

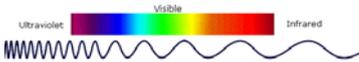
Espectroscopía Infraroja

Carolina Jullian M.

OBJETIVOS

- Adquirir principios y conceptos para la correcta formación de una base espectroscópica.
- Interpretación adecuada de los espectros para la obtención de información estructural.
- A través de la interpretación inicial de compuestos modelos, se finalizará con la elucidación estructural de compuestos desconocidos.

La luz es una forma de energía, la cual se propaga en forma de onda



La distancia entre cada una de las ondas se le llama longitud de onda λ .



La velocidad de propagación de la luz en el espacio es constante para todas las zonas del espectro electromagnético y tiene un valor de $3 \times 10^8 \text{ms}^{-1}$.

La velocidad de la luz c , es el producto de la longitud de onda λ , por la frecuencia ν

$$c = \lambda \nu$$

En general en espectroscopia se utiliza la longitud de onda y sus unidades son:

$$1 \text{Å} = 10^{-10} \text{m} \quad 1 \text{nm} = 10^{-9} \text{m} \quad 1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{m}$$

En IR se utiliza número de onda:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \text{cm}^{-1}$$

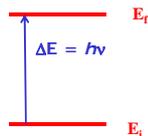
La energía de la luz, E , se relaciona con la frecuencia por medio de la constante de Planck h , donde

$$E = h \nu$$

Con $h = 6.23 \times 10^{-24} \text{ Js}$

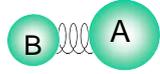
$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^8 \left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right)}{\lambda(\text{m})} = \text{Hertz}(\text{Hz})$$

La frecuencia de la energía absorbida, se relaciona con la energía de transición entre un estado inicial y uno final.



Por lo tanto para que exista una transición, la frecuencia debe corresponder exactamente a la diferencia de energía entre los dos niveles.

Si suponemos los movimientos vibracionales de un enlace como un oscilador armónico (resorte)



La frecuencia de vibración, ν_{osc} en un sistema A-B, en el cual la masa A es mucho mayor que la masa B, estará dada por la siguiente ecuación:

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{K/m}$$

Donde K es la constante de fuerza

Cuando la masa A y B son comparables, se utiliza la siguiente ecuación,

$$\mu = (m_A \times m_B) / (m_A + m_B)$$

donde μ es la masa reducida del sistema, y la frecuencia de oscilación quedará:

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{K/\mu}$$

A medida que aumenta el número de enlaces, aumenta K , causando que la frecuencia de oscilación ν_{osc} también aumente,

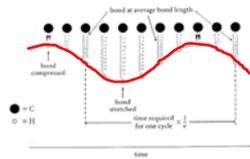
$$\nu_{C-C} < \nu_{C=C} < \nu_{C\equiv C}$$

$$h\nu = \sqrt{k \frac{(m_1 m_2)}{m_1 + m_2}}$$

Tipo de enlace	Constante de fuerza (g/seg ²)	ν calculada (cm ⁻¹)	ν observada (cm ⁻¹)
C-H	5.0×10^5	3025	2850-2960
C-D	5.0×10^5	2220	2080-2160
C-C	4.5×10^5	1126	700-1260
C=C	9.7×10^5	1653	1260-1680
C≡C	15.6×10^5	2096	2150-2260
C=O	12.1×10^5	1726	1705-1725
C-O	5.0×10^5	1110	1040-1150
C-N	4.9×10^5	1132	1020-1090
O-H	7.0×10^5	3546	3590-3650

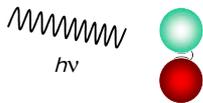
$$\nu_{obs} C\equiv C > C=C > C-C$$

Si pensamos en la vibración de un enlace C-H como en un resorte, éste se estirará y se contraerá con una cierta frecuencia, describiendo una onda.



Este tipo de enlace tiene una frecuencia de $\nu = 9 \times 10^{13} \text{ seg}^{-1}$

Una onda de radiación electromagnética puede transferir su energía a la onda vibracional del enlace C-H, sólo si la frecuencia de la onda electromagnética es igual a la frecuencia vibracional.



La radiación electromagnética deberá tener entonces una longitud de onda:

$$\lambda = c / \nu$$

$$\lambda = \frac{3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{9 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}}$$

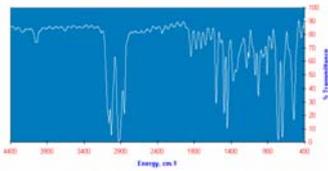
$$\lambda = 3.33 \times 10^{-6} \text{ m} = 3.33 \mu\text{m}$$

Que se traduce a número de onda $\bar{\nu}$,

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = [1/\lambda (\mu\text{m})] \times 10000$$

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = [1/3.33 (\mu\text{m})] \times 10000 = 3003 \text{ cm}^{-1}$$

Cuando la radiación de ésta frecuencia interactúa con la vibración del enlace C-H, la energía es absorbida y la intensidad de la vibración del enlace aumenta. Luego, después de absorber la energía, el enlace vibra con la misma frecuencia, pero con mayor amplitud, dando entonces las señales en el espectro de IR



Una molécula compuesta por n-átomos, tiene 3n grados de libertad, seis de los cuales son de traslación y rotación de la molécula. Nos deja entonces 3n-6 grados de vibración

Pero no todos éstos modos de vibración absorben en la zona del infrarrojo.

Para que absorban, el enlace debe poseer un momento dipolar diferente en magnitud respecto del estado vibracional excitado.

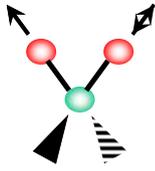
Las vibraciones involucran ya sea un cambio en el largo del enlace , que se conoce como tensión.



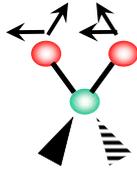
O un cambio en el ángulo del enlace que se conoce como torsión



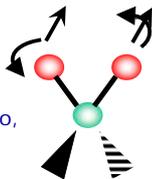
Los modos vibracionales , tienen nombres descriptivos, como ser de **tensión** (stretching) simétricas y antisimétricas



Los modos vibracionales , tienen nombres descriptivos, como ser de **tensión** (stretching) simétricas y antisimétricas
de **torsión** (bending) en el plano, **tijera** (scissoring) **rocking**

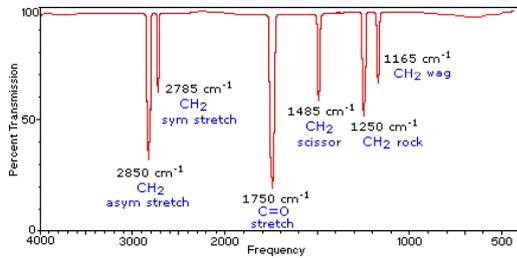


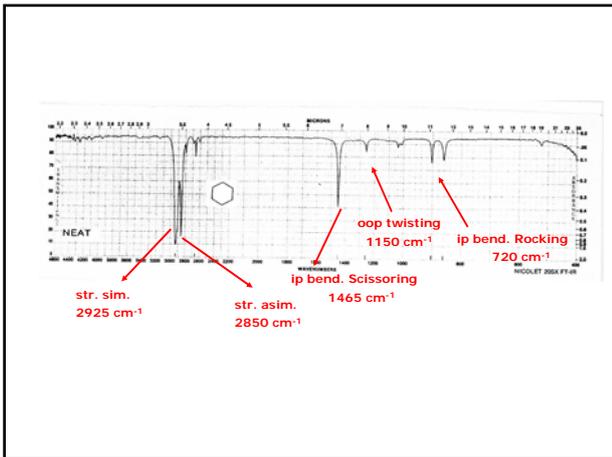
Los modos vibracionales , tienen nombres descriptivos, como ser de **tensión** (stretching) simétricas y antisimétricas
de **torsión** (bending) en el plano, **tijera** (scissoring) **rocking**
de **torsión** (bending) fuera del plano, **twisting** y **wagging**



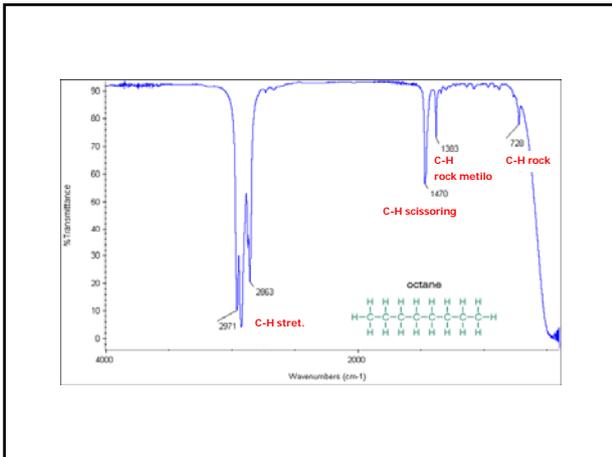
El formaldehído, molécula de 4 átomos, presentará seis vibraciones fundamentales ($12 - 6$), las cuales hemos asignado en el espectro.

Espectro infrarrojo del formaldehído en estado gaseoso, $H_2C=O$





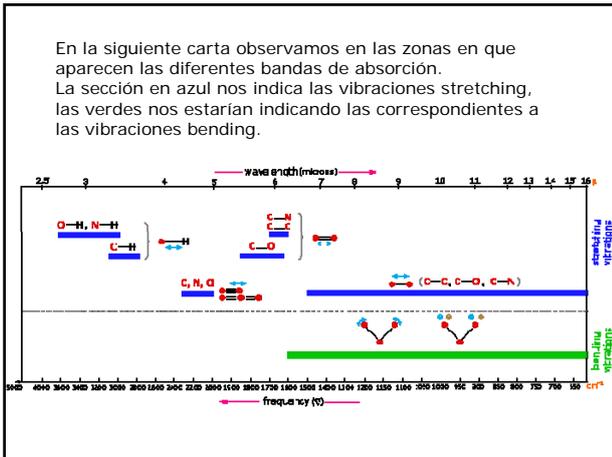
	Tipo de vibración	Frecuencia (cm ⁻¹)	Intensidad
C-H	alcanos (stretch)	3000-2850	s
	-CH ₃ (bend)	1450 y 1375	m
	-CH ₂ (bend)	1465	m
alquenos	(stretch)	3100-3000	m
	(bend)	1700-1000	s
aromáticos	(stretch)	3150-3050	s
	(fuera del plano)	1000-700	s
alquino	(stretch)	3300	s
aldehído		2900-2800	w
		2800-2700	w

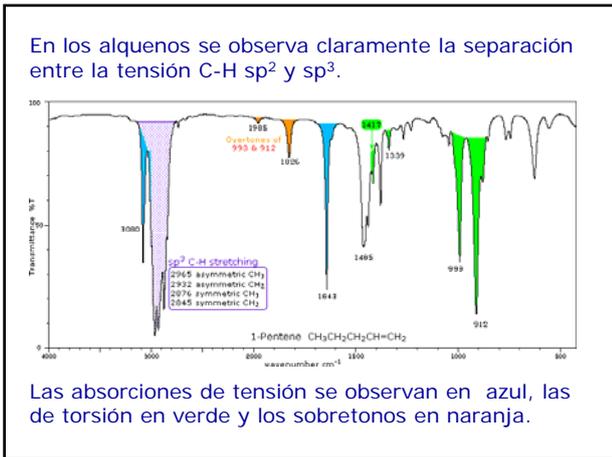


Tipo de vibración	Frecuencia (cm ⁻¹)	Intensidad
C=C alqueno	1680-1600	m-w
	aromáticos 1600-1400	m-w
C≡C alquino	2250-2100	m-w
C=O cetona (acíclica)	1725-1705	s
	aldehido 1740-1720	s
	ac. carboxílico 1725-1700	s
	éster 1750-1730	s
	amida 1700-1640	s
	anhídrido 1810	s
N=O nitro (R-NO ₂)	1600-1500	s
	1400-1300	s

Tipo de vibración	Frecuencia (cm ⁻¹)	Intensidad
C-O alcohol, eter	1300-1000	m
O-H alcohol, fenol	libre 3650-3600	m
	H-unido 3400-3200	m
	ac. carboxílico 3300-2500	m
N-H amina primaria y secundaria	3500	m
C≡N nitrilo	2260-2240	m

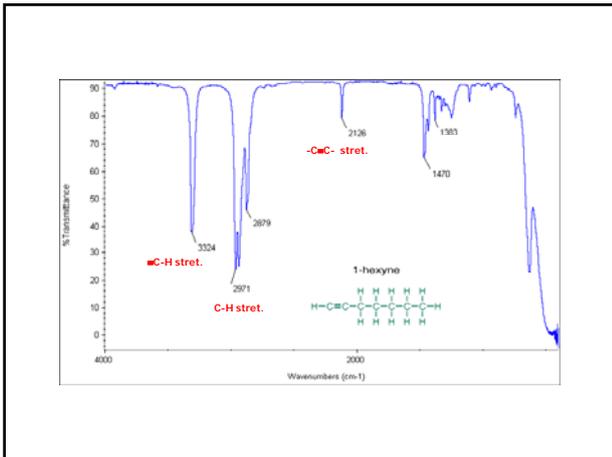
*

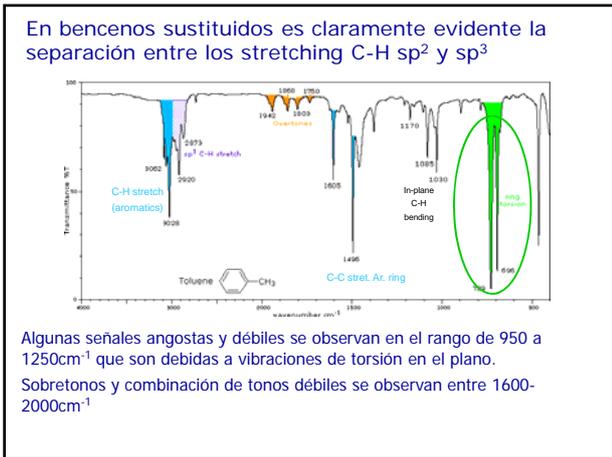




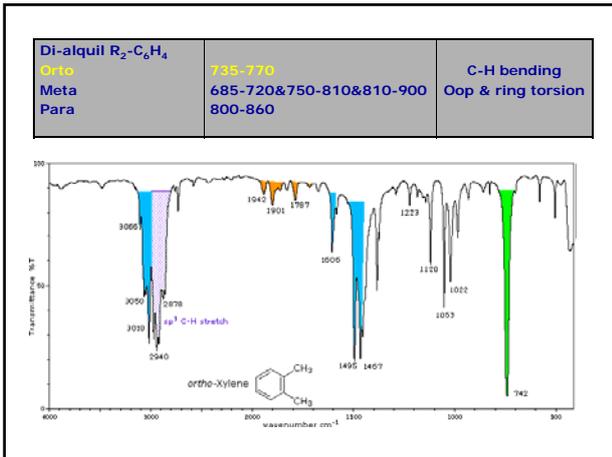
sustitución	tensión rango(cm^{-1})	asignación	torsión rango(cm^{-1})	asignación
$R-CH=CH_2$	3010-3040	=CH ₂	905-920	=C-H bending
	3075-3095	(2 bandas)	985-1000	
	1645	C=C	1280-1320 1410-1420	
$R-CH=CHR$ (cis)	3010-3040	=C-H	680-730	=C-H bending
	1658	C=C		
$R-CH=CHR$ (trans)	3010-3040	=C-H	960-970 1295-1310	=C-H bending
	1675	C=C		
$R_2C=CH_2$	3075-3095	=C-H	885-895 1410-1420	=C-H bending
	1653	C=C		
$R_2C=CHR$	3010-3040	=C-H	790-840	=C-H bending
	1670	C=C		

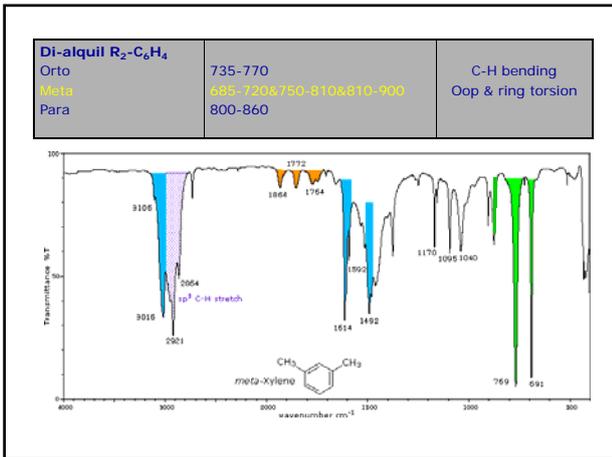
*

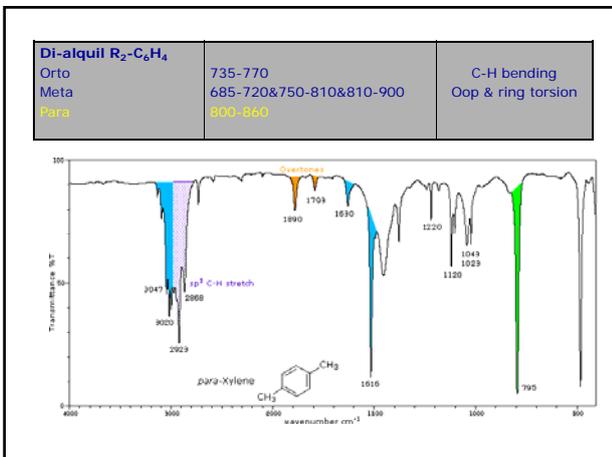


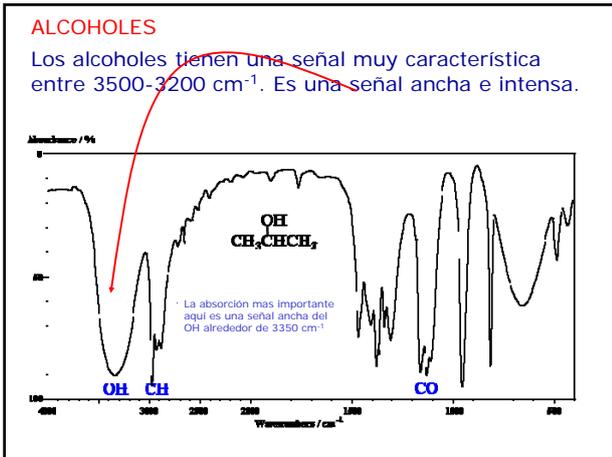


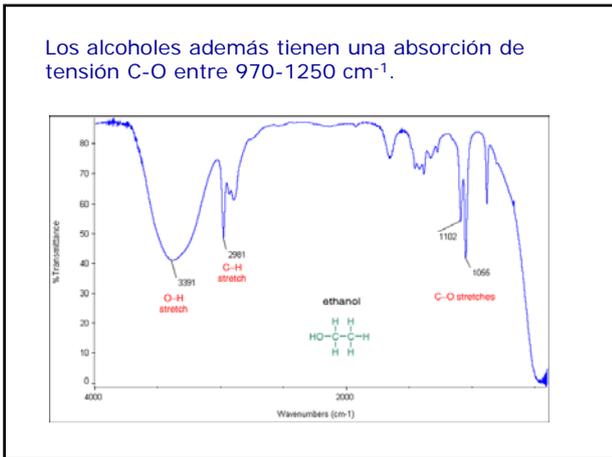
Sustitucion Ar	rango(cm^{-1})	asignación
Mono-alkuil $R-C_6H_5$	730-770 & 680-720	\equiv C-H bending oop
Di-alkuil $R_2-C_6H_4$ Orto Meta Para	735-770 685-720&750-810&810-900 800-860	C-H bending Oop & ring torsion
Tri-alkuil $R_3-C_6H_3$ 1,2,3- 1,2,4 1,3,5	685-720 & 750-810 800-860 & 820-900 685-720 & 820-900	C-H bending Oop & ring torsion
Tetra-alkuil $R_4-C_6H_2$ 1,2,3,4 1,2,3,5	800-840 840-880	\equiv C-H bending oop

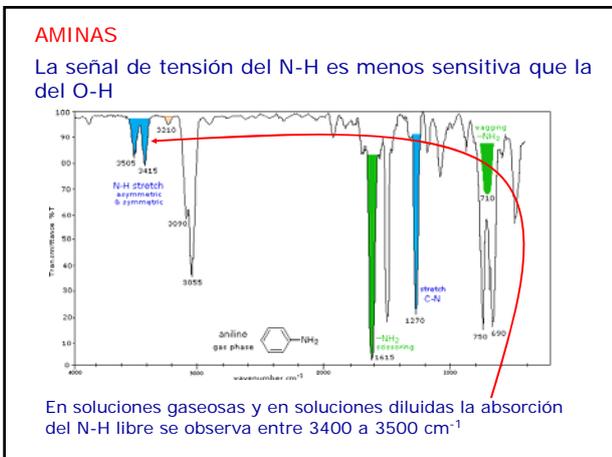




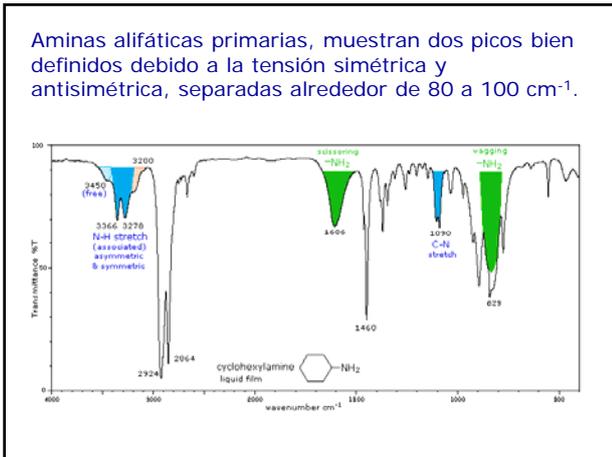




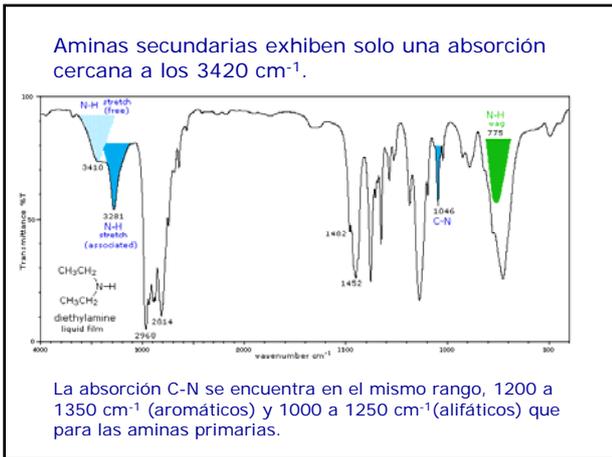




Aminas alifáticas primarias, muestran dos picos bien definidos debido a la tensión simétrica y antisimétrica, separadas alrededor de 80 a 100 cm^{-1} .

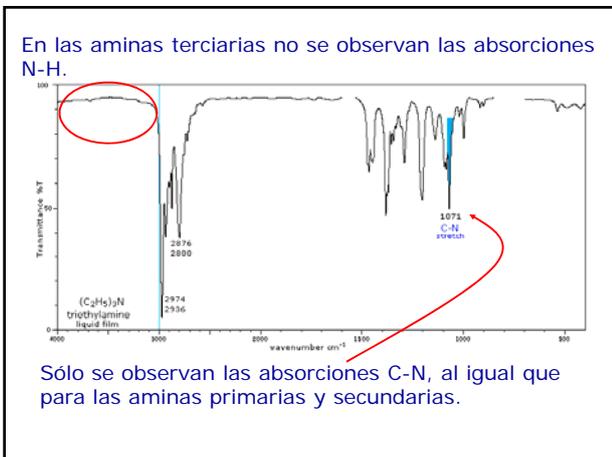


Aminas secundarias exhiben solo una absorción cercana a los 3420 cm^{-1} .



La absorción C-N se encuentra en el mismo rango, 1200 a 1350 cm^{-1} (aromáticos) y 1000 a 1250 cm^{-1} (alifáticos) que para las aminas primarias.

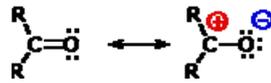
En las aminas terciarias no se observan las absorciones N-H.



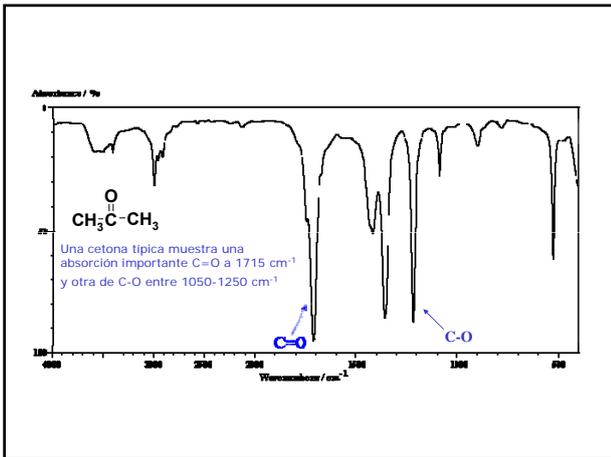
Sólo se observan las absorciones C-N, al igual que para las aminas primarias y secundarias.

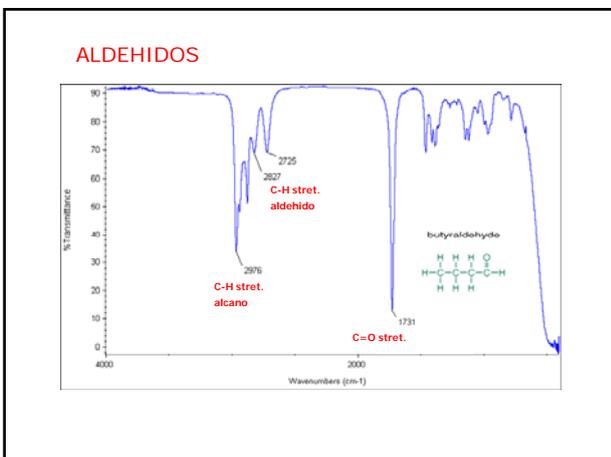
Para las **Cetonas** la vibración de tensión del grupo carbonilo da una señal intensa entre los 1710 y 1740 cm^{-1} .

El momento dipolar de esta función se ve aumentada con la vibración stretching.



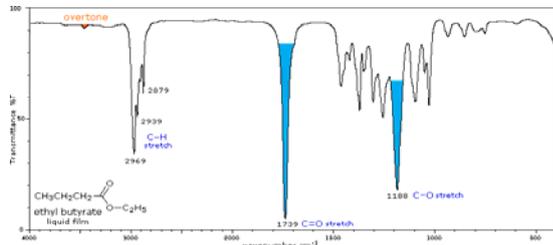
Por otra parte los sustituyentes alquilo estabilizan el carácter del carbocación.





ESTERES

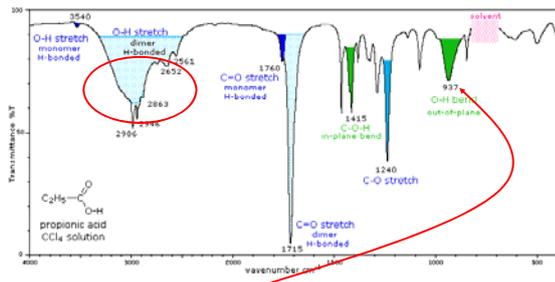
Los esterres presentan absorciones del C=O mayores que para cetonas simples.



Las absorciones características de los esterres son:
C=O 1735 cm⁻¹, C-O 1250 cm⁻¹ y 1050 cm⁻¹

Acidos Carboxílicos

Los ácidos carboxílicos existen predominantemente como dímeros formando enlaces por puente de hidrógeno. La absorción stretching del O-H para estos dímeros es muy fuerte y ancha, extendiéndose desde 2500 a 3300 cm⁻¹



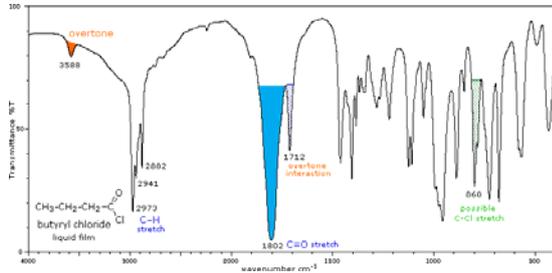
La señal ancha bending a 935 cm⁻¹ es típica de especies dimericas

Derivados de ácidos carboxílicos

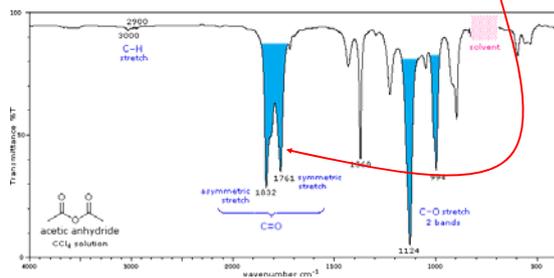
Existe una relación entre la reactividad de los derivados y la frecuencia del stretching del carbonilo.

Los anhídridos y los haluros de acilo absorben a frecuencias mas altas que las cetonas, mientras que las amidas, relativamente menos reactivas absorben a frecuencias menores.

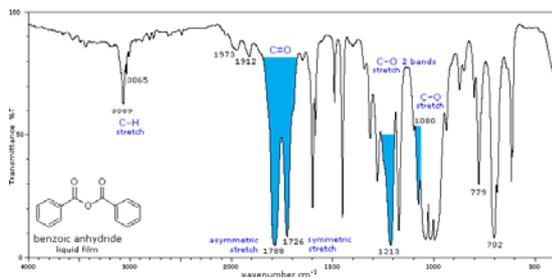
Aquí observamos el efecto inductivo del sustituyente sobre la frecuencia de tensión del carbonilo



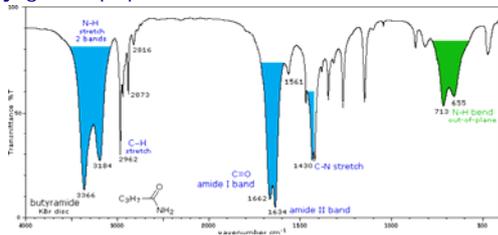
En el caso de los anhídridos, se observan dos absorciones correspondientes a la tensión simétrica y antisimétrica del C=O.



La absorción asimétrica es mas intensa en el caso de anhídridos acíclicos.

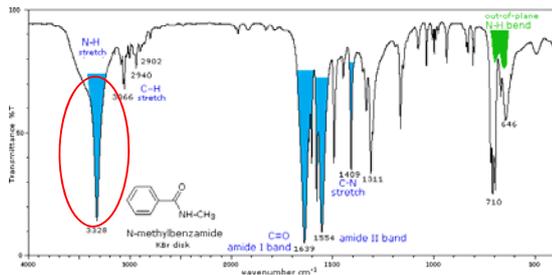


Las **AMIDAS** presentan absorciones intensas del C=O a menor frecuencia que en cetonas, debido a la conjugación pi-pi con la amida.

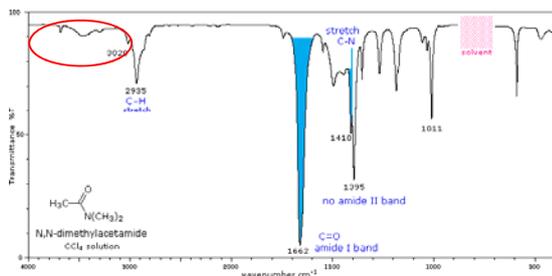


En la región del C=O aparecen dos bandas intensas, donde la de mayor frecuencia (banda I de la amida) es esencialmente stretching del C=O, la señal de menor frecuencia (amida II) es básicamente bending N-H.

Las amidas secundarias presentan solo una absorción N-H y las absorciones de la amida I&II aparecen a frecuencias levemente menores.



Las amidas terciarias no presentan la absorción debida al N-H, y sólo se observa la señal de la amida I del carbonilo.



Espectroscopía Infrarroja

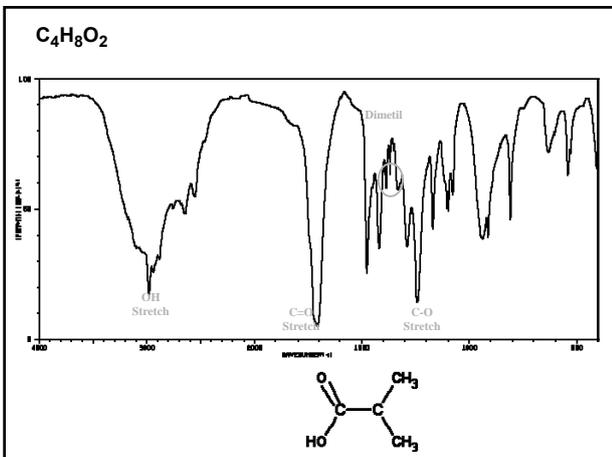
Analizando un espectro IR
Paso 1

- Chequear por la presencia del grupo carbonilo a 1715 cm^{-1}
- Si la molécula esta conjugada, la señal del carbonilo se desplazará 30 cm^{-1} a menor energía.
- Si se encuentra presente la absorción del carbonilo:
 - ✓ **Acidos carboxilicos** -chequear por grupo OH. (absorción ancha alrededor 3300-2500 cm^{-1})
 - ✓ **Amidas** -chequear por grupo NH. (una o dos absorciones alrededor de 3500 cm^{-1})

Espectroscopía Infrarroja

Analizando un espectro IR

- ✓ **Esteres** -chequear por C-O. (absorciones medias alrededor 1300-1000 cm^{-1})
- ✓ **anhidridos** -chequear por dos señales C=O alrededor 1810 y 1760 cm^{-1}
- ✓ **aldehidos** -chequear señales C-H del aldehido (absorciones alrededor de 2850 y 2750 cm^{-1})
- ✓ **cetonas** -cuando todos los grupos anteriores han sido eliminados

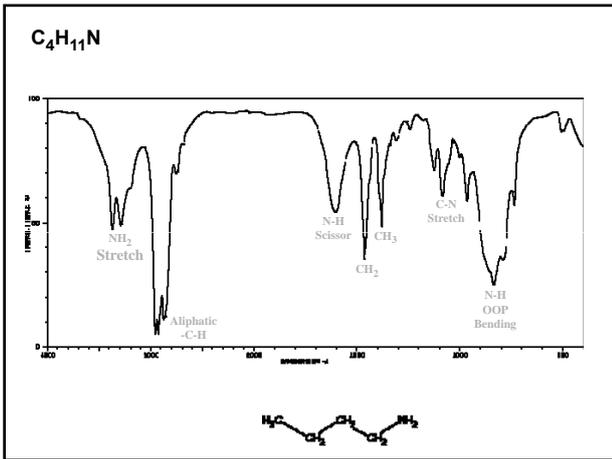


Espectroscopía Infrarroja

Analizando un espectro IR
Paso 2

• Si el grupo carbonilo esta ausente, chequear por alcohol, amina o eter.

- ✓ Alcohol & fenol -chequear por grupo OH absorción ancha entre 3600-3300 cm^{-1} (se confirma con banda C-O alrededor 1000-1300 cm^{-1}).
- ✓ Aminas -chequear por tensión N-H cercano a 3500 cm^{-1}
N-H scissoring 1560-1640 cm^{-1}
N-H bending 800 cm^{-1}
- ✓ eter -chequear por C-O 1300 -1000 cm^{-1}



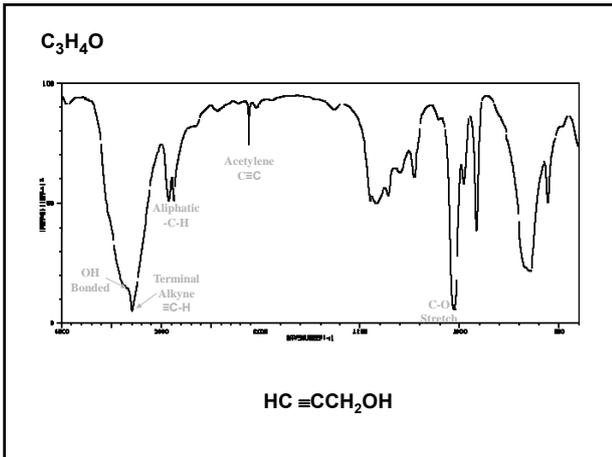
Espectroscopía Infrarroja

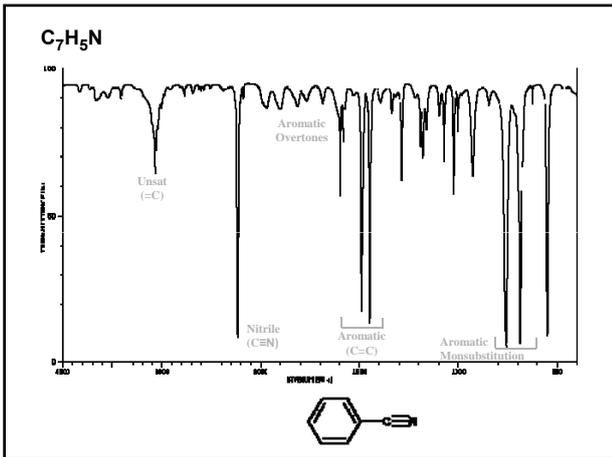
Analizando un espectro IR
Paso 3.

Refinar la estructura buscando dobles, triples enlaces y nitro.

• Si el grupo carbonilo esta ausente, chequear por alcohol, amina o eter.

- ✓ Doble enlace -C=C, y C=C se observan > 3000 cm^{-1}
alqueno C=C banda débil 1650 cm^{-1}
aromático C=C 1450-1650 cm^{-1}
- ✓ Triple enlace -C≡N, banda angosta a 2250 cm^{-1}
R-C≡C-R, debil angosta 2150 cm^{-1}
R-C≡C-H cm^{-1} terminal 3300 cm^{-1}
- ✓ nitro -dos absorciones intensas 1600-1500 cm^{-1}
y 1390-1300 cm^{-1} .





Espectroscopía Infrarroja

Analizando un espectro IR
Paso 4.

• Si ninguna de las señales anteriores se encuentra, entonces el compuesto es un hidrocarburo.

✓hidrocarburos -absorciones cercanas a 3000 cm⁻¹

■

EJERCICIOS

