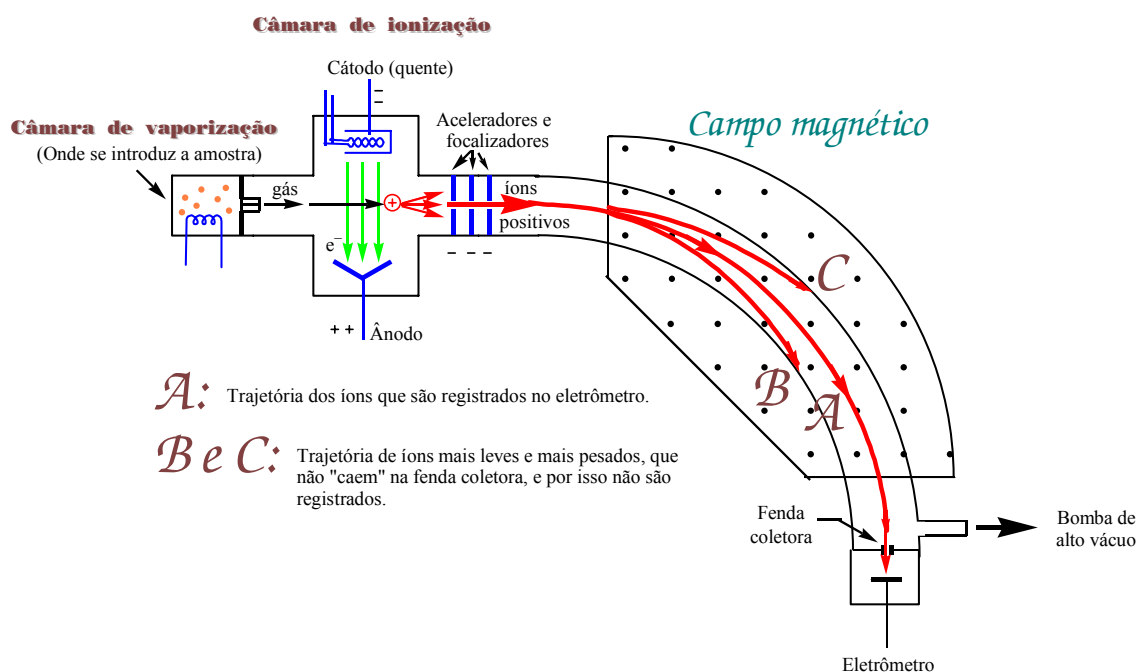


Figura 1.2.4. Esquema simplificado de um espectrômetro de massas moderno

A amostra é introduzida numa câmara de vaporização, aquecida e sob vácuo; esta câmara é conectada com o interior do restante do aparelho através de um furo muito fino. Como a pressão é maior dentro da câmara de vaporização, o vapor passa pelo furo fino produzindo um fluxo de gás. Este gás atravessa então uma região chamada de câmara de ionização: elétrons que se desprendem de um cátodo aquecido são fortemente acelerados em direção a um ânodo, cruzando em seu caminho o fluxo de gás. Quando os elétrons, com alta energia cinética, se chocam com as moléculas do gás, produzem íons. Formam-se íons positivos e negativos, mas somente os positivos nos interessam: apenas eles são acelerados pelos discos aceleradores, mantidos em potencial negativo. Alguns íons positivos, assim acelerados, atravessam um furo ou fenda dos discos, entrando no tubo curvo a uma velocidade apropriada. O campo magnético aí existente provoca a curvatura da trajetória desses íons em função de sua massa¹². Apenas íons de uma determinada massa (ou m/z , mais corretamente) seguem a trajetória que os leva à fenda coletora, resultando em um sinal no eletrômetro. Íons mais leves ou mais pesados seguem trajetórias que os levam a se chocarem com as paredes do tubo; eles são assim

¹² Mais rigorosamente, em função da razão entre a massa e a carga do íon, m/z . A grande maioria dos íons apresenta carga “unitária”, igual à carga do elétron (em valor absoluto); mas no espectrômetro de massas, não é possível distinguir um íon que tenha massa m e carga z de outro que tenha massa $2m$ e carga $2z$, por exemplo, pois ambos têm o mesmo valor de m/z .

desacelerados, descarregados e passam a se comportar como simples moléculas de gases comuns, que são evacuados pelo sistema de vácuo.¹³

Para obter um **espectro** de massas, fazemos o campo magnético variar entre dois extremos, registrando o sinal obtido no eletrômetro em função do campo magnético. Conforme o campo aumenta, íons cada vez mais pesados são dirigidos para a fenda coletora e geram um sinal no eletrômetro. **O resultado é um gráfico em que no eixo horizontal temos o valor de m/z (uma função do campo magnético aplicado) e no eixo vertical temos a indicação da *quantidade* relativa de íons com aquele valor de m/z , ou seja, o sinal do eletrômetro.**

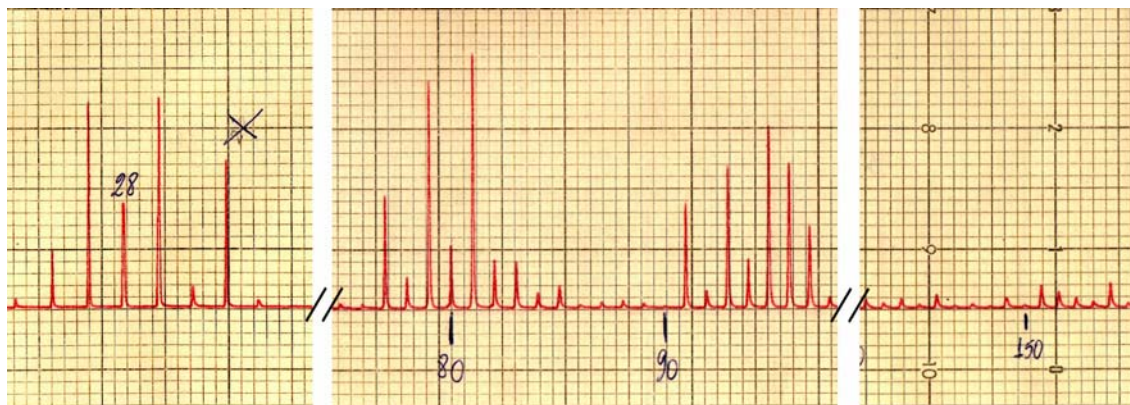


Figura 1.2.5. Aparência de um espectro de massas feito em um espectrômetro antigo, hoje obsoleto

Na figura 1.2.5 são mostrados três trechos de um mesmo espectro, feito em um espectrômetro antigo (hoje obsoleto, já não se usa mais este tipo) com registrador mecânico (o papel deslocava-se conforme o campo magnético variava, enquanto a pena subia ou descia de acordo com o sinal do eletrômetro).

Como você pode ver observando a figura 1.2.5, a escala de massas (m/z) não era linear¹⁴, e o analista tinha que ficar marcando a escala no espectro, um processo muito trabalhoso.

Os espectros feitos em espectrômetros modernos são muito mais simples: o espectrometrista introduz inicialmente uma substância padrão, que produz picos já bem conhecidos (é comum o uso de “perfluoroquerosene”, ou PFK na sigla em inglês), e o espectro resultante é utilizado por um computador para fazer uma escala de calibração. Quando a amostra desconhecida é introduzida, o espectro obtido é comparado, pelo computador, ao espectro do padrão: o computador pode, então, traçar o espectro da amostra com escala linear e com os valores da escala já bem determinados. Na figura 1.2.6 está um exemplo para você comparar.

¹³ Ao encontrar as paredes metálicas do tubo, qualquer íon é descarregado e transforma-se em molécula neutra.

¹⁴ Quando se utiliza amplificação suficiente do sinal do eletrômetro, obtemos um espectro como o da figura 1.2.5, contendo um pico para cada unidade de massa atômica (com poucas falhas ocasionais; veja como o pico de m/z 90 é muito pequeno, quase inexistente). Ao examinar a figura 1.2.5 você deve compreender que a distância entre dois picos consecutivos é de 1 unidade de massa atômica; se a escala de massas fosse linear, esta distância seria sempre a mesma. É claramente visível, na figura, que a distância entre dois picos consecutivos é bem maior à esquerda, diminuindo cada vez mais conforme progredimos para a direita.

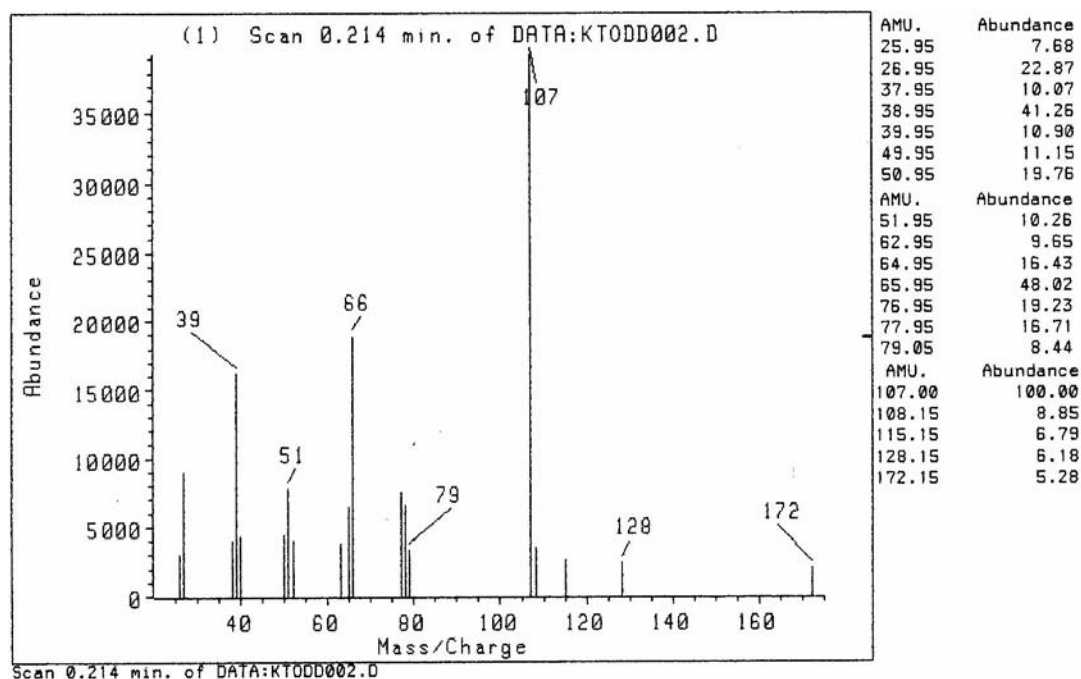
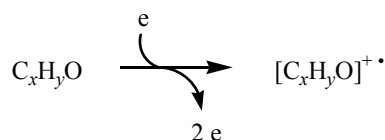


Figura 1.2.6. Espectro de massas mais moderno

Mas vamos esclarecer alguns pontos obscuros. Que história é essa de obtermos partículas *positivas* ao bombardear moléculas orgânicas neutras com *elétrons* (que são *negativos*) ?

Ocorre que os elétrons que atingem as moléculas orgânicas neutras na câmara de ionização estão com energia cinética muito alta¹⁵: ao atingir uma molécula orgânica, o elétron muito energizado não pode parar subitamente e incorporar-se à molécula; o que ele normalmente faz é chocar-se com um dos elétrons e *retirar* este elétron da molécula, que fica assim com uma carga positiva. Naturalmente, como um elétron foi retirado, o íon resultante tem agora um elétron desemparelhado, ou seja, é um *íon radicalar* positivo.



Esquema 1.2.1. Formação de íon radicalar positivo por impacto de elétron

Não entenda isto de forma errada: íons negativos *são* formados no processo, mas em rendimento muito menor ($1/10^4$ dos íons positivos). Além do baixo rendimento, os íons negativos geralmente incorporam boa parte da energia do elétron, o que faz com que eles sejam íons com conteúdo de energia muito alto. A molécula sofre rápida fragmentação e, por isso, fica difícil observar íons negativos. Os espectrômetros são, por essas razões, projetados para observação apenas de íons positivos.

Não vamos nos estender mais na instrumentação, mas você deve compreender que o que expusemos aqui deve ser tomado apenas como exemplo. Existem

¹⁵ 70 eV, ou 6750 kJ/mol, é um valor comumente utilizado. Para químicos orgânicos, esta energia parece assustadoramente alta. Ao atingir uma molécula orgânica, porém, os elétrons usualmente transferem para a molécula uma quantidade de energia bem menor do que esta (5 a 7 eV, ou cerca de 600 kJ/mol seria um valor típico). A energia dos elétrons pode ser variada alterando a diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo.

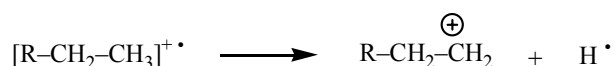
inúmeras variações, em instrumentos diferentes, de vários aspectos: a formação dos íons pode ser feita de outras maneiras, há várias formas de executar a separação dos íons, etc.

Íons formados no processo

Inicialmente, forma-se o chamado “íon molecular”, muitas vezes representado por $M^{+\bullet}$, que corresponde à molécula inteira menos um elétron. Se este íon molecular fosse suficientemente estável, o espectro de massas mostraria apenas um único pico (mais picos de isótopos, veja adiante), e ficaria muito simples determinar assim a massa molecular.

No entanto, íons radicalares orgânicos não são, em geral, estáveis; a instabilidade é ainda maior porque a molécula absorve parte da energia do impacto com o elétron ao formar o íon. Como consequência o íon molecular sofre, geralmente, rápida **fragmentação** assim que se forma, dando origem a vários outros íons e a moléculas neutras.

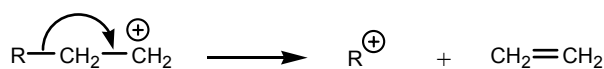
Aqui vale a pena parar e refletir um pouco. O íon molecular é um íon radicalar; a fragmentação mais natural para este tipo de íon consiste na ruptura **homolítica** de uma das ligações químicas¹⁶, o que conduz à formação de um **fragmento neutro radicalar** e a um **fragmento positivo não radicalar**. Vamos examinar o exemplo de um alceno, mostrado no esquema 1.2.2. Com a ruptura homolítica da ligação C-H, forma-se H^\bullet e um fragmento positivo.



Esquema 1.2.2. Uma fragmentação de um íon radicalar de alceno

É de grande importância que você compreenda bem que o fragmento neutro H^\bullet não pode aparecer no espectro de massas: sendo neutro, ele não é acelerado pelos aceleradores nem é desviado pelo campo magnético. Fragmentos neutros maiores, como $^\bullet CH_2CH_3$, podem sofrer outras fragmentações (formando, por exemplo, $CH_2=CH_2$ e H^\bullet), mas **nenhuma molécula neutra aparecerá no espectro de massas**. Moléculas neutras são simplesmente drenadas para fora do aparelho pelo sistema de vácuo, antes ou depois de sofrerem várias transformações.

Uma vez formado um íon positivo **não radicalar**, como aquele mostrado no esquema 1.2.2, passa a ser bem provável uma ruptura **heterolítica** de outras ligações químicas. Isto porque o íon já tem uma carga positiva: a energia necessária para fazer a ruptura heterolítica é compensada pela energia liberada na formação de uma nova ligação química.



Esquema 1.2.3. Uma fragmentação de um íon positivo

Problema 1.2.3. Tente fazer uma ruptura heterolítica similar à mostrada no esquema 1.2.3 com o **íon radicalar** mostrado no esquema 1.2.2. Além de R^+ , o que mais se formaria? Procure desenhar todos os

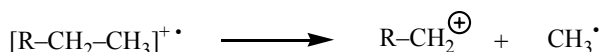
¹⁶ Lembre-se que rupturas homolíticas requerem menor energia do que rupturas heterolíticas, e são normalmente preferidas em **fase gasosa**. Rupturas heterolíticas, que requerem maior energia, ocorrem geralmente em **solução**, onde a solvatação dos íons compensa parte da energia necessária.

elétrons e verifique se é possível fazer alguma coisa estável com este fragmento. Verifique se pode haver formação de uma ligação química que compense a energia necessária para formar R^+ .

Forma-se aqui uma molécula neutra bem estável, $CH_2=CH_2$ (*que não aparece no espectro*), e um outro íon positivo não radicalar, R^+ . Este, naturalmente, pode sofrer novas fragmentações.

Problema 1.2.4. Em um espectro de massas de tetradecano, $C_{14}H_{30}$, parece-lhe razoável esperar ver os picos de m/z 198, 197, 169, 141, 113, 85, 57, 29?

Uma outra possibilidade de ruptura homolítica inicial, além daquela mostrada no esquema 1.2.2, seria a ruptura homolítica de uma ligação C-C com perda, por exemplo, de CH_3^\bullet .



Esquema 1.2.4. Outra possível fragmentação inicial

Neste caso teríamos no espectro um pico de m/z correspondendo a $[M-15]^+$, e seus filhotes gerados por perda de etileno.

Problema 1.2.5. Voltando ao tetradecano, que apresenta $M^{+\bullet}$ com m/z 198, você esperaria encontrar picos correspondendo a m/z 183, 155, 127, 99, 71, 43?

Pela resolução dos problemas 1.2.4 e 1.2.5, você já deve ter percebido que, para alcanos, podemos esperar espectros de massas contendo grupos de sinais a cada 14 unidades de massa atômica (duas séries, uma $M^{+\bullet} - 1 - n \times 28$ e outra $M^{+\bullet} - 15 - n \times 28$).

Observe o espectro de tetradecano apresentado na figura 1.2.7 e verifique que, com exceção dos picos 197 ($M-1$) $^+$ e 183 ($M-15$) $^+$, todos os outros picos mencionados nos problemas 1.2.4 e 1.2.5 não só estão todos presentes, mas também são os principais picos de cada grupo.

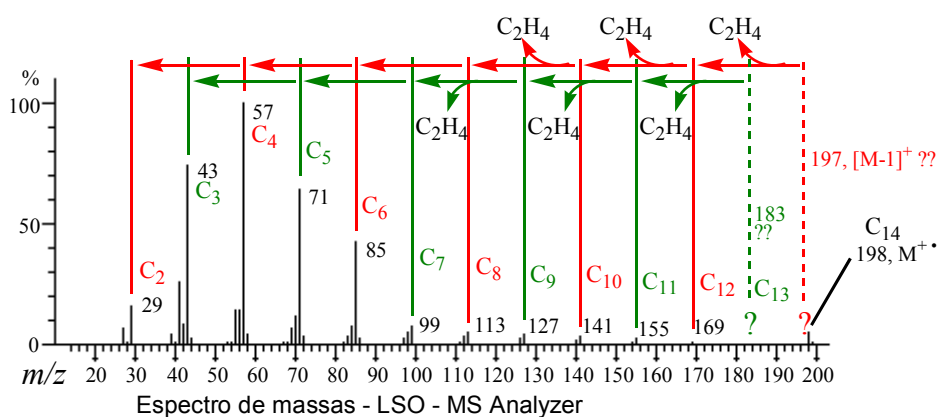


Figura 1.2.7. Espectro de massas do tetradecano

Mas por quais razões temos *grupos* de sinais a cada 14 uma, e não apenas aquele sinal que estávamos esperando (e que é, afinal, o principal de cada grupo)? Há pelo menos dois aspectos que você pode compreender com relativa facilidade.

1. É natural que alguns desses íons acabem por perder mais um átomo de hidrogênio, ou mesmo mais dois ou três, dando origem a picos menores vizinhos aos principais

2. Você não deve se esquecer que o espectrômetro de massas é capaz de separar os **isótopos** dos elementos. Tanto o carbono como o hidrogênio contêm uma pequena quantidade de isótopos com uma unidade de massa maior do que o principal (^{13}C e ^2H , ou D). Algumas moléculas da amostra, portanto, contêm um ou outro desses isótopos (a ocorrência de dois isótopos pesados na mesma molécula é muito improvável para o carbono e o hidrogênio, porque esses isótopos pesados estão presentes apenas em quantidade muito pequena) e, portanto, apresentam massa uma unidade **maior** do que a massa da maioria das moléculas. Observe o pico molecular, de m/z 198: este deveria ser o pico de maior massa do espectro, pois corresponde à molécula inteira, sem sofrer nenhuma fragmentação; no entanto, é claramente visível, à sua direita, um pequeno pico em 199, que corresponde ao pico molecular daquela pequena fração de moléculas que contêm deutério ou ^{13}C . Estendendo essas observações ao restante do espectro, note como a maioria dos picos que já esperávamos encontrar (e que são mesmo os principais de cada grupo) tem, à sua direita, um pequeno pico com uma unidade a mais de massa: são picos de isótopos, principalmente.

Outras possibilidades para explicar as fragmentações

Uma das maiores dificuldades para analisar os espectros de massas provém do fato de que as fragmentações podem, em princípio, ocorrer de muitas maneiras diferentes. A explicação que demos até agora para o espectro do tetradecano pode até corresponder à realidade, mas o mais provável é que ela seja apenas parcialmente verdadeira.

Imagine uma molécula de tetradecano que tenha sido atingida por um elétron em alta velocidade e tenha, assim, acabado de perder um de seus elétrons; uma pergunta que logo nos ocorre é: **qual elétron foi perdido?**

Procure lembrar-se da grande mobilidade dos elétrons (afinal, um elétron tem uma massa de apenas 1/1836 da massa do próton) e de sua natureza ondulatória; lembre-se de fenômenos como o da ressonância, que nos permite interpretar tantos fatos experimentais, e que é baseado no pressuposto de que o elétron pode se **deslocalizar**, isto é, podemos dizer que os elétrons estão **distribuídos** entre várias posições.

Parece então natural imaginarmos que, ao se formar um íon radicalar, aquela **lacuna**, aquela **ausência** de um elétron, não fica propriamente localizada em um ponto específico da molécula, mas **distribui-se** instantaneamente pela molécula inteira. Note a diferença entre “distribuir-se” e “deslocar-se”: não estamos dizendo que a lacuna esteja em um momento aqui e em outro momento ali: estamos dizendo que ela está **ao mesmo tempo** em todas as posições possíveis, como no fenômeno da ressonância. Uma outra interpretação pode ser a do deslocamento rápido: não há verdadeira diferença entre dizer que a lacuna está ao mesmo tempo em dois pontos diferentes ou que a lacuna se desloca rapidamente entre dois pontos: se o deslocamento for suficientemente rápido, ambas as interpretações levam às mesmas conclusões.

Seja como for, temos que juntar a isso mais algumas considerações. Você se lembra que na ressonância, quando consideramos a distribuição de uma carga positiva, dizemos que a forma canônica que tem a carga positiva em posição **mais estável** (de

menor energia) dá uma contribuição **maior** ao híbrido de ressonância. A “lacuna” de que falamos tem ao mesmo tempo um caráter de carga positiva (afinal, há um elétron a menos) e de radical (há um elétron desemparelhado). As formas em que as cargas positivas e os radicais sejam mais estáveis devem, portanto, dar uma contribuição maior; assim, em muitos casos, podemos praticamente **localizar** a lacuna.

Se a molécula de que falamos contém heteroátomos como oxigênio ou nitrogênio, ou se contém uma ligação π , não há muita dúvida: as lacunas são mais estáveis nesses átomos ou na ligação π , e tendem praticamente a se localizarem aí.

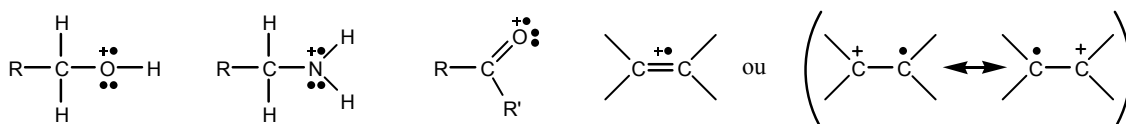


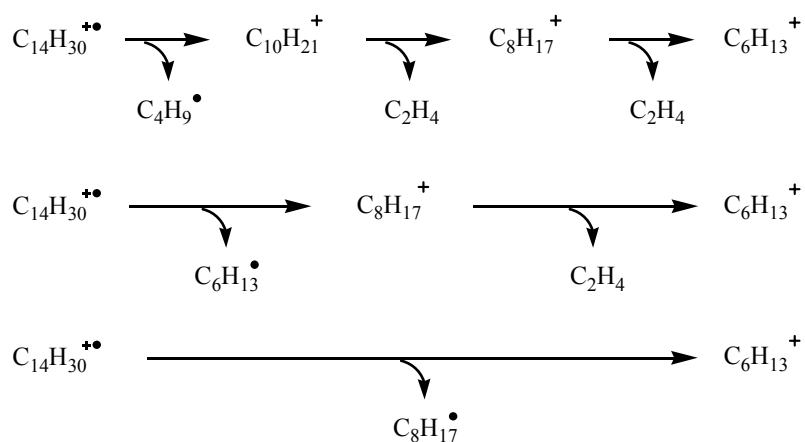
Figura 1.2.8. Moléculas onde a lacuna tende a se localizar em posição definida

Problema 1.2.6. Onde você esperaria que se localizasse a lacuna (+•) em um sulfeto orgânico (RSR')? E em uma nitrila ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$)?

Alcanos lineares, porém, como o tetradecano que estávamos estudando, não têm posição claramente definida para a lacuna. Entretanto, devido ao caráter de carga positiva e de radical que a lacuna apresenta, devemos naturalmente esperar que ela seja mais estável no **interior** da cadeia, onde há maiores possibilidades de hiperconjugação. Sua localização no extremo da cadeia, com caráter de carbocátion e radical primários, é muito desfavorecida; mesmo no segundo carbono ela seria desfavorecida.

Isto nos leva à conclusão de que, no final das contas, a fragmentação perdendo $\text{CH}_3\cdot$ ou $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ é bastante improvável: nem a lacuna deve estar em posição favorável para esta fragmentação, nem os radicais $\text{CH}_3\cdot$ ou $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ apresentam estabilidade que favoreça esta fragmentação.

À luz desses argumentos, vemos que a fragmentação do tetradecano mostrada na figura 1.2.7, apesar de formalmente correta, é uma super-simplificação, pois é mostrada apenas uma pequena parte das possibilidades, e algumas das fragmentações mostradas nem são muito prováveis. Na realidade, o mesmo fragmento positivo pode ser formado de várias maneiras diferentes, como exemplificado no esquema 1.2.5; é bem possível que todas essas reações de fato ocorram.



Esquema 1.2.5. Várias possibilidades para a formação de $\text{C}_6\text{H}_{13}^+$

Problema 1.2.7. Faça um esquema similar ao do esquema 1.2.5 para a formação do cátion $C_5H_{11}^+$ a partir do tetradecano ($C_{14}H_{30}^{+}$). Faça o mesmo para a formação de $C_6H_{13}^+$ a partir do tridecano ($C_{13}H_{28}$).

Intensidade dos picos

A análise da intensidade dos picos é ainda mais difícil, e suas conclusões são muito incertas. Por um lado, devemos claramente esperar que íons mais estáveis dêem origem a picos mais intensos; por outro lado, não devemos nos esquecer da complexidade das reações possíveis, com várias maneiras de fragmentar um íon e várias maneiras de formar um único íon: nestas circunstâncias, fatalmente defrontamo-nos com a necessidade de considerar a *probabilidade* da ocorrência de cada uma das transformações.

Super-simplificando a análise, podemos verificar que as intensidades observadas no espectro do tetradecano (figura 1.2.7) estão razoavelmente de acordo com as seguintes idéias gerais, que você já está acostumado a considerar para reações químicas em solução (lembre-se que os carbocátions formados na fragmentação de um alcano linear têm que ser todos primários, a menos que haja tempo para sofrerem rearranjos):

- O carbocátion metílico, CH_3^+ , é muito pouco estável;
- Entre os carbocátions primários, o etílico ($C_2H_5^+$) é o menos estável;
- Semelhantemente, os radicais CH_3^\bullet e $C_2H_5^\bullet$ são pouco estáveis e dificilmente se formam.

Através de (a) e (b), podemos compreender a ausência do pico em 15 uma (CH_3^+) e a pequena intensidade do pico em 29 uma ($C_2H_5^+$), apesar de que todas as fragmentações poderiam, hipoteticamente, levar a um desses dois cátions.

Através de (c), podemos compreender a ausência do pico em 183 uma ($M-CH_3$)⁺ e a pequena intensidade do pico em 169 uma ($M-C_2H_5$)⁺.

As intensidades dos demais picos estão, vagamente, de acordo com as seguintes idéias:

- Íons maiores, mesmo que já sejam fragmentos, têm possibilidade de se fragmentarem novamente fornecendo íons menores;
- Íons maiores têm maior massa e, por isso, são acelerados mais lentamente pelos aceleradores; dispõem, portanto, de mais tempo para se fragmentarem (em comparação com íons menores, que são acelerados mais rapidamente e não têm tanto tempo para sofrer fragmentação).

Temos, assim, uma concentração natural de íons de menor massa, mas faltando aqueles bem pequenos (1 ou 2 carbonos) que são muito pouco estáveis.

Para que você possa compreender bem o alcance e a importância dessas considerações, vamos examinar mais três espectros de alcanos. Começemos com o espectro de tridecano, $C_{13}H_{28}$, mostrado na figura 1.2.9.

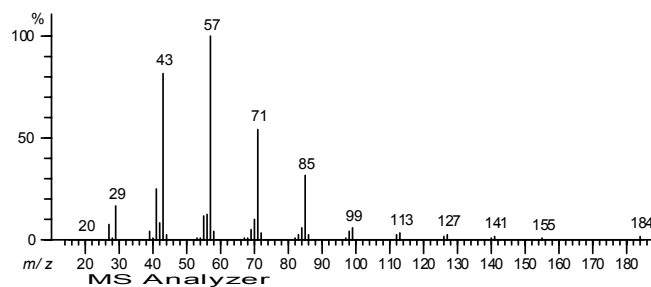


Figura 1.2.9. Espectro do alcano linear $C_{13}H_{28}$, tridecano

Note, para começar, a incrível semelhança com o espectro do tetradecano mostrado anteriormente: podemos ver o pico molecular $M^{+\bullet}$ (m/z 184), mas não há nada em m/z 169 (que corresponderia a $(M-CH_3)^+$) e o pico em m/z 155 ($(M-C_2H_5)^+$) é bem pequeno; no outro extremo, temos C_1 (CH_3^+) praticamente inexistente, e C_2 ($C_2H_5^+$) com menos de 20 %. Importantes também são os mesmos do outro espectro: C_3 , C_4 , C_5 e C_6 .

Observe agora o espectro do isômero (também $C_{13}H_{28}$), mas que apresenta uma ramificação próximo ao extremo da cadeia, o isômero 2-metildodecano, na figura 1.2.10.

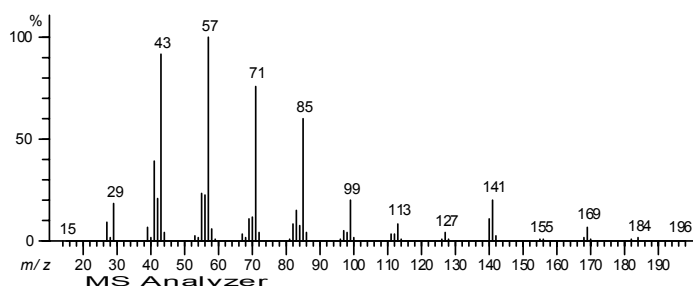
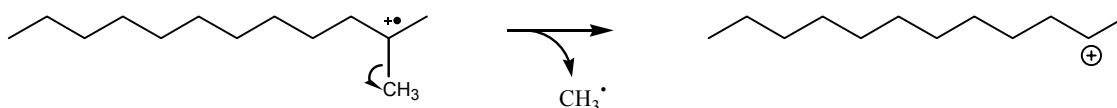


Figura 1.2.10. Espectro do alcano ramificado 2-metildodecano

Se você estava seguindo atentamente a leitura anterior, já deve ter notado uma diferença bem significativa: *agora o pico de $(M-CH_3)^+$ (169) é claramente visível*: de fato, ele é até bem maior do que o pico molecular (184).

Devemos estranhar isto? É claro que não: havendo uma ramificação, há um carbono terciário onde possivelmente a lacuna ($+ \bullet$) teria preferência para se localizar; por outro lado, CH_3^+ pode ser um fragmento neutro difícil de se formar, mas se nosso íon radicalar ramificado perder um grupo CH_3^+ *forma-se um carbocátion secundário*, mais estável do que os primários que vínhamos examinando. São razões suficientes para que esta fragmentação se torne mais importante do que no caso dos alcanos lineares.



Esquema 1.2.6. Perda de CH_3^+ formando carbocátion secundário

Problema 1.2.8. Observe, na figura 1.2.10, uma outra diferença notável: o pico em C_{10} ($M-C_3H_7$) (141) está bem mais forte do que no caso do alcano linear. Explique.

Problema 1.2.9. Represente a ruptura mostrada no esquema 1.2.6 desenhando os elétrons das ligações relevantes, da maneira exemplificada na solução do problema anterior.

Finalmente vamos olhar, na figura 1.2.11, para o espectro de outro isômero, o 4-metildodecano.

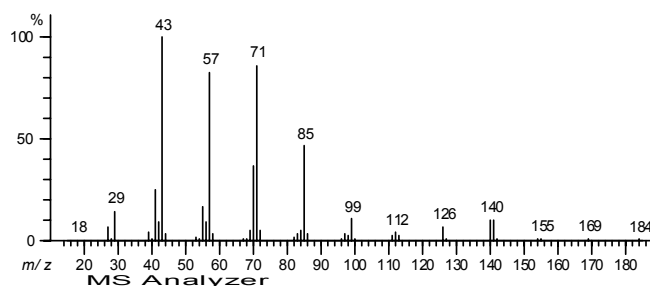
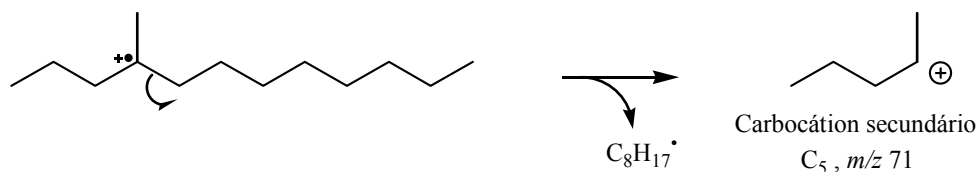


Figura 1.2.11. Espectro de massas do 4-metildodecano

Vemos que, novamente, está presente o pico de C_{12} (169)¹⁷, correspondendo à perda de CH_3^\bullet , mas agora com intensidade menor do que no caso do 2-metildodecano. Igualmente, o pico em C_{10} (141), correspondendo à perda de $C_3H_7^\bullet$, está menos intenso (agora o radical C_3H_7 deve ser *n*-propilo). Por outro lado, observa-se agora um aumento considerável dos picos correspondentes a C_5 (71) e C_3 (43), que passaram a ser maiores do que o de C_4 (57). O aumento do pico de C_5 pode ser explicado com relativa facilidade pela fragmentação mostrada no esquema 1.2.7, com formação de carbocátion secundário.



Esquema 1.2.7. Explicação para o aumento relativo do pico de C_5

Tente explicar você mesmo por quê o pico de C_3 (43) está bem maior neste isômero do que nos anteriores (será que lembrar que radicais secundários são bem estáveis ajudaria?).

Iões moleculares

Os poucos exemplos que já vimos devem já ter deixado claro para você que pode não ser tão fácil localizar e identificar o íon molecular, principalmente de amostras desconhecidas.

Se o pico do íon molecular estiver presente no espectro, não há muita dúvida: ele deve ser o pico de maior massa que apresente intensidade **representativa**¹⁸. Em princípio, bastaria procurar o pico de maior massa (maior m/z) do espectro, ignorando os pequenos picos de isótopos, para localizar o íon molecular.

¹⁷ O programa MS Analyzer, que traçou estes espectros, só escreve valores dentro do gráfico para picos que realmente existam; às vezes um pico pode não aparecer porque sua intensidade é tão pequena que fica menor do que um ponto na escala do desenho, mas se tem um número escrito, o pico **existe**.

¹⁸ Estamos dizendo “intensidade representativa” porque é normal que o pico correspondente ao íon molecular esteja acompanhado de picos de isótopos em $M + 1$ e $M + 2$: os picos de isótopos de compostos orgânicos comuns (C, H, O, N, S) são, porém, invariavelmente bem menores do que o pico que corresponde aos isótopos mais abundantes.

No entanto, há pelo menos dois problemas que podem perturbar esta simplicidade:

1. O pico molecular *pode não estar presente*.
2. Impurezas podem estar (e freqüentemente estão) presentes na amostra; é, infelizmente, comum que uma impureza dê origem a um ou mais picos de massa superior à massa molecular da substância principal da amostra, confundindo o analista.

Precisamos, por isto, fazer várias considerações que ajudem a confirmar que um certo pico corresponde mesmo ao íon molecular.

Paridade das massas

Já tivemos ocasião de dizer que substâncias orgânicas contendo apenas C, H, O, S têm massas moleculares que são necessariamente números *pares*. Esta informação pode se tornar extremamente útil em certas ocasiões. Volte a examinar o espectro da figura 1.2.7: você percebe como os picos mais importantes de cada grupo correspondem a massas ímpares, *com exceção do pico molecular, que tem massa par?*

Isto ocorre porque o íon molecular corresponde à molécula inteira (há só um elétron faltando) e tem que ter massa par; os fragmentos são formados por perda de um radical, formando cátions: tanto os radicais como os cátions têm geralmente massa ímpar, pois contêm um “hidrogênio” a menos do que uma correspondente molécula “completa”.

Uma vez formado um carbocátion, sua transformação em outros carbocátions geralmente envolve perda de moléculas neutras (que têm massa par, portanto o fragmento positivo tem novamente massa ímpar).

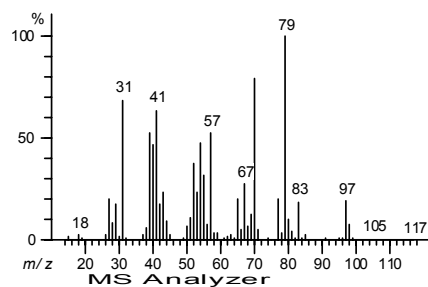
Assim, para substâncias contendo apenas C, H, O, S, o íon *molecular* tem obrigatoriamente massa *par*, e os íons de *fragmentos* comumente têm massa *ímpar*.

É claro, porém, que isto não pode ser tomado muito ao pé da letra: que o íon molecular tem massa par, não há dúvida; mas no próprio espectro mencionado (figura 1.2.7), você pode ver que os picos ímpares são geralmente acompanhados de picos de fragmentos *de massa par*.

Observe o espectro da figura 1.2.6 e veja como há picos importantes de fragmentos com massa 128 e 66. Há mecanismos de fragmentações que podem levar a fragmentos de massa par.

Mas, via de regra, uma análise da paridade das massas é capaz de prestar grande ajuda na identificação do pico molecular.

Problema 1.2.10. Uma substância desconhecida apresentou, na análise elementar de C, H, N, S, o seguinte resultado: C 73,51 %; H 9,98 %. Seu espectro de massas está reproduzido a seguir.



- (a) Localize o pico correspondente ao íon molecular no espectro.
 (b) Determine a fórmula molecular da substância.

Na figura 1.2.12 é mostrado o espectro de 3-metilpent-1-in-3-ol, que é um isômero da substância mencionada no problema 1.2.10. Veja como agora o pico do íon molecular, em 98, é muito mais difícil de localizar, senão impossível.

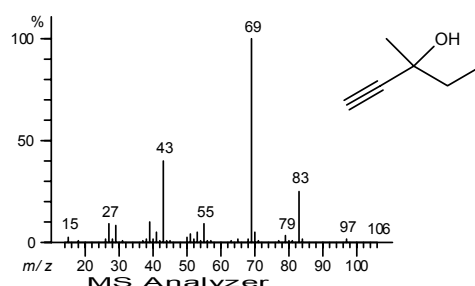
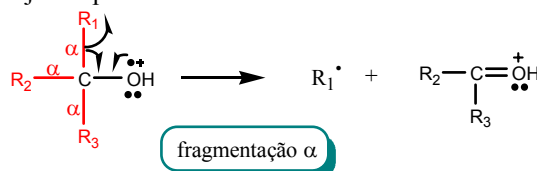


Figura 1.2.12. Espectro de massas de 3-metilpent-1-in-3-ol

Problema 1.2.11. Parece-lhe razoável imaginar que, em uma molécula de álcool, o íon radicalar (a *lacuna*, a falta de elétron) tenda a se localizar no oxigênio (mais especificamente, nos pares de elétrons não ligantes)? E se for assim, parece-lhe razoável supor que a fragmentação da ligação α ao grupo C–OH da forma mostrada a seguir seja um processo favorecido?



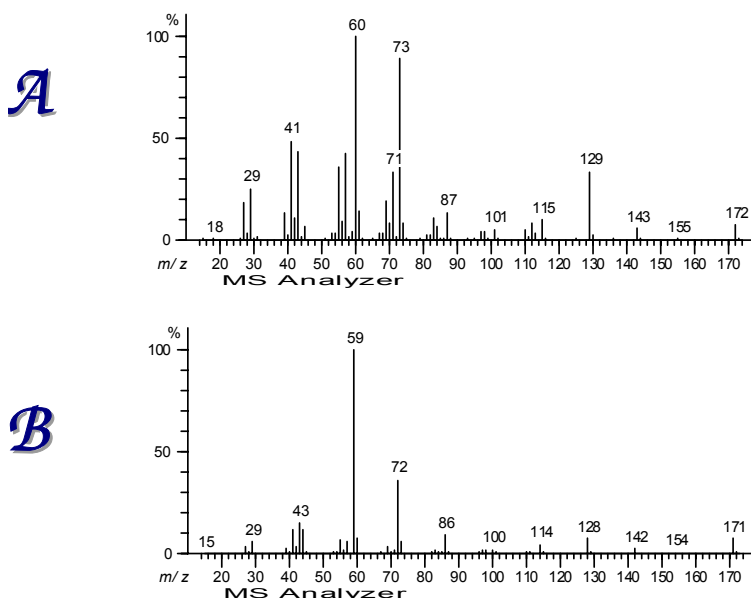
Problema 1.2.12. Considerando a facilidade de ocorrência das fragmentações α mencionadas no problema anterior, você poderia explicar por qual razão os picos de m/z 83 e 69 do espectro da figura 1.2.12 são tão intensos? E por quê o de 69 é muito maior do que o de 83?

Problema 1.2.13. Considerando suas respostas aos problemas anteriores, faça uma previsão de como deve ser o espectro de massas de *tert*-butanol.

Problema 1.2.14. Aproveitando esta sua recém-adquirida habilidade para prever espectros de massas, você acha que poderia distinguir o butan-1-ol do butan-2-ol somente pelos espectros de massas?

Essa questão da paridade fica um pouco mais complicada quando a molécula contém nitrogênio: o nitrogênio tem massa par e valência ímpar: se a molécula contiver apenas um átomo de nitrogênio (além de qualquer número de átomos de C, H, O, S), terá massa ímpar; se contiver dois, terá massa par. Melhor dizendo: se a molécula tiver um número ímpar de átomos de nitrogênio, sua massa será ímpar; se contiver um número par de átomos de nitrogênio, sua massa será par.

Problema 1.2.15. Os dois espectros de massas reproduzidos a seguir correspondem um à decanamida e outro a ácido decanóico. Qual corresponde a qual?



Ions de isótopos

Já mencionamos várias vezes que os espectrômetros de massas separam facilmente os isótopos dos elementos. Tanto o carbono como o hidrogênio têm isótopos com uma unidade a mais de massa atômica, presentes apenas em pequena quantidade: isto resulta em pequenos picos com uma unidade a mais junto dos picos principais de moléculas e fragmentos C_xH_y . Oxigênio, silício e enxofre têm isótopos com $M+1$ e têm também, em quantidade pequena, isótopos com **duas** unidades a mais de massa.

Para uma molécula orgânica comum, o pico em $(M+1)^+$ é pequeno (5 – 10 % do principal M^+) e o pico em $(M+2)^+$ é menor ainda (0,3 – 1 % do principal M^+), porque a probabilidade de ter **dois** isótopos pesados na mesma molécula é muito baixa. O pico em $(M+2)^+$, porém, torna-se mais importante se a molécula contiver enxofre, silício ou se contiver muitos átomos de oxigênio.

Observe a tabela 1.2.1, que fornece as massas exatas de isótopos e sua abundância relativa na forma de fração molar, como a IUPAC costuma fornecer, e também na forma de porcentagem¹⁹.

¹⁹ Em espectrometria de massas, a porcentagem tem um significado ligeiramente diferente do que é utilizado na maioria das circunstâncias. Em geral, 100 % corresponde à soma de todas as porcentagens envolvidas (por exemplo, se temos dois isômeros em uma mistura, dizemos que estão na proporção de 70 % e 30 %, sendo 100 % a soma das duas porcentagens). Em um espectro de massas, porém, atribuímos o valor 100 % **ao maior pico!** É claro, portanto, que a soma de todos os picos resulta em um valor **maior do que 100 %!!** A princípio, ficamos com a impressão de que está tudo errado, mas se você se der ao trabalho de fazer alguns cálculos, poderá facilmente demonstrar que as porcentagens num e noutro sistema ($\Sigma = 100$ % ou principal = 100 %) são **proporcionais**; para o efeito de comparar a intensidade de um pico com a intensidade de outro pico, tanto faz definirmos 100 % como a soma de todos os picos ou definirmos 100 % como o valor do maior pico. Este último processo é mais fácil de aplicar, pois não precisamos ficar medindo todos os picos: simplesmente localizamos o maior, definimos sua intensidade como 100 % e depois comparamos cada pico que nos interessar com este maior. Evidentemente, o “maior” pico é a referência, não tem que ser o maior pico de todo o espectro (por exemplo, podemos tomar o pico M^+ dos isótopos mais comuns como referência (100 %), e dizermos que o pico em $M+1$ tem uma intensidade de 5 – 10 % desta referência).

Tabela 1.2.1. Massa e fração molar de alguns isótopos

Elemento	Isótopo	Massa	Fração molar	%	Massa atômica média (Como aparece na Tabela Periódica)
${}^1\text{H}$	${}^1\text{H}$	1,007 825 0319	0,999 885	100	1,007 94
	${}^2\text{H}$	2,014 101 7779	0,000 115	0,011 5	
${}^{12}\text{C}$	${}^{12}\text{C}$	12 (exata, p. def.)	0,989 3	100	12,010 7
	${}^{13}\text{C}$	13,003 354 838	0,010 7	1,08	
${}^{14}\text{N}$	${}^{14}\text{N}$	14,003 074 0074	0,996 36	100	14,006 7
	${}^{15}\text{N}$	15,000 108 973	0,003 64	0,365	
${}^{16}\text{O}$	${}^{16}\text{O}$	15,994 914 6223	0,997 57	100	15,999 4
	${}^{17}\text{O}$	16,999 131 50	0,000 38	0,038	
	${}^{18}\text{O}$	17,999 160 4	0,002 05	0,205	
${}^{19}\text{F}$	${}^{19}\text{F}$	18,998 403 20	1	100	18,998 403 2
${}^{28}\text{Si}$	${}^{28}\text{Si}$	27,976 926 49	0,922 23	100	28,085 5
	${}^{29}\text{Si}$	28,976 494 68	0,046 85	5,080	
	${}^{30}\text{Si}$	29,973 770 18	0,030 92	3,353	
${}^{31}\text{P}$	${}^{31}\text{P}$	30,973 761 49	1	100	30,973 761
${}^{32}\text{S}$	${}^{32}\text{S}$	31,972 070 73	0,949 9	100	32,065
	${}^{33}\text{S}$	32,971 458 54	0,007 5	0,79	
	${}^{34}\text{S}$	32,967 866 87	0,042 5	4,47	
	${}^{36}\text{S}$	35,967 080 88	0,000 1	0,01	
${}^{35}\text{Cl}$	${}^{35}\text{Cl}$	34,968 852 71	0,757 6	100	35,452
	${}^{37}\text{Cl}$	36,965 902 60	0,242 4	32,00	
${}^{79}\text{Br}$	${}^{79}\text{Br}$	78,918 337 9	0,506 9	100	79,904
	${}^{81}\text{Br}$	80,916 291	0,493 1	97,28	
${}^{127}\text{I}$	${}^{127}\text{I}$	126,904 468	1	100	126,904 47

Se você quiser saber a intensidade relativa dos picos $(M+1)^+$ e $(M+2)^+$ (em relação à intensidade de M^+) pode proceder da forma exemplificada a seguir para uma substância de fórmula $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$:

Pico em 170 (M^+): 100 %

Pico em 171 ($M+1$)⁺:

$$10 \times 1,08 = 10,8$$

$$18 \times 0,0115 = 0,207$$

$$2 \times 0,038 = 0,076$$

$$\Sigma = 11,083 \Rightarrow (M+1)^+ : 11,1 \%$$

Pico em 172 ($M+2$)⁺:

$$10 \times 0 = 0$$

$$18 \times 0 = 0$$

$$2 \times 0,205 = 0,41$$

$$\Sigma = 0,41 \Rightarrow (M+2)^+ : 0,4 \%$$

Este cálculo é apenas aproximado, mas dá uma idéia bem razoável da proporção entre os picos M^+ , $(M+1)^+$ e $(M+2)^+$.

Esta proporção varia conforme a fórmula molecular da substância e poderia, em princípio, constituir um método para se deduzir a fórmula molecular. No entanto, devido à pequena intensidade dos picos de isótopos e a outros problemas, este método não é realmente muito útil nem confiável. Muito melhor e muito mais eficiente é a informação que podemos obter dos espectros de massas de alta resolução, como veremos logo adiante.

Halogênios

A proporção dos isótopos constitui uma ferramenta direta para distinguir uns dos outros, com grande facilidade, os halogênios. Isto ocorre porque o iodo e o flúor não têm isótopos, e o cloro e o bromo têm isótopos com diferença de *duas* unidades de massa e *em proporção incomumente alta*. Observe a tabela e veja que os dois isótopos do cloro estão na proporção aproximada de 3:1, e os dois isótopos do bromo estão na proporção aproximada de 1:1. Claramente, a presença de um átomo de bromo em uma molécula orgânica (ou fragmento) provoca o aparecimento de dois picos *na mesma proporção*, separados por duas unidades de massa; no caso do cloro, os dois picos aparecem na proporção de 3:1. Observe, na figura 1.2.13, os espectros de massas dos haletos de etilo, e veja como estão de acordo com estas considerações.

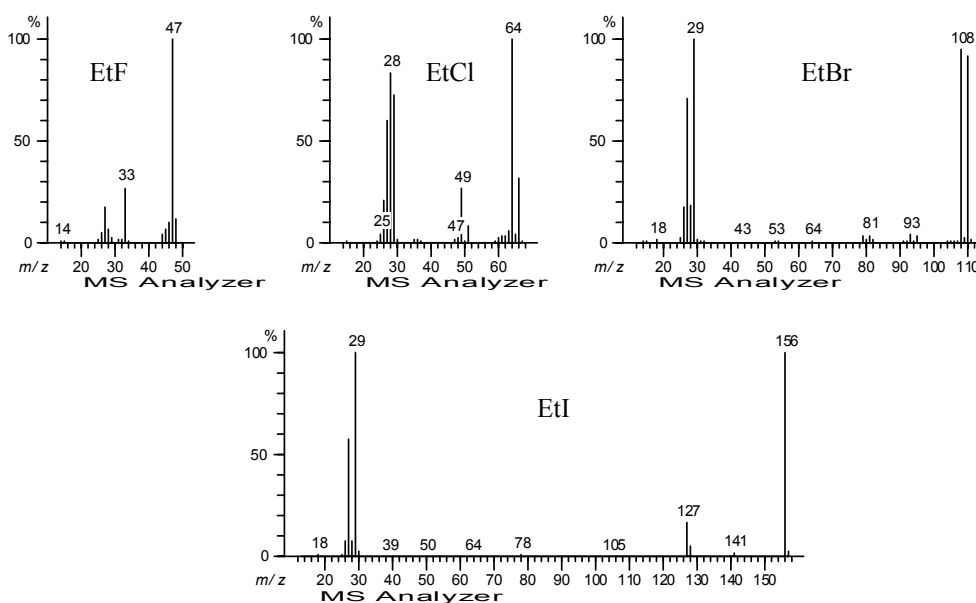


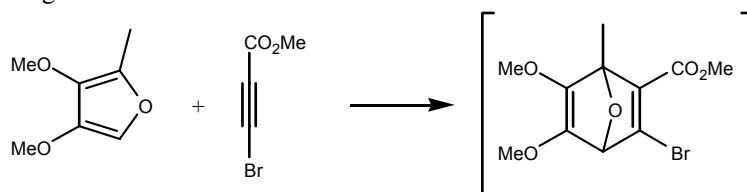
Figura 1.2.13. Espectros de massas dos haloetanos

Evidentemente, esta história de identificar o halogênio pelos picos de isótopos é especialmente útil quando a fórmula da substância é desconhecida; se tivermos algumas boas razões para acreditarmos que sabemos a fórmula da parte orgânica (e nossa única dúvida seria *qual* halogênio está presente), só a massa molecular já resolve isto facilmente.

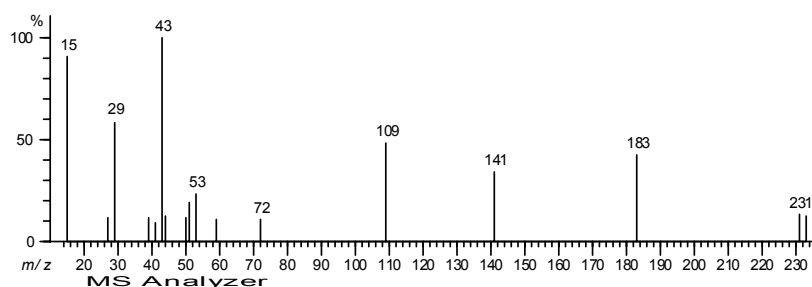
Infelizmente, porém, os halogênios formam radicais Hal^\bullet muito estáveis, de forma que é comum observarmos espectros de substâncias orgânicas halogenadas que não apresentam picos moleculares nem nenhum outro pico correspondendo a fragmentos contendo halogênio: não há, nestes casos, como usar a proporção de isótopos tão característica desses elementos. Em outros casos, podemos usar os picos Hal^+ .

Problema 1.2.16. Em quais dos espectros da figura 1.2.13 poderíamos usar os picos de Hal^+ para identificar o halogênio?

Problema 1.2.17. Um químico efetuou uma reação de Diels-Alder com a intenção de preparar o composto dado na equação a seguir:



No entanto, as análises de RMN de ^1H e de ^{13}C mostraram claramente que o produto não tinha a estrutura esperada, sendo presumivelmente um produto de rearranjo ou de outras transformações secundárias. Em um dado momento, a principal dúvida do químico era se o produto obtido continha ou não bromo. Examinando o espectro de massas do produto (reproduzido a seguir), você poderia resolver o problema do tal químico?



Significado dos picos de isótopos

Ao examinar a tabela 1.2.1 você pode, talvez, ficar um pouco confuso com essas massas dos isótopos, que são diferentes das massas atômicas que aparecem em tabelas periódicas comuns.

O significado disto é o seguinte: as massas atômicas que corriqueiramente utilizamos são medidas através de reações químicas, que são realizadas com substâncias comuns, que contêm os vários isótopos dos elementos na proporção que chamamos de “natural”, aquela que ocorre na natureza (aqui na superfície da Terra). Ao usar uma amostra de água muito pura, por exemplo, o hidrogênio que constitui a água é uma mistura de ^1H e de ^2H na proporção natural; o oxigênio que constitui a água também é uma mistura de ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O na proporção natural. As massas atômicas que encontramos, então, são **médias ponderadas das massas dos isótopos**; os “pesos” da média ponderada são as frações molares dos isótopos correspondentes.

Observe os cálculos a seguir, que produzem os valores de massa atômica média a partir das massas atômicas dos isótopos, por média ponderada, para o hidrogênio e para o oxigênio.

Para o hidrogênio:

$$1,0078250319 \times 0,999885 + 2,0141017779 \times 0,000115 = 1,007940754.$$

Na tabela periódica, massa atômica do hidrogênio = 1,00794.

Para o oxigênio:

$$15,9949146223 \times 0,99757 + 16,99913150 \times 0,00038 + 17,9991604 \times 0,00205 = 15,99940493.$$

Na tabela periódica, massa atômica do oxigênio = 15,9994.

Calcule você mesmo para mais alguns elementos, utilizando os dados da tabela 1.2.1.

Isto leva a uma situação curiosa: quando temos que calcular massas atômicas, porcentagens dos elementos, etc., para confrontar com valores determinados experimentalmente *através de reações químicas* (como fizemos no capítulo anterior), temos que usar as *massas atômicas médias*, pois estaremos fazendo reações *com misturas naturais de isótopos*; quando temos, por outro lado, que calcular com precisão qual a massa correspondente a um certo pico do *espectro de massas*, temos que utilizar as *massas atômicas dos isótopos*, pois o espectrômetro de massas separa os picos de isótopos uns dos outros, e cada pico corresponde apenas a um certo conjunto de isótopos, não à média natural (o pico da molécula que contenha um átomo de deutério sai completamente separado do pico da molécula que não contém nenhum deutério; a massa correspondente a cada um dos picos nada tem a ver com o valor da massa média do átomo de H).

Espectros de massas de alta resolução

Aparelhos sofisticados, quando operados com grande cuidado, podem fornecer valores de massas com precisão muito alta, com vários algarismos significativos. Isto nos proporciona um método para *determinar a fórmula molecular* de muitas substâncias *a partir apenas do valor da massa molecular!*

Como é que pode ser isto?

Normalmente, a massa molecular não é suficiente para determinar a fórmula molecular porque há várias fórmulas diferentes que têm a mesma massa. Por exemplo, a massa molecular 28 pode corresponder a N_2 ou a C_2H_4 ; a massa molecular 30 pode corresponder a C_2H_6 ou a CH_2O ; e assim por diante.

Se, porém, pudermos determinar as massas com grande precisão, veremos que as massas que correspondem a diferentes fórmulas *não são mais iguais* umas às outras. Conseqüentemente, podemos dizer qual é a fórmula correspondente a uma certa massa.

Usando os valores da tabela 1.2.1, vamos calcular as massas exatas de N_2 e de C_2H_4 , como exemplo (naturalmente, usamos apenas as massas dos isótopos mais abundantes, que darão o pico principal no espectro):

Para N_2 : $2 \times 14,0030740074 = 28,0061480148$.

Para C_2H_4 : $2 \times 12 + 4 \times 1,0078250319 = 28,0313001276$.

Vemos que os dois resultados começam a divergir a partir da segunda casa decimal. Com um espectrômetro que possa determinar essas massas com, digamos, 4 casas decimais, não temos nenhuma dificuldade para distinguir N_2 de C_2H_4 .

Problema 1.2.18. Calcule as massas moleculares de N_2 e de C_2H_4 usando valores de massa atômica média e compare com os valores acima.

Problema 1.2.19. Faça o mesmo mostrado no exemplo do texto para as fórmulas C_2H_6 e CH_2O .

Problema 1.2.20. Um químico preparou uma substância de fórmula $C_9H_{12}O_2$ mas encontrou certa dificuldade para produzir uma amostra suficientemente pura para dar bons resultados na análise elementar quantitativa (as porcentagens obtidas ficavam fora do permitido pela tolerância de $\pm 0,4$ unidades de porcentagem). Resolveu então fazer um espectro de massas de alta resolução, encontrando o valor de 152,08397 para M^+ . Considerando que uma diferença menor que 5 partes por milhão entre o valor experimental e o calculado já permite uma confirmação da fórmula, você acha que este resultado confirma ou não a fórmula hipotética apresentada acima?

Análise aritmética do espectro

Chamamos de “análise aritmética do espectro de massas” um processo de formulação de hipóteses sobre **quais** fragmentações ocorreram, com base em cálculos aritméticos com as massas correspondentes aos vários picos. É mais ou menos o que temos feito neste capítulo até aqui: se observarmos, em um espectro, um pico que corresponde à massa m_1^+ , e outro pico m_2^+ , sendo $m_1 - m_2 = 28$, deduzimos (como hipótese bem razoável) que m_2^+ se originou de m_1^+ por perda de C_2H_4 .

Naturalmente **todos** os íons (de uma substância pura) têm origem no íon molecular; alguns podem se formar diretamente a partir do íon molecular, mas outros **só podem se formar em duas ou mais etapas**: estes íons provêm, na verdade, de outros íons já fragmentários e/ou rearranjados.

Para fazer este tipo de análise (usando as tabelas 1.2.2 a 1.2.4) você precisa compreender **claramente** que precisamos constantemente considerar que há **dois** tipos de fragmentos: **fragmentos neutros** e **fragmentos iônicos**.

Os picos que observamos no espectro correspondem **exclusivamente** a fragmentos positivos!

Os fragmentos neutros **não aparecem no espectro**, sua existência é apenas uma conjectura: observamos um pico em certa posição m^+ e outro pico em $(m - 15)^+$, deduzimos daí que deve ter ocorrido perda de $CH_3^•$ (15 unidades de massa), mas **não** veremos nenhum pico de $CH_3^•$ no espectro!

Fragmentos neutros

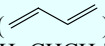

Vamos começar por examinar os fragmentos neutros, cuja existência só podemos deduzir pela **diferença** de massa entre dois picos. Na tabela 1.2.2 estão relacionadas as principais estruturas que podem corresponder a cada valor de diferença de massas.

Como usar esta tabela? Há vários aspectos que você deve considerar. Primeiro, que a tabela não é, e nem pretende ser, completa: estas estruturas devem ser tomadas apenas como **exemplos** de possibilidades, lembrando que podem haver outras. Mesmo as fórmulas escritas podem apresentar outras estruturas, além daquelas representadas: observe, por exemplo, a linha de massa 63; apenas a fórmula $ClCH_2CH_2^•$ está escrita, mas é evidente que $ClCH^•-CH_3$ tem a mesma massa.

Quando examinamos um espectro, sabemos que todos os íons têm origem no íon molecular. Mas a “origem” pode ser indireta, passando por um íon já fragmentado que pode perder outro fragmento. Como podemos resolver questões desta natureza? Há muitas maneiras de obter boas indicações sobre esta relação, incluindo um truque que consiste em considerar uns chamados “íons metaestáveis” que veremos um pouco adiante. Neste momento, porém, vamos apenas examinar alguns exemplos sobre como usar a tabela 1.2.2 na análise aritmética de espectros de massas.

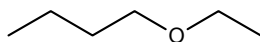
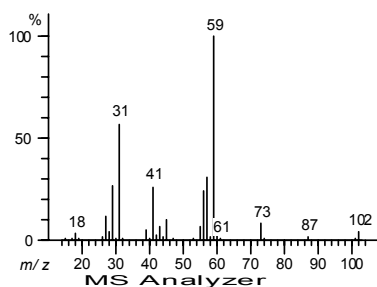
Tabela 1.2.2. Massas de fragmentos neutros

POSSÍVEL SIGNIFICADO ESTRUTURAL DA DIFERENÇA ENTRE DOIS PICOS

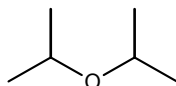
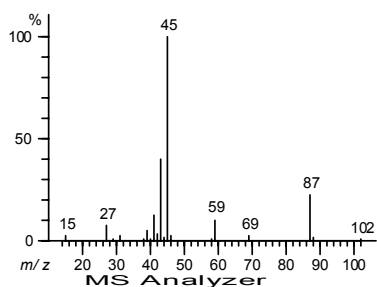
$m_2^+ - m_1^+$	Estrutura possível	$m_2^+ - m_1^+$	Estrutura possível
1	H ⁺	46	NO ₂ ⁺ , CH ₃ CH ₂ OH, H ₂ O+CH ₂ =CH ₂
2	2 H ⁺	47	CH ₃ S ⁺ , C ₂ H ₄ F ⁺
3	3 H ⁺ (muito raro)	48	CH ₃ SH, SO, O ₃
4	4 H ⁺ (muito raro)	49	ClCH ₂
5 a 13	impossível	51	CHF ₂ ⁺
14	CH ₂ (muito raro)	52	C ₄ H ₄ , C ₂ N ₂
15	CH ₃ ⁺	53	C ₄ H ₅
16	CH ₄ , O, NH ₂	54	C ₄ H ₆ ()
17	HO ⁺ , NH ₃	55	CH ₃ CH=CHCH ₂ ⁺
18	H ₂ O	56	 , 2 CO
19	F ⁺	57	C ₄ H ₉ ⁺ , C ₂ H ₅ CO ⁺
20	HF	58	C ₃ H ₈ N ⁺ , SCN ⁺ , CH ₃ COCH ₃ , C ₄ H ₁₀ , NO ⁺ +CO
21 a 25	impossível	59	CH ₃ OCO ⁺ , CH ₃ COO ⁺ , (CH ₃) ₂ COH ⁺ , CH ₃ CONH ₂
26	CH≡CH, C≡N ⁺	60	CH ₃ CO ₂ H, CH ₂ NO ₂ ⁺ , C ₃ H ₇ OH, CH ₂ =C(OH) ₂
27	CH ₂ =CH ⁺ , HCN	61	CH ₃ CH ₂ S ⁺ , HSCH ₂ CH ₂ ⁺
28	CH ₂ =CH ₂ , CO, N ₂ , HCN+H ⁺	63	ClCH ₂ CH ₂ ⁺
29	CH ₃ -CH ₂ ⁺ , CHO ⁺	64	S ₂ , SO ₂ , C ₅ H ₄
30	CH ₂ NH ₂ ⁺ , CH ₂ O, NO ⁺ , C ₂ H ₆	68	Isopreno, C ₅ H ₈
31	CH ₃ O ⁺ , CH ₂ OH ⁺ , CH ₃ NH ₂	69	C ₅ H ₉ ⁺ , C ₃ H ₅ CO ⁺ , CF ₃ ⁺
32	CH ₃ OH, S	70	C ₅ H ₁₀
33	HS ⁺ , FCH ₂ , CH ₃ ⁺ +H ₂ O	71	C ₅ H ₁₁ ⁺ , C ₃ H ₇ CO ⁺
34	H ₂ S	73	C ₃ H ₇ OCH ₂ ⁺ , C ₂ H ₅ OCO ⁺ , CH ₃ CO ₂ CH ₂ ⁺
35 (37)	Cl ⁺	74	C ₄ H ₉ OH
36	HCl, 2 H ₂ O	75	C ₆ H ₃ ⁺
37	HCl+H ⁺	76	C ₆ H ₄ , CS ₂
38	F ₂ , C ₂ N ⁺ , C ₃ H ₃ ⁺	77	C ₆ H ₅ ⁺
39	HC ₂ N, C ₃ H ₃	78	C ₆ H ₆
40	CH≡C-CH ₃	79 (81)	Br ⁺
41	CH ₂ =CH-CH ₂ ⁺	80	HBr
42	CH ₂ =C=O, C ₃ H ₆ , NCO ⁺ , NCNH ₂	85	C ₆ H ₁₃ , C ₄ H ₉ CO ⁺ , C ₃ H ₅ CO ₂ ⁺
43	C ₃ H ₇ ⁺ , CH ₃ CO ⁺ , CH ₂ =CHO ⁺ , HCNO	122	C ₆ H ₅ COOH
44	C ₃ H ₈ , CO ₂ , N ₂ O, CONH ₂ ⁺ , CH ₃ CH ₂ NH ⁺ , CH ₂ =CHOH	127	I ⁺
45	CH ₃ CH ₂ O ⁺ , COOH ⁺ , CH ₃ CH ₂ NH ₂	128	HI

Digamos, por exemplo, que você tenha um espectro onde se vê o pico do íon molecular, em M^+ ; observando o espectro, você vê picos significativos em $M - 15$ e em $M - 28$. Ambos podem ter vindo diretamente do íon molecular, mas aquele de $M - 28$ poderia também ter se formado do íon $M - 15$, com perda de um fragmento neutro de massa 13. Examinando a tabela 1.2.2, você vê que existem fragmentos bem comuns de massa 15 e de massa 28, mas **não existem fragmentos de massa 13**; a conclusão é que o íon de $M - 28$ **não** deve ter se formado a partir do íon de $M - 15$, mas sim **diretamente** a partir do íon molecular M^+ .

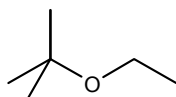
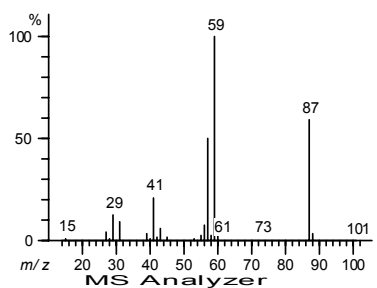
Como exemplo um pouco mais elaborado, considere os espectros dos três éteres isômeros (todos são C₆H₁₄O) mostrados na figura 1.2.14. Note, para começar, a grande coincidência de massa que existe entre os fragmentos dos três casos.



Éter butílico e etílico



Éter di-isopropílico

Éter *terc*-butílico e etílico**Figura 1. 2.14. Espectros de massas de três éteres isômeros**

Apenas no terceiro caso (por quê será?) não é possível ver o pico molecular (102), que está presente nos outros dois. Vamos considerar apenas alguns picos mais importantes²⁰ (considerando os três espectros) para nossa discussão. Na figura 1.2.15 está uma pequena lista, que inclui a diferença de massa entre cada fragmento e o íon molecular (o que corresponde à suposição de que todos esses fragmentos teriam se formado diretamente a partir do íon molecular) e algumas estruturas possíveis para os fragmentos *neutros*, retiradas da tabela 1.2.2.

²⁰ “Importante” tem, aqui, um significado bem subjetivo: pode ser o maior pico de cada grupo, ou apenas os maiores picos do espectro, etc. Um aspecto que costuma ser difícil para o estudante compreender é que os picos de maior massa (mais à direita) têm importância um pouco maior porque eles podem dar origem a outros picos, por fragmentação.

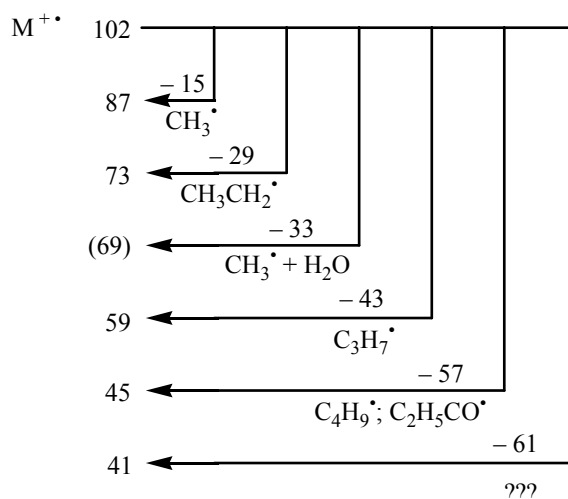


Figura 1.2.15. Primeira tentativa de usar a tabela 1.2.2

Algumas dessas fragmentações são facilmente explicáveis com o que você já conhece. A fragmentação α , já nossa conhecida, é uma das mais importantes em espectrometria de massas, e pode explicar bem alguns desses picos, inclusive a intensidade relativa observada.

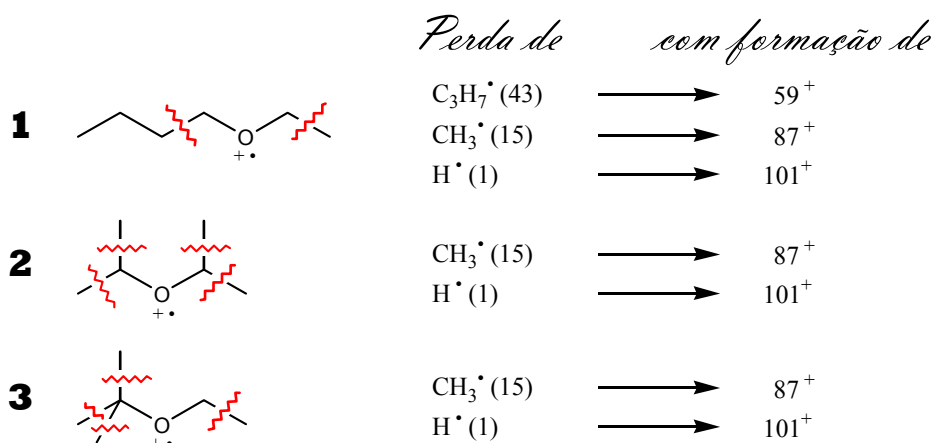
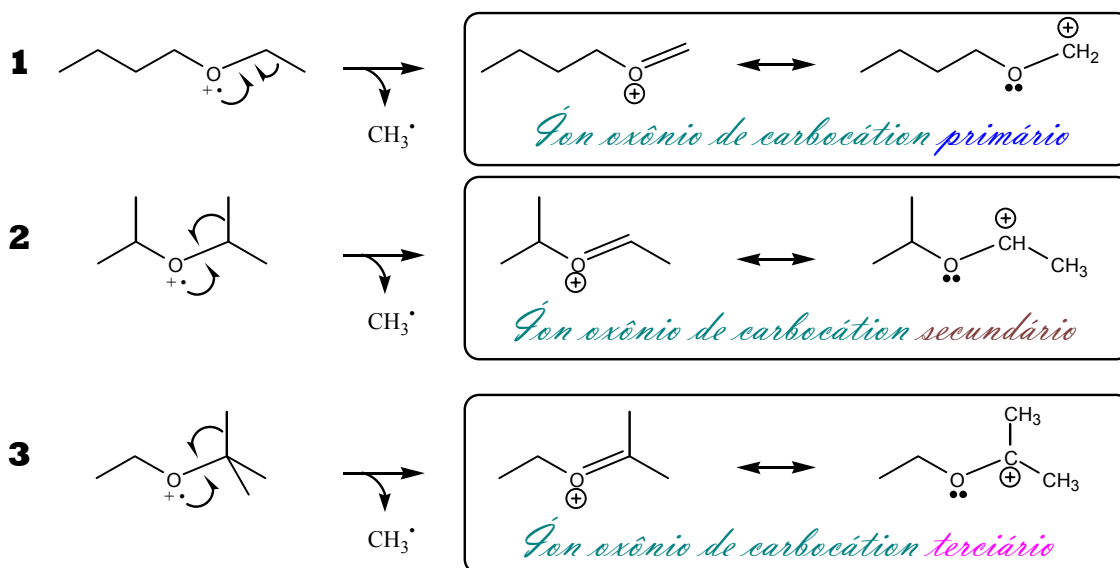


Figura 1.2.16. Fragmentação α

Vemos, pela figura 1.2.16, que qualquer dos três pode perder CH_3^\bullet , explicando a presença do pico em 87 nos três casos. Mais ainda: o composto **1** só pode perder CH_3^\bullet formando carbocátion (na verdade, um íon *oxônio*) primário, pouco estável; o composto **2** pode formar carbocátion secundário e o composto **3** pode formar carbocátion terciário. Observe como a intensidade do pico em 87 está perfeitamente de acordo com essas observações.



Esquema 1.2.8. Mecanismo das fragmentações α e ressonância dos íons oxênio

A fragmentação α indica que o composto **1** poderia também perder $\text{C}_3\text{H}_7^\bullet$ (*n*-propilo): de fato, o pico em 59 ($102 - 43$) é muito mais forte para o caso **1** do que para **2**. No entanto, o pico em 59 volta a ficar muito forte no caso **3**, e não temos como explicar isto através de fragmentação α apenas.

Vamos, no entanto, revisar nossa figura 1.2.15, acrescentando algumas outras possibilidades para obter a figura 1.2.17.

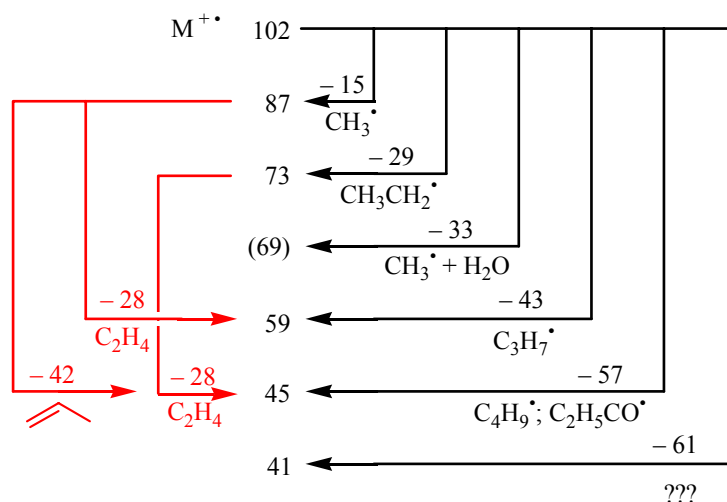


Figura 1.2.17. Outras possibilidades

Vemos, assim, que um mesmo pico (59 ou 45, por exemplo) pode ser explicado de mais de uma maneira. Se não nos parece muito provável que o composto **3** possa perder $\text{C}_3\text{H}_7^\bullet$, podemos talvez explicar o pico em 59 através de perda de CH_3^\bullet seguida de perda de etileno.

Antes, porém, de prosseguirmos nesta análise, vamos dar uma olhada nos fragmentos positivos.

Fragmentos positivos

Os fragmentos positivos são aqueles que correspondem aos *picos* do espectro. As tabelas 1.2.3 e 1.2.4, respectivamente para compostos alifáticos e aromáticos, mostram algumas possibilidades para explicar a presença de certos picos, relacionando o tipo de função orgânica da amostra, picos frequentemente encontrados e massas.

Tabela 1.2.3. Íons positivos de compostos alifáticos

A) SEM HOMÓLOGOS²¹

Origem	Íon positivo	Massa
Aldeído	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{O}^+$	29
Amida	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{O}^+$	44
Ácido	$\text{HO}-\text{C}\equiv\text{O}^+$	45
Éster metílico	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{OH}^+$	74
Ácido	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})\text{OH}^+$	60
Amida	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{NH}_2)\text{OH}^+$	59

B) COM HOMÓLOGOS

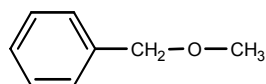
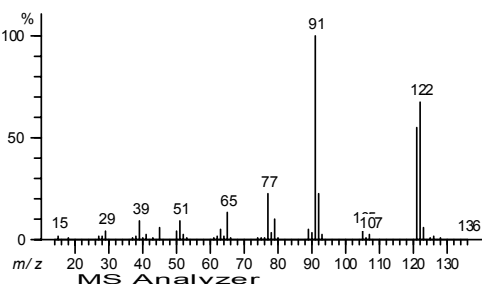
Origem	Menor	m/z	Homólogos	Menor + $14 \times n$
Alcanos	CH_3^+	15	$\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2^+$	15, 29, 43, 57, 71, 85, 99, 113, 127, 141, 155, 169, 183, 197, ...
Alcenos	$\text{C}_2\text{H}_4^{+\bullet}$	28	$\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2^{+\bullet}$	28, 42, 56, 70, 84, 98, 112, 126, 140, 154, 168, 182, 196, ...
Alcenos	C_3H_5^+	41	$\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$	41, 55, 69, 83, 97, 111, 125, 139, 153, 167, 181, 195, ...
Aminas	$\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$	30	$\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{NH}_2^+$	30, 44, 58, 72, 86, 100, 114, 128, 142, 156, 170, 184, 198, ...
Álcoois, éteres	$\text{CH}_2=\text{OH}^+$	31	$\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{OH}^+$	31, 45, 59, 73, 87, 101, 115, 129, 143, 157, 171, 185, 199, ...
Nitrilas	$\text{CH}_3-\text{CN}^{+\bullet}$	41	$\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CN}^{+\bullet}$	41, 55, 69, 83, 97, 111, 125, 139, 153, 167, 181, 195, ...
Cetonas	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{O}^+$	43	$\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{O}^+$	43, 57, 71, 85, 99, 113, 127, 141, 155, 169, 183, 197, ...
Éteres	$\text{CH}_2=\text{OCH}_3^+$	45	$\text{H}-(\text{CH}_2)_p-\text{CH}=\text{O}-(\text{CH}_2)_q-\text{H}^+$ $n = p + q$	45, 59, 73, 87, 101, 115, 129, 143, 157, 171, 185, 199, ...
Tióis, tioéteres	$\text{CH}_2=\text{SH}^+$	47	$\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{SH}^+$	47, 61, 75, 89, 103, 117, 131, 145, 159, 173, 187, ...
Tioéteres	$\text{CH}_2=\text{SCH}_3^+$	61	$\text{H}-(\text{CH}_2)_p-\text{CH}=\text{S}-(\text{CH}_2)_q-\text{H}^+$ $n = p + q$	61, 75, 89, 103, 117, 131, 145, 159, 173, 187, ...

²¹ Não entenda isto de forma errada: vários destes íons *podem ter homólogos, sim!* A expressão “sem homólogos” foi utilizada aqui para deixar claro que a tabela *não mostra as possibilidades para os homólogos*.

Tabela 1.2.4. Íons positivos de compostos aromáticos

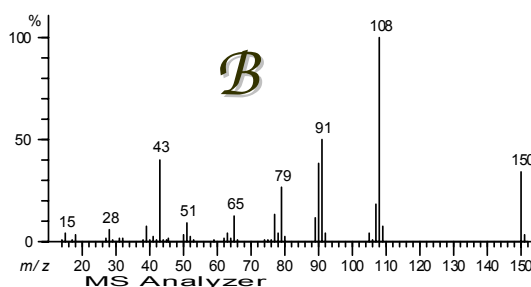
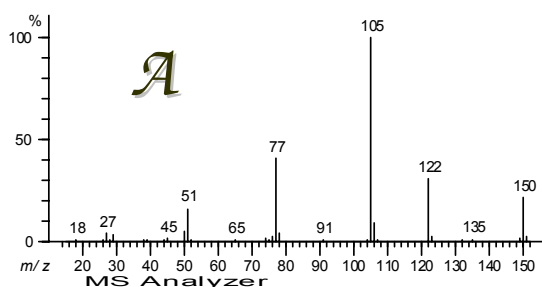
Massa	Íon positivo	Origem
26; 39	$C_2H_2^{+}$; $C_3H_3^{+}$	Anel benzênico
50; 51	$C_4H_2^{+}$; $C_4H_3^{+}$	
52; 65	$C_4H_4^{+}$; $C_5H_5^{+}$	
76; 77	$C_6H_4^{+}$; $C_6H_5^{+}$	
26; 39	$C_2H_2^{+}$; $C_3H_3^{+}$	Derivado benzílico ($C_7H_7^{+}$, 91, é o íon tropílio)
65; 91	$C_5H_5^{+}$; $C_7H_7^{+}$	
105	$C_6H_5CO^{+}$	Derivado benzoílico
149	$C_6H_4(CO)_2OH^{+}$	Derivado <i>o</i> -ftálico

Problema 1.2.21. O éter benzílico e metílico apresenta, no seu espectro de massas, o pico em 91 como o principal. Isto ocorre com muitos derivados benzílicos: o pico em 91 pode não ser o principal, mas sempre está presente. Atribui-se a este pico a estrutura do íon tropílio, $C_7H_7^{+}$. Você poderia dar uma boa razão para este pico ser assim tão intenso?



Éter benzílico e metílico

Problema 1.2.22. Os espectros abaixo correspondem, um ao acetato de benzilo e outro ao benzoato de etilo. Qual é qual?



Você já percebeu que, com essas tabelas, é possível cruzar muitas informações e tirar muitas conclusões. Infelizmente nosso espaço é limitado e não podemos nos estender mais.

Íons metaestáveis

Vamos, antes de mais nada, salientar que este nome (íons metaestáveis) é incorreto e muito inconveniente. Não estamos falando de estabilidade dos íons propriamente, mas sim de **onde** ocorre a fragmentação dentro do espectrômetro de massas. No entanto, esta terminologia é amplamente utilizada e até recomendada pela IUPAC, de modo que você precisa se habituar a ela.

Quando os íons são formados na câmara de ionização, decorre um certo tempo até que eles adquiram sua velocidade final e entrem no tubo curvo onde existe o campo magnético. O tempo total entre a formação de um íon e sua detecção pelo eletrômetro é bem curto (10^{-6} s), mas é suficiente para que ocorram todas as fragmentações. O que é mais importante aqui é que você compreenda que a maior parte deste tempo decorre enquanto o íon está na câmara de ionização; ao entrar no campo magnético, sua velocidade já é máxima e ele rapidamente chegará ao detector. Portanto, é natural que a maior parte das fragmentações ocorram *antes* do íon sofrer aceleração elétrica: o resultado são os picos muito finos dos espectros de massas (veja a figura 1.2.5).²²

No entanto, uma pequena fração dos íons sofre fragmentação *após* sofrer aceleração elétrica e antes de adentrar o campo magnético, produzindo picos “falsos” porque o íon que foi acelerado eletricamente tinha massa maior do que o íon que sofreu deflexão magnética; como a fragmentação pode ocorrer um pouco mais para lá ou um pouco mais para cá, os picos correspondentes a esses íons são bem mais largos do que os picos “normais”. Veja na figura 1.2.18 (um espectro de 1974) alguns picos correspondentes a íons metaestáveis, e observe como eles só aparecem bem quando a amplificação é muito forte.

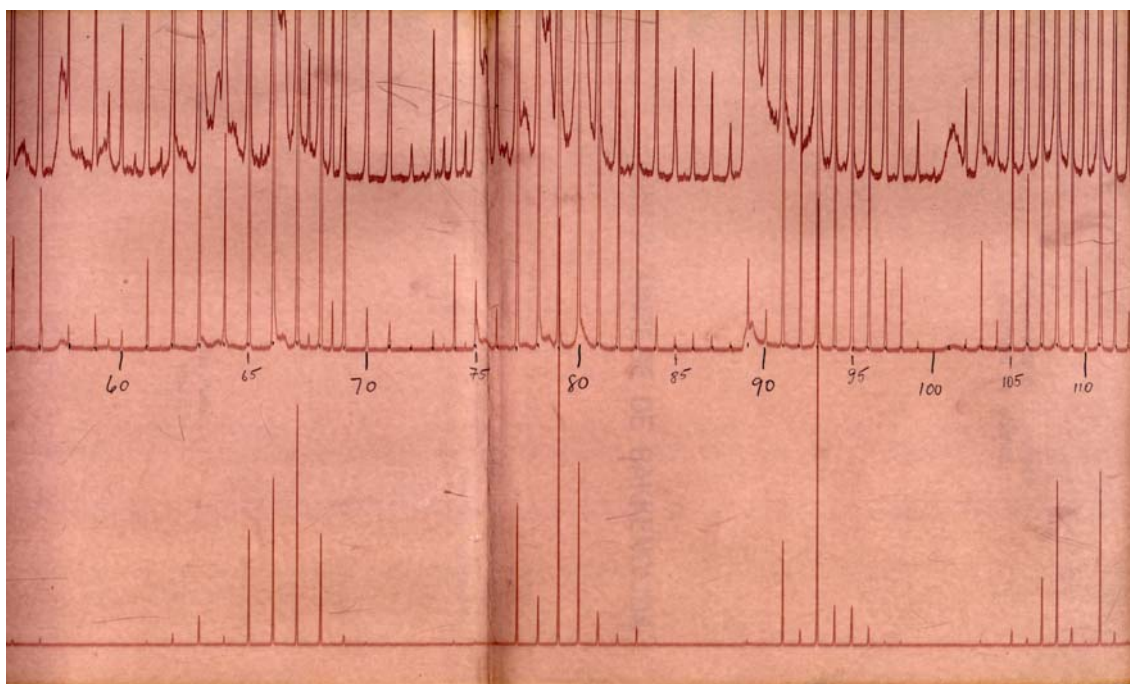


Figura 1.2.18. Espectro (1974) com picos de íons metaestáveis

A grande vantagem de considerar os picos de íons metaestáveis é que eles nos dão uma informação sobre *qual* íon se transformou em *qual* outro. Isto porque, se um íon de massa m_1 se transformar em um íon de massa m_2 após sofrer aceleração elétrica,

²² Neste ponto convém salientar que a maior parte dos “espectros de massas” que temos apresentado aqui (como também acontece em outras publicações, ou nos próprios “resultados” recebidos dos espectrômetros) são, na realidade, *histogramas* traçados por um programa de computador. *Não é possível* ver íons metaestáveis em histogramas, mas apenas nos espectros originais, onde todos os picos são curvas de forma gaussiana. Se você algum dia pretender estudar íons metaestáveis, deve solicitar ao espectrometrista que registre um espectro adequado para esta finalidade. Os picos correspondentes aos íons metaestáveis são, ainda por cima, relativamente fracos, e somente são visíveis com forte amplificação.

será produzido um pico largo de massa aparente m^* , sendo que essas massas se relacionam pela seguinte expressão aproximada:

$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1} \quad (\text{mais exatamente, } m^* = \frac{m_2^2 z_1}{m_1 z_2^2}, \text{ mas vamos apenas considerar os}$$

casos em que $z_1 = z_2 = 1$).

Naturalmente, pouco estamos interessados em saber a origem de um íon metaestável, pois eles compõem uma minoria no espectro. A verdadeira utilidade destes íons provém da **hipótese** que fazemos (*e que pode não corresponder à realidade!*) de que: *se um íon M_1 , após sofrer aceleração elétrica, se transformou no íon M_2 , então é bem possível que todos os íons M_2 do espectro tenham também se originado de íons M_1 , pelo processo “normal” (isto é, fragmentando-se antes de sofrer aceleração elétrica).* Mas observe que não podemos ter certeza absoluta disto.

Vamos ver se conseguimos entender tudo isto com a máxima clareza: o **íon metaestável** é aquele íon de massa m_1 , que sofreu fragmentação após ser acelerado eletricamente; o íon metaestável não aparece no espectro, porque se fragmentou – o que aparece é o íon formado na fragmentação: este tem massa m_2 , mas como foi formado **após** a aceleração elétrica, ele aparece com a massa **aparente** m^* . No entanto, precisamos compreender claramente que **apenas uma fração pequena** de íons M_1 sofre fragmentação **após** aceleração elétrica; a maior parte dos íons M_1 chega inteira ao detector ou sofre fragmentação formando M_1 **antes** de ser acelerada eletricamente: geralmente é possível ver, no espectro, picos relativamente fortes de M_1 e M_2 ; o pico de massa aparente m^* é que é fraco, porque corresponde àquela pequena fração dos íons M_1 que sofreu fragmentação após ser acelerada eletricamente.

Apesar da expressão matemática acima não fornecer solução única, ela é muito útil para nos fornecer mais uma evidência de que o íon de massa m_2 deve ter se formado por fragmentação do íon de massa m_1 .

Vamos examinar apenas um exemplo. O espectro mostrado parcialmente na figura 1.2.18, após ser transformado em histograma, fica como mostrado na figura 1.2.19, onde se vê também a fórmula estrutural da substância correspondente e uma tabela das massas m^* dos íons metaestáveis, massas estas medidas no espectro original mostrado parcialmente na figura 1.2.18.

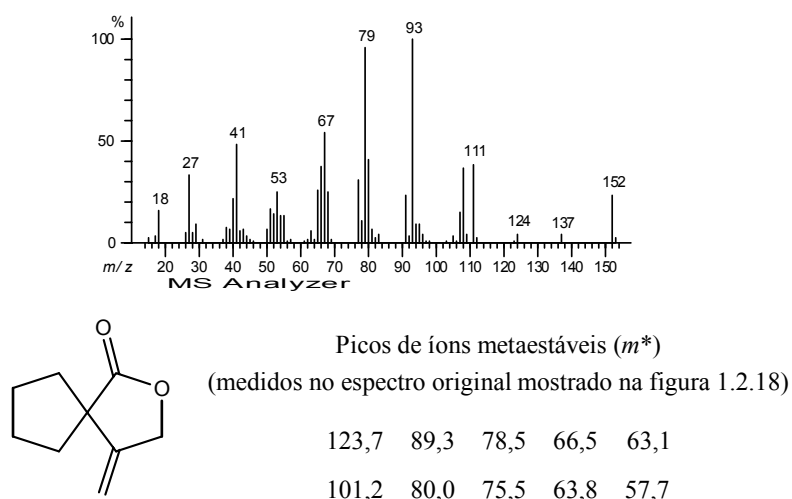


Figura 1.2.19. Espectro de massas (histograma), fórmula estrutural e picos de íons metaestáveis

Digamos que, ao analisar este espectro, você ficasse com a seguinte dúvida: será que o fragmento positivo de massa 124 se formou diretamente a partir do íon molecular (152), ou se formou a partir do íon de massa 137? Somente pela diferença de

massas já é possível ver que a primeira alternativa é a única possível, pois não existem fragmentos neutros de massa 13. Mas vamos ver como analisar a questão usando os picos de íons metaestáveis. Para cada possibilidade, podemos calcular qual seria a massa aparente m^* do pico do íon metaestável:

$$\begin{array}{ccc} m_1 & \xrightarrow{-28} & m_3 \\ 152 & & 124 \end{array} \quad m^* = \frac{124^2}{152} = 101,2$$

$$\begin{array}{ccc} m_2 & \xrightarrow{-13} & m_3 \\ 137 & & 124 \end{array} \quad m^* = \frac{124^2}{137} = 112,2$$

Figura 1.2.20. Cálculo de picos de íons metaestáveis

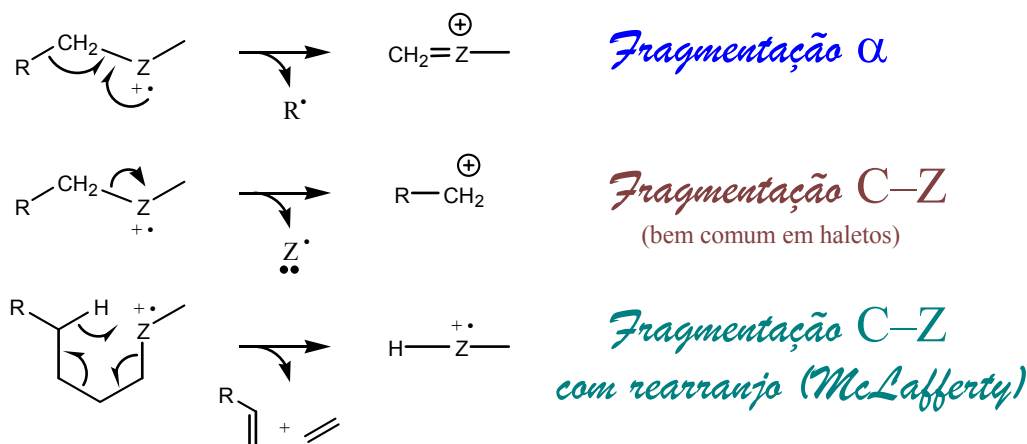
Ao examinar a lista dos picos de íons metaestáveis (figura 1.2.19), vemos que existe realmente um pico em 101,2 e não existe em 112,2. Temos assim mais uma evidência de que o íon de massa 124 foi formado a partir do íon de massa 152, e não a partir do íon de massa 137.

Problema 1.2.23. Obtenha, através de picos de íons metaestáveis, uma confirmação de que o íon de massa 137 foi formado a partir do íon de massa 152.

Mecanismos de algumas fragmentações

A esta altura você já deve estar cansado de estudar espectrometria de massas e pode compreender muito bem por qual razão somos forçados a abreviar ao máximo este estudo de mecanismos de fragmentações.

A **reação principal** dos íons moleculares (que são íons radiculares, $M^{+\bullet}$) é **mesmo a fragmentação α** , com perda de um radical e formação de um cátion. Outras reações, porém, podem ocorrer; geralmente, em menor extensão do que a fragmentação α , mas em alguns casos estas outras fragmentações tornam-se as principais.

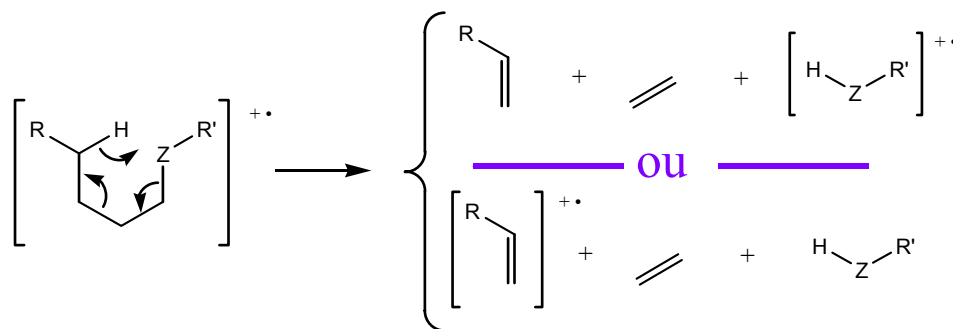


Esquema 1.2.9. Mecanismos gerais de fragmentação de íons radiculares $m^{+\bullet}$

Problema 1.2.24. Explique, com mecanismos, a formação do íon que dá origem ao pico em 29 nos espectros de cloroetano, bromoetano e iodoetano (figura 1.2.13).

Problema 1.2.25. Na terceira reação do esquema 1.2.9 (rearranjo de McLafferty) está mostrada a movimentação de apenas um elétron de cada ligação; você sabe, porém, que são necessários dois elétrons para formar uma ligação. Faça um esquema mostrando a movimentação de **todos** os elétrons envolvidos.

A terceira reação representada no esquema 1.2.9 (rearranjo de McLafferty) foi escrita como **radicalar** (no sentido de que os elétrons se moveriam individualmente, e não em pares) porque é natural pensar que o elétron desemparelhado seja a força propulsora, que dá “início” à reação. Mas também podemos compreender perfeitamente esta reação como movimentação de **pares** eletrônicos, como mostrado no esquema 1.2.10, da mesma forma que em uma reação pericíclica normal.



Esquema 1.2.10. Outra possibilidade de representação

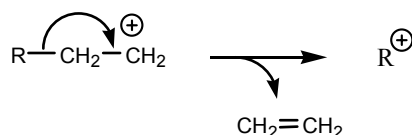
No esquema 1.2.10, o elétron desemparelhado não foi localizado: assim você pode compreender que uma reação do mesmo tipo pode formar tanto o íon $[H-Z-R']^{+\bullet}$ como o íon $[R-CH=CH]^{+\bullet}$.

Problema 1.2.26. Você acha que o íon $[H-Z-R']^{+\bullet}$, para compostos de C, H e O, deve ter massa par ou ímpar? E para compostos contendo um número ímpar de átomos de nitrogênio? Com base em tudo isto, você conseguiria explicar a ocorrência do pico principal (60 para o ácido decanóico e 59 para a decanamida) nos espectros do problema 1.2.15?

Excetuando o terceiro caso do esquema 1.2.9, que forma novamente um íon radicalar, os outros dois casos dão origem a íons positivos **não radicalares**, que também podem se fragmentar, mas por mecanismos diferentes (diferentes dos mecanismos dos íons radicalares).

Os íons positivos podem ser carbocátions simples ou podem ser íons “ônio” (oxônio, nitrônio, sulfônio, etc.) quando há um heteroátomo como oxigênio, nitrogênio, enxofre, etc.

Os carbocátions são mais familiares para nós, e não temos dificuldade em compreender como eles podem perder etileno.

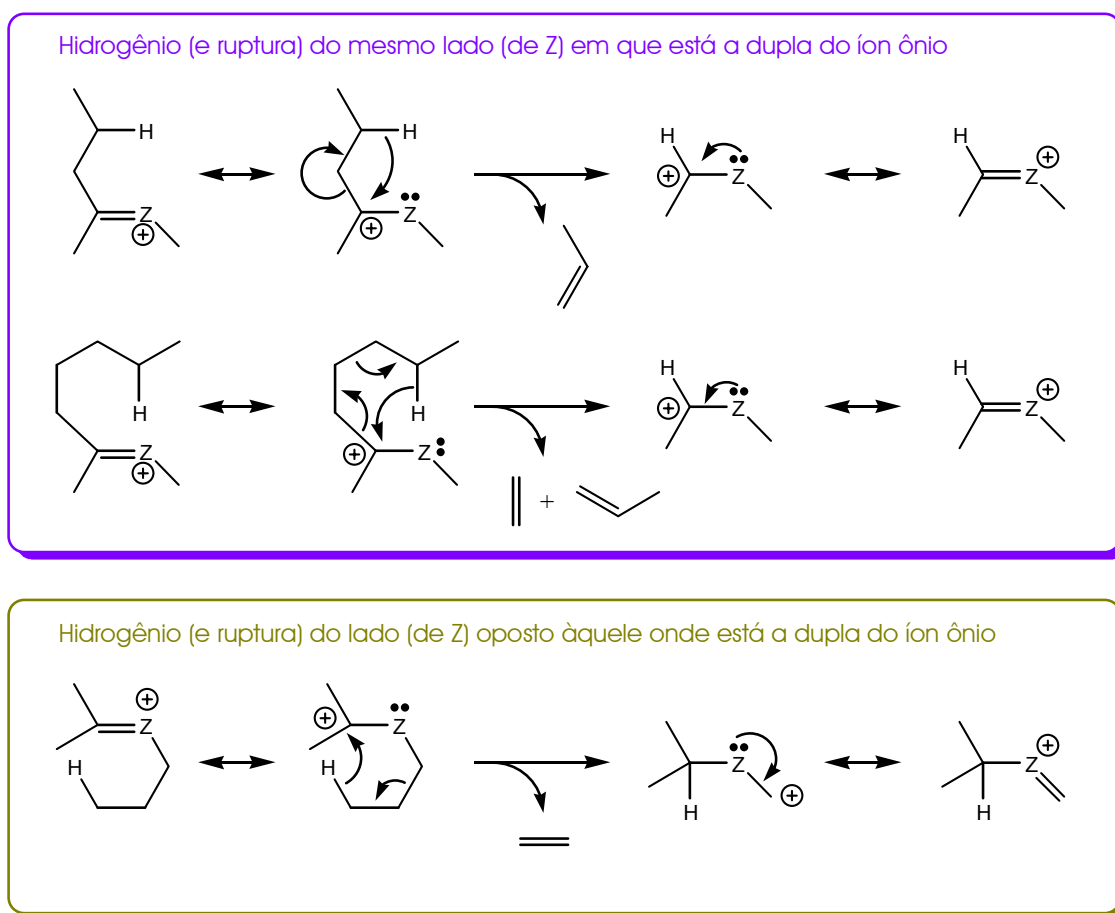


Esquema 1.2.11. Carbocátion perdendo etileno

Os íons ônio (aqueles que contêm oxigênio, nitrogênio, enxofre), por outro lado, não são muito susceptíveis a fragmentações simples e diretas como esta; é comum que suas fragmentações envolvam um rearranjo, com transferência de hidrogênio de um local da molécula para outro.

Pense, por exemplo, na seguinte questão: como é que nossos íons ônio do esquema 1.2.8 (todos de massa 87) poderiam perder etileno ou propileno para dar origem aos picos 59 e 45, como sugerido na figura 1.2.17? Antes de olhar para o esquema dado a seguir, examine atentamente os íons ônio do esquema 1.2.8 e tente ver que não é possível eliminar deles uma olefina sem transferir hidrogênio de alguma forma.

A evidência de que este tipo de reação acontece efetivamente é muito forte. Observe o esquema 1.2.12, onde são mostradas algumas fragmentações de íons ônio *com transposição de hidrogênio*.

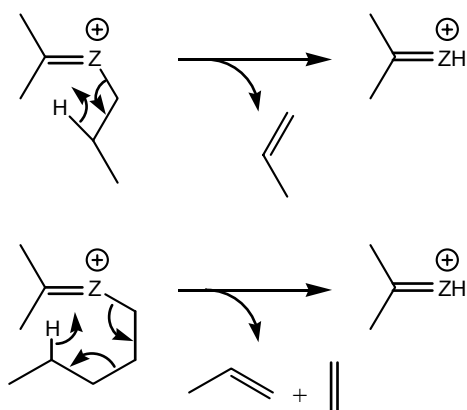


Esquema 1.2.12. Fragmentação de íon ônio com ruptura de ligação α à função C-Z e com transferência de hidrogênio

Note como todas as reações mostradas no esquema 1.2.12 implicam em *ruptura de uma ligação α à função C-Z* e perda de olefinas com transferência de hidrogênio do fragmento neutro para o fragmento que fica com a carga positiva.

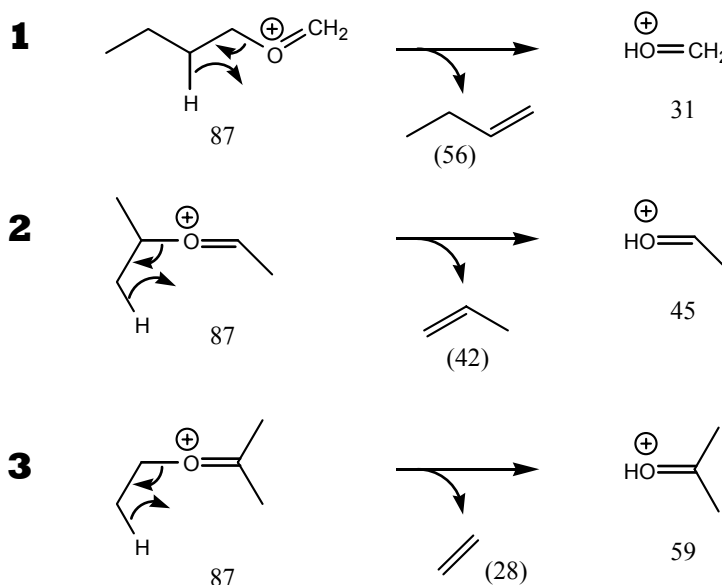
Finalmente, temos que considerar que os íons ônio podem também sofrer *fragmentação da ligação C-Z* com transferência de hidrogênio, como mostrado no esquema 1.2.13.

Não se confunda: a principal diferença entre o esquema 1.2.12 e o esquema 1.2.13 está na ligação que se rompe: α à função C-Z no esquema 1.2.12, ou a própria ligação C-Z no esquema 1.2.13.



Esquema 1.2.13. Fragmentação de íon ônio com ruptura da ligação C–Z e transferência de hidrogênio

Voltemos agora a examinar os espectros dos éteres da figura 1.2.14, os cálculos aritméticos das figuras 1.2.15 a 1.2.17, e os íons ônio de massa 87 do esquema 1.2.8. Para imaginar os íons ônio perdendo etileno (28) ou propileno (42), vemos que precisamos imaginar algo como indicado na primeira reação do esquema 1.2.13. Representando esta reação para os íons ônio que nos interessam no momento, obtemos o esquema 1.2.14.



Esquema 1.2.14. Fragmentação C–Z dos íons ônio dos éteres da figura 1.2.14

Volte agora a observar os espectros na figura 1.2.14. Veja como o pico de m/z 31 só é razoavelmente forte para o composto 1, e o pico de m/z 45 só é forte (é o principal, neste caso) para o composto 2; o pico de m/z 59 é o principal, também, no espectro do composto 3, mas ele aparece também como principal no espectro do composto 1 como resultado da fragmentação α .

Encerramento

A espectrometria de massas, quando realizada e interpretada por peritos competentes, pode trazer muito mais informações do que foi sugerido neste capítulo. É

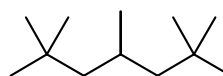
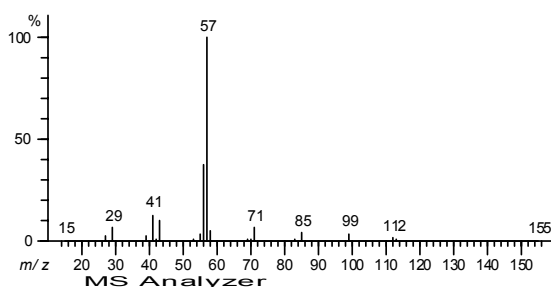
possível, por exemplo, deduzir a estereoquímica em muitos casos, podemos descobrir a posição de duplas ligações e muitas outras funções, etc.

Isto é especialmente importante porque a espectrometria de massas é a técnica analítica que exige a menor quantidade de substância, o que lhe confere um valor extraordinário para certos casos. Considere, por exemplo, os feromônios de insetos, que são tão importantes mas que são produzidos apenas em quantidades ínfimas pelos insetos. A forma mais prática de analisar esses feromônios é por espectrometria de massas, que pode dar bons espectros mesmo com quantidades extremamente pequenas. Glândulas de insetos podem ser introduzidas no injetor de um cromatógrafo a gás, e as substâncias separadas podem ser encaminhadas diretamente a um espectrômetro de massas. Se o analista puder deduzir as estruturas moleculares somente a partir desses espectros, as substâncias correspondentes podem ser depois sintetizadas e assim temos como comprovar a estrutura molecular e a atividade biológica das substâncias sobre os insetos.

Você deve, portanto, compreender que este capítulo, por mais complicado que tenha lhe parecido, foi apenas uma introdução muito superficial à matéria.

Problemas

1. Parece-lhe normal o espectro abaixo, correspondendo ao 2,2,4,6,6-pentametil-heptano?

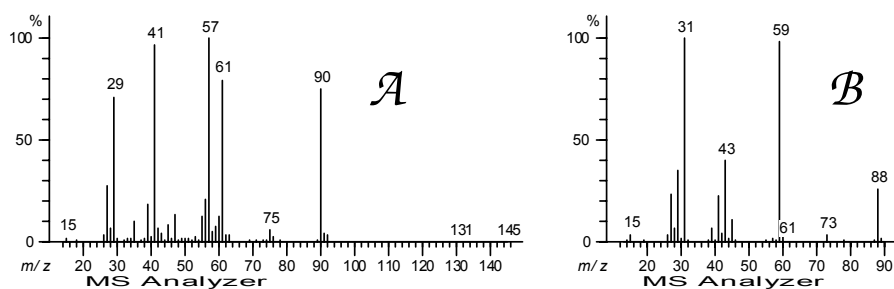


2. Que diferenças você esperaria encontrar para os picos de maior m/z (C_{12} , C_{11} , C_{10} , C_9) ao comparar o espectro de dodecano ($C_{12}H_{26}$) com o espectro de 3-metilundecano?

3. Baseado nos espectros dos três éteres isômeros mostrados na figura 1.2.14, faça algumas previsões sobre como deve ser o espectro de um outro isômero, o éter di-*n*-propílico. Utilize, como guia, as seguintes questões:

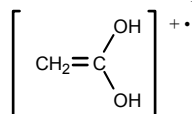
- O pico do íon molecular deve ou não ser visível?
- O pico em 87 deve ser forte ou fraco?
- O pico em 73 deve ser maior ou menor do que nos outros isômeros?
- Quais picos deveriam aparecer como resultado de fragmentação α ? Se esses íons sofrerem uma fragmentação C-Z de íon ônio (com transferência de hidrogênio) de forma semelhante à apresentada no esquema 1.2.13, qual íon seria formado?

4. Os compostos orgânicos correspondentes aos espectros abaixo são similares. Os picos correspondentes aos íons moleculares (88 em um caso e 90 no outro) são bem visíveis, e os materiais estão razoavelmente puros. Um deles contém enxofre e o outro não. (a) Qual é o que contém enxofre? (b) Dispondo das informações de que ambos os compostos são saturados e o que contém enxofre é um tiol, enquanto que o outro é um éter, veja se consegue determinar suas estruturas.

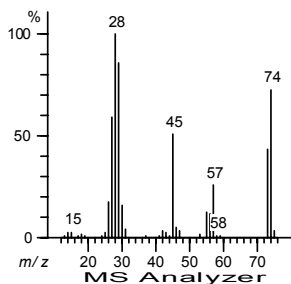


5. Os espectros abaixo são todos de ácidos carboxílicos relativamente simples. Examinando com cuidado, você poderá ver que em alguns casos o pico em 60 é o principal do espectro, enquanto que em outros este pico é praticamente inexistente. Pela tabela 1.2.3 você pode ver que a massa 60 pode corresponder ao íon abaixo, que serve como indicador da presença de ácidos carboxílicos.

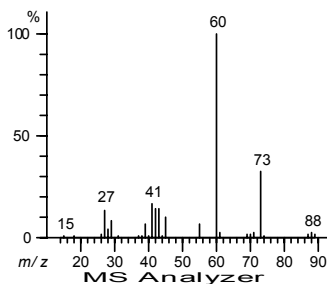
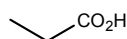
Você saberia explicar por quê alguns desses ácidos apresentam o pico em 60 e outros não?



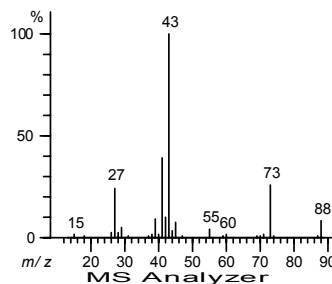
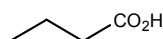
m/z 60



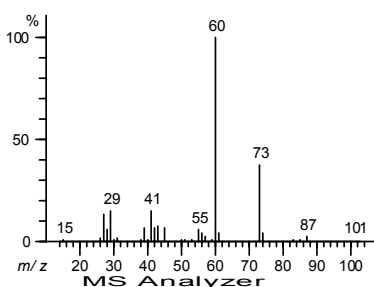
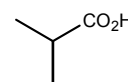
Propiônico



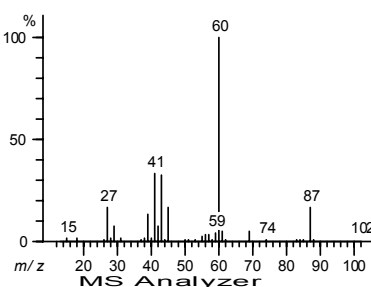
Butírico



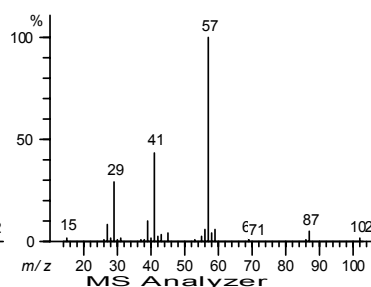
Isobutírico



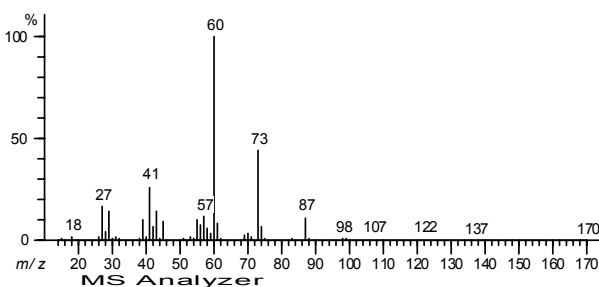
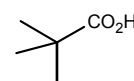
Valérico



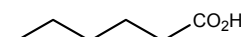
Isovalérico



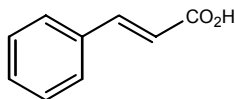
Piválico



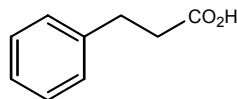
Hexanóico



6. Com base em sua resposta ao problema anterior, você esperaria que os espectros do ácido cinâmico e do ácido hidrocinâmico apresentassem picos pronunciados em 60? A propósito, qual destes dois ácidos deve dar pico mais forte em 91?



Ácido cinâmico



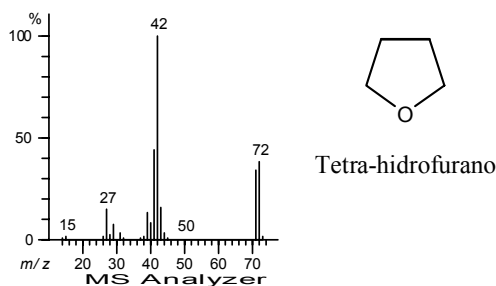
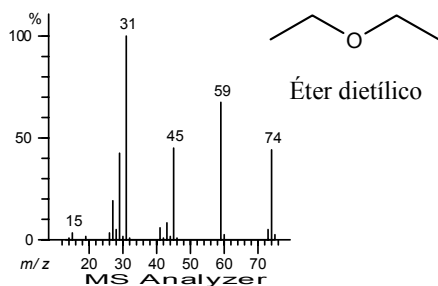
Ácido hidrocinâmico

7. Qual deve ser, em sua opinião, o pico principal do espectro do ácido (±)-2-Metilbutanóico?

8. Na tabela 1.2.3 é afirmado que um éster metílico pode dar um pico em m/z 74 no espectro de massas. (a) Qual é a origem deste pico, em sua opinião? (b) Se você preparasse propionato de metilo e fizesse seu espectro de massas, você concluiria que sua reação não teria funcionado bem ao notar a ausência do pico em 74? (c) E se fosse com o butirato de metilo? (d) Qual seria o pico correspondente a 74 que você esperaria encontrar no butirato de etilo?

9. Dedique algum tempo a refletir como você poderia conseguir evidências sobre mecanismos propostos para explicar espectros de massas através do uso de substratos marcados isotopicamente. Proponha também algumas sínteses específicas de substratos marcados para comprovação de mecanismos específicos.

10. O quê você espera da fragmentação α de compostos cíclicos? Pense um pouco sobre isso e depois veja se os espectros de éter dietílico e de tetra-hidrofurano estão de acordo com suas conclusões. Explique o melhor que puder esses dois espectros.



11. Veja se você consegue, utilizando as equações básicas dadas no problema 1.2.2 do texto, demonstrar que, se:

(a) um íon de massa m_1 e carga z_1 sofrer aceleração elétrica e logo em seguida sofrer fragmentação formando um íon de massa m_2 e carga z_2 ;

(b) este íon (m_2, z_2) continuar a se mover com a mesma velocidade que tinha o íon (m_1, z_1) e sofrer deflexão pelo campo magnético;

então será produzido no espectro de massas um pico de massa aparente m^* e carga z^* , de tal forma que

$$\frac{m^*}{z^*} = \frac{m_2^2 z_1}{m_1 z_2^2}$$



Capítulo 1.3

Espectroscopia no Ultravioleta

Introdução

Como você já aprendeu em outros cursos, a interação entre energia radiante (ondas eletromagnéticas) e matéria pode ser vista de duas maneiras: **absorção** de energia radiante ao atravessar um corpo material e **emissão** de energia radiante quando um corpo material é aquecido ou excitado com alguma outra forma de energia. Em qualquer caso, a **intensidade** da absorção ou da emissão varia com a frequência da onda.

Se fizermos um feixe de luz atravessar um corpo material transparente sempre ocorre alguma absorção, pois nenhum corpo é perfeitamente transparente. Se utilizarmos um feixe de luz **monocromática** (de “uma única” frequência), teremos um valor de absorção que corresponde a esta frequência; variando a frequência da onda teremos, em geral, uma variação do valor da absorção.

Chamamos de **espectro de absorção** o gráfico²³ que mostra a relação entre o valor da absorção e o valor da frequência da onda eletromagnética.

Da mesma forma, **espectro de emissão** seria o gráfico que mostra a relação entre intensidade da onda eletromagnética emitida e a sua frequência.

Observe a figura 1.3.1, que reproduz o gráfico comumente chamado de espectro solar, gráfico este que dá uma medida da intensidade da radiação solar para cada frequência (no gráfico, ao invés de frequência, o eixo horizontal mostra o comprimento de onda (em nm), que se relaciona com a frequência através de $\nu = c / \lambda$).

No fundo, em cor vermelha, está colocado o gráfico da radiação de um corpo negro a 5900 K. Nossa primeira impressão é que a radiação solar deveria ser idêntica à radiação do corpo negro que estivesse na mesma temperatura do Sol. Isto não corresponde muito exatamente à realidade porque o Sol é um corpo muito grande e não é homogêneo; parte da radiação emitida pelo núcleo é absorvida na camada externa do Sol, que está a uma temperatura diferente e tem sua própria emissão, etc. Mesmo assim,

²³ Na realidade, o **espectro** é a função que relaciona a frequência com o valor da absorção, e pode ser representado em forma de um gráfico ou de tabela, ou de qualquer maneira que possa explicitar a relação em causa.

você vê que o gráfico da emissão solar (em cor azul), medida fora da atmosfera terrestre, é bem semelhante ao gráfico da radiação do corpo negro.

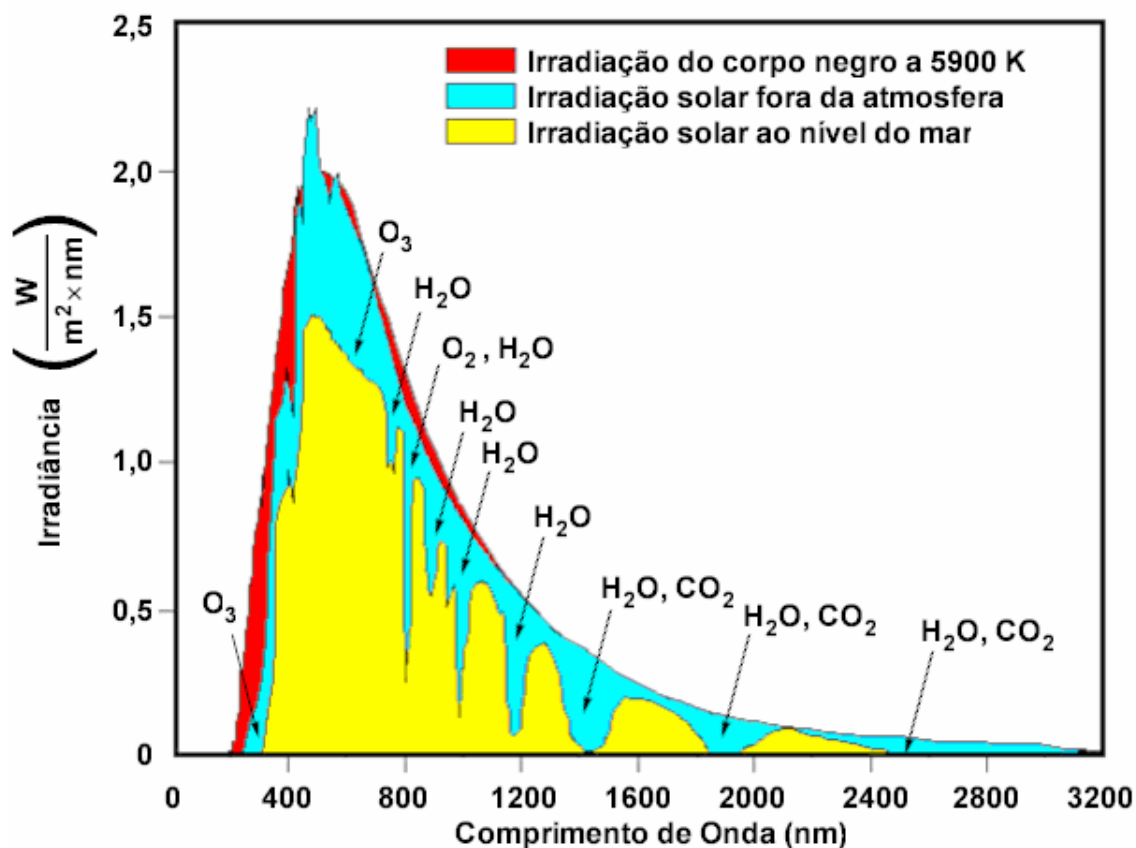


Figura 1.3.1. Espectro solar de baixa resolução

Em amarelo, vemos o gráfico da radiação solar medida ao nível do mar. Se a atmosfera da Terra fosse perfeitamente transparente, o gráfico amarelo seria idêntico ao gráfico azul, e não poderíamos ver a cor azul nesta figura. As áreas azuis que são visíveis, portanto, correspondem a absorções da energia radiante por várias substâncias presentes na atmosfera terrestre; podemos dizer, de certa forma, que as áreas azuis correspondem a um espectro de absorção da luz solar pela atmosfera terrestre.

Observação: o espectro da figura 1.3.1 é um espectro de “baixa resolução”; se examinarmos a intensidade em função da frequência, mas variando a frequência por intervalos bem pequenos, encontraremos um número muito grande de pequenas bandas de absorção; estas bandas são, porém, muito estreitas para aparecerem em um gráfico como o da figura 1.3.1. Se estiver interessado, procure na Internet por “high resolution solar spectrum”.

A figura 1.3.1 já sugere que esses espectros podem ser usados na análise química. De fato, tanto espectros de emissão como de absorção são efetivamente utilizados. Em Química Orgânica, porém, utilizamos com maior frequência apenas espectros de **absorção** nas regiões de ultravioleta/visível (UV), de infravermelho (IV) e na região das ondas de rádio (ressonância magnética nuclear, RMN), onde a frequência de absorção é função também do campo magnético que se aplica.

Para fins especiais são muito úteis os espectros de emissão estimulada (fluorescência, fosforescência), mas para fins analíticos este tipo de espectro é pouco usado.

A maior vantagem do uso de espectroscopias de absorção na análise química é que, em geral, *a amostra não é destruída no processo*.

Ao contrário da análise elementar e da espectrometria de massas, que destroem as amostras, quando se faz espectroscopia de UV, de IV e de RMN podemos, em geral, recuperar as amostras intactas, pois os processos de absorção de energia radiante *geralmente* não implicam em transformações químicas. Há, porém, exceções.

Deixando de lado, por ora, a espectroscopia de RMN, as regiões do espectro eletromagnético que mais nos interessam são a região do ultravioleta/visível e a região do infravermelho. Algumas informações sobre essas regiões estão reunidas na figura 1.3.2.

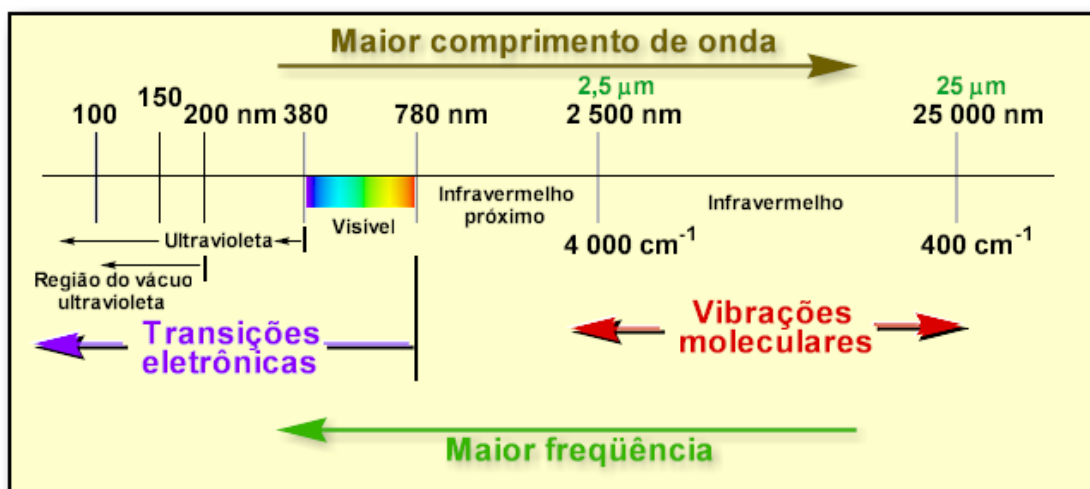


Figura 1.3.2. Regiões do espectro eletromagnético utilizadas em espectroscopias

Note que a região do ultravioleta está dividida em duas partes: de 200 a 380 nm (região chamada de “ultravioleta próximo”, expressão que não consta na figura 1.3.2) e região dos comprimentos de onda menores que 200 nm, chamada de *região do vácuo ultravioleta*. Esta divisão tem caráter prático: o oxigênio do ar absorve fortemente a radiação de 200 nm (e abaixo deste valor), tornando impraticável a operação, nesta região, de instrumentos comuns, na presença de ar. Consegue-se operar um pouco abaixo de 200 nm utilizando-se um fluxo de nitrogênio no interior do aparelho, mas o nitrogênio absorve a 150 nm e abaixo, limitando novamente a escala. Para operar sem limitações abaixo de 200 nm precisamos de aparelhos mais sofisticados em que o caminho óptico seguido pela radiação é todo mantido sob *vácuo*, daí o nome de “região do vácuo ultravioleta”.

Como é essa “absorção” de energia pela matéria?

A absorção se dá ao nível molecular. Quando um fóton de radiação eletromagnética se encontra com uma molécula, ele pode ser ou não absorvido; se for absorvido, isto significa que a energia do fóton ($h\nu$) é utilizada para fazer alguma transformação na molécula. Como essas transformações são de natureza quântica, o fóton só pode ser absorvido quando existir uma transformação possível que requeira uma quantidade de energia exatamente igual à do fóton. Por isso são absorvidas apenas radiações de certas frequências.

Na região do ultravioleta/visível, as “transformações” a que nos referimos são transições eletrônicas: um elétron pode absorver um fóton e ser assim promovido a um nível de energia mais alto, geralmente um *orbital antiligante*.

Na região do infravermelho, as “transformações” são vibrações moleculares. Estudaremos isto melhor no próximo capítulo.

Problema 1.3.1. Na figura 1.3.2, qual o lado que corresponde aos fótons de maior energia? Considerando sua resposta, você diria que as transições de elétrons para orbitais antiligantes são processos que requerem maior ou menor energia do que as vibrações moleculares?

Instrumentação

Antes de examinar os detalhes dos instrumentos usados hoje em dia, reflita um pouco sobre o fato de que um grande número de experimentos sobre absorção foram realizados *antes da invenção das lâmpadas elétricas*. Os pesquisadores utilizavam, em geral, a luz solar, captada e dirigida para onde se desejava através de espelhos. Tempos difíceis aqueles, não?

Um tipo bem simples de espectrômetro (também chamado de “espectrofotômetro”) está esquematizado na figura 1.3.3.

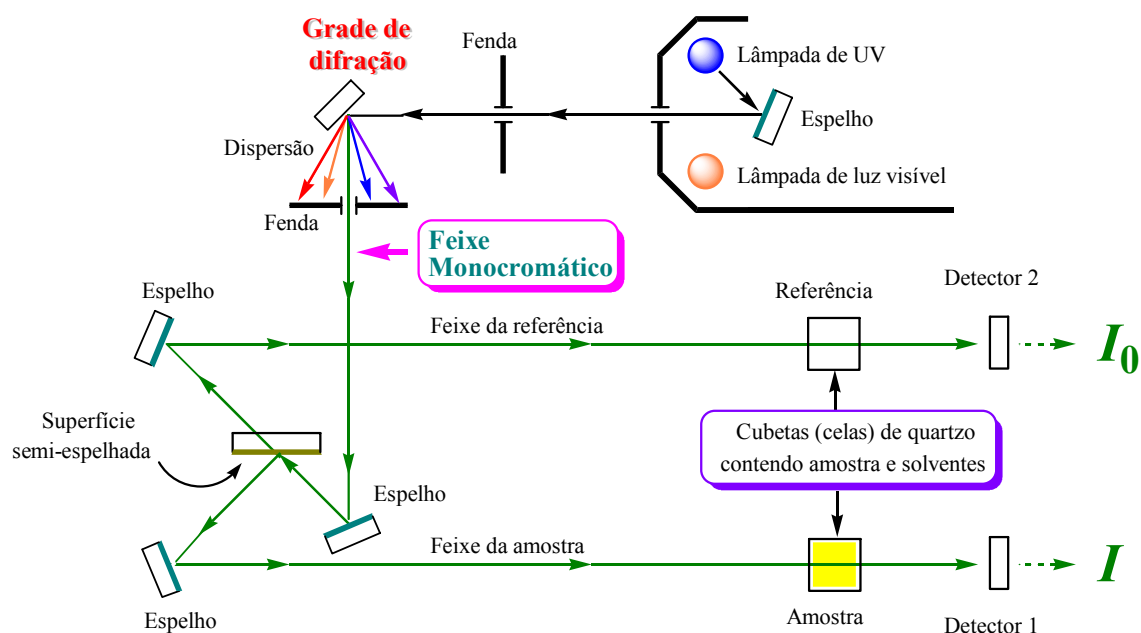


Figura 1.3.3. Um espectrômetro UV/visível bem simples

Neste esquema, bastante simplificado, foram omitidas as lentes (ou, conforme o caso, espelhos curvos) que são *necessárias* para focalizar o feixe de luz adequadamente.

A radiação gerada por uma lâmpada²⁴ é dirigida em forma de feixe paralelo a uma *grade de difração* (ou outro tipo de *monocromador*), que dispersa o feixe de acordo com a frequência, de maneira semelhante ao que faz um prisma de vidro com a luz visível, produzindo um “arco-íris”. Movendo a grade de difração apropriadamente, seleciona-se a radiação com a frequência desejada para passar pela fenda e ser utilizada na medida.

²⁴ Para a radiação visível normalmente é utilizada uma lâmpada comum, de filamento de tungstênio. Para a radiação ultravioleta são usadas lâmpadas de vários tipos: de deutério, de xenônio, de mercúrio, etc.

Este feixe **monocromático** (isto é, constituído essencialmente por uma radiação de uma única frequência) é dividido em dois feixes por uma superfície parcialmente espelhada: um dos feixes atravessa a amostra e outro atravessa a **referência**; cada um chega a um detector que mede a intensidade da radiação.

Mas que história é essa de “referência”?

Para medidas de absorção, geralmente utilizamos uma solução da amostra em um solvente adequado, colocando essa solução em uma **cela** ou **cubeta** (“cell” ou “cuvette”, em inglês) de quartzo (não podemos usar vidro, porque o vidro absorve fortemente a radiação ultravioleta), que é geralmente um prisma de base quadrada (1 cm de lado) e faces muito planas²⁵. Por mais cuidado que tomemos, porém, não é possível evitar completamente a reflexão de uma parte da radiação, a dispersão, a absorção pelo solvente, etc.

Para minimizar esses erros, utilizamos duas cubetas tão semelhantes uma à outra quanto possível; introduzimos em uma delas a nossa solução, e na outra o solvente sem amostra. Trabalhamos depois com a **razão** (I/I_0 , ou I_0/I) entre a intensidade dos dois feixes, desta forma neutralizando a maior parte dos erros. A cubeta contendo apenas o solvente é chamada de **referência**.

Em muitos tipos de espectrômetros, ao invés de usar uma superfície semi-espelhada, usa-se um disco rotatório que tem um espelho apenas em uma parte do disco, sendo outra parte completamente aberta; quando o disco gira, o feixe de luz monocromática pode ser refletido pela parte espelhada e dirigir-se a uma das cubetas, ou pode passar pela parte aberta, sendo refletido em um espelho fixo e passando pela outra cubeta. Para diminuir ainda mais as diferenças, pode-se usar um único detector, que recebe ora o sinal vindo da amostra, ora o sinal vindo da referência. A rotação dos discos é sincronizada, de forma que o sistema eletrônico sabe quando o sinal provém da amostra e quando provém da referência.

O detector desses instrumentos é geralmente uma válvula **fotomultiplicadora** (procure, na Internet, por “photomultiplier tubes”), que tem um cátodo de metal alcalino e vários ânodos a diferentes potenciais; o cátodo (chamado comumente de “fotocátodo”) emite elétrons ao ser atingido por radiação visível ou ultravioleta (efeito fotoelétrico, está lembrado?); esses elétrons são acelerados pelo campo elétrico em direção ao primeiro ânodo, que atingem com certa violência, provocando a emissão de um número maior de elétrons (emissão secundária). A repetição deste processo por uma cascata de ânodos resulta em uma multiplicação da corrente elétrica, cada fóton gerando uma corrente de vários elétrons.

Para traçar o espectro, o sistema eletrônico do aparelho move a grade de difração (assim variando o comprimento de onda da radiação usada na medida) **ao mesmo tempo** em que movimenta um papel no registrador; o sinal obtido da leitura pelo(s) detector(es) é enviado a uma pena, fazendo-a deslocar-se em sentido perpendicular ao movimento do papel.²⁶

Todos compreendemos facilmente o que é **comprimento de onda**, mas quando pensamos na **intensidade** da radiação, a questão fica um pouco mais complicada.

²⁵ Existem também cubetas com outras medidas, com formato cilíndrico, etc.

²⁶ Evidentemente, isto também pode ser feito manualmente, como era feito antigamente: seleciona-se um comprimento de onda e faz-se uma leitura de intensidade; anotando tudo, obtém-se uma tabela que podemos depois utilizar para fazer o gráfico. No outro extremo, os instrumentos de hoje estão fazendo uso cada vez mais intenso de computadores para controlar todos os sistemas, inclusive para armazenar e manipular os resultados.

Na espectroscopia de UV, porém, como usamos uma referência, não precisamos de uma medida da intensidade propriamente dita (que envolveria um controle rigoroso da intensidade da radiação *antes* de atingir a amostra): a razão entre a intensidade da radiação que atravessou a referência, I_0 , e a intensidade da radiação que atravessou a amostra, I , é razoavelmente constante e independente da intensidade da radiação utilizada. Dada a natureza dessas variações, é conveniente definir a **absorbância** A (também chamada às vezes de “densidade óptica”) da seguinte forma:

$$A = \log \frac{I_0}{I}.$$

A região de absorbância registrada fica geralmente entre $A = 0$ (nenhuma absorção ocorre, pois $I_0 = I$) e $A = 2,0$.

Observe que estamos falando de um determinado comprimento de onda de cada vez. Cada comprimento de onda tem um valor diferente de absorbância.

Um gráfico da absorbância em função do comprimento de onda, porém, tem uma utilidade limitada. Como foi descoberto por Lambert²⁷ e por Beer²⁸, a absorbância em um certo comprimento de onda depende tanto da concentração da amostra como da espessura da camada atravessada pelo feixe luminoso; isto significa que a mesma substância pode dar resultados de absorbância completamente diferentes conforme a concentração da amostra ou conforme a espessura da cubeta.

Para soluções bem diluídas (como se usa em espectroscopia ultravioleta), a **lei de Beer** (que diz que a absorbância é proporcional à concentração) é válida²⁹. Combinando esta com a **lei de Lambert** (que diz que a absorbância é proporcional à espessura da camada, ou da cubeta), podemos escrever a chamada lei de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \times c \times l$$

, para um certo comprimento de onda.

Nesta expressão: ε é uma constante de proporcionalidade característica da substância em questão **para o comprimento de onda considerado**.

c é a concentração da amostra em mol/L.

l é a largura da cela em cm.

Problema 1.3.2. Quais são as unidades da absortividade molar ε ?

A constante ε é chamada de **absortividade molar**³⁰ da substância **para um certo comprimento de onda**. Nunca é demais lembrar que o valor de ε é, em geral, diferente para cada comprimento de onda.

²⁷ Johann Heinrich Lambert, 1728-1777. Nasceu em Mülhausen, na Alsácia, França, e morreu em Berlim, Prússia (hoje Alemanha).

²⁸ August Beer, 1825-1863, matemático, químico e físico alemão. Nasceu em Trier.

²⁹ Observe, porém, que a lei de Beer deixa de ser válida para soluções concentradas.

³⁰ Antigamente, ε era chamada de “coeficiente de extinção molar”, expressão que ainda hoje é encontrada em muitos textos.

De fato, o que chamamos de *espectro de UV* é, normalmente, o gráfico de ε (ou de $\log \varepsilon$) versus o comprimento de onda.

Utilizando o valor de ε (ou de $\log \varepsilon$) nos espectros, a substância terá sempre o mesmo espectro, independentemente da espessura da cubeta ou da concentração da amostra (desde que a concentração seja mantida suficientemente baixa para que a lei de Beer seja válida).

Existem também valores e fórmulas adaptadas para os casos em que não se conhece a massa molar da substância: a “absortividade molar” é substituída pela “absortividade”, que podemos simbolizar pela letra E , e a concentração pode ser dada em g/L. Ficamos com $A = E \times c \text{ (g/L)} \times l$. A relação entre E e ε é, evidentemente, $\varepsilon = E \times M$, sendo M a massa molar da substância. Não vamos examinar esses casos aqui.

Problema 1.3.3. Quais são as unidades da absortividade E ?

Problema 1.3.4. Uma certa substância apresenta absortividade molar de $5248 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 275 nm. Uma solução desta substância, de concentração desconhecida, apresentou absorbância $A = 0,63$ neste comprimento de onda, com uma cela (cubeta) de quartzo de 1,0 cm. Qual é a concentração molar da substância?

Problema 1.3.5. O espectro de UV da acetona (0,05 mol/L em ciclo-hexano, cela de 1,0 cm) mostra um pico de absorção λ_{max} a 279 nm com uma absorbância de 0,75. Qual é a absortividade molar da acetona neste comprimento de onda?

Problema 1.3.6. Um químico encontrou, em uma gaveta, um jogo de duas celas de quartzo idênticas, com gargalo e tampa. Medidas externas indicam que a distância interna entre as paredes da cela deve ser um pouco maior do que 1 cm, mas é muito difícil medir corretamente porque o gargalo é estreito. O químico, no entanto, queria usar as celas para medidas de espectroscopia no UV/visível, e precisava conhecer essa distância com relativa exatidão. Ele preparou então uma solução $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ de um corante e mediu a absorbância a 500 nm; a média de 4 medidas forneceu o valor $A = 1,71$. Sabendo que o tal corante apresenta absortividade molar $\varepsilon = 9500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 500 nm, qual é a distância interna entre as paredes da cela?

Problema 1.3.7. Um químico deseja traçar o espectro de UV, na região 200 – 380 nm, de uma substância conhecida; consultando a literatura, ele verifica que o espectro desta substância deve apresentar dois máximos nesta região: um a 218 nm ($\varepsilon = 16000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e outro a 320 nm ($\varepsilon = 900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). O químico deseja, na medida do possível, ver ambas as absorções no mesmo espectro. Como uma das absorções apresenta absortividade molar muito pequena, é desejável utilizar uma concentração tão alta quanto possível. (a) Qual a maior concentração que ele pode utilizar, com celas de 1,0 cm, para não exceder o limite de absorbância de seu registrador ($A_{\text{máximo}} = 2,0$)? (b) Qual deve ser o valor da absorbância para o menor pico, nesta concentração?

Dois exemplos de espectros são mostrados na figura 1.3.4, o espectro do éter divinílico e do 1,2-dimetilenociclo-hexano. Observe como os valores de ε podem ser bem grandes, podendo passar de 10000 para certos comprimentos de onda.

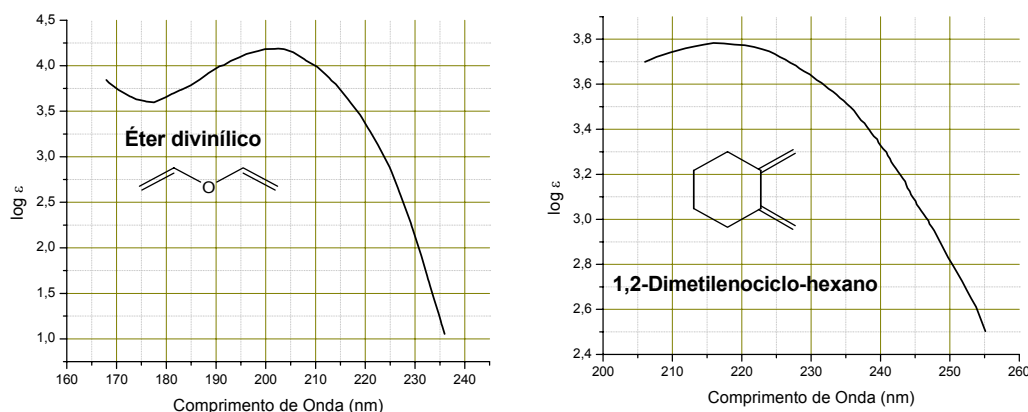


Figura 1.3.4. Espectros de UV de duas substâncias

Ao examinar esses espectros, lembre-se que o eixo vertical indica o valor da absorção (na forma de $\log \epsilon$), e o eixo horizontal indica o comprimento de onda.

Uma informação que podemos obter do gráfico e que é muito importante para fins analíticos é *o valor do comprimento de onda que corresponde a um máximo (local, relativo) de absorção*. Observe que, ao progredirmos da esquerda para a direita, a absorção diminui ou aumenta; ao aumentar, passa por um valor **máximo** e começa novamente a diminuir. Os valores que correspondem a um ponto de máximo são normalmente simbolizados como λ_{\max} (comprimento de onda correspondendo a uma absorção máxima) e ϵ_{\max} (absortividade molar máxima). Note bem que ϵ_{\max} é mesmo o maior valor de ϵ na vizinhança, mas λ_{\max} **não** tem valor maior do que seus vizinhos: por λ_{\max} queremos identificar o comprimento de onda em que ϵ tem valor máximo (local relativo).

Quando um analista examina esses gráficos, sua atenção é atraída automaticamente pelos máximos. Neste procedimento, você deve ficar atento à escala horizontal (e vertical também). Olhando distraidamente para a figura 1.3.4, podemos ficar com a impressão de que o éter divinílico teria um máximo em comprimento de onda **maior** (porque está mais à direita) do que o 1,2-dimetilenociclo-hexano, **mas isto não é verdade!** Observando atentamente as escalas horizontais, vemos que o éter divinílico tem um máximo a 202 nm (escreve-se: $\lambda_{\max} = 202$ nm, $\log \epsilon_{\max} = 4,188$), enquanto que o máximo do 1,2-dimetilenociclo-hexano ocorre em 216 nm ($\lambda_{\max} = 216$ nm, $\log \epsilon_{\max} = 3,783$).

Confira observando a figura 1.3.5, onde os dois espectros (exatamente os mesmos da figura 1.3.4) foram colocados juntos no mesmo gráfico. Chega a ser surpreendente a diferença entre observá-los separadamente e juntos no mesmo gráfico, não?

O cuidado na determinação correta de λ_{\max} é extremamente importante porque, como veremos logo, a **conjugação** entre duplas resulta em deslocamento de λ_{\max} para maiores comprimentos de onda (confira esta afirmação na figura 1.3.5).

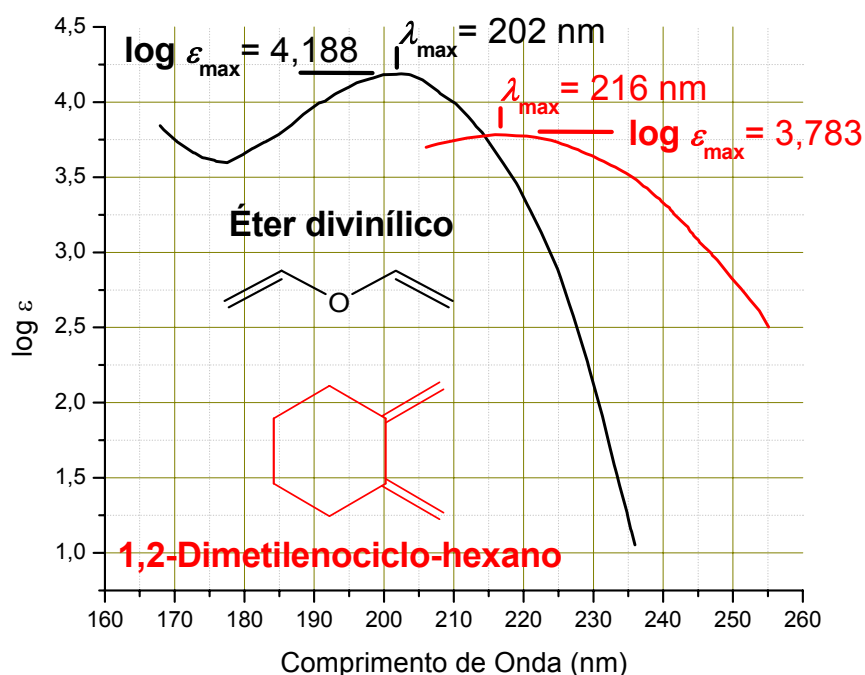


Figura 1.3.5. Os mesmos espectros, agora juntos em um só gráfico

Muitos compostos orgânicos apresentam espectros de absorção semelhantes a esses da figura 1.3.5. São espectros simples, de bandas bem largas, freqüentemente apresentando apenas 1 ou 2 máximos na região do UV. No entanto, há muitas exceções. Veja um pouco adiante, na figura 1.3.7, o espectro do naftaleno.

Problemas com unidades e com nomes

Hoje há forte tendência à uniformização de unidades usadas em espectroscopia de UV (comprimento de onda em nm e absortividade molar em $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), mas ainda temos alguns problemas de conversões, principalmente quando precisamos recorrer à literatura de anos anteriores.

A intensidade da absorção é geralmente expressa como absorbância, simbolizada pela letra “A”. Em textos antigos, a absorbância era também chamada de “densidade óptica”. Algumas pessoas, no entanto, preferem expressar a intensidade da absorção pela **transmitância**, “T”. Veja, na figura 1.3.6, a definição dessas grandezas.

Absorbância	Transmitância	Relação
$A = \log \frac{I_0}{I}$	$T = \frac{I}{I_0}$	$A = \log \frac{1}{T}$

Figura 1.3.6. Absorbância e transmitância

Note que, se usarmos a escala vertical da maneira usual (valores maiores colocados mais acima), um gráfico de transmitância se assemelha a um gráfico de absorbância virado de cabeça para baixo: os **picos** de absorbância transformam-se em **vales** de transmitância.

No entanto, é muito incomum a apresentação de espectros na forma de absorbância ou de transmitância, que aparecem apenas nos espectros originais, retirados

diretamente dos espectrômetros. Em geral, antes de apresentar um espectro, a escala vertical é recalculada para fornecer os valores da absorptividade molar ε (ou $\log \varepsilon$). Não se esqueça, porém, que a absorptividade molar ε era chamada, antigamente, de “coeficiente de extinção molar”.

A escala vertical, quando usada para representar $\log \varepsilon$, é normalmente linear; quando usada para representar ε , porém, é comum que a escala seja logarítmica. Observe os espectros do naftaleno dados na figura 1.3.7: ambos são o mesmo espectro, apenas apresentados de forma diferente.

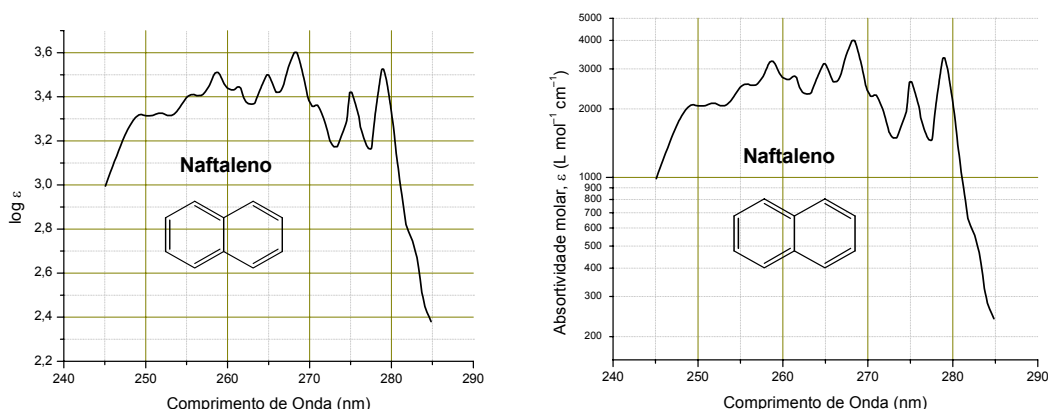


Figura 1.3.7. Espectro do naftaleno

A escala horizontal desses espectros, como já dissemos anteriormente, costuma ser mesmo de comprimento de onda em nm (pelo menos atualmente). Não devemos, porém, subestimar o potencial de complicações que podem ser trazidas por divergências de opiniões.

Até não muito tempo atrás (20 – 30 anos), não se usava a unidade “nm”, mas sim “mμ”. Esta dificuldade é fácil de superar: basta fazer a substituição (mental ou física) de “mμ” por “nm”, pois as duas unidades são perfeitamente equivalentes: “mμ” é uma expressão errônea apenas porque existe um prefixo (nano) para significar 10⁻⁹, e não devemos, portanto, dizer 10⁻³ × 10⁻⁶ quando podemos dizer diretamente 10⁻⁹.

Uma outra prática comum alguns anos atrás é muito mais perturbadora: vários autores usavam, para unidade de comprimento de onda, o ângström, 1 Å = 10⁻¹⁰ m. Como se vê, Å e nm diferem por um fator de 10, deixando muitos estudantes confusos e indecisos se devem multiplicar ou dividir por 10 para fazer uma certa conversão.

Uma solução prática muito eficiente para este problema consiste em memorizar os limites das faixas em nm: se você sabe que a faixa chamada “ultravioleta próximo” vai de 200 a 380 nm e a faixa de luz visível vai de 380 a 780 nm, não terá muita dificuldade de perceber que os valores 2000 – 3800 Å ou 3800 – 7800 Å devem ser **divididos** por 10 para obtermos os valores correspondentes em nm.

Mas o maior de todos esses problemas ocorre quando se utiliza, na escala horizontal, uma unidade chamada “número de ondas” (“wave number”, em inglês). Para espectroscopia no ultravioleta, esta prática é antiquada³¹ e normalmente não enfrentamos este problema com espectros contemporâneos; este fato simplificador tem, porém, um

³¹ Para espectroscopia no infravermelho, porém, é comum o uso de número de ondas.

efeito complicador: quando precisamos consultar alguma literatura mais antiga (por exemplo, podemos encontrar espectros da acetona e do acetaldeído na região do vácuo ultravioleta em uma publicação de 1959, *J. Chem. Phys.* **30**, 361), ficamos ainda mais embaraçados por termos que considerar um problema a que não estamos habituados.

Na realidade isto não é tão complicado assim, e o problema se desfaz rapidamente se você se lembrar das características básicas das ondas. Você sabe o que é “comprimento de onda”: se tivermos, por exemplo, o comprimento de onda λ em cm, sabemos qual é a distância (em cm) entre duas cristas da onda. Se pensarmos então em uma distância fixa de 1 cm, é bastante intuitivo que o “número de ondas” (ou o número de ciclos desta onda) que existe *na unidade de distância utilizada* (ou seja, 1 cm) é $1/\lambda$. O número de ondas é, assim, o *inverso* do comprimento de onda. Só não podemos aplicar esta conversão tão simples de maneira direta porque o comprimento de onda é geralmente dado em nm, enquanto que o número de ondas é geralmente em cm^{-1} . Precisamos, portanto, converter o comprimento de onda para cm (basta multiplicar por 100) para depois inverter. A um comprimento de onda de 200 nm, por exemplo, corresponde um número de ondas de $1/(100 \times 200 \times 10^{-9} \text{ cm})$, ou seja, $50\,000 \text{ cm}^{-1}$. Este número significa que existem 50 000 ciclos completos (da onda de $\lambda = 200 \text{ nm}$) na distância de 1 cm. Observe que o número de ondas é proporcional à frequência da onda:

$$\text{número de ondas} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{frequência da onda: } \nu = \frac{c}{\lambda}.$$

Na figura 1.3.8 são mostradas escalas de conversão que podem facilitar um pouco a compreensão e ajudar a reavivar a memória.

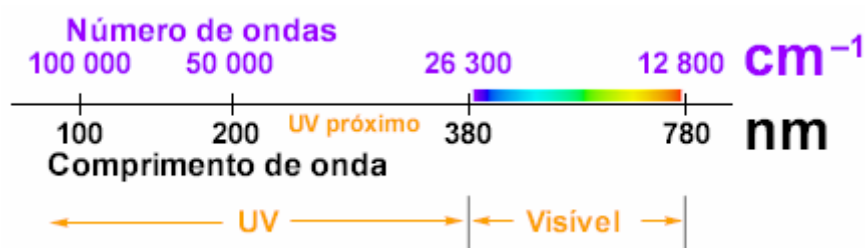


Figura 1.7.8. Conversões de unidades da escala horizontal

Finalmente, fique atento para o fato de que a escala horizontal pode ser linear em comprimento de onda ou linear em número de ondas, o que muda bem a aparência do espectro. Há também a possibilidade de inversão da escala horizontal (maior comprimento de onda à direita *ou* maior número de ondas à direita produzem gráficos com aparência de imagens no espelho um do outro).

A conclusão disto tudo é que você deve ficar atento às escalas do gráfico se quiser interpretar corretamente um espectro. Desatenção a este aspecto pode levar a conclusões completamente erradas.

Como ocorre a absorção de radiação UV/visível

O quê ocorre com uma molécula ao absorver um fóton de UV? Como já dissemos anteriormente, a energia do fóton é absorvida por um elétron, que passa para um orbital de energia mais alta, geralmente um orbital antiligante. A molécula como um

todo passa também a ter energia mais alta; dizemos que a molécula passou do *estado fundamental* para um *estado excitado*.

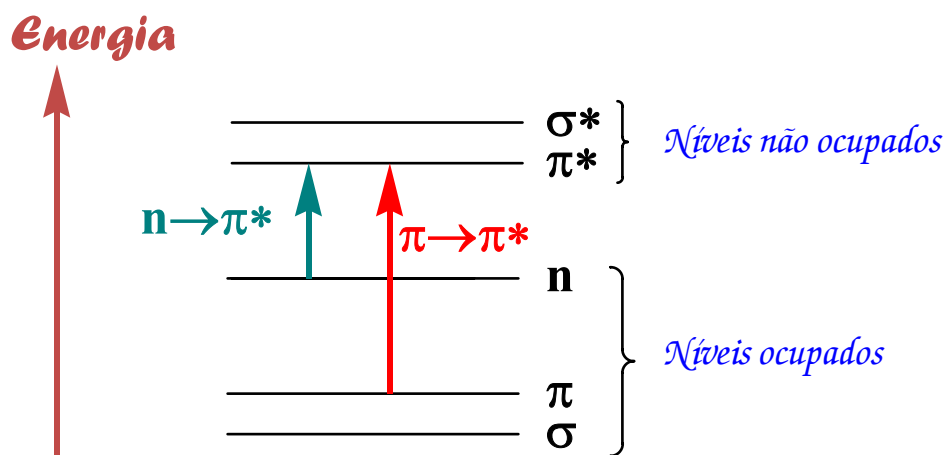


Figura 1.3.9. Transições eletrônicas mais comuns

Pela figura 1.3.9 você pode ver que as transições que requerem menor energia são transições de um orbital não ligante para um orbital π^* antiligante ($n \rightarrow \pi^*$) e de um orbital π para um orbital π^* antiligante ($\pi \rightarrow \pi^*$); naturalmente, moléculas que não tenham orbitais π (como ocorre com alcanos e com éteres alquílicos) também não têm orbitais π^* antiligantes, e as transições de menor energia possíveis são $n \rightarrow \sigma^*$ (quando há orbitais não ligantes, como no caso dos éteres, aminas, etc.) e $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Esta última transição ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) é a única possível para alcanos.

Observação: o que estamos examinando é o processo de absorção de compostos *alifáticos*. Os compostos aromáticos absorvem fortemente no ultravioleta, mas envolvem processos mais complicados, que não examinaremos aqui.

Para que ocorra a absorção é necessário que a energia do fóton ($E = h\nu$) seja igual à *diferença* de energia entre os dois estados: transições que envolvem *menor* energia, portanto, ocorrem com radiações de *maior* comprimento de onda.

Problema 1.3.7. Seria razoável esperar que os alcanos sejam transparentes à radiação de ultravioleta próximo?

Tabela 1.3.1. Energia da transição

	Transições	Exemplos Gerais	Exemplos Específicos		
			Substrato	λ_{\max} (nm)	$E = h\nu$ (kJ/mol)
	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	Alcanos	Etano	135	886
	$\pi \rightarrow \pi^*$	Alcenos, alcinos, compostos carbonílicos	Etileno	165	725
	$n \rightarrow \sigma^*$	Compostos contendo O, N, S, Hal	Acetona	188	636
	$n \rightarrow \pi^*$	Compostos carbonílicos	Acetona	279	429

Observe que a energia da transição está relacionada com o comprimento de onda, ou seja, com o eixo horizontal dos espectros. Qual é então o significado do eixo vertical (a *intensidade* da absorção)?

A intensidade da absorção (ϵ) nos indica a *probabilidade* de ocorrência de uma certa transição.

Tomemos como exemplo o espectro da acroleína, da figura 1.3.10, que apresenta essencialmente dois picos: um correspondendo a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (202 nm, ϵ 11 600) e outro correspondendo a uma transição $n \rightarrow \pi^*$ (337 nm, ϵ 20).

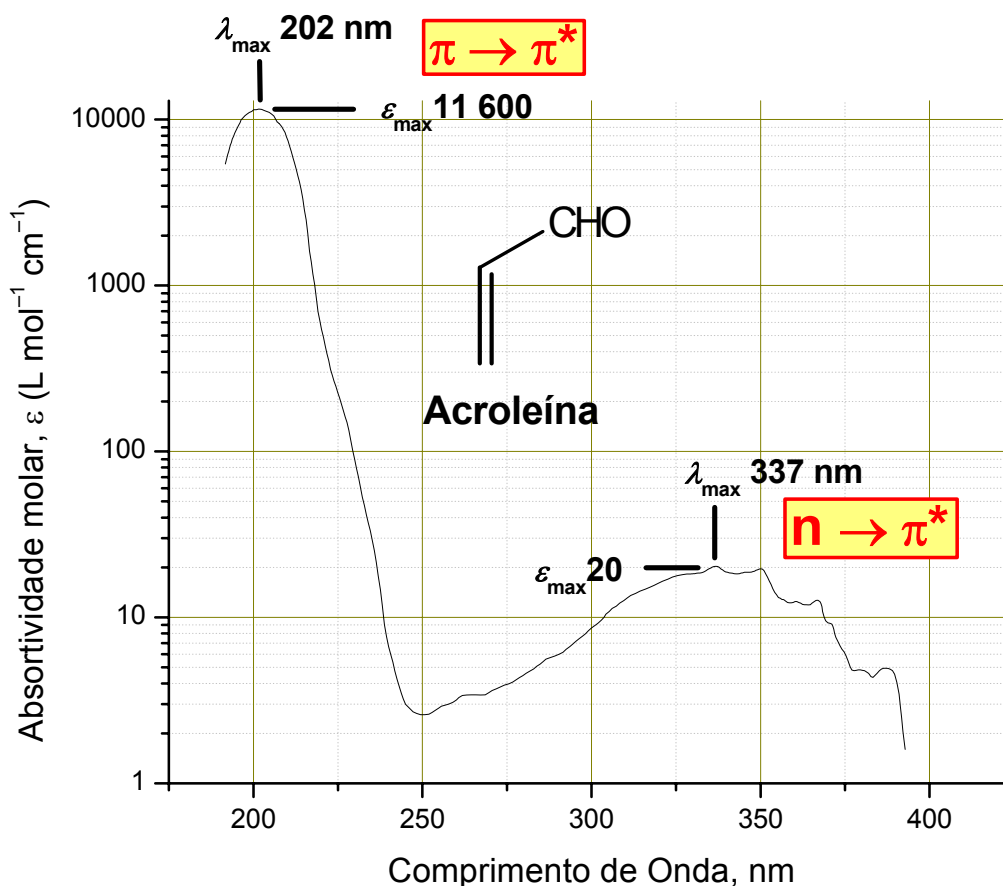


Figura 1.3.10. Espectro de acroleína

É claro que o pico mais à direita corresponde à transição que requer *menor* energia, $n \rightarrow \pi^*$. O fato deste pico apresentar intensidade menor do que o outro ($\pi \rightarrow \pi^*$) significa que a transição $n \rightarrow \pi^*$ é *menos provável* do que a transição $\pi \rightarrow \pi^*$.

Em outras palavras, mesmo quando um fóton tem a energia apropriada para promover uma certa transição, esta transição pode não ocorrer para algumas moléculas.

Se todas as transições fossem igualmente prováveis, todos os picos teriam a mesma intensidade (mesmo ϵ_{max}).

Transições proibidas

O adjetivo “proibido”, como usado em espectroscopia no UV, é um pouco enganador. Se dizemos que uma certa transição é proibida, não estamos querendo dizer que ela não pode ocorrer de forma alguma, mas sim que a probabilidade de sua ocorrência é baixa.

Transições proibidas são transições que ocorrem, mas cuja probabilidade de ocorrência é bem pequena.

Assim, transições proibidas dão origem a picos muito pequenos, ou até invisíveis em um espectro normal.

São proibidas, por exemplo, as transições em que ocorre simultaneamente uma inversão de spin do elétron.

Para essas questões sobre spin dos elétrons é conveniente considerar a degenerescência (D) dos estados (está lembrado dos carbenos? Uma outra olhadinha no capítulo 3.1 do volume 2 viria a calhar, não?). A degenerescência é dada por

$$D = 2S + 1,$$

onde S é a soma de todos os spins dos elétrons.

Uma molécula orgânica normal tem um número par de elétrons, todos acomodados em orbitais aos pares; como os dois elétrons de um mesmo orbital têm que ter spins opostos ($+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$), a soma de todos os spins é zero, e a degenerescência é 1: dizemos que a molécula, no estado fundamental, é *singlete*.

No estado fundamental, o estado eletrônico é *singlete* para todas as moléculas orgânicas normais.



Jablonski

Quando um elétron é promovido a um orbital antiligante, poderia em princípio fazê-lo de duas maneiras diferentes: *conservando* o spin original ou *invertendo* o spin original. Se houver conservação de spin, o estado excitado é também um singlete, evidentemente; se ocorrer inversão de spin, então os dois elétrons que ficam desemparelhados terão ambos o mesmo spin, $+\frac{1}{2}$; a soma final será $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ e a degenerescência será $D = (2 \times 1) + 1 = 3$, ou seja, teremos um estado eletrônico *triplete*.

Observe a figura 1.3.11, que mostra uma forma bem simplificada do chamado diagrama de Jablonski³². Uma molécula em seu estado fundamental (*singlete*, S_0) pode, por absorção de um fóton de comprimento de onda

³² Alexander Jablonski, 1898 – 1980, físico ucraniano. Conhecido como o pai da espectroscopia de fluorescência, foi também um bom violinista, tendo tocado por 5 anos na Ópera de Varsóvia.

adequado, ter um elétron promovido para um orbital antiligante conservando o spin original; este seria, então, também um estado singlete (S_1). Esta transição é geralmente permitida, portanto é muito provável e dá origem a bandas de absorção de forte intensidade. A outra transição possível, de singlete (S_0) para triplete (T_1) é proibida: a transição é muito improvável e ocorre muito raramente, pelo que não dá origem a bandas apreciáveis no espectro de absorção.

Note também que o estado triplete geralmente tem energia menor do que o singlete.

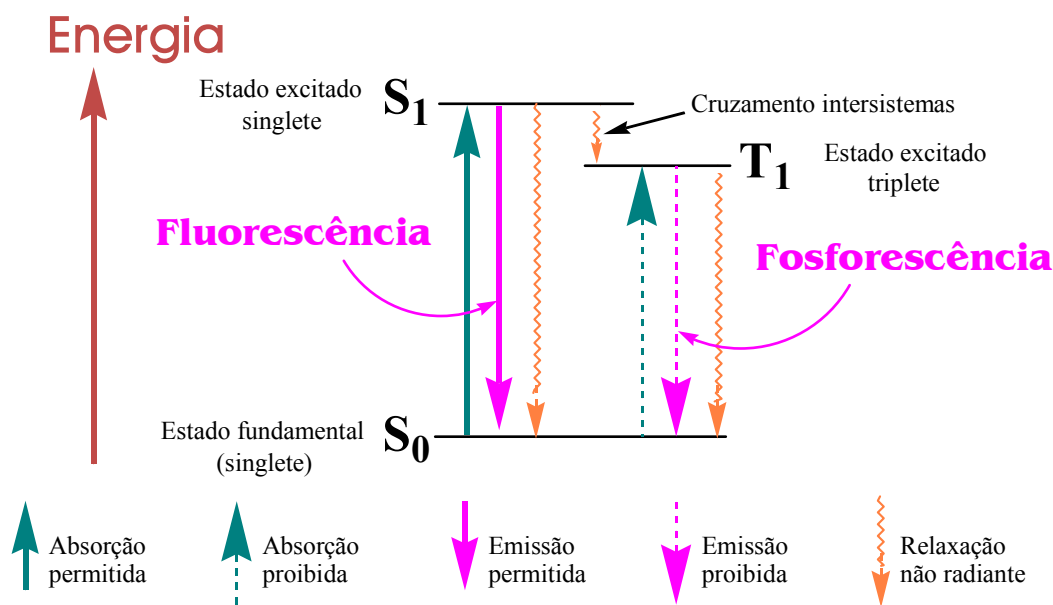


Figura 1.3.11. Diagrama de Jablonski simplificado

Agora vem uma questão que ainda não levantamos: o quê acontece com a energia extra absorvida pela molécula?

Lembrando que estamos presentemente simplificando muito o problema, temos três possibilidades:

1. O estado excitado S_1 perde energia por relaxação (transformando em energia vibracional, energia cinética por choque com outras moléculas, etc.), voltando ao estado fundamental: este processo, como um todo, consiste essencialmente em converter a energia do fóton em calor. É um processo **não radiante**, significando que neste processo não são emitidos fótons.
2. O estado excitado S_1 perde energia por emissão de um fóton, retornando ao estado fundamental. Este processo é chamado de **fluorescência**.
3. O estado excitado perde um pouco de energia em forma não radiante, transformando-se em um estado triplete T_1 : este processo é chamado de **cruzamento intersistemas**. O estado triplete pode, por sua vez, retornar ao estado fundamental S_0 por emissão de um fóton ou por relaxação não radiante. Quando ocorre por emissão de fóton, o fenômeno é chamado de **fosforescência**.

Um aspecto importante para a compreensão é que esses processos ocorrem em escalas de tempo muito diferentes. A excitação é o processo mais rápido, ocorrendo na escala de 10^{-15} s. A fluorescência requer cerca de 10^{-9} s; o cruzamento intersistemas também ocorre em tempo semelhante, um pouco menor do que a fluorescência ($10^{-8} - 10^{-9}$ s). Como, porém, a transição $T_1 \rightarrow S_0$ é **proibida**, este é o processo mais lento de todos, variando geralmente de 10^{-3} a 10^2 s. Em alguns casos os materiais chamados de “fosforescentes” podem continuar a emissão de luz por vários dias.

Ocasionalmente alguns estudantes ficam confusos com essa história de emissão, questionando se a emissão não anularia a absorção (se a molécula absorve um fóton e depois emite um fóton, então não teria ocorrido nenhuma absorção). O número de fótons emitidos é geralmente bem menor do que o número de fótons absorvidos, mas é muito importante que você considere o seguinte: a absorção é medida em uma direção determinada, usando um feixe estreito de energia radiante, feixe este bem focalizado no detector; imagine uma molécula no meio da solução que tenha absorvido um fóton e agora vai emitir um fóton outra vez; é claro que a emissão pode ocorrer em **qualquer direção**, o conjunto de direções possíveis constituindo uma esfera em torno da molécula. É óbvio que a radiação emitida que pode ser captada pelo detector constitui uma fração muito pequena de toda a radiação emitida. De fato, aproveitando esta característica, quando se faz espectroscopia de emissão, o detector é colocado em uma direção perpendicular ao feixe da radiação usada para excitar as moléculas.

Bandas ou linhas?

Tem um aspecto que você pode estar achando um pouco estranho em toda essa história: se o processo de absorção de energia radiante é quantificado (isto é, se só pode ocorrer absorção se o fóton tiver exatamente a energia que corresponde à diferença de energia entre os dois estados), então o espectro de absorção não deveria ser constituído por linhas finas verticais? Como é que são produzidas as **bandas** de absorção, geralmente muito largas?

Tomemos, como exemplo, o caso de uma molécula diatômica. Você certamente se lembra do potencial de Lennard-Jones (volume 1, capítulo 1.3): a energia é mínima para uma certa separação entre os núcleos dos átomos. À primeira vista, poderíamos pensar que as moléculas tenderiam a ficar no mínimo de energia potencial. Esta situação, porém, é irreal: as moléculas nunca ficam paradas, elas têm sempre uma certa quantidade de energia **vibracional**, resultando em que os núcleos ficam se afastando e logo depois se aproximando um do outro; a posição de mínimo é apenas a média das distâncias entre os átomos. Uma analogia que pode ajudar é pensar nas moléculas como pêndulos que não podem parar de oscilar: o ponto de mínima energia é apenas um ponto médio da oscilação.

Um pêndulo com pouco excesso de energia oscila em pequena amplitude; com maior excesso de energia também oscila em maior amplitude. Ora, as moléculas são muito numerosas, e existem em grande número de níveis de energia vibracional, o que corresponde às várias linhas horizontais da figura 1.3.12.

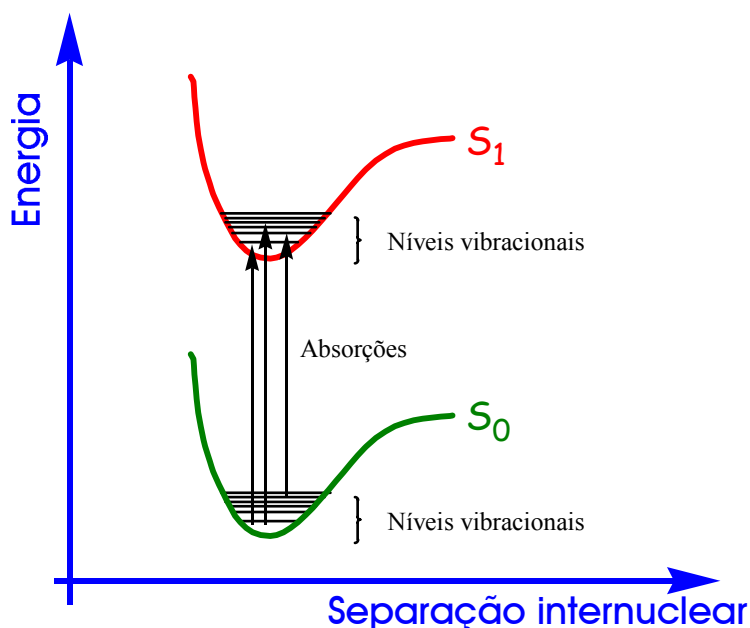


Figura 1.3.12. Absorções considerando os níveis vibracionais

Pelo diagrama fica claro que as moléculas podem passar do estado fundamental S_0 para o estado excitado S_1 absorvendo fótons de vários comprimentos de onda diferentes, mas todos próximos um do outro. Além disso, é natural pensarmos que alguns desses níveis correspondam a um maior número de moléculas, daí fica claro que a absorção tende a ser uma banda contendo um máximo (maior número de moléculas) e diminuindo para ambos os lados.

Voltemos agora a examinar o diagrama de Jablonski, ao qual acrescentamos alguns níveis vibracionais e a possibilidade de ocorrência de um segundo estado excitado singlete, S_2 (figura 1.3.13).

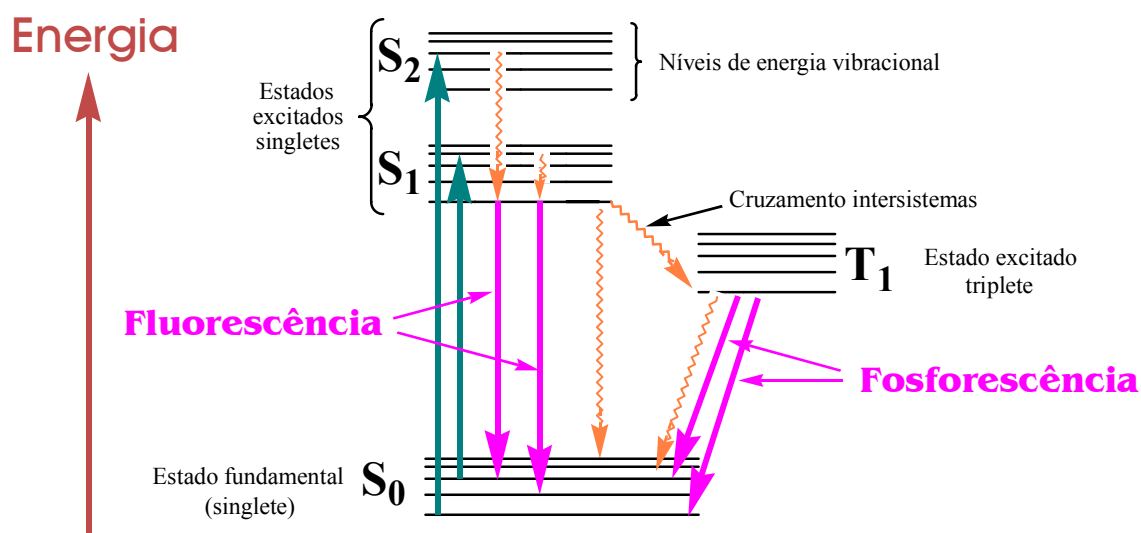


Figura 1.3.13. Diagrama de Jablonski mais elaborado

Este diagrama, além de permitir boa compreensão do fato de termos *bandas* de absorção e de emissão (e não *linhas*), é também muito importante porque permite visualizar facilmente que o comprimento de onda da radiação emitida por fluorescência é geralmente *maior* do que o comprimento da onda absorvida.

Problema 1.3.8. Pelo diagrama de Jablonski seria correto dizer que a fosforescência em geral ocorre a comprimentos de onda maiores do que a fluorescência?

Conjugação

A ocorrência de duplas conjugadas em geral desloca a absorção para maiores comprimentos de onda. Podemos compreender as razões para isso com relativa facilidade ao considerar as combinações de orbitais. Reveja o capítulo 3.8 (Simetria de Orbitais) do volume 2.

Combinando dois orbitais p obtemos um orbital π ligante e outro antiligante, constituindo o HOMO e o LUMO das olefinas. A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO é que determina o comprimento de onda da absorção, correspondendo à absorção da radiação cujo fóton tem energia igual a esta diferença ($h\nu = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$).

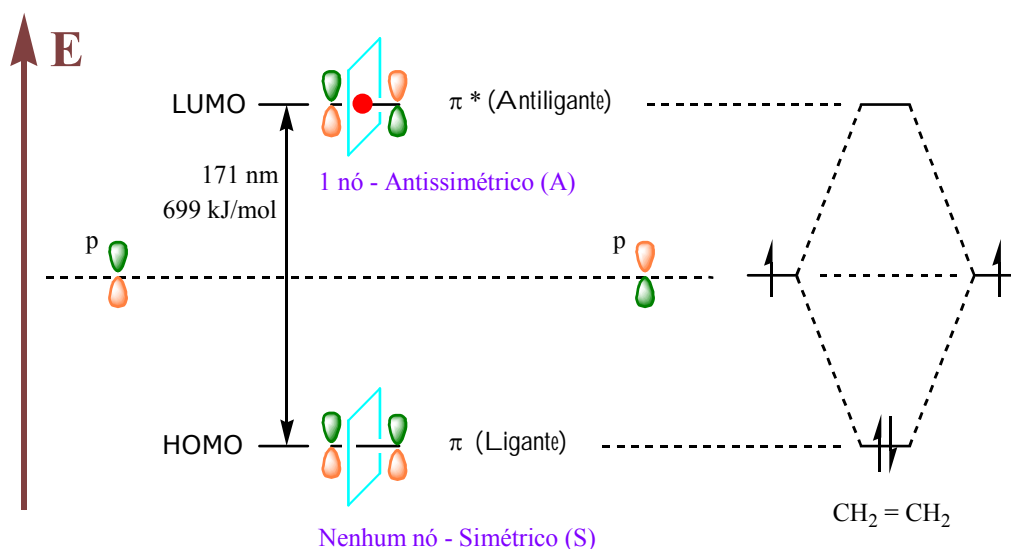


Figura 1.3.14. Orbitais π do etileno

Se considerarmos agora o caso do butadieno, podemos fazer os quatro orbitais moleculares por combinação adequada dos quatro orbitais p como fizemos anteriormente (volume 2).

Neste caso específico, porém, é fácil fazer os mesmos orbitais moleculares por combinação dos supostos orbitais π separados (como se fossem de duas duplas não conjugadas): você pode assim perceber com facilidade que a **conjugação** das duas duplas faz diminuir a distância entre o HOMO e o LUMO (figura 1.3.15).

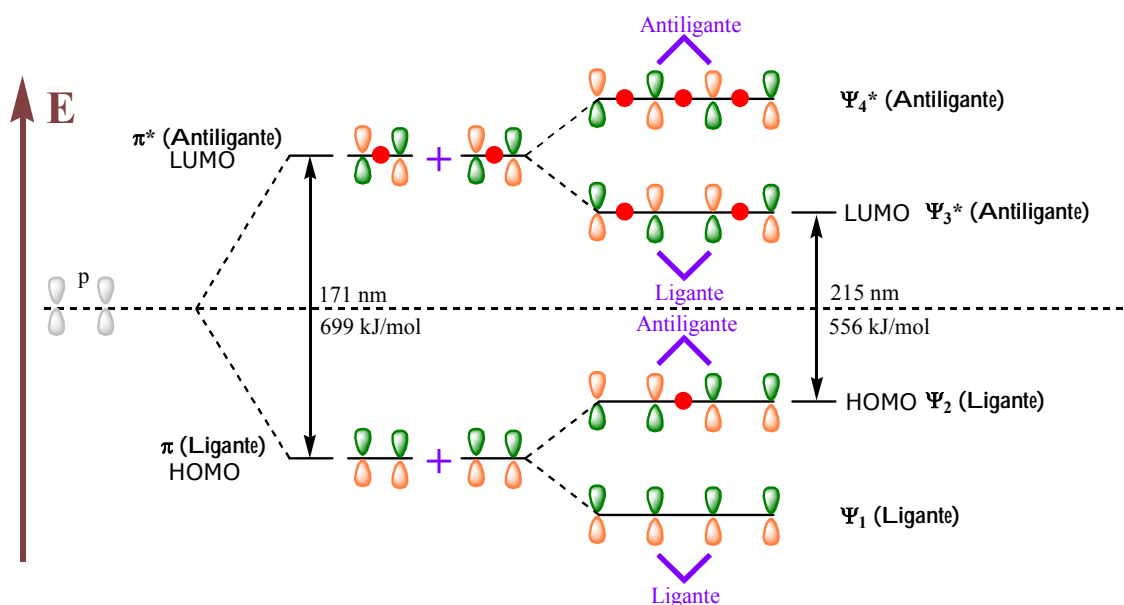


Figura 1.3.15. Conjugação diminui diferença $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$

Se agora quiséssemos acrescentar mais uma dupla conjugada, veríamos que não é tão fácil fazer um diagrama deste tipo (tente, para ver como é), mas o princípio é similar: acrescentando mais um orbital π , faremos algumas combinações ligantes *a mais*, que fazem baixar a energia do LUMO, e algumas combinações antiligantes *a mais*, que fazem subir a energia do HOMO. Como resultado global, a diferença de energia $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ diminui sempre a cada dupla *conjugada* que acrescentarmos.

Termos freqüentemente usados

Vários textos de espectroscopia no ultravioleta fazem uso extensivo de alguns termos: é conveniente que você os conheça para poder compreender esses textos.

Tabela 1.3.2. Termos freqüentemente usados

TERMO	SIGNIFICADO
Cromóforo	Um grupo insaturado responsável por absorção eletrônica (exemplos: C=C, C=O, C≡N, NO ₂ , etc.)
Auxócromo	Grupo saturado contendo elétrons não ligantes, que não mostra absorção apreciável acima de 200 nm mas, se ligado a um sistema cromóforo, altera tanto a intensidade como o comprimento de onda da absorção (exemplos: OH, NH ₂ , Cl, etc.)
Deslocamento batocrômico	Deslocamento de uma absorção para maiores comprimentos de onda devido a um efeito do solvente ou mudança no padrão de substituição.
Deslocamento hipsocrômico	Deslocamento para menores comprimentos de onda.
Efeito hipercrômico	Aumento da intensidade da absorção.
Efeito hipocrômico	Diminuição da intensidade da absorção.

Não vamos aqui fazer uso destes termos (exceto pelo termo “cromóforo”), mas realmente é útil conhecê-los.

Quais informações podemos obter dos espectros de UV/visível?

Um bom conhecedor da matéria pode obter grande número de informações dos espectros de UV/visível. Esta espectroscopia pode ser utilizada, por exemplo, para acompanhar o desenrolar de reações, fazendo espectros da mistura reacional a intervalos de tempo apropriados; pode ser usada como detector em cromatografia líquido-líquido (HPLC ou CLAE); fornece informações sobre a diferença de energia entre HOMO e LUMO, tão importante para a compreensão da Química; e por aí afora.

A utilidade desta espectroscopia para a **elucidação estrutural de moléculas orgânicas**, porém, é relativamente limitada. Químicos que tenham conhecimento apenas mediano da matéria conseguem obter, dos espectros de UV/visível, as respostas às seguintes questões:

- 1) A molécula apresenta ligações múltiplas?
- 2) No caso de haver mais de uma ligação π , elas são conjugadas?
- 3) A molécula é aromática?

Como exemplo, imagine que você analisou um certo líquido orgânico e concluiu que ele tem a fórmula C_6H_{12} . Há uma insaturação, pois a fórmula apresenta dois hidrogênios a menos do que se espera para um composto saturado (C_nH_{2n+2}). A primeira pergunta que naturalmente aparece é: a insaturação é devida a uma ligação π ou a um anel?

Ora, você já sabe que, se a insaturação for devida a um anel (isto é, se a substância for ciclo-hexano, ou metilciclopentano, etc.), só haverá ligações σ na molécula, e a absorção de UV somente deverá ocorrer em comprimentos de onda abaixo de 200 nm; se ocorrer uma ligação π , por outro lado, deveremos ter absorção forte acima de 200 nm. Na figura 1.3.16 estão reproduzidos espectros de ciclo-hexano e de alguns isômeros acíclicos para você conferir.

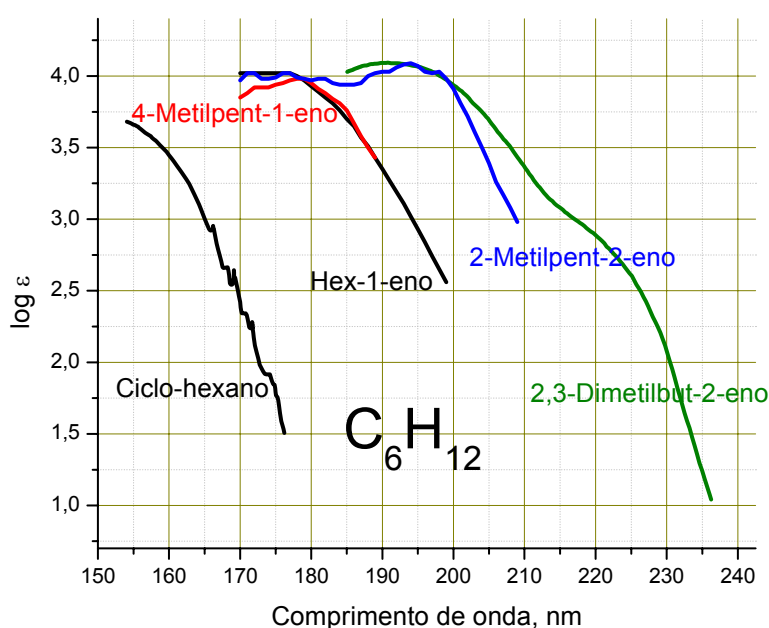


Figura 1.3.16. Espectros de isômeros de fórmula C_6H_{12}

No entanto, isto não é tão simples como você pode, talvez, estar pensando. Várias características estruturais podem influenciar fortemente os valores de λ_{max} e de ϵ_{max} : se você se precipitar, achando que já sabe, por exemplo, que compostos com duplas conjugadas absorvem em comprimento de onda maior, sem considerar outros fatores estruturais, pode facilmente chegar a conclusões erradas.

Para começar, observe na figura 1.3.16, que o valor de λ_{max} para os compostos insaturados desloca-se para maiores comprimentos de onda quando as duplas são mais substituídas. Se este fator não for considerado, você pode facilmente se enganar.

Um exemplo interessante é quando comparamos pulegona com cânfora (figura 1.3.17). Pulegona é uma cetona α,β -insaturada, enquanto que cânfora é uma cetona simples, sem duplas ligações; à primeira vista, esperaríamos que a cânfora absorvesse em comprimentos de onda menores, pois a conjugação das duplas da pulegona deveria deslocar seu λ_{max} para maiores comprimentos de onda.

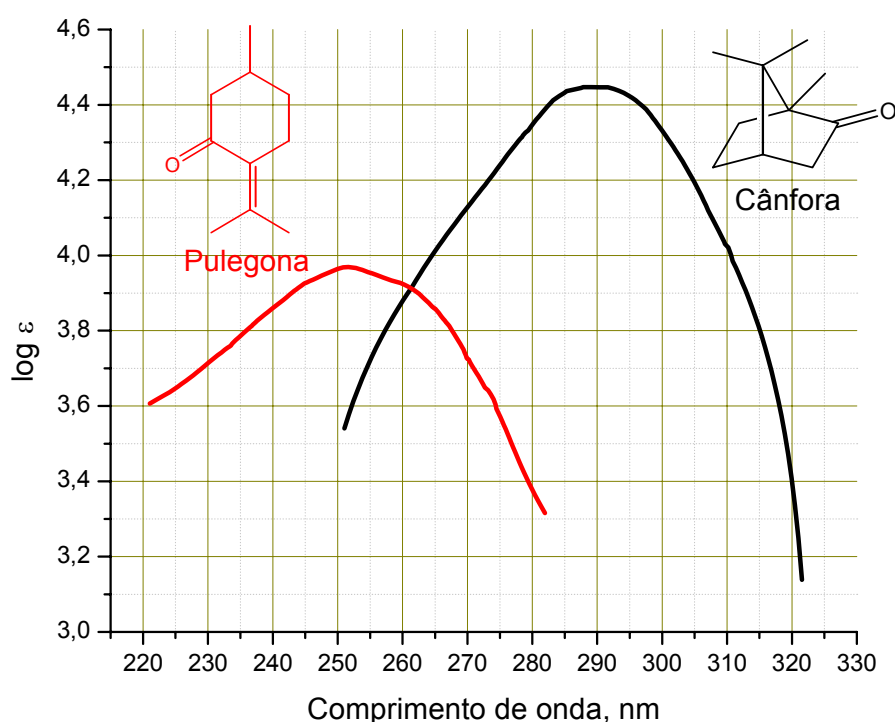


Figura 1.3.17. Espectros de pulegona e de cânfora

Observamos, na figura, exatamente o oposto dessas considerações. Estes resultados aparentemente contraditórios são incômodos e desconcertantes, mas precisamos aprender a lidar com eles. O que ocorre é que a conjugação das duplas **não é o único fator capaz de deslocar uma absorção**: outros fatores, como substituição nas duplas (como vimos na figura 1.3.16), tensões nos anéis, etc., podem ter influência até bem maior. Compare, por exemplo, os trechos de espectros de ciclo-hexanona, ciclopentanona e ciclobutanona na figura 1.3.18.

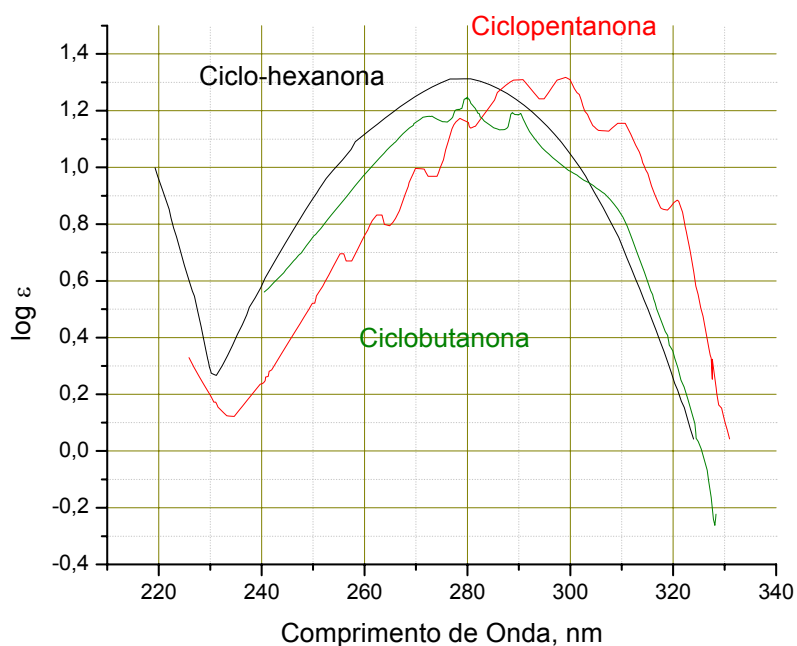


Figura 1.3.18. Trechos de espectros de ciclo-hexanona, ciclopentanona e ciclobutanona

Problema 1.3.9. Você acha que as absorções mostradas na figura 1.3.18 correspondem a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$?

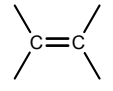
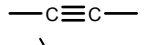


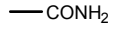

A conclusão disto é a seguinte: para fazermos comparações de espectros de UV/visível, precisamos utilizar estruturas bem semelhantes, diferindo por apenas poucos aspectos, caso contrário nossa comparação poderá facilmente induzir a erro.

Nosso espaço aqui para esta matéria não é muito grande, por isso vamos restringir nossos estudos a poucas estruturas: estudaremos apenas os dienos e enonas de compostos acíclicos ou contendo anéis de 6 membros; em alguns casos veremos também anéis de 5 membros e algumas poucas outras funções.

Grupos cromóforos simples

Como já vimos, grupos cromóforos são grupos insaturados responsáveis por apreciável absorção no UV/visível. Sem maiores detalhes, vamos apenas apresentar uma tabela de uns poucos grupos cromóforos mais comuns, com os correspondentes valores de λ_{\max} e ϵ_{\max} .

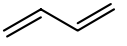
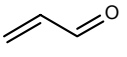
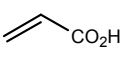
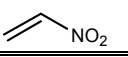
Tabela 1.3.3. Grupos cromóforos simples

Cromóforo	Exemplo	λ_{\max} , nm (ϵ_{\max})	Transição
	Etileno	162 (15 400)	$\pi \rightarrow \pi^*$
	Acetileno	173 (10 000)	$\pi \rightarrow \pi^*$
	Acetona	195 (9 100)	$\pi \rightarrow \pi^*$
		274 (15)	$n \rightarrow \pi^*$
	Ácido acético	208 (32)	$n \rightarrow \pi^*$
	Acetamida	178 (9 500)	$\pi \rightarrow \pi^*$
		220 (63)	$n \rightarrow \pi^*$
	Nitrometano	201 (5 000)	$\pi \rightarrow \pi^*$
		271 (17)	$n \rightarrow \pi^*$

Como você pode constatar, a maioria dessas absorções de cromóforos simples ocorre em comprimentos de onda muito curtos, na região do vácuo ultravioleta, que não é tão acessível.

Muito mais útil é a absorção de cromóforos conjugados, apresentada na tabela 1.3.4, que ocorre em comprimentos de onda acessíveis dos espectros comuns, traçados sem necessidade de equipamentos especiais ou muito sofisticados.

Tabela 1.3.4. Grupos cromóforos conjugados simples

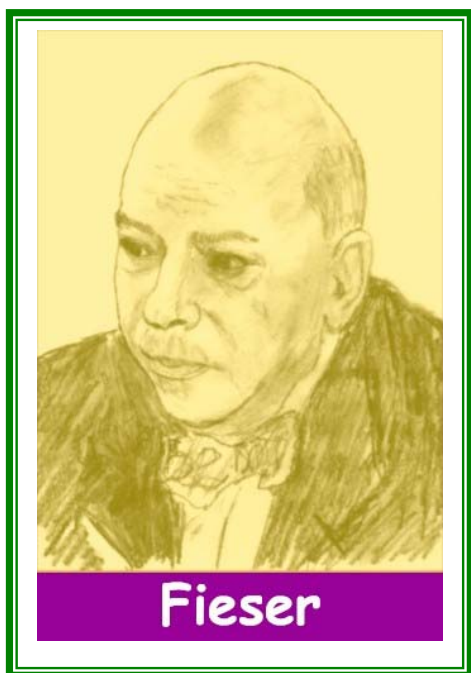
Cromóforo	Exemplo	λ_{\max} , nm (ϵ_{\max})	Transição
	Butadieno	217 (21 000)	$\pi \rightarrow \pi^*$
	Crotonaldeído	218 (17 000)	$\pi \rightarrow \pi^*$
		320 (30)	$n \rightarrow \pi^*$
	Ácido <i>cis</i> -crotônico	206 (13 500)	$\pi \rightarrow \pi^*$
		242 (250)	$n \rightarrow \pi^*$
	1-Nitroprop-1-eno	229 (9 400)	$\pi \rightarrow \pi^*$

Mas mesmo estes dados nos dizem pouco, pois já vimos anteriormente que pequenas diferenças estruturais podem produzir considerável deslocamento das bandas de absorção. Precisamos, portanto, de uma maneira de avaliar o efeito das várias modificações estruturais. Estudando um grande número de dados espectrais, Woodward e Fieser³³ desenvolveram um cálculo aritmético empírico bastante simples que nos permite prever aproximadamente o comprimento de onda λ_{\max} apresentado por dienos substituídos.

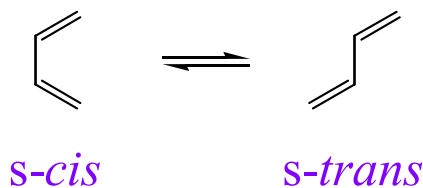
Regras de Woodward-Fieser para dienos

Estas regras permitem um cálculo bem simples do valor de λ_{\max} que devemos esperar para dienos conjugados. Consiste em partir de um valor básico e fazer adições de determinados valores para cada uma de certas características estruturais.

³³ Louis Frederick Fieser, 1899-1997, professor norte-americano autor de vários livros, entre os quais podemos destacar "Reagents for Organic Synthesis".



Você precisa, antes de aplicar as regras, compreender muito bem um determinado aspecto. Você está lembrado que dienos **conjugados**, para que a conjugação seja eficiente e resulte em estabilização, precisam assumir uma conformação plana, não? Além disso, é preciso lembrar também que, para dienos acíclicos, há duas conformações planas possíveis, chamadas de *s-cis* e *s-trans* (volume 2, capítulo 2.5).



Esquema 1.3.1. Conformações estáveis do butadieno

Isto é muito importante porque o valor de λ_{\max} é muito diferente para as duas possíveis conformações, o que exige que tenhamos **dois** valores básicos para iniciarmos nossos cálculos (253 nm e 214 nm), que têm que ser escolhidos criteriosamente.

Considere sempre os seguintes aspectos:

- 1) Dienos acíclicos, na ausência de impedimentos estéricos muito fortes, preferem sempre a conformação *s-trans*.
- 2) Dienos cíclicos em geral têm conformação rígida definida pela estrutura dos anéis.

Tabela 1.3.5. Regras de Woodward-Fieser para dienos

	Homoanular <i>s-cis</i>	Heteroanular <i>s-trans</i>
Valor básico	253 nm	214 nm
Incrementos para:		
Dupla estendendo a conjugação:	30	
Substituinte alquilo ou resíduo de anel:	5	
Dupla ligação exocíclica:	5	
Grupos polares:		
OAc:	0	
OR:	6	
SR:	30	
Cl, Br:	5	
NR ₂ :	60	

Para compreender como utilizar esses valores em cálculos, estude detalhadamente os exemplos dados na figura 1.3.19, a seguir.

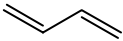
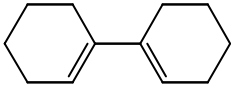
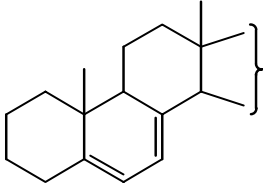
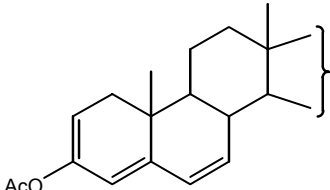
	CÁLCULO	EXPERIMENTAL
1) 	214	217 nm
2)  Note que este deve preferir conformação <i>s-trans</i> !!	$4 \times 5 = \frac{214}{20}$ (resíduos de anel) 234	236 nm
3) 	$4 \times 5 = \frac{253}{20}$ (resíduos de anel) $2 \times 5 = \frac{10}{10}$ (duplas exocíclicas) 283	282 nm
4) 	$3 \times 5 = \frac{253}{30}$ (dupla estendendo conjugação) $1 \times 5 = \frac{15}{5}$ (resíduos de anel) $1 \times 5 = \frac{5}{0}$ (dupla exocíclica) 303	306 nm

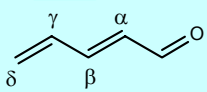
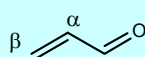
Figura 1.3.19. Exemplos de cálculos pela regra de Woodward-Fieser

Você não deve, porém, concluir que estes cálculos são excelentes e infalíveis. Eles produzem bom resultado para um número considerável de dienos e polienos; são, por isso, muito úteis em várias circunstâncias. Mas ***não são infalíveis!*** Em muitos casos, geralmente omitidos ou ignorados por textos sobre espectroscopia de UV/visível, estes cálculos falham redondamente porque há forte influência de outros fatores como tensões estéricas, tensões de anéis, estabilizações por fatores estruturais diferentes de conjugação (similares, por exemplo, às estabilizações que ocorrem em íons não clássicos), etc. Pode, igualmente, ocorrer uma “inesperada” ***desestabilização*** de um estado fundamental ou de um estado excitado por vários fatores estruturais. Tanto a estabilização como a desestabilização, se ocorrerem com o estado fundamental mas não com o estado excitado (ou vice-versa), resultam em modificação da frequência de absorção. Se não estiver acreditando muito, experimente calcular para o 1,2-dimetilenociclo-hexano e confronte com o valor experimental mostrado na figura 1.3.5. Completamente fora, não?

Regras de Woodward-Fieser para enonas

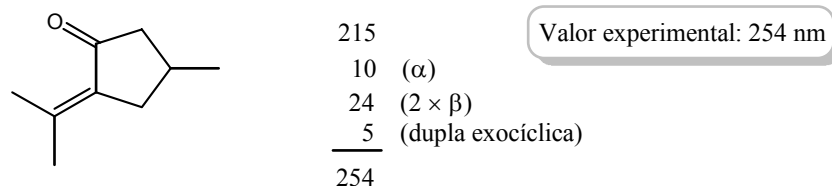
Similares às regras para dienos, as regras para enonas também consistem em começar com um valor básico e fazer várias adições correspondendo a várias características estruturais. Para utilizar a tabela 1.3.6 corretamente, você deve compreender que somente devem ser considerados substituintes ligados ao **sistema conjugado**. Por exemplo, para cada substituinte alquílico ligado ao carbono γ ou mais afastado, devemos somar o valor 18; mas somente se houver dupla estendendo a conjugação no carbono considerado. Para uma cetona somente α,β -insaturada não devemos considerar substituintes em γ , δ , etc.

Tabela 1.3.6. Regras de Woodward-Fieser para enonas

	
	
VALORES BÁSICOS:	
Cetonas α,β-insaturadas <i>acíclicas</i> :	215 nm
Cetonas α,β-insaturadas <i>cíclicas</i> :	
Anéis de 6 membros:	215 nm
Anéis de 5 membros:	202 nm
Aldeídos α,β-insaturados:	210 nm
Ácidos carboxílicos e ésteres α,β-insaturados:	195 nm
INCREMENTOS PARA:	
Dupla ligação estendendo a conjugação:	30
Dupla exocíclica:	5
Componente dieno homocíclico:	39
Grupos alquilo ou resíduos de anel:	
Em α:	10
Em β:	12
Em γ e mais afastado:	18
Grupos polares:	
OH	
α:	35
β:	30
δ:	50
OAc	
α, β, δ:	6
OCH ₃	
α:	35
β:	30
γ:	17
δ:	31
Cl	
α:	15
β:	12
Br	
α:	25
β:	30
NR ₂	
β:	95
Correção para o solvente: veja adiante na seção “O papel do solvente”	

Um aspecto que costuma causar muita confusão entre estudantes é o valor básico para cetonas α,β-insaturadas cíclicas com anéis de 5 membros (202 nm), que é diferente do valor para cetonas insaturadas em anéis de 6 membros ou acíclicas (215 nm). O que o estudante muitas vezes não compreende com clareza é que o valor de 202 nm somente deve ser utilizado quando a cetona e a dupla estiverem **ambas** contidas no mesmo anel de 5 membros.

Observe a figura 1.3.20: a cetona está em um anel de 5 membros, mas a dupla está fora deste anel; devemos, portanto, utilizar o valor para cetonas acíclicas (215 nm) no cálculo.

**Figura 1.3.20. Exemplo de cálculo**

Como você vê, estes cálculos são bem simples, é apenas uma soma de várias parcelas. O difícil, aqui, é identificar claramente todas as características estruturais. Certifique-se de que você sabe o que é uma dupla exocíclica, um componente dieno homocíclico (ou homoanular), etc. Além disso, sempre confira várias vezes seus cálculos, principalmente para verificar se não se esqueceu de algum substituinte.

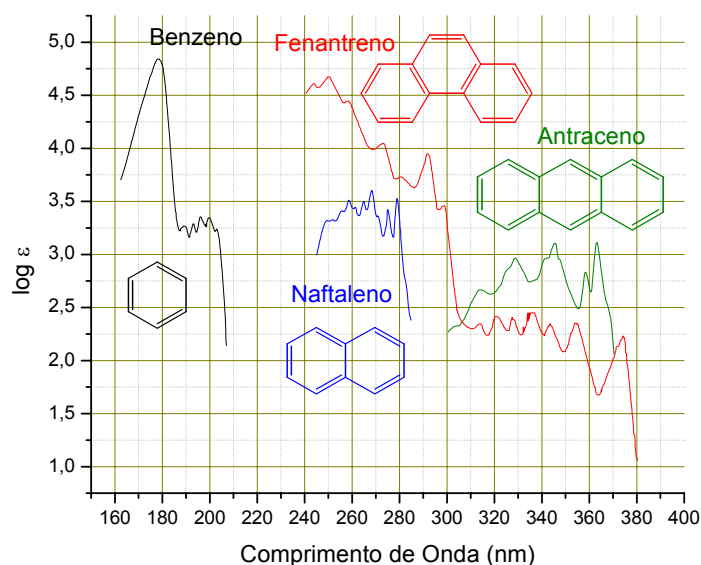
Vamos encerrar esta seção lembrando que estes cálculos não se aplicam a sistemas com muita tensão ou sujeitos a características particulares. Lembre-se que Woodward e Fieser trabalharam extensamente com esteróides; estas regras costumam dar resultados muito bons para esteróides e para algumas outras estruturas que tenham características similares. Falham, porém, para outros tipos de estrutura.

Compostos aromáticos

Como já dissemos anteriormente, não vamos examinar aqui as características dos compostos aromáticos; o processo de absorção para compostos aromáticos é mais complicado e você aproveitará melhor estudando este aspecto em cursos mais avançados.

Você deve, entretanto, saber que os compostos aromáticos absorvem fortemente a radiação UV; seus espectros são freqüentemente complicados e podem apresentar várias bandas.

A título de exemplo ilustrativo, na figura 1.3.21 são apresentados espectros de compostos aromáticos comuns.

**Figura 1.3.21. Espectros de compostos aromáticos**

O papel do solvente

Como você deve ter notado, estivemos até este ponto evitando falar de solventes, o que foi feito com a intenção de simplificar o texto.

Você deve, no entanto, saber que este tipo de simplificação só é admissível (ou mesmo tolerável) em textos didáticos de caráter introdutório, como é o presente caso.

Dados de absorção no UV/visível para aplicações científicas, em qualquer tipo de publicação, **devem obrigatoriamente ser acompanhados de informação sobre o solvente utilizado.**

Isto porque um dado experimental só adquire sua máxima utilidade quando é **reprodutível**, ou **verificável**. Isto é, para que um dado seja realmente confiável, deve poder ser determinado por outros cientistas, verificando-se assim que o valor é aquele mesmo. Ora, alguém que pretenda conferir um certo dado experimental precisa ser informado das condições que possam eventualmente alterar aquele valor.

O efeito do solvente é, na realidade, geralmente pequeno. Utilizando-se solventes transparentes na região de comprimentos de onda investigada, o solvente praticamente não tem nenhum efeito sobre a absorção de dienos, e seu efeito sobre as cetonas α,β -insaturadas resume-se a um deslocamento máximo de ≈ 11 nm. O solvente pode, porém, alterar a resolução e o aspecto das bandas, causando às vezes mudanças bem pronunciadas.

Os dados da tabela 1.3.6, das regras de Woodward-Fieser, referem-se a valores obtidos usando **etanol** como solvente. Para outros solventes, após completar os cálculos, deve-se aplicar uma **correção para o solvente**, utilizando os valores da tabela 1.3.7, a seguir.

Tabela 1.3.7. Correção para o solvente (enonas)

Solvente	Correção	Solvente	Correção
Etanol	0	Éter	+ 7
Metanol	0	Água	- 8
Clorofórmio	+ 1	Hexano	+ 11
Dioxano	+ 5	Ciclo-hexano	+ 11

Tome bastante cuidado para não se enganar com o **sentido** destas correções. Os valores da tabela 1.3.7 foram escritos para serem utilizados da seguinte forma: se o λ_{\max} de uma certa enona for determinado em hexano, este valor será chamado de $\lambda_{\max}^{\text{hexano}}$. Calculando com os valores da tabela 1.3.6, você encontrará $\lambda_{\max}^{\text{etanol}}$. Os dois valores relacionam-se da seguinte maneira:

$$\lambda_{\max}^{\text{etanol}} = \lambda_{\max}^{\text{hexano}} + 11 \text{ nm}.$$

Naturalmente, é necessário **subtrair** 11 nm do valor $\lambda_{\max}^{\text{etanol}}$ para obter

$$\lambda_{\max}^{\text{hexano}}.$$

Você deve também compreender que não há solvente que seja transparente na região do vácuo ultravioleta: espectros nesta região são normalmente feitos com a amostra em estado de vapor.

Encerramento

Em elucidação estrutural, a utilidade principal dos espectros de UV/visível é de confirmar a presença de grupos cromóforos e a conjugação de duplas ligações.

Em casos favoráveis, é possível obter indicações da posição das duplas em determinada estrutura, pois em certas posições da mesma estrutura pode haver maior ou menor substituição.

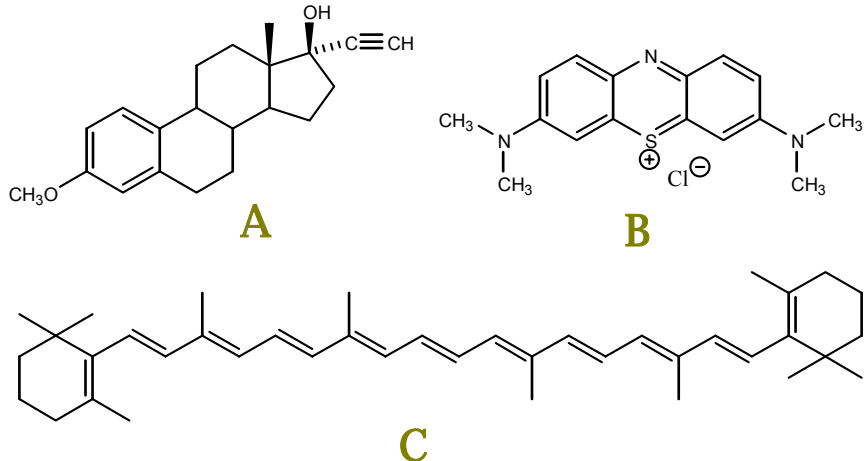
Podemos também, naturalmente, obter forte indicação da ocorrência de sistemas aromáticos.

Para ocorrer absorção no visível (o que torna os compostos coloridos) é necessário que a molécula orgânica tenha um número apreciável de duplas conjugadas, em geral um mínimo de 6 ou 7 duplas conjugadas. Mas há algumas exceções, principalmente de compostos que tenham elétrons não ligantes (que podem fazer transições $n \rightarrow \pi^*$) ou com características estruturais incomuns (tensões anulares, etc.).

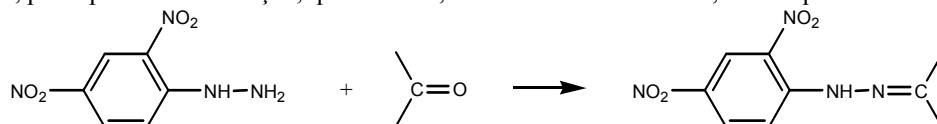
Em estudos mais avançados você poderá aprender várias outras utilidades da espectroscopia de UV/visível, inclusive das espectroscopias de emissão.

Problemas

1. Das estruturas a seguir, quais você espera que correspondam a compostos coloridos?

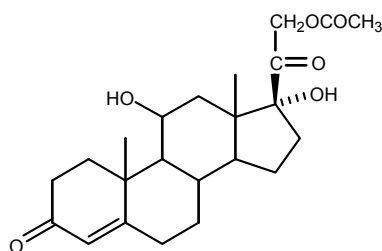


2. A substância denominada 2,4-dinitrofenil-hidrazina é colorida (vermelho-alaranjado), e é muito utilizada para preparar derivados sólidos de compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) para fins analíticos, principalmente. A reação, que forma 2,4-dinitrofenil-hidrazonas, está esquematizada a seguir.



Você espera que as 2,4-dinitrofenil-hidrazonas sejam compostos coloridos ou não?

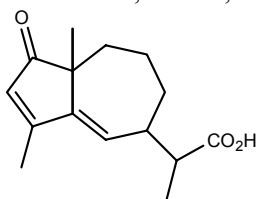
3. Você tem uma amostra de uma substância que acredita ser o acetato de hidrocortisona, e quer verificar usando inicialmente um espectro de UV. No entanto, você não dispõe de metanol com pureza apropriada para fazer espectros de UV, mas tem somente dioxano.



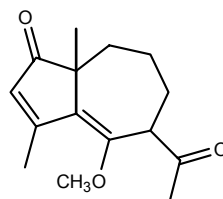
λ_{max} 242 nm (metanol)

Você resolve experimental. Se a amostra for suficientemente solúvel em dioxano para fazer o espectro, que valor de λ_{max} você deve esperar encontrar?

4. Um certo produto natural mostra uma absorção devida a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ a 281 nm (etanol) com ϵ_{max} 14 000. Qual das duas estruturas, A ou B, corresponde melhor a estes dados?

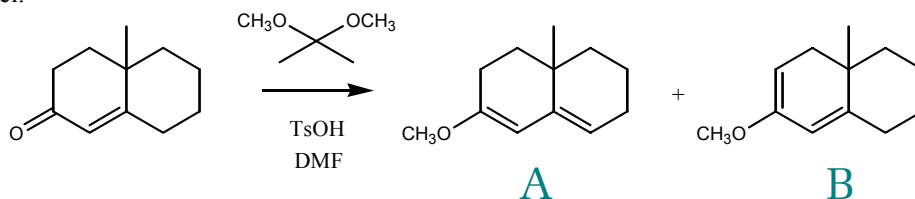


A



B

5. A formação de um éter enólico do substrato mostrado a seguir poderia, em princípio, dar origem aos isômeros A ou B. Mostre como verificar qual desses isômeros se formou por espectroscopia no UV/visível.



A

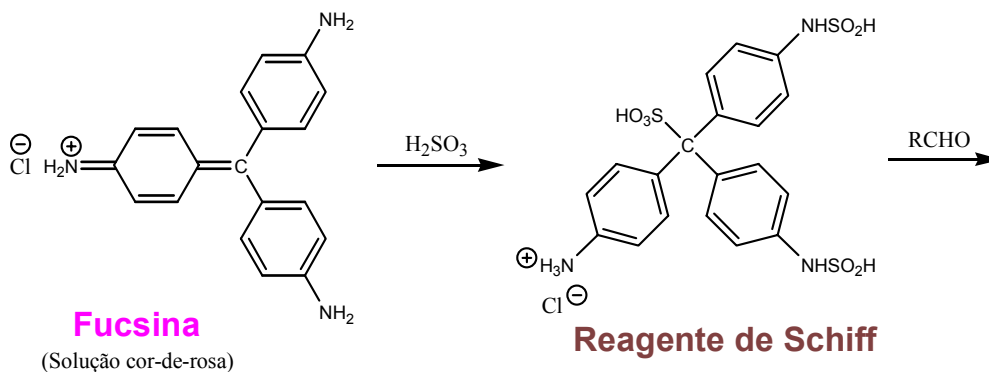
B

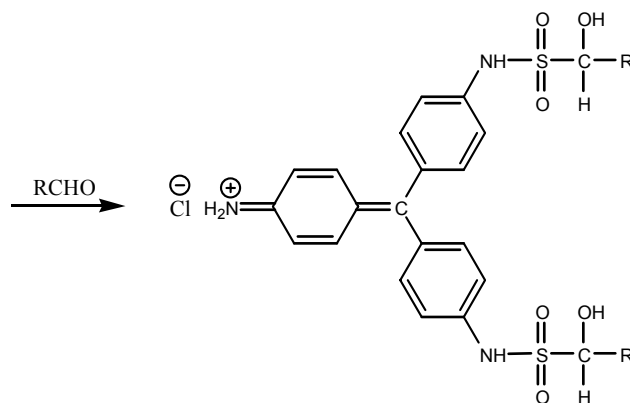
6. Fucsina, ou cloridrato de *p*-rosanilina, é uma substância colorida que é útil para verificar a presença de aldeídos. A solução aquosa cor-de-rosa de fucsina é tratada com água saturada com SO_2 (também podem ser usadas soluções de metabissulfito de sódio ou de potássio) para formar o reagente de Schiff, ácido leucossulfônico; este reagente reage com aldeídos formando um produto com a estrutura mostrada abaixo.

(a) Você acha que o reagente de Schiff é colorido ou não?

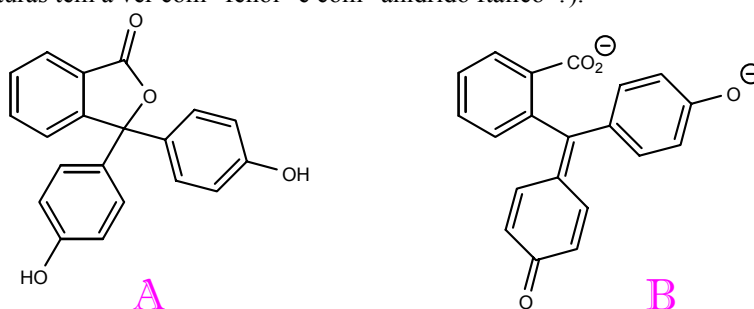
(b) Como é que esse reagente indica a presença de aldeídos?

(c) Você acha que o reagente de Schiff pode ser usado para verificar a presença de aldeídos em uma placa cromatográfica?





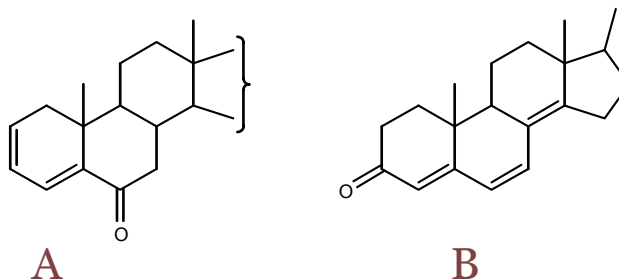
7. Você conhece o indicador ácido-base fenolftaleína e sabe que ele tem uma forma colorida (vermelha) e outra forma incolor. As estruturas estão representadas a seguir (a propósito, você consegue perceber o que é que essas estruturas têm a ver com “fenol” e com “anidrido ftálico”?).



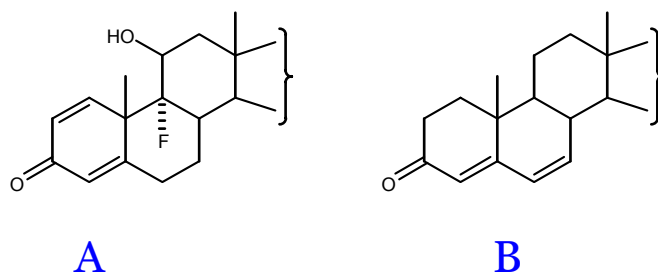
- Qual das duas estruturas corresponde à forma colorida e à forma incolor?
- Proponha mecanismos para a conversão entre as formas, mostrando o deslocamento dos elétrons com setas curvas.
- Proponha uma síntese de fenolftaleína a partir de anidrido ftálico e fenol.

8. Muitos anos atrás, num certo Carnaval, apareceu uma nova brincadeira chamada “sangue do diabo”: as pessoas levavam bisnagas cheias de um líquido vermelho, que espirravam na roupa de outras pessoas (naturalmente, os alvos prediletos eram os que trajavam roupas brancas), manchando-as de vermelho e enfurecendo a vítima. A vítima, porém, logo se desconcertava porque a mancha vermelha logo desaparecia, voltando a roupa ao normal. Todos riam muito e se divertiam. A graça toda desaparecia, porém, no momento de lavar a roupa com sabão: a cor vermelha voltava e muitas vezes manchava a roupa, tornando a brincadeira de mau gosto, pelo que o “sangue do diabo” foi logo proibido. Sabendo que “sangue do diabo” se preparava com solução de hidróxido de amônio e um comprimido de lactopurga (um medicamento constituído em boa parte por fenolftaleína), explique todos esses aparecimentos e desaparecimentos de cor.

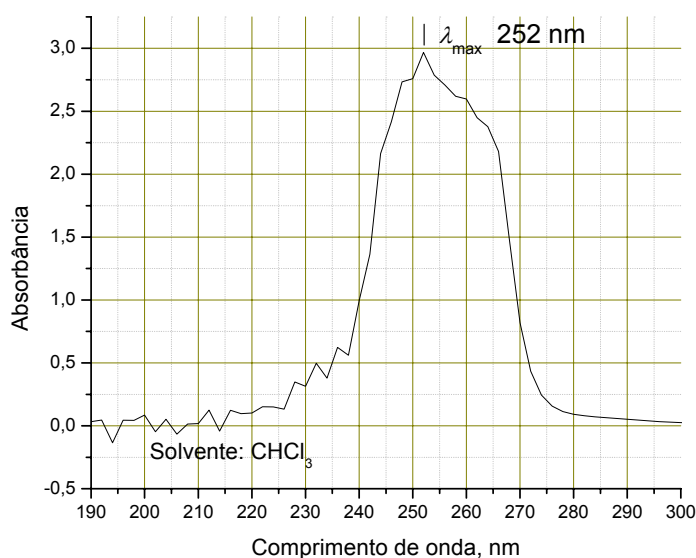
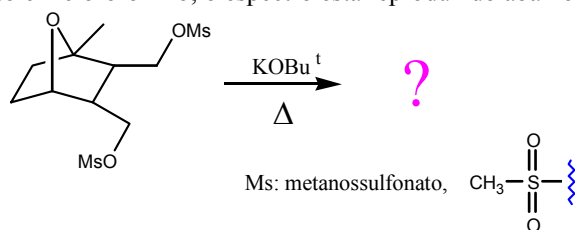
9. As polienonas mostradas a seguir apresentam λ_{max} a 348 nm e 315 nm em etanol. Qual estrutura corresponde a qual valor?



10. Conjugação cruzada tem pouco efeito na absorção de UV. Quando você encontrar uma cetona que tenha duplas dos dois lados, escolha aquele que dê origem ao maior valor de λ_{max} e calcule apenas por este lado, ignorando o outro. Sabendo disto, associe as estruturas abaixo aos valores experimentais 239 nm e 284 nm (em etanol).



11. Um químico efetuou a reação esquematizada abaixo, aquecendo uma mistura do material de partida com *tert*-butóxido de potássio sólido, sem solvente, e coletando o material destilado. Este destilado certamente continha *tert*-butanol, juntamente com outro material. O químico registrou um espectro de UV do destilado dissolvido em clorofórmio; o espectro está reproduzido abaixo.



Qual será a estrutura do produto? Se tiver dificuldade para resolver este problema, consulte Asmus, P.; Klessinger, M. *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2477-2483.



Capítulo 1.4

Espectroscopia no Infravermelho

História



Em 1800, o astrônomo Herschel³⁴ descobriu a existência da radiação infravermelha de maneira curiosa. Ele estava tentando fazer filtros para reduzir o calor em seu telescópio, e notou que filtros de cores diferentes resultavam em temperaturas diferentes; ocorreu-lhe então a idéia de que luzes de cores diferentes poderiam “conter” diferentes quantidades de calor, e resolveu medir isto de alguma forma. Com um prisma ele dispersou a luz solar e colocou um termômetro (com o bulbo enegrecido para aumentar a absorção) em diferentes posições, de forma a que o bulbo do termômetro ficasse de cada vez sendo iluminado por uma luz de cor diferente; dois outros termômetros eram mantidos próximos mas fora da radiação, para servir como controle. Descobriu assim Herschel que o violeta produzia pouco aquecimento, e a temperatura aumentava sempre quando o termômetro era levado mais para o lado do vermelho (será que

vem daí a noção de que vermelho, laranja e amarelo são cores “quentes”, enquanto que azul, anil, violeta são cores “frias”?). Mas a grande surpresa de Herschel foi que, ao colocar o bulbo do termômetro *além* do vermelho, a temperatura ficava *ainda mais alta*; isto parecia indicar claramente que logo depois do vermelho havia mais alguma radiação, uma

³⁴ Friedrich Wilhelm Herschel, mais conhecido como Sir Frederick William Herschel, 1738-1822. Nasceu em Hanover, Alemanha, mas viveu a maior parte da vida na Inglaterra. Importante astrônomo, fez inúmeras descobertas (entre as quais, por exemplo, a descoberta do planeta Urano); foi também excelente músico (foi professor de música, compôs e deu concertos).

“cor” a mais, invisível aos nossos olhos mas que estava lá, pois era capaz de aquecer o termômetro.

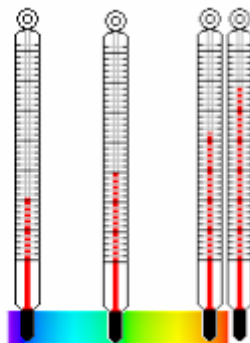


Figura 1.4.1. Experimento de Herschel

Esta foi a primeira vez que foi demonstrada a existência de radiação infravermelha, mas por muitos anos a descoberta permaneceu sem utilidade prática direta.

Foi por volta de 1880 que foram feitas as primeiras tentativas para utilizar espectros de infravermelho para analisar compostos orgânicos, por W. Abney (especialmente interessado em técnicas fotográficas), com o auxílio de E. R. Festing. Seus espectros eram fotografias, que despertaram algum interesse mas foram logo deixados de lado. Somente por volta de 1950 é que teve início um estudo mais profundo e detalhado dos espectros de infravermelho de compostos orgânicos com finalidades analíticas.

Teoria

Como já vimos no capítulo anterior, a radiação de infravermelho possui fótons com energia de valor em torno da diferença de energia entre níveis vibracionais das moléculas. A absorção de radiação infravermelha provoca, portanto, aumento da amplitude das vibrações moleculares.

Para compreender isto razoavelmente bem precisamos, porém, examinar com mais detalhes vários aspectos desses processos. Para começar, você deve compreender claramente que **vibrações moleculares** são movimentos periódicos (repetem-se a intervalos de tempo determinados) que envolvem mudanças de posição relativa entre os átomos de uma mesma molécula. Daí é evidente que:

- 1) Um átomo isolado não pode ter vibrações moleculares.
- 2) Uma molécula diatômica pode ter apenas um tipo de vibração molecular, os dois átomos afastando-se e aproximando-se um do outro, periodicamente. Este tipo de vibração é chamado de **estiramento** (“stretching”, em inglês). Na figura 1.4.2 as bolas representam átomos e a mola representa a ligação química entre eles. A vibração de estiramento é bem similar à oscilação que ocorre com duas bolas (de massas iguais ou diferentes) unidas por uma mola.

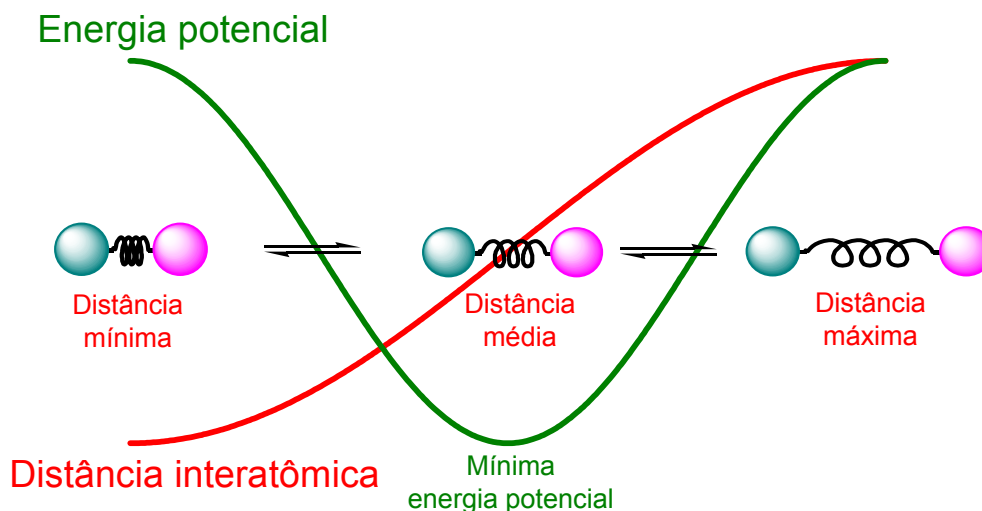


Figura 1.4.2. Vibração de estiramento de molécula diatômica

- 3) Uma molécula poliatômica pode ter vários movimentos de vibração diferentes, cada um tendo sua própria frequência natural.

O número de movimentos vibratórios possíveis para uma molécula com n átomos pode ser deduzido da forma descrita a seguir. São necessários 3 valores para descrever a posição de um átomo, as 3 coordenadas cartesianas, x , y e z ; se um átomo estiver, em um certo momento, na posição x_0 , y_0 , z_0 , pode mudar de posição por variação de qualquer um desses três valores, ou por qualquer combinação de dois deles, ou dos três; dizemos, para descrever esta situação, que o átomo tem 3 graus de liberdade. Se tivermos uma molécula com n átomos, portanto, teremos $3n$ graus de liberdade, pois cada átomo tem 3 graus.

Alguns dos movimentos possíveis para a molécula, no entanto, *não são vibrações, mas sim translações moleculares*. Que movimentos são esses? São aqueles em que os átomos conservam a mesma posição relativa, uns em relação aos outros, deslocando-se todos na mesma direção e sentido, com a mesma velocidade (toda a molécula chega “um pouco mais para lá”). Da mesma forma que para um átomo sozinho, há três valores que podem mudar neste processo (x , y e z), e dizemos que 3 dos graus de liberdade da molécula correspondem a *translações*.

Há ainda um outro grupo de movimentos que não são translações nem vibrações moleculares: são as *rotações* moleculares. As rotações são movimentos periódicos (como as vibrações): cada átomo fica descrevendo um círculo em torno do mesmo eixo e com a mesma velocidade *angular*. Neste processo a posição de um átomo em relação a outro qualquer *não se altera*, por isto o movimento não é uma vibração. Como há 3 direções fundamentais possíveis para o eixo (isto é, a direção do eixo pode ser definida por três números – por exemplo, a inclinação do eixo com relação a cada um dos eixos x , y e z do sistema cartesiano de referência), dizemos que 3 dos graus de liberdade da molécula correspondem a *rotações*.

O número de graus de liberdade *vibracionais* para as moléculas em geral fica, portanto, reduzido a $3n - 6$. *No entanto*, temos que considerar ainda que *moléculas lineares* têm apenas *dois* graus de liberdade para descrever as rotações, portanto o número de graus de liberdade para movimentos *vibracionais* é $3n - 5$ (para moléculas *lineares*).

Graus de Liberdade para movimentos vibracionais
ou **Número de Vibrações Fundamentais**

Moléculas não lineares: $3n - 6$

Moléculas lineares: $3n - 5$

Figura 1.4.3. Número de vibrações fundamentais

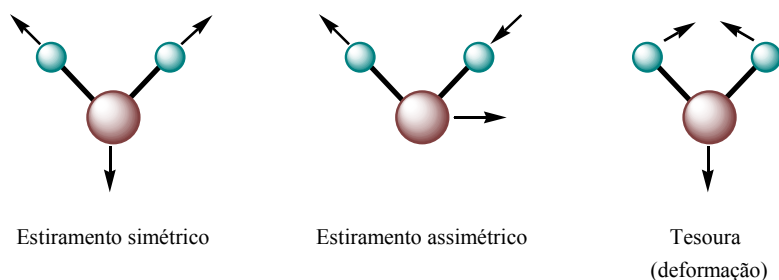
Problema 1.4.1. Foi afirmado anteriormente que uma molécula diatômica tem apenas um tipo de vibração molecular. Mostre que isto está de acordo com as fórmulas mostradas na figura 1.4.3.

Como exemplo, vamos apenas examinar rapidamente o caso de uma molécula triatômica, que pode ser linear (como o CO_2 , por exemplo) ou não (como a H_2O , por exemplo). Segundo nossas fórmulas, a molécula linear deve ter $3 \times 3 - 5 = 4$ vibrações fundamentais, e a molécula não linear deve ter $3 \times 3 - 6 = 3$ vibrações fundamentais. Antes de esquematizar as vibrações possíveis, você deve considerar bem o seguinte:

Vibrações fundamentais não envolvem mudança no centro de gravidade da molécula. Devemos, portanto, considerar apenas os movimentos que mantenham a distribuição de massas sempre simétrica em relação ao centro de gravidade.

Observe agora a figura 1.4.4, que mostra as vibrações fundamentais para os dois casos.

a) Molécula não linear ($3 \times 3 - 6 = 3$)



b) Molécula linear ($3 \times 3 - 5 = 4$)

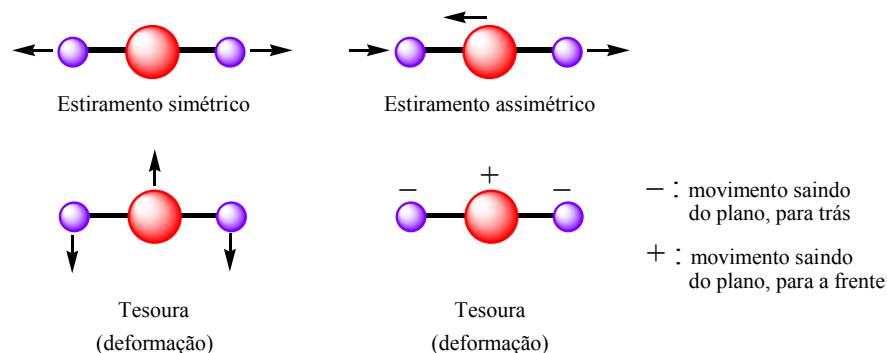


Figura 1.4.4. Vibrações fundamentais para moléculas triatômicas

Bem complicado, não? De fato, é bem difícil ficar fazendo todos os movimentos possíveis para as vibrações de moléculas, principalmente das maiores.³⁵ Além disso, a utilidade deste conhecimento para a análise de uma estrutura orgânica é bem limitada (especialmente no nível em que pretendemos manter este capítulo); a produção de bandas no espectro de infravermelho pelas vibrações moleculares depende de muitos outros fatores, e freqüentemente não conseguimos atribuir as bandas com muita facilidade, porque há muitas possibilidades de superposição.

A lição principal que devemos tirar de toda esta discussão é que as moléculas maiores podem ter um número muito grande de vibrações possíveis, podendo dar origem a muitas bandas no infravermelho. Vamos, agora, deixar este assunto cozinhando em banho-maria e vamos examinar com cuidado alguns outros aspectos que são muito importantes.

Como ocorre a absorção de energia no infravermelho?

Volte a pensar na molécula diatômica e em sua vibração simples de estiramento. Você já compreendeu que esta vibração é bem similar a um movimento harmônico simples, e tem uma freqüência própria, natural, de oscilação. Tomemos, como exemplo, o caso de uma bola suspensa por uma mola; se deslocada de sua posição de equilíbrio e abandonada, ela oscilará em uma freqüência que é função da massa da bola e da força restauradora da mola (lei de Hooke, $F = -kx$, lembra?); aplicando o princípio de conservação da energia a $-kx = ma$, chega-se à expressão para a freqüência ν :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

Um modelo mais semelhante à molécula diatômica seria o de duas bolas de massas diferentes, m_1 e m_2 , unidas por uma mola. Para descrever a freqüência natural de oscilação deste sistema, é conveniente definirmos a **massa reduzida**, μ , do conjunto de duas bolas da forma a seguir.

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}; \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}.$$

Para aplicar esta equação às vibrações moleculares, é útil fazer uma pequena modificação. Ocorre que normalmente não temos na memória o valor da **freqüência** da radiação infravermelha; o que costumamos usar é o **número de ondas** $\bar{\nu}$ que, a propósito, muitos textos chamam liberalmente de “freqüência”. Como você já viu no capítulo anterior, as relações que se aplicam são:

$$\begin{array}{lll} \bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{\lambda \text{ (cm)}} & \nu \text{ (s}^{-1}\text{)} = \frac{c \text{ (cm/s)}}{\lambda \text{ (cm)}} & \nu \text{ (s}^{-1}\text{)} = \bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \times c \text{ (cm/s)} \\ \text{(número de ondas)} & \text{(freqüência)} & \end{array}$$

Fazendo as substituições pertinentes, ficamos com:

³⁵ Por exemplo, se você pensasse em um grupo $-\text{CH}_2-$ como uma “molécula” triatômica, poderia pensar que ele tem $3 \times 3 - 6 = 3$ modos fundamentais de vibração. **Mas isto não é verdade** pois, pelo fato de fazer parte de uma molécula maior, o grupo $-\text{CH}_2-$ tem 6 modos de vibração (2 de estiramento e 4 de deformação).

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

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

Onde: $\bar{\nu}$: número de ondas da frequência vibracional em cm^{-1} ;
 c : velocidade da luz em cm/s ;
 k : constante de força em dyn/cm (dinas/cm ; $1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$);
 m_1, m_2 : massas dos átomos em g.

Observação: em muitos textos de infravermelho a constante “ k ” é simbolizada por “ f ” minúsculo. Vamos aqui evitar esta simbologia por considerá-la propensa a causar confusão. Ocorre que “ k ” é a constante que define o valor da força restauradora de acordo com a lei de Hooke ($F = -kx$); simbolizá-la por “ f ” pode induzir estudantes a pensarem que “ f ” seria o valor da força.

Nestas equações, m_1 e m_2 são as massas dos átomos em gramas: a massa de um único átomo pode ser obtida dividindo a massa atômica pelo número de Avogadro, $N = 6,02 \times 10^{23}$. Ao invés de fazer duas divisões e depois trabalhar com números inconvenientemente muito pequenos, podemos calcular a massa reduzida com os valores de massa atômica diretamente e depois fazer apenas uma divisão:

$$\mu = \frac{\frac{M_1}{N} \times \frac{M_2}{N}}{\frac{M_1}{N} + \frac{M_2}{N}} = \frac{\frac{M_1 M_2}{N^2}}{\frac{M_1 + M_2}{N}} = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \times \frac{1}{N}$$

Para cálculos aproximados, podemos usar os seguintes valores para a constante de força k :

Ligação simples: $k \approx 5 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$.
 Ligação dupla: $k \approx 10 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$.
 Ligação tripla: $k \approx 15 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$.

Um dos aspectos mais interessantes e importantes dessas vibrações moleculares é que *podemos obter aproximações bem razoáveis da frequência de estiramento de uma ligação considerando apenas os dois átomos envolvidos e ignorando o restante da molécula*. Digamos, por exemplo, que queiramos ter uma idéia aproximada da frequência de estiramento da ligação O - H: podemos obter um valor bem razoável imaginando O - H como uma molécula diatômica:

$$\mu = \frac{16 \times 1}{16 + 1} \times \frac{1}{6,02 \times 10^{23}} = 1,56 \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2 \times 3,1416 \times 3 \times 10^{10}} \times \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{1,56 \times 10^{-24}}} = 3000 \text{ cm}^{-1}.$$

(Observe bem que $\bar{\nu}$ não é propriamente a frequência, mas o número de ondas da frequência vibracional).

De fato, a ligação O - H costuma apresentar absorções em número de ondas de 3400 a 3600 cm^{-1} .

Da mesma forma podemos calcular para outras ligações, encontrando os valores apresentados na tabela 1.4.1.

Tabela 1.4.1. Valores calculados e experimentais de “frequência” (número de ondas) de estiramento para várias ligações

Ligação	Calculado (cm ⁻¹)	Experimental (cm ⁻¹)
N-H	3010	3300-3500
C-H	3030	2800-2900
C-O	1100	1000-1200
C-N	1145	1000-1300
C=O	1570	1650-1800
C=C	1680	1600-1680
C=N	1620	
C≡C	2060	2100-2260
C≡N	1980	2200-2260

Problema 1.4.2. Alguns dos valores calculados mostrados na tabela 1.4.1 ficam mais distantes dos valores experimentais correspondentes principalmente como consequência de estarmos usando valores apenas aproximados (médios) para a constante de força k . Na tabela 1.4.2 a seguir são dados alguns valores experimentais de k (também médios porque, rigorosamente falando, o valor de k é diferente para cada ligação química em particular); use-os para calcular a “frequência” de estiramento (em cm⁻¹) de algumas das ligações que figuram na tabela 1.4.1 e compare os resultados.

Tabela 1.4.2. Valores experimentais (médios) de constantes de força para algumas ligações

Ligação	k (dyn/cm)	Ligação	k (dyn/cm)	Ligação	k (dyn/cm)
C - C	$4,6 \times 10^5$	C - O	$4,9 \times 10^5$	C - N	$4,8 \times 10^5$
C = C	$9,5 \times 10^5$	C = O	$12,3 \times 10^5$	C = N	$12,1 \times 10^5$
C ≡ C	$15,8 \times 10^5$	C ≡ O	$18,6 \times 10^5$	C ≡ N	$17,5 \times 10^5$

Problema 1.4.3. Um certo álcool apresentou uma banda no infravermelho a 3621 cm⁻¹ correspondendo à vibração de estiramento da ligação OH. Calcule a constante de força para esta ligação específica.

Problema 1.4.4. Uma das maneiras de preparar amostras para registrar espectros de infravermelho consiste em colocar uma gota da amostra líquida entre duas “pastilhas” (discos de ≈ 2 cm de diâmetro por 5 mm de espessura). Para que a radiação infravermelha possa passar pela amostra, é necessário que as pastilhas sejam transparentes na região do infravermelho que se deseja pesquisar. O material mais barato para se fazer essas pastilhas é o cloreto de sódio. No entanto, o cloreto de sódio apresenta uma forte absorção nos menores números de ondas que a 700 cm⁻¹ começa a perturbar o espectro e a 500 cm⁻¹ é tão forte que torna impraticável seu uso. Por isto, para investigar essas regiões de $\bar{\nu}$ menor do que 700 cm⁻¹, precisamos usar outros materiais; alguns frequentemente utilizados são: KBr, CsBr, CsI, AgBr.

Os cálculos apresentados no texto são para ligações covalentes e não devem ser aplicados a ligações iônicas; no entanto, você percebeu que quanto **mais pesados** os átomos envolvidos, **menor** é o número de ondas da absorção. Supondo que o mesmo princípio se aplique aos haletos iônicos inorgânicos, ordene os materiais citados de acordo com a menor frequência em que eles podem ser utilizados.

Problema 1.4.5. Você poderia imaginar alguma outra razão para alguém preferir usar pastilhas de AgCl, ao invés de NaCl, além da faixa de transparência?

A conclusão mais importante que tiramos disto é que a espectroscopia no infravermelho é especialmente útil para detectarmos a presença de certos “grupos funcionais” na molécula; uma carbonila, C=O, por exemplo, sempre apresenta uma absorção forte em torno de 1700 cm^{-1} , seja de aldeído, cetona, éster, lactona, ácido carboxílico, etc. Podemos facilmente verificar se uma molécula orgânica contém uma carbonila examinando esta região do espectro. O grupo OH sempre apresenta uma absorção forte em torno de 3500 cm^{-1} , seja de álcool, fenol ou ácido carboxílico.

(Não devemos, porém, nos esquecer que a absorção de um grupo C=N pode ser confundido com a absorção de C=O; a absorção de NH pode ser confundida com a absorção de OH, etc.).

Bem, está tudo certo, tudo muito bonito e interessante, mas afinal *como é que ocorre a absorção de energia no infravermelho?*

Há vários aspectos que precisamos compreender muito claramente:

- 1) Cada ligação química da molécula tem sua frequência própria de vibração (mais de uma, na verdade, pois a frequência de estiramento é diferente da frequência de deformação; vamos simplificar o raciocínio pensando em apenas uma vibração de cada vez): esta frequência é determinada pelas constantes físicas envolvidas, como massa dos átomos, valor da constante de força, etc., e, portanto, *não se altera. Ao absorver um fóton de radiação infravermelha, o que ocorre é uma mudança na amplitude da vibração.* A energia extra resulta em aumento de amplitude, mas a frequência da vibração continua a ser a mesma.
- 2) Um oscilador harmônico macroscópico (como as duas bolas unidas por uma mola, ou a bola suspensa por uma mola) pode oscilar com *qualquer* amplitude (dentro de certos limites, naturalmente, pois a mola não pode ser esticada nem comprimida além de certos pontos): se a bola suspensa por uma mola estiver oscilando com uma certa amplitude, podemos fornecer uma quantidade infinitesimal de energia (dando um toque bem leve em momento apropriado) provocando um aumento infinitesimal de amplitude; ou podemos dar um toque mais forte, podendo provocar um aumento maior de amplitude. A amplitude pode variar continuamente.
- 3) A vibração de uma ligação química, por outro lado, ocorre em um sistema regido pelas leis da mecânica quântica, e *só pode oscilar em determinadas amplitudes.* Não se pode fornecer uma quantidade infinitesimal de energia a uma ligação química fazendo a amplitude da vibração aumentar “só um pouquinho”: de uma certa amplitude, a vibração só pode passar para uma certa outra amplitude, e a ligação não pode vibrar em amplitudes intermediárias. Ao invés de amplitudes, podemos usar energias nestas considerações: a cada amplitude corresponde uma certa energia, e os níveis de energia que são permitidos são dados pela fórmula:

$$E = (n + \frac{1}{2}) h \nu$$

onde: ν é a frequência da vibração
 n é o número quântico (0, 1, 2, 3, ...)

Assim, o nível mais baixo de energia (correspondendo à menor amplitude possível) é $E_0 = 1/2 h\nu$; o próximo nível de energia é $E_1 = 3/2 h\nu$, sendo a diferença $E_1 - E_0 = h\nu$.

Desta forma, a menor quantidade de energia que pode ser absorvida pela ligação em questão é $h\nu$. Saltos diretos do primeiro para o terceiro ou quarto níveis, com absorção de $h(2\times\nu)$ ou $h(3\times\nu)$, são também possíveis mas são “proibidos” pela regra de seleção, que diz que somente são permitidas transições entre níveis consecutivos. Por serem “proibidas”, essas transições dão origem a bandas de pequena intensidade, chamadas **harmônicas (overtones)**, em inglês).³⁶

- 4) Podemos também compreender o que foi explicado no item anterior de outra maneira. Uma ligação tem sua frequência própria de vibração ν , e uma amplitude de mínima energia; para passar a um nível de energia mais alto (aumentando a amplitude), tem que absorver energia radiante **da mesma frequência** que sua frequência natural de vibração (ν). Portanto, do nível de energia E_0 só é possível passar para o nível $E_0 + h\nu$, pois é necessário que haja a absorção de pelo menos um fóton daquela frequência. Se ocorrer a absorção de um fóton de frequência múltipla da frequência fundamental (2ν , 3ν , etc.) teremos bandas harmônicas no espectro.
- 5) E quando tentamos compreender por qual razão a ligação só poderia absorver energia radiante de frequência igual à sua frequência natural de oscilação, deparamo-nos com um dos aspectos mais importantes da espectroscopia no infravermelho: ***para dar origem a bandas significativas no espectro de infravermelho, a vibração em questão tem que implicar em variação do momento de dipolo da molécula!*** Assim compreendemos dois aspectos:

- a) Uma vibração que envolva variação de momento de dipolo gera um campo elétrico oscilante; é o acoplamento deste campo elétrico oscilante com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética que permite a absorção de energia pela molécula. Fica fácil assim compreender que os campos só podem adquirir fases apropriadas para a absorção se tiverem a mesma frequência (ou, de forma não tão eficiente, se as frequências forem múltiplas inteiras uma da outra). Quem já “bateu” uma bola à moda dos jogadores de basquete sabe da importância de dar o impulso **na hora certa** para ampliar uma oscilação.

³⁶ Se examinarmos esta questão com maior rigor, veremos ainda que as oscilações moleculares **não correspondem exatamente às de um oscilador harmônico**. As ligações químicas são osciladores **anarmônicos** (a força de restauração não é exatamente proporcional ao deslocamento); uma das consequências disto é que a diferença de energia entre o primeiro e o segundo níveis é um pouco maior do que a diferença entre o segundo e o terceiro; esta é um pouco maior do que a diferença entre o terceiro e o quarto, e assim por diante. Mas não vamos nos aprofundar nestes aspectos.

- b) Vibrações moleculares que não impliquem em variação de momento de dipolo não dão origem a bandas de absorção no espectro de infravermelho. Assim, as vibrações de estiramento de C=C do etileno ou as vibrações de estiramento simétrico das quatro ligações C-H do metano não dão origem a bandas de absorção no espectro de infravermelho. Acetilenos simétricos (como $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$) freqüentemente não mostram absorção de $\text{C} \equiv \text{C}$ ($\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$).
- 6) Considerando o discutido no item anterior, você agora pode olhar com outros olhos as afirmativas que fizemos anteriormente de que a carbonila (C=O) sempre apresenta uma banda muito forte em torno de 1700 cm^{-1} , e o grupo OH sempre apresenta uma banda muito forte em torno de 3500 cm^{-1} . Essas vibrações de estiramento envolvem variação de momento dipolar ou não?

Problema 1.4.6. Você acha que, em geral, as absorções de estiramento de C=C devem ser mais ou menos intensas do que as absorções de C=O? E as absorções de nitrilas (C≡N) devem ser mais ou menos intensas do que as absorções de acetilenos (C≡C)?

Bandas ou linhas?

Da mesma forma que a absorção de UV/visível produz bandas (apesar de ser um fenômeno quântico) porque as transições podem ocorrer entre diferentes níveis *vibracionais*, também a absorção de IV produz bandas (mesmo sendo um fenômeno quântico) porque as transições podem ocorrer entre diferentes níveis *rotacionais*.

As rotações moleculares ocorrem de forma claramente quantizada (ou quantificada): as rotações têm que corresponder a níveis discretos de energia e só é possível passar de um nível para outro, sem possibilidade de adquirir valores intermediários de energia. Quando se faz um espectro de rotação molecular (número de ondas menor do que 100 cm^{-1}), verificamos que o espectro é realmente um conjunto de linhas discretas (bandas muito estreitas).

No infravermelho (correspondendo aos níveis de vibração molecular), porém, os níveis são quantizados mas são subdivididos em vários níveis rotacionais; a mesma transição pode ocorrer entre vários diferentes pares de níveis, provocando a formação de bandas relativamente largas.

A figura 1.4.5 pode servir para dar uma idéia da ordem de grandeza das energias e freqüências envolvidas nesses vários níveis.

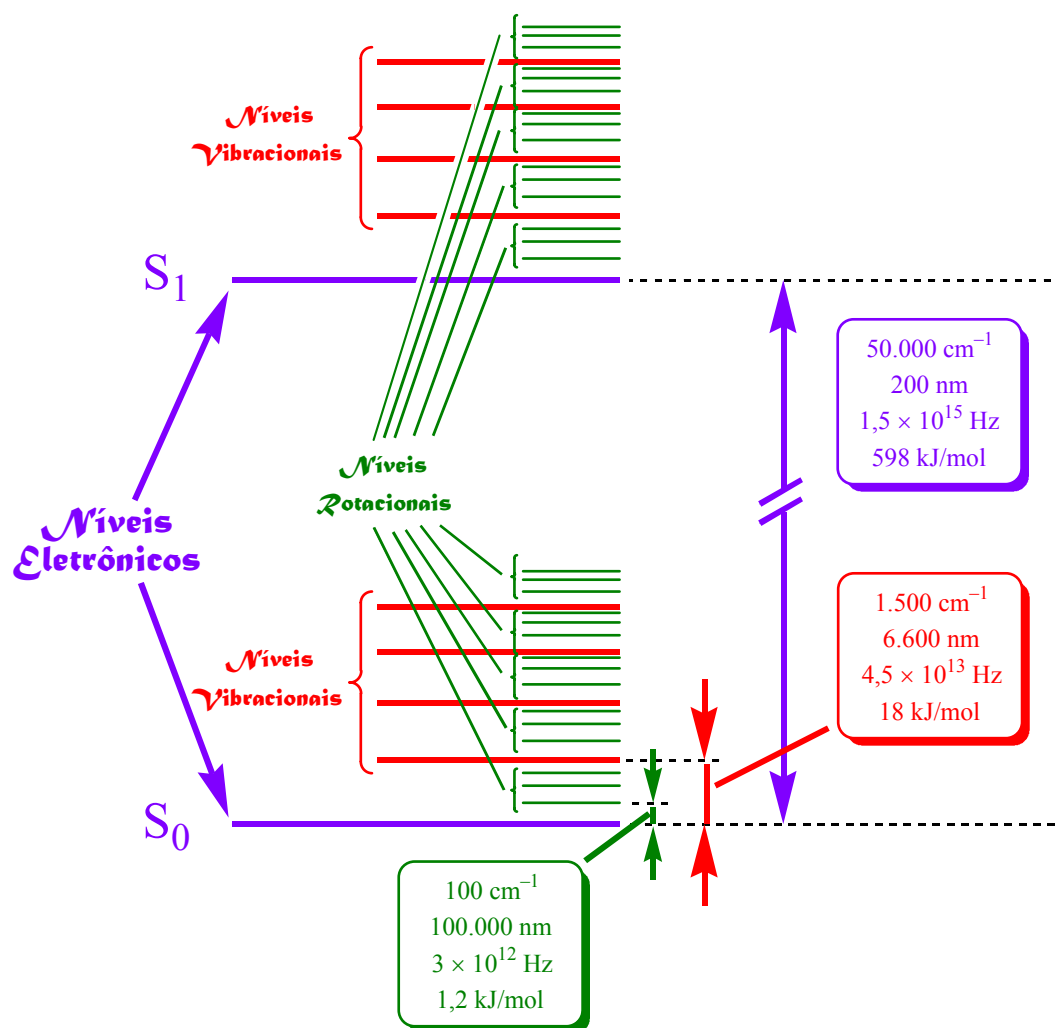


Figura 1.4.5. Os diferentes níveis de energia para uma molécula

Instrumentação

Simplificando ao máximo, podemos dizer que o espectrômetro de infravermelho é bem similar ao espectrômetro de UV/visível. Pelo menos, os dois aparelhos têm vários pontos em comum. Um esquema ultra-simplificado é mostrado na figura 1.4.6.

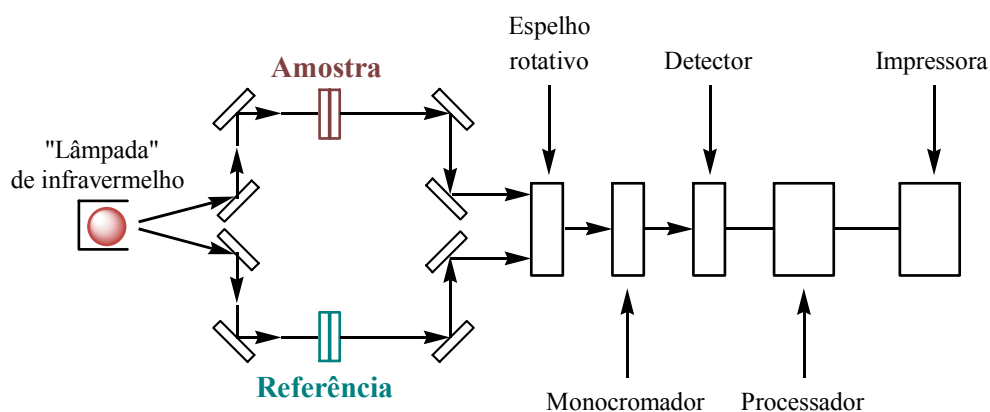


Figura 1.4.6. Esquema simplificado de um espectrômetro de infravermelho

A “lâmpada” de infravermelho consiste de um material aquecido a uns 1000 – 1800 °C por meio de corrente elétrica atravessando um resistor. Materiais que podem dar maior rendimento de radiação infravermelha incluem vários óxidos (de Zr, Th, Ce) ou carbetos de silício. Dois feixes são produzidos, um atravessando a amostra e outro a referência. Um espelho rotativo focaliza ora um ora outro desses feixes no monocromador; o monocromador dispersa a radiação de forma que a radiação que atinge o detector seja de “uma única” frequência; variando a posição do monocromador, varia-se a frequência detectada. O sinal do detector é amplificado e alimentado ao registrador. O detector é um elemento sensível ao calor: um par termoeletrico que gera uma “força eletromotriz” (uma diferença de potencial) conforme a diferença de temperatura entre suas duas junções, ou um material cuja resistência elétrica varia com a temperatura, etc.

Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier³⁷ (FTIR)



Todas essas espectroscopias, de absorção ou de emissão, envolvem medidas de intensidades de ondas que precisam ser feitas em inúmeras frequências (das ondas) diferentes; o *espectro* é, na essência, um gráfico da intensidade para cada frequência. Até pouco tempo atrás, a solução para este problema era uma só: era necessário separar as radiações de frequências diversas e medir cada uma separadamente. A separação era conseguida pelo uso de um *monocromador*, que é um prisma ou uma grade de difração que dispersa a radiação eletromagnética de acordo com sua frequência; para medir cada frequência separadamente era necessário *mover* o monocromador (ou, em alguns casos, mover o detector) para que apenas ondas de uma determinada frequência atingissem o detector, de cada vez.

O monocromador constitui uma parte especialmente delicada do instrumento. Bons monocromadores são difíceis de construir e, principalmente, de *ajustar* para que funcionem corretamente, sejam eles prismas ou grades de difração. Um aspecto particularmente delicado é a *resolução*: o espectro fica muito melhor e é bem mais informativo quando se consegue separar, uma da outra, frequências muito próximas; para conseguir isto, é necessário um cuidado redobrado na construção e no ajuste do monocromador.

Os aparelhos de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, sigla em inglês para *Fourier Transform Infrared*) estão se tornando rapidamente cada vez mais

³⁷ Jean Baptiste Joseph Fourier, 1768-1830, matemático e físico francês. Desenvolveu sua famosa transformada quando estudava problemas de propagação de calor em corpos sólidos.

populares principalmente porque eles constituem uma solução muito eficiente para vários desses problemas.

Não temos espaço para discutir os detalhes aqui, por isso vamos ver apenas alguns aspectos mais importantes.

A parte mais essencial para a compreensão é a descrita a seguir. Se tivermos uma onda complexa composta pela superposição (soma) de várias ondas de frequências e intensidades diferentes, há duas maneiras diferentes de descobrir quais frequências (e em que intensidade) compõem a onda complexa:

- 1) Separando por meios físicos as ondas de diferentes frequências e medindo separadamente a intensidade de cada uma; isto é o que faz o sistema com um *monocromador*.
- 2) Fazendo cálculos matemáticos, com os dados da onda complexa, que permitam determinar as frequências e correspondentes intensidades que a compõem. Isto é o que faz a transformada de Fourier.

Na prática, isto não é tão simples para o aparelho de infravermelho. Para fazer a transformada de Fourier, é necessário produzir interferogramas (a radiação infravermelha é separada em dois feixes que percorrem distâncias diferentes, encontrando-se novamente depois mas fora de fase devido à diferença entre os caminhos percorridos, produzindo-se o interferograma), mas não vamos discutir os detalhes. O que é mais interessante para você saber é que o sinal obtido finalmente corresponde a uma soma de todas as frequências de absorção e a transformada de Fourier deste sinal é idêntica ao espectro obtido pelo processo de varredura com o monocromador, e até apresenta algumas vantagens (melhor resolução, etc.).

Espectroscopia Raman

O efeito hoje comumente chamado efeito Raman foi proposto teoricamente por Smekal em 1923 e foi experimentalmente observado por Raman³⁸ em 1928.

Essencialmente, o que chamamos de “espectro Raman” é muito parecido com o espectro de infravermelho³⁹, mas o espectro Raman é obtido irradiando a amostra com *luz visível!* Como é que pode ser isso?

Você pode começar a compreender isto se voltar a examinar o diagrama de Jablonski mostrado na figura 1.3.13 do capítulo anterior: você percebe como as *diferenças* entre frequências emitidas na fluorescência podem corresponder a diferenças de energia entre níveis vibracionais (e, portanto, essas diferenças podem corresponder às frequências de absorção no infravermelho)?

Pois é, mas você deve esquecer agora a fluorescência, porque *fluorescência ocorre apenas para substâncias que apresentam absorção na região do visível (ou UV*

³⁸ Sir Chandrasekhar Venkata Raman, 1888-1970, físico indiano que recebeu o prêmio Nobel de Física de 1930 pela descoberta do efeito Raman.

³⁹ Não pense, por exemplo, que o espectro Raman se refira a alguma outra região misteriosa da radiação eletromagnética: o espectro Raman refere-se à *mesma* faixa de frequências do infravermelho. Os espectros (Raman e de infravermelho) são muito parecidos; as diferenças principais referem-se à *intensidade relativa* das várias bandas (isto é, bandas que aparecem fracas no infravermelho podem aparecer fortes no Raman, e vice-versa; as duas técnicas são, por essa e outras razões, consideradas como *complementares* sob certos aspectos).



próximo) e, como veremos a seguir, *o efeito Raman existe mesmo para substâncias que não absorvem no visível*.⁴⁰

Quando se passa um feixe de luz através de uma substância transparente que não absorve apreciavelmente a radiação visível, nota-se que uma **pequena** quantidade de luz é espalhada, dispersando-se em todas as direções. Utilizando-se um feixe de luz bem forte (para poder ver melhor a fraca quantidade que se dispersa) e **monocromática**⁴¹, podemos examinar a luz que é espalhada **em direção perpendicular** à direção do feixe principal, e verificamos o seguinte:

- 1) A intensidade da radiação dispersada é muito menor do que a intensidade do feixe principal; apenas uma fração muito pequena da luz sofre este espalhamento.
- 2) A radiação dispersada é constituída **principalmente** por uma onda da **mesma frequência** que a do feixe luminoso de excitação; no entanto, **a radiação dispersada contém também uma pequena quantidade de outras frequências**.

O processo de absorção é mais ou menos como descrito a seguir. Os fótons da radiação utilizada não têm energia suficiente para promover os elétrons a um orbital vazio (estamos falando de substâncias que **não absorvem** no visível, está lembrado?), mas podem induzir **oscilações** dos elétrons; os núcleos não são afetados no processo (são muito mais pesados) e os elétrons oscilam, na frequência da luz utilizada na irradiação, em relação aos núcleos (mantendo a posição média constante). Cria-se, naturalmente, um campo elétrico oscilante, pois as cargas negativas oscilam enquanto as positivas ficam “paradas”. Este é, naturalmente, um estado “excitado” da molécula mas, como não houve promoção de elétrons a orbitais antiligantes, é comumente chamado de estado excitado “virtual”, para distinguir dos estados excitados que já conhecíamos.

Este estado excitado virtual pode emitir um fóton de luz (em qualquer direção) e voltar ao estado fundamental: a luz assim emitida se diz “espalhada” ou “dispersada”, porque espalha-se em todas as direções.

⁴⁰ Na realidade, o efeito Raman só pode ser observado com relativa facilidade quando a substância **não** apresenta fluorescência, porque a intensidade da luz espalhada (dispersada) do Raman é muito menor do que a fluorescência que, se existente, tende a mascarar o efeito Raman.

⁴¹ Evidentemente, se precisamos de uma radiação luminosa bem forte e de uma única frequência, a melhor maneira de obtermos isto é utilizando um laser como fonte de luz.

Como já dissemos, a maior parte da luz dispersada tem a mesma frequência da luz incidente: esta é conhecida como **dispersão de Rayleigh** e constitui a banda mais intensa do espectro. Podemos ver este processo como uma **colisão elástica** entre o fóton e a molécula.

A dispersão de Rayleigh corresponde ao seguinte processo: uma molécula, no estado fundamental e num certo nível de energia vibracional, absorve um fóton (indo para o estado excitado virtual) e depois emite um fóton da **mesma** frequência, voltando evidentemente para o **mesmo** nível vibracional em que estava antes.

Mas pode também ocorrer que algumas moléculas emitam fótons de frequência um pouco diferente daquela que foi absorvida, retornando para o estado fundamental a um nível vibracional mais alto ou mais baixo do que aquele do qual ela saiu: a diferença de frequência entre o fóton absorvido e o emitido corresponde, naturalmente, a uma diferença entre níveis vibracionais (e, portanto, corresponde a uma frequência de absorção no infravermelho). Estas são vistas como **colisões inelásticas** entre os fótons e as moléculas.

A figura 1.4.7 pode ajudar a esclarecer alguns aspectos. Observe, antes de mais nada, que a figura 1.4.7 foi bem simplificada para facilitar a compreensão: foi representado, em cada caso, **apenas um nível vibracional** (a linha acima de E_0), mas você sabe que existem vários desses níveis.

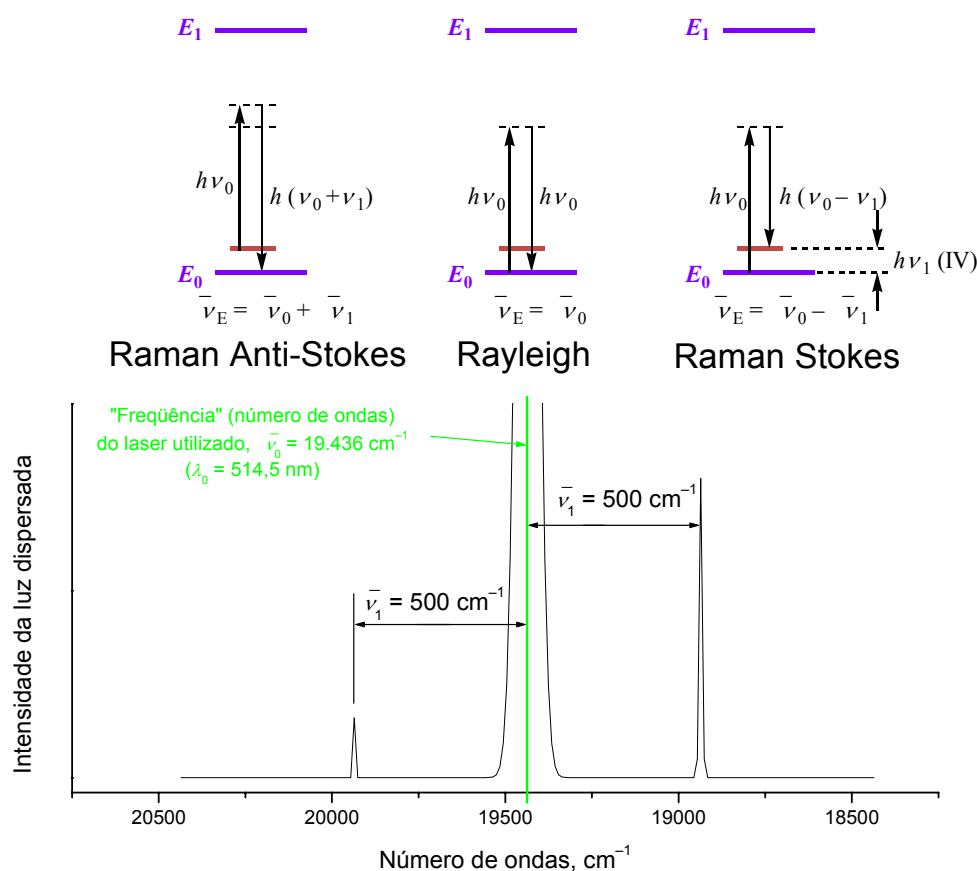


Figura 1.4.7. Dispersão de Rayleigh, de Stokes e anti-Stokes

Uma amostra (não fluorescente!) sendo excitada por um feixe luminoso de laser de argônio ($\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$) terá algumas de suas moléculas promovidas do estado fundamental (de energia E_0) para o estado excitado virtual, com ganho de energia $h\nu_0$ (como a molécula não absorve no visível, $h\nu_0$ não é energia suficiente para a promoção de E_0 para E_1 , o estado excitado que corresponde à promoção de um elétron para um orbital antiligante); a maior parte dessas moléculas emite fótons (em qualquer direção) exatamente da mesma energia, $h\nu_0$, voltando para o estado E_0 . Esta emissão corresponde à dispersão de Rayleigh (colisão elástica) e dá origem ao fortíssimo pico central da figura 1.4.7.

Um pequeno número das moléculas excitadas, porém, pode emitir um fóton de energia um pouco menor e retornar para o “estado fundamental” em um nível vibracional superior. Parte da energia do fóton original foi absorvida pela molécula neste processo, por isso dizemos que a colisão foi inelástica. Este caso está representado à direita na figura 1.4.7, e chamamos esta dispersão de “dispersão de Stokes”. Você pode facilmente compreender que esta emissão dá origem a um pico de frequência ν_E **menor** do que a frequência ν_0 do laser utilizado; mais ainda, a diferença $\nu_0 - \nu_E = \nu_1$ **deve corresponder a uma das bandas do espectro de infravermelho**, pois corresponde à diferença de energia entre dois níveis **vibracionais** do estado fundamental.

De acordo com a distribuição de Boltzmann, a maior parte das moléculas deve estar mesmo no nível de energia mais baixo, E_0 na figura. Algumas moléculas, porém, podem estar em um nível superior, podendo neste caso ocorrer o que está representado do lado esquerdo da figura, gerando a dispersão anti-Stokes: a molécula é promovida a um estado excitado virtual pelo fóton luminoso e depois retorna ao estado fundamental em um nível **inferior** àquele em que estava inicialmente. O fóton assim emitido tem energia **maior** do que o fóton original, mas a diferença $\nu_E - \nu_0 = \nu_1$ é idêntica à diferença $\nu_0 - \nu_E = \nu_1$ da dispersão de Stokes, pois corresponde à mesma diferença de energia entre os dois níveis vibracionais. Naturalmente, como há um número menor de moléculas nos estados de energia mais altos, o Raman anti-Stokes tem intensidade menor do que o Raman Stokes. É claro, portanto, que normalmente devemos preferir trabalhar com o Raman Stokes, que dá origem a sinais mais fortes.

Na figura 1.4.8 está uma representação mais detalhada, incluindo outros níveis vibracionais, mas mostrando apenas o Raman Stokes, para você compreender melhor isto tudo.

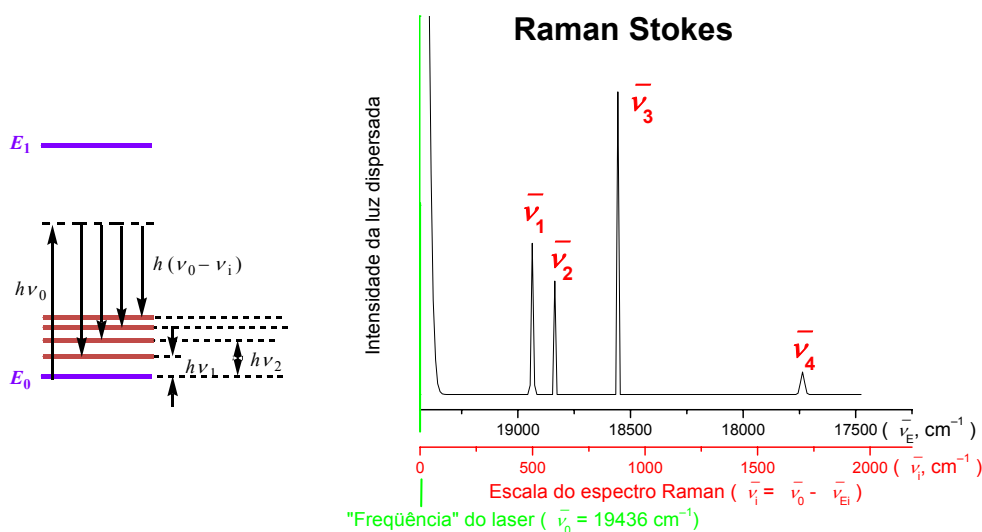


Figura 1.4.8. Representação esquemática dos deslocamentos de Raman

Não vamos nos estender, nem vamos analisar espectros Raman neste texto. Você deve apenas compreender que os espectros Raman são, essencialmente, muito similares aos espectros de infravermelho. Similares, mas não iguais: devido às diferenças existentes entre os processos, é comum que as bandas não coincidam exatamente e, muito mais importante, bandas fortes em um espectro podem ser fracas ou inexistentes no outro, o que torna os espectros *complementares* sob vários aspectos.

Apenas para lhe dar uma idéia de como podem ser as semelhanças e diferenças, a seguir estão reproduzidos, na figura 1.4.9, os espectros Raman e de infravermelho do naftaleno. Os espectros foram colocados na mesma escala para facilitar sua comparação.

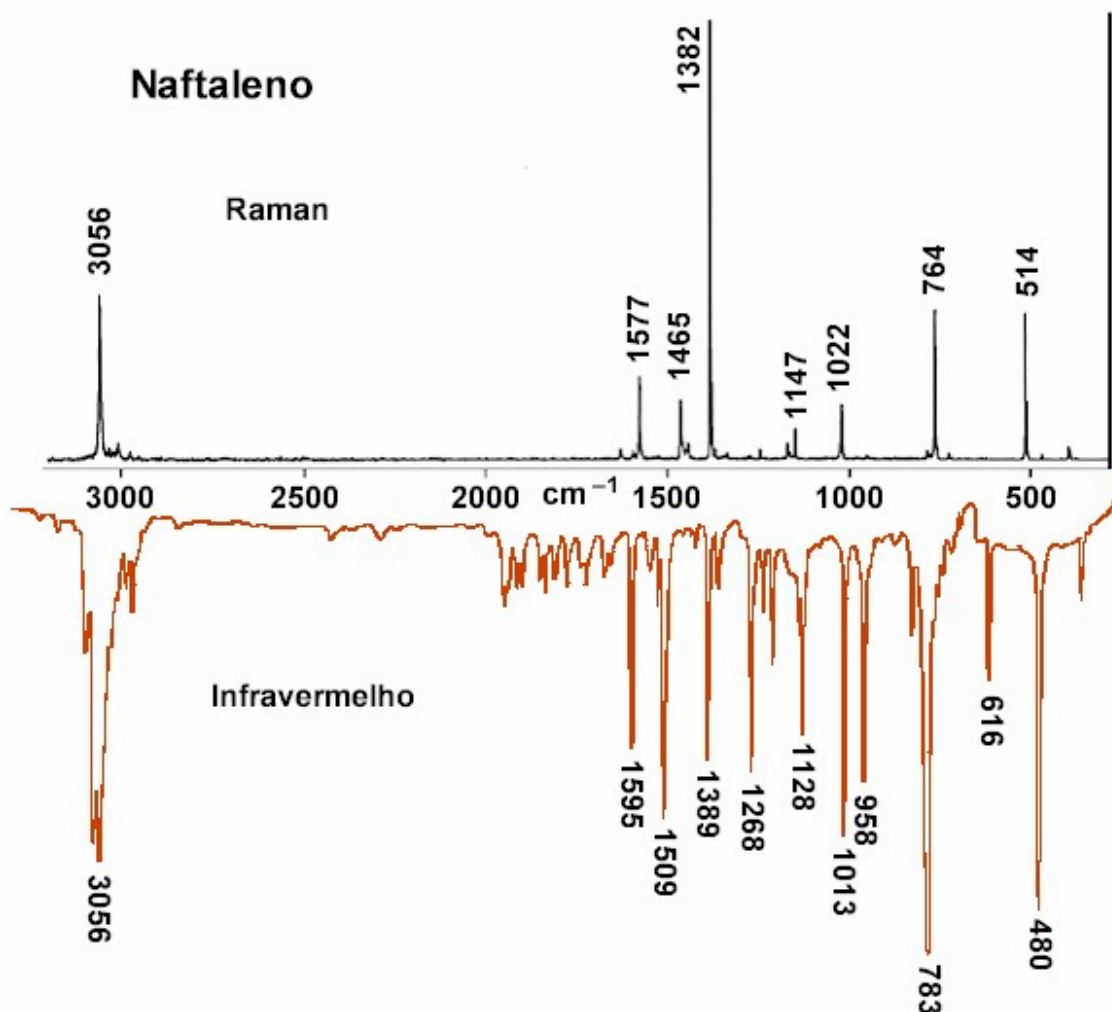


Figura 1.4.9. Comparação entre espectro Raman e de infravermelho

Aparência dos espectros

Os espectros de infravermelho são geralmente apresentados de forma a que as bandas de absorção se apresentem como vales (a máxima absorção corresponde a uma posição mais baixa no sentido vertical). Ficam, assim, “ao contrário” (ou “de cabeça para baixo”) quando comparados aos espectros de UV/visível. A escala vertical é, mais comumente, de *transmitância* (100 % de transmitância no alto da escala, 0 % no ponto

mais baixo), mas também pode ser de absorvância. Como você sabe, absorvância e transmitância relacionam-se por⁴²

$$A = \log \frac{1}{T}.$$

É comum que os gráficos apresentem ambas as escalas (transmitância de um lado e absorvância do outro).

A escala horizontal é um pouco mais problemática. Atualmente há considerável preferência pela unidade de número de ondas (em cm^{-1}), mas na literatura, principalmente mais antiga, podemos encontrar muitos espectros com escala horizontal em comprimento de onda (μm). Também neste caso, é comum que os espectros contenham ambas as escalas (uma em cima e outra em baixo), mas há um problema adicional: quando se faz a escala linear em uma dessas unidades, a escala da outra fica fortemente comprimida de um dos lados do espectro e muito alargada do outro lado⁴³. Compare as figuras 1.4.10 e 1.4.11, correspondentes ao *mesmo* espectro: o da figura 1.4.10 tem escala linear em comprimento de onda, μm , e o da figura 1.4.11 tem escala linear em número de ondas, cm^{-1} .

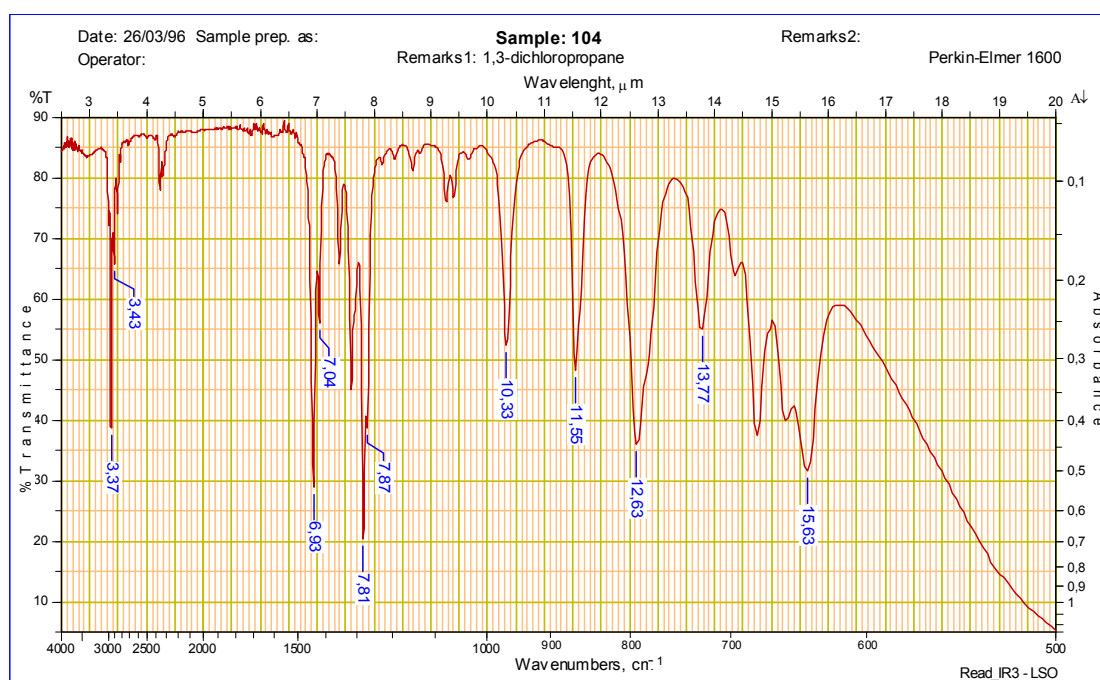


Figura 1.4.10. Espectro de IV com escala linear em μm

⁴² Ocasionalmente alguns estudantes se confundem para aplicar esta fórmula porque no infravermelho é comum que a transmitância seja dada na forma de porcentagem. Quando dizemos 68 %, estamos dizendo 68/100, ou seja, 0,68. Para obter o valor de absorvância, devemos usar na fórmula o valor 0,68 (e não 68).

⁴³ Na verdade, as escalas verticais apresentam também este problema de uma ser linear e a outra não. A verdadeira diferença é que normalmente não precisamos fazer leituras precisas da escala vertical, mas precisamos fazer leituras bem cuidadosas da escala horizontal.

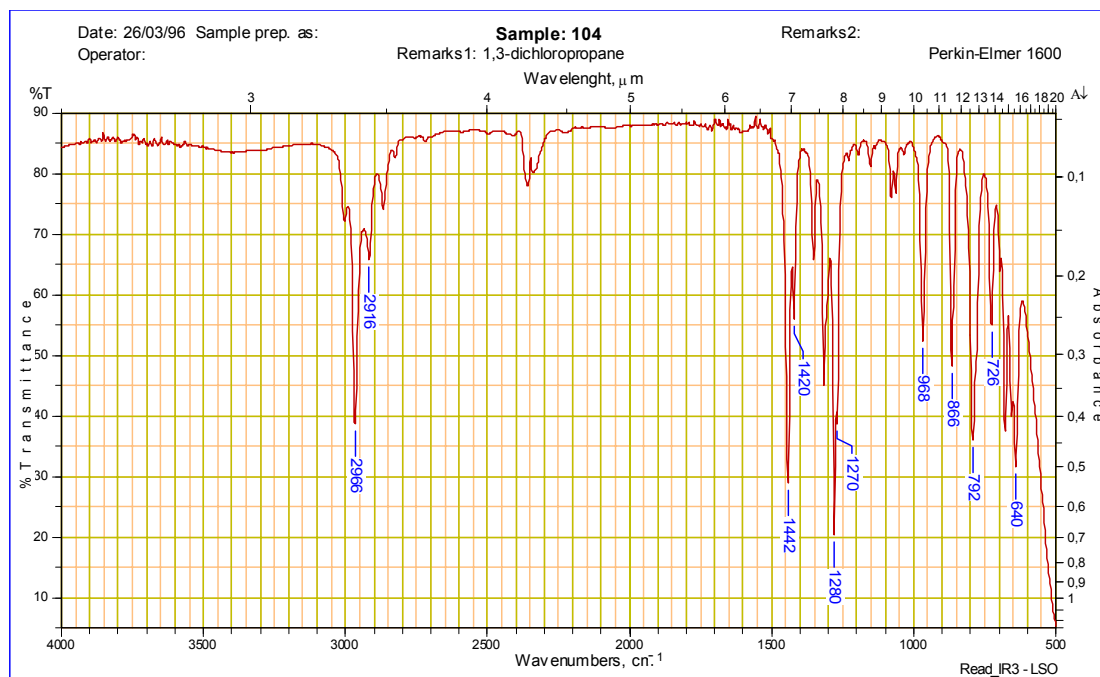


Figura 1.4.11. Mesmo espectro da figura 1.4.10, mas com escala linear em cm^{-1}

Observe como a aparência do espectro muda radicalmente. Para suavizar um pouco esta diferença, é muito comum que os espectros lineares em números de ondas sejam, na realidade, *subdivididos em duas ou três seções*: cada seção é linear em número de ondas, mas a escala de uma seção é diferente da escala da outra. Observe o espectro (o *mesmo* das duas figuras anteriores) mostrado na figura 1.4.12, que tem a escala horizontal dividida em três seções.

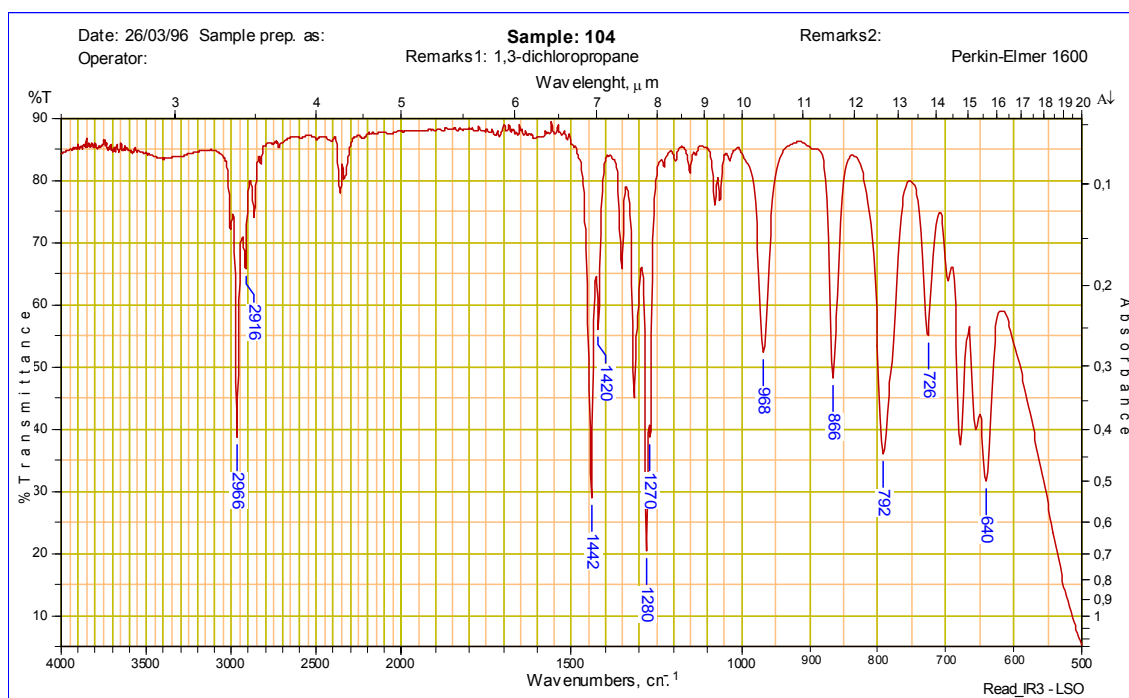


Figura 1.4.12. Mesmo espectro das duas figuras anteriores, com escala linear em número de ondas, cm^{-1} , mas dividida em três seções na horizontal

Problema 1.4.7. Você acha que a amostra correspondente ao espectro da figura 1.4.12 pode ser um álcool, ou um composto carbonílico? Por quê?

Problema 1.4.8. A água (H_2O) apresenta forte absorção a 3700 cm^{-1} , e o dióxido de carbono (CO_2) apresenta absorção a 2340 cm^{-1} . (a) Como essas duas substâncias estão sempre presentes em nossa atmosfera, devemos esperar sempre ver as absorções correspondentes em qualquer espectro de infravermelho? (b) Você acha que é importante tomar cuidados especiais para secar as amostras antes de fazer infravermelho? (c) Você acha que o espectro da figura 1.4.12 pode estar mostrando uma absorção devida a CO_2 ? Como é que você explicaria isso? (d) Como é que você procederia para evitar que seus espectros mostrassem absorções de água e de CO_2 ?

Preparação de amostras

Não vamos examinar os detalhes de preparação de amostras, pois este não é nosso objetivo aqui. Vamos apenas lembrar que, em qualquer caso, é sempre muito importante tomar todos os cuidados para evitar a absorção de umidade e de CO_2 .

As amostras podem estar na forma de *filme líquido*: coloca-se uma gota da amostra líquida em uma pastilha de cloreto de sódio, sobrepõe-se outra pastilha igual e prende-se o conjunto em um suporte apropriado. Pode também estar em *solução* (solventes comumente usados são o tetracloreto de carbono, o clorofórmio, o dissulfeto de carbono).

Amostras sólidas podem ser preparadas como emulsão em nujol (tritura-se um pouco do sólido com uma gota de nujol até conseguir uma emulsão, que depois é transferida para as pastilhas) ou podemos incorporar a amostra à própria pastilha de KBr (tritura-se um pouco da amostra com KBr e depois comprime-se fortemente o pó resultante, obtendo-se uma pastilha transparente que já contém a amostra em seu interior).

Análise dos espectros

O primeiro exame de um espectro de infravermelho deve ser feito sempre tendo em mente o resumo das absorções apresentado na figura 1.4.13.

Vibrações de estiramento

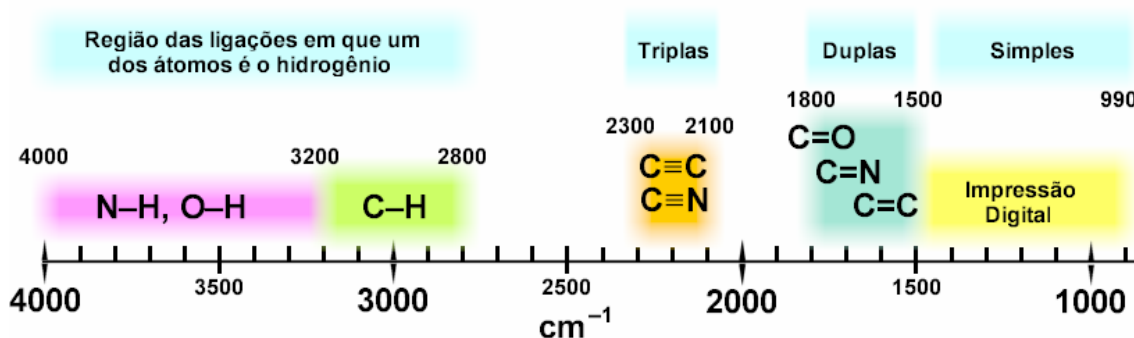


Figura 1.4.13. Resumo das principais absorções

Você deve realmente se esforçar para manter o resumo da figura 1.4.13 na memória; informações mais detalhadas, como mostrado em tabelas adiante, não devem ser memorizadas. Quando necessário, consultamos uma tabela. Mas se mantivermos o resumo na memória, todas as operações ficam grandemente facilitadas.

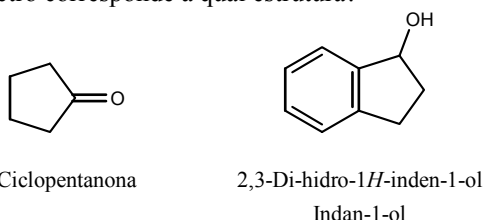
A região chamada de *impressão digital* tem este nome porque praticamente todas as substâncias orgânicas têm várias absorções nesta região, mas o conjunto das absorções é muito característico para cada substância (como as impressões digitais são características para os indivíduos); podemos freqüentemente identificar (ou não) uma amostra comparando a absorção, nesta região, da amostra e de um padrão autêntico.

Iniciamos a análise de um espectro respondendo às seguintes questões:

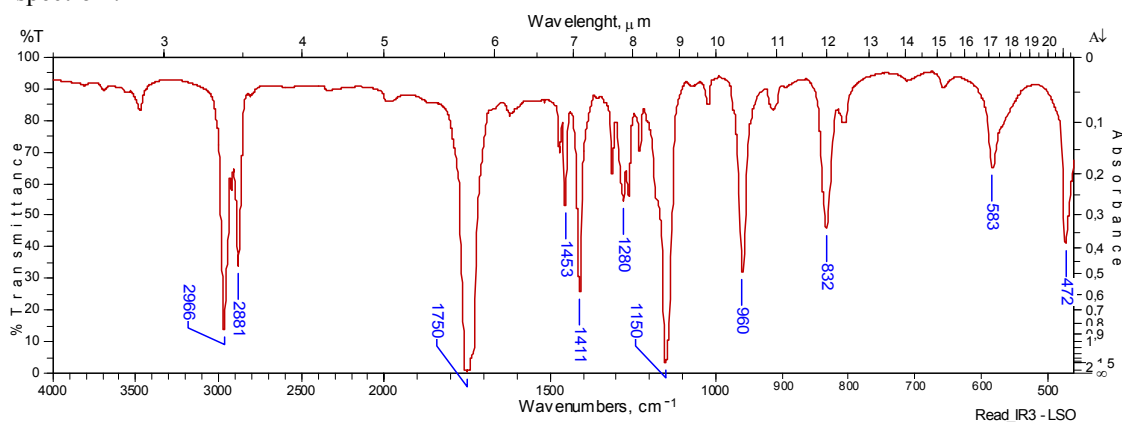
- 1) A substância contém hidrogênio ligado a heteroátomos (OH, NH)?
- 2) A substância contém triplas ligações?
- 3) A substância contém carbonilas (C=O)?

Em seguida passamos a uma análise mais refinada, recorrendo a várias tabelas para tirar inúmeras conclusões.

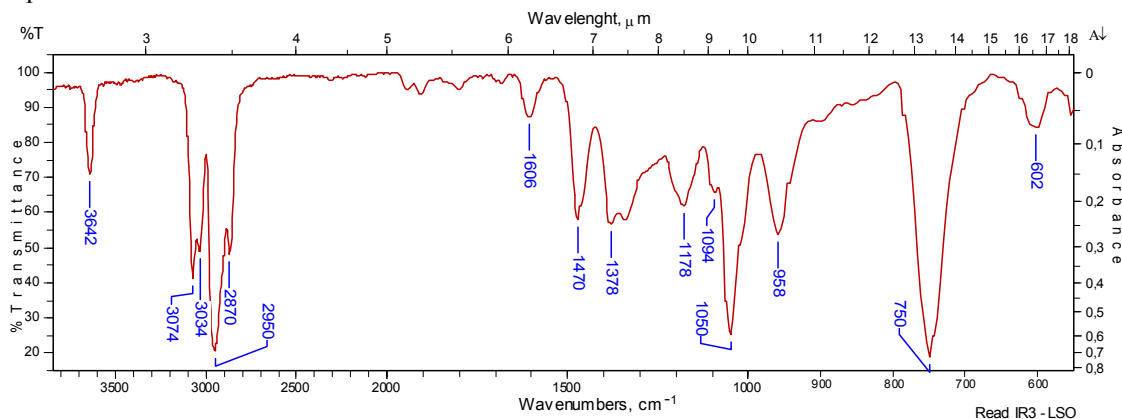
Problema 1.4.9. Os dois espectros abaixo correspondem à ciclopentanona e ao 2,3-di-hidro-1H-inden-1-ol (fórmulas a seguir). Qual espectro corresponde a qual estrutura?



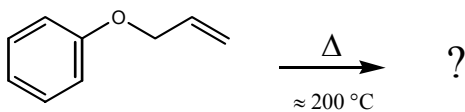
Espectro 1:



Espectro 2:

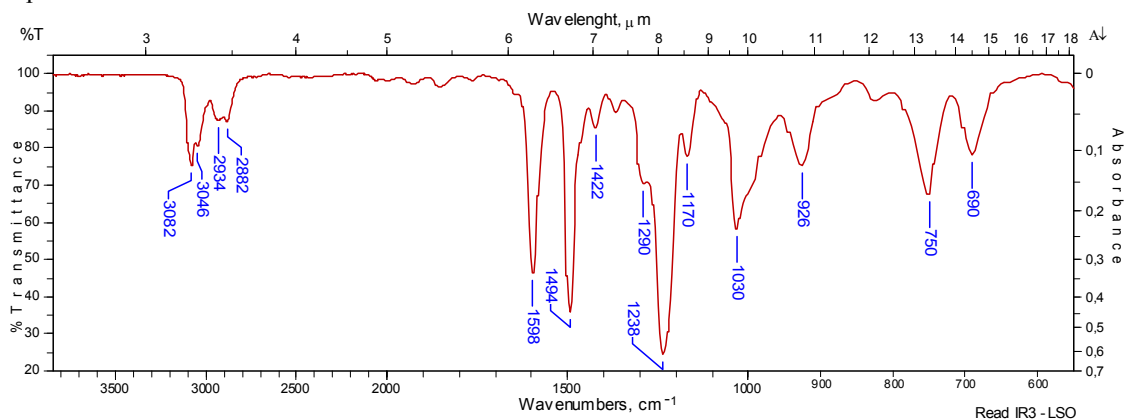


Problema 1.4.10. Abaixo é mostrado o espectro de infravermelho do éter alílico e fenílico. Aquecendo este éter a refluxo (sem solvente) por 5-6 horas, obtém-se um óleo do qual podemos extrair, com solução aquosa de hidróxido de sódio a 20 %, um certo material; acidulando esta solução aquosa, extraindo com solvente, secando e evaporando, obtém-se finalmente o produto cujo espectro de infravermelho é mostrado adiante. Proponha uma estrutura para o produto final e um mecanismo para a reação.

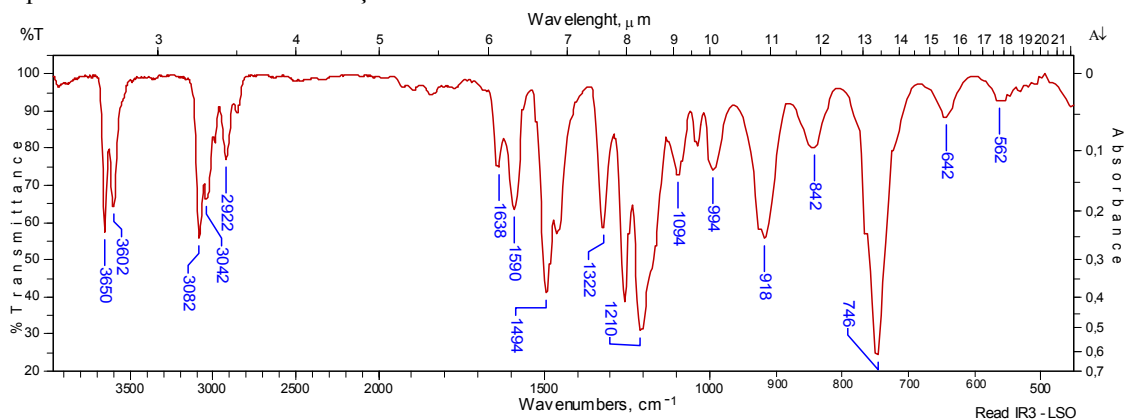


Éter alílico e fenílico

Espectro 1: Éter alílico e fenílico




Espectro 2: Produto obtido na reação



Aromático ou alifático?

Não é tão fácil responder a esta pergunta contando apenas com o espectro de infravermelho. Podemos obter boas indicações e, conforme o caso, até uma boa dose de certeza examinando as vibrações de estiramento C-H e C=C. Observe as tabelas 1.4.3 e, mais adiante, 1.4.4.

Tabela 1.4.3. “Frequências” de estiramento de C-H

Grupo	Banda (cm ⁻¹)	Intensidade
C-H alcânico	2850 – 2950	m
 -H	3000 – 3070	m
C=C-H	3020 – 3080	m
Ar-H	≈ 3030 e acima	m
C≡C-H	3300 (aguda)	m

Observação: neste capítulo indicaremos a intensidade das bandas apenas de forma bem simplificada e abreviada: F – forte, m – média, fc – fraca.

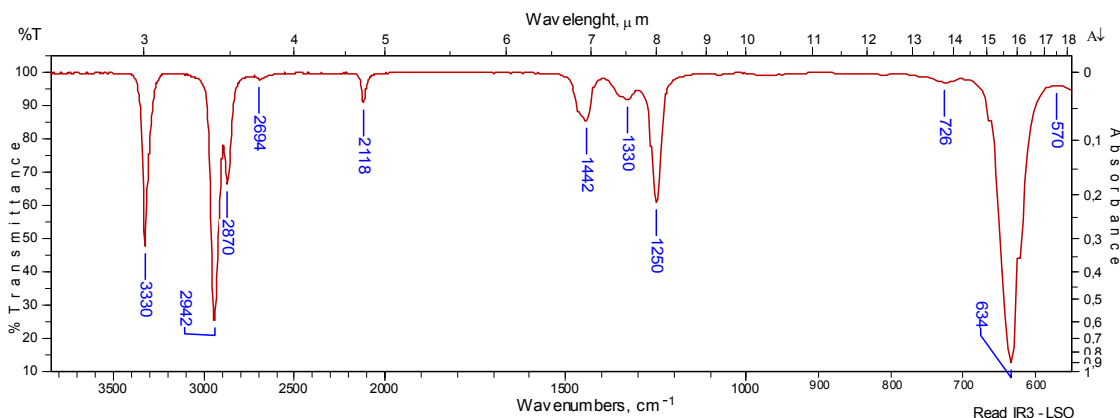
Assim, se observarmos bandas apenas *abaixo de* 3000 cm^{-1} , sabemos que temos apenas hidrogênios ligados a sistemas alcânicos, saturados. Se houver bandas *acima de* 3000 cm^{-1} , podemos ter sistemas aromáticos, ou alcênicos, ou ciclopropânicos, ou até acetilenos terminais. Como você vê, a indicação não é definitiva para todos os casos, tipo “pão-pão, queijo-queijo”, mas é útil e *pode* resolver muitos casos definitivamente.

Problema 1.4.11. Examine novamente os espectros dos dois problemas anteriores, bem como o espectro do naftaleno mostrado na figura 1.4.9, e veja se estão de acordo com o que você acabou de aprender. Você acha que o composto correspondente ao espectro da figura 1.4.12 é aromático?

Como você vê, há poucas bandas de infravermelho que dão uma informação decisiva (ou quase), como as bandas de O–H, de triplas, carbonilas ou C–H alcânicos. Em grande parte dos casos, ocorre como para as ligações C–H de aromáticos: sua ausência pode até ter um significado claro, mas sua presença não pode dar uma indicação decisiva, porque pode também ser de duplas, de triplas ou de ciclopropanos.

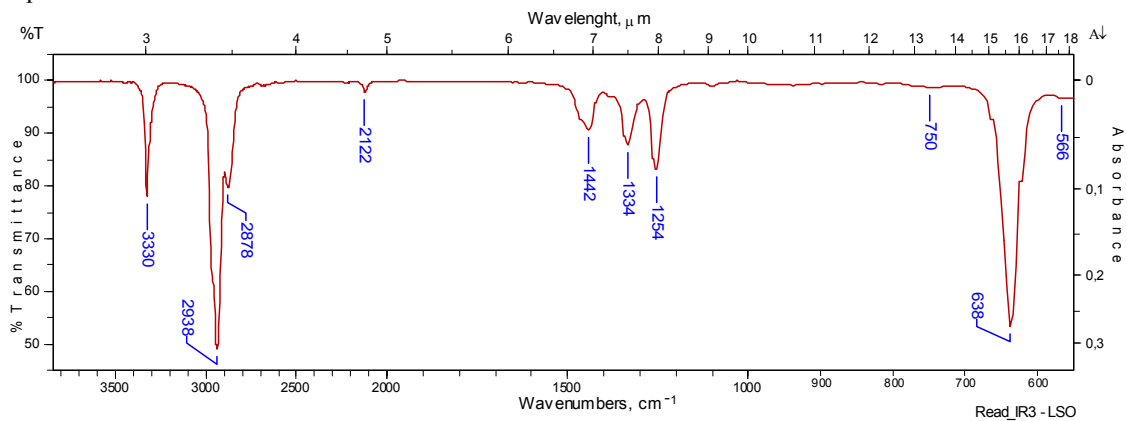
Por isso, ao analisar espectros de infravermelho, precisamos combinar o maior número possível de informações.

Problema 1.4.12. O espectro mostrado a seguir é de um composto de fórmula $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$. (a) Calcule o número de insaturações. (b) Pelo número de insaturações você acha que o composto poderia ser um aromático derivado do benzeno? (c) Pelo espectro de infravermelho o que você conclui? É aromático ou não?

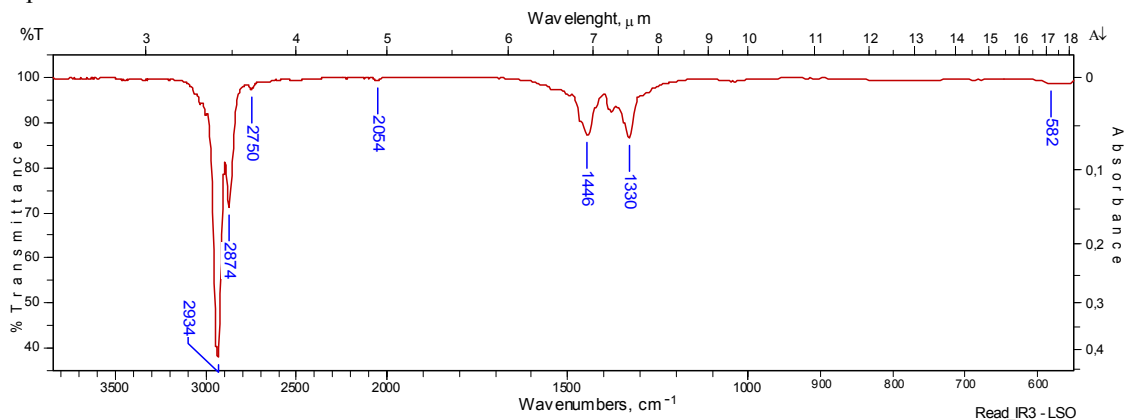


Problema 1.4.13. Os quatro espectros a seguir são de isômeros do composto do problema anterior ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}$). Todos são deca- x,y -di-inos, variando apenas x e y . (a) Quais deles incluem acetilenos terminais? (b) Ordene esses compostos de acordo com a *simetria* da substituição nas triplas, segundo você possa deduzir pelos espectros.

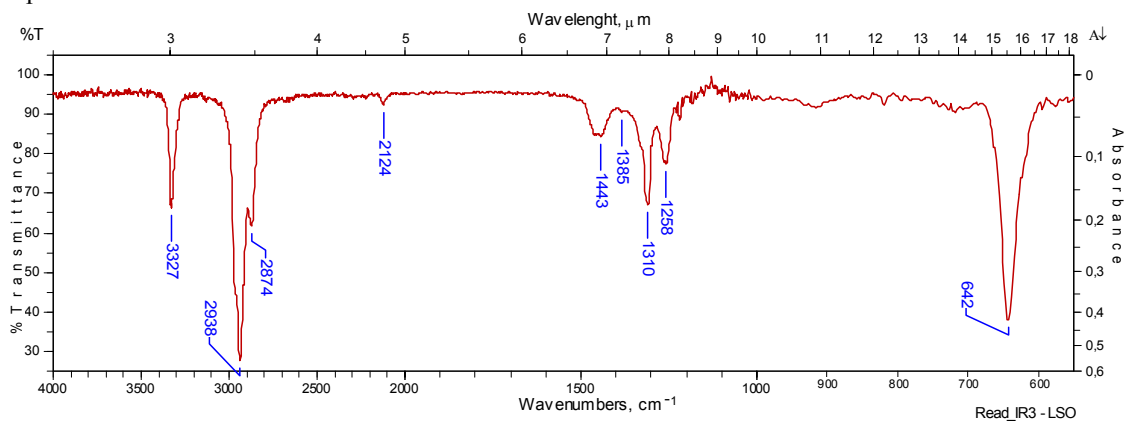
Espectro 1.



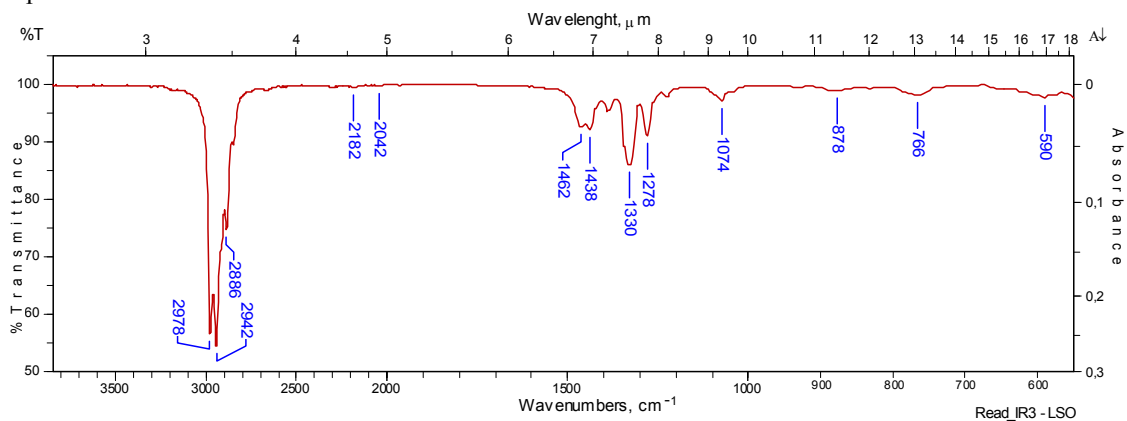
Espectro 2



Espectro 3



Espectro 4



Problema 1.4.14. A ligação $\equiv\text{C-H}$ apresenta também uma absorção devida à vibração de deformação em $600 - 700\text{ cm}^{-1}$, usualmente média ou forte. Confira se os espectros dos dois problemas anteriores estão de acordo com isto.

Problema 1.4.15. Examinando os espectros dos problemas 1.4.12 e 1.4.13, você vê mais algumas bandas que poderiam ser úteis para diagnosticar acetilenos? Como você já percebeu, as tabelas deste texto são muito resumidas; verifique suas hipóteses consultando tabelas mais completas de textos especializados (ou use a Internet).

Na tabela 1.4.4 são mostrados alguns valores para as vibrações de estiramento de $\text{C}=\text{C}$.

Tabela 1.4.4. “Frequência” de estiramento de $\text{C}=\text{C}$

Grupo	Banda (cm^{-1})	Intensidade
$\text{C}=\text{C}$ (alcenos)	1645-1670	m-fc
Anéis aromáticos	≈ 1600	m

Novamente observamos superposição de bandas de aromáticos com bandas de alcenos. Mas agora vemos que estas bandas podem servir para separar aromáticos e alcenos de outros compostos que tenham ligações C-H absorvendo acima de 3000 cm^{-1} (ciclopropanos, acetilenos).

Note como é importante sempre *combinar* várias indicações para analisar um espectro de infravermelho.

Problema 1.4.15. Volte a examinar os espectros anteriores e localize a banda em 1600 para os compostos aromáticos. Você acha que poderia ter resolvido o problema 1.4.12 com maior facilidade se já soubesse que aromáticos apresentam absorção em $\approx 1600\text{ cm}^{-1}$?

Padrão de substituição em aromáticos (benzênicos)

Há duas maneiras de deduzir o padrão de substituição de compostos aromáticos pelo espectro de infravermelho:⁴⁴

- 1) Pelas bandas abaixo de 900 cm^{-1} (deformação das ligações Ar-H fora do plano e deformação do anel);
- 2) Pelas bandas harmônicas e de combinação a $1600-2000\text{ cm}^{-1}$. Este método não pode ser usado quando há absorções fortes nesta região devidas a outros grupos.

As bandas abaixo de 900 cm^{-1} são fortes e bem visíveis, servindo como excelente indicação do padrão de substituição. É importante, porém, que você compreenda que vários fatores podem alterar a posição e a intensidade dessas bandas (conjugação de duplas, número de hidrogênios em α nos substituintes, etc.).

Podemos agrupar e resumir as posições das bandas de deformação de Ar-H *de acordo com o número de hidrogênios adjacentes* que ocorrem no anel. A deformação do anel dá origem a uma banda em $690 - 710\text{ cm}^{-1}$ em alguns casos, e em outros não. Observe a tabela 1.4.5.

⁴⁴ Estamos considerando apenas as maneiras mais simples. Há outras, mas exigem muito mais habilidade do espectroscopista.

Tabela 1.4.5. Padrão de substituição em aromáticos benzênicos

a) Deformação de Ar-H	
5 hidrogênios adjacentes	730 – 770 cm^{-1}
4 hidrogênios adjacentes	735 – 770
3 hidrogênios adjacentes	750 – 810
2 hidrogênios adjacentes	800 – 860
1 hidrogênio isolado	860 – 900 (mais fraca)
b) Deformação do anel	
Anel mono-substituído	
Anel 1,3-di-substituído	690 – 710 cm^{-1}
Anel 1,2,3-tri-substituído	
Anel 1,3,5-tri-substituído	

A figura 1.4.14 resume as informações da tabela 1.4.5, mas colocadas de outra forma para facilitar um trabalho de análise.

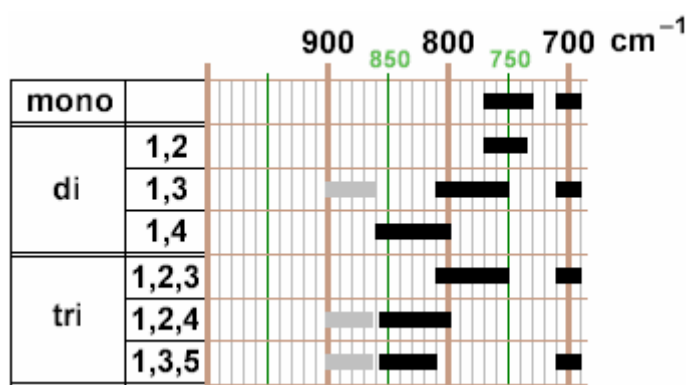
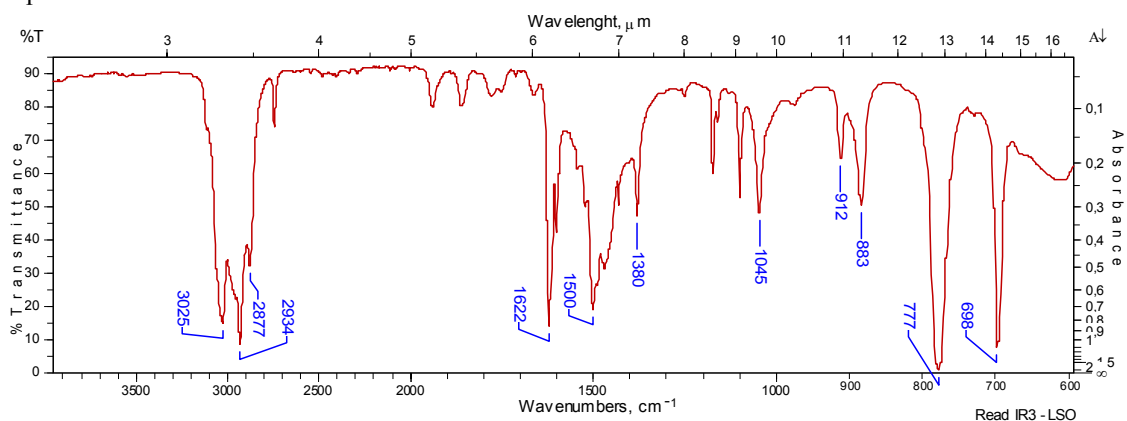


Figura 1.4. 14. Padrão de substituição em aromáticos benzênicos

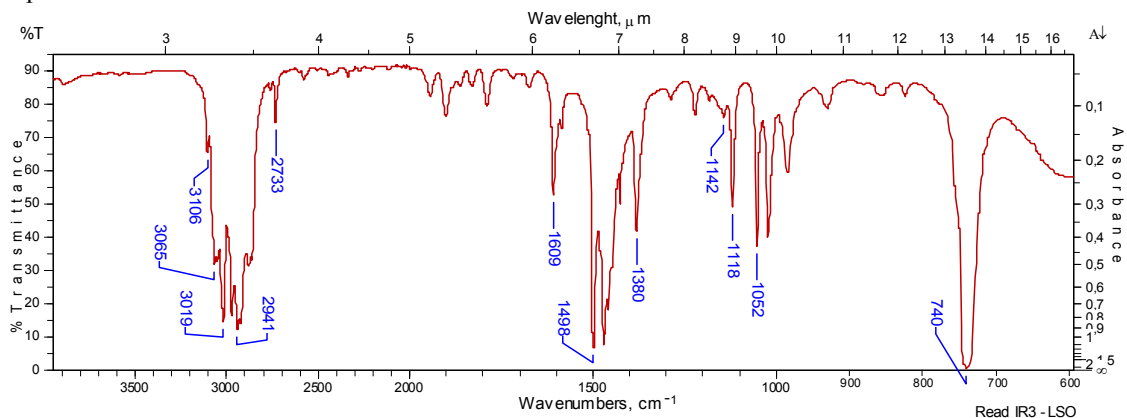
Problema 1.4.16. Volte a examinar o espectro 2 do problema 1.4.9 e os dois espectros do problema 1.4.10 e verifique se estão de acordo com a figura 1.4.14.

Problema 1.4.17. Os espectros a seguir correspondem aos xilenos (dimetilbenzenos) *orto*, *meta* e *para*. Qual corresponde a qual?

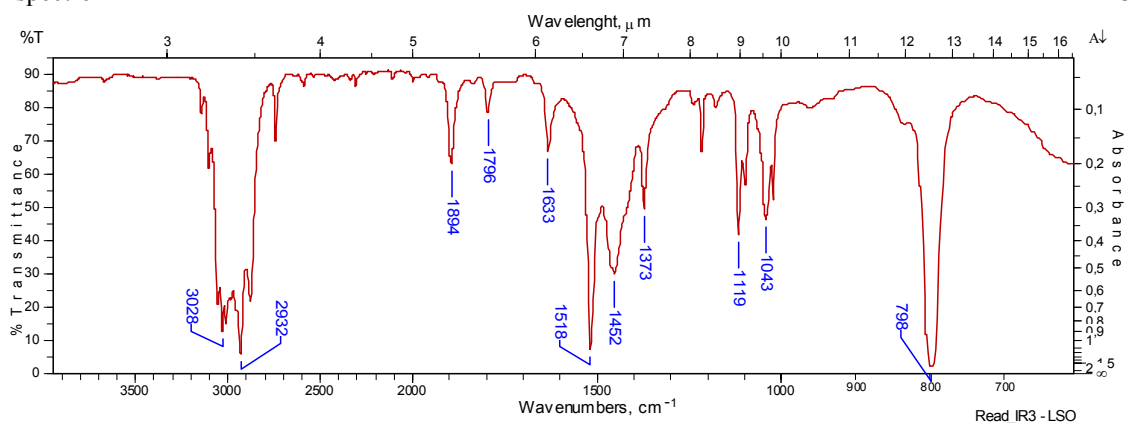
Espectro 1



Espectro 2

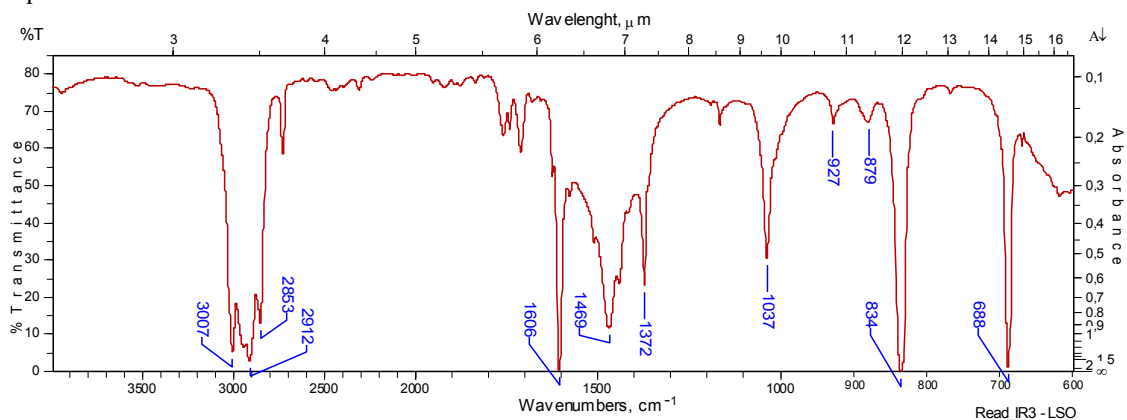


Espectro

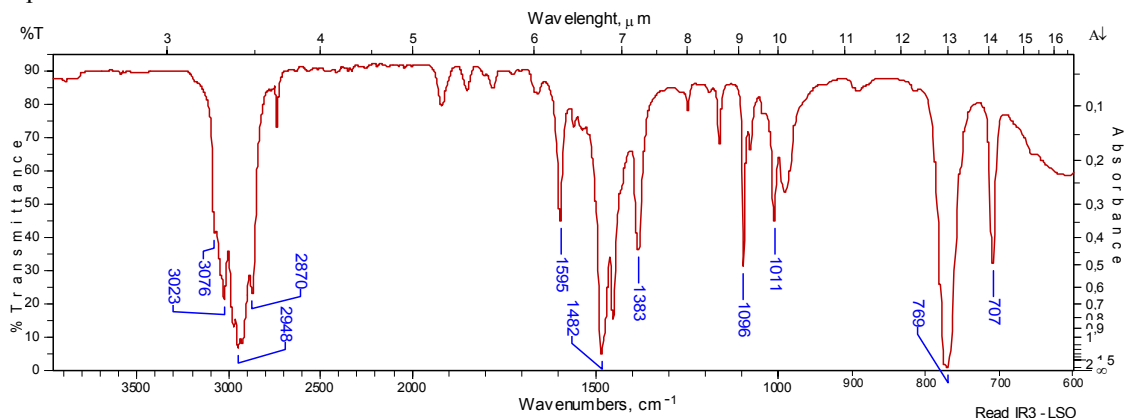


Problema 1.4.18. Cada um dos três espectros a seguir pertence a cada um dos três possíveis isômeros do trimetilbenzeno. Qual é qual?

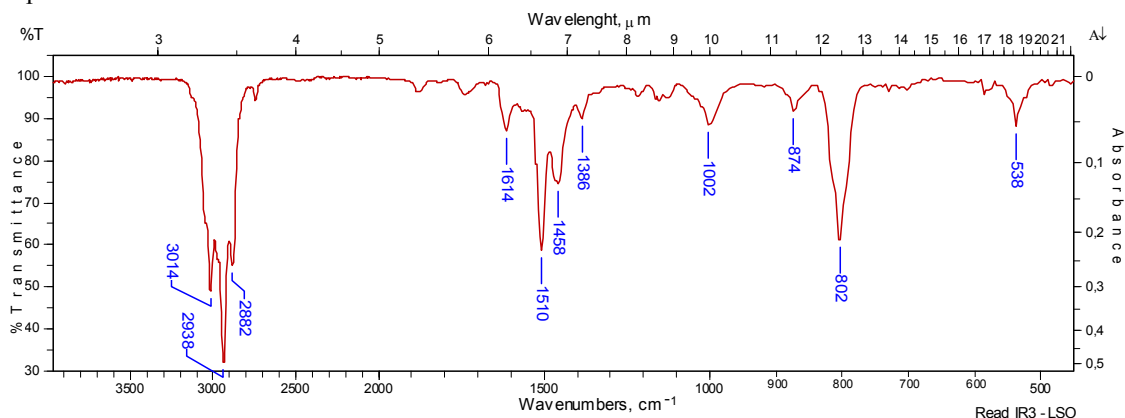
Espectro 1



Espectro 2



Espectro 3



Se você resolveu os dois problemas anteriores, pode agora estar com a impressão de que o infravermelho é a oitava maravilha do mundo. Não é bem assim. Os exemplos destes dois problemas são exemplos muito favoráveis, onde todas as bandas relevantes são bem visíveis e não há superposição com bandas de outra origem que perturbem a interpretação. Como já mencionamos anteriormente, porém, há fatores que podem modificar a posição dessas bandas e/ou reduzir sua intensidade, a ponto de torná-las inúteis para o diagnóstico. Um exemplo relativamente brando pode ser visto nas figuras 1.4.15 e 1.4.16, que mostram os espectros de tolueno e de etilbenzeno.

Observe como o espectro do tolueno mostra claramente as bandas que esperamos para benzenos mono-substituídos.

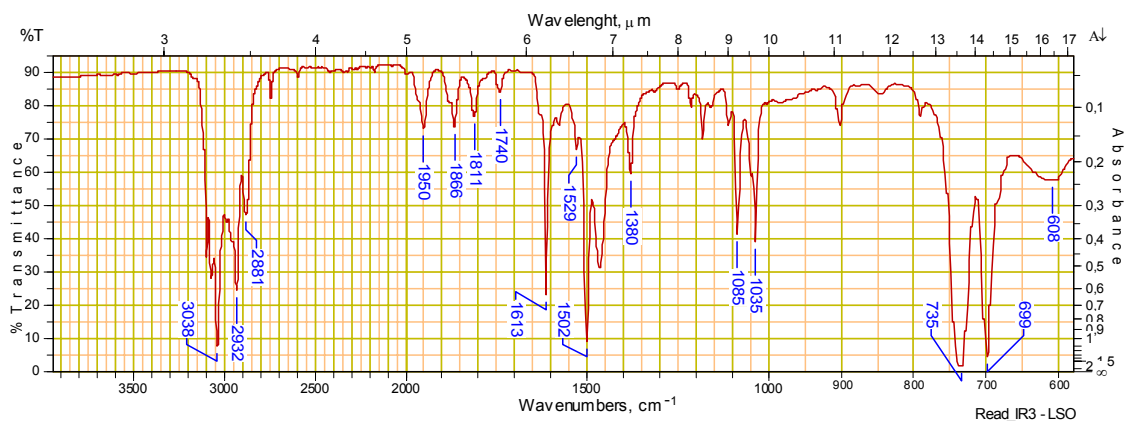


Figura 1.4.15. Espectro do tolueno

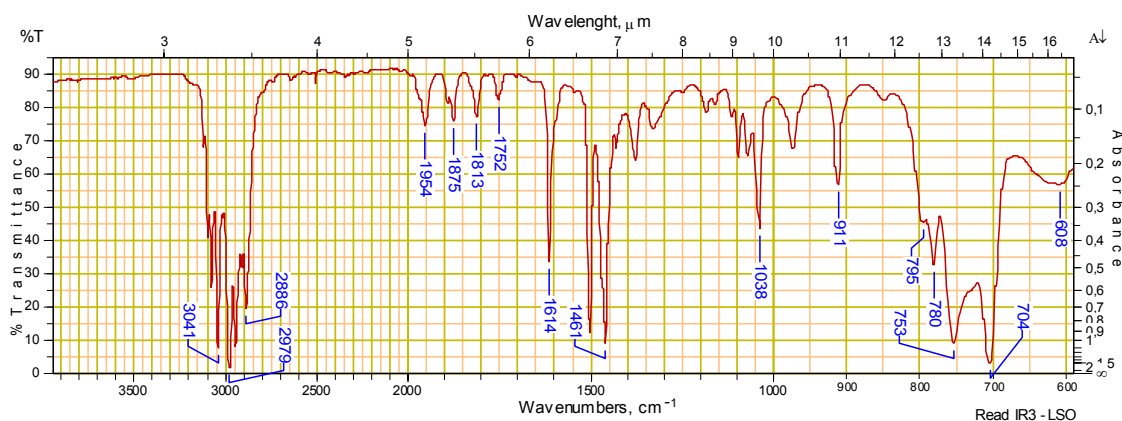


Figura 1.4.16. Espectro de etilbenzeno

O espectro do etilbenzeno, por outro lado, tem outras bandas superpostas que podem nos deixar muito confusos ao tentar decidir o padrão de substituição.

Observe agora estes dois espectros na região entre 1650 e 2000 cm⁻¹: os dois são extremamente semelhantes, não? Esta região (frequentemente chamada de “região de 5–6 μ”) contém bandas harmônicas e de combinação que fazem desenhos característicos de acordo com o padrão de substituição de compostos aromáticos. Veja não apenas que os dois compostos mono-substituídos têm desenhos muito semelhantes um ao outro, mas também como eles são bem diferentes dos desenhos que aparecem nos espectros dos dois problemas anteriores. Não vamos, porém, examinar todos os desenhos possíveis; se precisar utilizar a região de 1650–2000 cm⁻¹ (região de 5–6 μ) para decidir padrão de substituição em aromáticos, recorra a textos especializados.







Alcenos – padrão de substituição

Como você já notou, as absorções de alcenos são muito semelhantes às dos aromáticos. Podemos verificar com certa facilidade⁴⁵ se uma substância contém **alcenos ou aromáticos** pelas bandas acima de 3000 cm⁻¹; o que é geralmente mais problemático é decidir se é alceno ou se é aromático, o que muitas vezes exige o uso de outras técnicas.

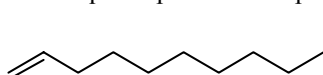
De forma semelhante ao que ocorre com os aromáticos, podemos obter as melhores indicações do padrão de substituição de alcenos pelas vibrações de deformação de C-H fora do plano, na região de 800–1000 cm⁻¹.

⁴⁵ Evidentemente você deve compreender que estamos sempre falando em termos gerais; há sempre vários casos particulares que contradizem as generalizações: às vezes é **muito fácil** verificar que temos alcenos, outras vezes é **muito difícil**.

Tabela 1.4.6. Padrão de substituição de alcenos

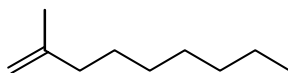
Tipo	Banda (cm ⁻¹)	Intensidade	Observação
 Vinilo	990 910	F F	
 Metileno terminal	890	F	
 Dupla <i>cis</i>	675-730	m	
 Dupla <i>trans</i>	965	F	
 Dupla tri-substituída	800-840	F	Menos útil
 Dupla tetra-substituída	Não tem	—	

Problema 1.4.19. Os seis espectros mostrados adiante correspondem às estruturas representadas a seguir. Decida qual espectro corresponde a qual estrutura.



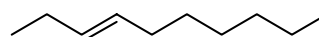
Dec-1-eno

A

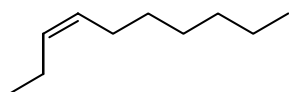


2-Metilnon-1-eno

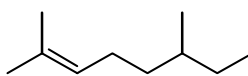
B

*trans*-Dec-3-eno

C

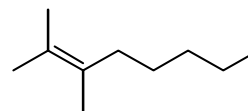
*cis*-Dec-3-eno

D



2,6-Dimetiloct-2-eno

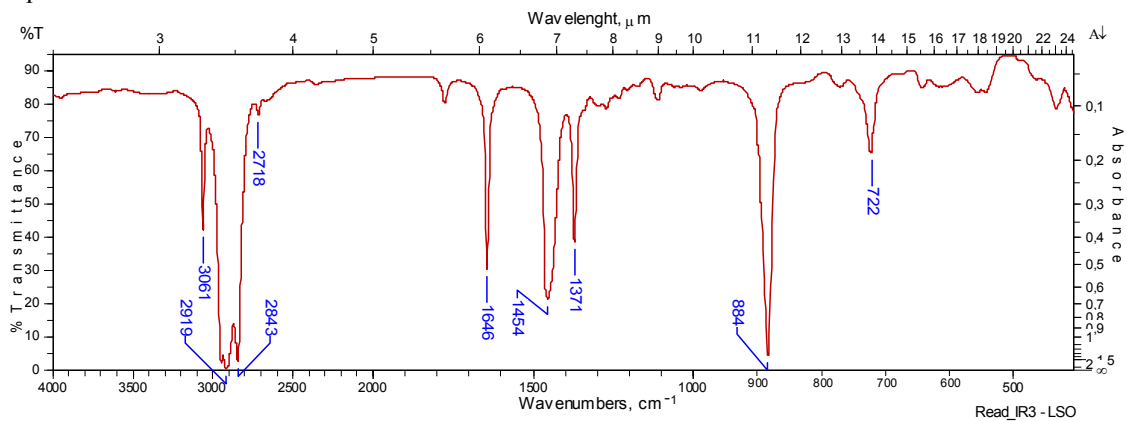
E



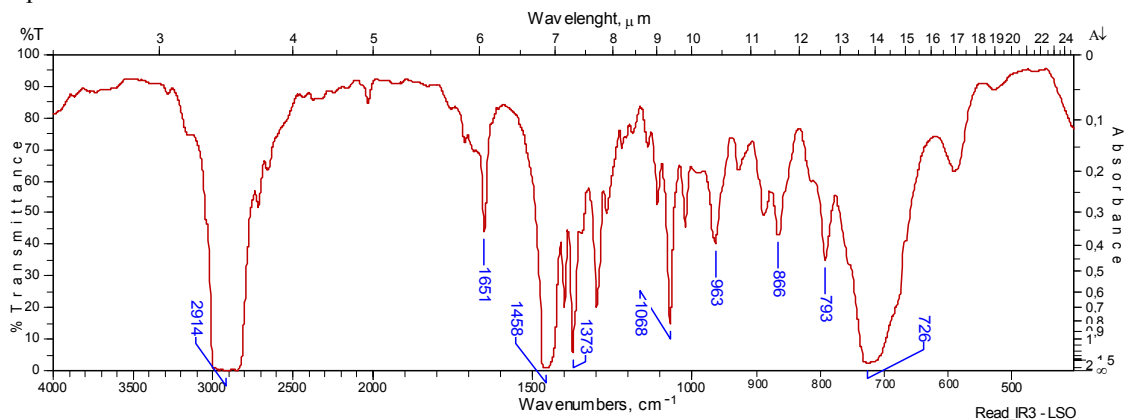
2,3-Dimetiloct-2-eno

F

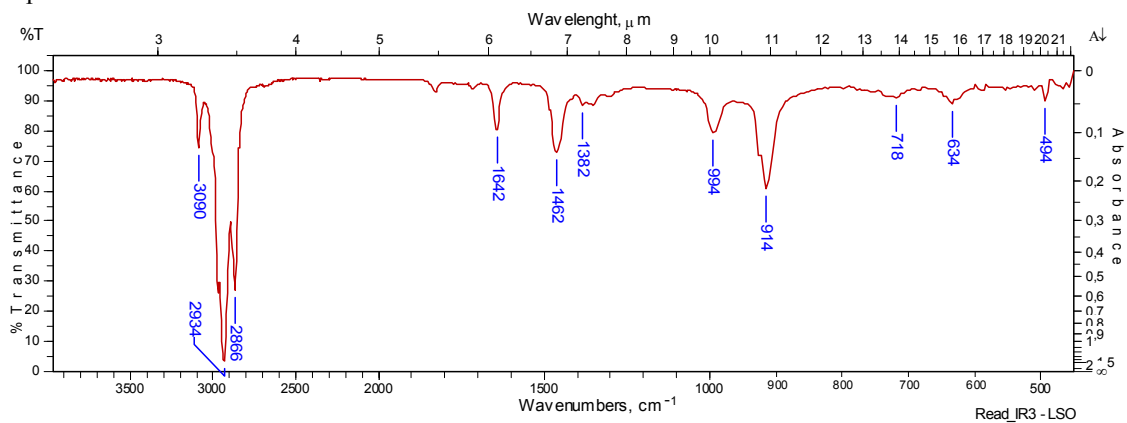
Espectro 1



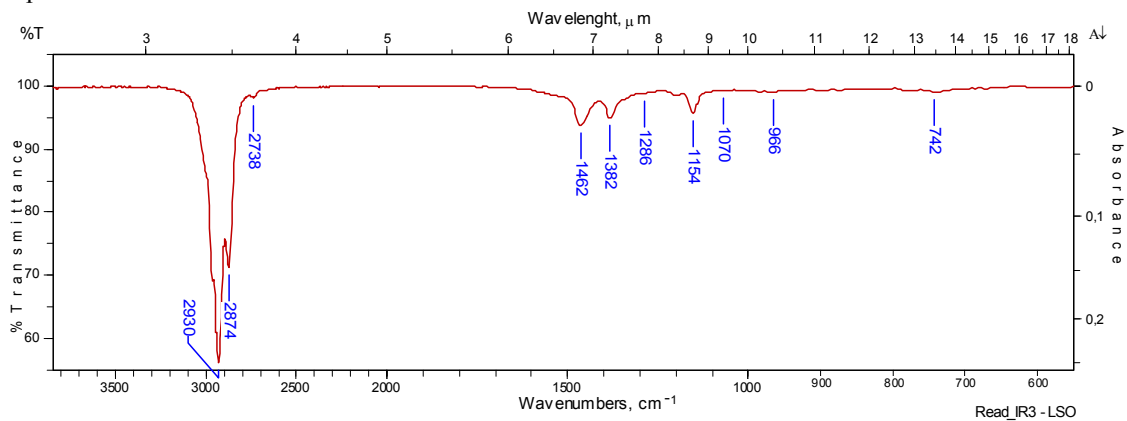
Espectro 2



Espectro 3

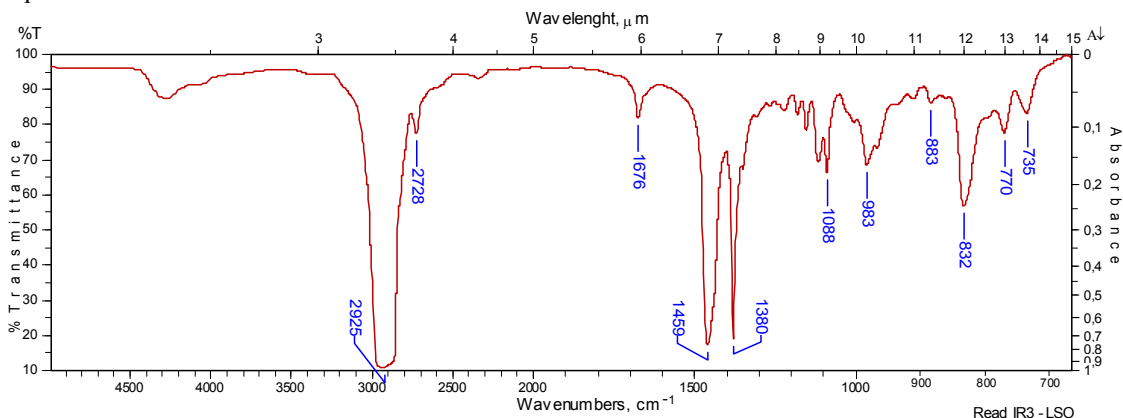


Espectro 4

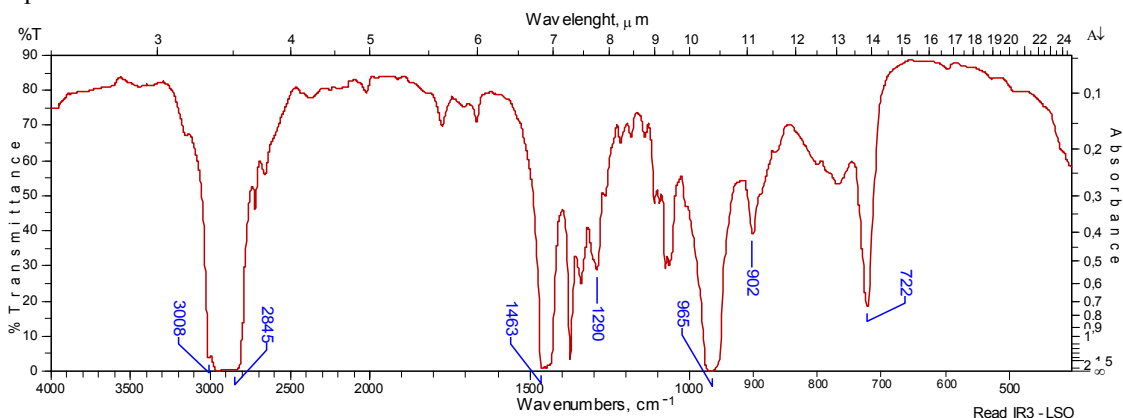


Espectro

5



Espectro 6



O grupo hidroxila, O-H

Este grupo aparece em álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos; sua principal absorção é em $\approx 3500 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento de O-H). Há também, associada a esta, uma banda de estiramento da ligação C-O em $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$; esta banda pode ser muito útil para dar indicações sobre a estrutura, mas pode ser bem difícil de utilizar porque há outras absorções nesta região que podem nos trazer incerteza e confusão.

Um aspecto muito importante das hidroxilas é que o hidrogênio hidroxílico tem grande facilidade para fazer ligações (pontes) de hidrogênio inter ou intramoleculares. Como você pode bem imaginar, essas ligações podem alterar significativamente as propriedades do grupo (energias de ligação, estados de equilíbrio, etc.) resultando em modificações de frequências e de formato das bandas de absorção.

No caso dos álcoois e fenóis, na **ausência** de ligações de hidrogênio a absorção resulta em uma banda relativamente **aguda** em $3610 - 3640 \text{ cm}^{-1}$; quando ocorrem ligações de hidrogênio, a banda se torna **larga** e desloca-se para $3200 - 3500 \text{ cm}^{-1}$.

Mas como é isso, como é que pode ocorrer de não haver ligações de hidrogênio?

Para álcoois, por exemplo, a ausência de ligações de hidrogênio **intermoleculares** ocorre quando a substância estiver muito diluída ($< 0,005 \text{ mol/L}$): as moléculas do álcool não se encontram (uma com a outra) com facilidade nessas condições, reduzindo praticamente a zero a formação de ligações de hidrogênio

intermoleculares. Naturalmente, as ligações de hidrogênio *intramoleculares* são insensíveis à diluição.

Quando se faz um espectro de infravermelho com a amostra em forma de filme líquido, normalmente observamos forte associação polimérica entre as moléculas (através de ligações de hidrogênio), resultando em uma *banda larga* em $3200 - 3500 \text{ cm}^{-1}$. Fazendo o espectro com solução bem diluída, temos uma *banda aguda* em $3610 - 3640 \text{ cm}^{-1}$. O mais interessante é que se fizermos espectros com soluções de concentração intermediária (não muito diluída), *podemos observar ambas as bandas*, mostrando que uma parte das moléculas está associada e outra parte não. Isto é o que ocorre, por exemplo, com o ciclo-hexanol em solução a 5 % em CCl_4 , cujo espectro é mostrado na figura 1.4.17.

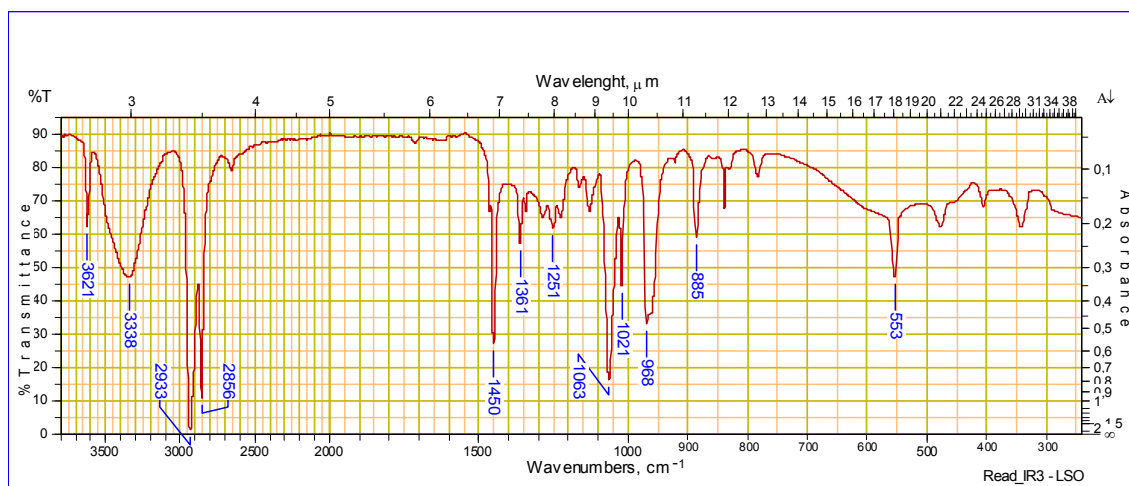


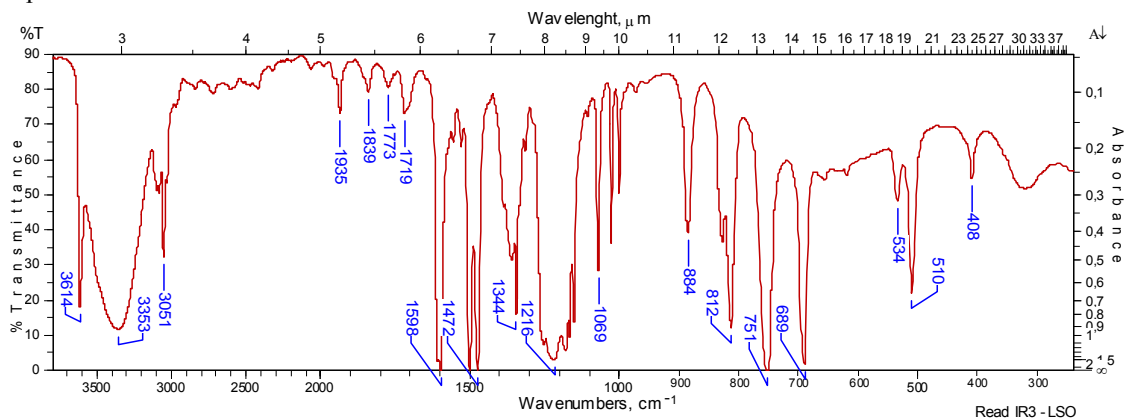
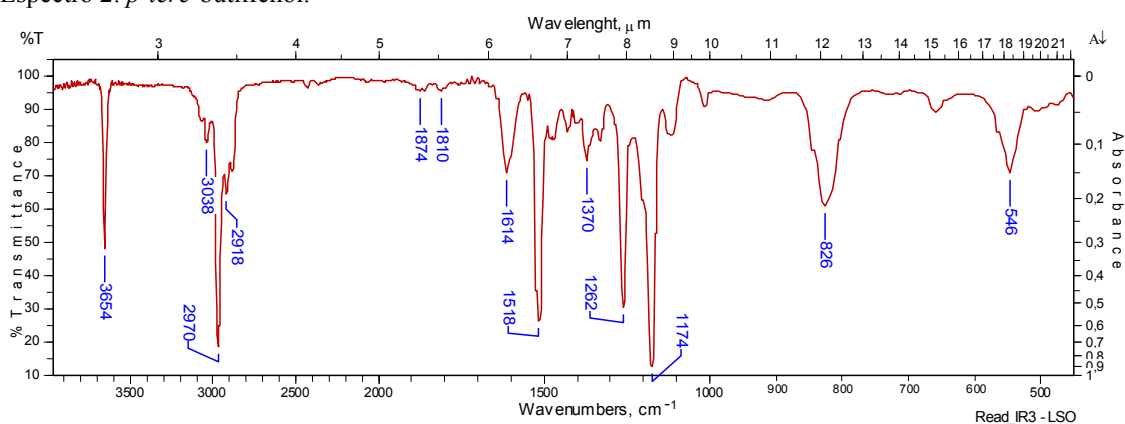
Figura 1.4.17. Ciclo-hexanol em solução a 5 % (em CCl_4 para a região $3800\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$)⁴⁶

Problema 1.4.20. Os dois espectros a seguir correspondem, respectivamente, a fenol e a *p-terc*-butilfenol.

- Verifique se as bandas abaixo de 900 cm^{-1} indicam corretamente o padrão de substituição.
- Compare os sinais da região de $5\text{-}6 \mu$: compare o fenol com os produtos mono-substituídos das figuras 1.4.15 e 1.4.16; compare o *p-terc*-butilfenol com o *p*-xileno do problema 1.4.17 (espectro 3). Verifique se tudo está de acordo.
- Ambos os espectros foram feitos em solução; pela intensidade das bandas (inclusive das bandas da região $5\text{-}6 \mu$) você pode concluir algo sobre a concentração das amostras?
- Explique as absorções de O-H.

⁴⁶ Quando se faz infravermelho em solução, temos que lembrar que não há solventes que sejam transparentes em todas as regiões. Mesmo usando uma referência (o solvente puro), a forte absorção do solvente prejudica o espectro na região correspondente. É comum, por isso, que um espectro em solução seja feito com um solvente numa região e com outro solvente em outra região, para que todo o espectro (ou pelo menos a maior parte dele) seja claro e informativo. O espectro da figura 1.4.17, por exemplo, utiliza CS_2 para a faixa $1300\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ e novamente CCl_4 para a faixa de $650\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$.

Espectro 1: fenol.

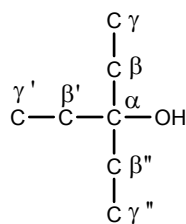
Espectro 2: *p*-terc-butilfenol.

Existem algumas tabelas que relacionam a “frequência” de absorção do grupo O-H com a estrutura (primário, secundário, terciário) do álcool correspondente (ou fenol), mas seu real valor é muito duvidoso; a “frequência” de estiramento da ligação C-O, por outro lado, dá uma indicação que pode ser útil em várias circunstâncias (evidentemente, isto nos casos em que pudermos localizar a banda de C-O sem muitas dúvidas).

Em termos simples (em forma apropriada para manter na memória), podemos dizer:

Álcool primário:	1050 cm ⁻¹ ;
Álcool secundário:	1100 cm ⁻¹ ;
Álcool terciário:	1150 cm ⁻¹ ;
Fenol:	1200 cm ⁻¹ .

Há, porém, considerável variação nesses valores conforme a estrutura particular de um álcool. K. Nakanishi e P. H. Solomon, em seu livro sobre *Espectroscopia de Absorção no Infravermelho*, sugerem alguns cálculos que resultam em valores mais próximos dos experimentais. Sua simbologia, porém, conflita com a utilizada em sistemas de nomenclatura, pelo que vamos apresentar aqui uma versão modificada para evitar o conflito. Considere a estrutura da figura 1.4.18.

**Figura 1.4.18. Sistema para identificar os carbonos**

Quando ocorrer nesta estrutura uma das modificações estruturais listadas na tabela 1.4.7, devemos corrigir os valores genéricos da vibração de estiramento de C–O (1050, 1100, 1150) somando a “variação” correspondente.

Tabela 1.4.7. Variação da “frequência” de estiramento de C–O para álcoois primários, secundários ou terciários

Mudança estrutural	Variação (cm ⁻¹)
Ramificação em β	–15
Insaturação em β	–30
Formação de anel entre β e β'	–50
(Ramificação + insaturação) em β	–90
Insaturação em β + insaturação em β'	–90
Insaturações em β, β', e β''	–140

O grupo carbonila, C=O


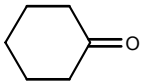
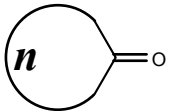
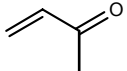
Muito importante, o grupo carbonila está presente em cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e seus sais, ésteres, lactonas, anidridos, haletos de acila, amidas, peroxiácidos, imidas, uretanais, etc.

Evidentemente não temos espaço para fazer um exame muito detalhado destas absorções. Vamos apenas resumir uns poucos pontos principais de algumas.

A vibração de estiramento de C=O absorve realmente dentro da faixa 1650 – 1880 cm⁻¹. O valor mais importante para guardarmos na memória é o das cetonas acíclicas (idêntico ao das cetonas cíclicas em anéis de 6 membros): 1715 cm⁻¹.

Muitas variações estruturais têm influência na posição desta banda. A tabela 1.4.8 deve ser entendida como exemplo, não como lista completa das variações possíveis.

Tabela 1.4.8. Estiramento de C=O em cetonas

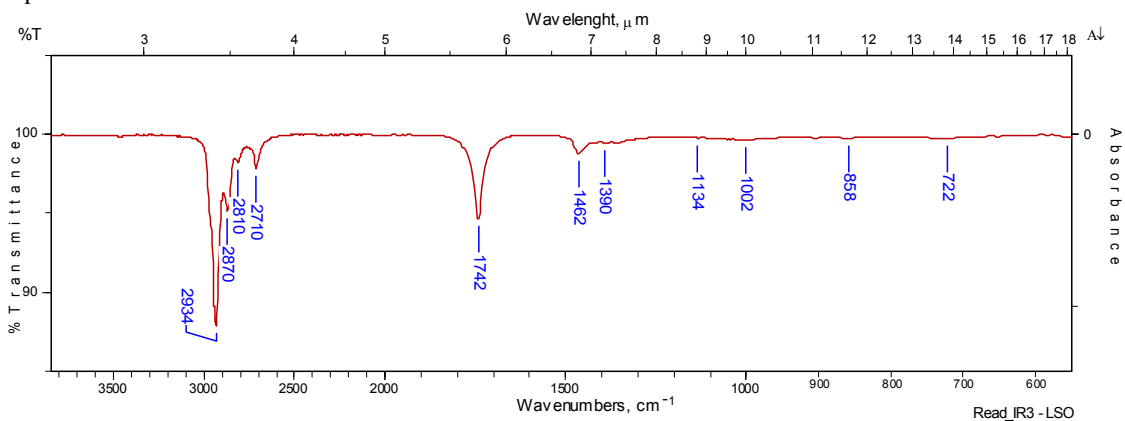
Grupo	Banda (cm ⁻¹)
	Cetona acíclica
	Cetona cíclica (anel de 6)
	Anel de 7 e maiores
	Anel de 5
	Anel de 4
	Anel de 3
	α,β -insaturada

Os aldeídos são similares às cetonas, mas sua absorção é um pouco mais alta: 1725 cm^{-1} . A melhor maneira de distinguir aldeídos de cetonas por infravermelho, porém, é por duas pequenas bandas em 2720 e 2820 cm^{-1} que aparecem apenas para aldeídos (trata-se de uma denominada “ressonância de Fermi” entre a frequência de estiramento da ligação C-H e uma harmônica da deformação de C-H).

Problema 1.4.21. Os dois espectros a seguir correspondem a isômeros com fórmula $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$: um deles é da decan-2-ona e outro é do decanal. Decida qual é qual.

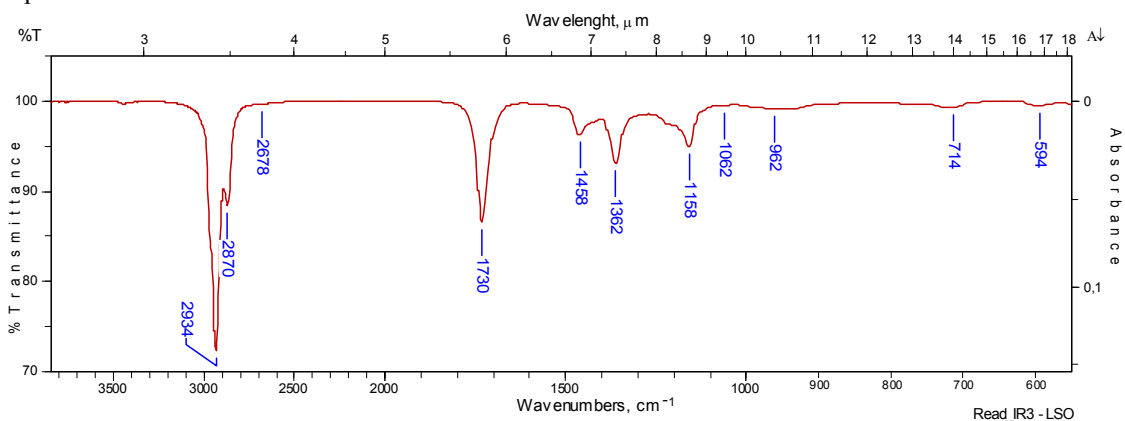
Espectro

1.



Espectro

2.



Os ácidos carboxílicos, além da carbonila, mostram uma absorção de O-H em $2500 - 3000\text{ cm}^{-1}$, às vezes até 3500 cm^{-1} . Já os ésteres não têm esta absorção: além da carbonila em 1735 cm^{-1} , porém, apresentam **duas** bandas na região entre 1050 e 1300 cm^{-1} , devidas ao estiramento simétrico e assimétrico do conjunto C-O-C do éster. A banda de maior número de ondas corresponde ao estiramento assimétrico e é geralmente muito forte (maior do que a banda da carbonila, freqüentemente) e larga. Sua posição exata, porém, é variável de acordo com o tipo de éster.

Tabela 1.4.9. A “banda de ésteres” para vários tipos

Tipo de éster	Banda (cm^{-1})
Formiatos:	1180
Acetatos:	1240
Outros ésteres:	1190
Ésteres metílicos:	1165

A posição da banda da carbonila dos ésteres também pode dar indicações bem úteis sobre a estrutura molecular, pois varia conforme a presença ou ausência de

insaturações conjugadas com a carbonila ou insaturações do lado da porção “álcool” do éster.

Tabela 1.4.10. Posição da absorção da carbonila de ésteres conforme a presença de insaturações

Tipo de éster	Banda da carbonila (cm⁻¹)
	1735
	1720
	1720
	1760
	1735

As lactonas são ésteres e comportam-se de forma muito similar. O mais importante para você lembrar é que as lactonas com anéis de 6 membros (δ -lactonas) são extremamente semelhantes aos ésteres acíclicos. Você pode verificar a semelhança comparando a absorção da carbonila mostrada na tabela 1.4.11 com os valores da tabela 1.4.10.

Tabela 1.4.11. Banda da carbonila de δ -lactonas (anéis de 6)

Estrutura	Banda da carbonila (cm⁻¹)
	1735
	1720
	1760

As lactonas têm, porém, uma propriedade particular: podem ter diferentes tamanhos de anéis, o que também resulta em variação da posição da banda da carbonila.

Tabela 1.4.12. Banda da carbonila de lactonas conforme o tamanho do anel

Lactona	Banda da carbonila (cm⁻¹)
	1735
	1770
	1840

Encerramento

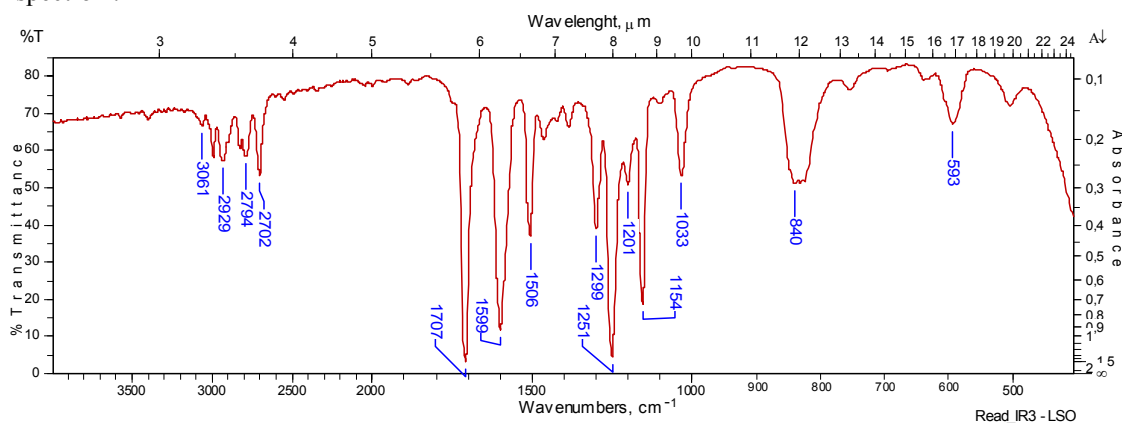
Naturalmente, você percebeu que deixamos de lado uma infinidade de variações estruturais, tanto grandes como pequenas, o que caracteriza este nosso texto como uma breve introdução. Muitos dados foram coletados e organizados por um imenso número de autores, resultando em grandes tabelas que podem ser encontradas em muitos textos especializados.

O que você aprendeu aqui foi apenas uma formação básica que é necessária para que você possa compreender e utilizar essas tabelas quando precisar delas.

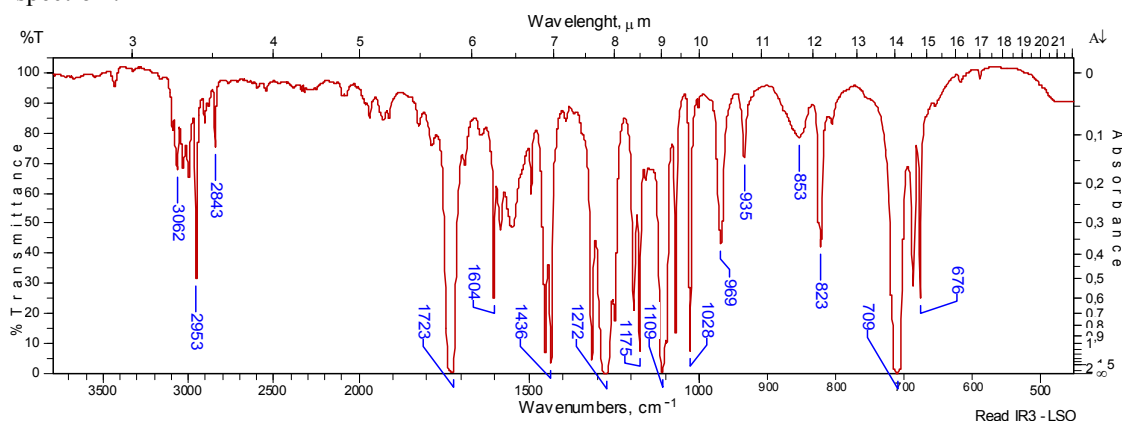
Problemas

1. Não examinamos, em nosso texto, nenhum espectro de amida. Faça algumas conjecturas, baseadas em seus conhecimentos gerais, sobre quais bandas que você esperaria encontrar para amidas.
2. Os dois compostos correspondentes aos espectros a seguir são isômeros, ambos com fórmula molecular $C_8H_8O_2$. Deduza a fórmula estrutural de cada um, considerando que têm estruturas simples e são substâncias comumente encontradas em laboratórios.

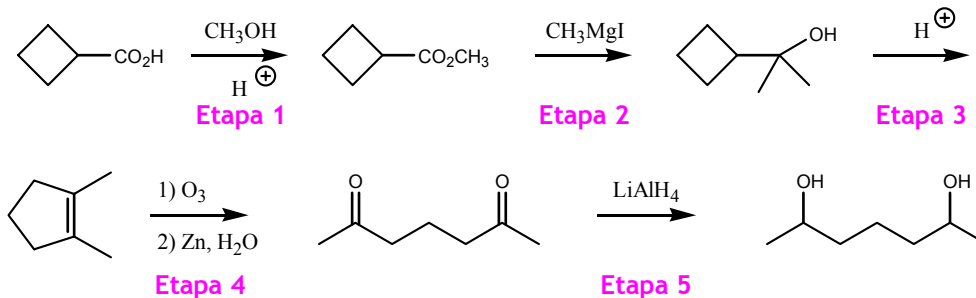
Espectro 1.



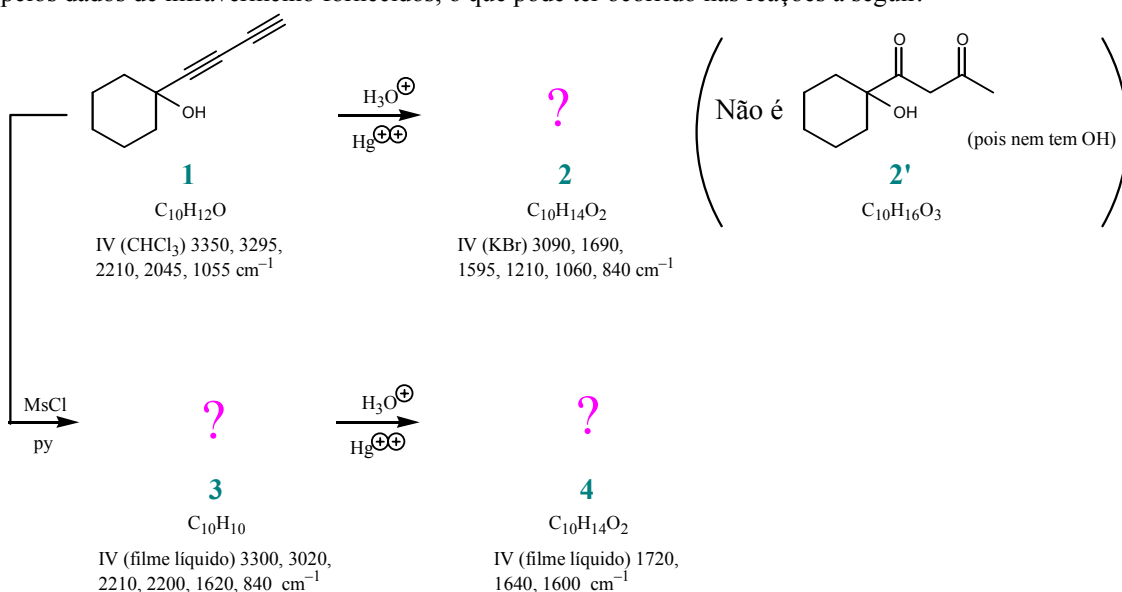
Espectro 2.



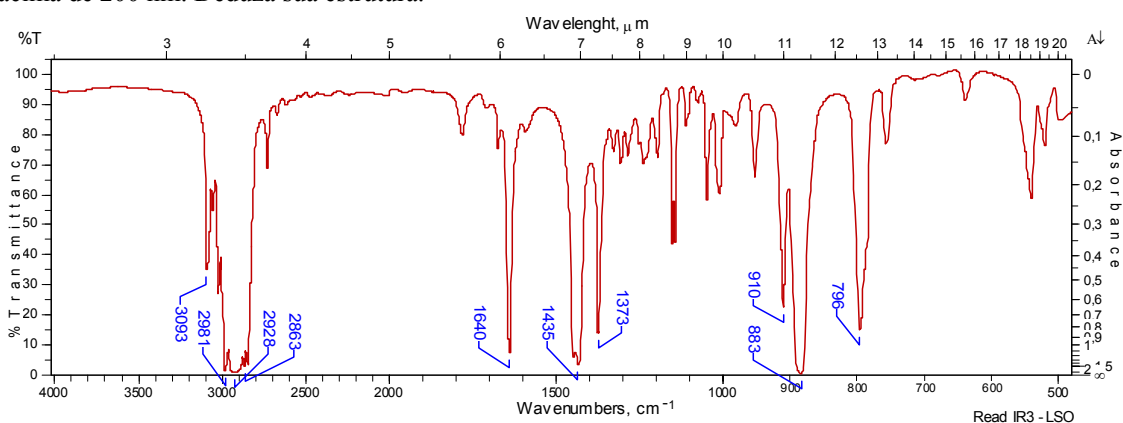
3. Um químico planeja fazer a sequência de reações mostradas abaixo. (a) Relacione, para cada etapa, as modificações que o químico deve esperar encontrar ao comparar o espectro de infravermelho do material de partida com o do produto. (b) Decida, para cada etapa, se é ou não possível “saber” (no sentido de ter uma certeza razoável, ou pelo menos uma boa indicação) se ocorreu a transformação desejada usando apenas espectroscopia no infravermelho.



4. Você conhece a reação de hidratação de acetilenos, que produz compostos carbonílicos (revise se necessário; vamos aqui apenas lembrar que hidratação de acetilenos terminais dá origem a metil-cetonas; somente o próprio acetileno dá origem a aldeído). Quando há duas triplas conjugadas, a tendência principal é de formar 1,3-dicetonas (β -dicetonas). Ao tratar o diacetileno **1** com sal de mercúrio e ácido aquoso, porém, não se formou o produto esperado, pois o produto não mostrava, no infravermelho, banda de O-H (pode ser também que o produto se formou, mas sofreu uma transformação posterior). Sugira, pelos dados de infravermelho fornecidos, o que pode ter ocorrido nas reações a seguir.

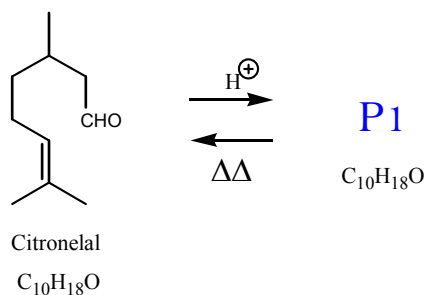


5. O espectro abaixo corresponde a um monoterpreno de estrutura comum, um óleo essencial de fórmula $C_{10}H_{18}$. O material apresenta atividade óptica e não apresenta máximo de absorção forte no ultravioleta acima de 200 nm. Deduza sua estrutura.

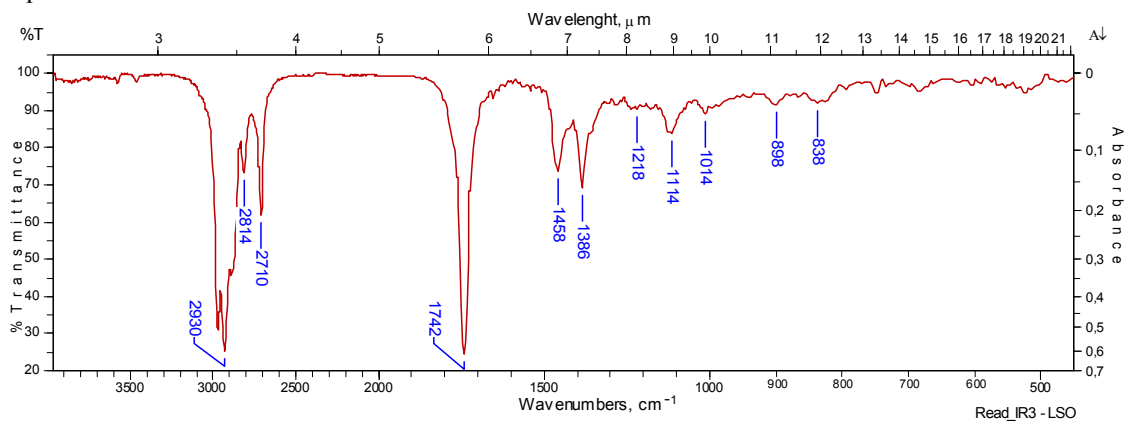


6. Um monoterpreno denominado citronelal pode ser isolado em grandes quantidades da erva-cidreira (capim-limão), e apresenta atividade óptica. Tratado com ácido em certas condições, o citronelal sofre uma transformação formando vários estereoisômeros e outros subprodutos. Um dos produtos principais (simbolizado por **P1**) apresenta o espectro de infravermelho mostrado adiante. Aquecendo fortemente o

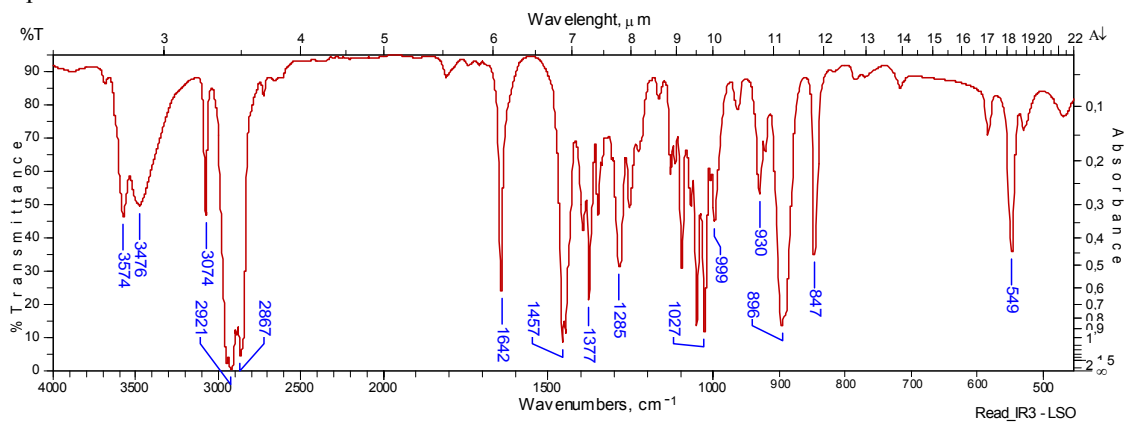
produto **P1**, obtém-se de volta o citronelal. Deixando de lado a estereoquímica, proponha uma estrutura para **P1** e explique as reações envolvidas.



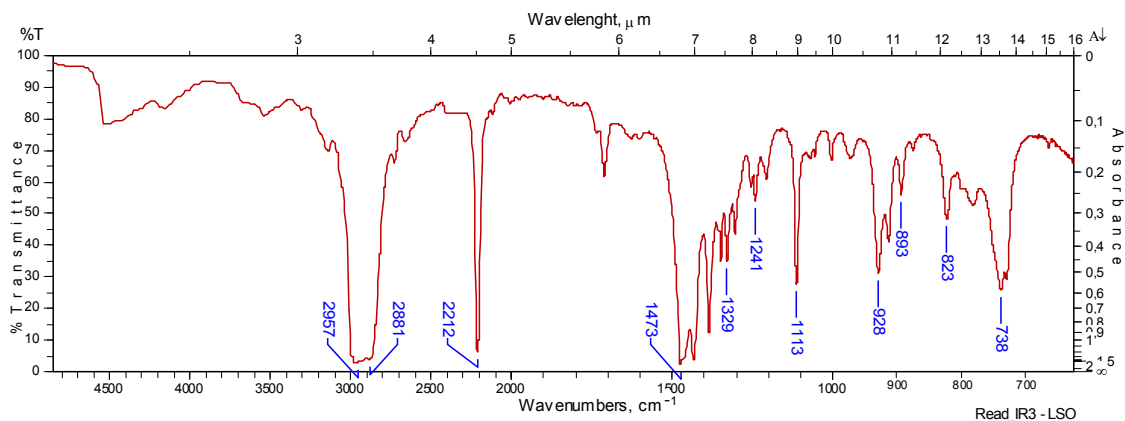
Espectro de citronelal.



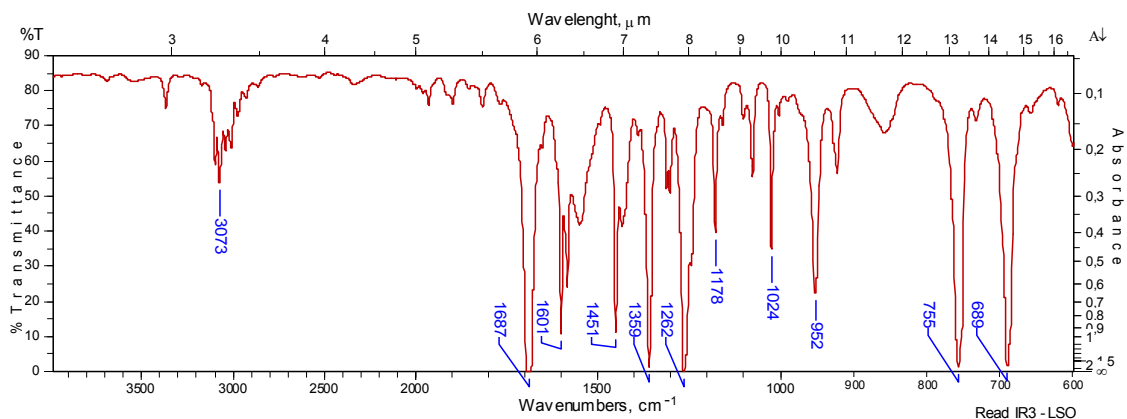
Espectro de P1



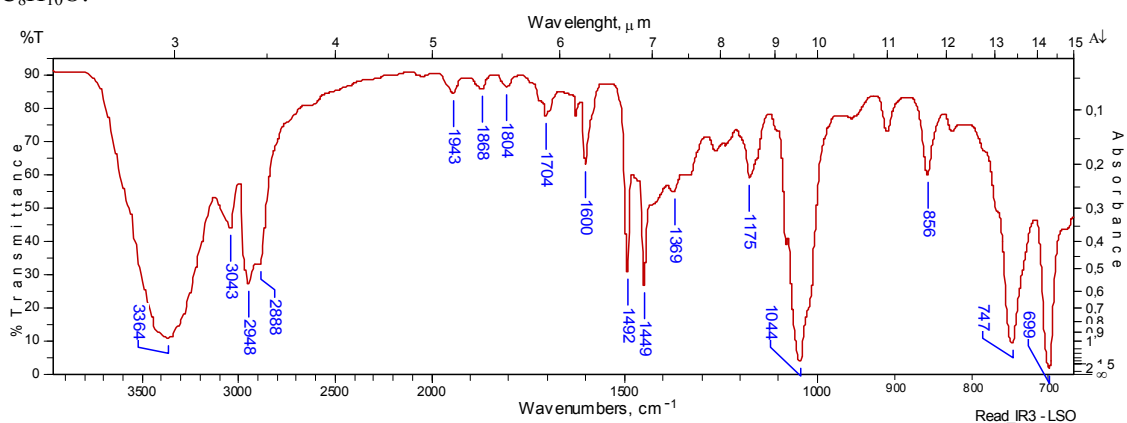
7. Uma substância de fórmula C_5H_9N apresenta o espectro de infravermelho mostrado a seguir. Deduza sua estrutura.



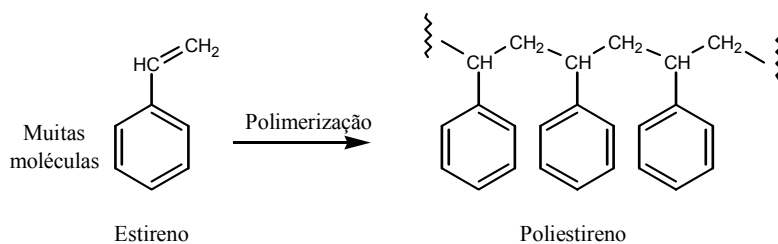
8. Uma substância de fórmula C_8H_8O apresenta o espectro de infravermelho mostrado abaixo. Deduza sua estrutura.

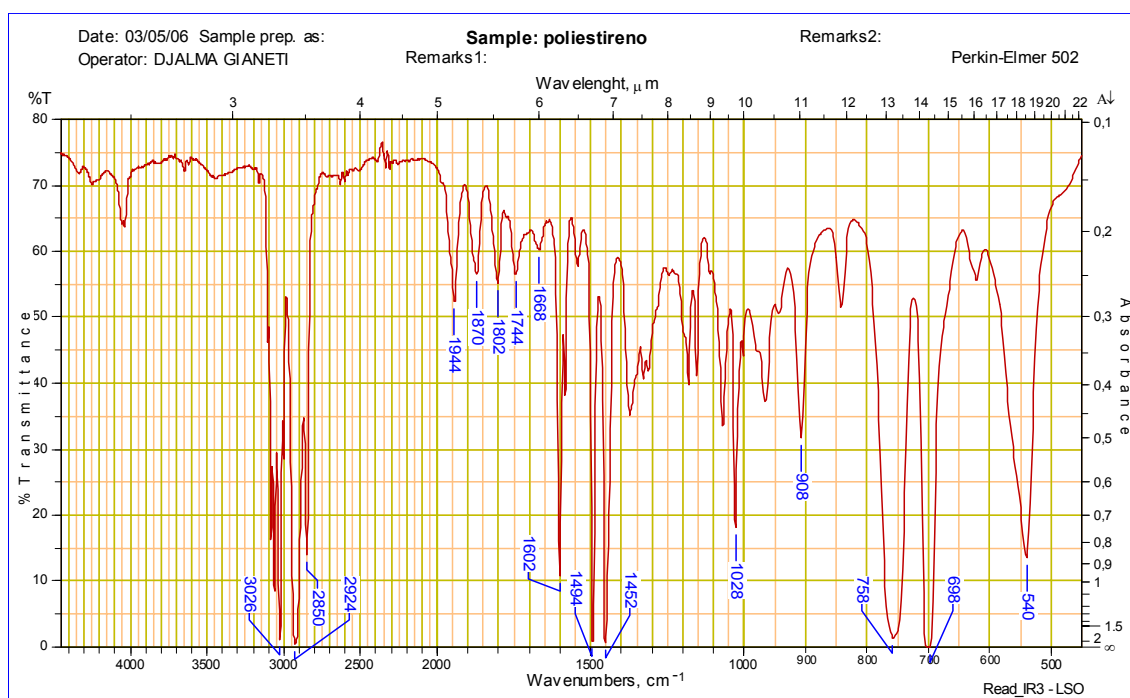


9. Deduza a fórmula estrutural da substância correspondente ao espectro abaixo, cuja fórmula molecular é $C_8H_{10}O$.



10. Poliestireno é um polímero sintético preparado por polimerização do estireno, como mostrado abaixo. Pode apresentar-se em formas diversas, como uma espuma solidificada (conhecida comumente como “isopor”) ou como um filme não muito flexível e transparente. Um filme de poliestireno é comumente usado como referência para calibrar aparelhos de infravermelho. Um espectro de um desses filmes é mostrado a seguir. Verifique se o espectro do poliestireno é compatível com a estrutura mostrada na equação química.





Capítulo 1.5

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

História



Bloch⁴⁷ e Purcell⁴⁸ descobriram, independentemente um do outro, o fenômeno da ressonância magnética nuclear em 1946. Purcell havia trabalhado no desenvolvimento do RADAR (RADio Detection And Ranging) que, como você sabe,

⁴⁷ Felix Bloch, 1905 – 1983, físico nascido na Suíça que viveu nos Estados Unidos a partir de 1933. Foi estudante de Heisenberg. Dividiu com Purcell o prêmio Nobel de Física de 1952.

⁴⁸ Edward Mills Purcell, 1912 – 1997, físico norte-americano. Dividiu com Bloch o prêmio Nobel de Física de 1952. Foi professor da Universidade de Harvard.

funciona através de reflexão de ondas de rádio pelos corpos materiais; fica bem óbvia a razão de seu interesse inicial pelos processos de absorção de ondas de rádio pela matéria. A abordagem de Bloch, apesar de ele também ter se envolvido um pouco com o RADAR, foi mais teórica; ele já havia anteriormente (1939) realizado medidas do momento magnético do nêutron utilizando o ciclotron de Berkeley.

No final da década de 1950 os primeiros espectrômetros de RMN comerciais começaram a se tornar disponíveis. De lá para cá, o desenvolvimento da espectroscopia de RMN foi praticamente explosivo. A RMN não apenas constitui o melhor e mais eficiente método de análise de compostos orgânicos (no sentido de que é o método capaz de fornecer sozinho o maior número de informações sobre a estrutura molecular, além de permitir recuperação integral da amostra), como também logo se tornou um método extremamente conveniente para observar o interior do corpo humano (as inofensivas ondas de rádio são muito penetrantes e atravessam facilmente grande parte de nosso corpo) num processo freqüentemente designado pela sigla inglesa MRI (Magnetic Resonance Imaging).

Teoria

As chamadas “ondas de rádio” são as radiações eletromagnéticas de baixa freqüência, de até 3 GHz (1 GHz = 10^9 Hz); acima de 3 GHz (até 3 THz), as radiações eletromagnéticas são comumente chamadas de microondas. Você já está habituado com a idéia de que as ondas de rádio têm essencialmente a mesma natureza das ondas de luz, ultravioleta ou infravermelho, a diferença sendo apenas na freqüência dessas ondas. Poderíamos, por isso, esperar grande semelhança entre os processos de absorção ou emissão, bem como entre os métodos de medi-los.

A semelhança existe, mas não é tão grande; as diferenças em comprimento de onda resultam em dificuldades para focalização, para evitar interferências, etc. O processo de absorção é também muito diferente, resultando em necessidade de usar um equipamento tão diferenciado que podemos ter dificuldade para perceber a semelhança com os espectrômetros de UV/Visível ou IV.

A principal diferença no processo de absorção é que, excetuando os materiais ferromagnéticos, a absorção de ondas de rádio pela matéria só ocorre em extensão apreciável quando o corpo material está imerso no interior de um ***campo magnético*** relativamente forte.

Um hidrocarboneto, por exemplo, é essencialmente transparente às ondas de rádio; quando colocado no interior de um campo magnético forte, porém, ele passa a absorver certas freqüências dessas ondas.

Propriedades magnéticas dos núcleos atômicos

Você já está acostumado a considerar que o elétron está associado a um número quântico (o quarto número quântico) chamado “spin”, que pode assumir os valores $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$. Dois elétrons em um mesmo orbital têm spins contrários, resultando em um spin total nulo.

Prótons e nêutrons também têm spin e, nos núcleos dos átomos, os prótons podem se associar em pares de spins opostos, de forma semelhante ao que ocorre

com os elétrons; o mesmo acontece com os nêutrons, de forma que o número de spin (I) resultante de um núcleo (soma de todos os spins individuais) é um número inteiro ou meio-inteiro ($I = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2$, etc.).⁴⁹


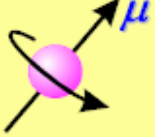
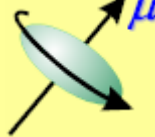

Se o número de spin de um núcleo for diferente de zero ($I \neq 0$), então o núcleo apresenta um **momento magnético**, μ , que é o que permite a ocorrência do fenômeno da **ressonância magnética nuclear**.

Núcleos com número de spin $I = 0$ não estão sujeitos à ressonância magnética nuclear, porque não apresentam momento magnético ($\mu = 0$). Esta ausência de momento magnético só ocorre quando forem pares tanto o número de prótons como o número de nêutrons. É evidente que diferentes isótopos de um mesmo elemento podem se comportar diferentemente com relação à RMN.

No que se refere à RMN, podemos classificar os núcleos dos vários isótopos em 4 tipos, mostrados na tabela 1.5.1 com exemplos. Aqueles representados na primeira coluna são núcleos com distribuição esférica de carga e são inativos: com número par de prótons e número par de nêutrons, têm número de spin $I = 0$; seu momento magnético é nulo ($\mu = 0$) e eles não respondem aos campos magnéticos nem às radiofrequências. Observe que este é o caso para os isótopos mais abundantes do carbono e do oxigênio, dois elementos muito comuns em moléculas orgânicas.

Os núcleos dos isótopos representados na segunda coluna são os mais importantes para nós: também têm distribuição esférica da carga, mas apresentam momento magnético, com número de spin $I = 1/2$. Os núcleos de ^1H e de ^{13}C são os que estudaremos neste texto.

Tabela 1.5.1. Propriedades magnéticas dos núcleos

Tipo	Esférico, inativo	Esférico	Elipsoidal oblado				Elipsoidal alongado			
Forma*										
Nº de prótons	Par	Par ou ímpar	Par ou ímpar				Ímpar			
Nº de nêutrons	Par	Ímpar ou par	Ímpar ou par				Ímpar			
Nº de massa	Par	Ímpar	Ímpar				Par			
μ	0	$\neq 0$	$\neq 0$				$\neq 0$			
εQ	0	0	< 0				> 0			
I	0	1/2	3/2	5/2	7/2	...	1	2	3	...
Exemplos	^{12}C ^{16}O ^{28}Si ^{32}S	^1H ^3H ^{13}C ^{15}N ^{19}F	^{35}Cl ^{37}Cl	^{17}O ^{27}Al	^{43}Ca ^{139}La	...	^2H ^{14}N	^{36}Cl	^{10}B	...

* A “forma” apresentada aqui não pretende representar o formato do núcleo propriamente, mas sim a maneira como estão distribuídas as cargas, que resulta nas propriedades mencionadas.

É possível também refazer a classificação para 3 tipos, da seguinte forma:

- 1) N° de prótons par e n° de nêutrons par: $I = 0$.
- 2) N° de massa (= n° de prótons + n° de nêutrons) ímpar: I é meio-inteiro ($1/2, 3/2, 5/2$, etc.).
- 3) N° de nêutrons ímpar e n° de prótons ímpar: I é inteiro ($1, 2, 3$, etc.).

Na tabela foram destacados (do tipo “2” acima) aqueles de $I = 1/2$, porque são esféricos e apresentam momento elétrico quadrupolar nulo ($\varepsilon Q = 0$).

⁴⁹ Da mesma forma que ocorre com os elétrons em certos átomos e em certas moléculas, também os núcleos maiores, de estrutura mais complexa, podem ter mais de um próton e/ou mais de um nêutron “desemparelhados”.

Núcleos que tenham momento magnético diferente de zero, quando introduzidos em um campo magnético, sofrem a ação de uma força (um *binário* ou *conjugado*) que age no sentido de alinhar o momento magnético do núcleo com o campo externo. Como, porém, o núcleo está girando em torno de seu eixo, a combinação da inércia da rotação com a força do campo resulta em um movimento de precessão. O fenômeno é semelhante ao que ocorre com o brinquedo infantil geralmente chamado de pião (“top”, em inglês): quando o pião é atirado (girando) em posição inclinada, o binário da força gravitacional com a conseqüente reação do chão tende a fazer o pião deitar-se no chão, mas a composição com a inércia da rotação resulta em um movimento de precessão.

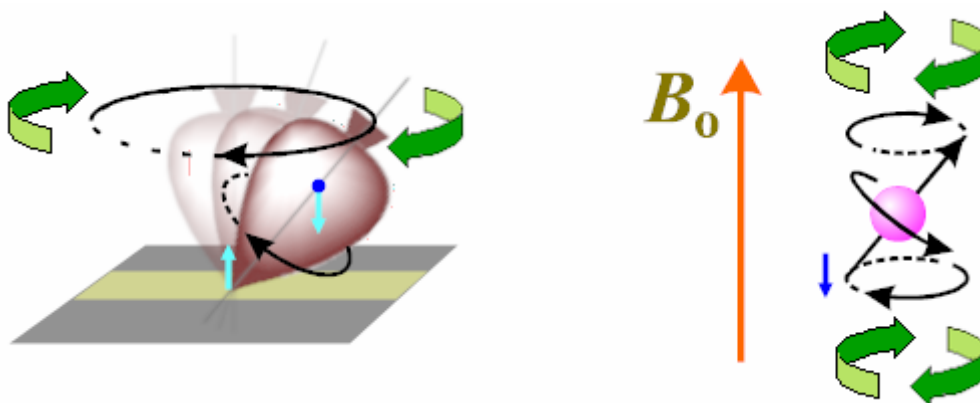


Figura 1.5.1. Movimento de precessão

A semelhança, porém, só vai até certo ponto. O pião pode realizar movimentos de precessão com qualquer ângulo de inclinação, mas os núcleos dos átomos têm limitações de natureza quântica: há apenas um número definido de orientações possíveis para um núcleo, que depende de seu número de spin I :

$$\text{Número de orientações possíveis} = 2I + 1.$$

Um núcleo de número de spin $1/2$ como o núcleo do átomo de hidrogênio (^1H) tem apenas duas orientações possíveis em um campo magnético, orientações estas caracterizadas pelos números quânticos magnéticos $+1/2$ e $-1/2$.

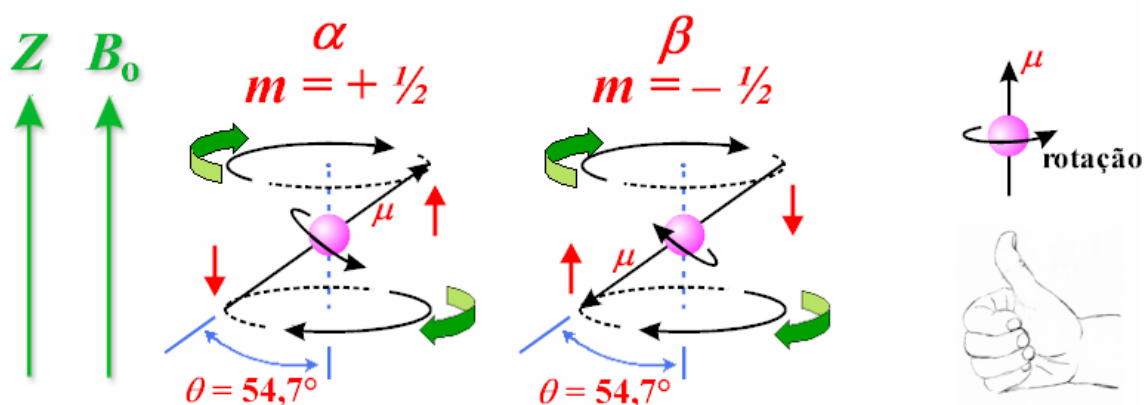


Figura 1.5.2. As duas orientações possíveis para um próton em um campo magnético

Na ausência de um campo magnético externo, os núcleos de hidrogênio orientam-se ao acaso e os dois estados de spin possíveis ($m = +1/2$ ou $m = -1/2$) têm a mesma energia (são degenerados). A presença de um campo magnético externo faz com que cada núcleo assuma uma das duas orientações possíveis como mostrado na figura

1.5.2: essas duas orientações não correspondem mais à mesma energia potencial; a chamada “energia de magnetização” é dada pela expressão:

$$E = -m\gamma\hbar B_0$$

onde:

m é o **número quântico magnético**; para ^1H ou ^{13}C , m só pode ter os valores $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.

γ é a **razão magnetogírica** (ou **giromagnética**), uma constante para cada tipo de núcleo.

representa $h/2\pi$ (h é a **constante de Planck**).

B_0 é o valor da **indução magnética** (ou **densidade de fluxo**) do campo magnético externo.

Assim, a diferença de energia entre os dois estados (ΔE) é proporcional ao campo aplicado,

$$E_\alpha = -\left(+\frac{1}{2}\right)\gamma\hbar B_0 \qquad E_\beta = -\left(-\frac{1}{2}\right)\gamma\hbar B_0$$

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = \gamma\hbar B_0.$$

Em um gráfico, como mostrado na figura 1.5.3, isto pode ficar mais fácil de compreender.

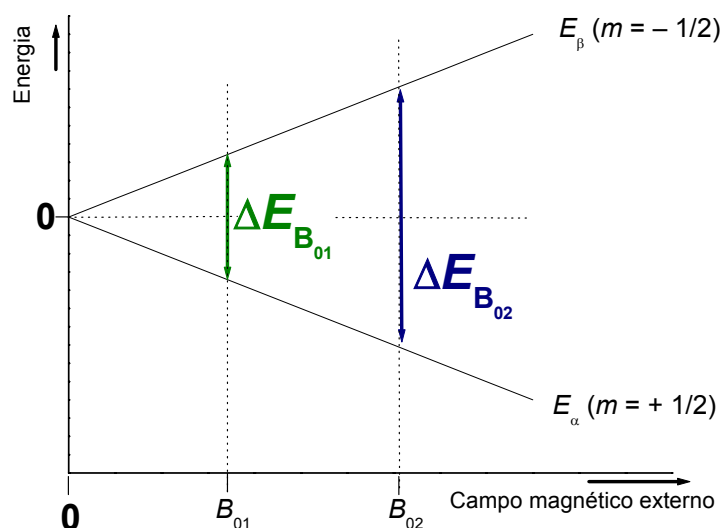


Figura 1.5.3. Diferença de energia entre estados α e β conforme o campo magnético aplicado

Um núcleo de hidrogênio, no interior de um campo magnético B_0 , que esteja no estado de menor energia potencial (α , correspondendo a $m = +\frac{1}{2}$), pode absorver um fóton de radiação eletromagnética e passar para o nível mais alto (β , correspondendo a $m = -\frac{1}{2}$), **desde que o fóton tenha uma energia igual a $E_\beta - E_\alpha$** . Naturalmente, isto nos dá a relação entre o campo e a frequência que pode ser absorvida:

$$h\nu = \Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \quad \therefore \quad \nu = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0$$

Para que o fenômeno da ressonância magnética nuclear (isto é, a absorção de energia radiante pelos núcleos imersos em um campo magnético) possa ser observada com relativa facilidade e traga boas informações sobre a estrutura molecular das

substâncias, precisamos utilizar um campo magnético *bem forte*: 1,41 (em aparelhos antigos) até 11,75 T são valores comuns hoje.⁵⁰

Problema 1.5.1. A razão magnetogírica (γ) para o núcleo do hidrogênio (^1H) é $26,7519 \times 10^7 \text{ (rad) s}^{-1} \text{ T}^{-1}$. Calcule a frequência de absorção para o hidrogênio em um campo magnético de 1,41 T e de 11,75 T.

Problema 1.5.2. Espectrômetros de ressonância magnética nuclear têm um campo magnético de valor fixo. Ao invés de dizermos o valor do campo, porém, designamos habitualmente os espectrômetros pelo valor da frequência de absorção do próton (^1H). (a) Calcule o valor do campo magnético para um aparelho de 300 MHz. (b) Calcule a frequência de absorção para o ^{13}C neste mesmo aparelho, sabendo que a razão magnetogírica para o ^{13}C vale $6,7283 \times 10^7 \text{ (rad) s}^{-1} \text{ T}^{-1}$. (c) Divida a razão magnetogírica do próton pela razão magnetogírica do ^{13}C ; seus resultados anteriores estão de acordo?

Problema 1.5.3. Qual a frequência de absorção do ^{13}C em um aparelho de 400 MHz? Qual o valor do campo magnético para este aparelho?

A importância de se utilizar campos magnéticos bem fortes é tão grande que os maiores esforços para aperfeiçoar os aparelhos de RMN têm sido exatamente dirigidos no sentido de conseguir campos magnéticos cada vez mais fortes.

Os primeiros aparelhos comerciais (década de 1960 – 1970) utilizavam ímãs permanentes, com valores de campo limitados a cerca de 1,4 T (60 MHz para o hidrogênio). Depois apareceram alguns aparelhos construídos com eletroímãs, que podiam chegar a 80 ou 100 MHz, mas ficavam limitados pelo grande calor gerado pela alta corrente elétrica que tinha que circular pelas bobinas geradoras. Acima disto apenas os aparelhos com magnetos feitos com supercondutores podem chegar. Os supercondutores⁵¹ são materiais que apresentam resistência elétrica “nula” quando mantidos abaixo de certa temperatura (usualmente muito baixa; é comum utilizar hélio líquido para manter o supercondutor a 4 K, ou -269°C); um eletroímã pode ser construído com uma bobina feita de material supercondutor: resfriando e induzindo uma corrente elétrica na bobina através de um pulso, a corrente continua a fluir “perpetuamente”, gerando um campo magnético extremamente forte. O problema principal é que o supercondutor precisa ser mantido constantemente na temperatura do hélio líquido.

Por qual razão é tão importante assim utilizar campos magnéticos fortes?

Na verdade, há mais de uma razão. Uma delas, que você compreenderá melhor mais tarde, é que os espectros obtidos com campos mais fortes apresentam uma *resolução* muito maior. Outra, que vamos examinar agora, é que o aumento do campo magnético resulta em aumento da intensidade do sinal; conforme aumentamos o campo, podemos obter bons espectros com quantidades cada vez menores de substâncias.

⁵⁰ A “densidade de fluxo magnético” é medida em “teslas”, símbolo “T”, equivalente a weber/m² ($1 \text{ T} = 1 \text{ Wb/m}^2$) (ou $1 \text{ T} = 1 \text{ V s m}^{-2} = 1 \text{ kg s}^{-2} \text{ A}^{-1}$). Antigamente era comum o uso da unidade “gauss”, cuja equivalência pode ser expressada como $1 \text{ T} = 10^4 \text{ gauss}$. Para comparação, a densidade de fluxo do campo magnético terrestre (aquele que orienta as bússolas) é de cerca de $3 - 6 \times 10^{-5} \text{ T}$ (30 a 60 microteslas).

⁵¹ Uma curiosidade é que vários supercondutores contêm nióbio em sua composição. Sendo o Brasil o maior produtor mundial de nióbio, seria de se esperar que a ciência dos supercondutores fosse muito desenvolvida aqui.

O processo de absorção

Uma das principais diferenças que existe entre a absorção de energia na RMN e no infravermelho (ou ultravioleta) é o pequeno valor da diferença de energia entre os estados possíveis para um núcleo.

O fóton da radiação eletromagnética de 100 MHz (onda de 3,00 m) tem uma energia de $E = h\nu = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 100 \times 10^6 \text{ s}^{-1} = 6,626 \times 10^{-26} \text{ J}$ ou, em kJ/mol, $E_M = 6,626 \times 10^{-26} \times 10^{-3} \times 6,02 \times 10^{23} = 4,0 \times 10^{-5} \text{ kJ/mol}$. Dirija-se ao capítulo 1.4, figura 1.4.5 e compare este valor com o valor da energia do fóton de radiação infravermelha ($\approx 20 \text{ kJ/mol}$) ou ultravioleta ($\approx 600 \text{ kJ/mol}$). Você percebe então que

Mesmo em campos magnéticos bem fortes, a diferença de energia entre os estados possíveis para os núcleos é muito pequena.

A consequência principal disto é que o número de núcleos no estado de menor energia, em situação de equilíbrio, é apenas *ligeiramente* maior do que o número de núcleos no estado de maior energia. A relação entre esses números pode ser dada pela distribuição de Boltzmann⁵²:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E_M}{RT}}.$$

Aplicando para nosso valor de ΔE_M (correspondente a 100 MHz), teremos, à temperatura ambiente de 25 °C (298 K):

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{4,0 \times 10^{-2} \text{ J mol}^{-1}}{8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}} = 0,99998$$

Isto significa que para cada 100.000 núcleos no estado de menor energia, teremos 99.998 núcleos no estado de maior energia, a diferença entre os dois sendo de apenas 2 núcleos!

Problema 1.5.4. Mostre que, se os núcleos estiverem colocados em um campo magnético mais forte, de forma que absorvam a frequência de 500 MHz, haverá maior excesso de núcleos no estado de menor energia.

Problema 1.5.5. Calcule a distribuição que se espera para dois estados *vibracionais* de uma molécula, sabendo que a vibração correspondente absorve a 1700 cm^{-1} no infravermelho.

Sua resolução dos dois problemas acima mostra que a esmagadora maioria das moléculas está em condições de absorver uma frequência de radiação infravermelha (pois essas moléculas estão no nível de energia mais baixo), mas para absorção de

⁵² A distribuição de Boltzmann é normalmente descrita com a constante de Boltzmann ($k = 1,3805 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), na forma:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}.$$

Para usar esta expressão, ΔE deve representar a diferença de energia entre os dois estados para apenas um núcleo (por exemplo, o valor $6,626 \times 10^{-26} \text{ J}$ que encontramos anteriormente), um valor em joules apenas. Se quisermos utilizar o valor em J/mol, como estamos mais acostumados, devemos também usar a constante de Boltzmann “por mol”, ou seja, a constante dos gases R .

radiofrequências a situação é completamente diferente: há quase o mesmo número de núcleos no estado de energia mais baixo e no mais alto, sendo muito pequeno o excesso de núcleos no nível mais baixo.

Isto é muito importante porque a mesma frequência que pode resultar em **absorção** de um fóton (promovendo a partícula do nível inferior para o nível superior de energia) pode também estimular (provocar) a queda de uma partícula do nível mais alto para o nível mais baixo, com **emissão** de um fóton: se o número de partículas em cada um dos dois níveis fosse o mesmo, não seria possível registrar nenhuma absorção, pois a probabilidade de ocorrer uma absorção seria igual à probabilidade de ocorrer uma emissão estimulada.

Portanto, as partículas capazes de sofrer uma absorção **observável** são apenas aquelas que estão **em excesso**, isto é, $N_{\alpha} - N_{\beta}$! As demais partículas que estão no nível mais baixo (cerca de metade do total) absorvem também, mas **o efeito** de sua absorção é neutralizado pela emissão do outro tanto de partículas que estão no nível mais alto, e nada se observa.

A figura 1.5.4 ilustra essas idéias de maneira esquemática.

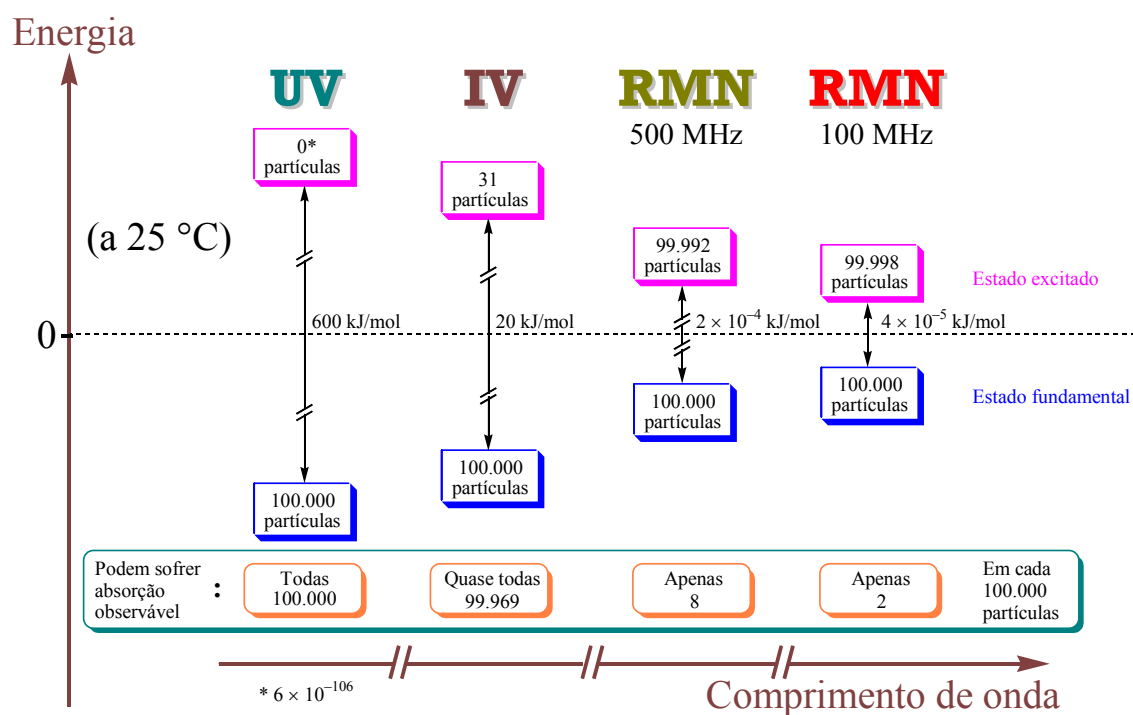


Figura 1.5.4. Distribuição de Boltzmann para diferentes espectroscopias

Deslocamento químico

Pelo que dissemos até agora, você pode ter ficado com a impressão de que todos os núcleos de ^1H absorvem na mesma frequência. Se isto fosse verdade, a utilidade da RMN seria muito limitada, pois serviria apenas para saber se uma substância contém hidrogênio ou não.

Na realidade, os núcleos de ^1H não se encontram livres no espaço, mas estão envolvidos por elétrons: os elétrons são cargas elétricas **em movimento** que, quando no interior de um campo magnético (B_0), sofrem ação deste campo. O campo magnético exerce sobre os elétrons uma força que tende a provocar um movimento circular do elétron; o movimento do elétron, por sua vez, gera um campo magnético B_i . O sentido da

movimentação dos elétrons é tal que o campo magnético gerado (B_i) é *oposto* ao campo magnético aplicado (B_0) *no interior do círculo*.

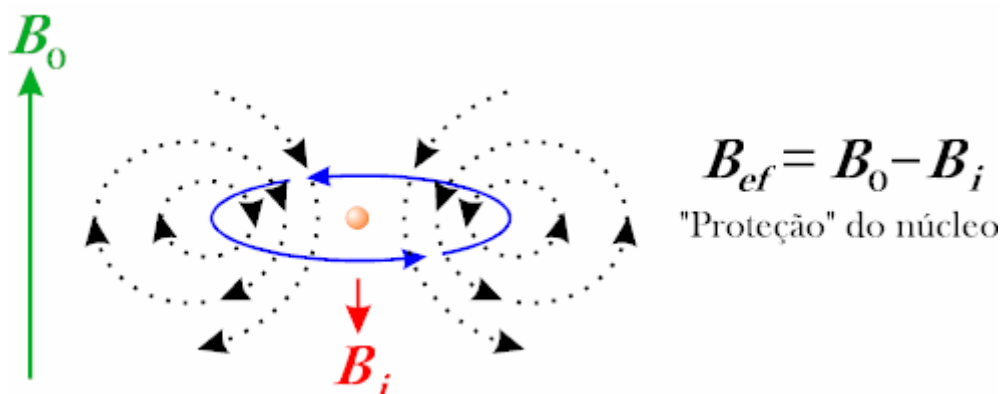


Figura 1.5.5. Blindagem diamagnética de núcleos

O campo efetivo experimentado pelo núcleo é, portanto, igual à diferença $B_0 - B_i$. Dizemos que o núcleo está sofrendo **blindagem diamagnética** pelos elétrons que o circundam. É comum também dizermos que os elétrons **protegem** o núcleo contra o campo magnético externo (pois fazem o campo magnético parecer **menor** para o núcleo).

Observe, porém, que *fora* do círculo em que os elétrons se movimentam, o campo gerado pelo movimento dos elétrons pode ter o **mesmo** sentido do campo magnético aplicado (dependendo da posição). Um outro núcleo, vizinho, poderia sofrer um efeito de **desproteção** causado por esta movimentação.⁵³

Os núcleos dos átomos de hidrogênio presentes em moléculas orgânicas têm apenas dois elétrons à sua volta, em um orbital σ . Devido à relativa simplicidade deste sistema, podemos facilmente observar que o efeito de proteção é uma função clara da densidade eletrônica em volta do núcleo: elementos mais eletronegativos na molécula tendem a fazer diminuir a densidade eletrônica em volta do núcleo de hidrogênio, deslocando sua absorção para frequências maiores.

Problema 1.5.6. Em um campo magnético de 2,35 T, os três hidrogênios do CH_3I absorvem numa certa frequência de cerca de 100 MHz, que vamos chamar de ν_i . Os hidrogênios dos outros halometanos absorvem em frequências que podemos descrever da seguinte forma:

	Frequência	Frequência em relação a CH_3I (Hz)	Eletronegatividade (Pauling) do halogênio
CH_3I	ν_i	0	2,66
CH_3Br	$\nu_i + 53 \text{ Hz}$	53	2,96
CH_3Cl	$\nu_i + 90 \text{ Hz}$	90	3,16
CH_3F	$\nu_i + 211 \text{ Hz}$	211	3,98

Faça um gráfico da frequência (em relação a CH_3I) versus a eletronegatividade de Pauling do halogênio. O que você conclui?

Pelo problema 1.5.6 você percebe que realmente a frequência de absorção é uma função da vizinhança estrutural em que o hidrogênio se encontra. Mas você pode

⁵³ Na realidade **todos** os núcleos encontram-se circundados por elétrons muito próximos que os “protegem” com intensidade considerável; o efeito de “desproteção” aqui mencionado é sempre **menor** do que o efeito de proteção, porque os elétrons que desprotegem estão mais longe do que os elétrons que protegem. A situação real, portanto, é que **todos** os núcleos estão protegidos, uns mais outros menos; o efeito de “desproteção”, na realidade, consiste apenas em cancelar **parte** da proteção.

também observar um outro aspecto: todas essas frequências são valores próximos a 100 MHz (100.000.000 Hz), e diferem umas das outras por apenas poucas dezenas de Hz. Não é possível medir frequências de 100 MHz com precisão suficiente para observar essas diferenças (seria necessário fazer medidas com 9 – 12 algarismos significativos!), mas é possível medir com grande facilidade as **diferenças** entre as várias frequências.

Procedemos, então, da seguinte forma: ao traçar um espectro de RMN, introduzimos junto com a amostra uma **referência**, uma substância quimicamente estável que dê um sinal bem definido na RMN⁵⁴; medimos depois a **diferença** entre a frequência de cada absorção e a frequência de absorção da referência.

$$\Delta \nu = \nu - \nu_{\text{ref}}$$

Cada absorção fica assim caracterizada por um valor de $\Delta \nu$ (em Hz), que chamamos de **deslocamento químico** (em Hz). Na prática, para simplificar, colocamos o sinal da referência no **zero** da escala de frequências, de forma que $\Delta \nu$ pode ser lido diretamente; se $\nu_{\text{ref}} = 0$, $\Delta \nu = \nu$, portanto é comum omitir o símbolo Δ nessas expressões.

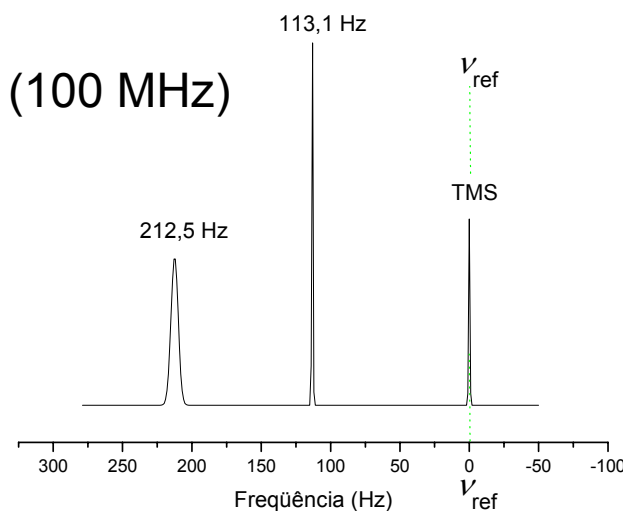


Figura 1.5.6. Deslocamento químico (em Hz)

Podemos interpretar, para compreender melhor, que ν_{ref} seria a “frequência do instrumento” (por exemplo, 100 MHz); as outras absorções que aparecem na figura 1.5.6 seriam, neste caso, 100.000.113,1 Hz e 100.000.212,5 Hz. Como se vê, mesmo que fosse possível fazer essas medidas, seria impraticável trabalhar com esses números.

Mas temos mais um problema: se traçássemos o mesmo espectro da figura 1.5.6 em um aparelho de 300 MHz, os números seriam todos diferentes: 339,3 e 637,5 Hz. Seria muito problemático trabalhar com números diferentes de deslocamento químico para cada frequência de instrumento que utilizássemos; felizmente, a **razão** entre esses valores e a frequência do instrumento é **constante**, o que nos permite definir o **deslocamento químico em partes por milhão**, simbolizado por δ , que será sempre o mesmo valor para uma certa absorção, independentemente da frequência do aparelho utilizado.

⁵⁴ A substância mais comumente usada para esta finalidade é o tetrametilsilano, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, que é muito volátil e pode ser facilmente removida por evaporação. Usa-se a abreviatura “TMS” para esta referência.

$$\delta \text{ (ppm)} = \frac{\Delta \nu \text{ (Hz)}}{\nu_{\text{instrumento}}} \times 10^6$$

Como a frequência do instrumento ($\nu_{\text{instrumento}}$) é dada em MHz, basta remover o “mega” e o fator 10^6 ; se uma absorção a 200 MHz aparece em 357,3 Hz, por exemplo, o valor de δ será $357,3/200$, ou seja, 1,79 ppm.

Observe como os valores acima (começando na figura 1.5.6) para 100 MHz e para 300 MHz produzem os mesmos valores de δ (deslocamento químico em ppm):

$$\delta_1 = \frac{113,1 \text{ Hz}}{100 \text{ (M)Hz}} = \frac{339,3 \text{ Hz}}{300 \text{ (M)Hz}} = 1,13 \text{ ppm}; \quad \delta_2 = \frac{212,5 \text{ Hz}}{100 \text{ (M)Hz}} = \frac{637,5 \text{ Hz}}{300 \text{ (M)Hz}} = 2,13 \text{ ppm}$$

A grande maioria dos hidrogênios em moléculas orgânicas produzem absorções entre 0 e 10 ppm (a maior parte mesmo fica entre 0 e 8,5 ppm), razão pela qual, no passado, foi definida uma outra maneira de expressar o deslocamento químico, simbolizada por τ : $\tau = 10 - \delta$. Hoje não se usa mais esta representação, mas você poderá tropeçar nela por aí ao ler textos antigos.

Observe agora o espectro de formiato de metilo, na figura 1.5.7, feito em um espectrômetro antigo (hoje obsoleto) de 60 MHz, do tipo de “varredura”. Usaremos esta figura para explicar vários aspectos de seu interesse.

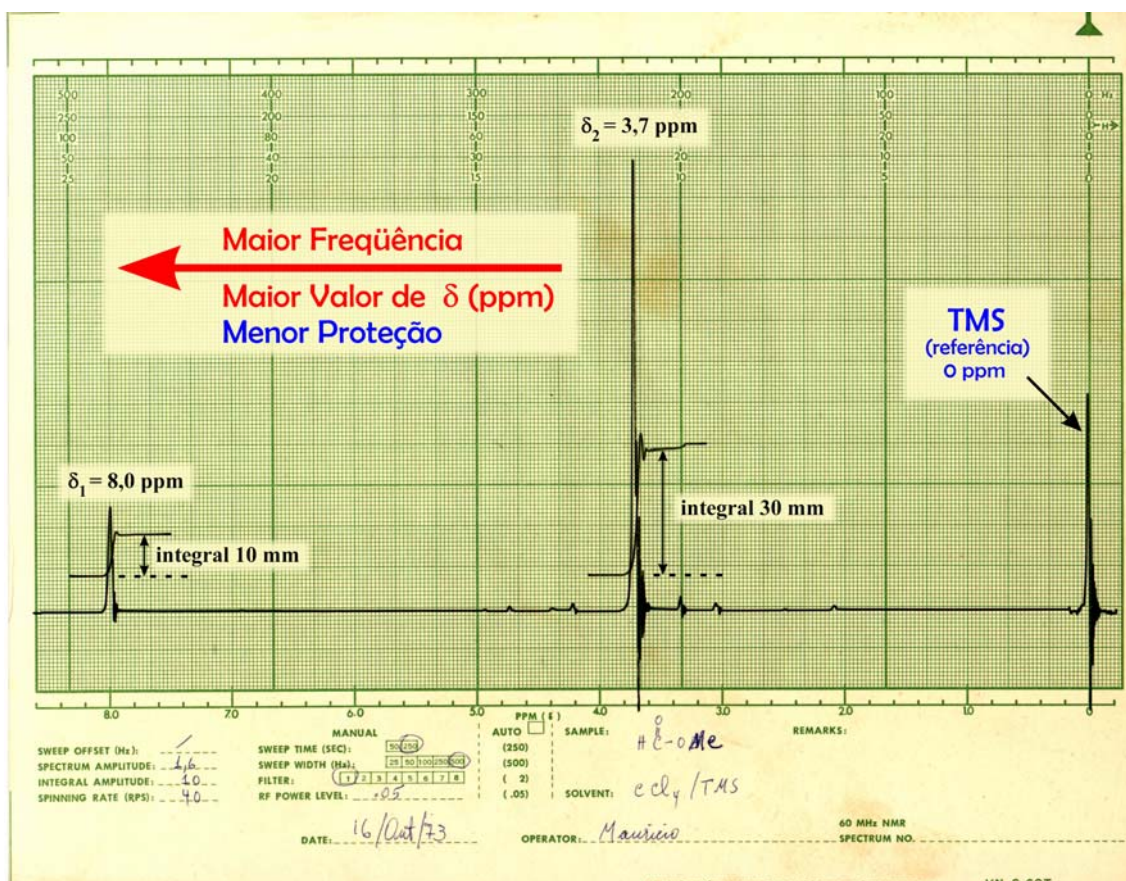


Figura 1.5.7. Espectro de RMN de ^1H a 60 MHz de formiato de metilo

O sinal mais à direita pertence ao TMS, e deveria estar exatamente sobre a linha vertical do zero. A não coincidência já mostra um dos problemas do sistema de varredura: mesmo tomando muitos cuidados, era comum que pequenas flutuações,

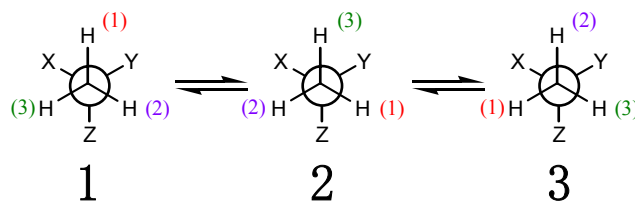
aliadas à dificuldade de posicionar o papel e a pena de forma precisa, levassem a pequenos erros de posicionamento do espectro (que podem, no entanto, ser neutralizados por uma leitura correta).

A figura está reduzida: no original, as quadriculas medem 1 mm de lado. O quadriculado representa a escala em Hz, de acordo com os valores escritos na parte superior do quadriculado (neste caso específico o espectro tem uma largura de pouco mais de 500 Hz). Em baixo, fora do quadriculado, está a escala em δ (ppm). Note que tanto a frequência como os valores de δ são maiores à esquerda. Isto significa que os sinais mais à esquerda correspondem a núcleos com **menor** proteção.

Observe também que 1 ppm corresponde a 60 Hz, como convém para um aparelho de 60 MHz.

Examine agora as **integrais**, que são traçadas pelo aparelho (em uma segunda etapa do processo) e representam a área sob os picos: esta área é proporcional ao **número de núcleos** que deram origem àquela absorção. No espectro, você vê que as integrais estão na proporção de 1:3; você pode deduzir daí a qual hidrogênio da molécula corresponde cada absorção?

A este respeito, você pode desde já se habituar com a seguinte idéia: se um carbono estiver ligado a **três** hidrogênios (constituindo um grupo metilo, CH₃), os três hidrogênios são **invariavelmente equivalentes** uns aos outros. No esquema 1.5.1 está representada uma projeção de Newman de um grupo CH₃, em uma vizinhança qualquer: você percebe que, como os três átomos são hidrogênios, não há nenhuma razão para a molécula preferir uma ou outra conformação, de forma que a rotação livre em torno da ligação σ faz com que os três hidrogênios experimentem, **na média**,⁵⁵ exatamente a mesma vizinhança.



Conformações de mesma energia!

Esquema 1.5.1. Equivalência dos hidrogênios de um grupo CH₃

O resultado disto é que os três hidrogênios de um grupo CH₃ são sempre equivalentes entre si, absorvendo na mesma frequência. Já **não** se pode dizer o mesmo de dois hidrogênios de um grupo CH₂: imagine, no esquema 1.5.1, um dos hidrogênios trocado por um outro grupo qualquer; as três conformações já não teriam necessariamente a mesma energia, e poderia haver preferência por uma ou outra, fazendo com que os dois hidrogênios ficassem diferentes um do outro (experimentando diferentes vizinhanças). Assim, dependendo da estrutura, os dois hidrogênios de um grupo CH₂ podem ser ou não equivalentes um ao outro.

Finalmente, observe a oscilação que aparece à direita dos picos do espectro: esta oscilação é característica de espectros traçados pelo sistema de **varredura**, que vamos examinar em mais detalhes na próxima seção; chamamos esta oscilação de **batimento** (você logo verá por quê), e ela é especialmente visível à direita de picos estreitos e de maior intensidade.

⁵⁵ Voltaremos a discutir mais tarde esta história de **média**.

Instrumentação

Há dois tipos de instrumentos de RMN, que precisamos examinar com algum detalhe (mas apenas o suficiente para que você compreenda a diferença entre eles): os aparelhos de *varredura* e os aparelhos de *pulsos*. Em inglês é comum designar os aparelhos de varredura como “Continuous Wave (CW)” e os de pulsos como “FT (Fourier Transform)”, porque estes instrumentos de pulsos requerem utilização da transformada de Fourier para obter o espectro.

O processo detalhado da absorção e emissão de energia na RMN é muito complicado e freqüentemente é descrito de forma insatisfatória, muito detalhada sob alguns aspectos, muito vaga ou até omissa sob outros aspectos.

Resumindo e simplificando ao máximo, ficamos com a descrição a seguir, que contém os pontos essenciais para uma primeira compreensão.

De acordo com a teoria da radiação, a emissão de energia na forma de radiação eletromagnética pode ocorrer de duas maneiras: espontaneamente ou estimulada por uma radiação de mesma freqüência. A probabilidade de ocorrência de emissão estimulada é exatamente igual à probabilidade de ocorrência de absorção; a probabilidade de emissão espontânea, porém, depende da freqüência da radiação, sendo bem menor para as radiofreqüências e bem maior para as altas freqüências de infravermelho ou de ultravioleta.

Na RMN não temos como detectar diretamente a *absorção* de energia (por comparação das intensidades da radiação antes e depois de atravessar a amostra), mas podemos facilmente medir a *emissão* de energia por parte dos núcleos; a emissão só pode ocorrer após a absorção, assim temos uma medida indireta da absorção. Como ocorrem tanto absorção como emissão de energia, o processo é mais corretamente designado por “*ressonância*”.

Em um aparelho de varredura, a amostra (usualmente uma solução em solvente deuterado) é colocada em um tubo de ensaio longo e fino (5 mm de diâmetro) e posicionada no interior de um campo magnético. O eixo de B_0 é comumente designado “eixo Z”. Um transmissor de radiofreqüência transmite uma radiação monocromática (de uma única freqüência) ao longo do eixo X, e o sinal é coletado em uma antena orientada ao longo do eixo Y.

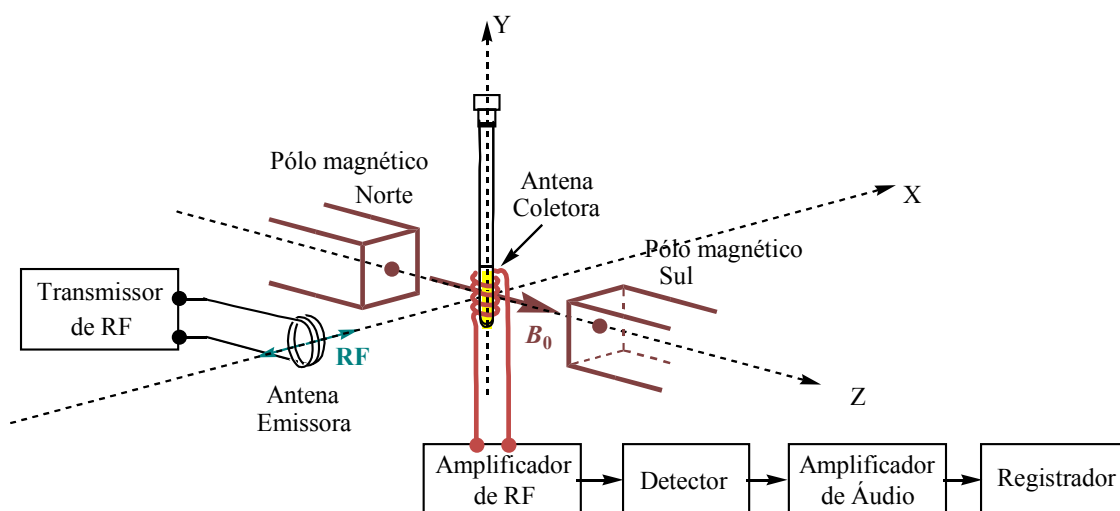


Figura 1.5.8. Diagrama esquemático de um instrumento de varredura

O transmissor começa emitindo uma frequência alta (correspondendo ao extremo esquerdo do espectro) e vai diminuindo gradualmente esta frequência conforme a pena do registrador se desloca para a direita no papel.⁵⁶ Enquanto a frequência não coincide com as frequências de absorção dos núcleos presentes, o sinal captado pela antena coletora é relativamente fraco (porque ela está colocada perpendicularmente ao eixo da antena emissora) e **constante**. Quando a frequência atinge um valor que corresponda à frequência de absorção de um certo tipo de núcleo, ocorre a **ressonância**: os núcleos no estado de menor energia absorvem e os do estado de maior energia emitem fótons; a energia emitida não tem mais o direcionamento determinado pela antena emissora, e pode ser captado pela antena coletora; o sinal de RF (radiofrequência) na antena coletora aumenta e pode ser detectado e amplificado para ser enviado ao registrador. Para quem está familiarizado com o funcionamento de um receptor de rádio comum, o processo de amplificação e detecção do sinal é muito similar.

Os textos sobre esta matéria sempre enfatizam, de forma às vezes um pouco exagerada, os processos denominados de **relaxação nuclear**, que são os processos pelos quais os núcleos podem perder energia de forma **não radiante**. Na RMN estes processos são especialmente importantes porque a emissão espontânea de energia é um processo muito lento; a maior parte dos núcleos excitados, portanto, acaba retornando ao estado fundamental por algum processo não radiante (ou, no sistema de varredura, também por emissão estimulada).

São **dois** os processos de relaxação nuclear: **relaxação spin-retículo** (também chamado de “relaxação longitudinal” porque ocorre ao longo do eixo do campo magnético) e **relaxação spin-spin** (também chamado de “relaxação transversal”).

A relaxação spin-retículo consiste em transferência de energia do núcleo para outras partes da molécula ou para moléculas vizinhas, quando ocorre coincidência de fase entre um movimento de vibração ou oscilação com a frequência de precessão do núcleo. A energia assim transferida é transformada em um aumento de energia vibracional ou translacional; em outras palavras, é transformada em **calor**. Este processo consiste, portanto, em transformar parte da energia absorvida em calor, e está associado a um “tempo de relaxação” T_1 , que é o tempo de meia vida para que o excesso de núcleos excitados retornem ao estado de equilíbrio. Para líquidos orgânicos, T_1 é da ordem de 1 ou alguns segundos.

A relaxação spin-spin é a transferência de energia de um núcleo para outro núcleo do mesmo isótopo. Neste processo não ocorre perda de energia nem diminuição do número de núcleos no estado excitado; seu efeito é essencialmente de **alargar** o pico do espectro (porque o núcleo que recebe energia pode emitir em uma frequência ligeiramente diferente, resultado de sua vizinhança). Semelhantemente, há um “tempo de relaxação” T_2 associado ao processo.

No sistema de varredura, **se o transmissor de radiofrequência fosse desligado**⁵⁷ no momento em que um pico atingisse seu máximo, mas a pena continuasse a

⁵⁶ Em alguns tipos de instrumentos (talvez na maioria), a frequência do transmissor é mantida fixa, enquanto o valor do campo magnético é ligeiramente variado passando corrente contínua por bobinas que não estão desenhadas no esquema da figura 1.5.8. O resultado obtido é exatamente o mesmo; a opção por um ou outro método corre por conta apenas de simplificações de ordem técnica.

⁵⁷ É importante que você compreenda que isto é apenas uma argumentação hipotética destinada a facilitar a compreensão; como a antena receptora capta parte do sinal emitido pela antena emissora, se desligássemos realmente o transmissor haveria uma queda brusca do sinal.

se mover e a traçar o espectro, veríamos um decaimento exponencial ser registrado, como mostrado na figura 1.5.9 (A).

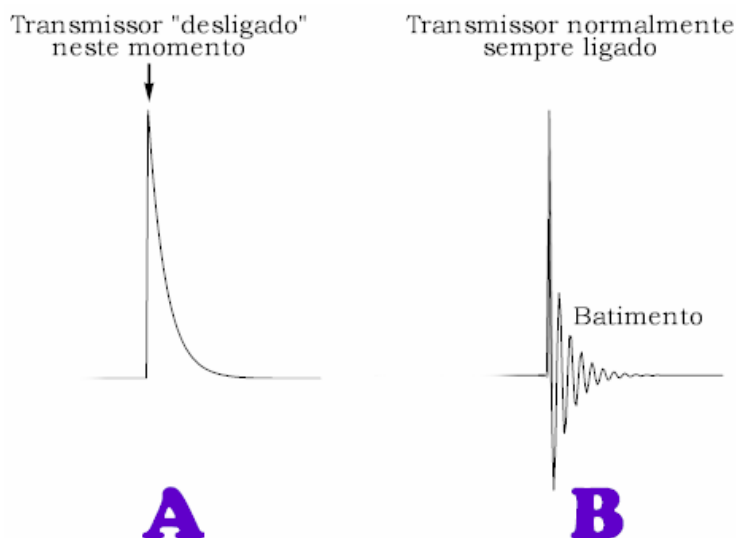


Figura 1.5.9. Batimento

É importante que você compreenda que a curva mostrada em A é a intensidade do sinal de emissão por parte dos núcleos; portanto, corresponde sempre à **mesma** frequência (a frequência do máximo): a pena continua seu movimento, mas os núcleos estão emitindo na mesma frequência do máximo, por um tempo que é função de T_1 , enquanto a relaxação spin-retículo não traz todos para o estado de equilíbrio.

Assim você compreende que **se o transmissor continuar ligado** (como é normal ao traçar o espectro), a frequência do transmissor vai diminuindo gradualmente enquanto a frequência de emissão dos núcleos permanece sempre a mesma: o resultado é que ocorre um **batimento** (interferência) entre as duas ondas, gerando uma onda resultante que é uma onda de radiofrequência modulada por um sinal de audiofrequência. Após a detecção, você vê no espectro a oscilação correspondente a este sinal de áudio (na verdade, uma oscilação de poucos Hz).

Os aparelhos que se baseiam no método de pulsos têm muitas semelhanças e muitas diferenças com relação aos de varredura. A amostra é também colocada em um campo magnético, mas não é mais irradiada com uma oscilação monocromática; ao contrário, irradia-se a amostra com um pulso muito forte e de curta duração, pulso este constituído por um conjunto de frequências que inclui todas as possíveis frequências em que absorverão os núcleos em exame. Assim **todos** os núcleos do isótopo observado absorvem energia simultaneamente e começam em seguida a emitir energia por um tempo que é função de T_1 . Este sinal emitido é coletado pela antena (que, na prática, costuma ser a mesma bobina que serviu de antena emissora para o pulso) e consiste de um sinal complexo resultante da soma de **todas** as frequências do espectro. Este sinal é processado de forma bem semelhante ao processamento utilizado em um receptor de rádio de FM. Inicialmente amplificado, o sinal é em seguida misturado ao sinal (de frequência fixa) de um “oscilador local” para gerar um sinal ainda de radiofrequência, mas de frequência menor; esta chamada “frequência intermediária” é amplificada e detectada em um detector de quadratura de fase, obtendo-se dois sinais de áudio que são chamados de “parte real” e “parte imaginária”.

“Real” e “imaginário” aqui referem-se à notação complexa de ondas; uma onda senoidal de qualquer fase pode ser descrita por uma combinação adequada das funções seno e cosseno: a parte real corresponde à função cosseno, enquanto que a parte imaginária corresponde à função seno (lembre-se de $e^{ix} = \cos x + i \sin x$).

Estes sinais têm a forma de uma oscilação amortecida de audiofrequências, e são comumente designados como “FID” (do inglês “Free Induction Decay”). Na figura 1.5.10 está um exemplo de curvas FID.

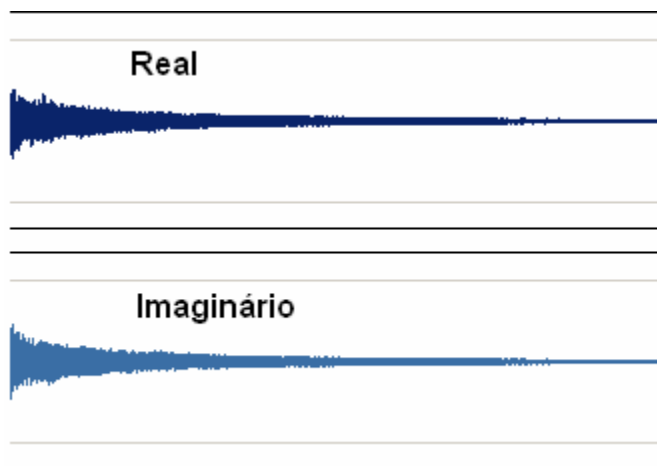


Figura 1.5.10. Curvas “FID” correspondendo ao espectro de um mesilato macrocíclico

Como você já deve ter compreendido, esta curva contém *todas* as audiofrequências que correspondem ao espectro. Basta agora aplicar a transformada de Fourier para descobrir *quais* frequências e qual a *intensidade* de cada uma (mudança do domínio do tempo para o domínio da frequência): em um caso ideal, a parte real da transformada corresponde ao espectro de absorção e a parte imaginária corresponde a um sinal chamado de sinal de dispersão. Na prática, cada parte geralmente contém um pouco da outra, e são necessárias certas operações chamadas de “ajuste de fase” para separar o sinal de absorção do sinal de dispersão.

Uma das maiores vantagens da RMN por pulsos é que a aquisição de dados do espectro é efetuada em poucos segundos (mais ou menos o tempo necessário para traçar um único pico no sistema de varredura). Com a disponibilidade de excelentes computadores que temos hoje, é simples coletar vários espectros e somar os dados obtidos de cada espectro com os dados do seguinte, obtendo assim uma multiplicação da sensibilidade.⁵⁸

É este fato que tornou possível a obtenção de espectros de ^{13}C . Como você sabe, a maioria dos átomos de carbono são do isótopo ^{12}C , que não tem momento magnético; o isótopo ^{13}C está presente em apenas 1 %, resultando em um sinal muito fraco, impossibilitando o traçado de espectros de ^{13}C pelo sistema de varredura.

⁵⁸ Você poderia pensar que poderíamos aumentar indefinidamente a sensibilidade simplesmente amplificando o sinal. Isto só é verdade até certo ponto, porque todo amplificador gera também um “ruído”, um sinal de fundo que resulta da movimentação aleatória das partículas (átomos, moléculas, elétrons, etc.) que constituem um amplificador; um sinal muito fraco não pode ser amplificado até produzir um bom espectro porque o ruído é amplificado junto com ele: se o sinal for mais fraco do que o ruído, ele nunca se destacará do ruído. A grande vantagem do sistema de somar os vários espectros consiste em que os sinais são sempre aumentados a cada soma, mas a soma dos ruídos *diminui*, porque os ruídos são aleatórios: em um certo ponto (do espectro) podemos ter um ruído como um sinal positivo em um espectro e negativo em outro. Conforme aumentamos o número de espectros, a soma dos ruídos tende a zero, enquanto que a soma dos sinais espectrais aumenta sempre.

Pelo sistema de pulsos, porém, podemos acumular vários espectros e obter resultados excelentes.

Mas a maior vantagem do sistema de pulsos é que eles abriram novas fronteiras para essas técnicas de análises: utilizando combinações de vários pulsos, em seqüências adequadas, é possível obter espectros modificados que trazem inúmeros tipos de informações. Esses espectros especiais são designados por siglas como APT, DEPT-135, COSY, HMQC, HMBC, JRes, etc.

Neste momento, porém, seria contraproducente examinar a teoria, a metodologia ou a interpretação desses espectros. Seria como estudar a solução antes de conhecer o problema. Mais tarde você estará bem mais preparado para aprender tudo isto.

Interpretação de Espectros de **RMN de ^1H**

Os sinais de espectros de RMN têm *duas* características principais que são de grande valia no trabalho de interpretação (isto é, no trabalho de correlacionar os dados espectrais com as características estruturais das moléculas correspondentes):

- i) **Deslocamento químico;**
- ii) **Desdobramento das bandas, ou multiplicidade** dos sinais.

Examinaremos separadamente estas duas características para facilitar a compreensão do processo, que pode se tornar confuso e difícil de compreender se não fizermos a separação.

Deslocamento químico

Como já foi mencionado anteriormente, os núcleos dos átomos são “protegidos” pelos elétrons que estão à sua volta, o que faz com que o campo magnético efetivamente experimentado pelo núcleo seja uma função da densidade eletrônica que circunda o núcleo. Vale a pena ressaltar novamente que a dependência da frequência de absorção com relação à densidade eletrônica é especialmente clara para os hidrogênios ligados a átomos de carbono, porque: (a) a vizinhança estrutural mais próxima aos hidrogênios é semelhante para a maioria dos casos (é sempre um átomo de carbono); (b) o núcleo do átomo de hidrogênio está envolvido por apenas um par de elétrons de uma ligação σ .

No entanto, a vizinhança de ligações π pode alterar fortemente esta simplicidade, por isso vamos começar estudando apenas casos em que o hidrogênio esteja ligado a carbono sp^3 .

1) Hidrogênio ligado a carbono sp^3

Em sistemas *alcânicos* simples (R-H), os hidrogênios de grupos CH_3 , CH_2 ou CH absorvem em frequências ligeiramente diferentes; na tabela 1.5.2 estão os valores médios (de δ) aproximados correspondentes.

Tabela 1.5.2. Deslocamento químico médio de grupos CH₃, CH₂ e CH em vizinhança alcânica

Grupo	δ (ppm)
CH ₃	0,85
CH ₂	1,25
CH	1,5

Qualquer dos três grupos fica, portanto, situado bem à direita no espectro, mas não no mesmo local exato. Para fazer comparações úteis entre compostos contendo outros substituintes devemos, por isto, sempre comparar grupos similares (CH₃ com CH₃, CH₂ com CH₂, CH com CH).

Tomemos como exemplo o grupo CH₃. Quando ligamos diferentes elementos ao CH₃, os elementos de maior eletronegatividade provocam maior diminuição da densidade eletrônica em volta dos núcleos de ¹H. Você já teve oportunidade de observar este fato ao resolver o problema 1.5.6. A dependência com relação à eletronegatividade, porém, varia conforme o grupo ou o período da tabela periódica que examinamos; ao mesmo tempo, grupos de átomos similares como -OH, -OR, -OCOR, etc., produzem diferentes resultados.

Shoolery⁵⁹ examinou vários dados experimentais e verificou que era possível, em muitos casos, correlacionar os deslocamentos químicos através de fórmulas simples, adicionando certos valores que podem ser tabelados: cada “grupo substituinte” (isto é, um grupo qualquer que estivesse substituindo um ou mais hidrogênios do metano) teria uma constante própria do grupo, que seria uma “constante de proteção efetiva”, simbolizada por σ_{ef} (ppm); o deslocamento químico dos hidrogênios restantes (aqueles que não foram substituídos) seria dado por simples adição:

$$\delta_{CH(4-i)} = 0,23 + \sum_i \sigma_{ef(i)}.$$

Esta é conhecida como “regra de Shoolery”, e estabelece um valioso princípio de aditividade⁶⁰, mas não é muito prática para usar nesta forma; o efeito da substituição em um grupo CH₃, CH₂ ou CH pode ser muito diferente, de maneira que a versão modificada descrita a seguir produz resultados bem mais próximos dos valores experimentais reais; tipicamente, a diferença entre os valores experimentais e os valores calculados por esta forma fica abaixo de $\pm 0,3$ ppm.

Neste sistema modificado, consideramos separadamente o cálculo de deslocamento químico dos hidrogênios de um grupo CH₃, CH₂ ou CH: cada um tem a sua própria constante básica, que é o valor que figura na tabela 1.5.2. Usamos agora a tabela 1.5.3 para encontrar todos os valores de constantes de deslocamento (Z) para os grupos substituintes (para um grupo alcânico R o valor de Z é zero, pois já está considerado ao escolher CH₃, CH₂ ou CH como base): o deslocamento químico dos hidrogênios considerados será então a soma da constante básica com todos os valores de constantes de deslocamento Z_i encontrados na tabela 1.5.3:

⁵⁹ James N. Shoolery, um pioneiro da aplicação de RMN para fins analíticos, trabalhou na “Varian Associates”, fabricante de espectrômetros de RMN.

⁶⁰ Esta regra significa, por exemplo, que se a substituição de um dos hidrogênios do metano por cloro resulta em uma certa variação do deslocamento químico dos hidrogênios restantes, ao substituir *dois* hidrogênios por cloro teríamos o *dobro* da variação.

$$\begin{aligned} \text{Para CH}_3: \quad \delta_{\text{CH}_3-\text{C}_y-\text{X}} &= 0,85 + \sum_i Z_i \\ \text{Para CH}_2: \quad \delta_{\text{CH}_2-\text{C}_y-\text{X}} &= 1,25 + \sum_i Z_i \\ \text{Para CH:} \quad \delta_{\text{CH}-\text{C}_y-\text{X}} &= 1,50 + \sum_i Z_i \end{aligned}$$

Tabela 1.5.3. Constantes de deslocamento Z (ppm)
(para o cálculo de δ de hidrogênios alcânicos)

Grupo	Para CH_n-X ($y = 0$)				Para $\text{CH}_n-\text{C}-\text{X}$ ($y = 1$)		
	CH ₃	CH ₂	CH		CH ₃	CH ₂	CH
-Ar	1,5	1,4	1,4		0,4	0,4	
-Br	1,8	2,1	2,7		0,8	0,6	0,2
-Cl	2,2	2,2	2,5		0,5	0,5	
-C \equiv CR	1,0	0,9	1,1		0,3	0,3	
-CR=CR ₂	0,9	0,8	0,2		0,2	0,4	
-CN	1,1	1,1	1,2		0,5	0,5	
-COR	1,2	1,2	1,0		0,2	0,4	
-COAr	1,7	1,7	2,1		0,3	0,5	
-COOR	1,2	1,0	1,0		0,3	0,4	
-F	3,4	3,1			0,4	0,5	
-I	1,3	1,9	2,7		1,0	0,6	0,4
-NR ₂	1,6	1,5	1,4		0,3	0,2	
-OR	2,4	2,3	2,4		0,3	0,3	0,5
-OAr	2,9	2,7	3,0		0,5	0,5	
-OCOR	2,8	2,8	3,4		0,4	0,3	
-OCOAr	3,0	3,1	3,6		0,5	0,5	
-SR	1,2	1,2	1,4		0,4	0,4	

Para utilizar a tabela 1.5.3 corretamente falta ainda considerar o seguinte: o efeito desses grupos sobre o deslocamento químico dos hidrogênios alcânicos provém principalmente de seu efeito indutivo retirador de elétrons; você já sabe como o efeito indutivo diminui rapidamente com a distância, mas ainda existe mesmo quando há um carbono se interpondo entre o CH_n (CH₃, CH₂ ou CH) considerado e o grupo X. Por isso há duas colunas na tabela 1.5.3: a primeira contém os valores de Z para os casos em que o grupo X está ligado diretamente a CH_n, e a segunda coluna contém os valores de Z para os casos em que há um carbono entre CH_n e o grupo X. Quando há **dois** carbonos entre CH_n e X, o valor de Z é menor do que o erro esperado ($\pm 0,3$ ppm), por isso não tem muito sentido em tentar calcular essa influência por este método simples.

Como exemplo, vamos calcular o deslocamento químico para os hidrogênios da acetona.

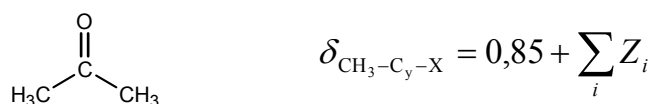


Figura 1.5.11. Início do cálculo para acetona

Obviamente, todos os 6 hidrogênios são equivalentes, devido à simetria da molécula. Temos apenas o valor de $y = 0$, pois não há carbonos entre o CH₃ e o grupo COR; para este caso, $Z = 1,2$, portanto

$$\delta = 0,85 + 1,2 = 2,05 \text{ ppm}$$

O valor experimental para o deslocamento químico dos hidrogênios da acetona é 2,08 ppm em CCl_4 ⁶¹. A este respeito, você deve saber que o deslocamento químico sempre varia ligeiramente⁶² conforme o **solvente** que for utilizado para fazer o espectro, de modo que dados experimentais devem sempre incluir a informação sobre o solvente. O cálculo pela regra de Shoolery, porém, fornece apenas valores aproximados, por isso não se considera o solvente nestes cálculos.

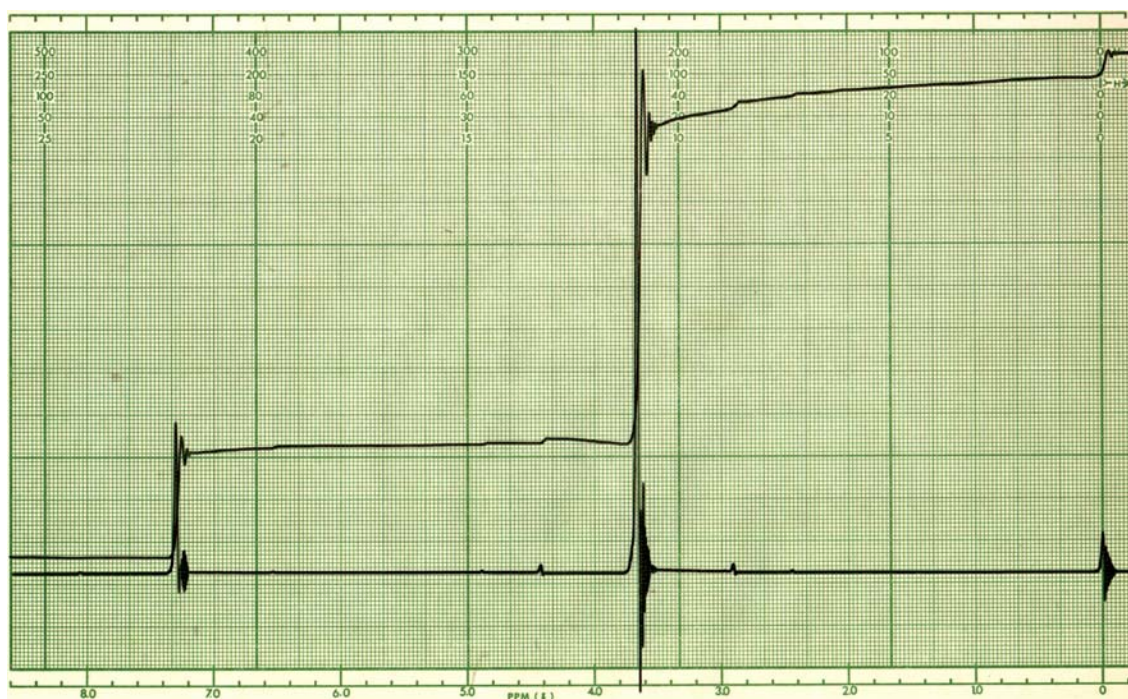
Um outro exemplo pode ser o do acetato de etilo. Agora teremos dois grupos CH_3 e um grupo CH_2 para calcular.

	Calculado	Experimental
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ <i>A</i> (red) <i>B</i> (blue) <i>C</i> (purple)	<i>A</i> : $y = 0; \delta = 0,85 + 1,2 = 2,05 \text{ ppm}$ <i>B</i> : $y = 0; \delta = 1,25 + 2,8 + 0 = 4,05 \text{ ppm}$ <i>C</i> : $y = 1; \delta = 0,85 + 0,4 = 1,25 \text{ ppm}$	2,03 4,12 1,25

Figura 1.5.12. Cálculo para acetato de etilo

Problema 1.5.7. Verifique se você poderia, pelos deslocamentos químicos apenas, distinguir os dois isômeros de fórmula $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

Problema 1.5.8. Deduza a estrutura do composto com fórmula $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$ que apresenta o espectro de RMN de ^1H (60 MHz) mostrado a seguir.



⁶¹ Para fazer RMN de ^1H é praticamente obrigatório o uso de um solvente **que não contenha hidrogênios (^1H)**, pois em caso contrário os sinais de ^1H do solvente seriam muito fortes (porque o solvente está em quantidade muito maior) e poderiam dificultar muito a leitura e interpretação do espectro. Nos aparelhos de varredura (mais antigos) era comum utilizar CCl_4 , que é um bom solvente e bem adequado para esta finalidade. Nos modernos aparelhos de pulsos, porém, **é obrigatória a utilização de solventes deuterados**, porque estes aparelhos fazem uso do sinal do deutério (que não aparece nos espectros de ^1H) para controlar a frequência de seus osciladores (em inglês, diz-se que o aparelho tem “lock” em deutério). O uso de CCl_4 como solvente para RMN foi, portanto, praticamente abandonado.

⁶² Em alguns casos a variação pode ser bem significativa. Ocorrem também pequenas variações conforme a **concentração** da amostra.

Problema 1.5.9. Faça um histograma representando como você espera que seja um espectro de RMN de ^1H de acetato de metilo.

Examinando os valores que aparecem na tabela 1.5.3, você pode concluir que a grande maioria dos hidrogênios em vizinhança alcânica absorvem entre 0,5 e 4,5 ppm; as poucas exceções ocorrem quando há mais do que um grupo fortemente retirador de elétrons no mesmo carbono.

Considere também o destaque a seguir.

A regra de Shoolery modificada que foi apresentada aqui tem apenas valor didático demonstrativo. Para trabalhos de pesquisa, é possível fazer estimativas bem mais precisas dos deslocamentos químicos através de fórmulas matemáticas mais complexas e elaboradas cuja utilização, no entanto, é bem simples porque hoje em dia existem excelentes programas de computador que fazem todos os cálculos: tudo o que o pesquisador tem que fazer é desenhar a fórmula estrutural imaginada; o computador calcula sozinho e fornece os valores esperados de deslocamento químico.

Um outro aspecto que convém a você saber e manter na memória diz respeito aos compostos cíclicos. Os anéis reduzem a mobilidade das moléculas e forçam os hidrogênios a assumirem posições mais fixas em relação às ligações vizinhas C-H e C-C. A movimentação dos elétrons nos vários orbitais (que podem ser bem diferenciados quando há forte tensão angular, como nos anéis de 3 e de 4 membros) pode produzir campos magnéticos locais que dão origem a resultados surpreendentes no deslocamento químico.

Há fórmulas matemáticas para calcular essas influências, mas no ponto em que estamos em nossos estudos, é melhor evitarmos essas fórmulas e explicações teóricas. Vamos apenas examinar alguns dados mais importantes.

Na figura 1.5.13 está um gráfico mostrando o deslocamento químico (δ , ppm) dos grupos CH_2 de cicloalcanos simples.

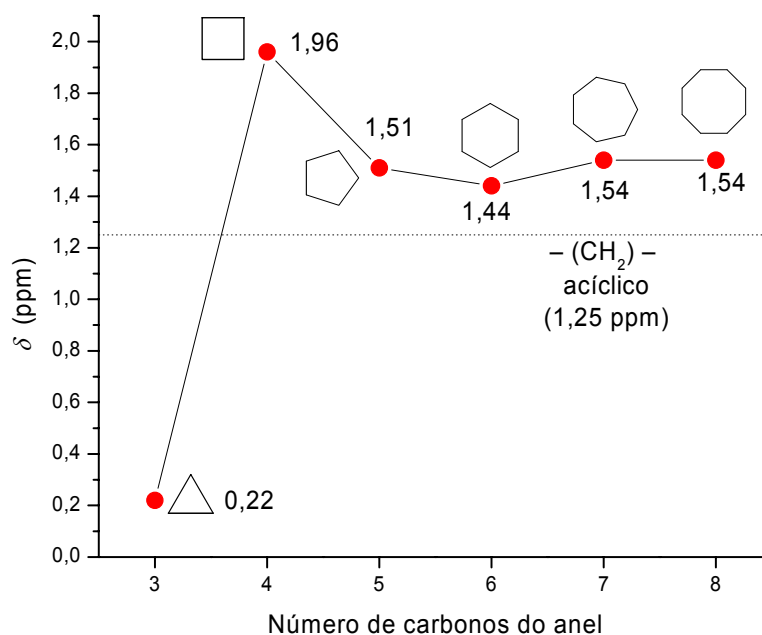


Figura 1.5.13. Deslocamento químico de ^1H de cicloalcanos

Por esta figura você vê que as tensas ligações dos anéis de 3 e 4 membros produzem efeitos fortes mas contrários sobre o deslocamento químico dos núcleos de ^1H : comparando com os compostos acíclicos, o anel de 3 produz forte proteção e o anel de 4 produz desproteção. Os anéis maiores também produzem alguma desproteção, mas o efeito é menor e tende a desaparecer com o aumento do tamanho do anel (com ca. de 17 membros, não mostrado na figura 1.5.13, o efeito é bem pequeno).

Mas há ainda uma questão conformacional que devemos examinar. Vamos nos restringir aos anéis de 6 membros, que são mais importantes.

Quando temos um anel de 6 membros **rígido** como ocorre em um sistema *trans*-decalínico, por exemplo (está lembrado?), podemos perceber claramente que os hidrogênios **equatoriais** absorvem em frequências **maiores** (estão, portanto, **menos** protegidos) do que os hidrogênios **axiais**. A diferença fica no entorno de 0,4 ppm, um valor suficientemente grande para permitir a resolução de muitos problemas de elucidação estrutural.⁶³

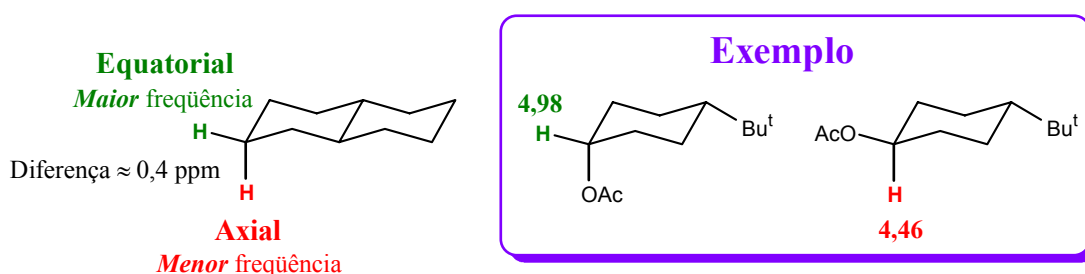


Figura 1.5.14. Hidrogênios axiais e equatoriais em sistemas rígidos

Quando o sistema é **flexível** (como ocorre com o anel de ciclo-hexano, por exemplo), porém, **não se nota nenhuma diferença** no deslocamento químico de hidrogênios axiais e equatoriais. Como pode ser isso?

Simplificando, o que ocorre é que **à temperatura ambiente** o processo de absorção/emissão de energia pelo núcleo de ^1H é um processo **muito mais lento** do que a interconversão entre as duas conformações cadeiras: enquanto o núcleo absorve/emite energia, um mesmo hidrogênio troca várias vezes de posição, entre equatorial e axial. O resultado é que a frequência de absorção/emissão apresenta um valor que é a **média** entre os dois extremos possíveis.

Uma convincente confirmação desta interpretação provém do fato de que, ao reduzirmos a temperatura, o único pico do espectro de ciclo hexano alarga-se e depois desdobra-se em dois picos.⁶⁴

Na realidade, abaixando-se mais a temperatura, os dois picos que são vistos a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ começam a se desdobrar ainda mais. A $-80\text{ }^\circ\text{C}$ podem-se ver claramente 4 picos. Estes desdobramentos que ocorrem abaixo de $-60\text{ }^\circ\text{C}$, no entanto, têm outra natureza: devem-se a **acoplamentos** entre os diferentes núcleos. Como só estudaremos os acoplamentos um pouco mais adiante, o espectro de $-80\text{ }^\circ\text{C}$ foi omitido da figura para evitar confundí-lo com um assunto que você ainda não viu.

⁶³ Você deve, porém, saber que há fatores que podem complicar o quadro e é possível até uma inversão de posição em certos casos.

⁶⁴ Estes experimentos foram feitos em 1960, em um aparelho de 60 MHz, por Jensen, Noyce, Sederholm e Berlin (*J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 1256) e reproduzidos em nosso laboratório por Kleber Thiago de Oliveira e Francisco Paulo dos Santos em um aparelho de 300 MHz para obter a figura 1.5.15.

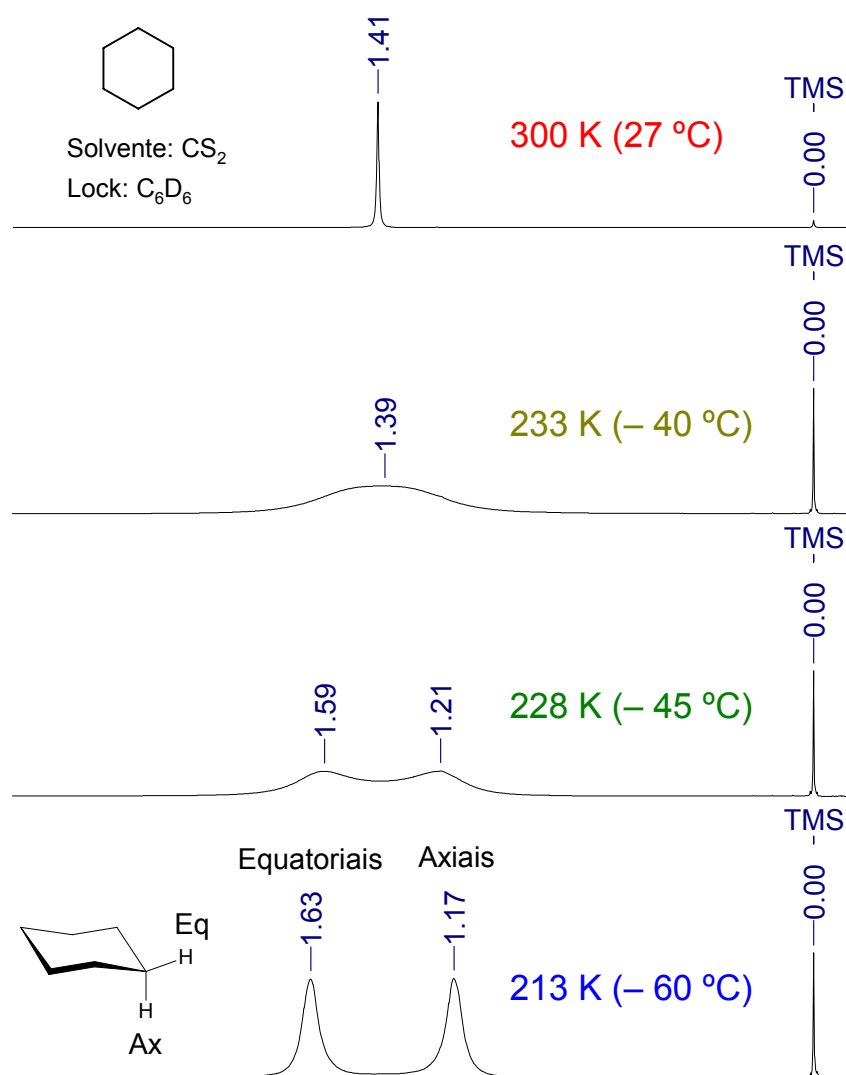


Figura 1.5.15. Espectros de ciclo-hexano a diferentes temperaturas

Conforme abaixamos a temperatura, a velocidade de interconversão entre as duas formas cadeiras vai se tornando menor, mas a velocidade da absorção/emissão de energia pelos núcleos *não se altera* significativamente. Em temperaturas suficientemente baixas, a interconversão é tão lenta que *cada uma das conformações pode absorver e emitir energia antes de se transformar na outra conformação*. Assim um hidrogênio axial absorve e emite como hidrogênio axial, o mesmo ocorrendo com os hidrogênios equatoriais, resultando em dois sinais no espectro (o fato de cada um desses dois sinais ser largo provém dos “acoplamentos” com os hidrogênios vizinhos, que veremos mais adiante).

2) Hidrogênios ligados a carbono sp² e sp

Os elétrons em orbitais π têm grande mobilidade (porque o volume do orbital π é grande). Como consequência, sua movimentação no interior de um campo magnético forte pode resultar em campos magnéticos locais de intensidade significativa, que modifica de forma até surpreendente o deslocamento químico dos hidrogênios vizinhos.

Antes de mais nada, é preciso compreender muito bem que a RMN é feita com amostras em solução: no estado líquido as moléculas se movimentam com muita liberdade e a todo momento há moléculas em todas as orientações possíveis. Não confunda com os núcleos dos átomos que, se têm momento magnético, adquirem orientações determinadas pelo campo magnético: a molécula pode, por exemplo, girar enquanto os núcleos permanecem com a mesma orientação.

Com isto em mente, podemos tentar compreender como é a movimentação, *induzida pelo campo magnético*, dos elétrons em orbitais σ e π da seguinte forma: analisamos o que ocorre em dois casos (posições das moléculas)⁶⁵ extremos e imaginamos que o efeito global seja o resultado da combinação ponderada desses casos extremos.⁶⁶

Para compreender o efeito da movimentação dos elétrons é conveniente falarmos de “cones” de proteção e de desproteção. Vamos exemplificar examinando novamente a figura 1.5.5, que está reproduzida na figura 1.5.16 com o acréscimo de superfícies cônicas.

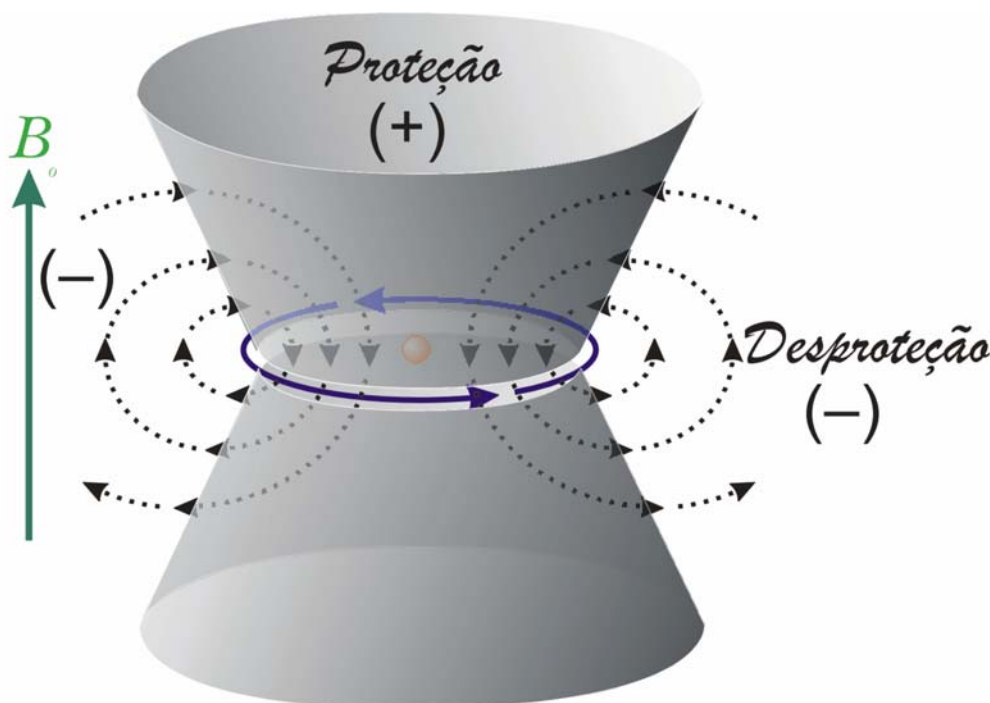


Figura 1.5.16. Superfícies cônicas delimitando regiões de proteção e de desproteção

Note que as superfícies cônicas são traçadas sobre os pontos em que o campo magnético gerado pela movimentação dos elétrons é *ortogonal* ao campo

⁶⁵ Frequentemente isto é chamado de “efeito anisotrópico” das ligações químicas, terminologia que vamos evitar aqui por considerar que induz a interpretação enganosa. Segundo a IUPAC, “anisotropia” é “a propriedade de moléculas e materiais de exibirem variações em propriedades físicas ao longo de diferentes eixos moleculares da substância”. É claro que num campo magnético a movimentação dos elétrons depende da orientação da molécula; não há necessidade de enfatizar isto introduzindo o termo “anisotropia”, que corre o risco de induzir o estudante a pensar que há alguma misteriosa propriedade desconhecida, responsável pelos efeitos em estudo.

⁶⁶ Observe que os movimentos moleculares são muito mais rápidos do que o processo de absorção/emissão de energia pelos núcleos; enquanto um núcleo absorve/emite energia, a molécula assume inúmeras posições diferentes em relação ao campo magnético. O efeito da movimentação dos elétrons deve, portanto, ser uma média ponderada dos efeitos correspondentes a cada posição da molécula.

magnético externo; assim, de um lado da superfície o campo externo e o campo gerado pelos elétrons têm o *mesmo* sentido, e ocorre **desproteção** (que nestas figuras vamos simbolizar pelo sinal (-)), enquanto que do outro lado da superfície os dois campos têm sentidos *opostos*, ocorrendo assim **proteção** (que nestas figuras vamos simbolizar pelo sinal (+)).

Antes de examinarmos o efeito dos orbitais π , vamos aplicar estes conceitos e raciocínios aos orbitais σ C-C (que vimos na seção anterior) para você compreender como funciona. O deslocamento químico dos hidrogênios do metano é de 0,23 ppm, e o dos hidrogênios do etano é de 0,85 ppm: isto indica que a ligação σ C-C **desprotege** ligeiramente os hidrogênios do etano (comparando-se com os hidrogênios do metano). Vamos então examinar os dois casos extremos de orientação da ligação σ C-C em um campo magnético: **ortogonal** ou **paralela** ao campo.

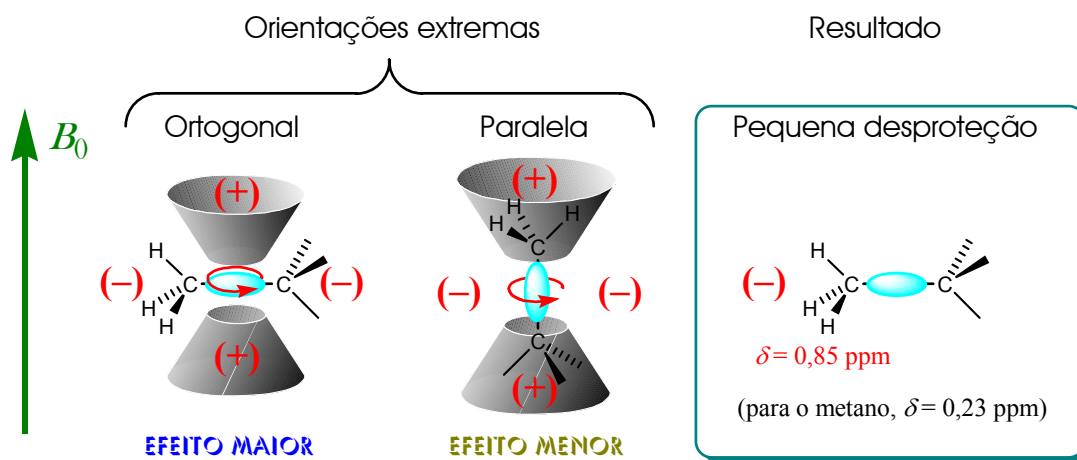


Figura 1.5.17. Efeito de proteção/desproteção pelos elétrons de uma ligação σ C-C

Para compreender isto realmente bem, você precisa ainda considerar o seguinte: **qualquer** posição da molécula pode ser interpretada como uma combinação, em diferentes “porcentagens”, de **três** orientações: a ligação σ C-C orientada segundo o eixo X , Y ou Z . Há **apenas uma** destas que é “paralela” ao eixo do campo (o eixo Z), mas há **duas** orientações ortogonais: segundo o eixo X e segundo o eixo Y ; estas duas últimas produzem **ambas** uma desproteção, portanto há maior número de orientações que produzem desproteção do que orientações que produzem proteção.

Problema 1.5.10. Imagine a molécula representada à esquerda na figura 1.5.17 girando em torno do eixo Z (que coincide com o eixo de B_0) ou em torno do eixo X (o eixo da ligação σ): há alteração do efeito de desproteção sobre os hidrogênios do CH_3 conforme a posição assumida?

Os efeitos dos campos magnéticos gerados pelos elétrons em movimento é complexo e as explicações oferecidas causam divergências de opiniões e muita discussão. Não vamos entrar em maiores detalhes. Você pode compreender a maioria dos resultados simplesmente considerando a questão do **número** de orientações possíveis para cada caso (como explicado acima) e considerando que quanto maior o espaço para os elétrons se movimentarem, maior o campo magnético que geram. Assim, no caso à esquerda da figura 1.5.17 os elétrons têm maior espaço para girarem, e seu efeito é maior.

Quando consideramos então o efeito dos elétrons π de uma ligação $\text{C}=\text{C}$, vemos que devemos esperar um efeito de desproteção, similar ao que ocorre com uma ligação σ , **mas agora muito mais forte!** Além de os elétrons terem muito mais espaço para circularem desprotegendo os hidrogênios, o movimento dos elétrons é menos restringido pela atração do núcleo (eles estão mais afastados) e o efeito de proteção advindo da

orientação paralela deve ser muito pequeno, pois não parece que a rotação neste sentido seja nem mesmo possível.

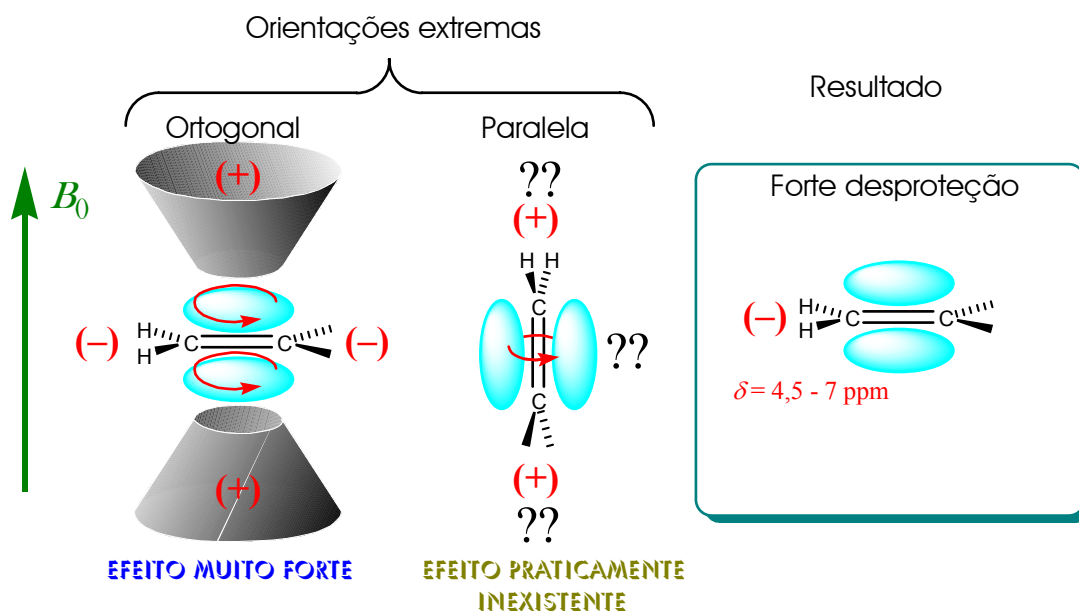


Figura 1.5.18. Efeito de proteção/desproteção pelos elétrons de uma ligação π C=C

De fato, hidrogênios ligados a carbono sp^2 são bem menos protegidos, absorvendo na região de 4,5 a 6 ~ 7 ppm.

E no caso das ligações triplas, $C\equiv C$, o que devemos esperar? Parece natural esperar um efeito de desproteção semelhante ao da dupla na orientação ortogonal, mas a proximidade dos dois orbitais π (um do outro) pode permitir uma circulação dos elétrons na orientação paralela, diminuindo significativamente o efeito de desproteção.

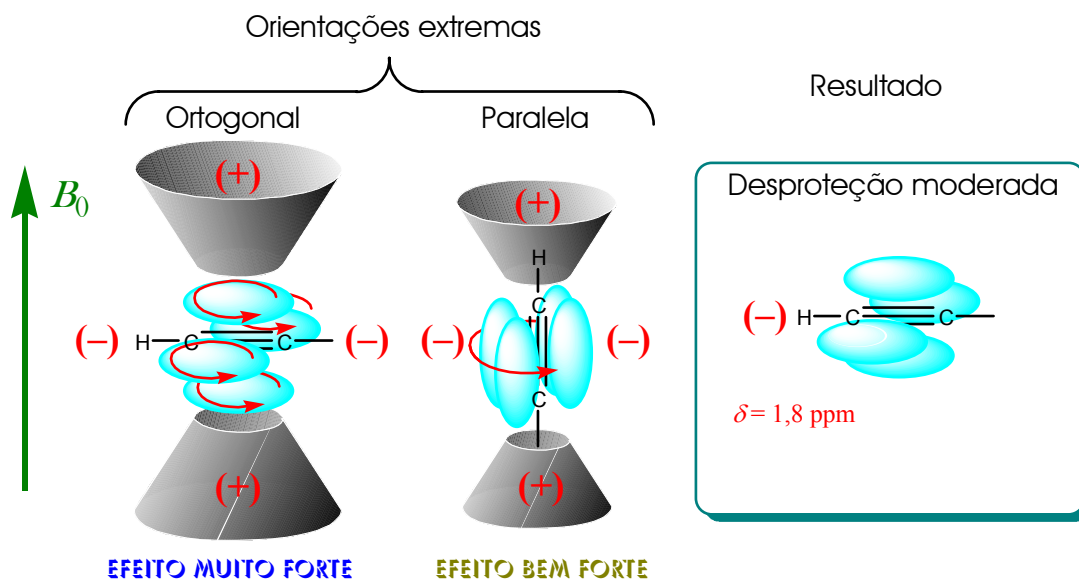


Figura 1.5.19. Efeito de proteção/desproteção pelos elétrons π de uma ligação $C\equiv C$

Problema 1.5.11. O espectro a 60 MHz de uma solução em $CDCl_3$ de uma substância com fórmula C_3H_4 apresenta um único pico (um “singlete” muito fino e bem definido) com deslocamento químico $\delta = 1,80$ ppm com relação ao TMS. Isto significa que os 4 hidrogênios da molécula têm todos o mesmo deslocamento químico. Sugira uma estrutura para esta substância.

Para avaliar aproximadamente o deslocamento químico de hidrogênios vinílicos (ligados a carbono sp^2), temos também uma fórmula baseada em similar princípio de aditividade (5,28 ppm é o deslocamento químico dos hidrogênios do etileno).

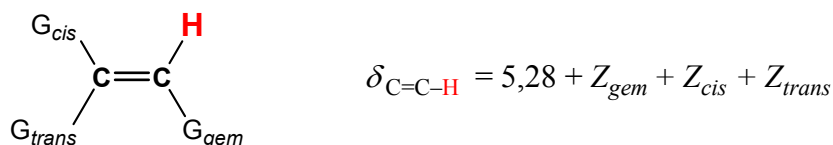


Figura 1.5.20. Fórmula para estimar deslocamento químico de hidrogênio vinílico

Os valores de Z correspondentes a vários grupos estão na tabela 1.5.4.

Note bem que para o cálculo de qualquer hidrogênio vinílico *é necessário considerar todos os três outros grupos ligados à dupla*, ou seja, os grupos em gem, em cis e em trans ao hidrogênio considerado. Em outras palavras, sempre devemos somar *três* valores de Z retirados da tabela. Como no caso anterior, o erro é geralmente menor do que $\pm 0,3$ ppm.

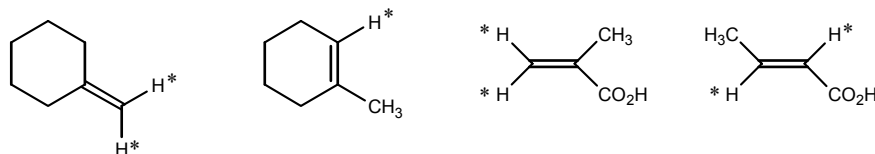
**Tabela 1.5.4. Constantes de deslocamento Z (ppm)
(para o cálculo de δ de hidrogênios vinílicos)**

Grupo	Z (ppm)		
	gem	cis	trans
-H	0	0	0
-alquilo	0,44	-0,26	-0,29
-alquilo-anel*	0,71	-0,33	-0,30
Ar	1,35	0,37	-0,10
-CH ₂ OR, -CH ₂ I	0,67	-0,02	-0,07
-CH ₂ Cl, -CH ₂ Br	0,72	0,12	0,07
-CH ₂ SR	0,53	-0,15	-0,15
-CH ₂ NR ₂	0,66	-0,05	-0,23
-C \equiv N	0,23	0,78	0,58
-C \equiv CR	0,50	0,35	0,10
-C=C	0,98	-0,04	-0,21
-C=O	1,10	1,13	0,81

Grupo	Z (ppm)		
	gem	cis	trans
-F	1,03	-0,89	-1,19
-Cl	1,00	0,19	0,03
-Br	1,04	0,40	0,55
-I	1,14	0,81	0,88
-OR	1,18	-1,06	-1,28
-OC=C	1,14	-0,65	-1,05
-OCOR	2,09	-0,40	-0,67
-NR ₂	0,69	-1,19	-1,31
-NC=C	2,30	-0,73	-0,81
-SR	1,00	-0,24	-0,04
-SO ₂ R	1,58	1,15	0,95

* O grupo alquilo *e a dupla* fazem parte de um anel.

Problema 1.5.12. Calcule o deslocamento químico para os hidrogênios assinalados das seguintes estruturas:



3) Hidrogênios ligados a anéis aromáticos

Apesar de os carbonos aromáticos serem também sp^2 , devemos considerar os hidrogênios ligados a anéis aromáticos separadamente porque eles sofrem uma desproteção muito maior. A corrente eletrônica ao longo dos anéis aromáticos pode ser muito forte, e provoca grande desproteção dos hidrogênios.

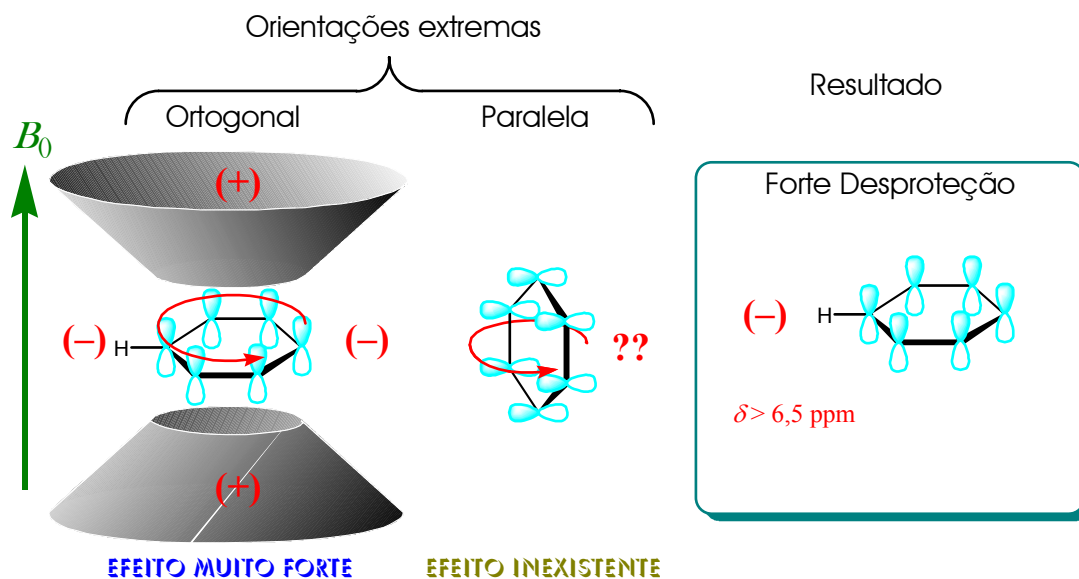


Figura 1.5.21. Efeito de desproteção em anéis aromáticos

Naturalmente, anéis aromáticos incluem compostos heterocíclicos como piridina, furano, etc. Não vamos entrar em detalhes, vamos apenas dar uma olhadinha num método para calcular o deslocamento químico de hidrogênios em anéis *benzênicos* substituídos.

A absorção dos hidrogênios do benzeno ocorre em $\delta = 7,27$ ppm. Para benzenos substituídos podemos usar a expressão

$$\delta_{\text{Ar-H}} = 7,27 + \sum_i Z_i,$$

sendo que os valores de Z_i devem ser encontrados na tabela 1.5.5.

**Tabela 1.5.5. Constantes de deslocamento Z (ppm)
(para o cálculo de δ de hidrogênios benzênicos)**

Grupo	Z (ppm)		
	orto	meta	para
-Cl	0,10	0,00	0,00
-Br	0,10	0,00	0,00
-NO ₂	0,85	0,10	0,55
-NH ₂	-0,55	-0,15	-0,55
-OH	-0,45	-0,10	-0,40
-OR	-0,45	-0,10	-0,40
-OCOR	-0,20	0,10	-0,20

Grupo	Z (ppm)		
	orto	meta	para
-CH ₃	-0,15	-0,10	-0,10
-CH ₂ R	-0,10	-0,10	-0,10
-CHR ₂	0,00	0,00	0,00
-CH=CHR	0,1	0,00	0,10
-CHO	0,65	0,25	0,10
-COR	0,70	0,25	0,10
-COOH	0,80	0,25	0,20

Problema 1.5.13. Você acha que seria possível decidir, *utilizando apenas os deslocamentos químicos*, se a redução de nitrobenzeno a anilina ocorreu ou não conforme esperado em uma preparação de laboratório?

Ao resolver o problema anterior você naturalmente percebeu intuitivamente a importância das considerações sobre simetria na resolução de problemas deste tipo (é claro que devemos esperar, por exemplo, que os dois hidrogênios que estão em *orto* ao substituinte tenham o mesmo deslocamento químico). É comum que a simetria seja até mais importante do que os valores de deslocamento em si.

Como exemplo, vamos examinar os três xilenos isômeros. É bem evidente que devemos esperar: (a) *apenas 1* valor de deslocamento químico para os 4 hidrogênios aromáticos do *p*-xileno; (b) *até 2* valores no caso do *o*-xileno; (c) *até 3* valores no caso do

m-xileno. Dissemos “até 2” e “até 3” porque, como já vimos, podem ocorrer coincidências (para as quais devemos estar sempre preparados e prevenidos).

Na figura 1.5.22 são dados os valores calculados e os valores experimentais para esses isômeros.

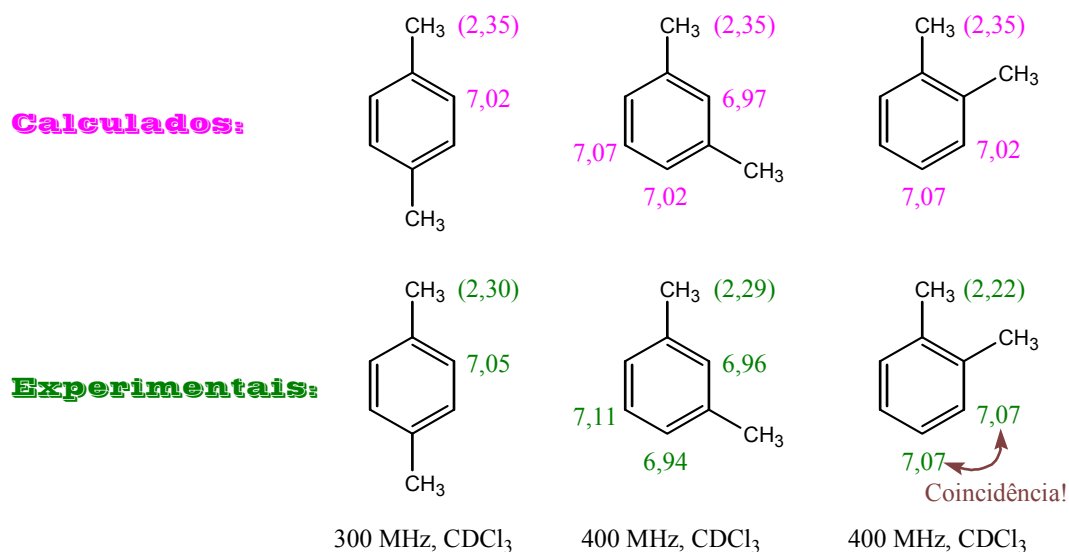
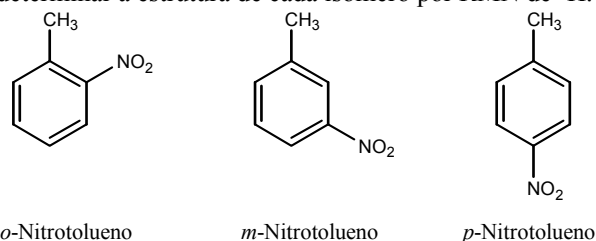


Figura 1.5.22. Simetria / deslocamento químico em xilenos

Problema 1.5.14. Nitração de compostos aromáticos já substituídos produz normalmente mistura de isômeros. Faça um estudo dos deslocamentos químicos dos três isômeros mono-nitrados do tolueno com vistas à possibilidade de determinar a estrutura de cada isômero por RMN de ¹H.



Importante: convém que você se mantenha sempre consciente de que os sinais desses hidrogênios aromáticos normalmente *não são sinais simples*: desdobram-se em várias pequenas bandas como resultado do “acoplamento” entre eles. É comum, porém, observarmos **grupos** de sinais e, pela integral, podemos dizer se um determinado grupo corresponde a 1 ou a 2 hidrogênios, por exemplo.

4) Hidrogênios ligados a heteroátomos

Os hidrogênios ligados a oxigênio, nitrogênio e enxofre apresentam deslocamentos químicos que temos certa dificuldade para compreendermos. Ao mesmo tempo em que O, N, S são átomos bem eletronegativos e exercem forte efeito indutivo desprotegendo o hidrogênio, eles são também átomos relativamente grandes, com pares de elétrons não ligantes: por estarem muito próximos ao núcleo do hidrogênio, eles podem exercer um efeito de blindagem, de proteção, que pode cancelar boa parte do efeito de desproteção.

Observe bem a figura 1.5.23.

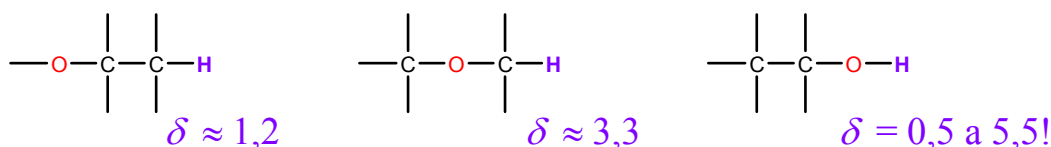


Figura 1.5.23. Deslocamento químico em função da proximidade do oxigênio

Vemos que, enquanto houver um carbono no meio, a desproteção aumenta fortemente com a aproximação do átomo de oxigênio; quando ligamos o hidrogênio *diretamente* ao oxigênio, porém, podemos ter um efeito contrário ao esperado. A faixa de valores é bem larga (0,5 a 5,5) porque o deslocamento químico é influenciado ainda por outros fatores (ligação de hidrogênio, intercâmbio entre moléculas).

As ligações de hidrogênio intermoleculares são influenciadas pela concentração, o que introduz mais uma variável. A relativa acidez dos hidrogênios de álcoois pode também levar a uma situação curiosa: dependendo da acidez do meio, a troca de hidrogênios pode ocorrer a uma velocidade bem maior do que o processo de absorção/emissão; dois grupos OH na mesma molécula podem dar dois sinais diferentes (em meio neutro) ou podem dar um único sinal (na posição média) se a acidez do meio for maior. Hidrogênios de álcoois e de ácidos carboxílicos também podem dar um único sinal; a água porventura presente no meio também pode alterar o deslocamento químico desses hidrogênios. Não é raro que, ao fazer espectros de duas amostras diferentes de um mesmo álcool, obtenhamos diferentes deslocamentos químicos para o hidrogênio alcoólico, mesmo quando nos parece que estamos usando as mesmas condições (a quantidade de umidade de uma amostra, por exemplo, pode variar até com a umidade relativa do ar do dia em que foi feita a preparação da amostra; parece-nos que preparamos duas amostras exatamente da mesma forma, mas uma contém mais umidade do que a outra, e o hidrogênio alcoólico aparece em posição diferente).

Para mostrar como o quadro pode se complicar, considere o seguinte: já mencionamos que a mudança de solvente tem geralmente *pequena* influência sobre os deslocamentos químicos em geral. No caso da água, porém, a influência do solvente é *muito grande*, conforme você pode verificar na tabela 1.5.6.

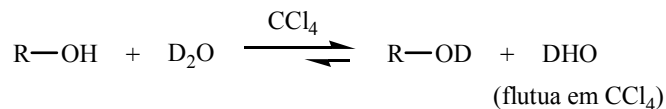
Tabela 1.5.6. Deslocamento químico dos hidrogênios da água (H₂O ou DHO) em diferentes solventes

Solvente	δ (ppm)
Clorofórmio (CDCl ₃)	1,58
Benzeno (C ₆ D ₆)	0,44
Acetonitrila (CD ₃ CN)	2,2
Acetona [(CD ₃) ₂ CO]	2,8
Dimetil sulfóxido [(CD ₃) ₂ SO]	3,7
Metanol (CD ₃ OD)	4,8
Diclorometano (CD ₂ Cl ₂)	1,5
Piridina-d ₅	4,9
Água (D ₂ O)	4,8

Hidrogênios ligados a nitrogênio (menos ácidos) são menos sujeitos a flutuações entre diferentes medidas. As ligações de hidrogênio podem ainda representar alguma complicação.

Um aspecto interessante desses hidrogênios é que boa parte deles é suficientemente ácida para que ocorra rápida troca com D₂O. Como exemplo, suponhamos que uma solução de um álcool R-OH em CCl₄ apresente um sinal em 2,3

ppm que pensamos corresponder ao hidrogênio alcoólico; podemos juntar (no próprio tubo de RMN) um pouco de D_2O , agitando fortemente; o álcool pode se transformar totalmente (ou quase) em $R-OD$ e, se fizermos novamente o espectro, poderemos observar forte redução ou desaparecimento do sinal em 2,3 ppm, confirmando que este sinal correspondia realmente ao hidrogênio alcoólico.



Esquema 1.5.2. Testando hidrogênios ácidos com D_2O

Na tabela 1.5.7 são fornecidos os valores (faixas) em que absorvem vários tipos de hidrogênios ligados a heteroátomos.

Tabela 1.5.7. Deslocamentos químicos de hidrogênios ligados a heteroátomos

Substrato	Faixa de valores de δ (ppm)
Álcoois (ROH)	0,5 – 5,5
Fenóis (ArOH)	4 – 8
Fenóis com ligação intramolecular de hidrogênio	10,5 – 16
Ácidos carboxílicos (RCOOH)	10 – 13
Aminas alifáticas (RNH ₂ , R ₂ NH)	0,4 – 3,5
Aminas aromáticas (ArNH ₂ , ArNH–)	2,9 – 4,8
Amidas (R–CONH–)	5 – 8,2

Problema 1.5.15. Volte ao problema 1.5.13: há mais um dado espectral que pode ajudar a decidir se o nitrobenzeno foi ou não reduzido a anilina?

5) Sumário de deslocamentos químicos

Naturalmente, não podemos manter tabelas inteiras na memória, temos que consultá-las quando precisamos dos valores. No entanto, seus problemas poderão ser resolvidos com facilidade muito maior se você se esforçar para memorizar pelo menos a maior parte da figura 1.5.24, que já é muito resumida.

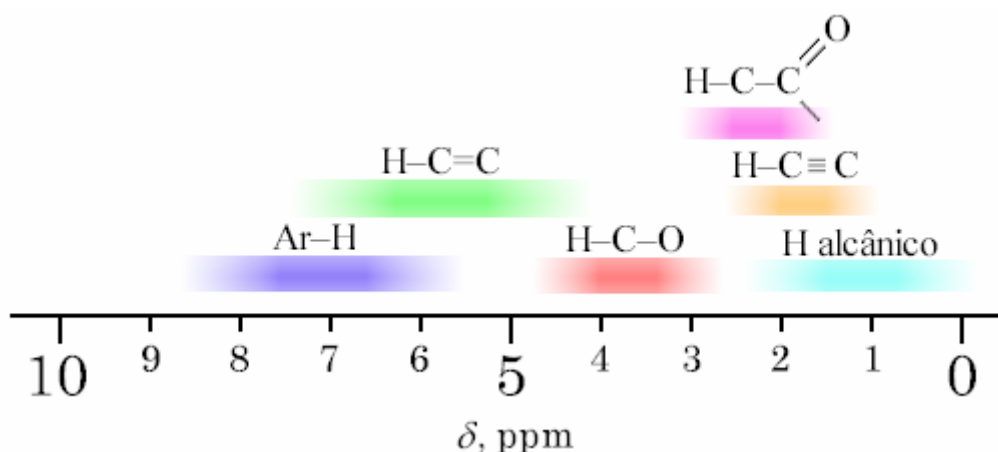


Figura 1.5.24. Faixas simplificadas para memorização

Problema 1.5.16. Volte a examinar o problema 1.5.11: se você tivesse em sua memória a figura 1.5.24, cometeria o engano de propor a estrutura do aleno como solução?

Você não deve, tampouco, se esquecer que os efeitos dos vários grupos no deslocamento químico na RMN são normalmente **cumulativos** (aditivos): se **um** oxigênio no carbono desloca o δ do hidrogênio para 3,5 ppm, **dois** oxigênios no mesmo carbono vão deslocar muito mais, levando a absorção do hidrogênio à região dos hidrogênios vinílicos ou aromáticos. Como exemplo disto, considere o deslocamento químico dos clorometanos: CH_3Cl (3,05), CH_2Cl_2 (5,32), CHCl_3 (7,27). O deslocamento químico do hidrogênio do clorofórmio é o mesmo que o dos hidrogênios do benzeno.

Desdobramento das bandas (acoplamento spin-spin)

Os sinais espectrais na RMN em geral não são sinais simples como aqueles dos poucos espectros que mostramos até agora. É mais comum que o sinal de um certo hidrogênio apareça não como uma banda única, mas como duas, três ou várias bandas, como resultado do fenômeno do acoplamento spin-spin.

Inicialmente, você deve compreender que o acoplamento spin-spin é um fenômeno quântico, cuja análise exata envolve grande complexidade matemática. Vamos, por isso, começar analisando apenas os **espectros de primeira ordem** de uma maneira bem simplificada: hidrogênios cujos sinais estejam bem distantes um do outro no espectro interagem de uma forma que pode ser compreendida de maneira simples.

1) Espectros de primeira ordem

Em essência, o acoplamento spin-spin resulta da influência que o campo magnético **gerado por um núcleo** exerce sobre um **outro núcleo**. Só podem provocar esses desdobramentos, portanto, os núcleos que tenham momento magnético diferente de zero. Isto é muito importante, pois sabemos assim que podemos ignorar os átomos de carbono e de oxigênio, pois os isótopos mais abundantes destes elementos têm $\mu = 0$. Em outras palavras, ao analisar espectros de RMN de ^1H de moléculas orgânicas comuns (contendo C, H, O), interessam-nos apenas os acoplamentos spin-spin **de um átomo de hidrogênio com outros átomos de hidrogênio**.

Inicialmente, vamos nos ocupar apenas com o caso de hidrogênios **vicinais**, isto é, hidrogênios que estejam em carbonos vizinhos. Para garantir que haja apreciável diferença de deslocamento químico (assim os espectros serão realmente de primeira ordem), vamos dizer que um dos átomos de carbono está ligado a oxigênio e o outro não.

O caso mais simples, evidentemente, é quando um hidrogênio está **isolado**, isto é, não tem **nenhum** hidrogênio vicinal: este hidrogênio absorve em uma única frequência, e dizemos que seu sinal de absorção no espectro é um **singleto**, como mostrado na figura 1.5.25 A.

O segundo caso mais simples é quando há **apenas um** hidrogênio vicinal, como mostrado na mesma figura 1.5.25, mas na parte inferior (B): a presença de 1 hidrogênio vicinal faz com que o sinal do primeiro hidrogênio (aquele que absorve em 3,5 ppm; note bem que estamos examinando apenas este hidrogênio) se desdobre 1 vez, dando origem a 2 sinais de mesma intensidade, que chamamos de dubleto.

Observe a figura com linhas retas espessas e de cor diferente que relaciona o pico do espectro superior com os picos de inferior: esta representação é chamada de **diagrama de chaves** e é muito útil para a análise e a compreensão de espectros de primeira ordem.

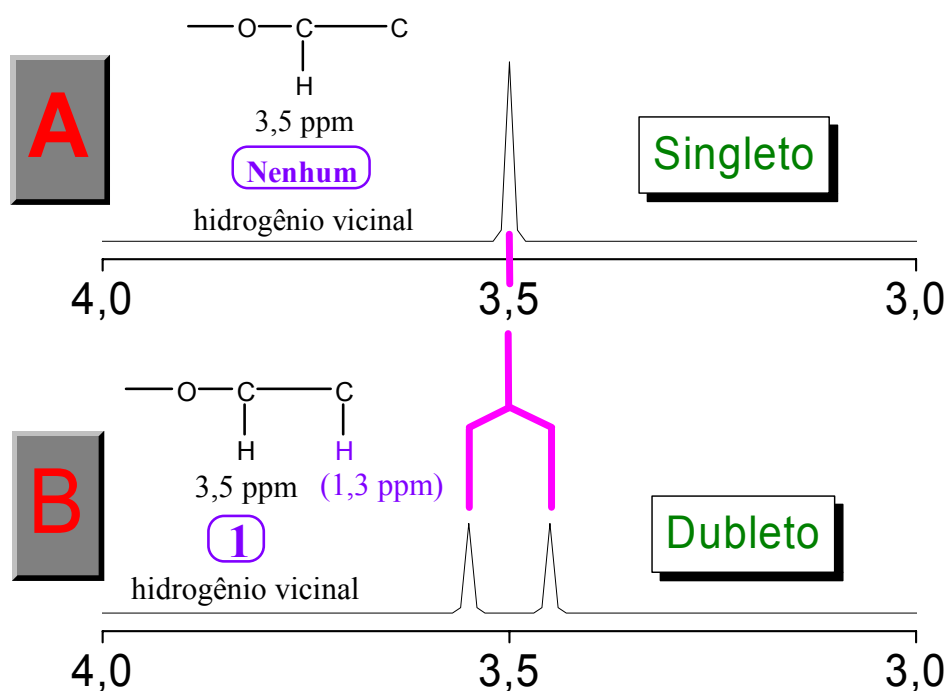


Figura 1.5.25. Singlete e dublete

Por qual razão ocorreu este desdobramento?

Vamos examinar a questão assim: o núcleo do hidrogênio vicinal (aquele que absorve em $\delta = 1,3$ ppm) tem um momento magnético que pode ser visto como um campo magnético que, naturalmente, influencia a movimentação dos elétrons que estão ao seu redor (os elétrons da ligação σ C-H); esta movimentação, por sua vez, gera um campo magnético que influencia a movimentação dos elétrons da ligação C-C; novamente, esta movimentação influencia a movimentação dos elétrons da ligação C-H (3,5 ppm), resultando em que o núcleo do hidrogênio que absorveria em 3,5 ppm passe a absorver em uma frequência um pouquinho diferente, pois o campo magnético que ele experimenta é um pouco afetado pelo campo magnético criado pelo outro núcleo de hidrogênio e transmitido através das ligações químicas.

À primeira vista, esta argumentação parece levar à conclusão de que o sinal do hidrogênio que absorve em 3,5 ppm deveria mudar um pouco de lugar, mas deveria continuar a ser um singlete! *Ocorre* que há **duas** orientações possíveis para o momento magnético do outro núcleo; essas duas orientações são **igualmente prováveis** e resultam em campos magnéticos **opostos**: se uma orientação desloca o “singlete original” para uma frequência mais alta, a outra deslocará para uma frequência mais baixa, resultando assim em um **dublete**.

Na figura 1.5.26 é mostrado um diagrama de chaves para um dublete, juntamente com o significado da orientação do spin do hidrogênio vicinal. Observe que a separação entre os dois sinais do dublete, medida em Hz, traduz a **intensidade** do acoplamento; este valor é comumente chamado de **constante escalar de acoplamento**, e é simbolizada pela letra J . Para hidrogênios vicinais em sistemas acíclicos, J vale geralmente algo entre 6,5 e 8 Hz.⁶⁷

⁶⁷ A constante de acoplamento pode assumir valores negativos ou positivos, conforme a estrutura particular do sistema contendo os dois núcleos. Para espectros de primeira ordem, isto não faz nenhuma diferença (isto é, um espectro com $J = +7$ Hz é idêntico a um espectro com $J = -7$ Hz, se forem ambos de primeira ordem), por isso não vamos nos aprofundar nesta questão.

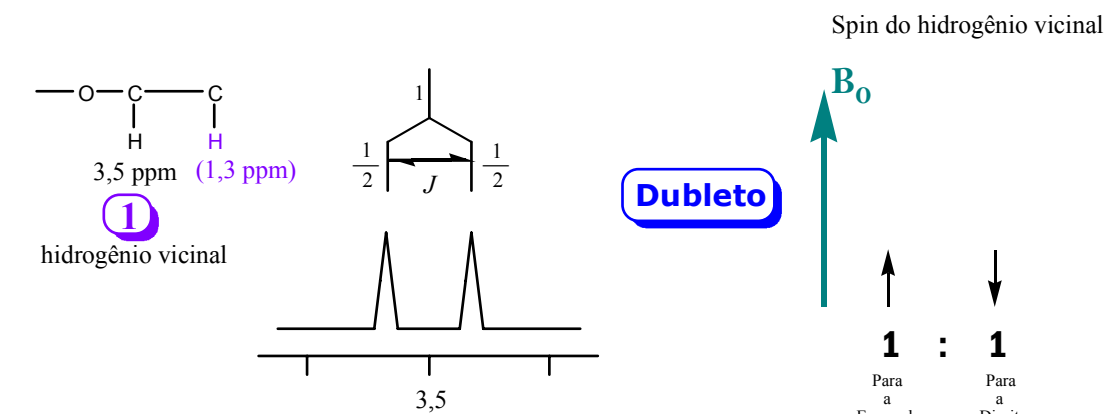


Figura 1.5.26. Dubleto

E quando há *dois* hidrogênios no carbono vizinho, como é que fica?

Vamos abordar a questão utilizando um método bem mnemônico: organizamos os spins dos dois (núcleos dos) hidrogênios vicinais de todas as maneiras possíveis e agrupamos as maneiras que devem produzir o mesmo efeito sobre o núcleo em questão. Observe a figura 1.5.27.

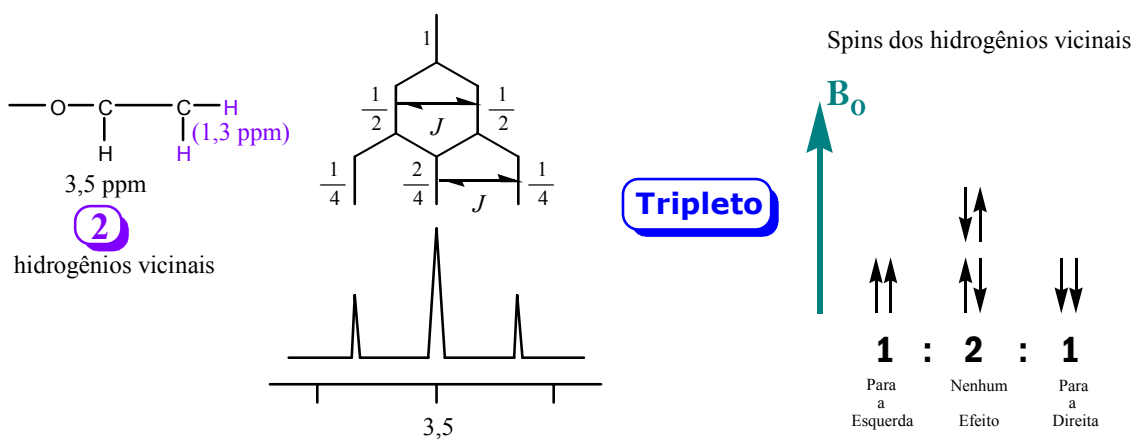


Figura 1.5.27. Tripleto

Temos agora três bandas cuja integral aparece na proporção de 1:2:1, refletindo as probabilidades de orientação dos spins dos dois núcleos. Note que há duas possibilidades de orientação que são equivalentes com relação ao efeito que causam no outro núcleo. Observe também que os números que traduzem a proporção (1:2:1) são encontrados também nos numeradores das frações escritas no esquema de chaves. A propósito, você consegue compreender o significado dessas frações?

Observe e destrinche sozinho a figura 1.5.28, que mostra o caso para três hidrogênios no carbono vizinho.

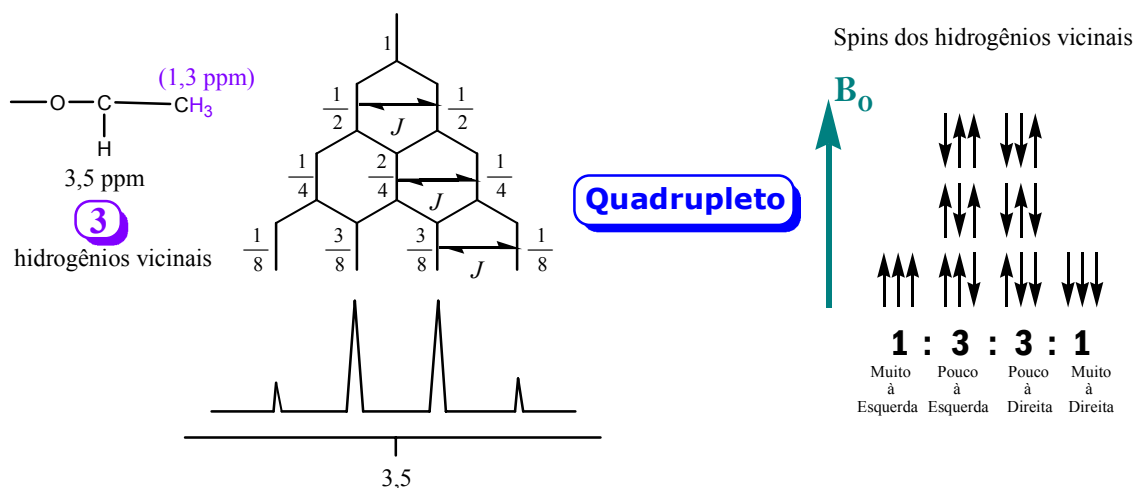
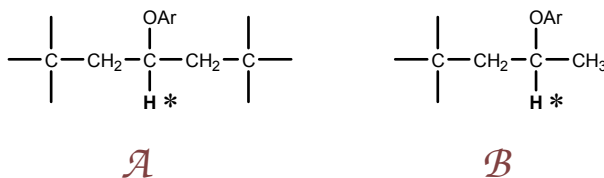


Figura 1.5.28. Quadrupletto

Problema 1.5.17. Deduza como devem aparecer os sinais dos hidrogênios assinalados nas fórmulas a seguir. Desenhe diagramas de chaves.



Os casos expostos no texto e mais aqueles que você desenvolveu ao resolver o problema acima já devem ter sugerido a você que podemos elaborar regras simples para examinar esses casos. Sempre lembrando que estamos falando apenas de espectros de primeira ordem, em compostos acíclicos com rotação livre de forma que as constantes de acoplamento sejam todas iguais.

O **número** de bandas em que o sinal de um tipo de hidrogênio se desdobra é igual ao número de hidrogênios vicinais + 1.

Assim, se um hidrogênio tiver 1 hidrogênio vicinal, dará origem a 2 bandas; se tiver 2 hidrogênios vicinais, dará origem a 3 bandas; e por aí afora.

A **proporção** entre as várias bandas de um desdobramento deste tipo pode ser encontrada nas linhas horizontais do triângulo de Pascal.

A figura 1.5.29 mostra duas representações usuais do triângulo de Pascal. Se você não sabe o que é este triângulo, nem sabe construir um, informe-se em um livro de matemática, ou na Internet.

1	Singlete	1
1 1	Dubleto	1 1
1 2 1	Tripleto	1 2 1
1 3 3 1	Quadrupletto	1 3 3 1
1 4 6 4 1	Quinteto	1 4 6 4 1
1 5 10 10 5 1	Sexteto	1 5 10 10 5 1
1 6 15 20 15 6 1	Hepteto	1 6 15 20 15 6 1

Figura 1.5.29. O triângulo de Pascal e os multipletos

Vamos agora examinar um último aspecto que é necessário antes de podermos passar aos espectros propriamente ditos: se um núcleo provoca o desdobramento dos sinais de outro núcleo, então o outro núcleo também provoca o desdobramento dos sinais do primeiro! O efeito é transmitido pelos elétrons das ligações químicas, exatamente da mesma forma: apenas temos que considerar que o efeito ocorre em *ambos* os sentidos.

Como exemplo, vamos tentar prever qual seria o aspecto de um espectro de éter dietílico, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$.

Devido à rotação livre, os hidrogênios que estão em um mesmo carbono são equivalentes; devido à simetria da molécula, o espectro da metade “direita” da molécula é idêntico ao espectro da metade “esquerda”. Examine atentamente a figura 1.5.30 e veja se você compreende e está de acordo com todos os pontos apresentados.

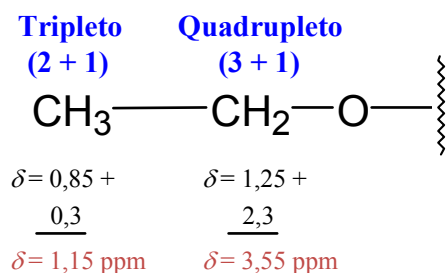


Figura 1.5.30. Previsão do espectro de éter dietílico

Chegamos assim à conclusão de que o espectro deve apresentar um quadrupletto centrado em aproximadamente 3,55 ppm e um tripleto centrado em aproximadamente 1,15 ppm.

Observe a figura 1.5.31 e verifique se está de acordo com esta previsão.

Problemas

1.



Respostas dos Problemas

Capítulo 1.1.

Problemas do texto

1.1.1. Se uma amostra contém mais de uma substância, não podemos saber a qual das substâncias pertence um certo resultado de análise. Por exemplo, se a análise mostrou que a amostra contém enxofre, você fica sem saber se o enxofre está na substância principal, na impureza ou em ambas. Às vezes é possível contornar este problema, mas geralmente é difícil e freqüentemente impossível.

1.1.2.

$$[\alpha_m] = \frac{-7,2}{1,00 \times 0,200} = -36,0^\circ \qquad \frac{c_a}{c_m} = \frac{-36,0^\circ - (-29,6^\circ)}{-19,8^\circ} = 32 \% .$$

Vê-se que um erro de 1/10 de grau na determinação do ângulo pode resultar em diferença de 3 unidades de porcentagem. Esta diferença pode ser até muito maior, dependendo das diferenças entre $[\alpha_a]$ e $[\alpha_b]$.

1.1.3.

$$[\alpha_m] = \frac{-7,31}{1,00 \times 0,200} = -36,6^\circ \qquad \frac{c_a}{c_m} = \frac{-36,6^\circ - (-24,8^\circ)}{-50^\circ - (-24,8^\circ)} = \frac{-11,8}{-25,2} = 0,47 .$$

Ou seja, seria de 47 % ao invés de 35 %!!

Para ter uma idéia ainda melhor da origem desses erros, considere a seguinte tabela:

[α] do mentol	[α] da mentona	0,200 g/mL, tubo de 1,00 dm		
		α do mentol puro	α da mentona pura	Diferença
-49,4°	-29,6°	-9,88°	-5,92°	3,96°
-50°	-28,9°	-10°	-5,78°	4,22°
-50°	-24,8°	-10°	-4,96°	5,04°

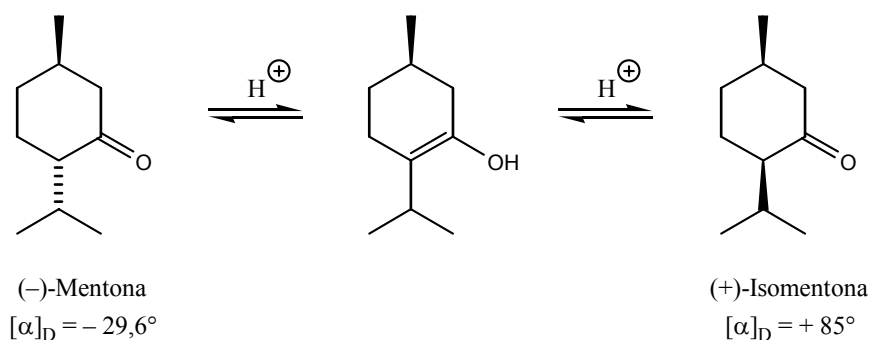
Percebe-se que misturas contendo de 0 % a 100 % de mentol apresentam variação do ângulo de rotação α , nas condições do experimento ($c = 0,200$ g/mL, tubo de 1,00 dm) relativamente pequena, de apenas 3,96° ou 4,22° ou 5,04° entre os extremos (0 % e 100 %). Por isso, pequenos erros nas medidas dos ângulos ou nos valores da literatura resultam em grandes diferenças de porcentagem.

Aproveitando essa sua disposição para fazer cálculos, explique os cálculos abaixo, feitos com valores constantes da tabela acima:

$$7,31 - 5,92 = 1,39 \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{ccc} 3,96 & \text{———} & 100 \\ 1,39 & \text{———} & x \end{array} \quad x = 35 \%$$

$$7,31 - 4,96 = 2,35 \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{ccc} 5,04 & \text{———} & 100 \\ 2,35 & \text{———} & x \end{array} \quad x = 47 \%$$

1.1.4. (a) A isomerização que obviamente deve ocorrer é a inversão da configuração do carbono em α à carbonila, através de tautomerização.



(b) Chamando $(-)$ -mentona de “a” e $(+)$ -isomentona de “b”, usando a mesma fórmula deduzida anteriormente,

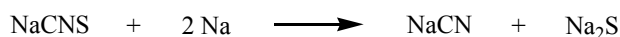
$$[\alpha_m] = \frac{\alpha_m}{l \times c_m} = \frac{0^\circ}{1,00 \times 0,200} = 0^\circ$$

$$\frac{c_a}{c_m} = \frac{[\alpha_m] - [\alpha_b]}{[\alpha_a] - [\alpha_b]} = \frac{(0^\circ) - (+85^\circ)}{(-29,6^\circ) - (+85^\circ)} = \frac{-85^\circ}{-114,6^\circ} = 0,74.$$

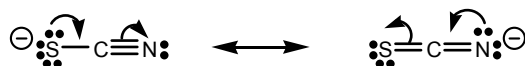
Ou seja, 26 % da $(-)$ -mentona sofreu isomerização a $(+)$ -isomentona, enquanto que 74 % permaneceu na forma de $(-)$ -mentona.

1.1.5. À primeira vista, a resposta seria “não”. Mas se refletirmos um pouco, vemos que substâncias que sejam *isômeras* umas das outras devem ter resposta idêntica, pois depois de queimadas completamente, devem formar os mesmos íons, na mesma proporção. Portanto a cromatografia a gás (com detector de ionização de chama) serve muito bem para determinação direta da proporção de *isômeros*. Se as substâncias não são isômeras, ainda é possível utilizar o cromatógrafo *se soubermos quais são as substâncias*: fazendo misturas de proporção conhecida, podemos construir *curvas de calibração*, que depois podem ser usadas na determinação da proporção de amostras desconhecidas.

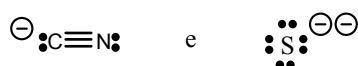
1.1.6. (a)



(b)



(c)

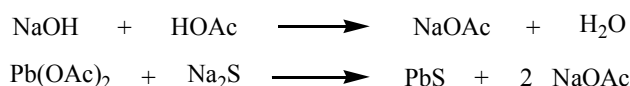


Imaginando uma simples ruptura homolítica da ligação S - C, vemos que os “produtos” precisam adquirir um elétron cada um para formar os íons acima. Naturalmente, esses elétrons provêm do sódio metálico, que forma os íons Na^+ .



Isto **não** é uma proposta de mecanismo, é apenas uma maneira fácil de visualizar a necessidade de adição de dois elétrons.

1.1.7.



1.1.9.

$$\text{MM de } \text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2 = 9 \times 12,0107 + 14 \times 1,00794 + 2 \times 15,9994 = 154,20626$$

$$\begin{array}{l} \text{Porcentagem de C} \\ \text{(calculada)} \end{array} = \frac{9 \times 12,0107}{154,20626} \times 100 = 70,10 \% \text{ C}$$

$$\begin{array}{l} \text{Porcentagem de H} \\ \text{(calculada)} \end{array} = \frac{14 \times 1,00794}{154,20626} \times 100 = 9,15 \% \text{ H}$$

Os valores encontrados experimentalmente na análise apresentam, com estes, diferenças inferiores à tolerância de $\pm 0,4$ unidades de porcentagem:

$$\left. \begin{array}{l} 70,21 - 70,10 = 0,11 \\ 9,46 - 9,15 = 0,31 \end{array} \right\} \text{ambos inferiores a } 0,4$$

Isto significa que a análise quantitativa elementar confirma que a fórmula da substância pode mesmo ser $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$.

1.1.10.

$$\text{MM de } \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2 = 10 \times 12,0107 + 14 \times 1,00794 + 2 \times 15,9994 = 166,21696$$

$$\begin{array}{l} \text{Porcentagem de C} \\ \text{(calculada)} \end{array} = \frac{10 \times 12,0107}{166,21696} \times 100 = 72,26 \% \text{ C} \quad |72,26 - 72,04| < 0,4$$

$$\begin{array}{l} \text{Porcentagem de H} \\ \text{(calculada)} \end{array} = \frac{14 \times 1,00794}{166,21696} \times 100 = 8,49 \% \text{ H} \quad |8,49 - 8,35| < 0,4$$

Sim, os valores estão de acordo com a fórmula $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$.

1.1.11. (a) As análises de A e de B não deveriam mostrar diferença alguma, pois as substâncias são isômeras, ambas apresentando fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Já as substâncias A e C são diferentes, os valores das diferenças estão mostrados a seguir, na resposta a (b).

(b) Para B, as porcentagens teóricas são as mesmas de problema 1.1.10.

$$\begin{array}{l} |72,26 - 72,03| = 0,23 < 0,4 \\ |8,49 - 8,73| = 0,24 < 0,4 \end{array}$$

Os valores estão de acordo com a estrutura.

Para C:

$$\text{MM de } \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O} = 10 \times 12,0107 + 12 \times 1,00794 + 15,9994 = 148,20168$$

$$\text{Porcentagem de C (calculada)} = \frac{10 \times 12,0107}{148,20168} \times 100 = 81,04 \% \text{ C} \quad |81,04 - 81,02| < 0,4$$

$$\text{Porcentagem de H (calculada)} = \frac{12 \times 1,00794}{148,20168} \times 100 = 8,16 \% \text{ H} \quad |8,16 - 8,28| < 0,4$$

Os valores experimentais estão de acordo com a fórmula.

1.1.12.

Glicerina: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$; MM = 92,09; C 39,13 %; H 8,76 %

Monocloridrina: $\text{C}_3\text{H}_7\text{ClO}_2$; MM = 110,54; C 32,60 %; H 6,38 %.

Dicloridrina: $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$; MM = 128,98; C 27,94 %; H 4,69 %.

Como as porcentagens de carbono e hidrogênio diferem, entre os produtos, por um valor bem maior do que o erro normal das análises ($\pm 0,4$ unidades de porcentagem), seria perfeitamente possível saber se o composto contém 1 ou 2 átomos de cloro em sua molécula.

1.1.13. As porcentagens são C 40,00; H 6,71 %; O 53,29 % para ambos os casos e também idênticas às porcentagens da figura 1.1.4. Isto ocorre porque todos esses compostos têm a mesma fórmula mínima, $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ($n = 3$ para o ácido láctico e $n = 4$ para a L-eritrose).

1.1.14.

$$\text{(C): } \frac{54,53}{12,0107} = 4,5401184 \Rightarrow \frac{4,5401184}{2,2700851} = 1,9999772 \Rightarrow 2$$

$$\text{(H): } \frac{9,15}{1,00794} = 9,0779213 \Rightarrow \frac{9,0779213}{2,2700851} = 3,9989343 \Rightarrow 4$$

$$\text{(O): } \frac{36,32}{15,9994} = 2,2700851 \Rightarrow \frac{2,2700851}{2,2700851} = 1,0000000 \Rightarrow 1$$

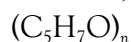


1.1.15.

$$\text{(C): } \frac{72,03}{12,0107} = 5,9971525 \Rightarrow \frac{5,9971525}{1,2025451} = 4,99 \Rightarrow 5$$

$$\text{(H): } \frac{8,73}{1,00794} = 8,6612298 \Rightarrow \frac{8,6612298}{1,2025451} = 7,20 \Rightarrow 7$$

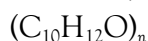
$$\text{(O): } \frac{19,24}{15,9994} = 1,2025451 \Rightarrow \frac{1,2025451}{1,2025451} = 1,00 \Rightarrow 1$$



$$\text{(C): } \frac{81,02}{12,0107} = 6,7456518 \Rightarrow \frac{6,7456518}{0,6687751} = 10,08 \Rightarrow 10$$

$$\text{(H): } \frac{8,28}{1,00794} = 8,2147747 \Rightarrow \frac{8,2147747}{0,6687751} = 12,28 \Rightarrow 12$$

$$\text{(O): } \frac{10,70}{15,9994} = 0,6687751 \Rightarrow \frac{0,6687751}{0,6687751} = 1,00 \Rightarrow 1$$



1.1.16.

$$(2p+1) \times (2q+1) = 4pq + 2q + 2p + 1 = \underbrace{2(2pq + q + p)}_{\substack{\text{par} \\ \text{ímpar}}} + 1$$

1.1.17. O abaixamento do ponto de fusão é $\Delta t = 5,50 - 3,45 = 2,05 \text{ } ^\circ\text{C}$.

$$M_a = \frac{K_f \times m_a \times 1000}{\Delta t \times m_s} = \frac{512 \times 4,48 \times 1000}{2,05 \times 50,0} = 223,8 \approx 224$$

1.1.18. Fórmula mínima: como a soma das porcentagens é 99,8 %, não há outros elementos na fórmula.

$$\begin{aligned} \text{(C): } \frac{64,1}{12,0107} &= 5,3369079 \Rightarrow \frac{5,3369079}{0,8828665} = 6,04 \Rightarrow 6 \\ \text{(H): } \frac{4,40}{1,00794} &= 4,3653392 \Rightarrow \frac{4,3653392}{0,8828665} = 4,94 \Rightarrow 5 \\ \text{(Cl): } \frac{31,3}{35,4527} &= 0,8828665 \Rightarrow \frac{0,8828665}{0,8828665} = 1,00 \Rightarrow 1 \end{aligned}$$

A fórmula mínima é $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_n$, cuja massa é 112,56. Como a massa molecular, calculada no problema anterior, é de aproximadamente 224, vemos que $n = 2$ e a fórmula molecular da substância é $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$.

Problemas do final do capítulo

1. O abaixamento do ponto de fusão foi de $178,5 - 142,9 = 35,6 \text{ } ^\circ\text{C}$.

$$M_a = \frac{K_f \times m_a \times 1000}{\Delta t \times m_s} = \frac{39,7 \times 61,3 \times 1000}{35,6 \times 534,5} = 127,9$$

2. Conteúdo de oxigênio: $100 - 76,21 - 11,23 = 12,56 \text{ } \%$.

$$\begin{aligned} \text{(C): } \frac{76,21}{12,0107} &= 6,3451756 \Rightarrow \frac{6,3451756}{0,7850294} = 8,08 \Rightarrow 8 \\ \text{(H): } \frac{11,23}{1,00794} &= 11,141536 \Rightarrow \frac{11,141536}{0,7850294} = 14,2 \Rightarrow 14 \\ \text{(O): } \frac{12,56}{15,9994} &= 0,7850294 \Rightarrow \frac{0,7850294}{0,7850294} = 1,00 \Rightarrow 1 \end{aligned}$$

Temos, portanto, uma fórmula mínima $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, de massa 126,20. Como a massa molar determinada no problema anterior foi de 127,9, concluímos que $n = 1$, ou seja, a fórmula molecular é a fórmula mínima $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$.

$$3. \text{(a) } \Delta t \text{ (} ^\circ\text{C)} = c \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right) \times K_f \text{ (U)} \Rightarrow U = \frac{^\circ\text{C} \times \text{kg}}{\text{mol}}$$

$$\text{(b) } \Delta t = c \times K_f = \frac{n_a \text{ (mol)}}{w_s \text{ (kg)}} \times K_f = \frac{\frac{m_a \text{ (g)}}{M_a \text{ (g/mol)}}}{\frac{m_s \text{ (g)}}{1000 \text{ (g/kg)}}} \times K_f$$

$$\text{ou } \Delta t(^{\circ}\text{C}) = \frac{m_a(\text{g}) \times 1000(\text{g/kg}) \times K_f}{M_a(\text{g/mol}) \times m_s(\text{g})}$$

$$\text{de onde } M_a(\text{g/mol}) = \frac{m_a(\text{g}) \times 1000(\text{g/kg}) \times K_f}{\Delta t(^{\circ}\text{C}) \times m_s(\text{g})}.$$

(c) Pela expressão acima,

$$K_f = \frac{M_a(\text{g/mol}) \times \Delta t(^{\circ}\text{C}) \times m_s(\text{g})}{m_a(\text{g}) \times 1000(\text{g/kg})} = \frac{M_a \times \Delta t \times m_s}{m_a \times 1000} \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times \frac{^{\circ}\text{C} \times \text{g}}{\text{g}} \times \frac{\text{kg}}{\text{g}};$$

$$\text{as unidades de } K_f \text{ são, portanto, } \frac{^{\circ}\text{C} \times \text{kg}}{\text{mol}}.$$

4. A molécula tem que conter, no mínimo, 1 átomo de carbono. Se sua massa molecular for M , sabemos que 7,81 % de M é igual à massa atômica do carbono:

$$0,0781 \times M = 12,0107 \Rightarrow M = 153,79$$

5. A massa total do outro elemento na molécula seria $153,79 - 12,0107 = 141,78$; como ele é monovalente, esta massa corresponderia a 4 átomos:

$$\text{massa atômica} = \frac{141,78}{4} = 35,44$$

Fácil reconhecer a massa atômica do cloro, não? CCl_4 é, evidentemente, nossa fórmula.

6. Determinando a fórmula mínima:

$$\text{(C): } \frac{60,98}{12,0107} = 5,0771396 \Rightarrow \frac{5,0771396}{1,6925635} = 3,00$$

$$\text{(H): } \frac{11,94}{1,00794} = 11,845943 \Rightarrow \frac{11,845943}{1,6925635} = 7,00$$

$$\text{(O): } \frac{27,08}{15,9994} = 1,6925635 \Rightarrow \frac{1,6925635}{1,6925635} = 1,00$$

Como os números são muito redondos, podemos concluir que a fórmula mínima é $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$, cuja massa é 59,09.

No entanto, esta **não** é a resposta correta para a pergunta do problema, pois nenhum composto contendo apenas C, H e O pode conter número **ímpar** de hidrogênios: a menor fórmula possível para este material é, portanto, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$, cuja massa é 118,17.

7. A massa molecular da tirosina é 181,19. Se 1 mol da proteína contém n moles de tirosina, teremos:

$$\frac{n \times 181,19}{MM} = 0,0021 \Rightarrow MM = \frac{n \times 181,19}{0,0021} = n \times 8,6 \times 10^4$$

A menor massa molecular possível é para $n = 1$, sendo, portanto, ≈ 86.000 .

Observação: para resolver este problema, que é um cálculo apenas aproximado, foi desconsiderado o fato de que a tirosina, para ser incorporada à estrutura da proteína, tem que formar ligações peptídicas que alteram a massa do fragmento adicionado, em relação à massa do aminoácido original.

8.

$$\frac{24,305}{MM} = 0,0272 \Rightarrow MM = 893,6$$

A fórmula da clorofila a é $C_{55}H_{72}MgN_4O_5$, que resulta em massa molecular 893,49.

9. Pelo gráfico da figura 1.1.4 você percebe que a porcentagem de carbono em um alcano aumenta conforme aumenta o número de carbonos, aproximando-se do valor da porcentagem dos alcenos (85,63), que seria, então, o maior valor que estamos procurando.

Se quiser, porém, proceder de forma mais rigorosa, pode fazer o seguinte: se tivermos um alcano com n átomos de carbono em sua molécula, chamando de M_C a massa atômica do carbono e de M_H a massa atômica do hidrogênio, podemos dizer que sua massa molecular é (lembrando que a fórmula do alcano é C_nH_{2n+2}) $n \times M_C + (2n + 2) \times M_H$; a porcentagem de carbono será, portanto,

$$\%C = \frac{nM_C}{nM_C + 2nM_H + 2M_H} \times 100.$$

Observe que, no membro à direita do sinal de igualdade, n é a única variável; os outros valores são todos constantes. Dividindo tanto o numerador como o denominador por n , chegamos a uma expressão mais fácil de analisar, porque agora a variável n aparece apenas uma vez:

$$\%C = \frac{M_C}{M_C + 2M_H + \frac{2M_H}{n}} \times 100.$$

É bem evidente que, conforme n aumenta, o termo $2M_H/n$ diminui; conseqüentemente, a porcentagem de carbono aumenta com o valor de n , atingindo seu maior valor no limite quando $n \rightarrow \infty$:

$$\text{máxima \%C} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{M_C}{M_C + 2M_H + \frac{2M_H}{n}} \times 100 = \frac{M_C}{M_C + 2M_H} \times 100$$

A última expressão é, claramente, idêntica à porcentagem de carbono dos alcenos (C_nH_{2n}), ou seja, 85,63 %.

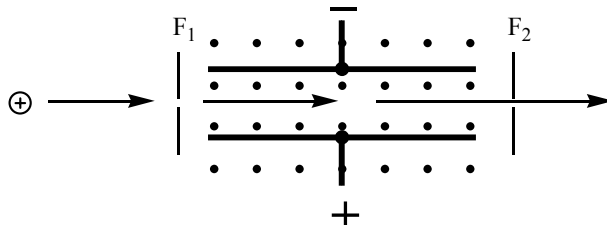
10. Podemos proceder por eliminação:

- (f) porque um hidrocarboneto não contém oxigênio;
 - (b), (c), (g), (h) porque essas funções requerem mais de um oxigênio;
 - (a), (i), (j) porque essas funções requerem insaturações;
 - (e) porque o menor álcool que existe tem ponto de ebulição acima de 40 °C.
- Ficamos, portanto, apenas com uma das possibilidades oferecidas: (d), éter.

Capítulo 1.2.

Problemas do texto

1.2.1. Um filtro que foi efetivamente utilizado está esquematizado a seguir.



Os íons têm que atravessar as duas fendas alinhadas F_1 e F_2 . Entre elas há um campo elétrico que exerce sobre os íons positivos uma força **para cima**. Note que a força exercida pelo campo elétrico **não depende da velocidade**, sendo a mesma para todos os íons de mesma carga. Aplica-se também um campo magnético (representado pelos pontos) perpendicular ao plano do papel de forma a exercer sobre os íons positivos uma força **para baixo**. O valor desta força, sendo magnética, dependerá da **velocidade** dos íons: portanto, apenas íons **com uma determinada velocidade** terão a força para baixo e para cima perfeitamente neutralizadas. Somente estes íons conseguem passar pela segunda fenda.

1.2.2.

$$\frac{1}{2}mv^2 = zV \quad \Rightarrow \quad v^2 = \frac{2zV}{m}$$

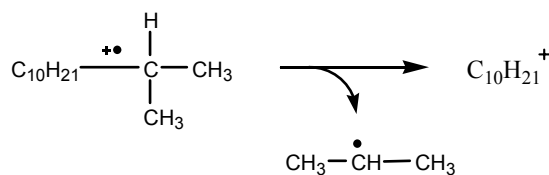
$$r = \frac{mv^2}{F_c} = \frac{mv^2}{Bzv} = \frac{mv}{Bz} \quad \Rightarrow \quad v^2 = \frac{r^2 B^2 z^2}{m^2}$$

$$\therefore \frac{2zV}{m} = \frac{r^2 B^2 z^2}{m^2}, \quad \text{ou} \quad 2V = \frac{r^2 B^2 z}{m} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{m}{z} = \frac{r^2 B^2}{2V}}$$

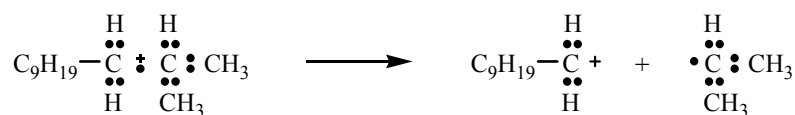
1.2.4. Sim, pois esses picos corresponderiam às fragmentações mostradas nos esquemas 1.2.2 e 1.2.3, com R^+ perdendo sempre 28 unidades de massa (correspondendo à perda de $\text{CH}_2=\text{CH}_2$). E de fato, todos esses picos (exceto o de m/z 197) estão presentes no espectro experimental do tetradecano, como você verá logo.

1.2.5. Sim, porque corresponderiam a perda de CH_3^\bullet (15 uma) e depois sucessivas perdas de $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (28 uma).

1.2.8. A perda de um radical n -propilo não é um processo especialmente favorecido, mas neste caso pode ocorrer a perda de um radical isopropilo: este é tão estável que torna a ruptura um processo muito provável, mesmo com formação de carbocátion primário.



Ou veja assim:



1.2.10. (a) O valor mais provável para a massa molecular é 98 (você não desperdiçou seu tempo achando que poderia ser 97 ou 105 ou 117, não é!).

(b) A substância deve conter oxigênio, $100 - 73,51 - 9,98 = 16,51$ % de oxigênio.

$$\begin{aligned} \text{(C): } \frac{73,51}{12,0107} &= 6,120376 \Rightarrow \frac{6,120376}{1,0319137} = 5,93 \Rightarrow 6 \\ \text{(H): } \frac{9,98}{1,00794} &= 9,901383 \Rightarrow \frac{9,901383}{1,0319137} = 9,60 \Rightarrow 10 \\ \text{(O): } \frac{16,51}{15,9994} &= 1,0319137 \Rightarrow \frac{1,0319137}{1,0319137} = 1,00 \Rightarrow 1 \end{aligned}$$

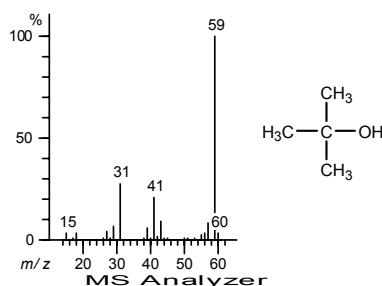
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ é a fórmula mínima. Como a massa desta fórmula mínima é 98,14, conclui-se que $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ é também a fórmula molecular ($n = 1$).

Esta substância é o 5-hexin-1-ol.

1.2.11. Sim, pois a ausência do elétron não ligante é que menos perturba a energia da espécie química, pois nenhuma ligação química fica prejudicada por esta ausência. A lacuna localizada no par de elétrons não ligantes deve corresponder à espécie química mais estável (de menor energia) que é possível para uma estrutura assim.

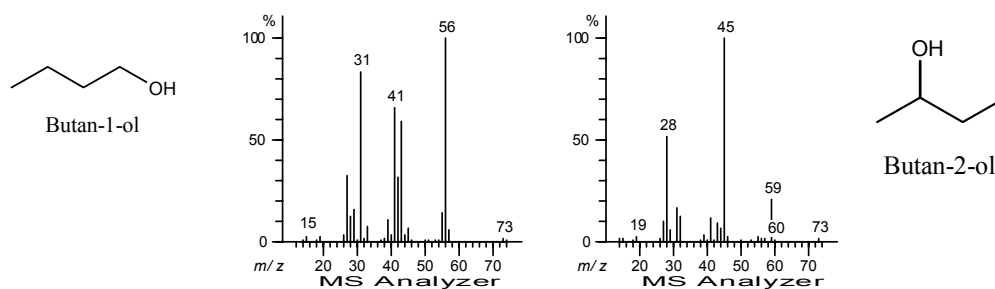
A fragmentação α parece ser um processo fortemente favorecido, pois forma uma ligação π $\text{C}=\text{O}$ que sabemos ser uma ligação muito forte. Note como o cátion representado tem a mesma estrutura que uma cetona protonada.

1.2.13. É de se esperar pico molecular (74) pouco intenso ou inexistente, e um pico muito forte em $\text{M}-15$, ou seja, em 59. O espectro reproduzido a seguir mostra exatamente isto.



1.2.14. Sim, pois a fragmentação α do butan-2-ol deveria originar picos em 59 (74-15) e em 45 (74-29), sendo o de 45 mais forte; a fragmentação α de butan-1-ol não dá origem a nenhum desses dois, mas apenas a um pico em 31 (74-43, C_3H_7). Estamos aqui ignorando a fragmentação α correspondendo a perda de H^\bullet (74-1) porque esses picos são normalmente pequenos (mas em alguns casos podem se tornar importantes).

De fato, os espectros dos dois álcoois mostrados a seguir estão de acordo com essas considerações.

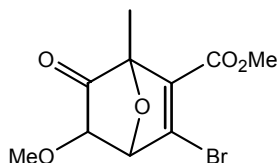


Aproveite para observar o pico muito forte em 56, no espectro de butan-1-ol: a massa é **par**, indicando que provém de perda de molécula neutra, não radicalar; a diferença $74 - 56 = 18$ sugere fortemente perda de água. Muitos álcoois podem perder água, mas vários outros não. Compare com outros espectros de álcoois já mostrados aqui.

1.2.15. “A” corresponde ao ácido decanóico (massa molecular par, 172) e “B” à decanamida (massa molecular ímpar, 171). Observe como os fragmentos de massa **par** são muito mais importantes no espectro da amida, que tem massa **ímpar**.

1.2.16. Os picos de I^+ (127) e de Br^+ (79 e 81) estão claramente visíveis. Já os picos de Cl^+ (35 e 37) estão muito pequenos, e o de F^+ está virtualmente invisível.

1.2.17. Não se pode ter muita certeza, mas a presença de dois picos quase da mesma intensidade (o da esquerda um pouquinho maior) separados por duas unidades de massa em 231 e 233, sugerem que o material contém bromo sim. Segundo determinado por várias outras análises, a fórmula deste material é a seguinte:



A massa molecular desta substância é 291 (290 e 292 em partes quase iguais), de maneira que os picos de maior massa que vimos (231 e 233) correspondem à perda de 59 unidades de massa (poderia ser $\cdot CO_2CH_3$!).

1.2.18 N_2 : 28,0134; C_2H_4 : 28,05316.

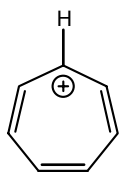
1.2.19. Massa de C_2H_6 : 30,0469501914; massa de CH_2O : 30,0105646861.

1.2.20. Para $C_9H_{12}O_2$, a massa deveria ser 152,0837296274; fazendo a diferença entre este e o valor encontrado (152,08397) e dividindo pelo valor calculado, obtemos:

$$\frac{152,0837296274 - 152,08397}{152,0837296274} = -1,58 \times 10^{-6}.$$

Vemos que a diferença é menor do que 2 ppm, confirmando a fórmula proposta.

1.2.21. O íon tropílio é aromático e, portanto, excepcionalmente estável.



6 (ou seja, $4n+2$) elétrons π

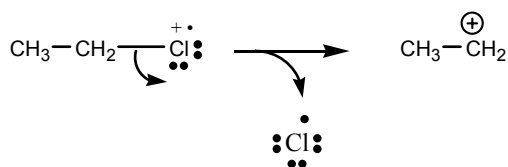
1.2.22. O espectro **B** é o do acetato de benzilo, pois é o que apresenta o íon tropílio (91) característico de derivados benzílicos. Por outro lado, o espectro **A** é o que apresenta o íon benzoílo ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{O}^+$) em 105.

1.2.23.

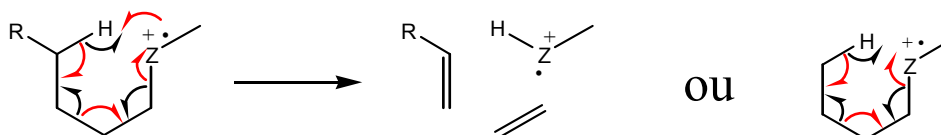
$$\begin{array}{ccc} m_1 & \xrightarrow{-15} & m_2 \\ 152 & & 137 \end{array} \quad m^* = \frac{137^2}{152} = 123,5$$

E, de fato, existe um pico de íon metaestável em 123,7. Segundo a IUPAC, uma maneira apropriada de descrever esta situação é a seguinte: (m^* , $152 \rightarrow 137$, calculado 123,5, observado 123,7).

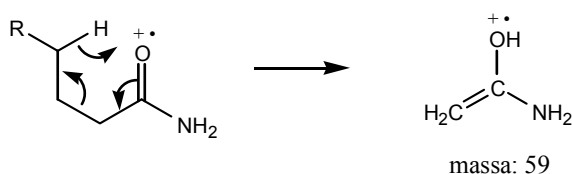
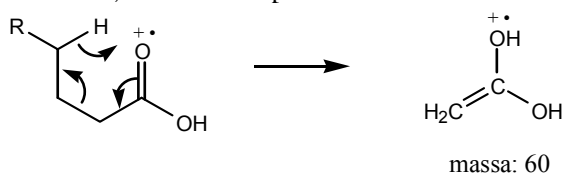
1.2.24.



1.2.25.



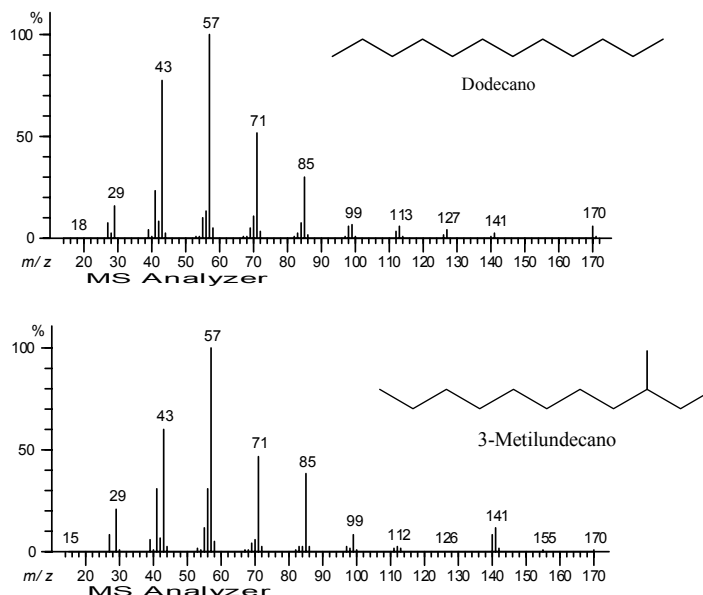
1.2.26. Para C, H, O deve ser par, pois é um íon radicalar (como o íon molecular); para número ímpar de átomos de N, deve ser ímpar.



Problemas do final do capítulo

1. Sim, pois para vários alcanos o pico correspondente a C_4 já é mesmo o principal do espectro; neste caso específico, C_4H_9^+ pode ser facilmente um cátion *terc*-butilo, muito estável, sendo o pico correspondente muito maior do que qualquer outro.

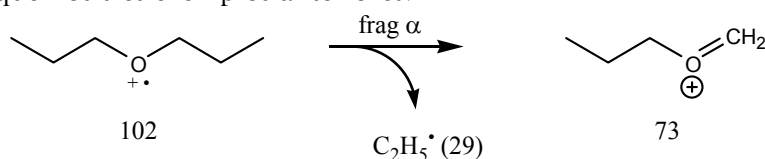
2. Seria obviamente de se esperar uma diminuição do pico molecular (170) para o 3-metilundecano (por causa da possibilidade de formar um carbocátion secundário) e um aumento do pico de C_{10} (m/z 141), que corresponde a uma fragmentação α com saída do radical $C_2H_5^\bullet$; não seria de se esperar um aumento significativo do pico de C_{11} (m/z 155) porque o radical CH_3^\bullet é mais difícil de formar do que $C_2H_5^\bullet$. Não há razão para esperar aumento do pico de C_9 (m/z 127). Nos espectros experimentais, reproduzidos a seguir, observa-se diminuição de C_9 .



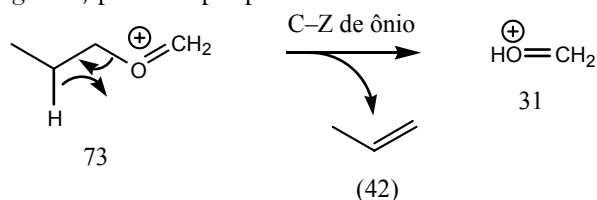
3. (a) O pico do íon molecular (102) deveria ser visível, pois nos exemplos anteriores ele só não era visível para o composto 3, quando a fragmentação levava a um carbocátion muito estável (terciário), o que não pode ocorrer neste caso de agora.

(b) O pico em 87 deve ser fraco, pois não pode resultar de uma fragmentação α .

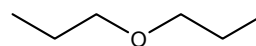
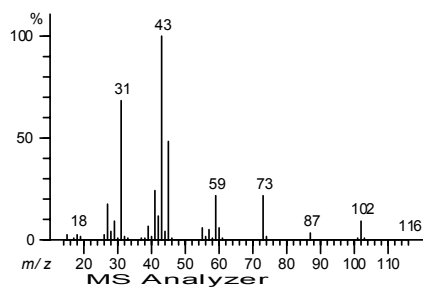
(c) O pico em 73, neste caso, pode resultar de uma fragmentação α , e deve ser mais forte do que nos três exemplos anteriores.



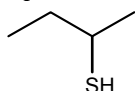
(d) O único pico que pode aparecer como resultado de fragmentação α , neste caso, é o de m/z 73. Se este íon sofrer uma fragmentação C-Z de íon ônio com transferência de hidrogênio, perderá propileno formando o íon de massa 31.



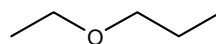
Esperamos assim que o pico em 31 seja forte como no composto 1 dos exemplos.

Éter di-*n*-propílico

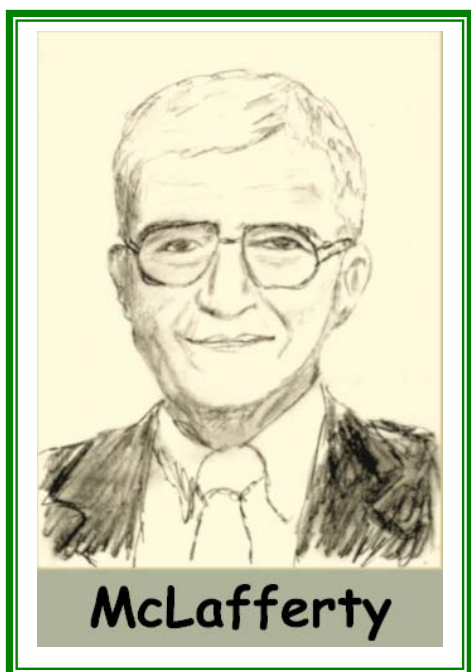
4. O que contém enxofre é o de massa molecular 90, pois este tem um pico de isótopos em $M + 2$ bem maior do que o outro. As fórmulas são:



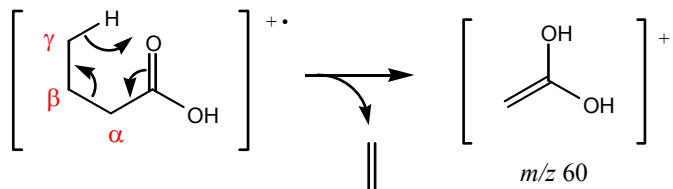
Espectro A



Espectro B



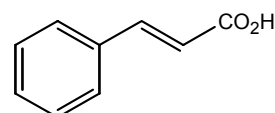
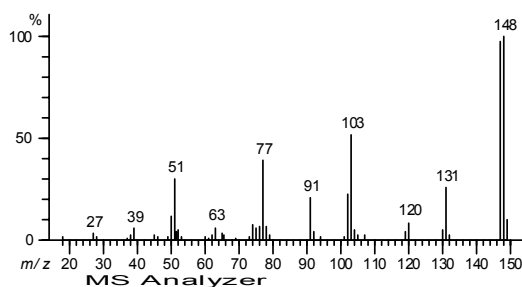
5. O íon de m/z 60 forma-se através do chamado rearranjo de McLafferty:



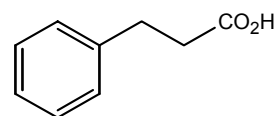
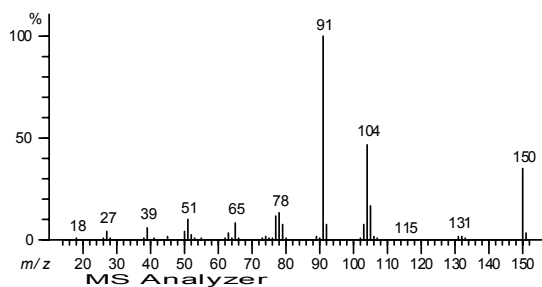
É evidente, pelo esquema, que a ocorrência deste rearranjo exige que haja um hidrogênio em γ . Os ácidos da questão que não apresentam pico em 60 são aqueles que não possuem a posição γ .

Fred W. McLafferty, nascido em 1923, professor da Universidade de Cornell.

6. Confira nos espectros a seguir as suas respostas.

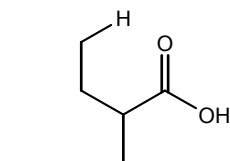
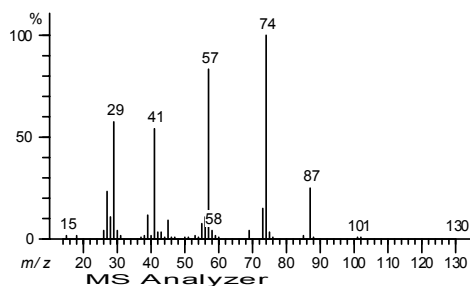


Ácido cinâmico



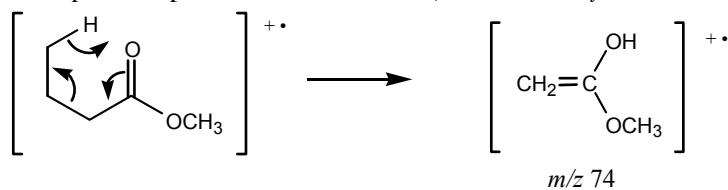
Ácido hidrocinâmico

7. Confira você mesmo no espectro a seguir, e explique adequadamente.

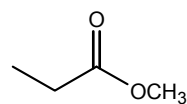
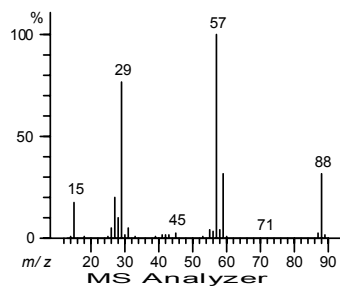


Ácido (±)-2-Metilbutanóico

8. (a) A mesma que nos problemas anteriores, um rearranjo de McLafferty:

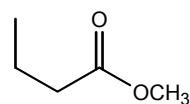
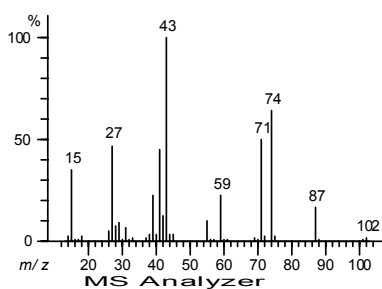


(b) Propionato de metilo não tem o hidrogênio em γ requerido para o rearranjo de McLafferty. O pico em 74 está ausente de seu espectro.



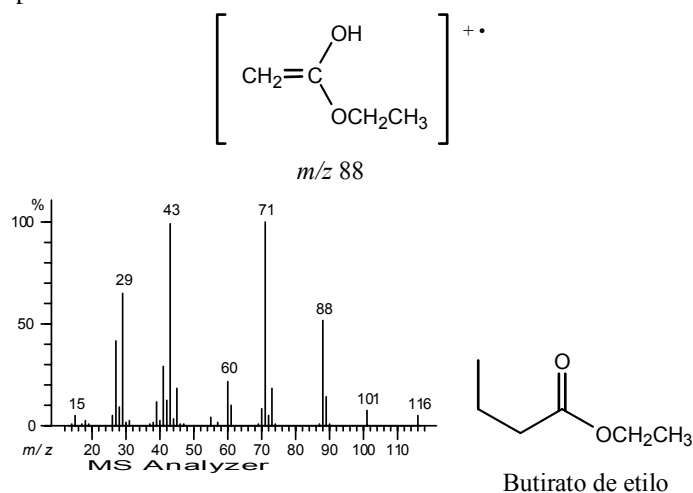
Propionato de metilo

(c) Butirato de metilo deve dar um pico em 74, pois tem hidrogênio γ .



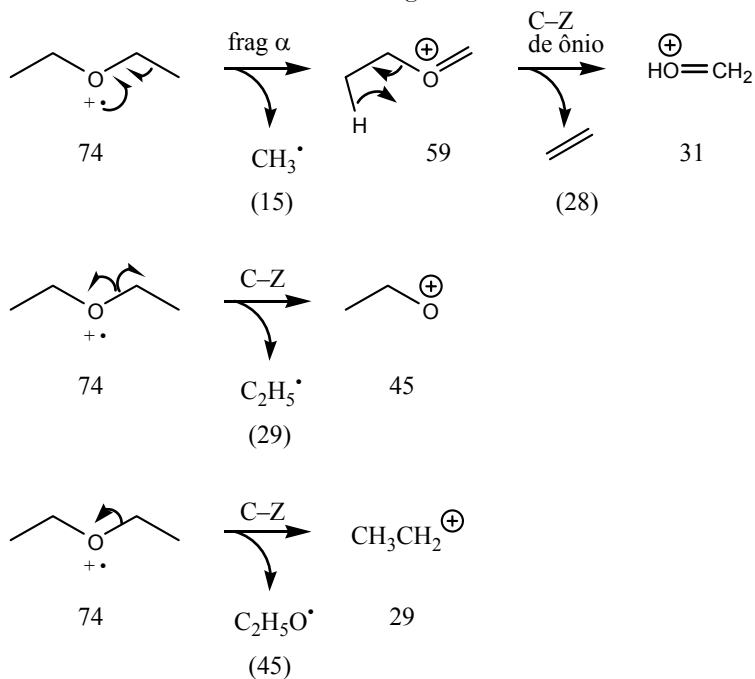
Butirato de metilo

(d) Seria o pico em 88:

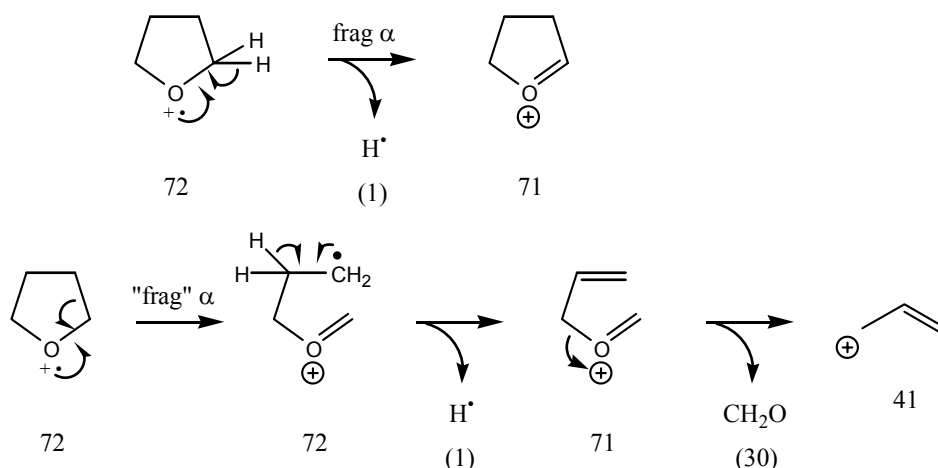


10. Com compostos cíclicos, boa parte das fragmentações α podem não conduzir a perda de massa, pois o “fragmento neutro” pode continuar ligado à função principal.

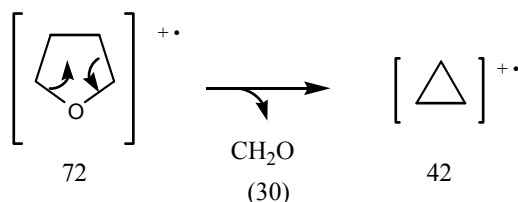
O éter dietílico sofre a fragmentação α esperada (perda de CH_3^\bullet), fragmentações C-Z (perda de $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ e perda de $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\bullet$) e fragmentação C-Z do íon ônio (proveniente da fragmentação α) com transferência de hidrogênio.



O tetra-hidrofurano, por fragmentação α só pode perder H^\bullet ou formar outro íon com a mesma massa do íon molecular. Este pode também perder H^\bullet e formar um íon insaturado que pode facilmente perder formaldeído formando o cátion alílico, assim explicando o pico em 41.



O pico em 42 (que, a propósito, é o principal do espectro) é um pouco mais difícil de explicar. Como tem massa par, você deve naturalmente pensar em um rearranjo do íon molecular, com perda de uma molécula neutra. Pela diferença de massa, a molécula neutra seria novamente o formaldeído. Com um pouco de ginástica mental você pode possivelmente chegar a:



11.

Aceleração elétrica:

$$\frac{1}{2}mv^2 = zV$$

Deflexão pelo campo magnético:

$$F_c = \frac{mv^2}{r}$$

ou

$$Bzv = \frac{mv^2}{r}$$

Equação do espectrômetro de massas:

$$\frac{m}{z} = \frac{r^2 B^2}{2V} \quad (1)$$

Tudo se passa como se houvesse um íon de massa m^* e carga z^* :

$$\frac{m^*}{z^*} = \frac{r^{*2} B^2}{2V} \Rightarrow r^{*2} = \frac{m^*}{z^*} \times \frac{2V}{B^2} \quad (2)$$

Mas na realidade, o íon que sofreu aceleração elétrica foi o íon de massa m_1 e carga z_1 , atingindo uma velocidade v :

$$\frac{1}{2}m_1 v^2 = z_1 V \Rightarrow v^2 = \frac{2Vz_1}{m_1} \quad (3)$$

Neste momento, este íon se fragmenta, formando o novo íon de massa m_2 e carga z_2 ; se este íon continuar a se mover com a mesma velocidade v (adquirida pelo íon m_1), sofrerá uma força centrípeta por ação do campo magnético que será dada por:

$$Bz_2v = \frac{m_2v^2}{r} \Rightarrow v = \frac{Bz_2r}{m_2} \Rightarrow \boxed{v^2 = \frac{B^2z_2^2r^2}{m_2^2}} \quad (4)$$

Combinando (3) com (4):

$$\frac{2Vz_1}{m_1} = \frac{B^2z_2^2r^2}{m_2^2} \Rightarrow \boxed{r^2 = \frac{m_2^2}{z_2^2} \times \frac{z_1}{m_1} \times \frac{2V}{B^2}} \quad (5)$$

Mas $r = r^*$, então podemos combinar (5) com (2);

$$\frac{m^*}{z^*} \times \frac{2V}{B^2} = \frac{m_2^2}{z_2^2} \times \frac{z_1}{m_1} \times \frac{2V}{B^2} \Rightarrow \boxed{\frac{m^*}{z^*} = \frac{m_2^2z_1}{m_1z_2^2}}$$

Capítulo 1.3.

Problemas do texto

1.3.2.

$$\varepsilon = \frac{A \text{ (adimensional)}}{c \text{ (mol L}^{-1}\text{)} \times l \text{ (cm)}} \quad \therefore \text{ unidades de } \varepsilon : \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

1.3.3.

$$\varepsilon = \frac{A \text{ (adimensional)}}{c \text{ (g L}^{-1}\text{)} \times l \text{ (cm)}} \quad \therefore \text{ unidades de } \varepsilon : \text{L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

1.3.4.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l, \text{ então } c = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0,63}{5248 \cdot 1,0} = 0,00012 \text{ mol/L, ou } 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

1.3.5.

$$\varepsilon = \frac{A}{c \times l} = \frac{0,75}{0,05 \times 1,0} = 15 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

1.3.6.

$$l = \frac{A}{\varepsilon \times c} = \frac{1,71}{9500 \times 1,50 \times 10^{-4}} = 1,20 \text{ cm.}$$

1.3.6.

$$(a) c = \frac{A}{\varepsilon \times l} = \frac{2,0}{16000 \times 1,0} = 1,25 \times 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

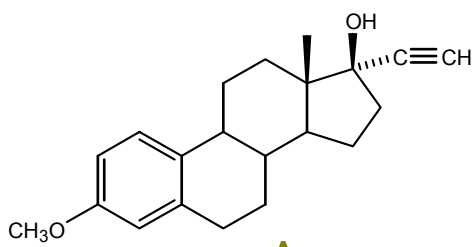
(b) $A = \varepsilon \times c \times l = 900 \times 1,25 \times 10^{-4} \times 1,00 = 0,11$.

1.3.7. Sim, pois as transições possíveis para alcanos são as de maior energia, ou seja, as de menor comprimento de onda.

1.3.8. Sim, pois o estado triplete está geralmente em nível de energia inferior ao singlete; a diferença de energia para o estado fundamental é, portanto, menor para o triplete (fosforescência), o que corresponde a comprimento de onda maior

Problemas do final do capítulo

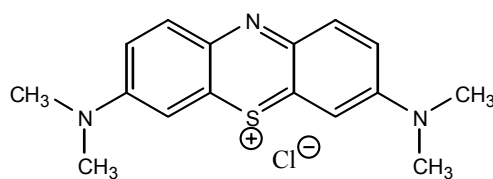
1.



A
Mestranol

λ_{\max} 278 - 287 nm (MeOH)

Incolor



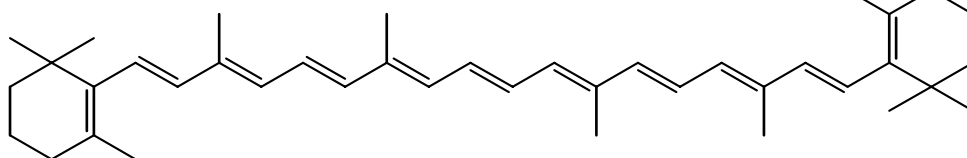
B

Azul de metileno

λ_{\max} 668, 609 nm (CHCl₃)

Azul

(fortemente colorido)



C

β -Caroteno

λ_{\max} 497, 466 nm (CHCl₃)

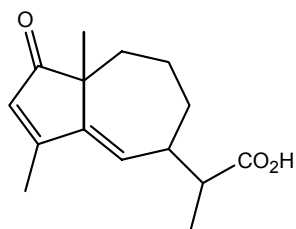
Vermelho escuro

(fortemente colorido)

2. Sim, pois o grupo responsável pela absorção no visível da 2,4-dinitrofenil-hidrazina essencialmente é conservado nas 2,4-dinitrofenil-hidrazonas. De fato, esses produtos são geralmente amarelos ou alaranjados, às vezes vermelhos.

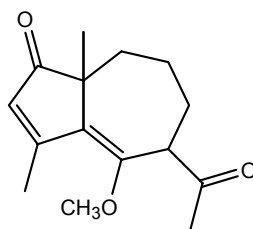
3. $242 - 5 = 237$ nm.

4.

*A*

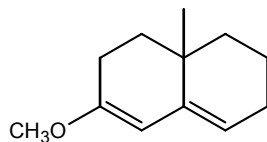
202 +	
30	(dupla estendendo conjugação)
12	1 β
18	1 γ
18	1 δ
<hr/>	
280	

Este corresponde melhor

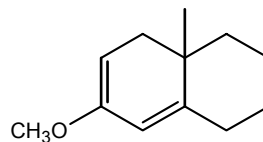
*B*

202 +	
30	(dupla estendendo conjugação)
12	1 β
18	1 γ
18	1 δ
31	OCH ₃ em δ
<hr/>	
311	

5.

*A*

	214 +
Resíduos de anel 3 x 5	15
Dupla exo	5
Grupo OMe	6
<hr/>	
	240 nm

*B*

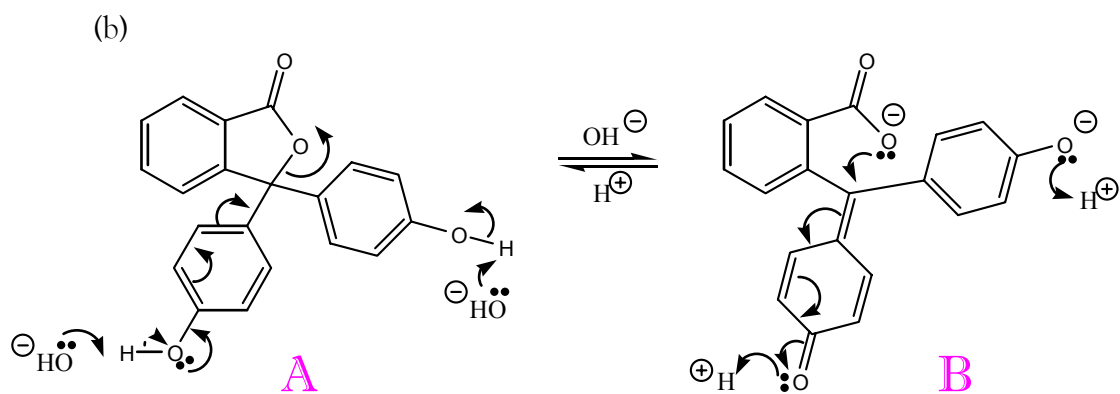
	253 +
Resíduos de anel 3 x 5	15
Dupla exo	5
Grupo OMe	6
<hr/>	
	279 nm

Como os dois devem apresentar λ_{\max} bem diferente um do outro, é possível verificar qual se formou por espectroscopia no UV.

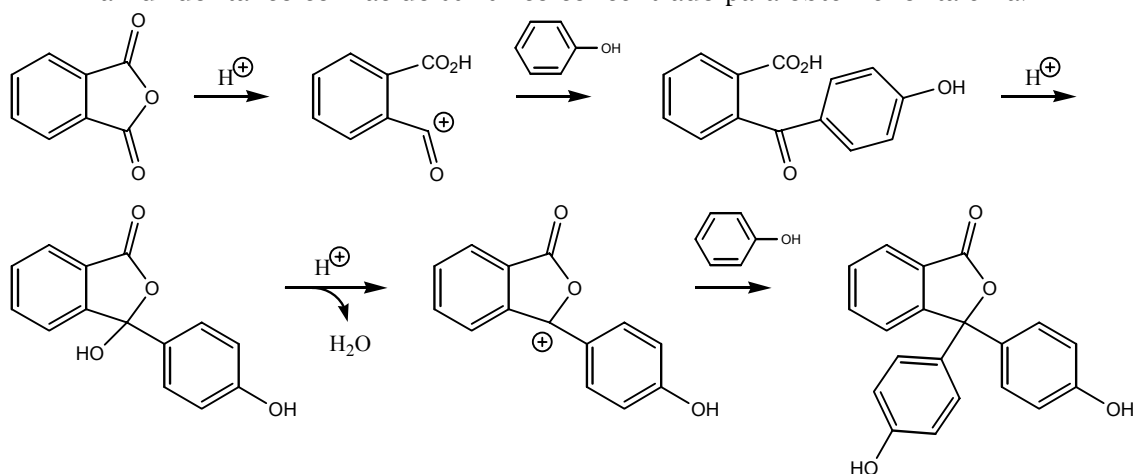
6. (a) Não deve ser colorido, porque a conjugação entre os anéis foi interrompida.
 (b) O produto da reação com aldeído apresenta novamente conjugação entre os anéis, devendo ser colorido. Ele indica a presença de aldeídos porque forma produtos coloridos.
 (c) Sim, pois basta pulverizar a placa com o reagente de Schiff e onde houver aldeído deve se formar uma mancha colorida.

O reagente de Schiff, de fato, é *incolor*; após reação com aldeídos, formam-se soluções púrpuras-violetas.

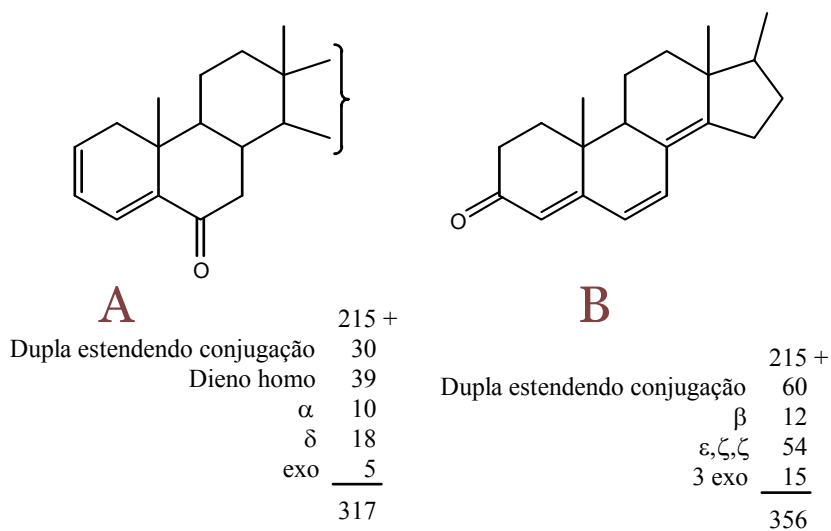
7. (a) Na forma A, os anéis aromáticos estão todos isolados uns dos outros (não há conjugação entre as duplas de um anel e as duplas de outro). Esta deve ser a forma incolor. Na forma B há extensa conjugação entre as duplas dos diferentes anéis, elevando o valor de λ_{\max} para a região do visível; esta deve ser a forma colorida.



(c) Esta é apenas uma reação do tipo Friedel-Crafts entre o cátion acílio do anidrido ftálico e o anel aromático muito reativo do fenol; eliminação de água do produto leva à formação de novo cátion, que reage com outra molécula de fenol. A reação é tão fácil que não requer ácidos de Lewis: basta aquecer fenol e anidrido ftálico com ácido sulfúrico concentrado para obter fenolftaleína.



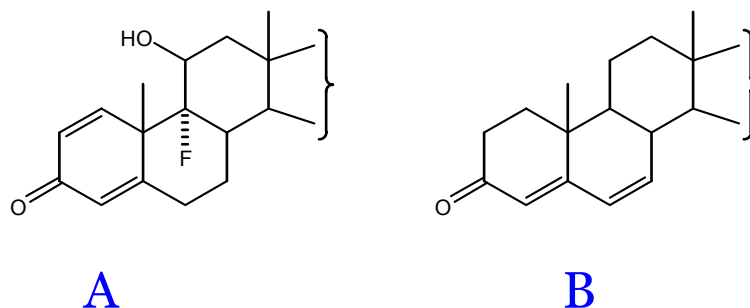
9.



Experimentais: 315 nm

348 nm

10.



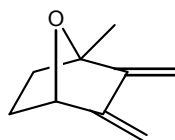
$$\begin{array}{r}
 215 + \\
 \beta, \beta \quad 24 \\
 \text{exo} \quad \underline{5} \\
 244
 \end{array}$$

Experimentais: 239 nm

$$\begin{array}{r}
 215 + \\
 \text{Dupla estendendo conjugação} \quad 30 \\
 \beta \quad 12 \\
 \delta \quad 18 \\
 \text{exo} \quad \underline{5} \\
 280
 \end{array}$$

284 nm

11.



Capítulo 1.4.

Problemas do texto

1.4.2. Por exemplo, a absorção da carbonila vai a 1740 cm^{-1} , um valor bem mais de acordo com o experimental, se calculado com o valor de $k = 12,3 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$.

1.4.3. $\mu = 1,56 \times 10^{-24} \text{ g}$ (veja no texto)

$$k = \mu(2\pi c\nu)^2 = 1,56 \times 10^{-24} \times (2 \times 3,1416 \times 3 \times 10^{10} \times 3621)^2 = 7,3 \times 10^5 \text{ dyn/cm}.$$

1.4.4. Ordenando pela soma das massas atômicas, teríamos:

Material	ΣM	Menor “frequência” de utilização (experimental)
NaCl	58,8	700 cm^{-1}
KBr	103	400 cm^{-1}
AgBr	188	300 cm^{-1}
CsBr	213	250 cm^{-1}
CsI	260	150 cm^{-1}

Não conclua, porém, que este processo é exato. Considere que o AgCl ($\Sigma M = 143,5$) tem limite praticamente idêntico ao do KBr, 400 cm^{-1} , apesar de que a soma das massas para o KBr é apenas 103.

1.4.5. No caso, por exemplo, de uma amostra conter água: o cloreto de sódio é solúvel em água e não pode ser utilizado com este solvente, mas o cloreto de prata é bem insolúvel em água e tolera bem sua presença.

1.4.7. Não pode ser nem um nem outro, pois não há absorções em $\approx 3500\text{ cm}^{-1}$ (OH) nem em $\approx 1700\text{ cm}^{-1}$ (C=O).

1.4.8. (a) Não, porque (você se lembra que usamos uma referência no processo, não?) a atmosfera é a mesma para o feixe da amostra e da referência, portanto a absorção por parte da atmosfera deve ser cancelada.

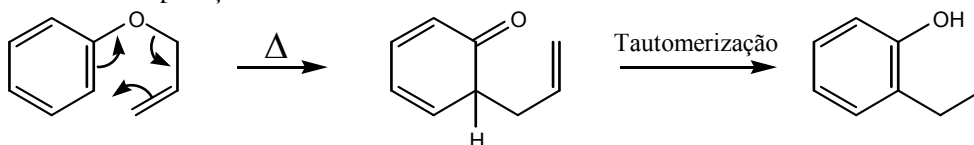
(b) Sim, pois se a amostra (ou a pastilha, ou o solvente) contiver umidade, será produzida uma banda forte em 3700 cm^{-1} que pode nos confundir (poderíamos pensar que a substância contém um grupo OH).

(c) Sim, pois há uma banda de absorção na frequência correspondente ao CO_2 . Provavelmente trata-se de CO_2 dissolvido na amostra ou na pastilha.

(d) As pastilhas devem ser mantidas no interior de dessecadores contendo KOH. As amostras, antes de serem colocadas nas pastilhas, podem receber tratamento semelhante. Muitas vezes uma banda de CO_2 pode ser eliminada mantendo as pastilhas, com amostra e tudo, no interior de um dessecador com KOH por algum tempo. *Naturalmente, é importante que o aparelho de infravermelho seja mantido em um local com ar seco e o mais livre de CO_2 possível, para evitar que a amostra absorva umidade ou CO_2 durante a execução do espectro.* Isto é necessário também porque os aparelhos costumam ter partes internas sensíveis à umidade.

1.4.9. O espectro 1 é o da ciclopentanona (forte absorção de carbonila, C=O, a 1750 cm^{-1}), enquanto que o espectro 2 é do indan-1-ol, pois apresenta absorção de O-H a 3642 cm^{-1} .

1.4.10. Reações que ocorrem apenas por aquecimento, como você está bem lembrado, são geralmente pericíclicas. No caso, é bem óbvio que deve ser um rearranjo de Claisen. O aparecimento de bandas em 3602 e 3650, que podem corresponder a um fenol (O-H), confirmam esta suposição.



Que o produto deve ser um fenol é também confirmado pelo fato de ele ser solúvel em solução aquosa de NaOH (releia a extração).

1.4.12. (a) Um alcano (saturado) de n carbonos deve ter $2n+2$ hidrogênios; o número de insaturações pode ser calculado da seguinte forma:

Número máximo de hidrogênios: 22 (isto é, $2 \times 10 + 2$);

Número real de hidrogênios: 14

$22 - 14 = 8$; $8 \div 2 = 4$ \therefore temos 4 insaturações.

(b) Para um derivado de benzeno precisamos ter um mínimo de 4 insaturações (uma para o anel, e mais três duplas), portanto, *pelo número de insaturações* nosso composto poderia ser um aromático derivado do benzeno.

(c) Pelo espectro: podemos ver uma banda aguda em 3330 cm^{-1} , que está um pouco alta para C-H aromático (deveria ser em 3030 cm^{-1}) e também muito aguda. Mais ainda, há uma banda (pequena, mas claramente visível) em 2118 cm^{-1} , sugerindo fortemente que temos um acetileno; se há um acetileno, já “gastamos” duas insaturações, e não temos mais o número necessário para fazer um aromático. A conclusão é que, pelo espectro, o material **não** deve ser um aromático derivado do benzeno.

Este material é, na realidade, o deca-1,9-di-ino.

1.4.13. (a) As bandas em $\approx 3330\text{ cm}^{-1}$ só aparecem para os espectros 1 e 3: estes devem incluir acetilenos terminais.

(b) Você sabe que a simetria na substituição dos acetilenos tende a fazer diminuir a intensidade da banda em $\approx 2200\text{ cm}^{-1}$ (diminui a variação do momento de dipolo, não é?). Os compostos correspondentes aos espectros 1 e 3 não devem ser simétricos, pois há pelo menos uma tripla monossubstituída em cada caso. Os compostos 2 e 4 parecem ambos bem simétricos, pois a banda em $\approx 2200\text{ cm}^{-1}$ é bem pequena (aparentemente menor para o espectro 4).

Para você conferir suas conclusões, os espectros correspondem a:

Espectro 1: Deca-1,5-di-ino;

Espectro 2: Deca-2,8-di-ino;

Espectro 3: Deca-1,4-di-ino;

Espectro 4: Deca-4,6-di-ino.

1.4.17. Espectro1: *meta*-xileno; espectro 2: *orto*-xileno; espectro 3: *para*-xileno.

1.4.18. Espectro1: 1,3,5-; espectro 2: 1,2,3-; espectro 3: 1,2,4-.

1.4.19. Espectro1: B; espectro2: D, espectro 3: A; espectro 4: F; espectro 5: E; espectro 6: C.

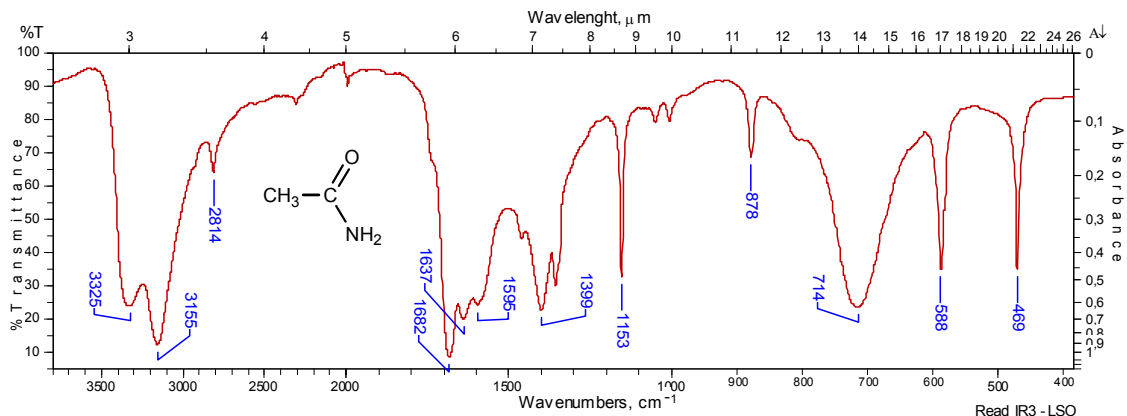
1.4.20. (c) O fenol está mais concentrado do que o *p-terc*-butilfenol, mas a diferença não é muito grande, pois o mais diluído apresenta absorções bem fortes ($\approx 10\%$ de transmitância).

(d) O fenol apresenta, como o ciclo-hexanol, duas absorções, correspondendo a O-H não associado e associado. O *p-terc*-butilfenol apresenta apenas absorção de O-H não associado. Como a diferença de concentração não é muito grande, é possível que a falta de associação encontrada para o derivado *terc*-butilico provenha do impedimento estérico causado por este grupo.

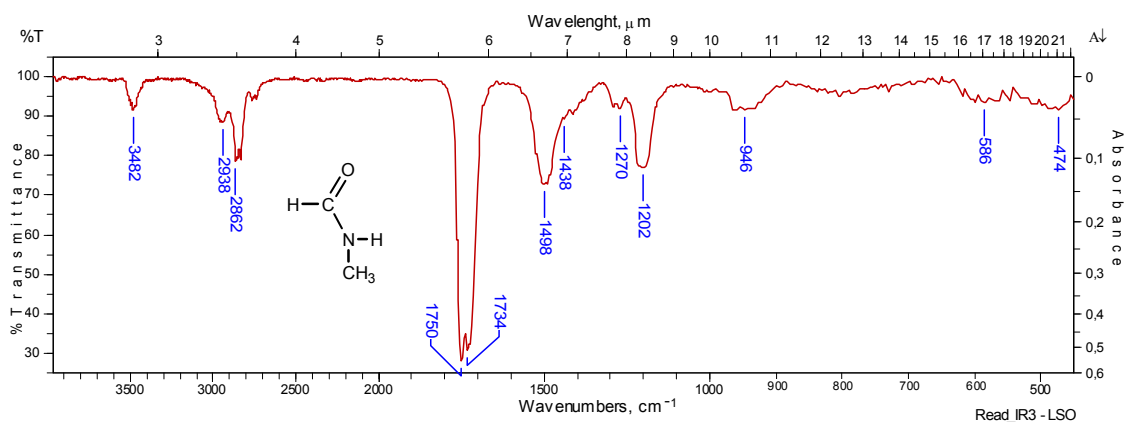
Problemas do final do capítulo

1. Obviamente você deve ter pensado pelo menos em uma banda de carbonila ($\approx 1700\text{ cm}^{-1}$) e bandas de N-H ($\approx 3500\text{ cm}^{-1}$). A seguir estão os espectros de acetamida e de N-metilformamida para você conferir.

Acetamida



N-Metilformamida.



2. O número de insaturações pode ser calculado da seguinte forma (para o cálculo do número de insaturações, o oxigênio, por ser bivalente, pode ser ignorado):

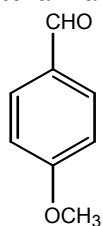
$C_8H_8O_2$: máximo de hidrogênios para C_8 seria $2 \times 8 + 2 = 18$; temos 8 hidrogênios, então

$$n^\circ \text{ de insaturações} = (18 - 8) / 2 = 5$$

Com 5 insaturações para 8 carbonos, temos probabilidade muito alta de termos compostos aromáticos (note também a aparente ausência de triplas, que também resultam em altas insaturações). Observamos de fato absorções em $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ e acima de 3000 cm^{-1} , confirmando que os materiais devem ser aromáticos. Como foi dito que são compostos comuns, podemos presumir que são aromáticos benzênicos.

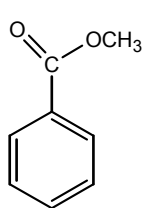
Em ambos os casos temos carbonilas (1707 e 1723 cm^{-1}). Não há hidroxilas, de forma que não temos ácidos carboxílicos, nem fenóis, nem álcoois.

No espectro 1, as duas bandas em 2702 e 2794 cm^{-1} sugerem que deve ser um aldeído; a banda em 840 cm^{-1} sugere que deve ser um benzeno 1,4-di-substituído (figura 1.4.14), de forma que a estrutura mais provável é:

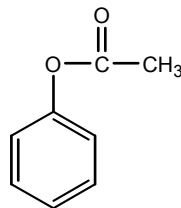


4-Metoxibenzaldeído

No espectro 2 podemos notar uma banda forte (mais forte do que a da carbonila?) e larga em 1272, sugerindo tratar-se de um éster. Como precisamos de dois carbonos (além dos 6 aromáticos) para fazer um éster, ficamos com apenas duas possibilidades:



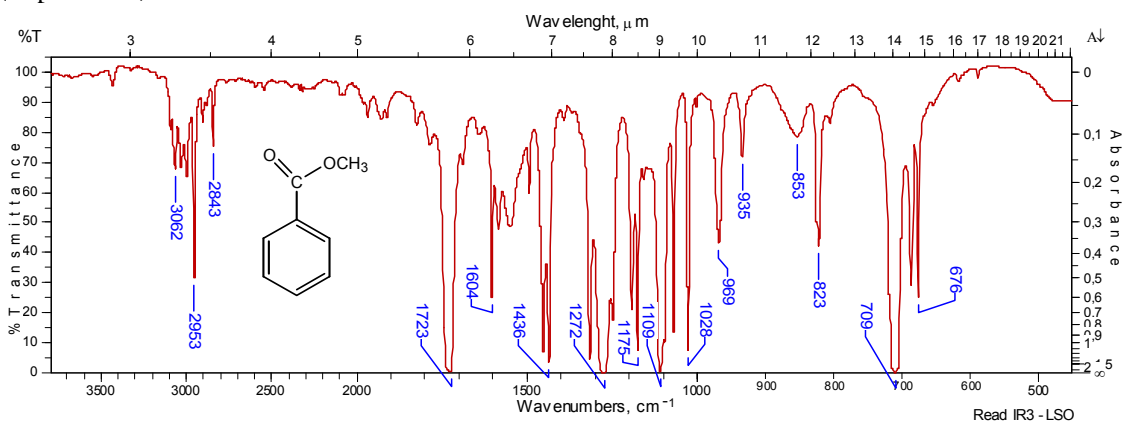
Benzoato de metilo



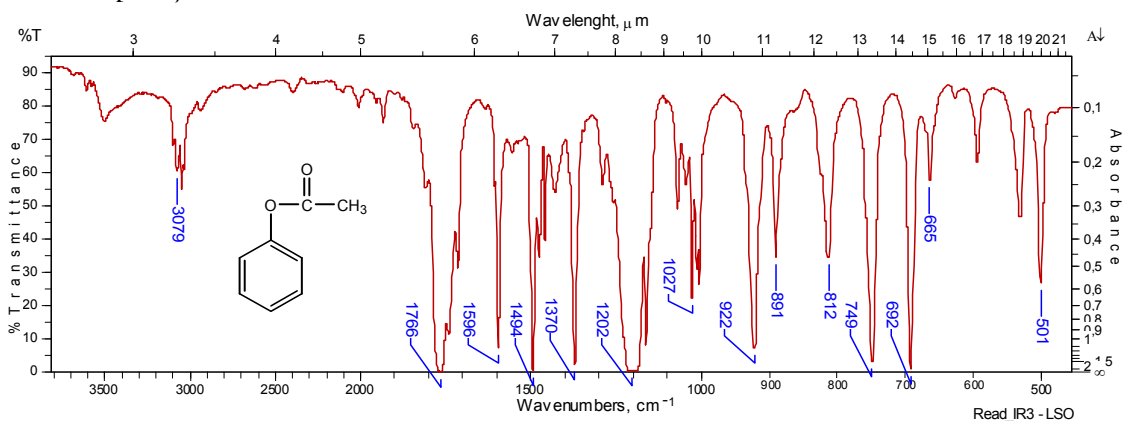
Acetato de fenilo

Não é fácil distinguir entre esses dois casos apenas por infravermelho, principalmente considerando que temos apenas um dos espectros. Por isto, vamos dar a seguir os espectros correspondentes e aproveitar para aprender mais alguma coisa.

(Espectro 2). Benzoato de metilo.



Para comparação. Acetato de fenilo.



Examinando a tabela 1.4.10 você percebe que insaturação em α à carbonila geralmente leva a carbonila do éster para 1720 cm^{-1} (exatamente como ocorre para o benzoato de metilo); insaturação no carbono ligado ao oxigênio, por outro lado, leva a carbonila para 1735 ou 1760 cm^{-1} (como ocorre para o acetato de fenilo).

Em ambos os casos, temos anéis mono-substituídos; pela figura 1.4.14 deveríamos ter bandas em 700 e em 750 cm^{-1} . Vemos que isto realmente ocorre para o acetato de fenilo, mas está muito estranho para o benzoato de metilo. Este problema ocorre também para outros casos, e podemos formular a seguinte advertência: *Quando a substituição total no anel benzênico resulta em desativação do anel, as bandas de deformação fora do plano das*

ligações C-H não são mais úteis para deduzir o padrão de substituição, porque deslocam-se para frequências mais altas e diminuem de intensidade.

3. (a)

Etapa 1. Espera-se desaparecimento da banda de O-H ($3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$) e conservação da banda da carbonila ($\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$).

Etapa 2. Desaparecimento da banda de carbonila ($\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$) e aparecimento de banda de O-H ($\approx 3500 \text{ cm}^{-1}$).

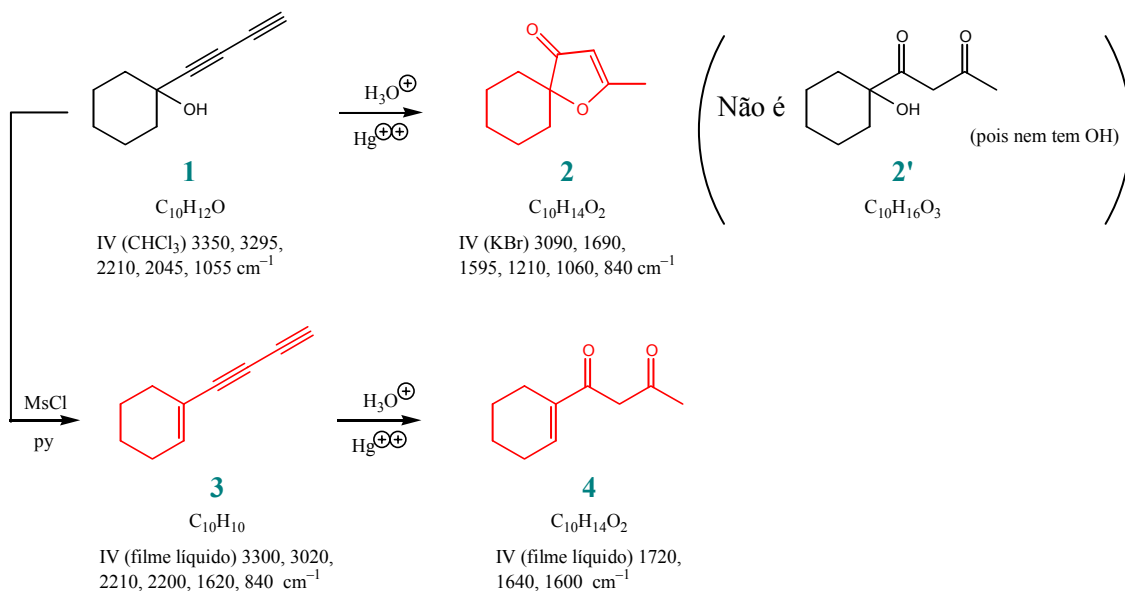
Etapa 3. Desaparecimento da banda de O-H; detecção de olefinas tetra-substituídas, porém, é muito difícil.

Etapa 4. Aparecimento de banda de carbonila cetônica.

Etapa 5. Desaparecimento de banda de carbonila e aparecimento de banda de O-H.

(b) Etapa 1: sim. Etapa 2: sim. Etapa 3: mais ou menos; saberemos que o álcool desapareceu, mas não teremos certeza se formou a olefina desejada. Etapa 4: sim. Etapa 5: sim.

4.

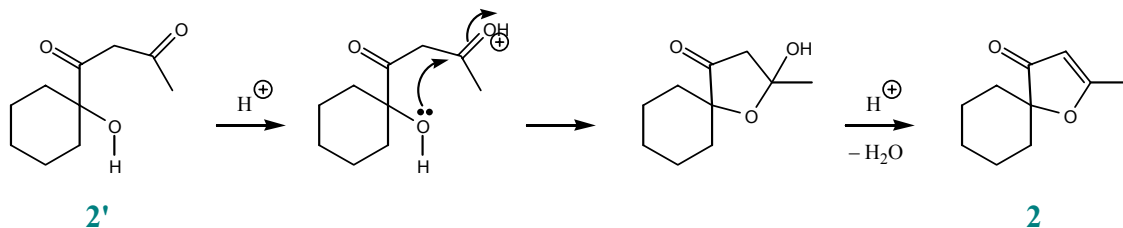


O composto 3 formou-se a partir de 1 por perda de H_2O , como se deduz pela comparação das fórmulas moleculares, pelos reagentes e pelo desaparecimento da banda de 3350 cm^{-1} , com aparecimento de dupla (1620 cm^{-1}) provavelmente tri-substituída (840 cm^{-1}). A hipótese mais óbvia para a sua estrutura é a mostrada no esquema.

A etapa seguinte é uma simples hidratação de 3 para formar, como esperado, a 1,3-dicetona 4, de acordo com as fórmulas e com o espectro de infravermelho, que mostra claramente bandas de cetonas. Não há, em nossas tabelas, valores para 1,3-dicetonas, mas você pode deduzir que o espectro está razoável para a estrutura esperada só com os valores da tabela 1.4.8. Para sua informação, uma 1,3-dicetona acíclica dá uma banda em 1720 cm^{-1} ; sua forma enólica pode dar bandas em 1650 (quando o O-H está livre) e em 1615 cm^{-1} (quando o O-H está formando ligação de hidrogênio intramolecular).

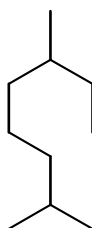
O composto 2 é o mais difícil, e exige um pouco de imaginação. Comparado ao esperado 2', vê-se que 2 corresponde a 2' menos H_2O . O infravermelho indica ausência de OH, presença de cetona (possivelmente α,β -insaturada em anel de 5; tente chegar a

esta conclusão com os valores da tabela 1.4.8), e presença de dupla tri-substituída. Conjeturando um pouco sobre o que poderia ter acontecido com **2'** em meio ácido para formar **2**, você pode chegar a formular:

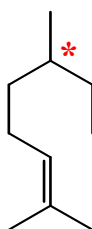


5. Da fórmula molecular podemos deduzir que há três insaturações. Vemos no espectro de IV que há duplas ligações (bandas acima de 3000 cm^{-1} , banda em 1640 cm^{-1}), provavelmente um metileno terminal (883 cm^{-1}) e uma dupla tri-substituída (796 cm^{-1}).

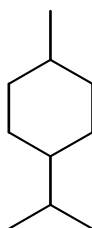
Considere a estrutura geral mais comum para monoterpenos:



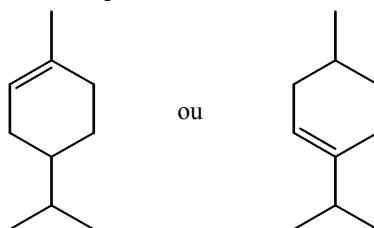
Na hipótese do composto ser acíclico, note que há apenas um carbono que poderia ser um centro estereogênico; preservando este centro estereogênico, só haveria uma posição para colocar a dupla tri-substituída e não haveria nenhuma posição para colocar um metileno terminal:



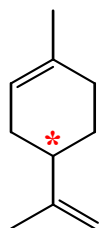
Concluimos, portanto, que o composto tem que ser cíclico (a terceira insaturação é um anel). A estrutura cíclica mais comum para monoterpenos é:



Agora há dois possíveis centros estereogênicos (se um dos lados do anel for diferenciado do outro pela presença de uma dupla); a dupla tri-substituída deverá destruir uma dessas possibilidades, deixando apenas a outra:



Na estrutura da direita não é possível acrescentar uma dupla terminal, que não seja conjugada à já existente, sem destruir o único centro estereogênico. Ficamos, portanto, com apenas uma possibilidade:



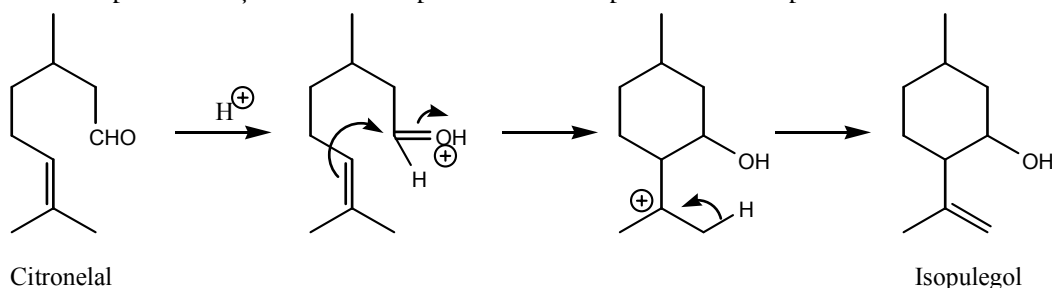
Limoneno

6. O espectro de infravermelho do citronelal mostra claramente que se trata de um aldeído. A presença da dupla tri-substituída não está tão clara, pois a banda esperada em $800 - 840 \text{ cm}^{-1}$ não é, normalmente, muito útil.

O produto P1 mostra:

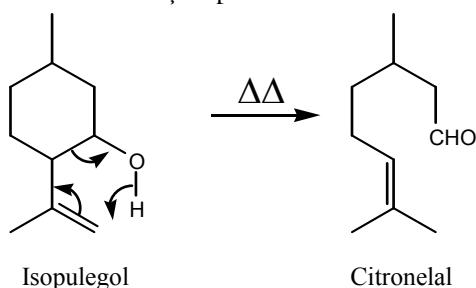
- a) Desaparecimento da carbonila (1742 cm^{-1} no citronelal);
- b) Aparecimento de O-H ($3574, 3476 \text{ cm}^{-1}$);
- c) Aparecimento de metileno terminal ($3074, 1642, 3476 \text{ cm}^{-1}$).

Como o produto tem a mesma fórmula molecular do material de partida, houve conservação do número de insaturações; o produto ainda tem uma dupla, mas o aldeído foi reduzido a álcool, o que precisaria ser compensado por outra insaturação; a formação de um anel por interação entre a dupla e o aldeído parece ser a hipótese mais razoável:



P1

Isto permitiria também explicar a formação de citronelal pelo aquecimento de isopulegol (P1), o que deve ser uma reação pericíclica:



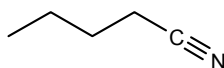
P1

7. O número de insaturações, para compostos contendo um átomo de nitrogênio (trivalente), é calculado somando-se 1 a $2n+2$ (n é o número de átomos de carbono), subtraindo-se o número de hidrogênios realmente presentes na fórmula e dividindo-se o resultado por 2:

para $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$: $2 \times 5 + 2 = 12$; $12 + 1 = 13$; $13 - 9 = 4$; $4/2 = 2$.

Há, portanto, 2 insaturações.

A ausência de duplas e de N-H, bem como a presença de $\text{C}\equiv\text{N}$ (2212 cm^{-1}) são bem óbvias. A fórmula é:

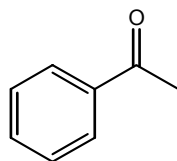


Pentanonitrilo

8. $2 \times 8 + 2 = 18$; $18 - 8 = 10$; $10/2 = 5$.

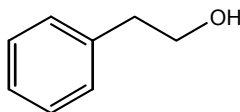
Com 5 insaturações para 8 carbonos, é claramente aromático, como confirmado por várias bandas (quais?). Parece ser claramente mono-substituído (689 e 755 cm^{-1}), e apresenta carbonila de cetona aromática (1687 cm^{-1}) (similar à de cetona α,β -insaturada).

A estrutura fica assim óbvia:



Acetofenona

9. Com 4 insaturações para 8 carbonos, é bem provável ser um aromático. Verifique que o infravermelho de fato mostra que o composto é aromático, tratando-se de um benzeno mono-substituído. Como é um álcool primário (como é que sabemos isto?), sua fórmula deve ser:



2-Feniletanol

Capítulo 1.5.

Problemas do texto

1.5.1.

$$\nu = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0 = \frac{26,7519 \times 10^7 \text{ (rad) s}^{-1} \text{ T}^{-1}}{2 \times 3,1416} \times 1,41 \text{ T} = 6,00 \times 10^7 \text{ Hz} = 60 \text{ MHz}.$$

Para $11,75 \text{ T}$, $\nu = 500 \text{ MHz}$.

1.5.2.

$$(a) B_0 = \frac{2\pi}{\gamma} \nu = \frac{2 \times 3,1416}{26,7519 \times 10^7} \times 300 \times 10^6 = 7,05 \text{ T}.$$

$$(b) \nu = \frac{6,7283 \times 10^7}{2 \times 3,1416} \times 7,05 = 75,5 \text{ MHz}.$$

$$(c) \frac{26,7519 \times 10^7}{6,7283 \times 10^7} \cong 4; \text{ de fato, } 75 \text{ MHz é } \frac{1}{4} \text{ de } 300 \text{ MHz}.$$

1.5.3. $\approx 100 \text{ MHz}$ ($400 \div 4$).

$$B_0 = \frac{2 \times 3,1416}{26,7519 \times 10^7} \times 400 \times 10^6 = 9,39 \text{ T}.$$

1.5.4. Para 500 MHz, $\Delta E = h\nu = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 500 \times 10^6 \text{ s}^{-1} = 3,3 \times 10^{-25} \text{ J}$.

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{3,3 \times 10^{-25} \text{ J}}{1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298 \text{ K}}} = 0,99992$$

Para cada 100.000 núcleos no estado de menor energia, teremos 99.992 núcleos no estado de maior energia, sendo a diferença de 8 núcleos (a diferença é quatro vezes maior a 500 MHz, quando comparada com a diferença a 100 MHz).

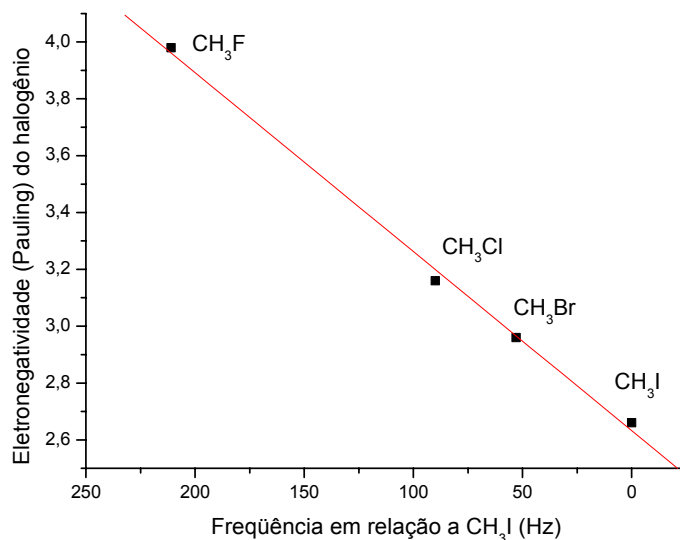
1.5.5. $\nu(\text{Hz}) = \bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) \times c(\text{cm/s}) = 1700 \text{ cm}^{-1} \times 3 \times 10^{10} \text{ cm/s} = 5,1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

$$\Delta E = h\nu = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 5,1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} = 3,4 \times 10^{-20} \text{ J}.$$

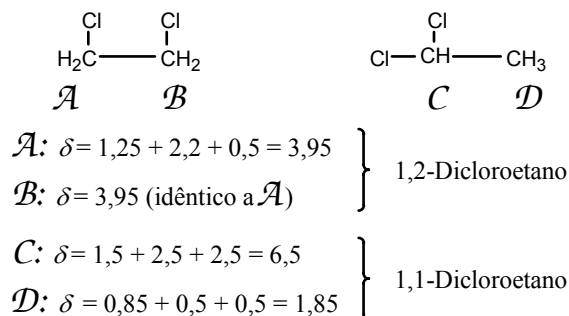
$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{3,4 \times 10^{-20} \text{ J}}{1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298 \text{ K}}} = 0,00026$$

Este número mostra que, para cada 100.000 moléculas no estado de menor energia, apenas 26 moléculas estão no estado de maior energia (a diferença entre os dois estados é de 99.974 moléculas). Redondamente diferente do que ocorre com os núcleos num campo magnético, não?

1.5.6.



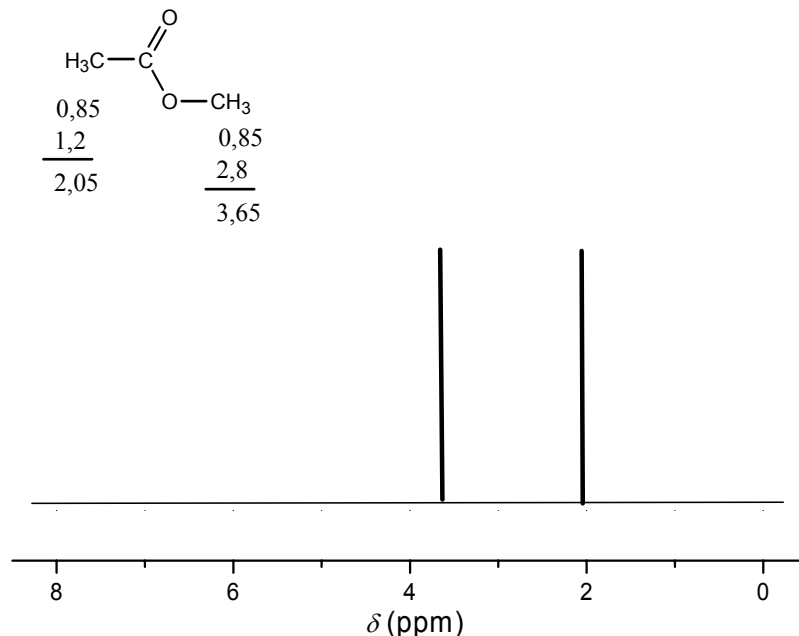
1.5.7. As duas possibilidades são:



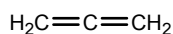
Vemos que as duas possibilidades seriam bem diferentes, deve ser possível distinguir os dois isômeros apenas pelos deslocamentos químicos.

1.5.8. A fórmula é $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3$

1.5.9.



1.5.11. Ao procurar uma estrutura com duas insaturações em que os 4 hidrogênios sejam equivalentes, os estudantes têm forte tentação de concluir que se trata do aleno:



No entanto, o estudante atento deveria perceber que isto não pode ser, pois os hidrogênios do aleno estão ligados a carbonos sp^2 , e seu deslocamento químico deveria ser maior do que 4,5 ppm (de fato, o deslocamento químico dos hidrogênios do aleno é 4,67 ppm).

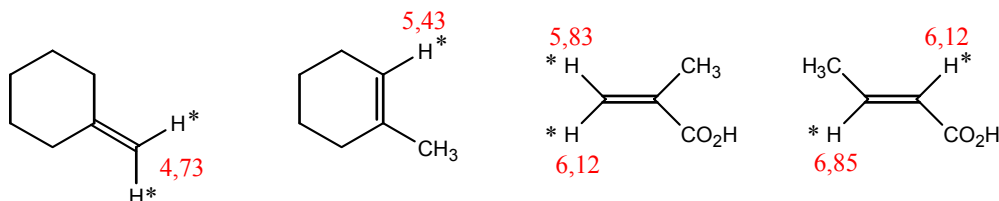
O valor de 1,80 ppm (em conjunto com a ocorrência de duas insaturações) sugere um hidrogênio acetilênico. A fórmula da substância é



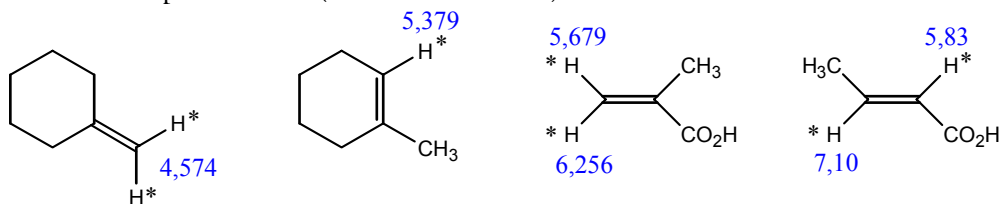
Calcule, pela fórmula de Shoollery modificada (tabela 1.5.3) o deslocamento químico dos hidrogênios do CH_3 e mostre que o valor é compatível com o resultado experimental.

Um pouco surpreendente, não? Trata-se de mera coincidência o fato de os dois valores de deslocamento químico serem tão exatamente iguais. Este problema mostra que devemos estar sempre preparados para surpresas ao fazer elucidações estruturais.

1.5.12. Valores calculados:



Valores experimentais (de fontes variadas):



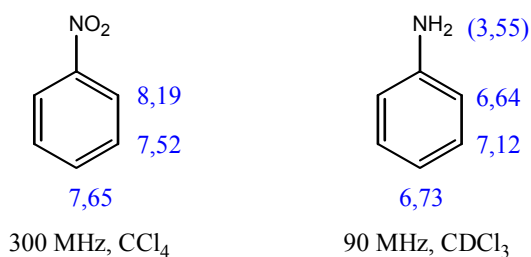
1.5.13. Os cálculos de deslocamentos químicos utilizando os valores da tabela 1.5.5 dão os seguintes resultados:



Os valores são significativamente maiores para o nitrobenzeno (todos acima de 7 e um deles possivelmente acima de 8, enquanto que para a anilina há 2 valores menores que 7, e um só um pouco acima de 7).

A conclusão é que deve ser possível decidir se ocorreu a redução com base apenas nos deslocamentos químicos.

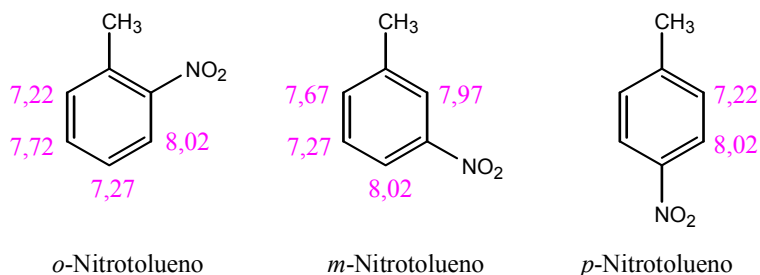
A seguir estão os valores experimentais; note que tanto a frequência do instrumento como o solvente são diferentes para cada caso. Note também que os hidrogênios ligados ao nitrogênio da anilina têm também uma absorção característica que ainda não estudamos.



300 MHz, CCl₄

90 MHz, CDCl₃

1.5.14. Valores calculados:



o-Nitrotolueno

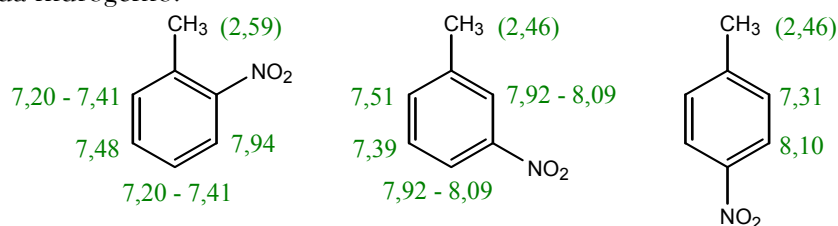
m-Nitrotolueno

p-Nitrotolueno

Observe inicialmente que o deslocamento químico dos hidrogênios em *orto* ao grupo NO₂ têm sempre **maiores** valores de δ . Podemos, com base nisto, já determinar qual é o isômero *o*-nitrotolueno, pois este é o único que tem **apenas 1** hidrogênio em *orto* ao grupo NO₂.

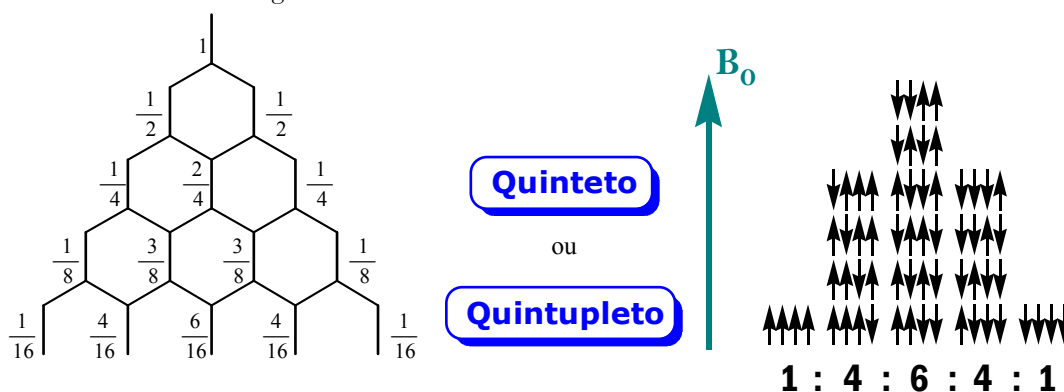
Observe em seguida que o isômero *p*-nitrotolueno é o mais simétrico de todos; os sinais da RMN refletirão esta simetria, separando-se em dois grupos de sinais com 2 hidrogênios em cada grupo. Para o *m*-nitrotolueno devemos esperar um espectro mais complicado (similar ao do *o*-nitrotolueno, mas agora tendo 2 hidrogênios com valores grandes de δ).

A seguir são dados os valores experimentais (90 MHz, CDCl_3). Valores representados como faixas (7,92 - 8,09, por exemplo) significam que o autor não conseguiu interpretar o sinal complexo para poder dizer qual o deslocamento químico exato de cada hidrogênio.

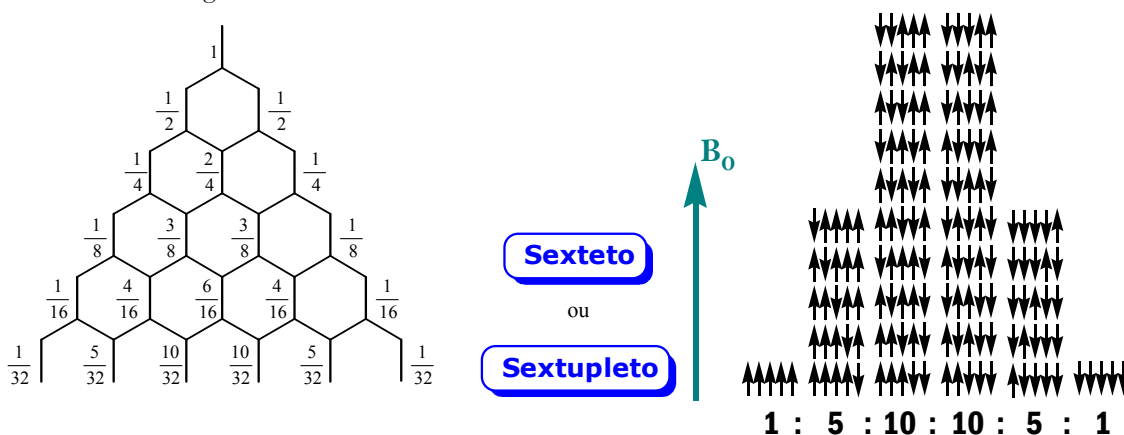


Observe também o deslocamento químico dos grupos CH_3 : você percebe como a proximidade com o grupo NO_2 faz com que o isômero *o*-nitrotolueno seja o único que tem o CH_3 com maior valor de δ ?

1.5.17. Caso A: 4 hidrogênios vicinais:



Caso B: 5 hidrogênios vicinais



1.5.18.

Problemas do final do capítulo

- 1.
- 2.
- 3.