



Guia de elucidação estrutural de compostos orgânicos

Almir Ribeiro de Carvalho Junior

Objetivos

Este texto foi escrito para auxiliar você a:

- compreender a espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV);
- compreender a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C ;
- compreender a espectrometria de massas.

Iniciando o estudo

As técnicas de elucidação estrutural compõem tópicos fascinantes da química que estimulam o senso investigativo dos alunos e auxiliam na consolidação de conhecimentos de química orgânica. Propor a elucidação estrutural de uma substância é uma tarefa complexa, uma vez que não há uma “fórmula mágica” para interpretação de espectros. Além disso, os livros disponíveis têm, geralmente, linguagem pouco acessível a alunos de nível médio, fato que ressalta a necessidade de materiais didáticos com abordagem voltada a esse público.

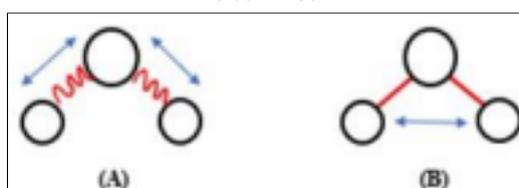
Neste sentido, este material foi desenvolvido com o objetivo de servir como um guia prático de elucidação estrutural de substâncias orgânicas, utilizando-se as técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectrometria de massa (EM). Nele, são apresentadas as principais informações obtidas com estas técnicas, numa abordagem prática, além de conceitos teóricos

importantes de cada técnica.

1 Interpretação dos espectros de IV

A espectroscopia de absorção na região do IV é fundamentada em mudanças de estados vibracionais das moléculas, promovidas pela absorção de energia nesta região do espectro eletromagnético, ou seja, a energia absorvida pela molécula promove estiramentos de ligações químicas (variação de comprimento de ligação) e deformações angulares (mudanças de ângulos das ligações, Figura 1).

Figura 1- Ilustração de deformação axial (A) e deformação angular (B) para molécula tri atômica



Fonte: do Autor (2021).

Como diferentes tipos de ligações necessitam de diferentes quantidades de energia para vibrar, é possível distinguir diferentes grupos funcionais de acordo com a quantidade energia (associada ao número de onda em cm^{-1}) necessária para o estiramento ou deformação angular de uma dada ligação. Assim, a interpretação dos dados de IV possibilita determinar os grupos funcionais presentes na amostra.

Por exemplo, a ligação O-H é caracterizada por uma banda 3200-3550 cm^{-1} . Assim, a presença de um sinal com esta característica indica a presença de hidroxila no composto. Uma banda entre 1690-1750 cm^{-1} indica ligação C=O, o que significa que neste composto é possível as funções aldeído, cetona, éster, amida ou ácido carboxílico (neste caso, é preciso ter também o sinal de H-O). O quadro 1 lista alguns valores de número de onda (cm^{-1}) de diferentes grupos funcionais.

Quadro 1 - Sinais de alguns grupos no espectro de IV

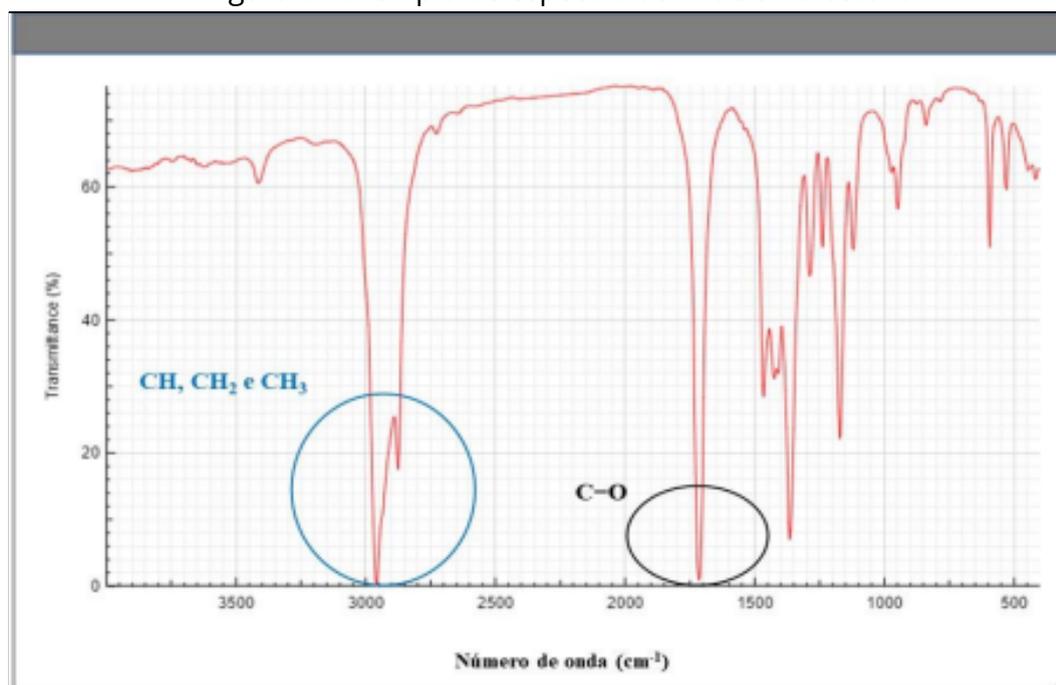
Função	Vibração	Número de onda (cm ⁻¹)	
Hidrocarbonetos	Alcano (C-H) CH, CH ₂ e CH ₃	- 2850-2960	
	Alceno C=C-H	- 3010-3096	
	C=C	1620-1680	
	Alcino C≡C-H	- 3300	
	C≡C	2100-2260	
	Aromático Ar-H	- 3030	
	C=C	1585-1600	
Álcoois	-	-	
	OH	3200-3650	
	C-O	1050-1200	
Éteres	C-O	1070-1150	
Aldeídos	-	-	
	C=O	1690-1740	
	H-C=O	2720-2820	
Cetonas	C=O	1680-1750	
Ésteres	C=O	1735-1750	
Ácidos Carboxílicos	-	-	
	O-H	2500-3000	
	C=O	1710-1780	
Amidas	-	-	
	N-H	3350-3500	
	C=O	1630-1690	
Aminas	N-H	3300-3500	
Nitrilas	C≡N	2220-2250	

Fonte: do Autor (2021).

Além das regiões onde os sinais aparecem no espectro, é importante se familiarizar com os formatos dos sinais, característicos de cada função orgânica. A seguir, serão demonstrados alguns exemplos espectros de IV.

No espectro da Figura 2, é possível observar sinais entre 3000-2900 cm⁻¹, característicos de CH, CH₂ e CH₃ de carbono saturado. Além disso, observa-se sinal em 1718 cm⁻¹(sinal intenso), típico de C=O, possivelmente de cetona.

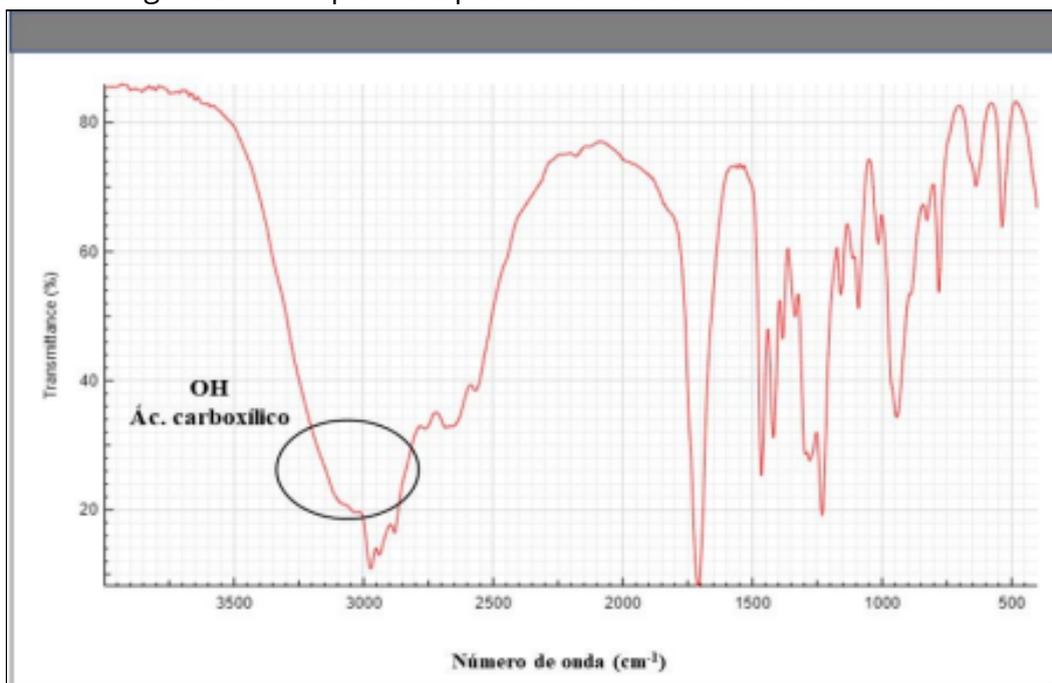
Figura 2 - Exemplo de espectro de IV de uma cetona



Fonte: do Autor (2021).

No exemplo a seguir (Figura 3), o sinal na região destacada (3500-2500) é característico de grupo hidroxila, possivelmente, de ácido carboxílico (banda assimétrica). Este fato é suportado pelo sinal em 1715 cm^{-1} (sinal intenso), característico de grupo C=O. Assim, sinal de hidroxila assimétrico com sinal de C=O, são compatíveis com ácido carboxílico (COOH).

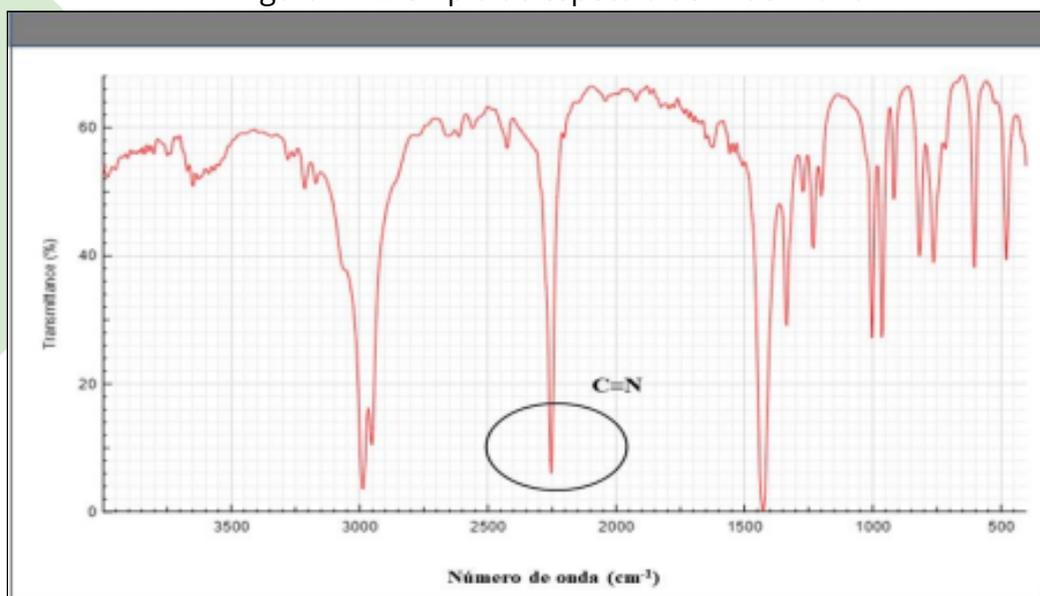
Figura 3 - Exemplo de espectro de IV de um ácido carboxílico



Fonte: do Autor (2021).

No caso de nitrilas (C≡N), o sinal mais característico pode ser observado em 2249 cm⁻¹ (Figura 4). É conveniente salientar que além do valor de número de onda de um determinado grupo também é importante perceber que formato da banda (neste caso aguda) também é informativo.

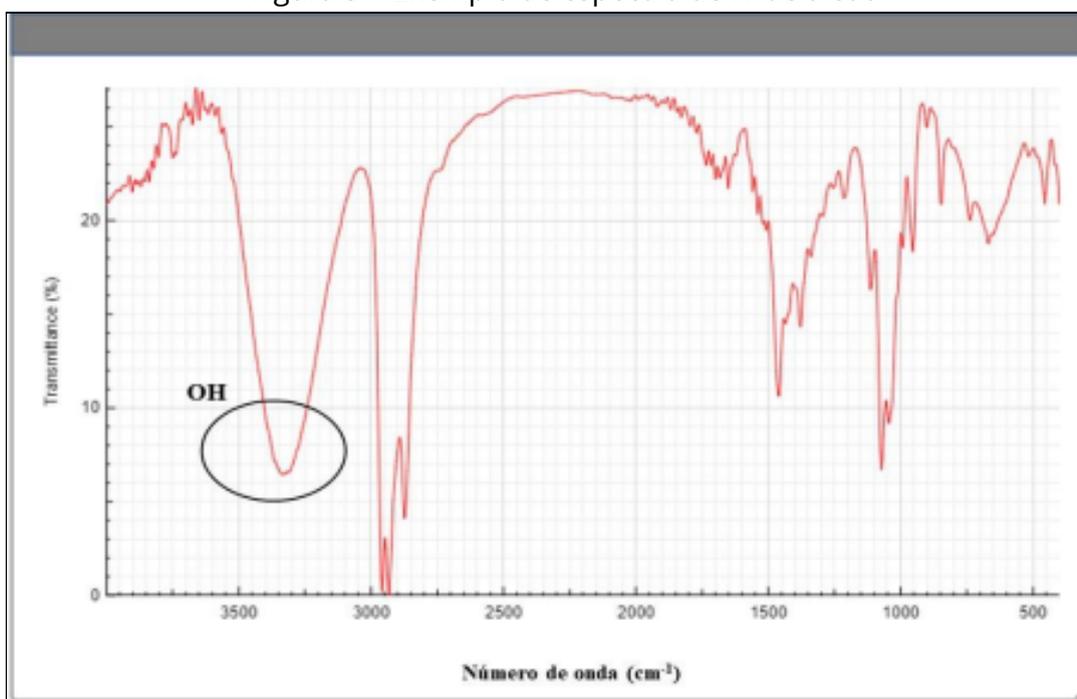
Figura 4 - Exemplo de espectro de IV de Nitrila



Fonte: do Autor (2021).

O espectro a seguir (Figura 5) possibilita a distinção entre uma hidroxila de ácido carboxílico (Figura 3) de hidroxila de álcool (exemplo atual). Isto se dá pelo formato da banda em 3354 cm^{-1} (banda simétrica), característico de hidroxila alcoólica.

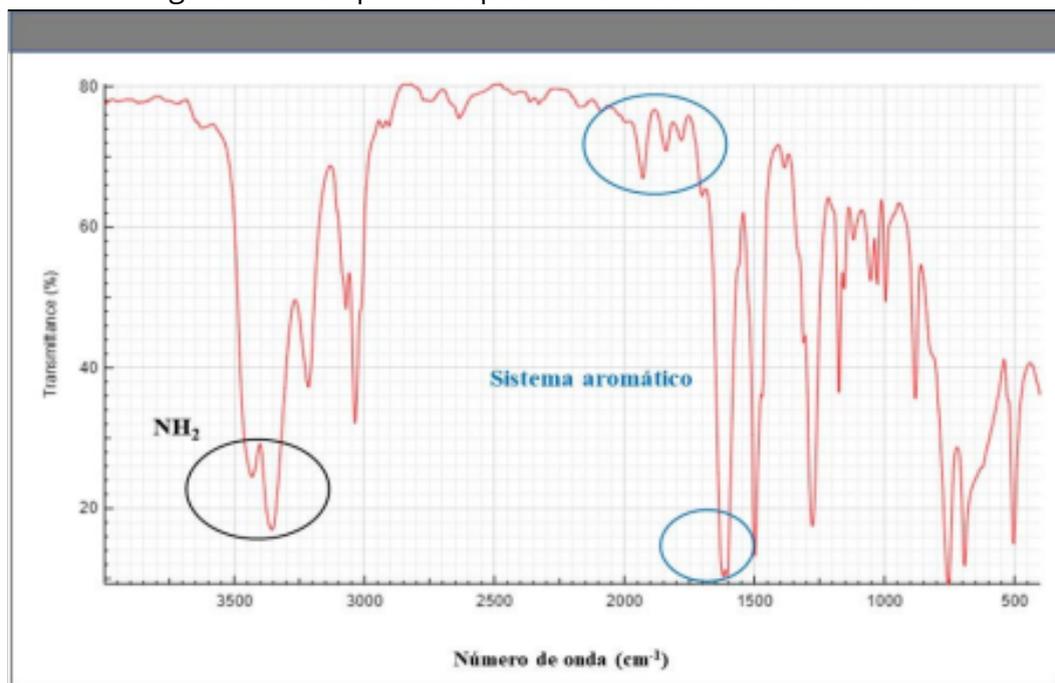
Figura 5 - Exemplo de espectro de IV de álcool



Fonte: do Autor (2021).

No espectro da Figura 6, os sinais em 3373 e 3290 cm^{-1} atribuídos ao estiramento N-H, neste caso NH_2 pelo fato de serem 2 máximos (3373 e 3290). Se fosse uma amina secundária, por exemplo, seria observado apenas um máximo (R-NH-R'). O sinal acima de 3000 cm^{-1} é compatível com sistema aromático, que é confirmado pelo sinal em 1600 cm^{-1} .

Figura 6 - Exemplo de espectro de IV de amina aromática



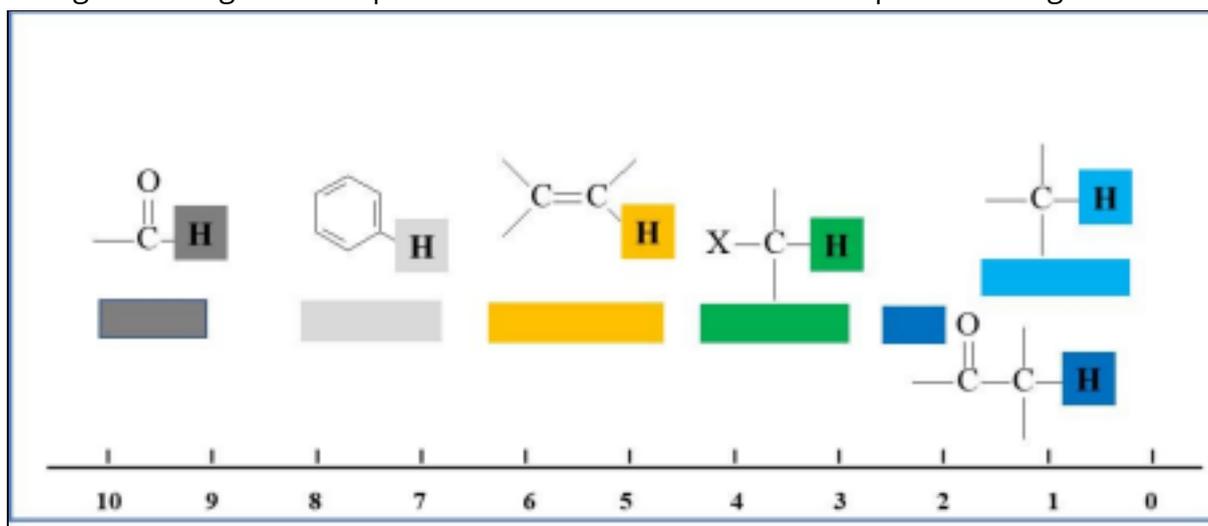
Fonte: do Autor (2021).

2 Interpretação dos espectros de RMN de ¹H

A espectroscopia de RMN é uma importante ferramenta (muitos a consideram a mais importante) utilizada na elucidação estrutural de compostos orgânicos. De forma resumida, a técnica é baseada em transições de spins nucleares e as frequências associadas a essas transições dependem do ambiente químico do núcleo analisado. Os núcleos mais comumente analisados são ¹H e ¹³C.

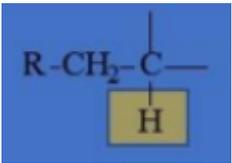
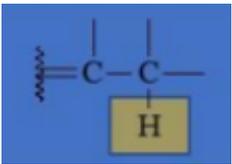
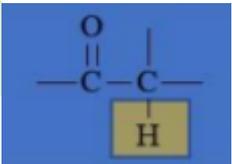
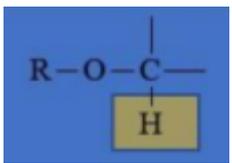
O parâmetro analisado nos espectros de RMN é o deslocamento químico (δ) que varia de acordo com a vizinhança (ambiente químico) do núcleo analisado. Na Figura 7, é possível observar as faixas de deslocamentos químicos de hidrogênios em diferentes ambientes químicos, assim como no Quadro 2.

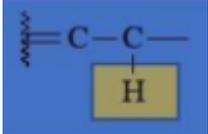
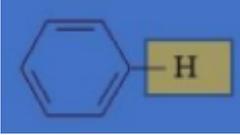
Figura 7 - Regiões do espectro de RMN de ^1H de diferentes tipos de hidrogênio



Fonte: do Autor (2021).

Quadro 2 - Deslocamentos químicos (ppm) característicos de alguns tipos de H

Tipos de H	Faixa de deslocamento químico (ppm)
	0,8-1,0 (primário) 1,2-1,4 (secundário) 1,7-1,7 (terciário)
	1,6-1,9
	2,0-2,5
	3,3-4,0

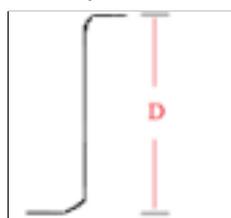
	4,6-5,7
	6,0-9,5

Fonte: do Autor (2021).

Os sinais podem aparecer no espectro com diferente número de linhas, ou seja, diferentes multiplicidades. A multiplicidade do sinal está relacionada com o número de hidrogênios ligados ao carbono vizinho ao carbono onde o hidrogênio está ligado. Isto será melhor explicado a seguir (Exemplo 1).

Outra informação importante dos espectros de RMN de ^1H são as integrais dos picos, J , que são proporcionais ao número de átomos de hidrogênio que absorvem determinada frequência (). Determina-se a quantidade de átomos de hidrogênio medindo a distância entre as duas paralelas horizontais (Figura 8).

Figura 8 - Distância a se medir na integral para encontrar o número de hidrogênios do pico.



Fonte: do Autor (2021).

Para a elucidação estrutural nos exemplos a seguir, é conveniente seguir a seguinte ordem:

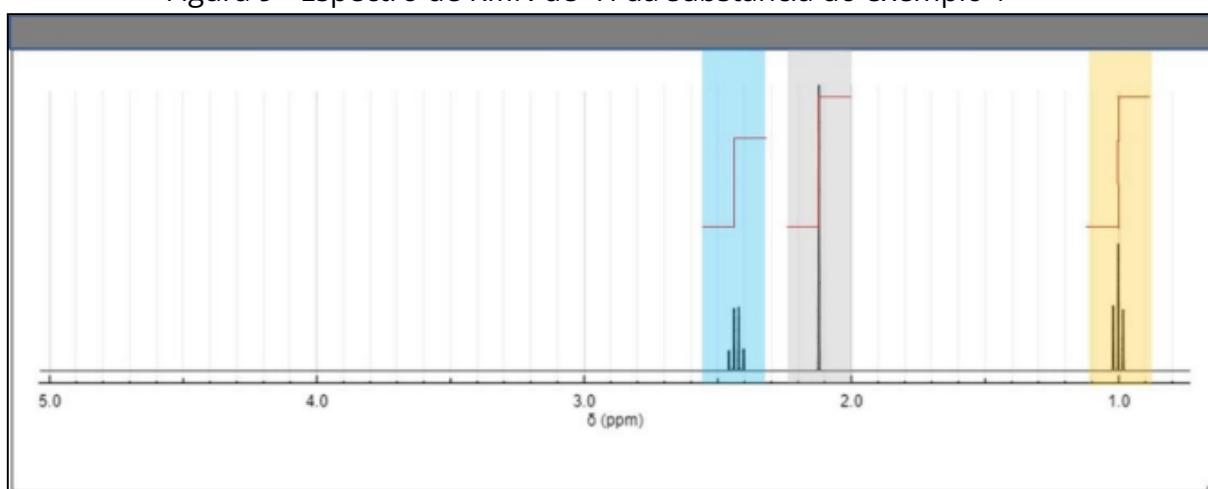
- 1º Determinar o número de hidrogênios de cada sinal, medindo com régua a distância entre as duas horizontais;
- 2º Determinar o número de hidrogênios vizinhos ao carbono no qual o hidrogênio está ligado, através da multiplicidade do sinal do

hidrogênio em questão;

3° Determinar as conectividades dos carbonos nos quais os hidrogênios estão ligados, através dos valores de seus deslocamentos químicos (com o auxílio do Quadro 2).

Exemplo 1: Considerando-se que a fórmula molecular do composto seja C_4H_8O e que em seu espectro de Infravermelho tenha um sinal 1718 cm^{-1} ($C=O$), determine sua fórmula estrutural.

Figura 9 - Espectro de RMN de 1H da substância do exemplo 1

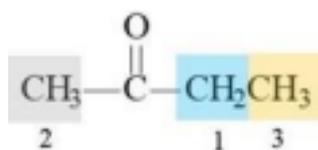


Fonte: do Autor (2021).

No espectro da Figura 9, pode-se perceber três diferentes sinais, em aproximadamente 1,0, 2,12 e 2,43 ppm (sinais 1, 2 e 3, respectivamente), sugerindo três hidrogênios diferentes. Isto indica hidrogênios ligados a três tipos diferentes de carbono. A quantidade de hidrogênios de cada sinal pode ser determinada medindo-se a distância entre as duas paralelas de suas integrais (\int) cujas medidas foram 1,71, 2,58 e 2,58 cm. Dividindo-se todos os valores pelo menor (1,71), obtém-se a relação entre eles. Para o sinal 1, temos $1,71/1,71=1$, para 2, $2,58/1,71=1,5$ e para 3, $2,58/1,71=1,5$. Como não há número fracionado de átomo, multiplicam-se todos os valores por 2, para se obter números inteiros, obtendo-se a relação de 2: 3: 3. Isso indica que o sinal 1 é de um CH_2 , 2 é de um CH_3 e 3 é de um CH_3 .

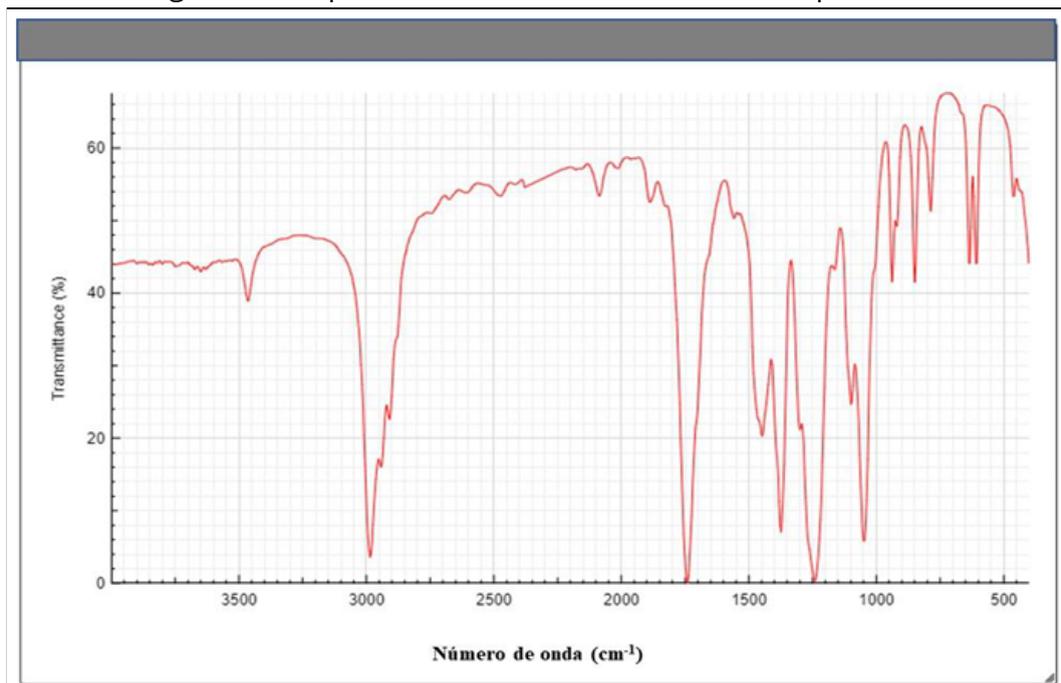
A multiplicidade dos sinais, ou número de linhas, indica a quantidade de hidrogênios ligados ao carbono vizinho. Isso se dá da seguinte forma: número de linhas - 1 = número de Hs ligados ao carbono vizinho. Considerando-se o sinal 1, percebem-se 4 linhas (quarteto), assim, o carbono vizinho a ele tem $4 - 1 = 3$ átomos de hidrogênio, ou seja, o carbono ao qual os hidrogênios 1 estão ligados, está ligado a um CH_3 . Para o sinal 2, observa-se apenas uma linha (simpleto), assim, n° de H do C vizinho - 1 = 1, ou seja, o n° de hidrogênios do carbono vizinho é igual a 0. Isso indica que o carbono vizinho ao carbono onde os hidrogênios do sinal 2 está ligado não tem átomos de hidrogênio. Por fim, para o sinal 3 observam-se 3 linhas (tripletto), $3 - 1 = 2$, ou seja, o carbono que o H do sinal 3 tá ligado é vizinho a um CH_2 .

Neste ponto, é razoável se imaginar que o CH_2 (1) está ligado ao CH_3 (3), desta forma: $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Analisando-se os valores de deslocamentos químicos (δ) e utilizando a Quadro 2, é possível assumir que o CH_2 (2) possa estar ligado à carbonila ($\text{C}=\text{O}$) por duas razões: o valor de deslocamento de aproximadamente 2,4 ppm está dentro da faixa esperada (2,0-2,5); este CH_2 precisa estar ligado a carbono sem átomos de hidrogênio, para que sua multiplicidade não seja alterada. O sinal de 3 (CH_3) também está de acordo com o esperado (0,8 - 1,0 ppm, Quadro 2). Pode-se, também, imaginar que o sinal 2 (simpleto) esteja também ligado a carbonila, tanto por sua multiplicidade, quanto pelo seu deslocamento químico em 2,0 ppm (2,0 - 2,5, Quadro 2). Portanto, o composto em questão é a cetona butanona (estrutura abaixo).



Exemplo 2: Considere que a fórmula molecular do composto é $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Determinar sua fórmula estrutural, com base nos espectros de IV e RMN de ^1H

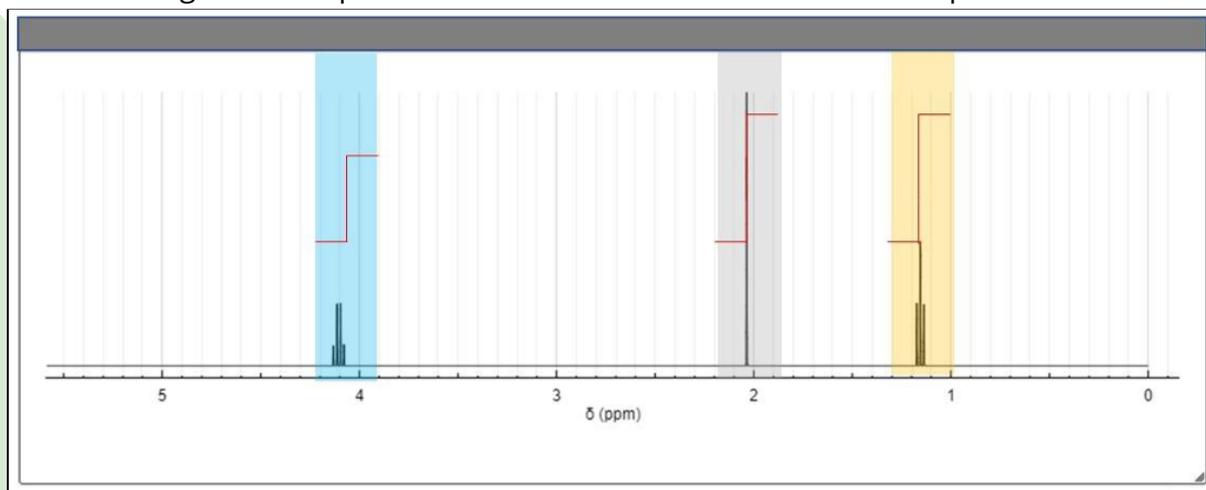
Figura 10 - Espectro de IV da substância do exemplo 2



Fonte: do Autor (2021).

No espectro acima, é possível observar sinal característico de C=O (1741 cm^{-1}).

Figura 11 - Espectro de RMN de ^1H da substância do exemplo 2

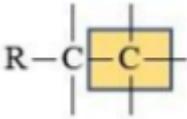
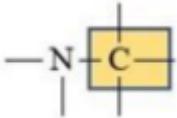
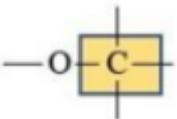
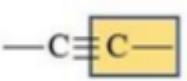
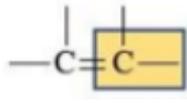
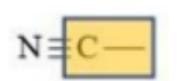


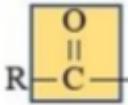
Fonte: do Autor (2021).

3 INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS DE RMN DE ^{13}C

As informações obtidas desta técnica são similares às de RMN de ^1H . Os valores de deslocamentos químicos de carbono estão associados às vizinhanças, ou aos átomos aos quais um determinado carbono esteja ligado (ambiente químico). As diferenças nos deslocamentos químicos de carbonos estão relacionadas à diferença de densidade eletrônica nestes átomos. O Quadro 3 mostra alguns valores de deslocamentos químicos típicos de alguns tipos de carbono.

Quadro 3 - Deslocamentos químicos de ^{13}C de algumas funções

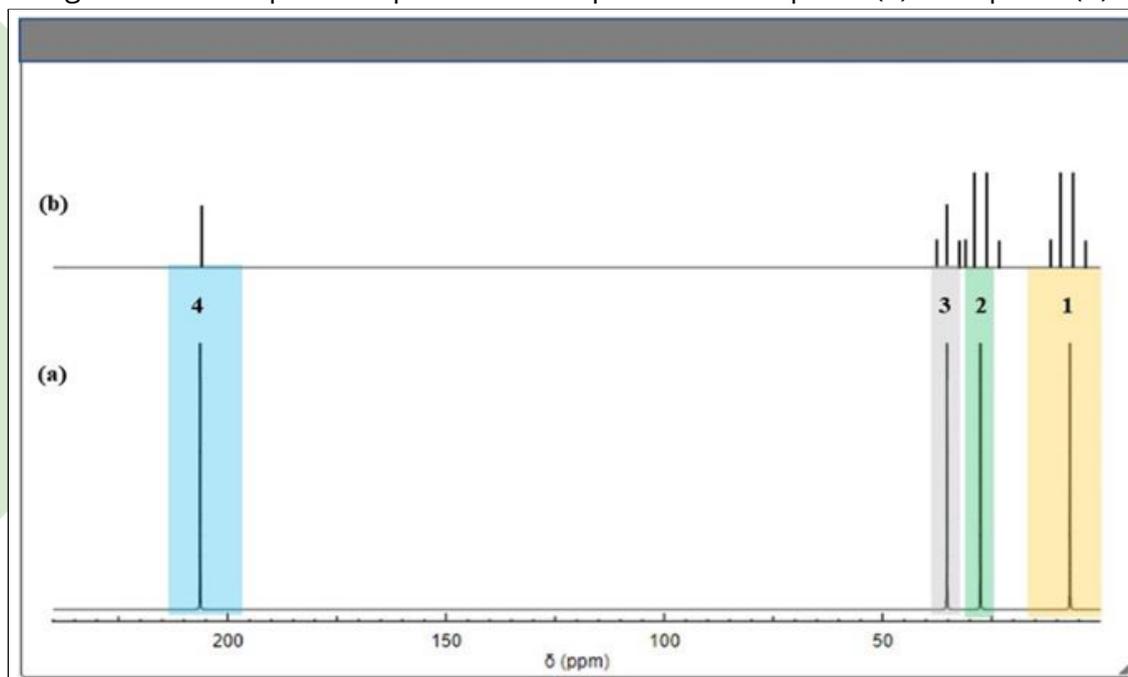
Tipos de C	Faixa de deslocamento químico (ppm)
	5-40 (primário) 10-40 (secundário) 10-40 (terciário)
	15-45
	50-90
	60-90
	100-170 (alcenos e arenos)
	120-130

	150-180 (amidas) 160-185 (ác. Carboxílico e ésteres) 185-215 (aldeídos e cetonas)
---	---

Fonte: do Autor (2021).

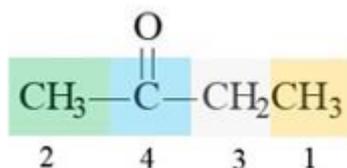
Geralmente, os experimentos de RMN de ^{13}C (nos nossos exemplos) são o próton desacoplado (proton decoupled), o próton acoplado (proton coupled) e o DEPT (*Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*). No próton desacoplado não é possível distinguir as multiplicidades dos carbonos, ou seja, se são CH , CH_2 ou CH_3 , uma vez que todos os sinais apresentam apenas uma linha. Para determinar as multiplicidades faz-se necessário outro experimento, que geralmente é disponibilizado nos problemas, como é o caso do próton acoplado. Neste experimento, o número de linhas de um sinal = número de Hs ligados a esse carbono + 1. Portanto, um CH aparece com duas linhas (duplete), CH_2 com três (triplete) e CH_3 com quatro (quarteto). Vejamos o exemplo a seguir.

Figura 12 - Exemplo de espectros de ^{13}C próton desacoplado (a) e acoplado (b)



Fonte: do Autor (2021).

No experimento a, próton desacoplado, observam-se apenas simpletos (uma linha). A projeção dos sinais do experimento a no experimento b (próton acoplado) possibilita determinar as multiplicidades dos carbonos. O sinal 1 (7,0 ppm), no experimento b, aparece como um quarteto (4 linhas), portanto, o sinal 1 é um CH₃. O sinal 2 (27,5 ppm), em b, apresenta quatro linhas (CH₃) e o sinal 3 (35,2 ppm) apresenta três linhas (CH₂). O sinal 4 (206,3 ppm) tanto no experimento a quanto no experimento b, aparece com uma linha. Isso indica que este carbono não tem hidrogênios ligados a ele. O valor deste sinal está compatível com C=O de cetona. Como há mais dois CH₃ e um CH₂, pode-se pensar na seguinte proposta estrutural:



O espectro da Figura 13 ilustra a utilização do DEPT para a determinação da multiplicidade dos sinais do espectro próton desacoplado.

No experimento de DEPT os sinais de CH e CH₃, apontam para cima, sinal de CH₂ para baixo e sinal de carbono sem hidrogênios ligados a ele não aparece. Portanto, os sinais 1 e 3 são compatíveis com CH₃. O sinal 2 é de um CH₂ (sinal aponta para baixo) e o sinal 4 é de carbono totalmente substituído (sem hidrogênios ligados), referente a C=O de éster. Uma proposta estrutural possível para este composto é: No experimento de DEPT os sinais de CH e CH₃, apontam para cima, sinal de CH₂ para baixo e sinal de carbono sem hidrogênios ligados a ele não aparece. Portanto, os sinais 1 e 3 são compatíveis com CH₃. O sinal 2 é de um CH₂ (sinal aponta para baixo) e o sinal 4 é de carbono totalmente substituído (sem hidrogênios ligados), referente a C=O de éster. Uma proposta estrutural possível para este composto é:

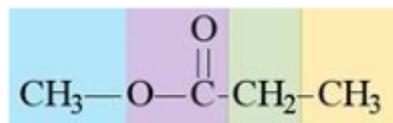
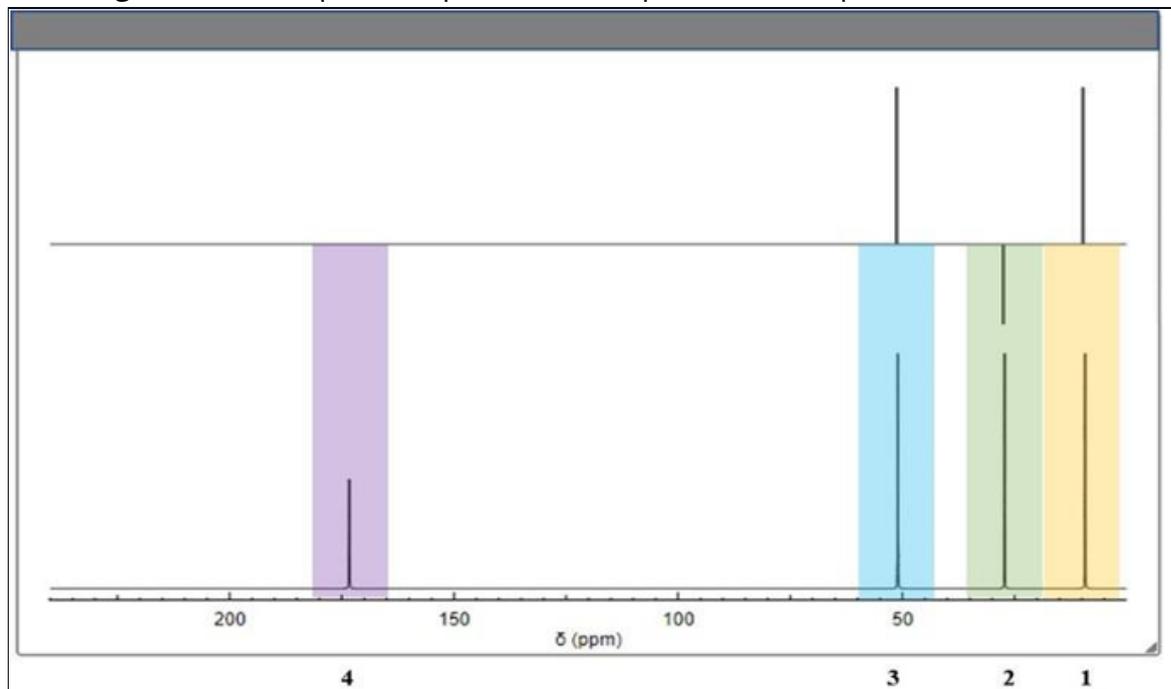


Figura 13 - Exemplo de espectros de ¹³C próton desacoplado (a) DEPT (b)



Fonte: do Autor (2021).

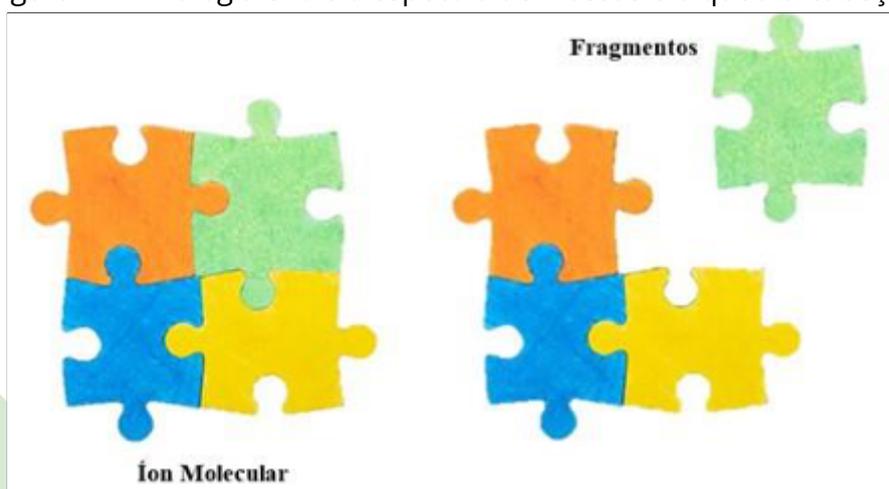
4 INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS DE MASSAS

Na espectrometria de massa, a amostra, basicamente, é ionizada e fragmentada, dando origem a fragmentos que fornecem informações relevantes em relação à estrutura do composto analisado. É possível se fazer uma analogia com um jogo quebra cabeça, onde as peças são os fragmentos da substância (Figura 14). No espectro de massa, o eixo vertical indica abundância do fragmento e o horizontal a relação m/z ou m/e (massa/carga). Como geralmente os íons formados têm carga 1, o eixo horizontal, na prática, fornece a massa do fragmento. A principal informação obtida com esta técnica é a massa molar do composto (íon molecular representado no espectro por M^+) e a fórmula molecular da substância. Para determinar a fórmula molecular da substância, divide-se sua massa molar por 13. O maior número inteiro possível é o número

de carbonos e a soma do número de carbonos com o que sobra é o número de átomos de hidrogênio. Com isso, encontra-se a relação CH da substância. Com auxílio do espectro de IV, acrescenta-se outros átomos, como oxigênio, nitrogênio, halogênios, etc. Para acrescentar outros átomos na fórmula molecular é necessário retirar átomos de C e H com massa necessária para a substituição. Exemplos de utilização da regra do 13 serão apresentados na seção de exercícios resolvidos.

Além disso, os outros fragmentos podem confirmar a proposta estrutural. As diferenças entre picos de maiores massas e de menores massas indicam a porção da molécula que foi “perdida” para se chegar naquele fragmento. Essas massas precisam ser coerentemente justificadas e, por exemplo, uma perda de massa igual a 14 não é justificável. A seguir, serão discutidos alguns exemplos.

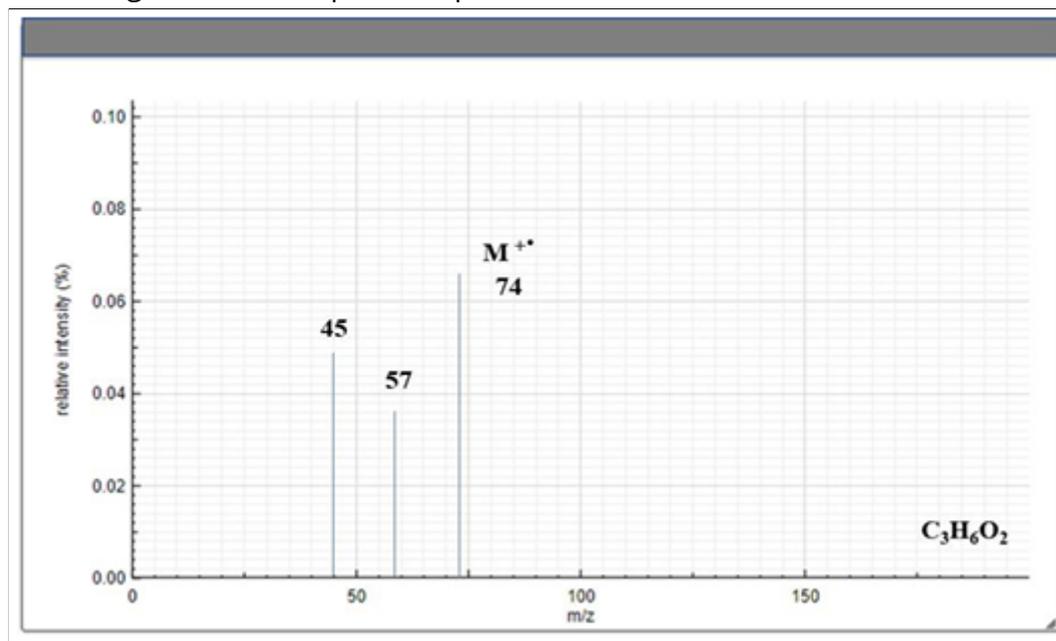
Figura 14 - Analogia entre o espectro de massas e o quebra-cabeças



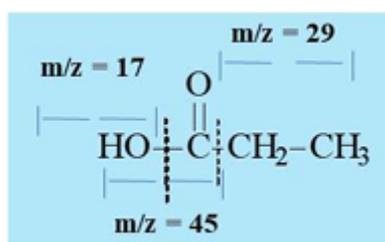
Fonte: do Autor (2021).

No espectro da Figura 15, observa-se que o M^+ tem m/z igual a 74, portanto, a massa molar do composto em questão é 74 g/mol. A diferença do pico m/z 74 e o pico 57 dá 17, compatível com uma hidroxila (OH, massa = 16 + 1, Quadro 4). A diferença entre 74 e 45 (igual a 29) indica a presença de CH_2CH_3 (etila, $2 \times 12 + 5 \times 1$). O pico com m/z 45 indica carboxila (COOH). Com isso, pode-se concluir que o composto em questão pode ser o ácido propanoico (estrutura abaixo).

Figura 15 - Exemplo de espectro de massas de ácido carboxílico

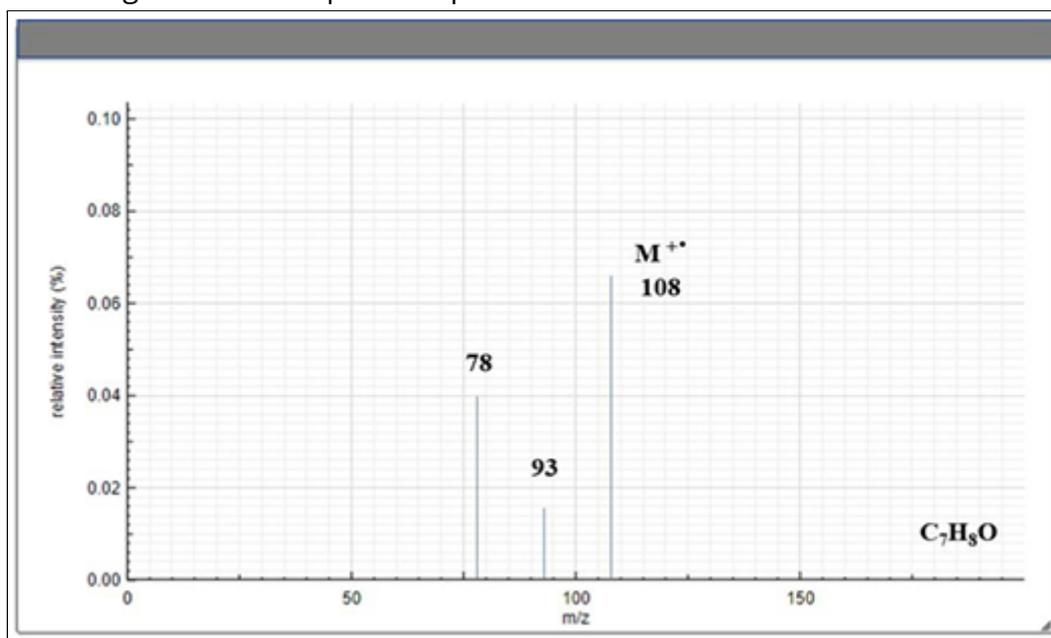


Fonte: do Autor (2021).

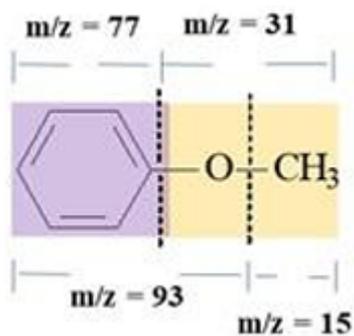


No exemplo da Figura 16, a massa molar do composto é 108 g/mol. A diferença entre os picos com m/z 108 e 93 indicam metila (CH_3 , diferença igual a 15). A diferença de 32 indica metoxila na ($\text{CH}_3\text{-O}$, $15 + 16 + \text{H}$). O sinal em 78 (assim como o 77) indica sistema aromático monosubstituído. Uma proposta plausível para este composto é o metóxi-benzeno.

Figura 16 - Exemplo de espectro de massas de ácido carboxílico

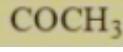
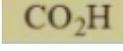
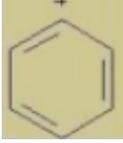


Fonte: do Autor (2021).



Quadro 4 - Valores de m/z de típicos de alguns fragmentos

Fragmento	m/z ou perda
CH ₃	15
NH ₂	16
CO	28
CH ₂ CH ₃	29

	31
	43
	45
	77
	91

Fonte: do Autor (2021).

Concluindo o estudo

Neste texto, você teve acesso a uma abordagem prática de elucidação estrutural de substâncias orgânicas, utilizando-se as técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectrometria de massa (EM), além de conceitos teóricos importantes de cada técnica.

Referências

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

FIELD, L. D.; STERNHELL, S.; KALMAN, J. R. **Organic structures from spectra**. 4. Ed. Chichester: Wiley, 2008.