

# Grupos funcionais e espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Notas de aula do Módulo 3 da disciplina QUI022 (Química Orgânica), ministrada na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) pelo professor Lucas Raposo Carvalho, no 2º semestre de 2024.

Lucas Raposo Carvalho

Atualizado pela última vez em: 6 de setembro de 2024

## Referências principais

1. SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; SNYDER, S. A. (2018). Química Orgânica (12ª ed.). LTC;
2. CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. (2012). Organic Chemistry (2ª ed.). Oxford University Press;
3. KOLTZENBURG, S.; MASKOS, M.; NUYKEN, O. (2023) Polymer Chemistry. Springer. DOI: [10.1007/978-3-662-64929-9](https://doi.org/10.1007/978-3-662-64929-9);
4. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. (2005). Spectrometric Identification of Organic Compounds (7ª ed.). John Wiley & Sons Inc.;
5. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. (2001). Introduction to Spectroscopy (3ª ed.). Thomson Learning.

## Conteúdo

<b>Aula 6 (03/09/2024) – Grupos funcionais</b>	<b>2</b>
1.1 Extensão e importância	2
1.2 Hidrocarbonetos	2
1.3 Grupos oxigenados	3
1.4 Grupos nitrogenados	4
1.5 Grupos sulfurados	5

1.6 Grupos fosforados . . . . .	8
1.7 Grupos halogenados . . . . .	8
<b>Aula 7 (04/09/2024) – FTIR</b>	<b>9</b>
2.1 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) . . . . .	9
2.2 O fenômeno da absorção . . . . .	10
2.3 Usos e modos vibracionais . . . . .	11
2.4 Interpretação de espectros . . . . .	14

## ※ Aula 6 (03/09/2024)

### 1.1 Extensão e importância

Dada a miríade de combinações possíveis entre os átomos que comumente compõem moléculas orgânicas, o número de compostos possíveis é exorbitante. Todavia, os químicos orgânicos sempre desenvolvem maneiras eficientes de comunicar ideias de formas mais simples e diretas. Uma dessas maneiras envolve o uso de grupos funcionais. Grupos funcionais são maneiras de representação de grupos específicos de átomos que possuem propriedades químicas minimamente similares.

Esse material escrito abordará uma grande quantidade de grupos funcionais. É importante que, por questões de tempo, apenas uma parcela dos grupos aqui discutidos será mostrada em aula.

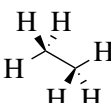
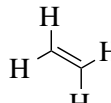





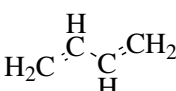

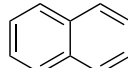
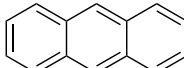
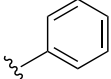
Saber quais grupos funcionais são os mais representativos e conseguir identificá-los prontamente em moléculas é uma habilidade útil para (i) a previsão de propriedades químicas da moléculas e (ii) o entendimento e previsão de padrões de reatividade da molécula como um todo.

### 1.2 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos podem ser divididos de acordo com a **Figura 1**.

Vale ressaltar que os **alcanos** e **alcenos**, principalmente, possuem os respectivos derivados cíclicos, **cicloalcanos** e **cicloalcenos**, respectivamente. Não obstante, os **alcanos** também são chamados de parafinas e os **alcenos**, de olefinas. Além disso, grupos aromáticos, de forma geral, podem ser representados como o substituinte –Ar.

Esses grupos são importantes na indústria e podem ser observados desde a indústria petroleira – durante várias etapas do craqueamento do petróleo –, gases muito utilizados como o propano e butano, até a indústria polimérica, com o polietileno, polipropileno e a borracha natural – látex, poliisopreno.

Alcanos (parafinas)	Alcenos/alquenos (olefinas)	Alcinos/alquinos
Fórmula geral: $C_nH_{2n+2}$	Fórmula geral: $C_nH_{2n}$	Fórmula geral: $C_nH_{2n-2}$
		$H-C\equiv C-H$
(Ex.: <i>etano</i> )	(Ex.: <i>eteno</i> )	(Ex.: <i>etino</i> )
		
Grupo/substituente alquil	Grupo/substituente alquenil ( <i>vinil</i> )	Grupo/substituente alquinil
Cicloalcanos	Cicloalcenos	Alcadienos
Fórmula geral: $C_nH_{2n}$	Fórmula geral: $C_nH_{2n-2}$	
		
(Ex.: <i>ciclopentano</i> )	(Ex.: <i>ciclopent-1-eno</i> )	(Ex.: <i>buta-1,3-dieno</i> )
Aromáticos		
		
(Ex.: <i>benzeno</i> )	(Ex.: <i>naftaleno</i> )	(Ex.: <i>antraceno</i> )
		
(Ex.: <i>fenil</i> , <i>-Ph</i> )		

**Figura 1:** Resumo gráfico dos diferentes grupos funcionais da classe dos hidrocarbonetos.

### 1.3 Grupos oxigenados

Os grupos funcionais oxigenados mais representativos são mostrados na **Figura 2**.

Os compostos oxigenados são ubíquos na indústria química, sendo a função principal de vários solventes – *e.g.*, álcoois, éteres, acetona, acetato de etila, ácido acético –, iniciadores de reações radiculares – *e.g.*, peróxido de etilmetilcetona (do inglês, *methyl ethyl ketone peroxide*, MEKP) e peróxido de benzoíla – compostos poliméricos, como os policarbonatos e poliésteres, e os epóxidos, conhecidos iniciadores de reações de polimerização.



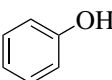
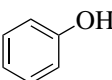
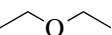





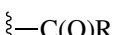



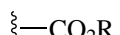
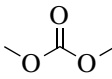


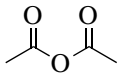
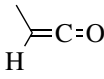

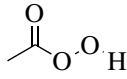
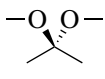


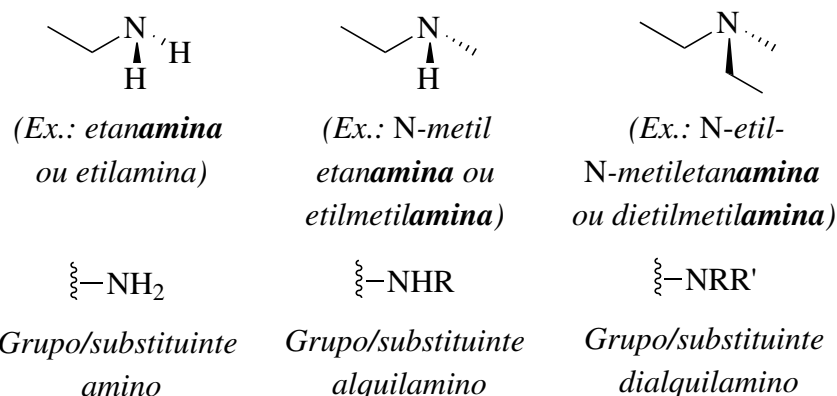
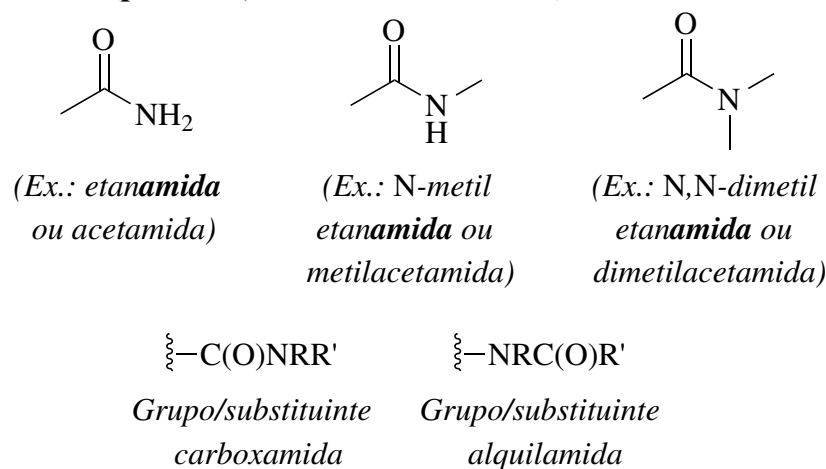
<b>Álcool</b>  <i>(Ex.: etanol)</i>  <i>Grupo/substituente</i> <i>hidroxi</i>	<b>Fenol</b>   	<b>Éter</b>  <i>(Ex.: etoxietano)</i>  <i>Grupo/substituente</i> <i>alcoxi (metoxi, etoxi, ...)</i>	<b>Epóxido</b>  <i>(Ex.: oxirano ou óxido de etileno)</i> 
<b>Aldeído</b>  <i>(Ex.: etanal ou acetaldeído)</i>  <i>Grupo/substituente</i> <i>formil</i>	<b>Cetona</b>  <i>(Ex.: propanona ou acetona)</i>  <i>Grupo/substituente</i> <i>oxo</i>	<b>Ácido carboxílico</b>  <i>(Ex.: ácido etanoico ou ácido acético)</i>  <i>Grupo/substituente</i> <i>carboxi</i>	<b>Éster</b>  <i>(Ex.: etanoato de etila ou acetato de etila)</i>  <i>Grupo/substituente</i> <i>carboalcoxi</i>
<b>Carbonato</b>  <i>(Ex.: carbonato de dimetila)</i>  <i>Grupo/substituente</i> <i>carbonato</i>	<b>Lactona</b>  <i>(Ex.: oxolan-2-ona ou γ-butirolactona)</i> 	<b>Anidrido</b>  <i>(Ex.: anidrido etanoico ou acético)</i> 	<b>Ceteno</b>  <i>(Ex.: prop-1-en-1-ona ou metilceteno)</i>  <i>Grupo/substituente</i> <i>ceteno</i>
<b>Perácido</b>  <i>(Ex.: ácido etanoperoxoico ou ácido peracético)</i> 	<b>Acetal/cetal</b>  <i>(Ex.: 2,2-dimetoxi propano)</i> 	<b>Hemiacetal</b>  <i>(Ex.: 2-metoxi propan-2-ol)</i> 	<b>Hidrato</b>  <i>(Ex.: 2-hidroxi propan-2-ol)</i> 

Figura 2: Resumo gráfico de funções oxigenadas.

## 1.4 Grupos nitrogenados

Os grupos funcionais nitrogenados mais representativos são mostrados nas Figuras 3 e 4.

De forma similar aos oxigenados, os composto nitrogenados também estão

**Amina (primária, secundária e terciária)****Amida (primária, secundária e terciária)**


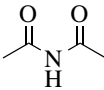
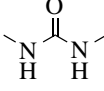
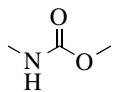

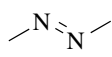
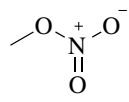




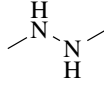
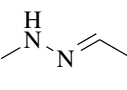
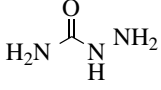
**Figura 3:** Resumo gráfico de amins e amidas primárias, secundárias e terciárias.

presentes em várias áreas da indústria química e também são parte essencial de sistemas biológicos. Na indústria, pode-se destacar o papel das amins como solventes, das hidrazinas como combustíveis, das amidas como grupo principal de polímeros como o Nylon-6,6, dos carbamatos como grupo principal de muitas espumas de poliuretanos e os azo-compostos como função principal de corantes. Na biologia, as bases nitrogenadas de ácidos nucleicos são compostas por anéis nitrogenados e os aminoácidos são conectados entre si por ligações amídicas para formar as estruturas primárias de peptídeos e proteínas.

### 1.5 Grupos sulfurados

Os grupos funcionais sulfurados mais representativos são mostrados na **Figura 5**.

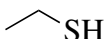
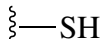
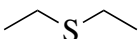
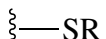
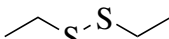
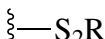




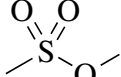

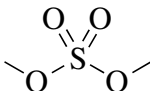

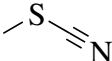

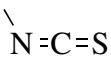

Como o oxigênio e enxofre estão na mesma família (VIA) da Tabela Periódica

<b>Imina</b>  (Ex.: <i>propan-2-imina</i> ) $\text{>>>C(N)R}$ Grupo/substituente imino	<b>Ímida</b>  (Ex.: <i>dimetil ímida</i> ) <b>Ureia</b>  (Ex.: <i>N,N-dimetil ureia</i> )	<b>Carbamato (uretano)</b>  (Ex.: <i>N-metil carbamato de metila</i> )	<b>Nitrila</b> $\text{—C}\equiv\text{N}$ (Ex.: <i>etano nitrila</i> ou <i>acetonitrila</i> ) $\text{>>>CN}$ Grupo/substituente ciano	<b>Azida</b> $\text{—N}_3$ (Ex.: <i>azido metano</i> ou <i>metilazida</i> ) $\text{>>>N}_3$ Grupo/substituente azido
<b>Cianato</b>  (Ex.: <i>cianato de metila</i> ) $\text{>>>OCN}$ Grupo/substituente cianato	<b>Isocianato</b> $\text{>N=C=O}$ (Ex.: <i>isocianato metano</i> ou <i>metil isocianato</i> ) $\text{>>>NCO}$ Grupo/substituente isocianato	<b>Azo-composto</b>  (Ex.: <i>N,N-dimetil diazeno</i> ou <i>azometano</i> ) $\text{>>>N=NR}$ Grupo/substituente diazeno	<b>Nitro-composto</b>  (Ex.: <i>nitro metano</i> ) $\text{>>>NO}_2$ Grupo/substituente nitro	
<b>Lactama</b>  (Ex.: <i>pirrolidin-2-ona</i> ou $\gamma$ - <i>butirolactama</i> )	<b>Isonitrila</b> $\text{—N}^+\equiv\text{C}^-$ (Ex.: <i>isociano metano</i> )	<b>Oxima</b>  (Ex.: <i>propan-2-ona oxima</i> )	<b>Enamina</b>  (Ex.: <i>N,N-dimetil prop-1-en-2-amina</i> )	
<b>Carbodiimida</b>  (Ex.: <i>N,N-dimetil carbodiimida</i> )	<b>Hidrazina</b>  (Ex.: <i>N,N-dimetil hidrazina</i> )	<b>Hidrazona</b>  (Ex.: <i>1-etilideno-2-metilhidrazina</i> )	<b>Semicarbazida</b>  (Ex.: <i>hidrazino carboxamida</i> )	

**Figura 4:** Resumo gráfico de outras funções orgânicas nitrogenadas.

dica, a valência de ambos é similar – o enxofre possui octeto expandido, ao contrário do oxigênio. Sendo assim, muitos compostos oxigenados possuem equivalentes sulfurados e a mudança de nomenclatura é feita incluindo o prefixo “tio” – *e.g.*, álcool e tiol, éter e tioéter (sulfeto), cianato e tiocianato, cetona e tiona.

Dentre os compostos mostrados, destaca-se a importância dos disulfetos, funções típicas das pontes disulfeto que são encontradas em compostos sulfu-

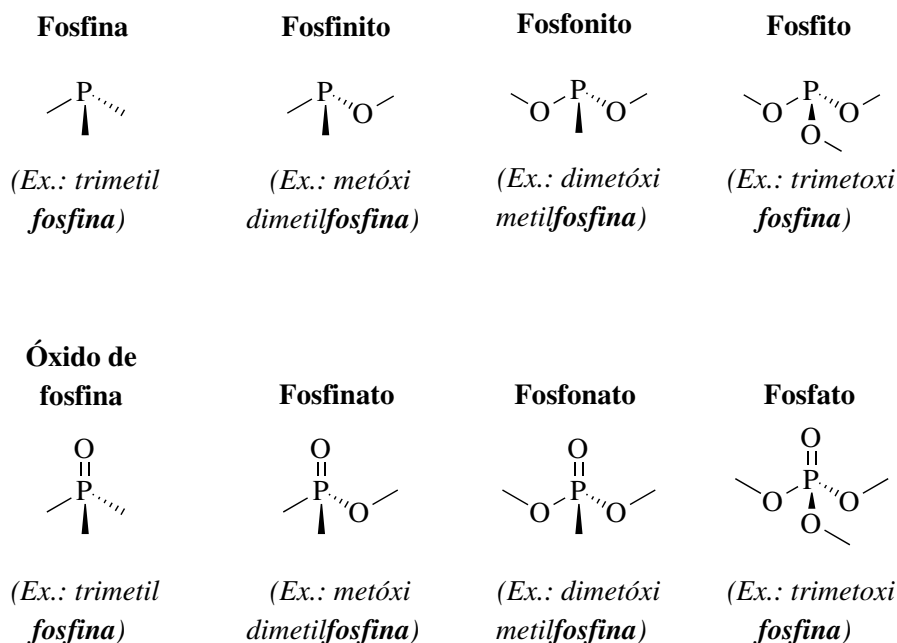
<p><b>Tiol</b> (mercaptama)</p>  <p>(Ex.: etanotiol)</p>  <p>Grupo/substituente mercapto</p>	<p><b>Sulfeto</b> (tioéter)</p>  <p>(Ex.: dietilsulfeto ou sulfeto de dietila)</p>  <p>Grupo/substituente sulfanil</p>	<p><b>Dissulfeto</b></p>  <p>(Ex.: dietildissulfeto ou disulfeto de dietila)</p>  <p>Grupo/substituente disulfanil</p>
<p><b>Sulfóxido</b></p>  <p>(Ex.: dimetil sulfóxido)</p>  <p>Grupo/substituente sulfinil</p>	<p><b>Sulfona</b></p>  <p>(Ex.: dimetil sulfona)</p>  <p>Grupo/substituente sulfona</p>	<p><b>Sulfonato</b></p>  <p>(Ex.: dimetil sulfonato)</p>  <p>Grupo/substituente sulfonato</p>
<p><b>Sulfato</b></p>  <p>(Ex.: dimetil sulfato)</p>  <p>Grupo/substituente sulfato</p>	<p><b>Tiocianato</b></p>  <p>(Ex.: tiocianato de metila)</p>  <p>Grupo/substituente tiocianato</p>	<p><b>Isotiocianato</b></p>  <p>(Ex.: isotiocianato de metila)</p>  <p>Grupo/substituente isotiocianato</p>

**Figura 5:** Resumo gráfico de funções orgânicas sulfuradas.

rados de sistemas biológicos, das sulfonas, funções parentais das sulfonamidas que fazem parte de uma tradicional frente de antibióticos, e tiocianatos, funções importantes na química de polímeros.

## 1.6 Grupos fosforados

Os grupos funcionais fosforados mais representativos são mostrados na **Figura 6**.

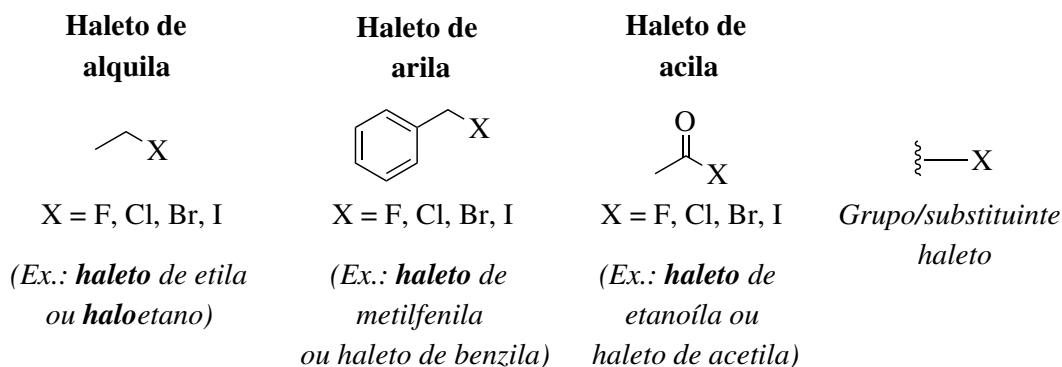


**Figura 6:** Resumo gráfico de funções orgânicas fosforadas.

Dentre os pontos principais dos grupos fosforados, destaca-se o papel importantíssimo que possuem em vias metabólicas e no fluxo de energia em meio biológicos na forma de ATP – adenosina trifosfato.

## 1.7 Grupos halogenados

Os grupos funcionais halogenados são denominados **haletos** e podem substituir uma gama de composto, formando os haletos de alquila, arila e acila, por exemplo (**Figura 7**).



**Figura 7:** Resumo gráfico dos haletos de alquila, arila e acila.

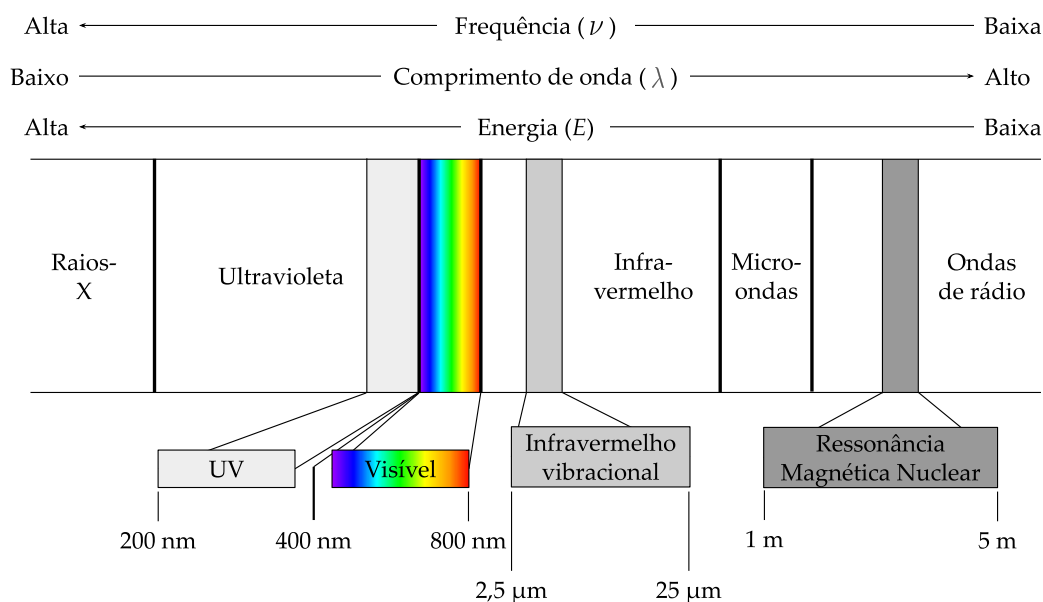


## ※ Aula 7 (04/09/2024)

## 2.1 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Quase todos os compostos orgânicos absorvem radiação na região do infravermelho. Sendo assim, a espectroscopia na região do infravermelho, mais conhecida como FTIR (do inglês, *Fourier-transform InfraRed*), é um dos principais tipos de espectroscopia de **absorção**<sup>1</sup>.

No caso da FTIR, a região de interesse do espectro eletromagnético é a região do infravermelho (**Figura 8**). Especificamente, a subregião do infravermelho referente à vibração molecular (**Figura 8**, Infravermelho vibracional) de compostos orgânicos se situa entre 2,5  $\mu\text{m}$  e 25  $\mu\text{m}$ , o que corresponde a 2500 nm a 25000 nm.



**Figura 8:** Espectro eletromagnético com faixas importantes de espectroscopia de absorção. As regiões não estão em escala.

De acordo com alguns fundamentos da Física Quântica, tem-se que a frequência,  $\nu$ , de uma radiação é associada ao seu comprimento de onda,  $\lambda$ , pela velocidade da luz no vácuo,  $c$ , de acordo com a **Equação 1**.

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (1)$$

sendo que  $c = 299,79 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ . Além disso, a energia,  $E$ , de uma radiação é relacionada a sua frequência,  $\nu$ , e seu comprimento de onda,  $\lambda$ , pela constante de Planck,  $h$  (**Equação 2**).

<sup>1</sup>Outros exemplos de espectroscopia de absorção incluem a na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e na região das ondas de rádio (ressonância magnética nuclear, RMN).

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (2)$$

sendo que  $h = 6,62 \times 10^{-34}$  J s.

Embora a energia da radiação seja dependente do comprimento do onda, normalmente dado em nanômetros, a FTIR faz uso do **número de onda**,  $\bar{\nu}$ , dado como o recíproco do comprimento de onda, em  $\text{cm}^{-1}$  (Equação 3).

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda \text{ (cm)}}. \quad (3)$$

O principal motivo do uso preferencial do número de onda ao invés do comprimento de onda é pelo primeiro ser **diretamente proporcional** à energia da radiação, enquanto o segundo é **inversamente proporcional**. Sendo assim, as correlações entre  $\bar{\nu}$  e  $E$  são obtidas de forma direta.

Como a faixa de comprimento de onda de interesse varia entre  $2,5 \mu\text{m}$  e  $25 \mu\text{m}$  e o número de onda é seu recíproco, a faixa de  $\bar{\nu}$  é entre  $400 \text{ cm}^{-1}$  e  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2.2 O fenômeno da absorção

Assim como todas as espectroscopias de absorção, a FTIR envolve a incidência da radiação na molécula. Então, ocorre uma promoção do **estado fundamental** da molécula para **estados excitados**. Não obstante, considerando o caráter quantizado da radiação, essa absorção também é quantizada, ou seja, uma ligação química absorve radiação com frequências específicas.

A energia típica da radiação com energia entre  $400 \text{ cm}^{-1}$  e  $4000 \text{ cm}^{-1}$  é entre  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Essa energia é compatível com os estados energéticos relacionados à **vibração molecular** de compostos orgânicos. Especificamente, quando a frequência de uma determinada vibração de uma ligação química possui a mesma frequência da radiação incidente, a absorção ocorre e a **amplitude** dos movimentos vibracionais aumenta.

Para que o fenômeno da absorção da radiação ocorra, uma condição muito importante deve ser observada.

### Pré-requisito para absorção no FTIR

Apenas os modos vibracionais que provoquem uma **oscilação no momento de dipolo** ( $\vec{\mu}$ ) da molécula são observados na FTIR.

Sendo assim, entende-se que compostos com ligações  $\text{C}=\text{C}$  e  $\text{C}\equiv\text{C}$  com alta simetria possuem modos vibracionais que são insensíveis à FTIR.

Uma maneira de se explicar o pré-requisito<sup>2</sup> é por uma comparação de tamanho.

Tem-se que o menor comprimento de onda da radiação de interesse é 2500 nm, enquanto os comprimentos de ligação variam entre 0,1 e 0,2 nm. Logo, pode-se imaginar que o tamanho de uma molécula fica em torno de 1 nm. Então, percebe-se que a diferença de tamanho é substancial e, nesse caso, considera-se que o campo elétrico da radiação,  $\vec{E}$ , é **espacialmente uniforme**. Em um campo espacialmente uniforme, tem-se que cargas positivas são atraídas para uma direção **oposta** a de cargas negativas. Essas direções opostas impõem, **obrigatoriamente**, que a variação do momento dipolo,  $\Delta\vec{\mu}$  seja diferente de zero.

Em outras palavras, qualquer movimento que não envolva  $\Delta\vec{\mu} \neq 0$  não pode ser induzido por um campo elétrico espacialmente uniforme, como é o caso da radiação usada na FTIR.

De acordo com o fenômeno da absorção, cada modo vibracional teria uma frequência específica e, portanto, cada absorção geraria uma **linha**. Todavia, como veremos adiante, a análise resulta em várias **bandas**. Isso se dá pois a mudança de cada modo *vibracional* é acompanhada por várias mudanças *rotacionais*, que se acoplam e geram **bandas**.

Nesse contexto, as bandas observadas possuem intensidades que são dadas pela **transmitância** ( $T$ ) ou **absorbância** ( $A$ ), a depender do espectrômetro utilizado. Ambas são relacionadas pela **Equação 4**.

$$A = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right). \quad (4)$$

### 2.3 Usos e modos vibracionais

Como o espectro de duas moléculas diferentes nunca será o mesmo, a FTIR é uma ferramenta importante para **comprovação** de que duas entidades químicas são, de fato, iguais. Outro uso muito importante da técnica é no **diagnóstico** de uma transformação química, pela capacidade da técnica de informar a existência de **grupos funcionais** na molécula, de acordo com seus modos vibracionais específicos.

<sup>2</sup>É importante ressaltar que a explicação total dessa requisição, que envolve a probabilidade de absorção e é determinada pelo coeficiente  $B$  de Einstein,

$$B_{n'n''} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \left[ \left| \int \psi_{n'} \mu_X \psi_{n''} d\tau \right|^2 + \left| \int \psi_{n'} \mu_Y \psi_{n''} d\tau \right|^2 + \left| \int \psi_{n'} \mu_Z \psi_{n''} d\tau \right|^2 \right],$$

vai além do escopo da disciplina.

Mesmo que dois compostos diferentes possuam a mesma ligação – e.g., uma ligação C=C – elas estarão em **ambientes químicos** ligeiramente diferentes, ou seja, a vizinhança não será idêntica. Todavia, determinadas ligações químicas absorvem em **faixas** características entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Esse é o principal trunfo da técnica, pois há a possibilidade de associar bandas em posições determinadas com grupos funcionais específicos.

As ligações químicas, especialmente aquelas em um conjunto de três ou mais átomos, possuem padrões conhecidos de vibração. Tem-se que as ligações podem ter modos de **estiramento**, denotado por  $\nu$ , e **dobramento** ou **deformação angular**, denotado por  $\delta$ . Para o estiramento de um grupo de três ou mais átomos, esse pode ser **simétrico** ( $\nu_s$ ) ou **assimétrico** ( $\nu_{as}$ ). Para a deformação angular, tem-se o movimento tesoura (no plano,  $\delta_s$ ), o movimento de sacode (fora do plano,  $\omega$ ), o movimento de torção (fora do plano,  $\tau$ ) e o movimento de balanço (no plano,  $\rho$ )<sup>3</sup>.

#### Tendências energéticas

No geral, tem-se que o número de onda de **estiramentos** são maiores que os de **dobramentos**. Além disso, estiramentos **assimétricos** têm números de onda maiores que os de **simétricos**.

Para uma molécula diatômica, pode-se pensar que a ligação química é uma **mola** que conecta duas massas,  $m_1$  e  $m_2$  com uma distância  $r$ . Embora exista uma distância de equilíbrio,  $r_{eq}$ , quando  $r \neq r_{eq}$ , a energia potencial do sistema tende a aumentar. Além disso, a vibração de uma ligação química tem uma energia associada que muda periodicamente entre energia **potencial** e **cinética**, e a energia da oscilação é dependente da sua frequência.

Tem-se que a frequência natural de vibração de uma ligação química é dada pela **Equação 5**,

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}, \quad (5)$$

que é derivada da lei de Hooke e cujo termo  $K$  representa a **constante de força** da mola que varia de acordo com a natureza da ligação química, no caso, e  $\mu$  representa a **massa reduzida** da ligação, dada pela **Equação 6**.

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (6)$$

<sup>3</sup>É importante mencionar que, embora os modos vibracionais sejam conhecidos e previsíveis, os resultados obtidos por FTIR normalmente são muito ruidosos. Tal ruído tem fonte em outros fenômenos de interação radiação-matéria que saem do escopo da disciplina, como bandas de *overtone*, de combinação, de diferença e de ressonância de Fermi. Uma discussão mais aprofundada nesses fenômenos é trazida em livros-texto de espectroscopia.

Ao analisar a **Equação 5**, percebe-se que os dois termos mais importantes para a energia da vibração são  $K$  e  $\mu$ . Logo, pode-se imaginar que os valores de  $K$ , por exemplo, serão marcadamente diferentes para ligações triplas, duplas e simples. De fato, quando se compara os valores de  $\bar{\nu}$  para grupos  $C\equiv C$ ,  $C=C$  e  $C-C$ , percebe-se que vibram com frequências diferentes (**Figura 9**).

$HC \equiv CH$	$H_2C = CH_2$	$H_3C - CH_3$
$2150\text{ cm}^{-1}$	$1650\text{ cm}^{-1}$	$1200\text{ cm}^{-1}$

**Figura 9:** Números de onda ( $\bar{\nu}$ ) para diferentes tipos de ligação CC.

Sendo assim, quanto mais forte a ligação química, maior será o valor de  $K$  e, por conseguinte, maior será a frequência e energia da vibração associada. De forma geral, enquanto a ligação  $C-C$  possui uma constante  $K$ , a ligação  $C=C$  terá  $2K$  e a  $C\equiv C$ ,  $3K$ <sup>4</sup>.

Outra variável importante é o  $\mu$  e, portanto, os valores de  $m_1$  e  $m_2$  impactam na energia da ligação. Todavia, percebe-se que  $\bar{\nu}$  é diretamente proporcional a  $K$  – i.e.,  $\bar{\nu} \propto K$  –, enquanto é inversamente proporcional a  $\mu$  – i.e.,  $\bar{\nu} \propto 1/\mu$  –, o que torna as relações contrárias. Ou seja, quanto maior a massa dos átomos envolvidos na ligação, menor a frequência e energia de vibração<sup>5</sup>. Isso pode ser constatado pelas energias dos estiramentos de ligações simples entre o carbono e vários elementos (**Figura 10**).

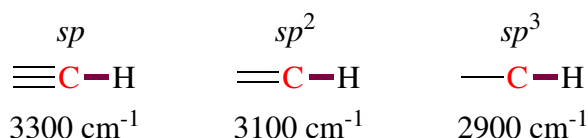
$C-H$	$C-C$	$C-O$	$C-Cl$	$C-Br$	$C-I$
$3000\text{ cm}^{-1}$	$1200\text{ cm}^{-1}$	$1100\text{ cm}^{-1}$	$750\text{ cm}^{-1}$	$600\text{ cm}^{-1}$	$500\text{ cm}^{-1}$

**Figura 10:** Números de onda ( $\bar{\nu}$ ) para diferentes tipos de ligação simples entre o átomo de carbono e outros átomos.

A hibridação também impacta nos valores de energia de vibrações. Como comentado em aulas passadas, quanto maior o caráter  $s$  de um orbital atômico, mais eletronegativo o átomo será, dada a maior proximidade do orbital ao núcleo. Sendo assim, ligações químicas formadas com um átomo com orbitais de maior caráter  $s$  serão menores e a densidade eletrônica estará mais próxima à carga positiva do núcleo, fazendo com que a ligação vibre com uma energia maior (**Figura 11**). Logo, o valor de  $K$  de uma ligação é diretamente proporcional ao caráter  $s$  dos orbitais dos átomos envolvidos.

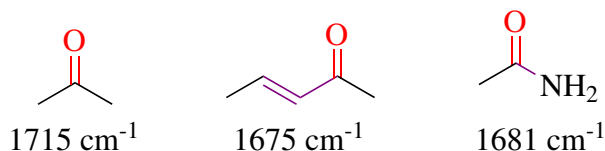
<sup>4</sup>O valor usual de  $K$  é  $5 \times 10^5\text{ g s}^{-1}$ . Esse é o valor expresso com as unidades do Sistema Internacional de Medidas (SI). Alguns livros expressam  $K = 5 \times 10^5\text{ dyn cm}^{-1}$ , utilizando dynas como unidade de força, sendo que  $1\text{ dyn} = 10^{-5}\text{ N}$ .

<sup>5</sup>É importante destacar que o numerador de  $\mu$  é  $m_1 \cdot m_2$ , enquanto o denominador é  $m_1 + m_2$ . Logo, o aumento das massas impactará mais na multiplicação do que na adição, o que resulta no aumento de  $\mu$  como um todo.



**Figura 11:** Números de onda ( $\bar{\nu}$ ) para ligações químicas CH com átomos de carbono de diferentes hibridações e caracteres s.

Por último, conjugações também afetam diretamente o valor de  $K$ . Como mostrado em assuntos anteriores, conjugações entre orbitais  $\pi$ ,  $\pi^*$ ,  $p$  e  $sp^3$  promovem a alteração no **caráter de ligação** das ligações conjugadas. Logo, tem-se que ligações duplas com alto caráter de simples terão energias de vibração menores que o usual e ligações simples com alto caráter de dupla terão energias de vibração maiores que o usual (**Figura 12**).



**Figura 12:** Números de onda ( $\bar{\nu}$ ) das ligações C=O na acetona, na pent-3-en-2-ona e na acetamida.

## 2.4 Interpretação de espectros

Quando o espectrômetro, aparelho no qual a análise de FTIR é conduzida, faz a aquisição dos valores de T ou A para cada  $\bar{\nu}$ , os programas nele embutidos fazem a construção de um gráfico  $\bar{\nu} \times T/A$ . Esse gráfico é chamado de **espectro** e nele é possível ver as **bandas** de absorção para o composto analisado – *i.e.*, o analito. Em posse do espectro, o analista é capaz de identificar quais grupos funcionais estão presentes na amostra e, assim, iniciar a elucidação estrutural.

Para se analisar um espectro de FTIR, basta ter em mãos um tabela (**Tabela 1**) de modos vibracionais típicos e seus relativos números de onda, para que o espectro seja “decifrado” e que os grupos funcionais sejam identificados.

**Tabela 1:** Tabela de correlação contendo os modos de estiramento ( $\nu_s$  e  $\nu_{as}$ ) e dobramento ou deformação angular ( $\delta_s$ ,  $\omega$ ,  $\tau$  e  $\rho$ ) para diferentes grupos funcionais e seus respectivos números de onda,  $\bar{\nu}$ , e intensidades. As intensidades das bandas podem ser fortes (s), médias (m) ou fracas (w).

Ligação	Tipo de vibração	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade
C–H	Alcanos ( $\nu$ )	3000-2850	s
	–CH <sub>3</sub> ( $\omega/\tau$ )	1450 e 1375	m
	–CH <sub>2</sub> – ( $\omega/\tau$ )	1465	m
	Alcenos ( $\nu$ )	3100-3000	m
	( $\omega/\tau$ )	1000-650	s
	Aromáticos ( $\nu$ )	3150-3050	s
	( $\omega/\tau$ )	900-690	s
	Alcino ( $\nu$ )	~ 3300	s
	Aldeído ( $\nu$ )	2900-2800 e 2800-2700	w
C=C	Alcenos ( $\nu$ )	1680-1600	m-w
	Aromático ( $\nu$ )	1600 e 1475	m-w
C≡C	Alcinos ( $\nu$ )	2250-2100	m-w
C=O	Anidrido ( $\nu$ )	1810 e 1760	s
	Cloreto de ácido ( $\nu$ )	1800	s
	Éster ( $\nu$ )	1750-1730	s
	Aldeído ( $\nu$ )	1740-1720	s
	Ácido carboxílico ( $\nu$ )	1725-1700	s
	Cetona ( $\nu$ )	1725-1705	s
	Amida ( $\nu$ )	1680-1630	s
C–O	Álcoois, éteres, ésteres, ácidos, anidridos ( $\nu$ )	1300-1000	s
O–H	Álcoois, fenóis		
	Livres ( $\nu$ )	3650-3600	m
	Com ligação de H	3400-3200	m
	Ácidos carboxílicos ( $\nu$ )	3400-2400	m
N–H	Aminas e amidas primárias e secundárias		
	( $\nu$ )	3500-3100	m
	( $\delta_s$ )	1640-1550	m-s
C–N	Amina ( $\nu$ )	1690-1640	m-s
C=N	Iminas e oxima ( $\nu$ )	1690-1640	w-s

*Continua na próxima página*

Tabela 1 – continuação

Ligação	Tipo de vibração	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade
C≡N	Nitrilas	2260-2240	m
X=C=Y	Alenos, cetenos, isocianatos e isotiocianatos ( $\nu$ )	2270-1940	m-s
N=O	Nitro (R-NO <sub>2</sub> )		
	( $\nu_s$ )	1550	s
	( $\nu_{as}$ )	1350	s
S-H	Mercaptamas ( $\nu$ )	2550	w
S=O	Sulfóxidos ( $\nu$ )	1050	s
	Sulfonas, cloretos de sulfonila, sulfatos, sulfonamidas		
	( $\nu_s$ )	1375-1300	s
	( $\nu_{as}$ )	1350-1140	s
C-X	Fluoreto ( $\nu$ )	1400-1000	s
	Cloreto ( $\nu$ )	785-540	s
	Brometo, iodeto ( $\nu$ )	< 667	s

Além dos dados da **Tabela 1**, há um outro recurso muito útil que foi tornado público por Jablonka, Patiny e Smit ([JABLONKA; PATINY; SMIT, 2022](#)). Esse recurso é um software *web-based*, mantido pelo cheminfo, que permite a construção de estruturas e o cálculo do espectro no infravermelho com campos de força (GFNFF<sup>6</sup>) ou com um modelo semi-empírico. Logo, pode-se testar o espectro de vários compostos e verificar os números de onda dispostos na tabela com compostos-modelo<sup>7</sup>. Esse recurso está disponível no site [IRCalc](#).

Alternativamente, o [Spectral Database for Organic Compounds \(SDBS\)](#), mantido pelo *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology* (AIST), do Japão, possui uma vasta quantidade de espectros que podem ser usados para fins didáticos ou de comparação com espectros obtidos experimentalmente.

<sup>6</sup>Do inglês, *Geometries, Frequencies, and Non-covalent interactions-Force Field*. A publicação principal desse campo de força foi feita Spicher e Grimme ([SPICHER; GRIMME, 2020](#)).

<sup>7</sup>É importante ressaltar que o recurso considera as moléculas no vácuo e utiliza métodos que envolvem muitas aproximações. Sendo assim, há a probabilidade dos resultados obtidos pelos cálculos não serem os mesmos daqueles obtidos experimentalmente.



## Referências

- JABLONKA, K. M.; PATINY, L.; SMIT, B. Making Molecules Vibrate: Interactive Web Environment for the Teaching of Infrared Spectroscopy. **Journal of Chemical Education**, p. 561–569, 2022. DOI: [10.1021/acs.jchemed.1c01101](https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.1c01101). Citado na p. 16.
- SPICHER, S.; GRIMME, S. Robust Atomistic Modeling of Materials, Organometallic, and Biochemical Systems. **Angewandte Chemie International Edition**, p. 15665–15673, 2020. DOI: [10.1002/anie.202004239](https://doi.org/10.1002/anie.202004239). Citado na p. 16.