



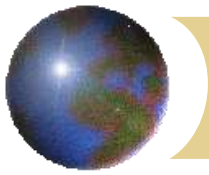
Métodos Físicos em Química Inorgânica (119.229 e 314.889)

Prof. José Alves Dias



Fundamentos de Espectroscopia no Infravermelho

Referência: Szafran, Z.; Pike, R.M.; Singh, M.M.
Microscale Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons Inc.,
London, chap. 6, p. 114-125, 1991.



1. Introdução a Espectroscopia

- ✚ Existem muitas formas de radiação (e.g., luz visível, ondas de radio, raios X), mas todas podem ser descritas pelo modelo ondulatório como campos elétrico e magnético oscilantes.
- ✚ Consideremos a radiação plano polarizada na direção $\mathbf{z}$, por simplicidade de representação.

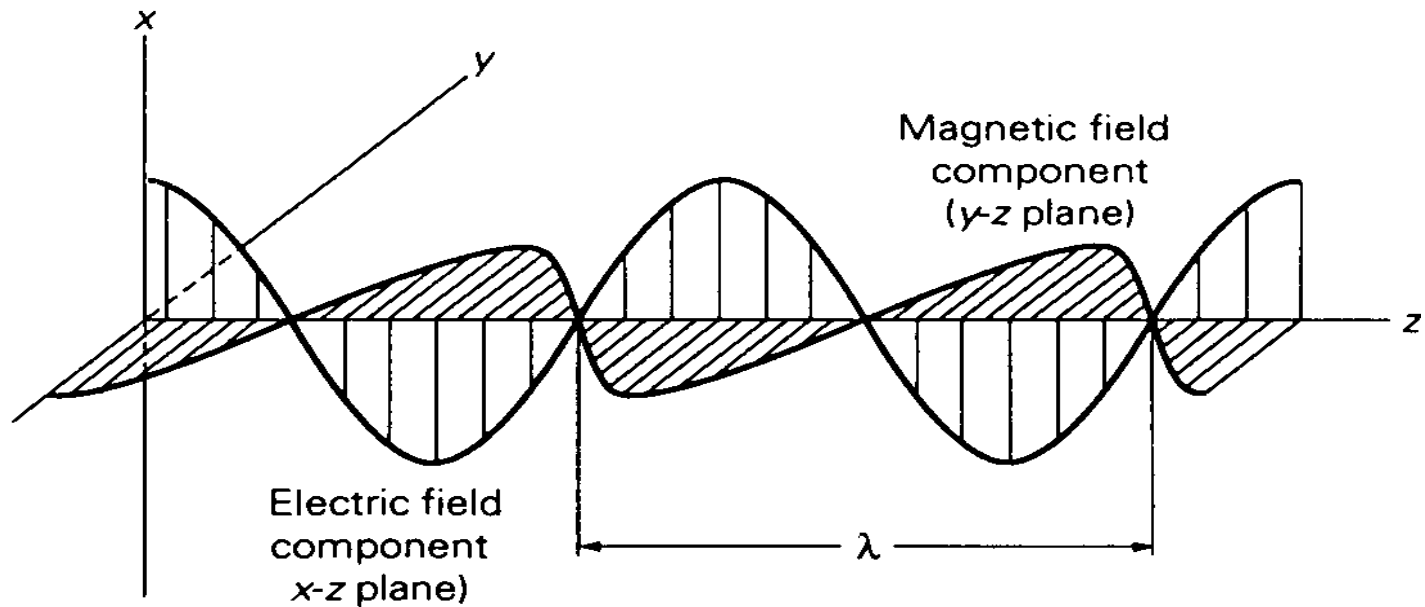
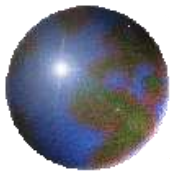
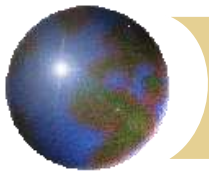


Fig. 1 - Componentes dos campos elétrico e magnético da radiação eletromagnética plano polarizada.

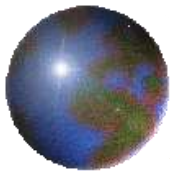


Propriedades de uma Onda

✚ **$c = \lambda \nu$** onde: c = velocidade ($2,99 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$)
 λ = comprimento de onda
 ν = frequência

✚ **$E = h \nu$** onde: E = energia da radiação
 h = constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$)
Portanto: $E = h c / \lambda$ onde: $1 / \lambda = \bar{\nu}$
($\bar{\nu}$ = número de onda)

$$E = h c \bar{\nu}$$



$$E = h c / \lambda$$

Figure 8.2 Two simple waves. The wavelength of orange light, wave A, is twice that of wave B (a particular radiation in the ultraviolet region); that is, $\lambda_A = 2\lambda_B$. Since both waves are traveling at the same velocity, the ultraviolet light completes two cycles or vibrations in the time the orange light completes one. Thus, the frequency of the orange light is one-half of that of the ultraviolet light ($\nu_A = \frac{1}{2}\nu_B$).

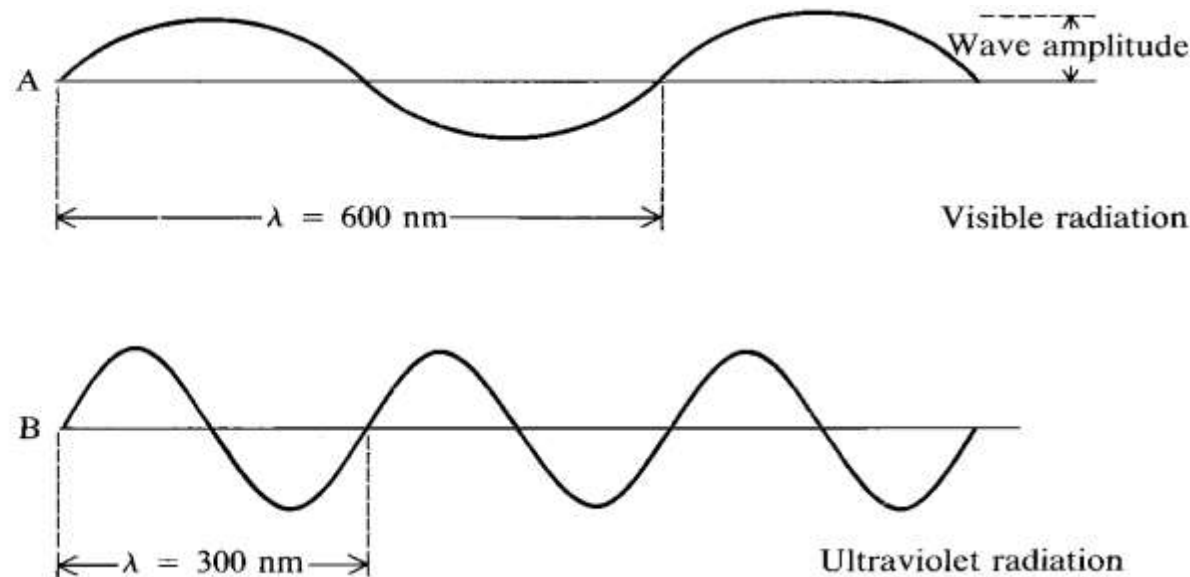


Fig. 2 - Comparação de duas ondas distintas

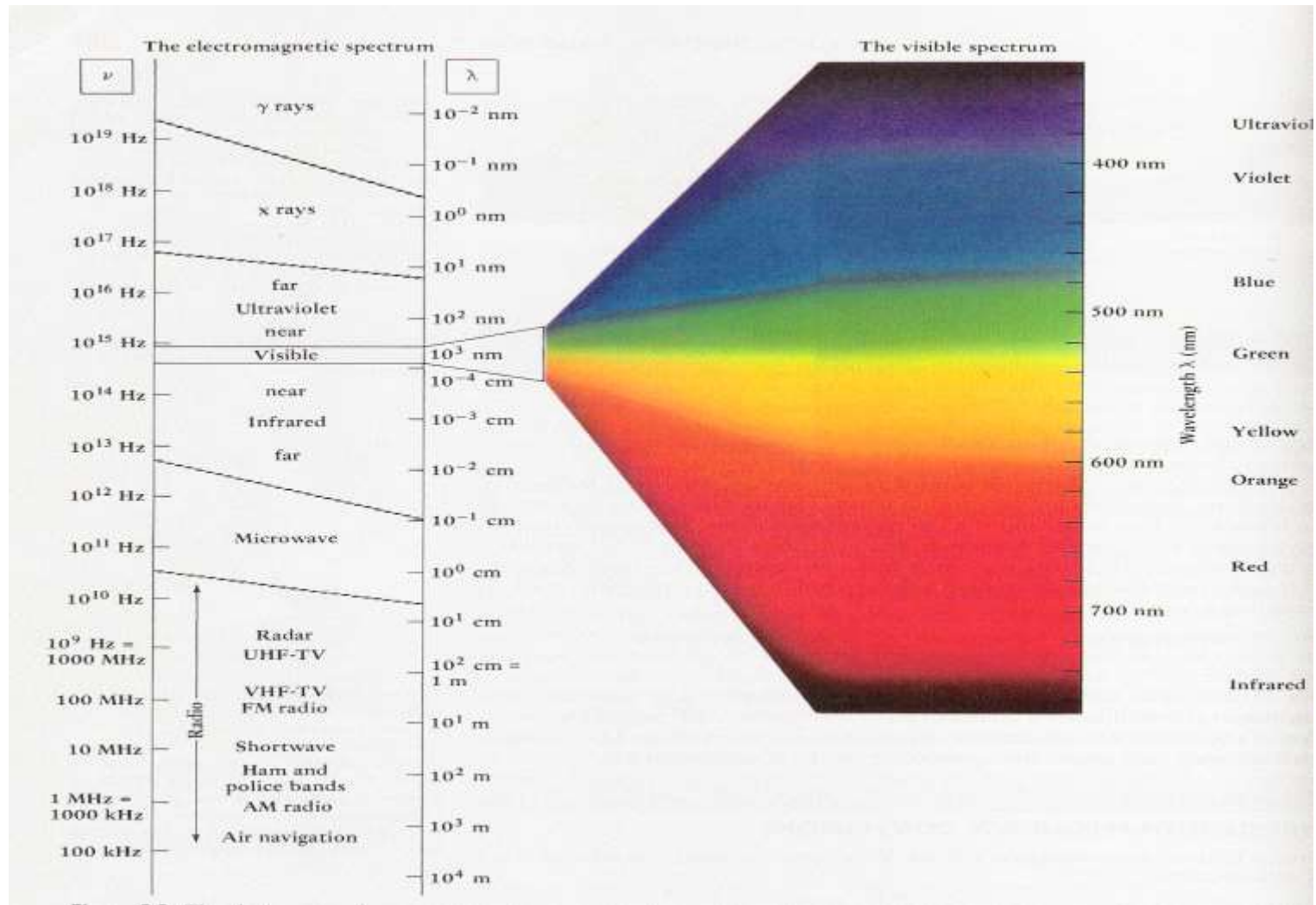
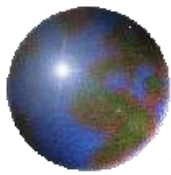
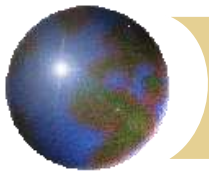
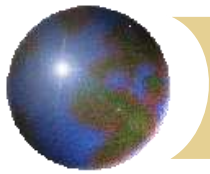


Fig. 3 – Comprimentos de onda dos vários tipos de radiação



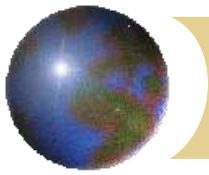
1.1. *Transições Atômicas*

- ✚ Em um átomo, a mudança de estado induzida pela absorção de radiação pode ser considerada como a excitação de um elétron de um estado fundamental para um estado excitado .
- ✚ $(60 \text{ a } 150 \text{ kcal/mol} = 251 - 628 \text{ kJ/mol}) \Rightarrow$
UV-vis
- ✚ Elétrons são excitados para estados mais altos de energia por meio térmico ou elétrico.
- ✚ Espectros de emissão



1.2 Transições Moleculares

- ✚ Medida da absorção de energia $\Rightarrow$ três tipos de transição induzida por radiação:
- ✚ **A) Eletrônica**: mudança do estado eletrônico por meio da promoção de elétrons para níveis mais altos (e.g., $\text{CO} \Rightarrow \pi \rightarrow \pi^*$).
- ✚ **B) Vibracional**: mudança dos estados vibracionais é caracterizada pela direção, frequência e amplitude dos movimentos que os átomos sofrem em uma molécula.
- ✚ **C) Rotacional**: rotação em torno de um eixo sem mudança apreciável do comprimento ou ângulo de ligação.

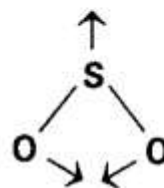
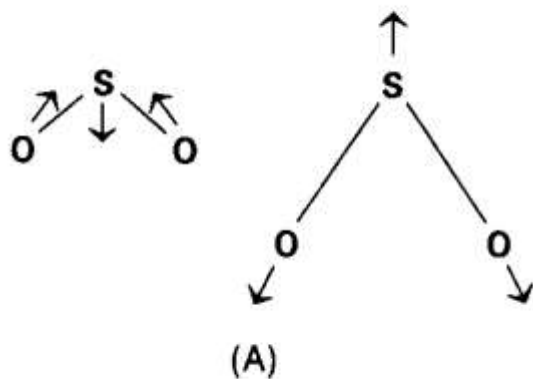


2. *Vibração:*

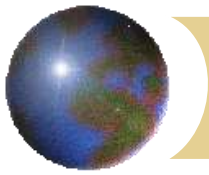
- ✿ fenômeno na qual a posição e a orientação da molécula no espaço permanece constante, mas a distância entre os núcleos dos seus átomos modifica-se, preservando o seu centro de massa.
- ✿ Pode ser de dois tipos:
- ✿ interna: estiramento e deformação;
- ✿ externa: oscilação, tesoura, balanço e torção



Fig. 4 - Duas vibrações diferentes para molécula de SO_2 . As amplitudes e ângulos de deformação estão exageradas para efeito de ilustração.



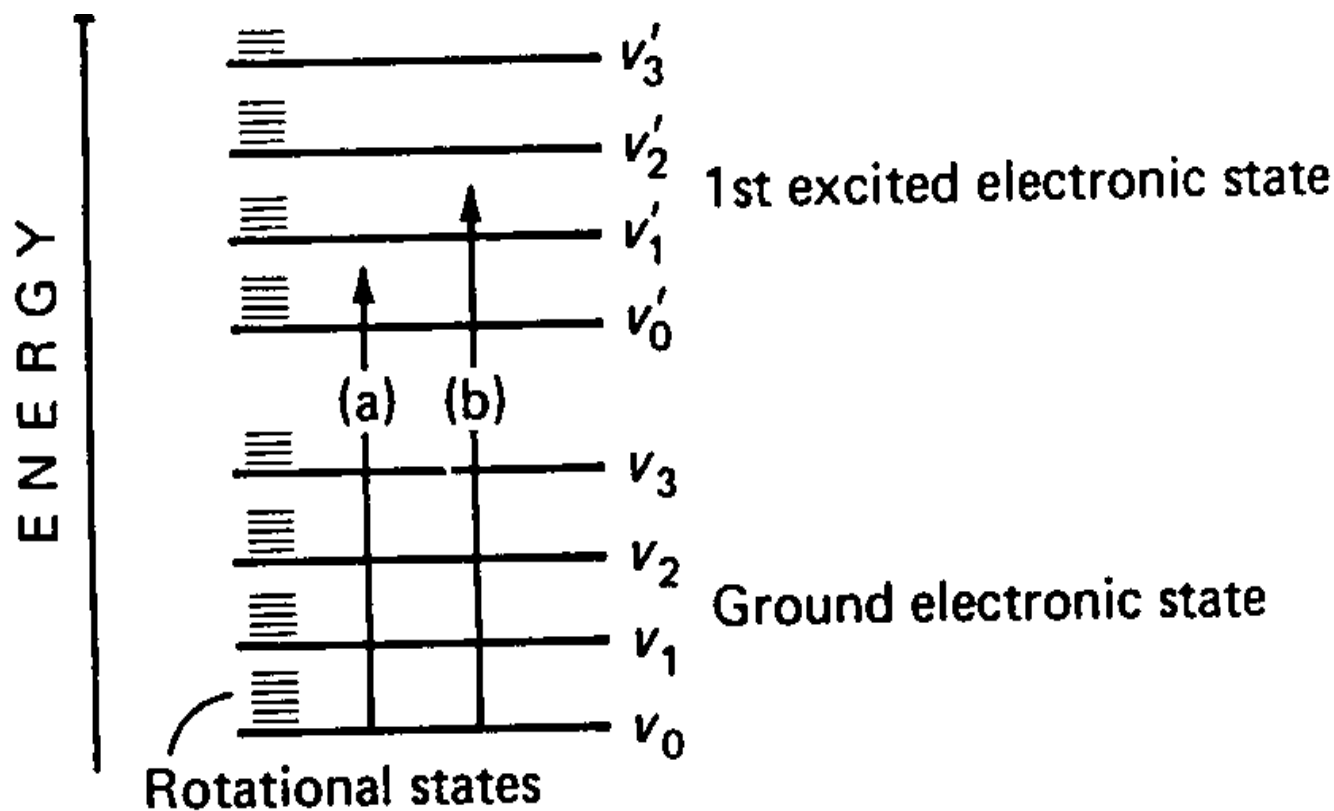
(B)

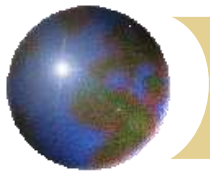


- ✚ Graus de liberdade de uma molécula com N átomos: $3N$
- ✚ Translacional: 3
- ✚ Rotacional: 3 (não linear) ou 2 (linear)
- ✚ Vibracional: $3N-6$ (não linear) ou $3N-5$ (linear)
- ✚ Aproximação de Born-Oppenheimer:
A energia total é a soma das componentes independentes eletrônica, vibracional e rotacional.

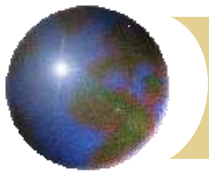


Fig. 5 - Estados de energia de uma molécula diatômica



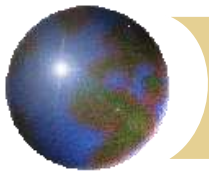


- ✚ A região do infravermelho pode ser dividida em:
- ✚ IR médio- 4000 a 400 cm^{-1}
- ✚ IR próximo – 14290 a 4000 cm^{-1}
- ✚ IR distante - 700 a 200 cm^{-1}
- ✚ Absorção no IR envolve a interação da componente elétrica oscilante da radiação eletromagnética com o momento de dipolo oscilante da molécula.

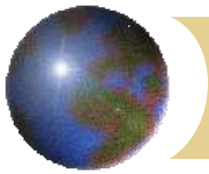


2.1. *Vibrações de uma ligação*

- ✚ Para uma molécula diatômica, o modelo de um oscilador harmônico pode ser aplicado.
- ✚ Numa molécula diatômica, a distância entre os dois núcleos muda periodicamente.
- ✚ A aproximação e o afastamento de um núcleo em relação ao outro oscila a uma frequência definida.



- ✚ Este movimento periódico é descrito pela física clássica como um oscilador harmônico (e.g., pêndulo, sistema massa-mola).
- ✚ A energia vibracional (E) da molécula (AB) é obtida da equação usada para o cálculo da energia de um oscilador harmônico:



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

- ⊕ $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$
- ⊕ k = constante de força da ligação
- ⊕ m é inversamente proporcional a ν (cm^{-1});

- ⊕ H-F $\sim 4100 \text{ cm}^{-1}$
- ⊕ H-Cl $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$
- ⊕ H-Br $\sim 2650 \text{ cm}^{-1}$
- ⊕ H-I $\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$

$$E = h \nu \text{ ou } E = h c \tilde{\nu}$$

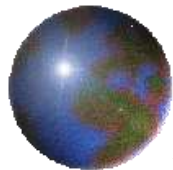


Tabela 1 - O número de onda de estiramento para os grupos funcionais mais comuns são tabuladas (e.g., tabela abaixo). O número de onda ($\bar{\nu}$) aumenta com a ordem da ligação e com a diferença de eletronegatividade.

Bonds to Hydrogen		Moderate Mass Bonds		Bonds to Heavy Elements	
C—H	2900 cm ⁻¹	B—F	1400 cm ⁻¹	C—Cl	750 cm ⁻¹
Si—H	2150 cm ⁻¹	C—N	1100 cm ⁻¹	C—Br	650 cm ⁻¹
Ge—H	2100 cm ⁻¹	C—O	1100 cm ⁻¹	N—Br	690 cm ⁻¹
N—H	3400 cm ⁻¹	N—F	1070 cm ⁻¹	O—Cl	780 cm ⁻¹
P—H	2300 cm ⁻¹	C=C	1650 cm ⁻¹	O—Br	710 cm ⁻¹
As—H	2200 cm ⁻¹	C=N	1650 cm ⁻¹	O—I	690 cm ⁻¹
O—H	3500 cm ⁻¹	C=O	1700 cm ⁻¹	B—Cl	950 cm ⁻¹
S—H	2600 cm ⁻¹	C≡C	2100 cm ⁻¹	B—Br	800 cm ⁻¹
Se—H	2300 cm ⁻¹	C≡N	2150 cm ⁻¹	S—Cl	520 cm ⁻¹
F—H	4100 cm ⁻¹	C≡O	2170 cm ⁻¹	S—Br	400 cm ⁻¹
Cl—H	3000 cm ⁻¹			P—Cl	515 cm ⁻¹
Br—H	2650 cm ⁻¹			P—Br	390 cm ⁻¹
I—H	2300 cm ⁻¹				

4000 cm⁻¹

400 cm⁻¹



✚ Ordem de ligação

✚ $\text{C}\equiv\text{N}$ - 2150 cm^{-1}

✚ $\text{C}=\text{N}$ - 1650 cm^{-1}

✚ $\text{C}-\text{N}$ - 1100 cm^{-1}

✚ Eletronegatividade

✚ $\text{H}-\text{F}$ 4186 cm^{-1}

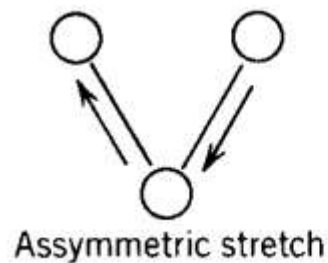
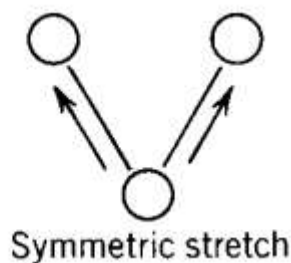
✚ $\text{H}-\text{O}$ 3735 cm^{-1}

✚ $\text{H}-\text{N}$ 3300 cm^{-1}

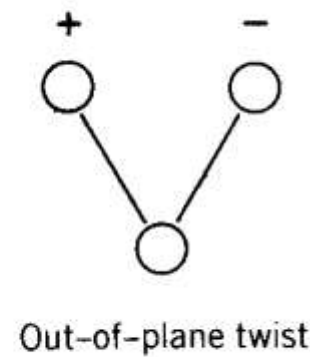
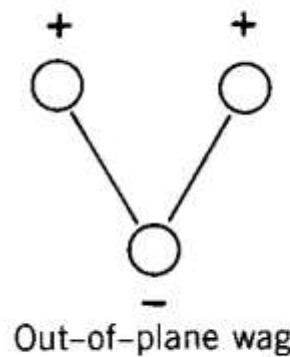
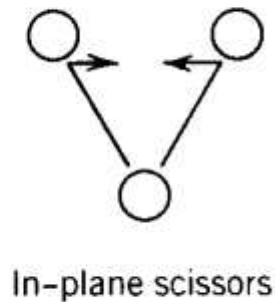
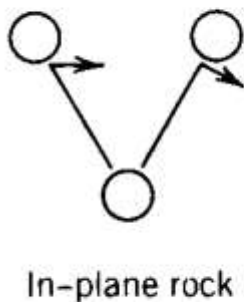
✚ $\text{H}-\text{C}$ 2862 cm^{-1}



Fig. 6 - Os movimentos envolvidos em modos vibracionais comuns podem ser ilustrados abaixo:



Stretching Motions (estiramento)



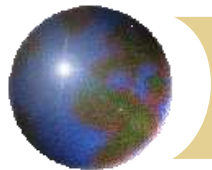
Bending Motions (dobramento)

(balanço)

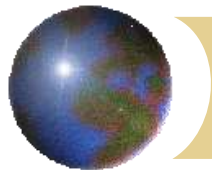
(tesoura)

(sacode)

(torção)

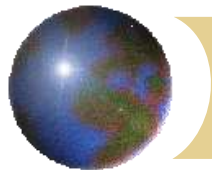


- ✚ Modos de vibração de **deformação** têm, geralmente, **menores números de onda** do que modos de **estiramento**:
- ✚ C-H estiramento $\Rightarrow$ 2900 a 3100 cm^{-1}
- ✚ C-H deformação $\Rightarrow$ 1100 a 1500 cm^{-1}
- ✚ Para moléculas poliatômicas, todos os átomos sofrem vibração de modo sincronizado. Por exemplo, ligação C=O aparece entre 1600 e 1800 cm^{-1} dependendo do restante dos grupos ligados a acila.



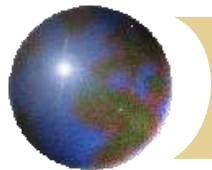
A forma da banda no espectro de IR é bastante instrutiva:

- ✚ Banda larga: indicativo de interação intermolecular
- ✚ Banda muito larga: indicativo de ligação de hidrogênio $\Rightarrow$ correspondem em geral a grupos OH e NH
- ✚ Ordem de largura das bandas em espectros de IR: gás < líquido < sólido



2.2. Modos Vibracionais e Número de **Bandas**

- ✚ Podem existir mais bandas observadas no espectro de IR do que as vibrações fundamentais: Ex. SO_2 $(3N-6) = 3$
- ✚ Espectro experimental: 7 vibrações
- ✚ 519, 606, 1151 (vs), 1361 (vs), 1871 (vw), 2305 (s) e 2499 (s) cm^{-1} .
- ✚ 519, 1151 e 1361 cm^{-1} - fundamentais
- ✚ Outras bandas - combinações



Ex. Bandas no IR da Molécula de SO₂

- ✚ As bandas de combinação podem ser:
- ✚ **a)** soma de duas bandas fundamentais
- ✚ Ex. $1871\text{ cm}^{-1} = 519 + 1361\text{ cm}^{-1}$
 $2499\text{ cm}^{-1} = 1151 + 1361\text{ cm}^{-1}$
- ✚ **b)** diferença de duas bandas
- ✚ Ex. $606\text{ cm}^{-1} = 1151 - 519\text{ cm}^{-1}$
- ✚ **c)** múltiplo de uma banda forte (overtom)
- ✚ Ex. $2305\text{ cm}^{-1} = 2 \times 1151\text{ cm}^{-1}$

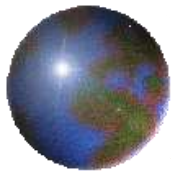
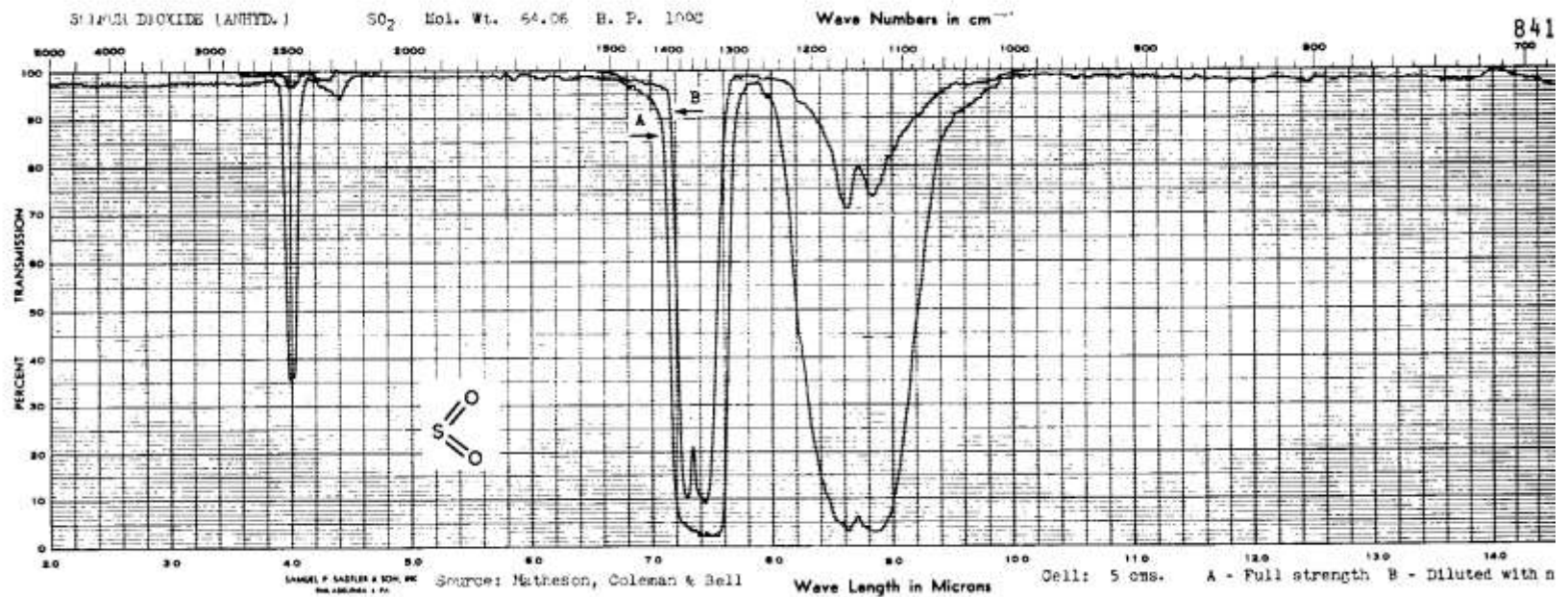
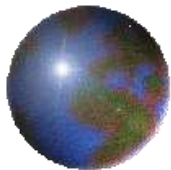
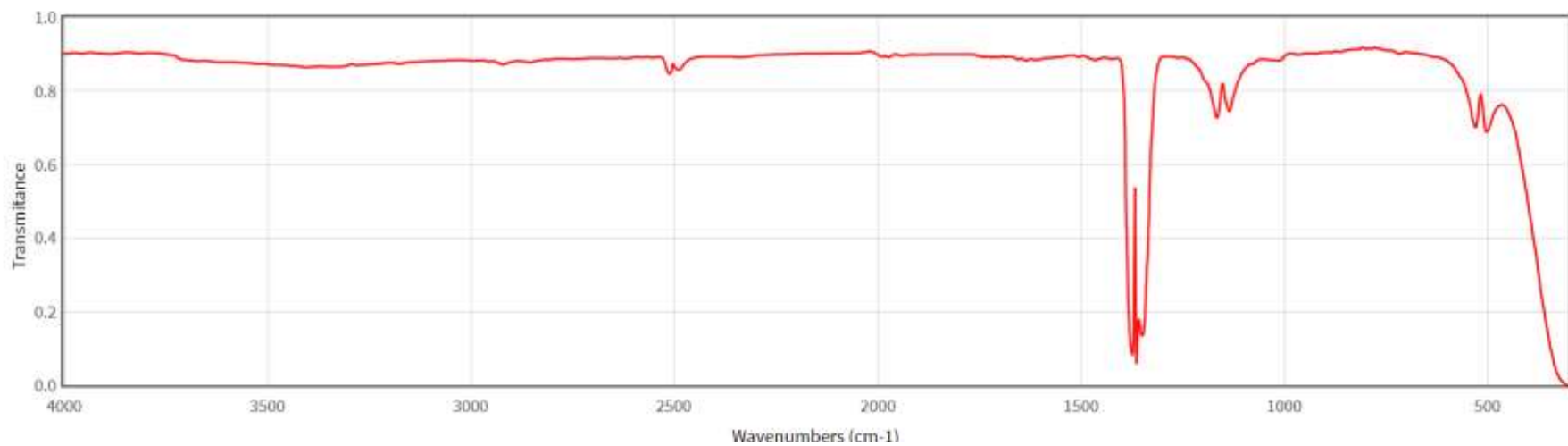


Fig. 7 - Espectro de IR do Dióxido de Enxofre

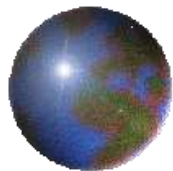




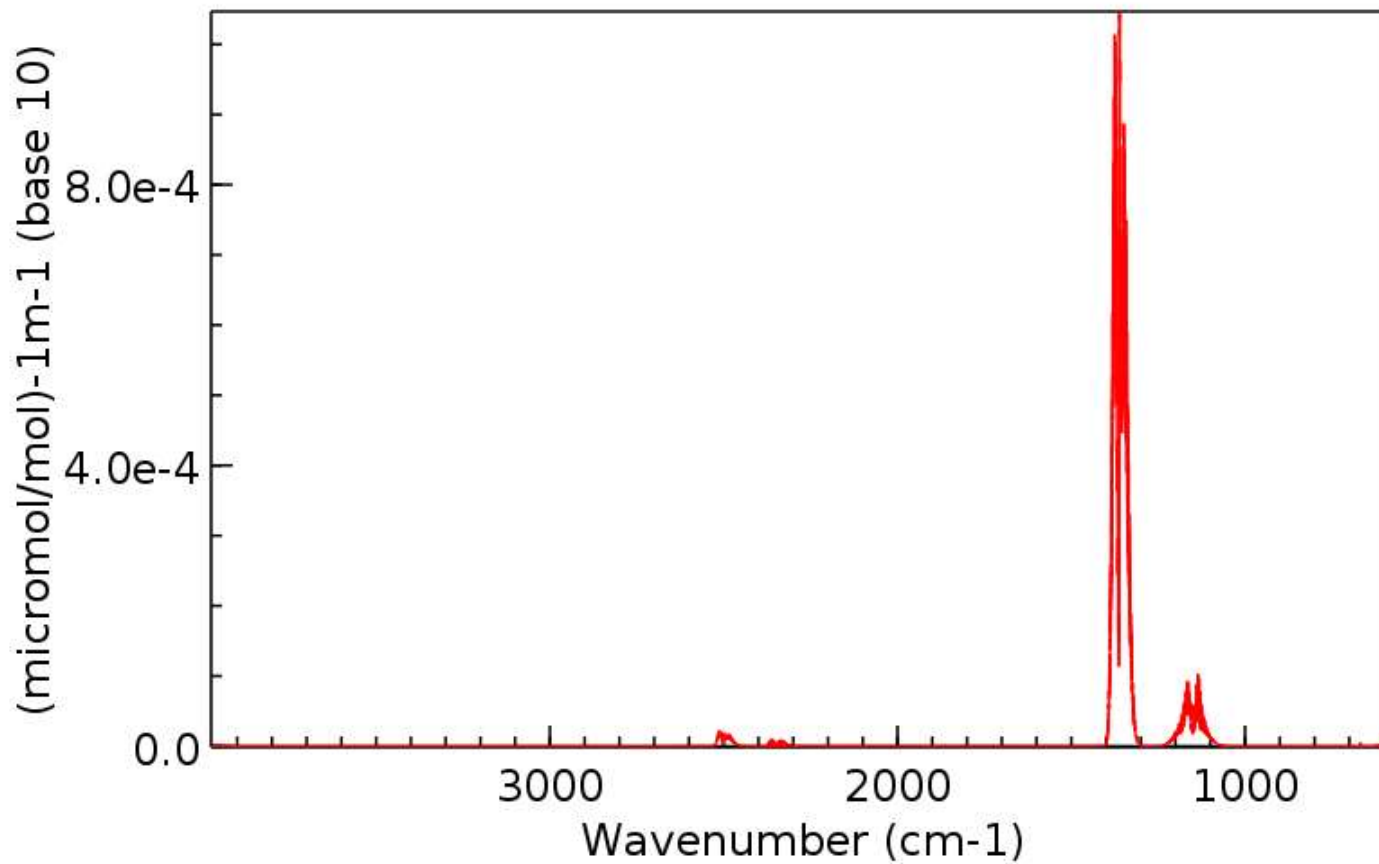
Sulfur Dioxide
Infrared Spectrum



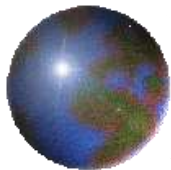
State: GAS (100 mmHg DILUTED TO A TOTAL PRESSURE OF 600 mmHg WITH N₂);
B = 1 cm; resolution = 4 cm⁻¹



Sulfur Dioxide INFRARED SPECTRUM



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)



4. Instrumentação no Infravermelho

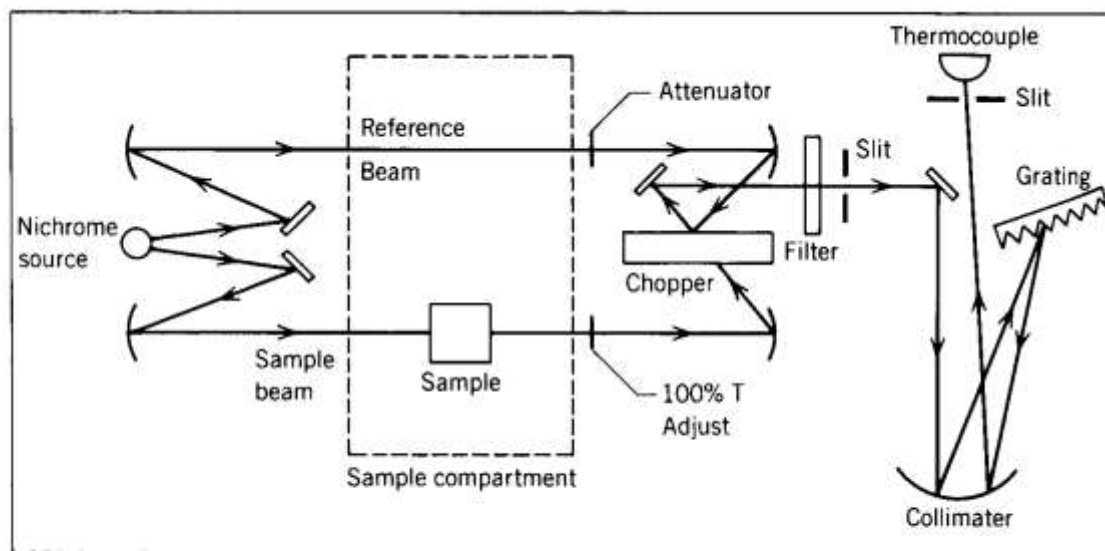


Fig. 8 - Esquema geral de um Espectrômetro de IR dispersivo de duplo feixe

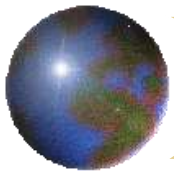
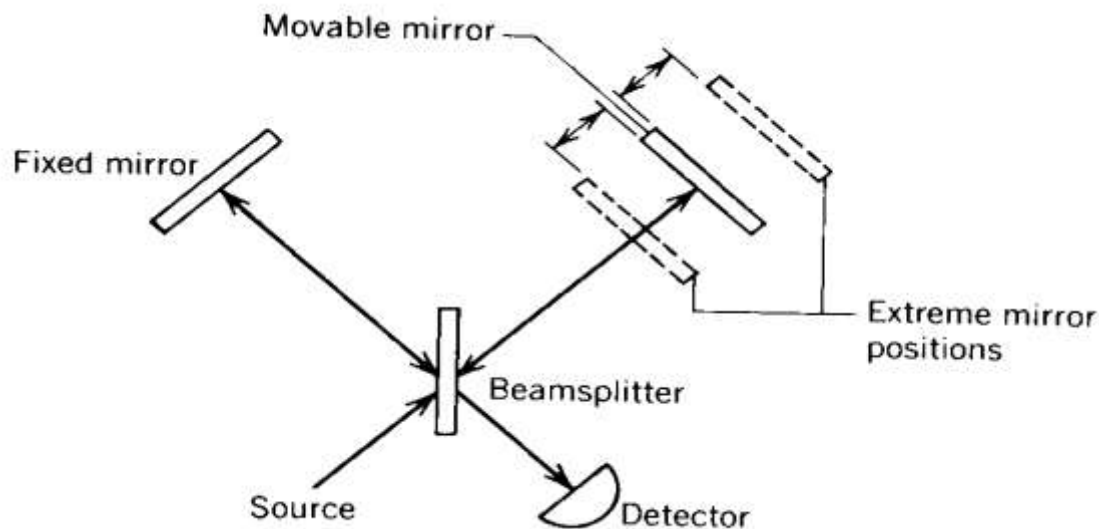
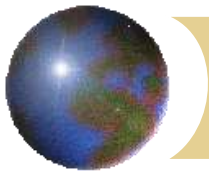


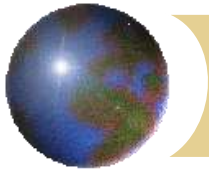
Fig. 9 – Esquema de um Interferômetro Usando Transformada de Fourier (FT-IR)



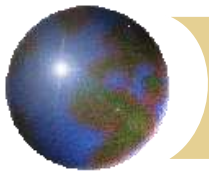


5. *Princípios de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).*

- ✚ FT-IR: Interferômetro no lugar do monocromador $\Rightarrow$ dados obtidos são digitalizados em um computador.
- ✚ O interferômetro consiste em um espelho fixo, um móvel e um divisor de feixe de radiação (*beamsplitter* = BS).
- ✚ Uma fonte fornece radiação, sendo metade dela refletida pelo BS para o espelho fixo e depois refletido de volta para o detector.



- ✚ A outra metade da radiação é transmitida pelo BS para o espelho móvel e refletido de volta para o detector.
- ✚ A distancia do BS para o espelho fixo é constante, enquanto varia para o espelho móvel.
- ✚ Se ambas distâncias forem iguais $\Rightarrow$ interferência construtiva.
- ✚ Se forem diferentes por $\lambda/2 \Rightarrow$ interferência destrutiva.



- ✚ A intensidade do feixe no detector depende da posição do espelho móvel, sendo dado por:

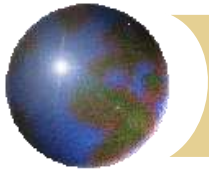
$$I(x) = B(\nu) \cos (2\pi x \nu)$$

onde:

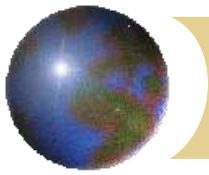
$I(x)$ – intensidade do sinal

$B(\nu)$ – intensidade da fonte de radiação
na frequência ν

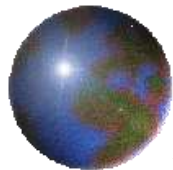
x – diferença da distância entre os
espelhos fixo e móvel



- ❖ Como a fonte é policromática, existirá uma onda cosenoidal para cada frequência $\Rightarrow I(x) = \Sigma B(\nu) \cos (2\pi x \nu)$.
- ❖ A equação é essencialmente constante, exceto para $x=0 \Rightarrow$ se uma amostra é colocada no caminho óptico do feixe, certas frequências são absorvidas subtraindo ondas cosenoidais do interferograma.

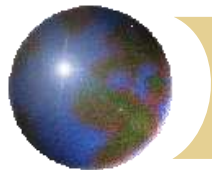


- ✚ A diferença de interferogramas [fonte – (fonte +amostra)] = amostra.
- ✚ Utilizando FT $\Rightarrow$ $I(x)$ é transformado em $I(\nu)$ $\Rightarrow$ um espectro normal é obtido (intensidade versus frequência).
- ✚ Em FT-IR todas as frequências são amostradas ao mesmo tempo (~ 1 s, comparado a 4 min para IR dispersivo).



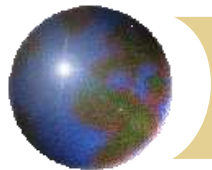
6. Interpretação de um espectro de Infravermelho

- Step 1** Look at the overall spectral band shapes. An ultrasharp spectrum indicates an aromatic compound. Broad resonances indicate inorganic groups. Very board resonances indicate hydrogen-bonding groups.
- Step 2** Check the region between 1600 and 2800 cm^{-1} . Any peak in this region is of interest and gives helpful information about the compound. For example, a peak at 1700 cm^{-1} indicates a $\text{C}=\text{O}$ bond, and a peak at 2050 cm^{-1} indicates a $\text{C}\equiv\text{N}$ triple bond in a cyanide or thiocyanide group.
- Step 3** Investigate the region above 3000 cm^{-1} . Hydroxyl groups give broad and obvious bands at 3500 cm^{-1} . Amines give strong peaks at 3300 cm^{-1} . Terminal alkynes give a sharp (but weak) band at 3200 cm^{-1} . Alkenes give moderate bands at 3100 cm^{-1} .
- Step 4** If the compound has aromatic functionalities, check the bending region at $650\text{--}850\text{ cm}^{-1}$.
- Step 5** Recognize that neutral unsaturated groups bonded to metals tend to absorb at somewhat lower frequencies than in the free compound. For example, the CO triple bond normally appears at 2100 cm^{-1} . In metal carbonyls, however, the frequency is lowered substantially because of the donation of electrons from the metal to the carbonyl antibonding orbitals. In fact, the frequency of the carbonyl stretch is a sensitive indication of the oxidation state of the metal.
- Step 6** Once you have determined what type of compound you have using Steps 1–5, look up the spectra of likely possibilities, and compare your experimental spectrum to the published ones.

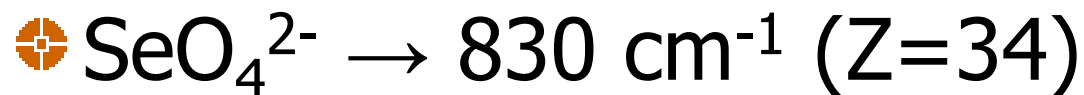
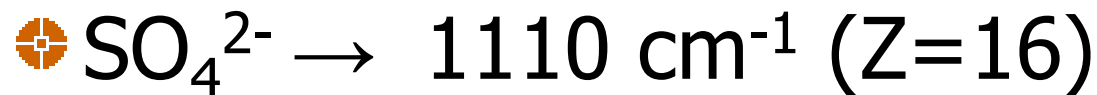


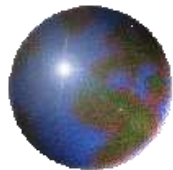
7. *Interpretação de Espectros de Infravermelho de Complexos Inorgânicos*

- ✚ Grupos funcionais inorgânicos:
- ✚ a) Efeito da carga do átomo central $\Rightarrow$ quando a carga aumenta o átomo fica mais eletronegativo $\Rightarrow$ aumenta a constante de força
- ✚ $\text{NO}_2^- \blacktriangleright 1240 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{O.L.} = 1,5 - \text{N(III)}$
- ✚ $\text{NO}_3^- \blacktriangleright 1360 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{O.L.} = 1,33 - \text{N(V)}$



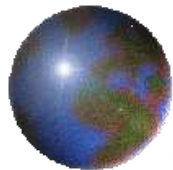
✚ **b)** Efeitos da massa e massa reduzida



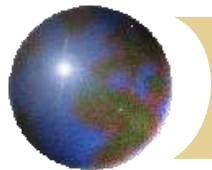


Retroligação e Estrutura de Carbonilas Metálicas

- ✚ Metais interagem com ligantes que possuem elétrons $\pi \Rightarrow$ ligante doa elétrons para um orbital σ (vazio) do metal (e.g., d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) e o metal doa elétrons π (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) para orbitais π^* (vazios) do ligante (Efeito Sinérgico).
- ✚ Ex. Ligante Carbonil ($C\equiv O$)
- ✚ $C\equiv O$ no estado livre $\Rightarrow 2143\text{ cm}^{-1}$

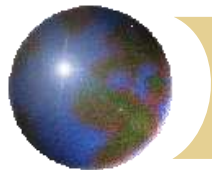


- ✚ $\text{C}\equiv\text{O}$ no estado livre $\Rightarrow 2143 \text{ cm}^{-1}$
- ✚ $\text{C}=\text{O}$ em uma cetona $\Rightarrow \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$
- ✚ CO coordenado $\Rightarrow$ metal doa $\pi \rightarrow \pi^* \Rightarrow$ O.L. CO reduz de 3 para $< 3 \Rightarrow$ quanto mais positivo for a carga no íon metálico menor a tendência de doar elétrons.



- ✚ Ex. $[\text{V}(\text{CO})_6]^- \rightarrow 1858 \text{ cm}^{-1}$ - V(-I)
- ✚ $[\text{Cr}(\text{CO})_6] \rightarrow 1984 \text{ cm}^{-1}$ - Cr(0)
- ✚ $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+ \rightarrow 2094 \text{ cm}^{-1}$ - Mn(I)

- ✚ Podemos distinguir por IR a presença de CO em ponte ou terminal em ligações com um metal:
- ✚ M-CO terminal $\rightarrow 1850$ a 2125 cm^{-1}
- ✚ M-CO ponte $\rightarrow 1750$ a 1850 cm^{-1}



IR de Complexos Metálicos com DMSO

- ✚ A coordenação de metais com o DMSO pode ocorrer através da ligação com o S ou com O.
- ✚ Duas estruturas ressonantes são possíveis para os sulfóxidos (Fig. 10)
- ✚ DMSO livre mostra vibração S=O em 1050 cm^{-1} (banda sensível ao metal).

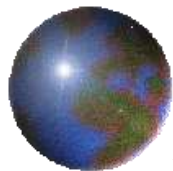
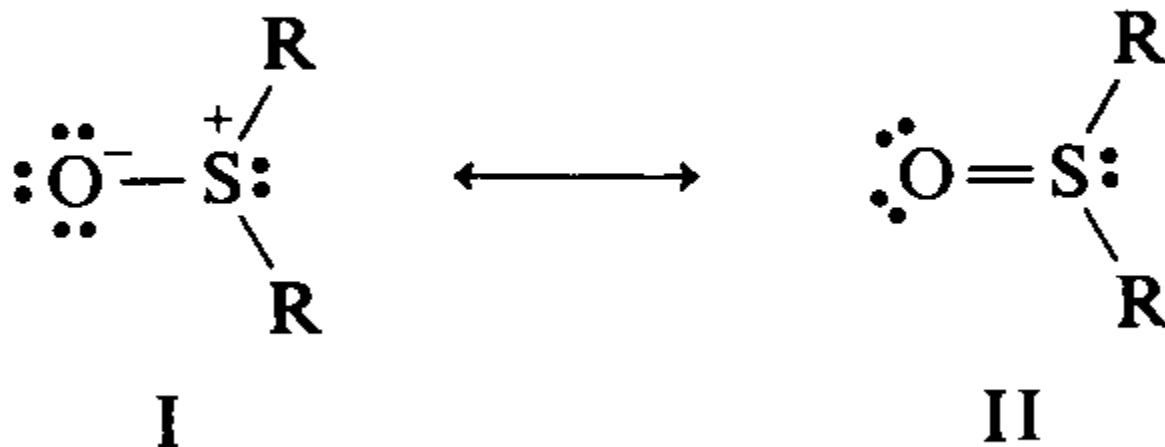
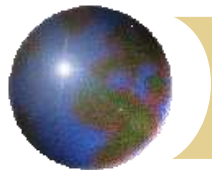
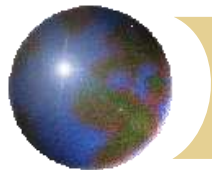


Fig. 10- Estruturas Ressonantes do DMSO





- ✚ Se a **ligação é M-S** $\Rightarrow$ metal pode doar elétrons π para π (vazio) do DMSO $\Rightarrow$ aumenta a ordem de ligação S=O $\Rightarrow$ número de onda (frequência) no IR aumenta (**estrutura II predomina**).
- ✚ Se a **ligação é M-O** $\Rightarrow$ metal recebe elétrons do O (par livre), retirando densidade eletrônica do O $\Rightarrow$ número de onda (frequência) S=O no IR diminui (**estrutura I predomina**).

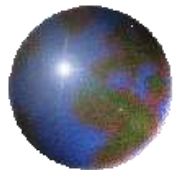


Exemplos de coordenação M-DMSO

✚ DMSO livre $\Rightarrow$ S=O $\rightarrow$ 1050 cm^{-1}

✚ $[\text{Co}(\text{DMSO})_6]^{2+} \Rightarrow$ S=O $\rightarrow$ 950 $\text{cm}^{-1} \Rightarrow$
ligação Co-O

✚ $\text{PdCl}_2(\text{DMSO})_2$ e $\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2 \Rightarrow$ S=O $\rightarrow$
1157-1116 $\text{cm}^{-1} \Rightarrow$ ligação M-S (M = Pd, Pt)



✚ Referência para interpretação de espectros de compostos inorgânicos:

Nakamoto, K.; Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A and B, 6th ed., John Wiley and Sons, Inc., New Jersey, 2009.



Links para vídeos UV-Vis, FT-IR, NMR, MS e FT

⊕ FT

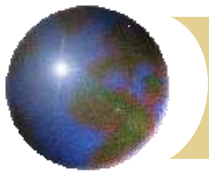
⊕ <https://www.youtube.com/watch?v=r18Gi8ISkfM>

⊕ FT-IR

⊕ <https://www.youtube.com/watch?v=-ZoYuEuaPPc>

⊕ <https://www.youtube.com/watch?v=DDTIJgIh86E>

⊕ <https://www.youtube.com/watch?v=KR0WMB3AR3s>



☼ UV-Vis

☼ <https://www.youtube.com/watch?v=wxrAELeXlek>

☼ <https://www.youtube.com/watch?v=O39avevqndU>

☼ NMR

☼ <https://www.youtube.com/watch?v=uNM801B9Y84>

☼ MS

☼ https://www.youtube.com/watch?v=J-wao0O0_qM