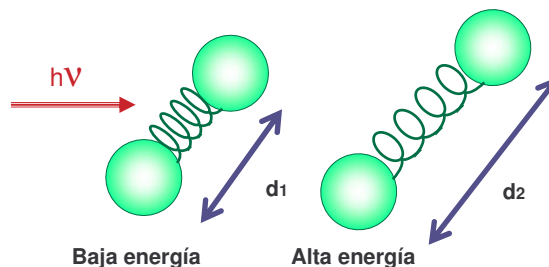


La Espectroscopía de Infrarrojo

IR

Los enlaces y el infrarrojo



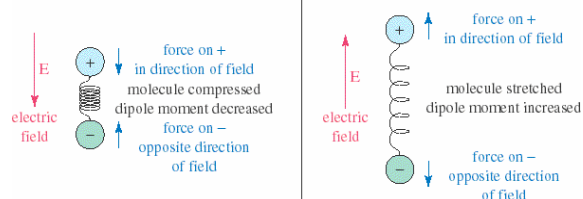
Origen de la absorción en el IR

1º. Debida a la posibilidad de transiciones entre estados de energía vibracionales y rotacionales de las moléculas

2º. Una molécula puede absorber la energía de fotones en el rango energético de IR si:

- Se produce un cambio en el momento dipolar de la molécula durante un movimiento vibracional o rotacional y,
- La frecuencia asociada con el fotón coincide con la frecuencia natural del movimiento vibracional.

Moléculas activas e inactivas para IR



- Un enlace polar es generalmente activo para el IR
- Un enlace no polar, en una molécula simétrica tendrá poca o ninguna eficacia absorbente
- Una molécula homonuclear diatómica no será activa en el IR

Espectroscopía de Infrarrojo

1º. Los movimientos vibracionales de los componentes de un enlace químico tienen frecuencias naturales dentro del rango de frecuencias del infrarrojo

Infrarrojo	cm ⁻¹
lejano	10 a 650
medio (IR)	650 a 4000
próximo	4000 a 12500

Espectroscopía de Infrarrojo

1º. Los movimientos vibracionales de los componentes de un enlace químico tienen frecuencias naturales dentro del rango de frecuencias del infrarrojo

Infrarrojo	cm ⁻¹
lejano	10 a 650
medio (IR)	650 a 4000
próximo	4000 a 12500

2º. Las oscilaciones inducidas por ciertos modos vibracionales pueden provocar que cuando un haz de radiación infrarroja incide sobre la materia, si las frecuencias están en resonancia, se produzca un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes.

3º. Los tipos atómicos implicados en el enlace, el entorno químico de dicho enlace y la concentración de los enlaces presentes, tienen un comportamiento característico.

Análisis cualitativo y cuantitativo

Análisis cualitativo y cuantitativo

Prácticamente **TODOS** los compuestos moleculares pueden manifestar una serie de **bandas de absorción** (eficacia en espectroscopia)

Cada banda corresponde con un **movimiento de vibración de un enlace en concreto dentro de la molécula**: el conjunto constituye **la huella dactilar del compuesto**

La eficacia de la espectroscopia de infra-rojo se basa en que cada compuesto tiene un comportamiento **UNICO** frente a un haz de infra-rojos

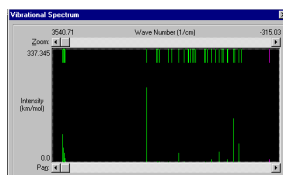
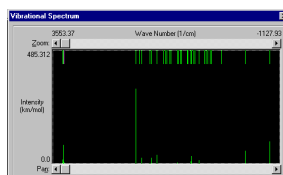
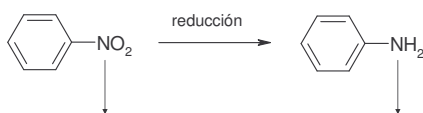
Análisis cualitativo Elucidación estructural

Análisis cualitativo

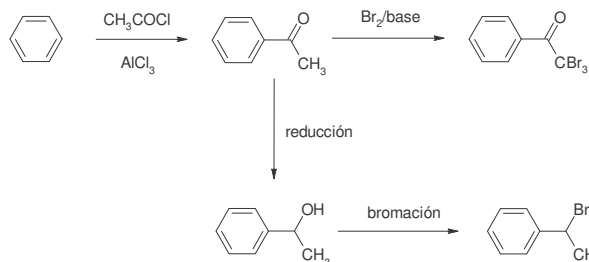
1. Caracterización de un compuesto nuevo
2. Presencia o no de un determinado compuesto, en una mezcla o en una muestra pura
3. Seguimiento de la evolución de una síntesis

señales huella: señales elegidas para que informen inequívocamente sobre el compuesto objeto de análisis

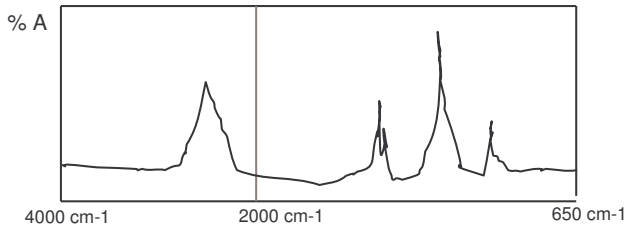
Selección de señales huella, ejemplos (I)



Selección de señales huella, ejemplos (II)



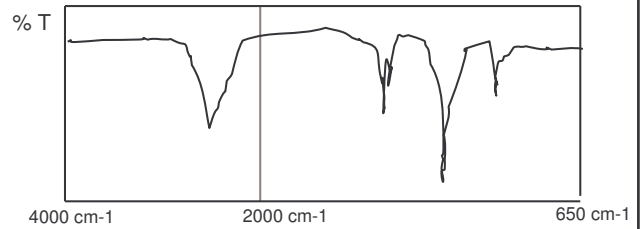
En un análisis de IR, mediremos la intensidad del haz antes (I_0) y después (I) de que interaccione con la muestra, expresándolo en función de la frecuencia de la luz incidente ω_i



María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra

13

En un análisis de IR, mediremos la intensidad del haz antes (I_0) y después (I) de que interaccione con la muestra, expresándolo en función de la frecuencia de la luz incidente ω_i



María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra

14

La Ley de Hooke

constante de fuerza K

compresión x_0 estiramiento x_1

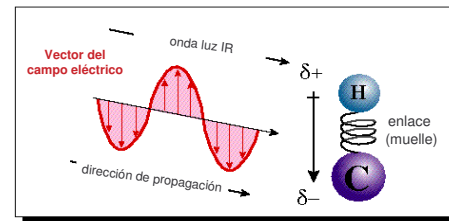
fuerza recuperación $= -F = K(\Delta x)$

molécula considerada como dos masas unidas por un muelle

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra

15

El modelo SHO (Simple Harmonic Oscillator) (I)



Cuando la frecuencia del haz coincide (es resonante) con la frecuencia de la vibración, la luz es absorbida, se produce un desplazamiento

La energía potencial del sistema varía con el desplazamiento (y) y la constante de fuerza del enlace (K)

$$E = \frac{1}{2} Ky^2$$

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra

16

El modelo SHO (Simple Harmonic Oscillator) (II)

Una frecuencia natural de vibración para un sistema se puede expresar como:

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \rightarrow \text{masa reducida}$$

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

ν_m depende sólo de K y μ

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra

17

El modelo SHO aplicado a las moléculas: MM

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

K es la fuerza del enlace

m_1 y m_2 son las masas de los átomos

ν_m es la frecuencia de un modo de vibración natural

Si la frecuencia del haz incidente es coincidente con ν_m se puede dar la absorción

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra

18

El modelo SHO aplicado a las moléculas: MQ

Desde el punto de vista de la mecánica cuántica

1. La(s) energía(s) vibracional(es) de una molécula está(n) cuantizada

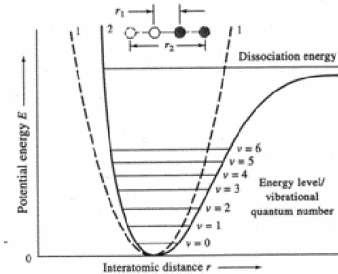
$$E = (v + \frac{1}{2})h\nu_m$$

$$v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

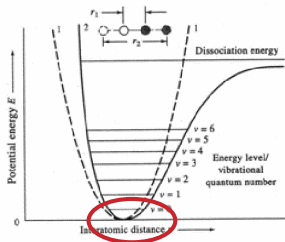
2. Las transiciones permitidas suponen $\Delta v = \pm 1$
 3. Por ello, por cada vibración fundamental solo hay una frecuencia simple (única) de absorción ($\Delta E = h\nu_m$)

Problemas del modelo SHO

1. Ignora los efectos de las repulsiones tipo coulomb.
2. Ignora los efectos de la ruptura de enlaces (disociación enlaces)



El modelo AHO (Anharmonic Oscillator)



1. Para niveles de energía bajos se obtienen resultados similares
2. ΔE decrece a valores altos de v
3. $\Delta E = \pm 2, 3$ (sobretonos)

oscilador armónico simple

$$\bar{\nu} = \text{frecuencia en cm}^{-1}$$

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

C = velocidad de la luz
 $= 3 \times 10^{10}$ cm/sec

K = constante de fuerza en dinas/cm

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

$C \equiv C > C = C > C - C$

enlaces múltiples tienen $> K$

μ = masa de átomos en gramos

$a > K, >$ frecuencia

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

$a >$ masa $<$ frecuencia

constantes

$C \equiv C > C = C > C - C$
 2150 1650 1200

$C - H > C - C > C - O > C - Cl > C - Br$
 3000 1200 1100 750 650

Unidades usadas en espectro IR número de onda

$\bar{\nu}$ = número de onda (cm^{-1})

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} \quad \lambda = \text{longitud de onda (cm)}$$

$\nu = \text{frecuencia} = \bar{\nu}c$ $c = \text{velocidad de la luz}$

ó

$c = 3 \times 10^{10}$ cm/sec

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \left(\frac{1}{\text{sec}}\right)$$

el número de onda es directamente proporcional a la frecuencia

Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Número de vibraciones moleculares (I)

Teóricos:
Para una molécula de n átomos, el número de grados de libertad es $3n$

3 en modos rotacionales
3 en modos traslacionales

$3n-6$ corresponden a modos vibracionales

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 25

Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Número de vibraciones moleculares (II).

El número real varia:

Sobretonos: Múltiplos de una frecuencia dada

Combinación de tonos: Suma de otras dos vibraciones

Incremento del número de bandas

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 26

Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Número de vibraciones moleculares (III)

- Frecuencias fundamentales que están fuera de la zona de IR utilizada
- Bandas que son demasiado débiles en intensidad para ser observadas
- Vibraciones fundamentales que están muy próximas en el espectro y colapsan entre ellas
- Presencia de bandas "degeneradas" presentes en moléculas con muy alta simetría
- Vibraciones fundamentales que no aparecen como consecuencia de un fallo en la inducción del correspondiente dipolo

Disminución del número de bandas

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 27

Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

La aplicación al IR

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

ν_{obs} O-H > N-H > C-H > C-O > C-C > C-F

ν_{obs} C≡C > C=C > C-C

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 28

Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Vibraciones moleculares

Los enlaces covalentes vibran sólo a determinadas frecuencias

longitud enlace equilibrio
estiramiento
compresión

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 29

Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

ejemplo: frecuencias de tensión

Bond	Bond Energy [kcal (kJ)]	Stretching Frequency (cm ⁻¹)
<i>Frequency dependence on atomic masses</i>		
C—H	100 (420)	3000
C—D	100 (420)	2100
C—C	83 (350)	1200
<i>Frequency dependence on bond energies</i>		
C—C	83 (350)	1200
C=C	146 (611)	1660
C≡C	200 (840)	2200

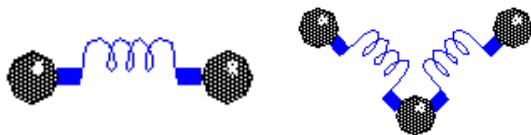
• La frecuencia descende conforme aumenta el peso atómico de los átomos que están implicados en el enlace.

• La frecuencia aumenta conforme aumenta la energía del enlace

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 30

Tipos de vibraciones moleculares (I)

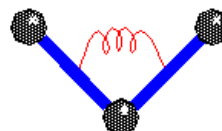
Tensión: Movimientos rítmicos a lo largo del eje del enlace, modificándose la distancia de enlace



Tipos de vibraciones moleculares (II)

Deformación:

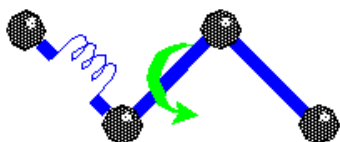
(a) Cambios en los ángulos de enlace con respecto a un átomo común



Tipos de vibraciones moleculares (III)

Deformación

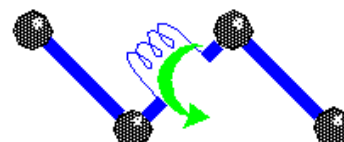
(b) Movimiento de un grupo de átomos con respecto al resto de la molécula, manteniéndose los átomos integrantes de este grupo considerado sin cambios, en cuanto a ángulos y distancias, entre si.



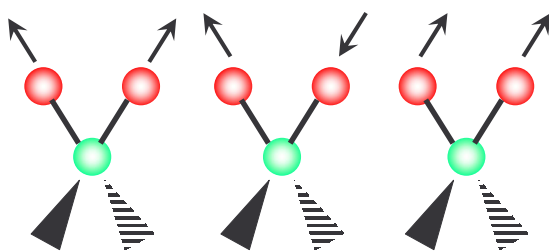
Tipos de vibraciones moleculares (IV)

Deformación:

(b) Movimiento de un grupo de átomos con respecto al resto de la molécula, manteniéndose los átomos integrantes de este grupo considerado sin cambios, en cuanto a ángulos y distancias, entre si.



Tipos de vibración (I)

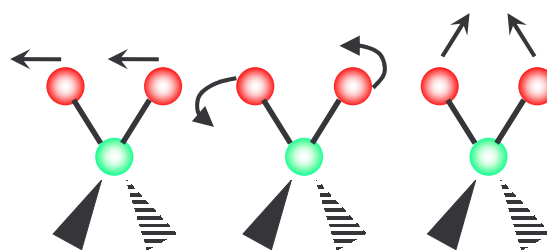


Symmetric Stretch

Asymmetric Stretch

Wagging

Tipos de vibración (II)



Rocking

Twisting

Scissoring

Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Ejemplo: modos vibracionales en el agua

longitudes de enlace

tensión simétrica tensión asimétrica

ángulo

deformación

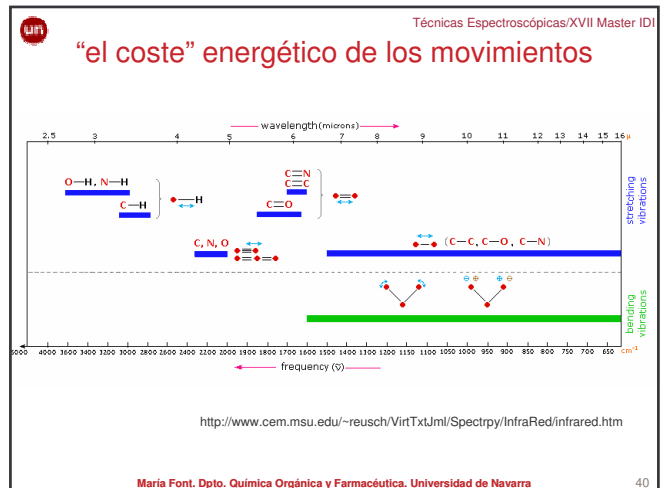
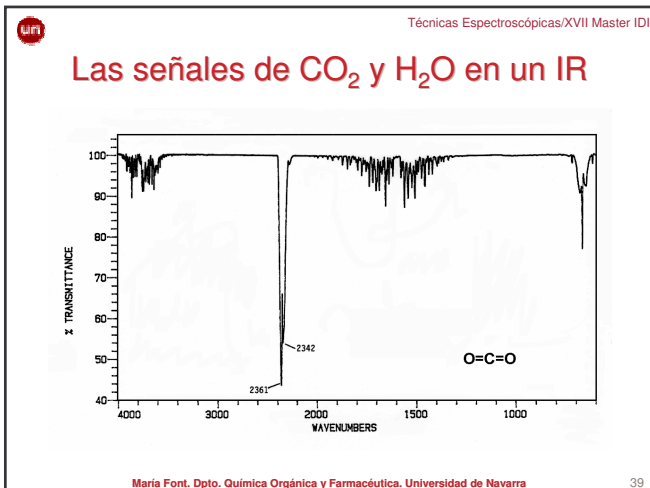
María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 37

Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Ejemplo: modos vibracionales en el CO₂

tensión simétrica tensión asimétrica deformación

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 38



Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Huella dactilar de una molécula

conjunto de señales características de la molécula

- Los movimientos vibracionales de las entidades moleculares están cuantizados.
- Con la posible excepción de dos enantiómeros no hay dos moléculas que tengan exactamente el mismo espectro IR.
- Dos zonas:
 - 1. Simple stretching: 1600-3500 cm⁻¹.
 - 2. Complex vibrations: 600-1400 cm⁻¹ = **la región de la huella dactilar**

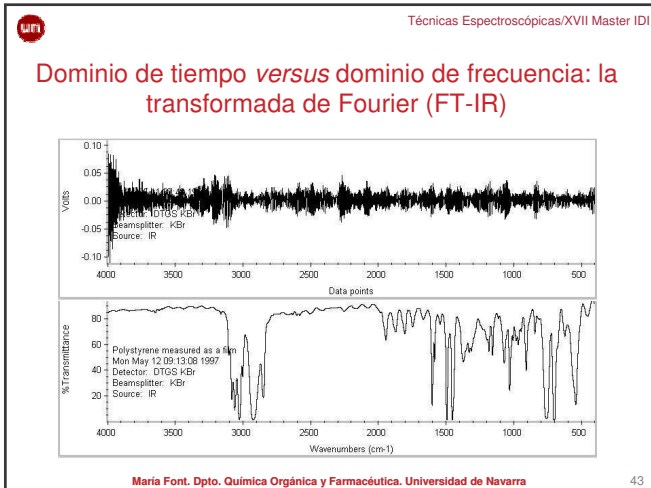
María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 41

Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Regiones en el IR

WAVELENGTH (μm)						
2.5	4	5	5.5	6.1	6.5	15.4
O-H N-H	C-H	C≡C C≡N X=C=Y (C,O,N,S)	Very few bands	C=O	C=N C=C	C-Cl C-O C-N C-C N=O N=O
4000	2500	2000	1800	1650	1550	650
FREQUENCY (cm ⁻¹)						

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 42

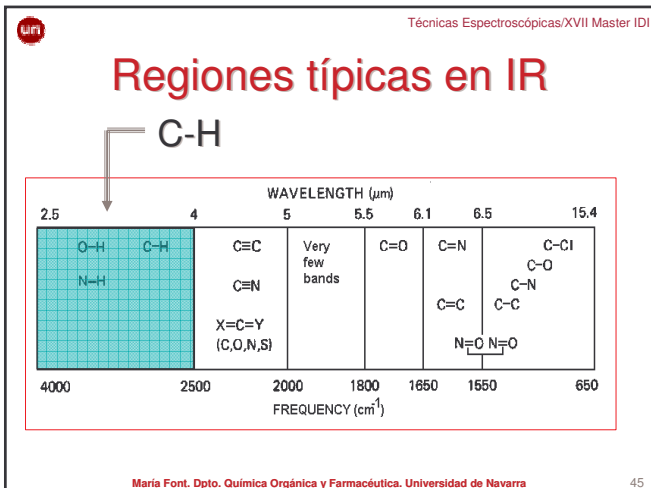


Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

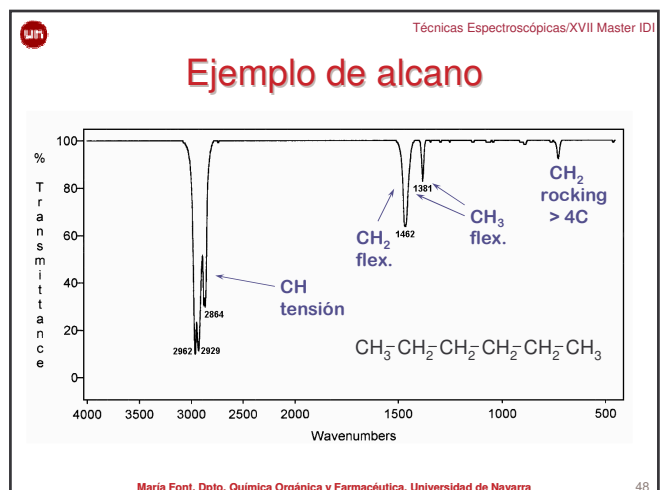
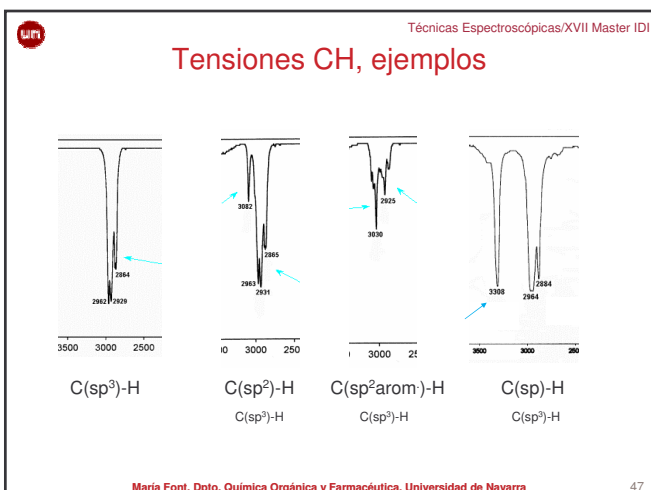
Valores basales (+/- 10 cm⁻¹)

O-H	3600
N-H	3400
C-H	3000
C≡N	2250
C≡C	2150
C=O	1715
C=C	1650
C-O	~1100 amplio rango

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 44



- Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI
- ### Tensiones C-H
- C-H sp tensión ~ 3300 cm⁻¹
 - C-H sp² tensión > 3000 cm⁻¹
 - C-H sp³ tensión < 3000 cm⁻¹
 - C-H aldehído, dos picos (ambos débil) ~ 2850 y 2750 cm⁻¹
- María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 46



Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Los alquenos (I)

Alkene Substitution	Stretching Vibrations			Bending Vibrations		
	Range (cm ⁻¹)	Intensity	Assignment	Range (cm ⁻¹)	Intensity	Assignment
Mono-Alkyl (vinyl group) R-CH=CH ₂	3010-3040 & 3075-3095 1645	med med	=C-H (2-bands) C=C	905-920 & 995-1000 1200-1320 & 1410-1420	str & str med & med	=C-H bending
Di-Alkyl (cis) RCH=CHR	3010-3040 1658	med	=C-H C=C (symmetry reduces intensity)	680-730	str	=C-H bending
Di-Alkyl (trans) RCH=CHR	3010-3040 1675	med	=C-H C=C (symmetry reduces intensity)	960-970 & 1295-1310	str & med	=C-H bending
Di-Alkyl (geminal) R ₂ C=CH ₂	3075-3095 1653	med	=C-H C=C	895-895 & 1410-1420	both str	=C-H bending
Tri-Alkyl R ₂ C=CHR	3010-3040 1670	med	=C-H C=C	790-840	str	=C-H bending

<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtTxJ/ml/Spectry/>

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 49

Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Los alquenos (II)

<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtTxJ/ml/Spectry/>

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 50

Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Ejemplo de alqueno

<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtTxJ/ml/Spectry/>

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 51

Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Los arenos (I)

Arene Substitution	Stretching Vibrations			Bending Vibrations		
	Range (cm ⁻¹)	Intensity	Assignment	Range (cm ⁻¹)	Intensity	Assignment
Mono-Alkyl (R-C₆H₅)	3000-3070 1500-1800	med med-var	C-H (2 or 3-bands) C=C (ring, 2 or 3-bands)	730-770 & 690-720 950-1225 (2 or 3 bands)	str & str wk & sharp	=C-H bending (out-of-plane) (in-plane & ring torsion)
Di-Alkyl (R₂C₆H₄) ortho meta para	3000-3070 1500-1800 1500-1800 1500-1800	med med med med	C-H (2 or 3-bands) C=C (ring, 2 or 3-bands) C=C (ring, usually 2-bands) C=C (ring, usually 2-bands)	735-770 665-720 & 750-810 & 810-900 800-860 800-860	str str & str & med str	C-H bending (out-of-plane) & ring torsion (esp. meta)
Tri-Alkyl (R₃C₆H₃) 1,2,3- 1,2,4- 1,3,5-	3000-3070 1500-1800 1500-1800 1500-1800	med med med med	C-H (2 or 3-bands) C=C (ring, 2 or 3-bands) C=C (ring, usually 2-bands) C=C (ring, usually 2-bands)	695-720 & 750-810 800-860 & 820-800 865-720 & 820-800	med & str str & med med & str	C-H bending (out-of-plane) & ring torsion (esp. sym. subst.)
Tetra-Alkyl (R₄C₆H₂) 1,2,3,4- 1,2,3,5- 1,2,4,5-	3000-3070 1500-1800 1500-1800 1500-1800	med med med med	C-H (2 or 3-bands) C=C (ring, 2 or 3-bands) C=C (ring, usually 2-bands) C=C (ring, usually 2-bands)	800-840 840-880 840-880	str str str	=C-H bending (out-of-plane)
Penta-Alkyl (R₅C₆H)	3010-3040 1670	med med	=C-H C=C	840-880	str	=C-H bending (out-of-plane)

<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtTxJ/ml/Spectry/>

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 52

Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Los arenos (II)

<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtTxJ/ml/Spectry/>

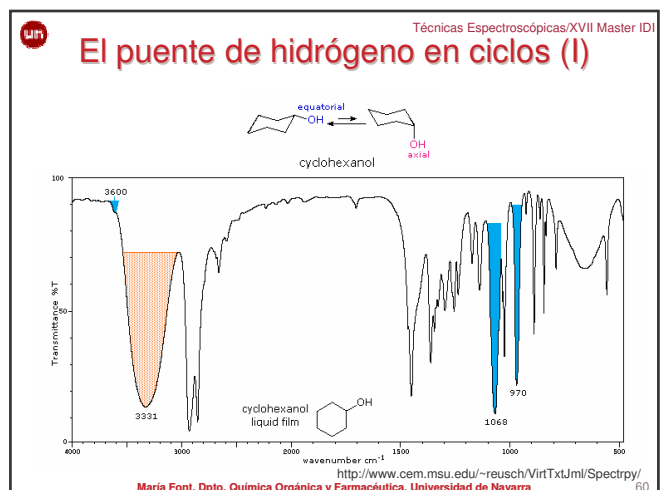
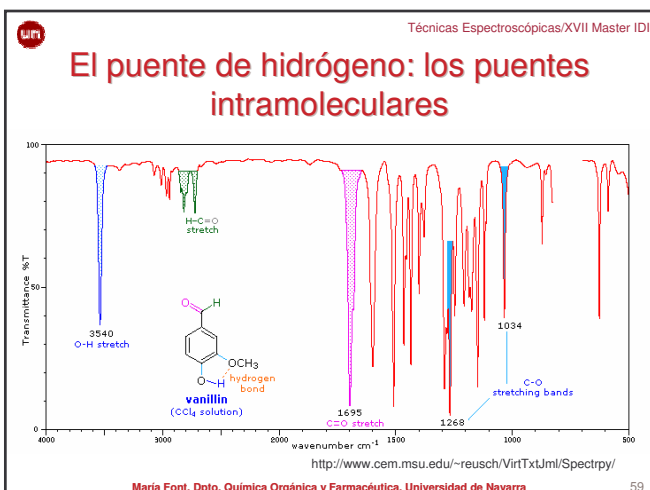
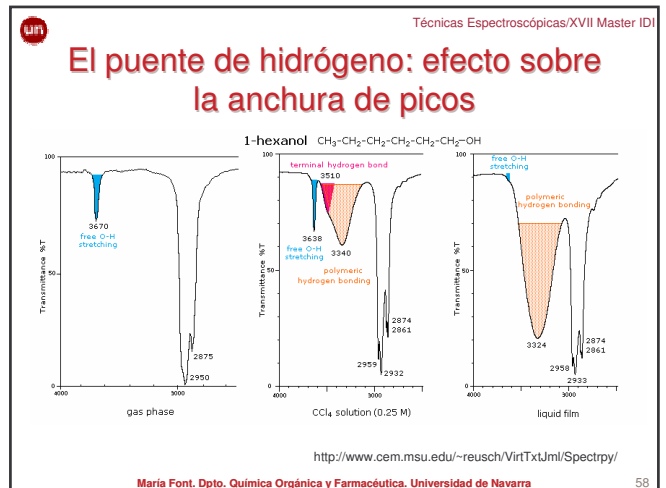
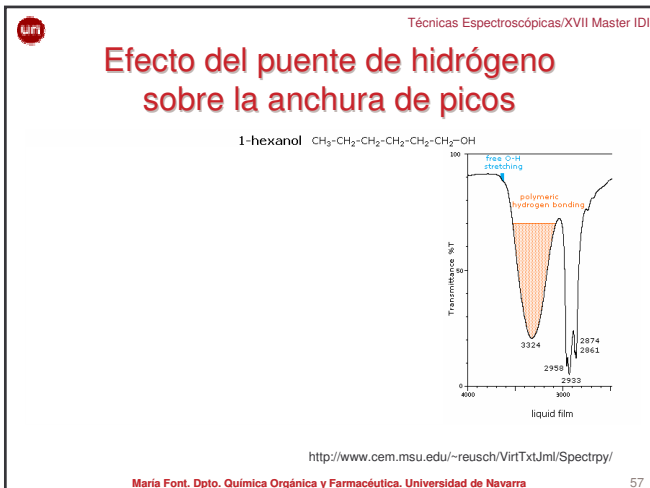
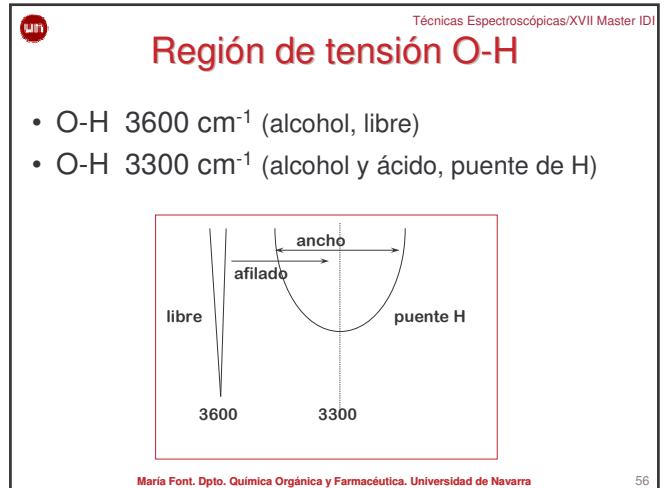
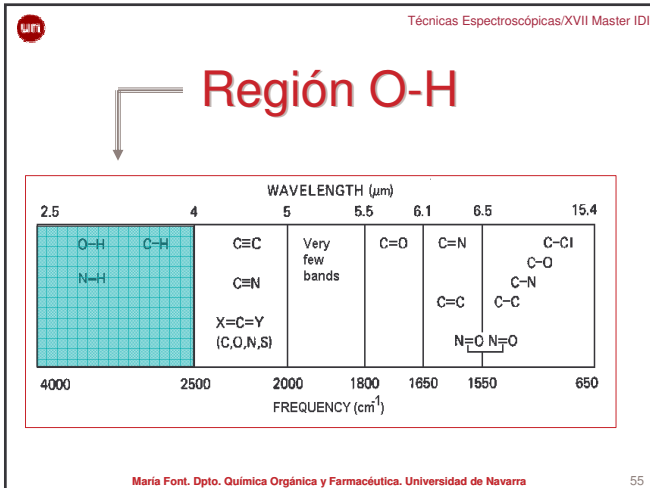
María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 53

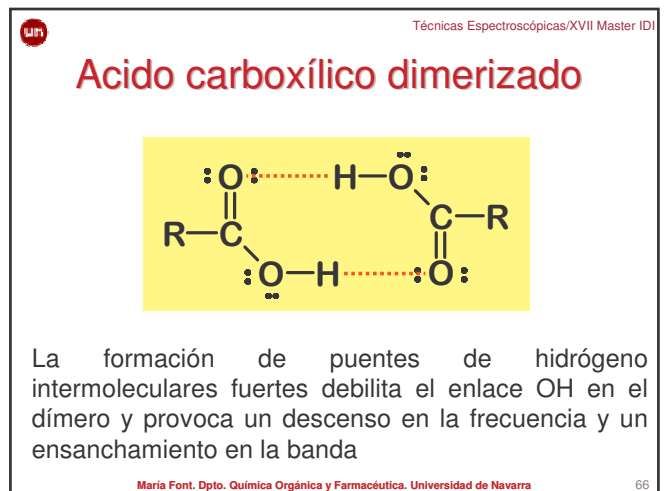
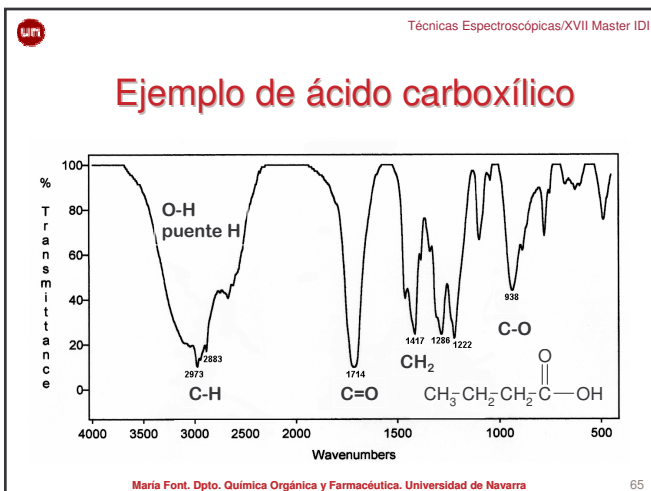
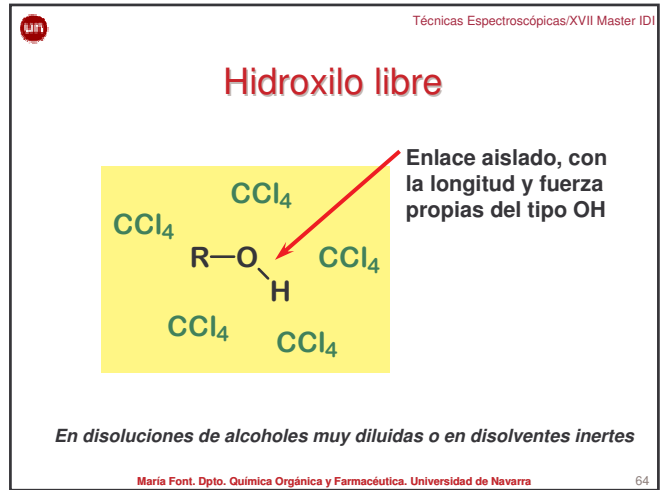
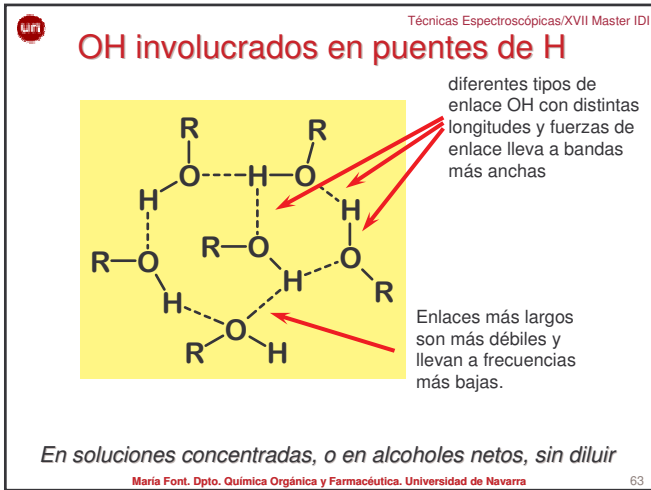
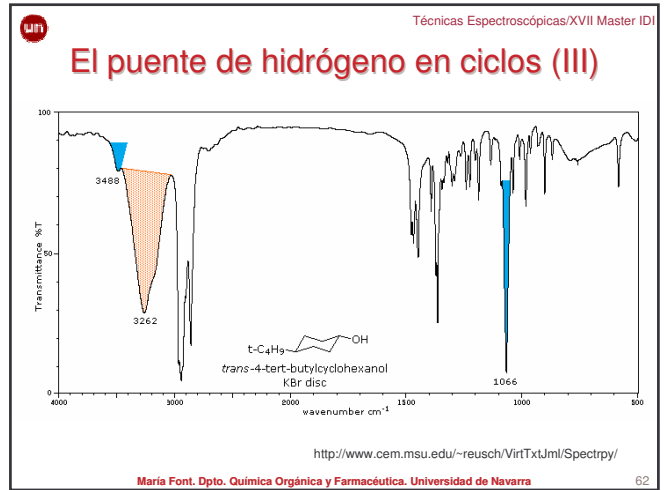
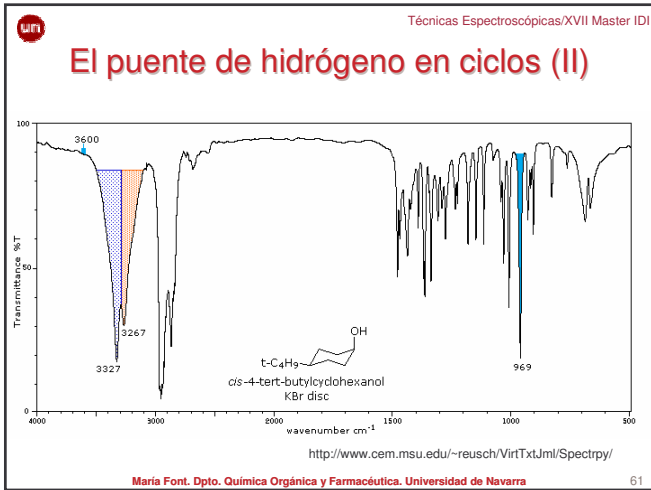
Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

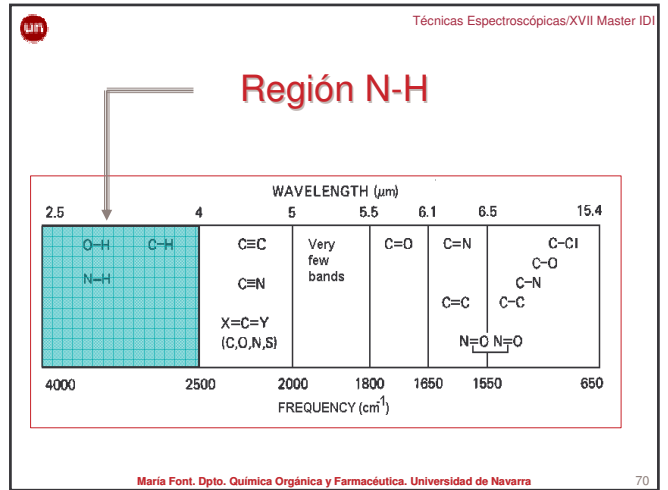
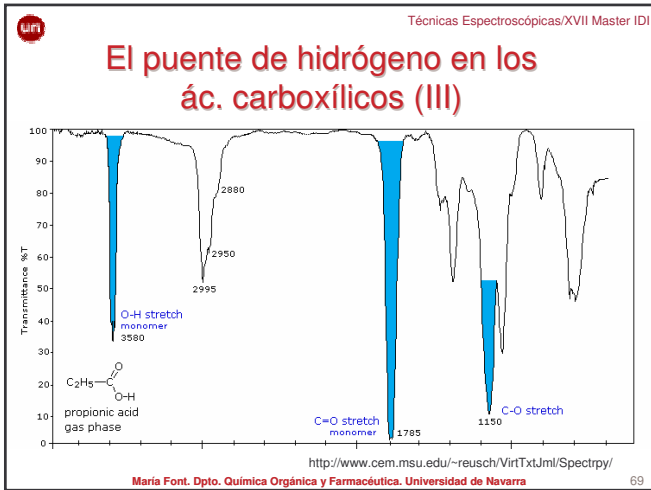
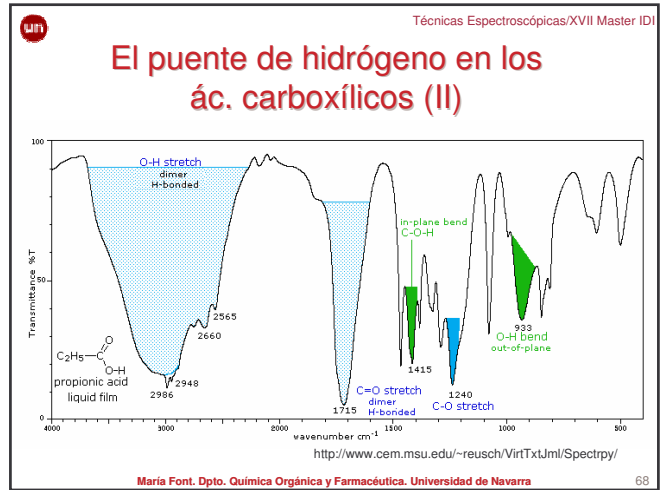
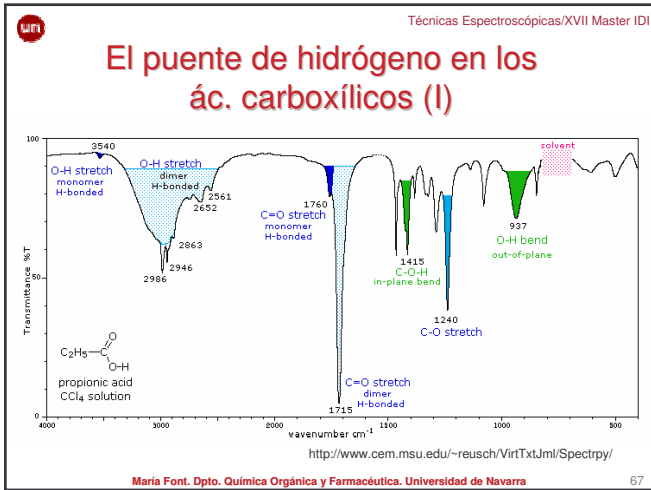
Ejemplo de alquino

<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtTxJ/ml/Spectry/>

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 54







Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Región de tensión N-H

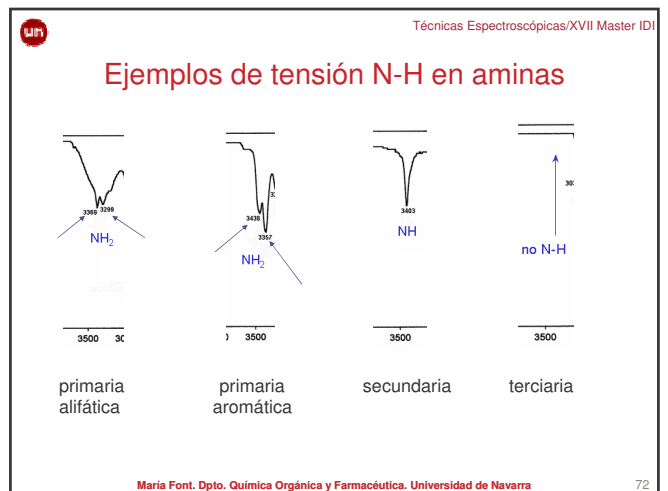
- N-H $3300 - 3400 \text{ cm}^{-1}$
- Dos picos para las aminas primarias

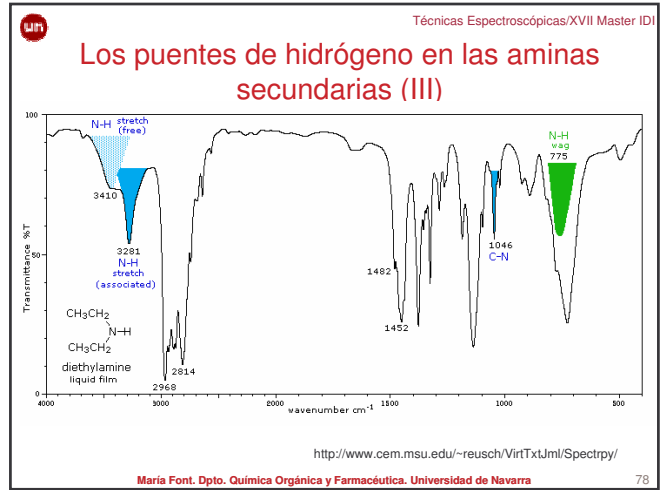
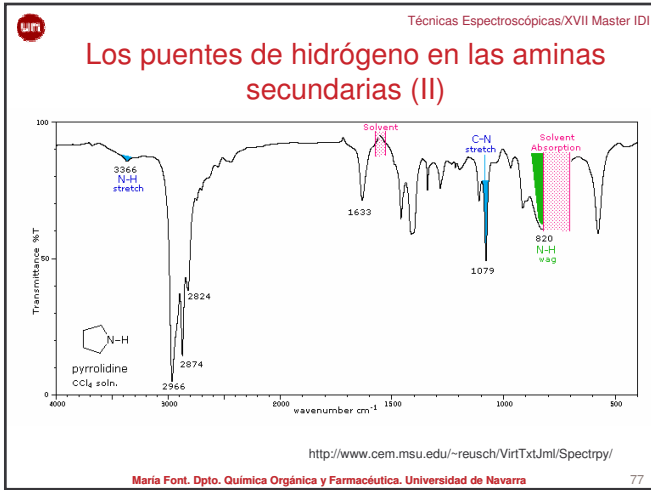
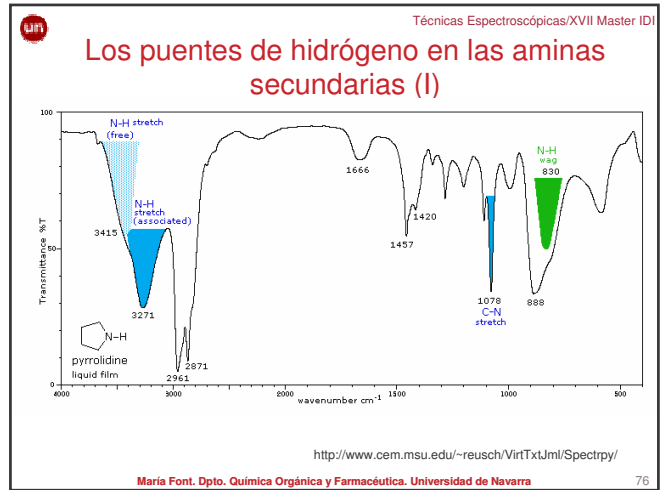
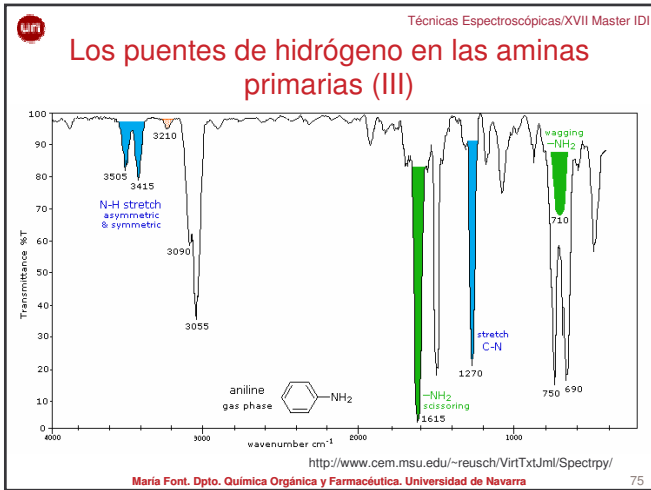
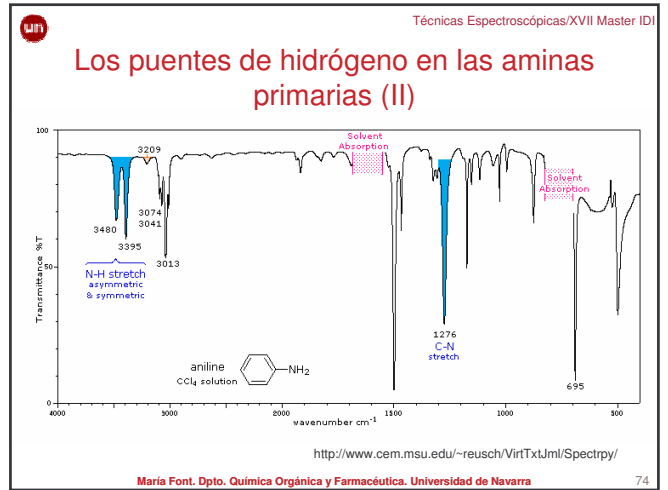
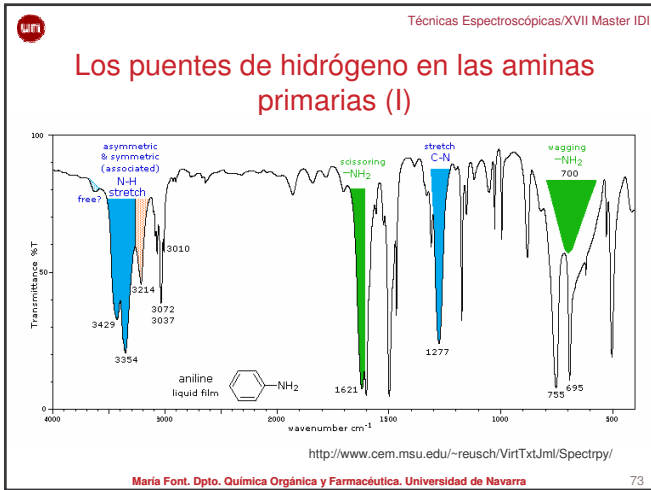
simétrica

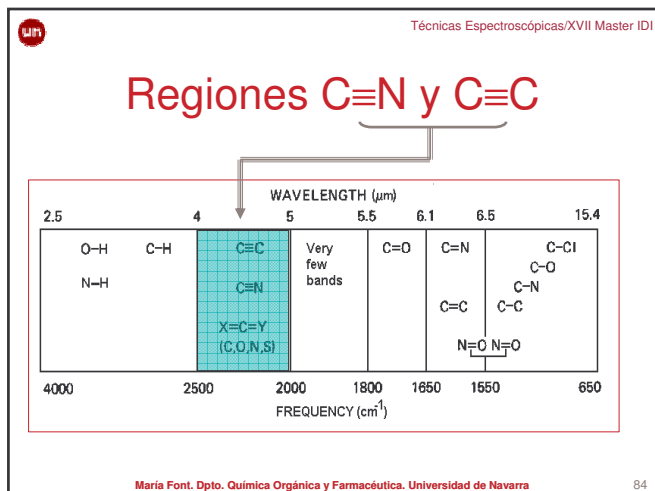
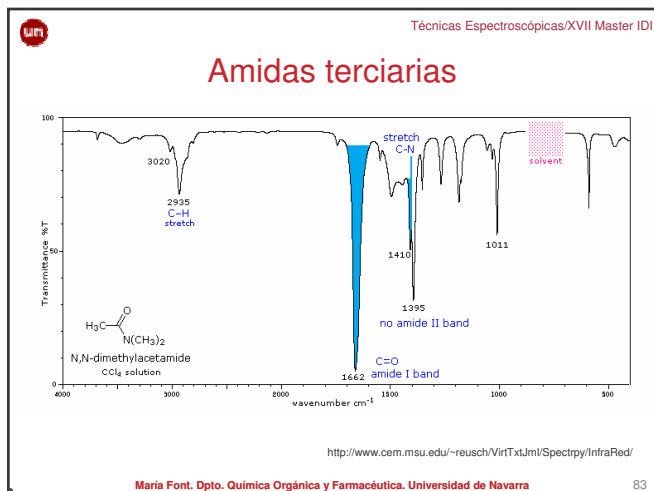
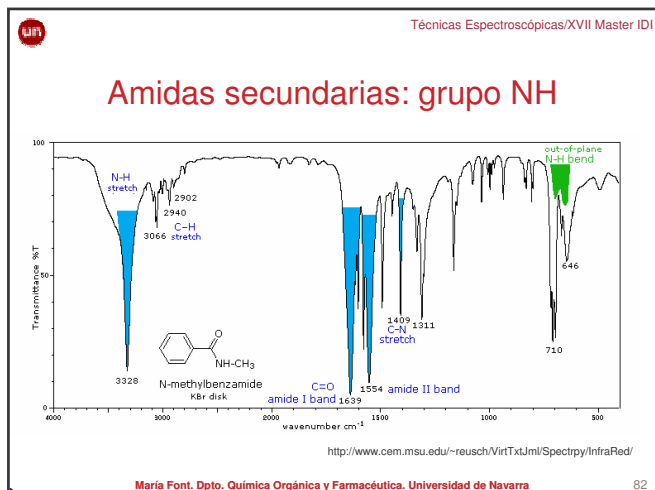
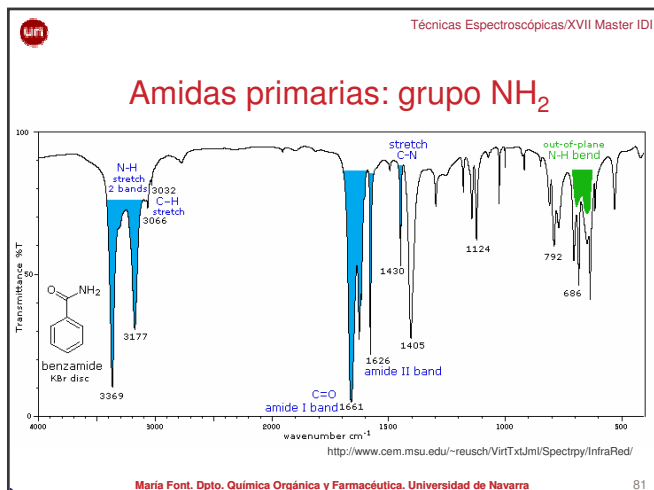
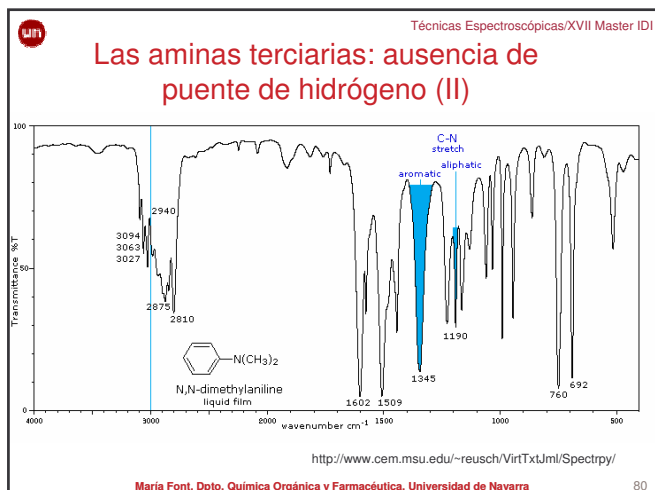
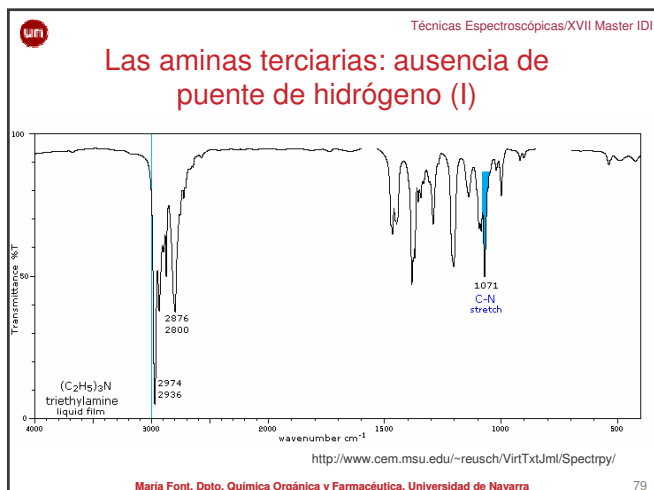
asimétrica

- Un pico para las aminas secundarias
- Sin bandas de absorción para aminas terciarias

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 71





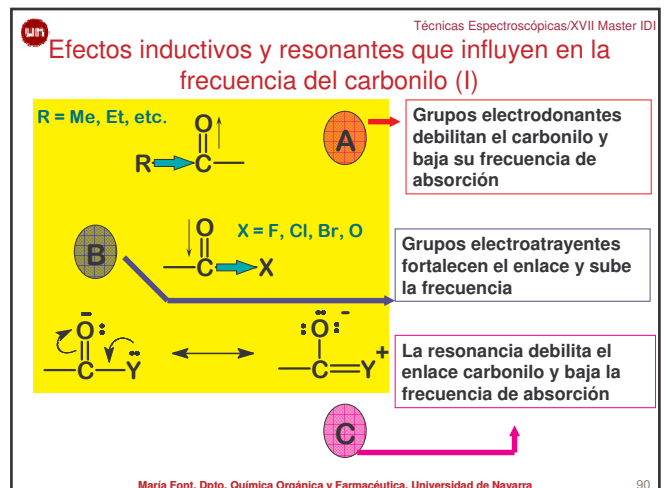
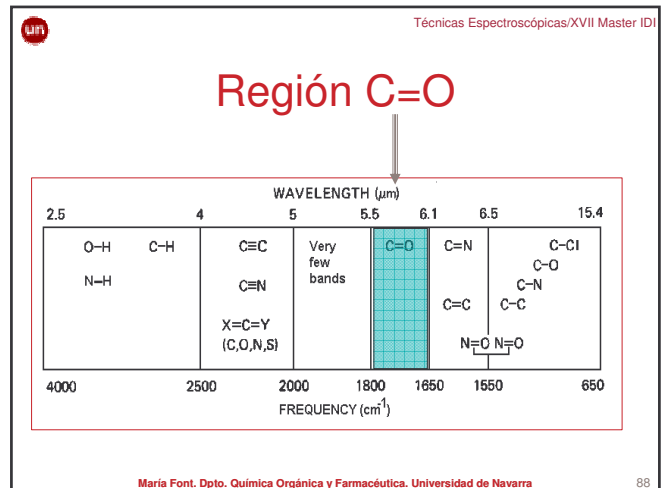
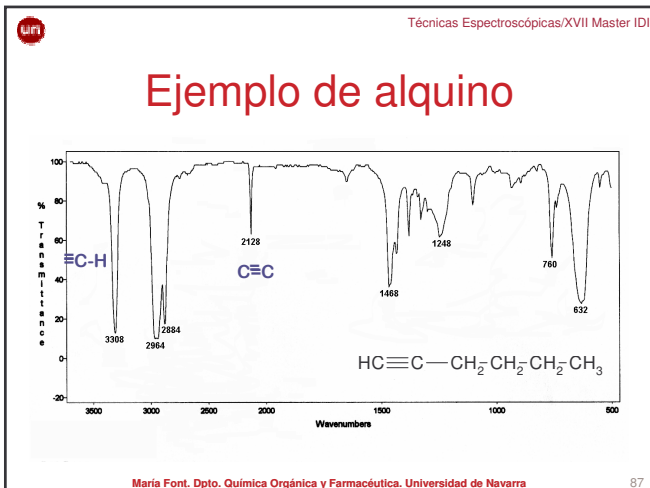
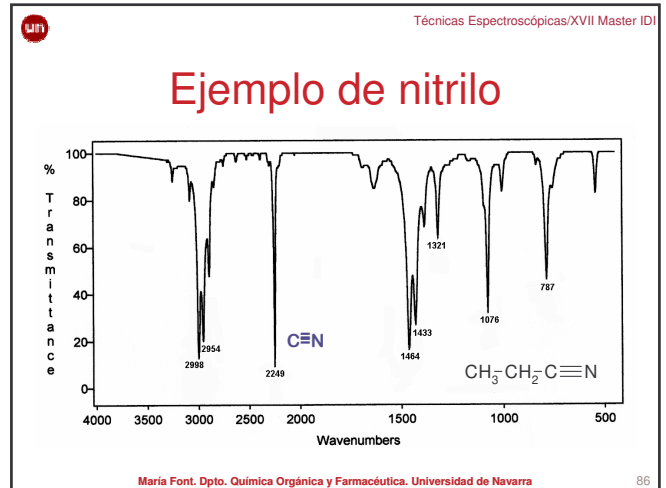


Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Regiones C≡N y C≡C

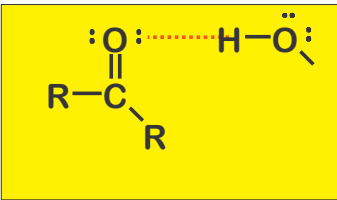
Range (cm ⁻¹)	Intensity	Assignment	Range (cm ⁻¹)	Intensity	Assignment
3300 2100-2250	str var	C-H (usually sharp) C≡C (symmetry reduces intensity)	600-700	str	C-H deformation
2240-2260	med	C≡N (sharp)			

85



Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Efectos inductivos y resonantes que influyen en la frecuencia del carbonilo (II)



El puente de H aumenta la longitud del enlace C=O y lo debilita, la frecuencia de absorción baja

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 91

Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Ejemplos de efectos inductivos y resonantes (I)

H3C-C(=O)H 1729 cm^{-1}

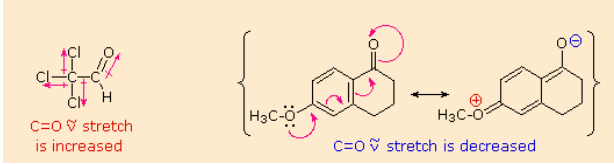
Cl3C-C(=O)H 1768 cm^{-1}

electron withdrawing substituent

O=C1CCCCC1 1683 cm^{-1}

COc1ccc2c(c1)CCCC2=O 1674 cm^{-1}

electron donating substituent

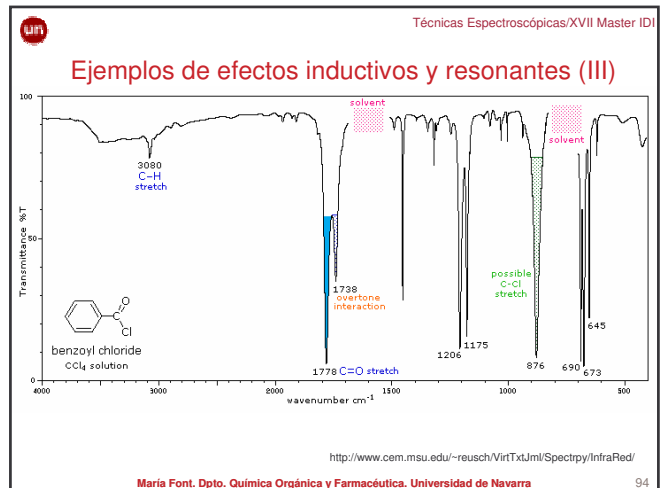
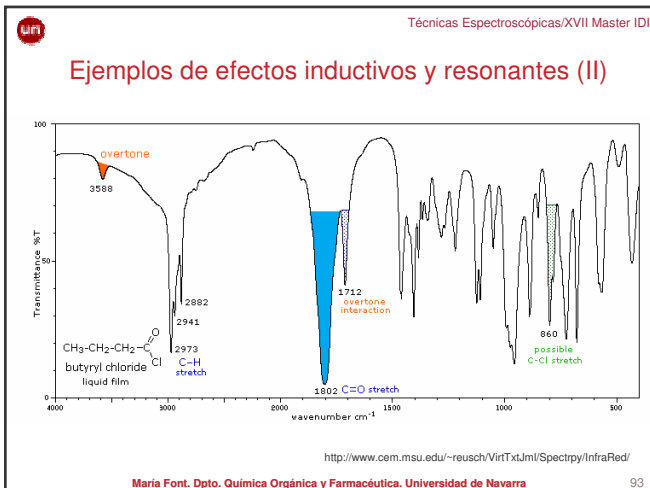


$C=O$ stretch is increased

$C=O$ stretch is decreased

<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtTxJ/ml/Spectry/InfraRed/>

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 92



Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Conjugación de C=O con C=C


- Baja la frecuencia de absorción
- En aldehidos, cetonas y esteres se restan cerca de $10\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ por conjugación
- En cetonas conjugadas = $1690\text{ a }1680\text{ cm}^{-1}$
- En esteres conjugados = $1710\text{ a }1700\text{ cm}^{-1}$
- Las bandas C=C aparecen más fuertes

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 95

Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

La conjugación baja la frecuencia de absorción del enlace C=O

la resonancia alarga el enlace C=O (lo debilita)



R-C(=O)-CH=CH2 ↔ R-C(O-)=CH-CH2+

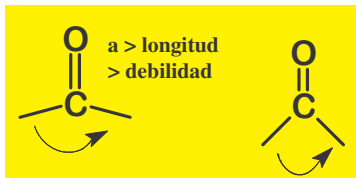
R-C(=O)-R
1715

→

R-C(=O)-CH=CH2
1690 cm^{-1}

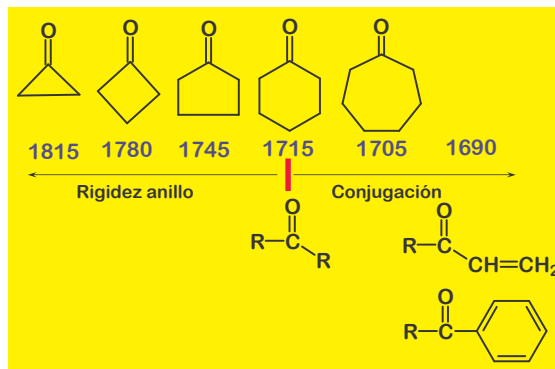
María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 96

Influencia del ángulo en la frecuencia del carbonilo

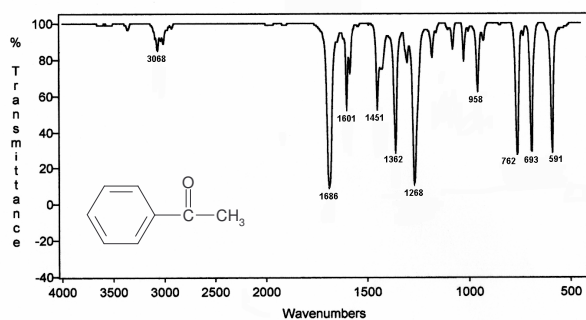


En función del carácter p del enlace ó del carácter s del mismo, diferente ángulo, diferente fuerza del enlace C=O

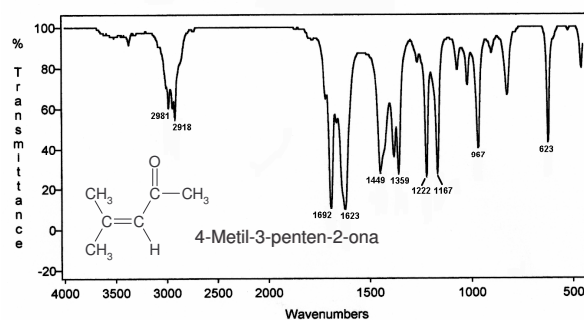
Efectos de conjugación y tamaño de anillo



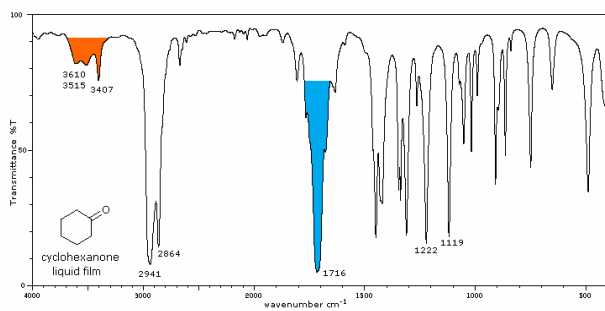
Ejemplos de efecto de la conjugación (I)



Ejemplos de efecto de la conjugación (II)

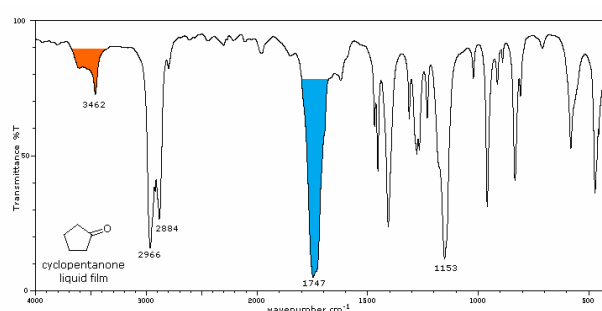


Ejemplos de efecto del tamaño de anillo (I)

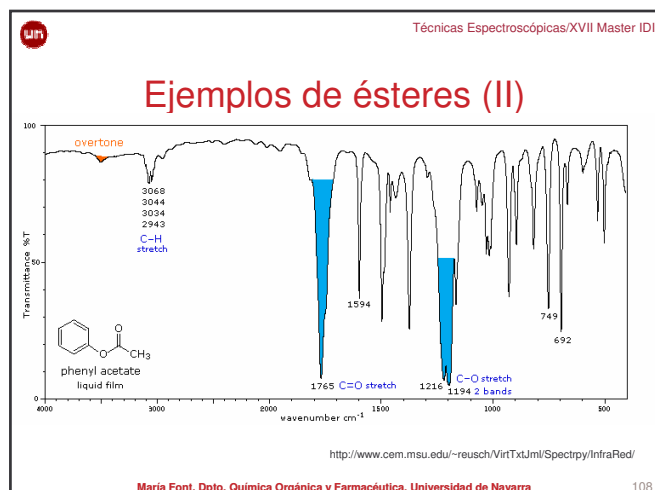
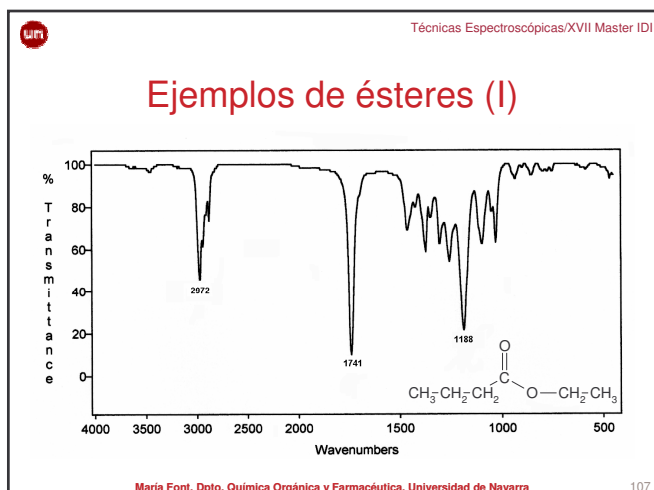
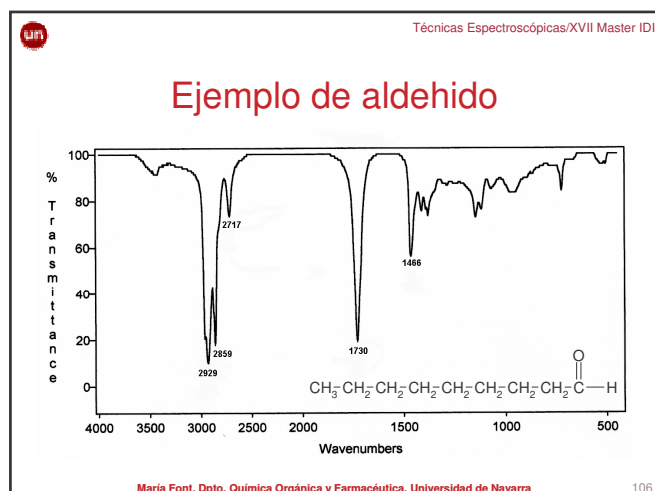
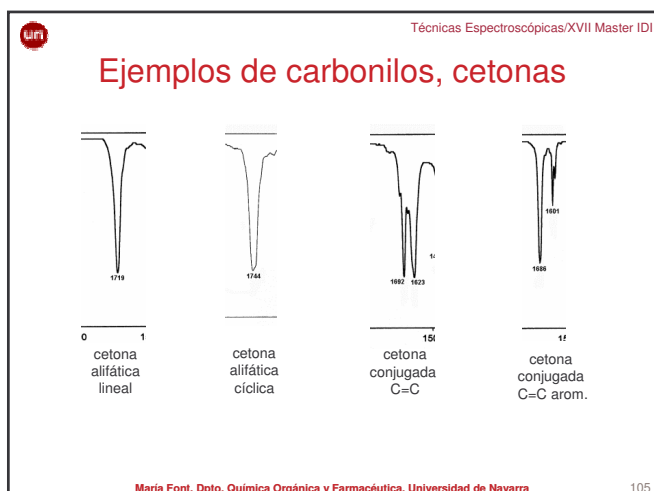
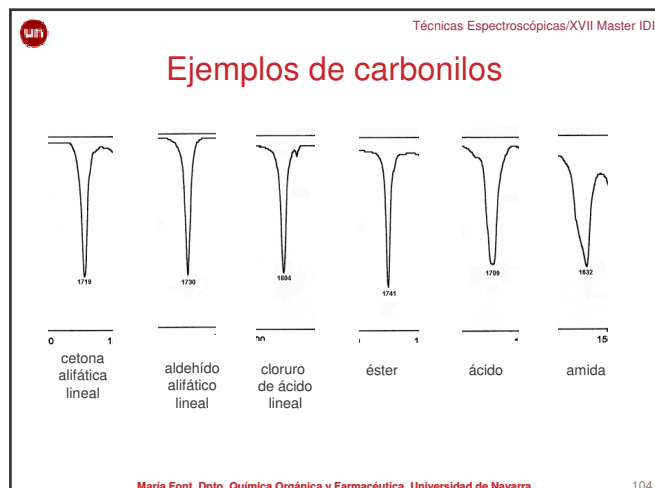
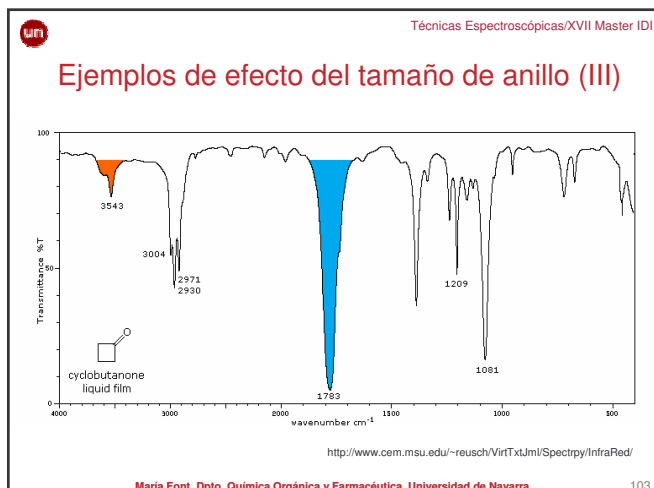


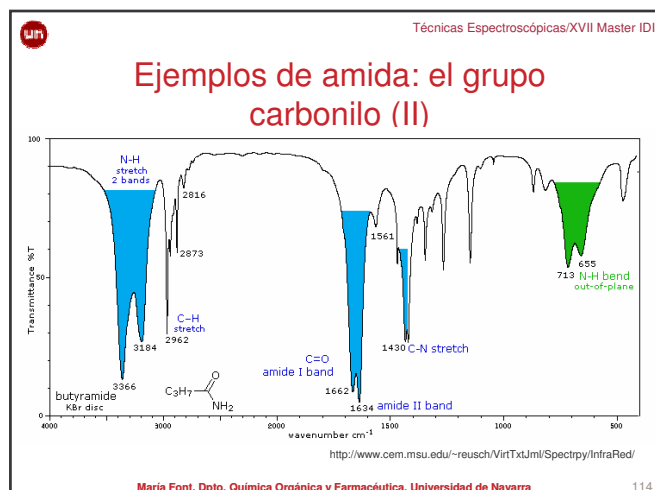
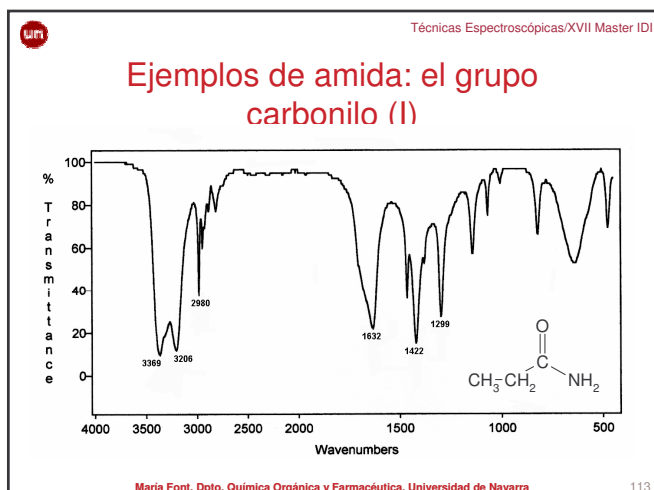
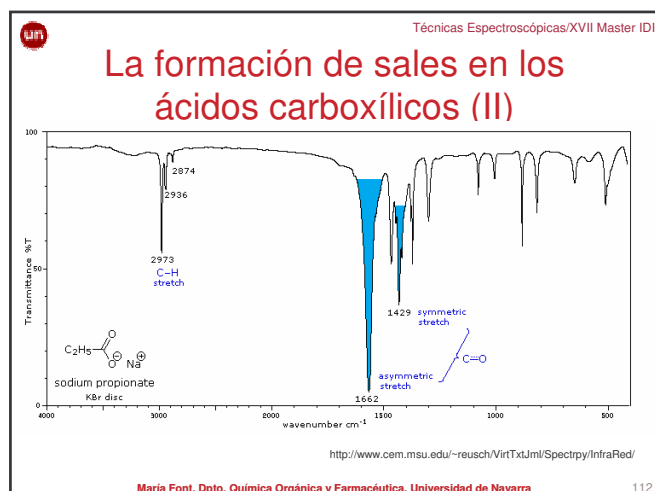
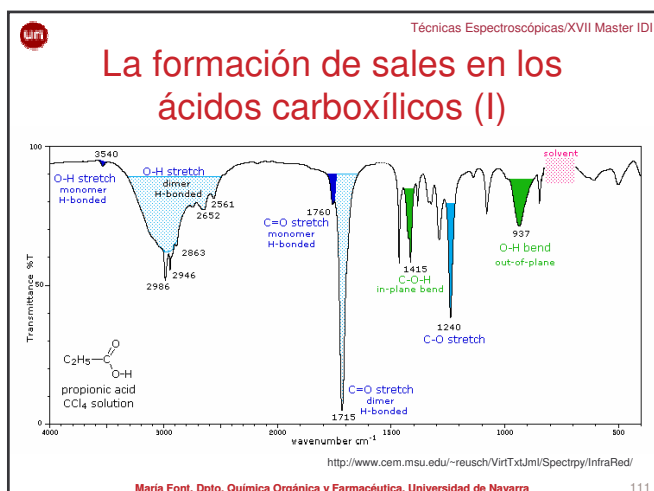
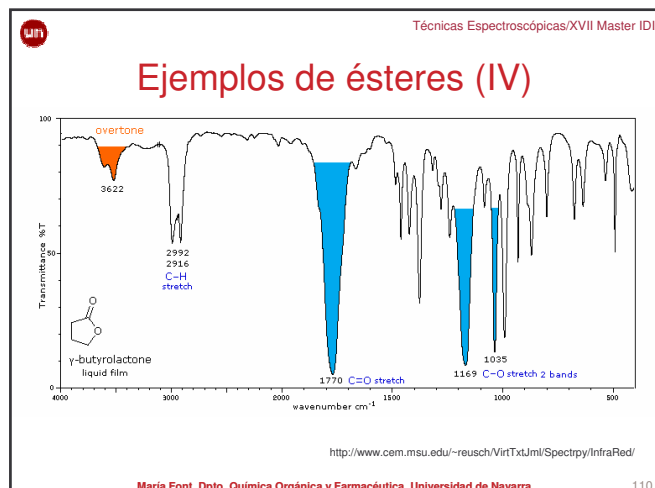
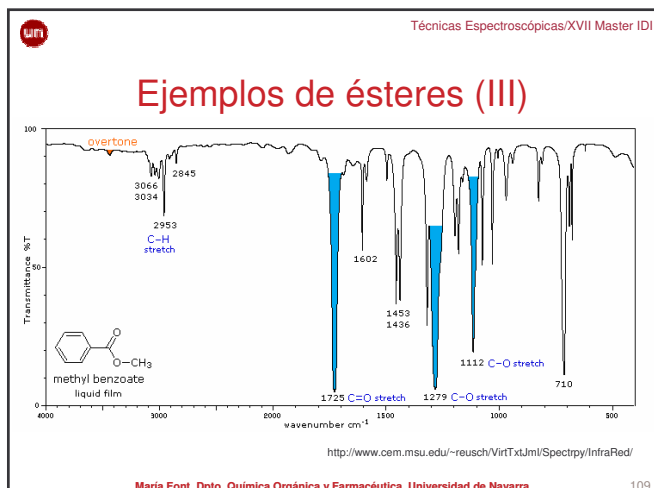
<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirTxtJml/Spectry/InfraRed/>

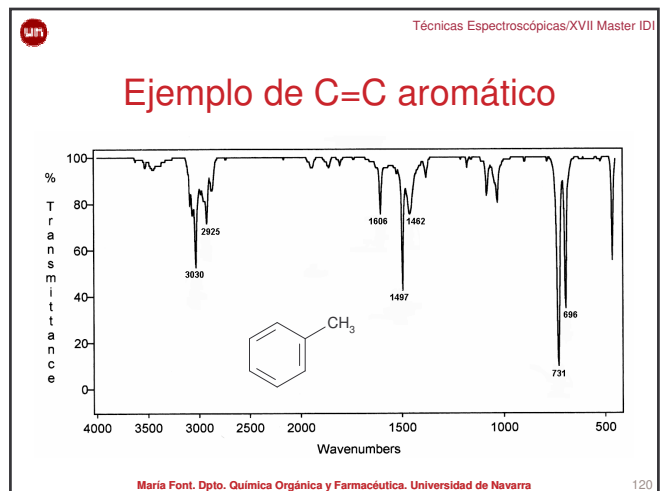
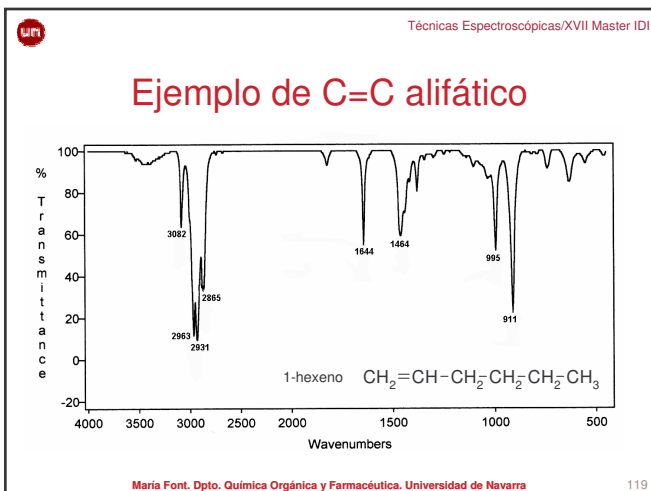
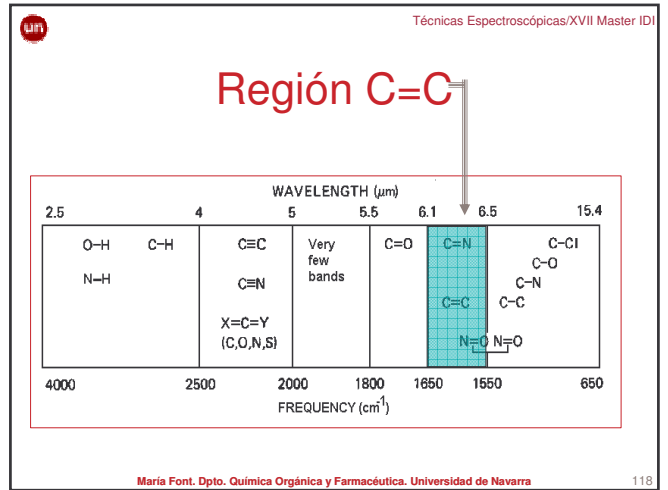
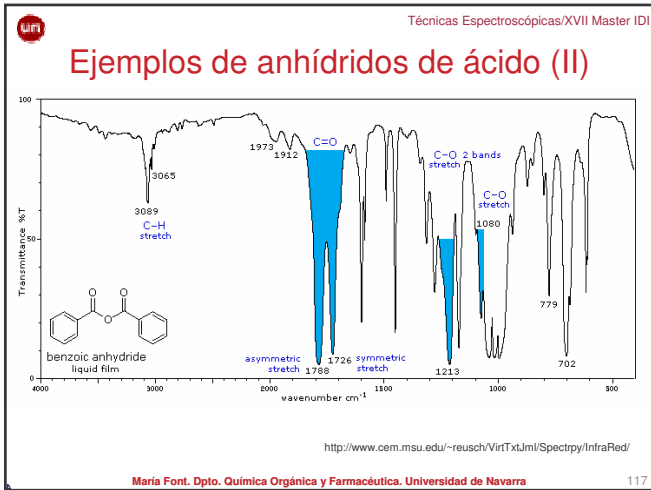
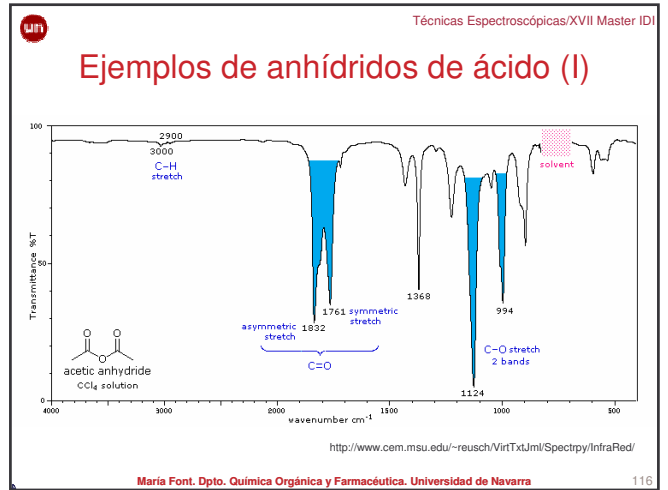
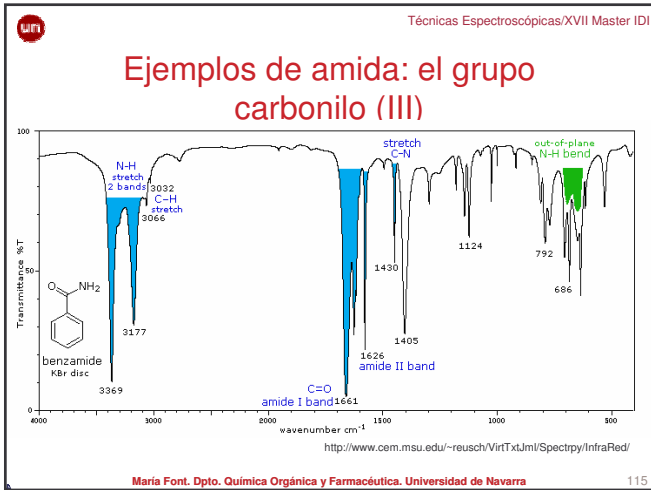
Ejemplos de efecto del tamaño de anillo (II)

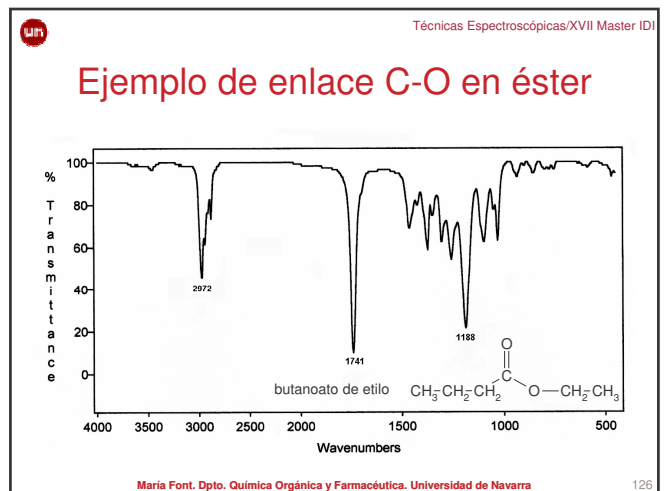
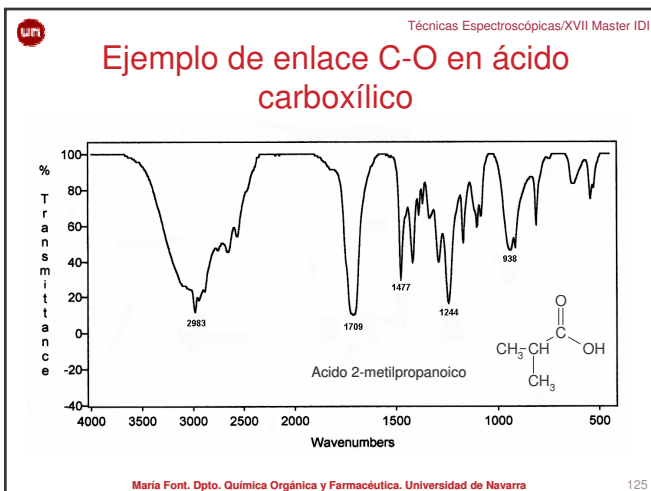
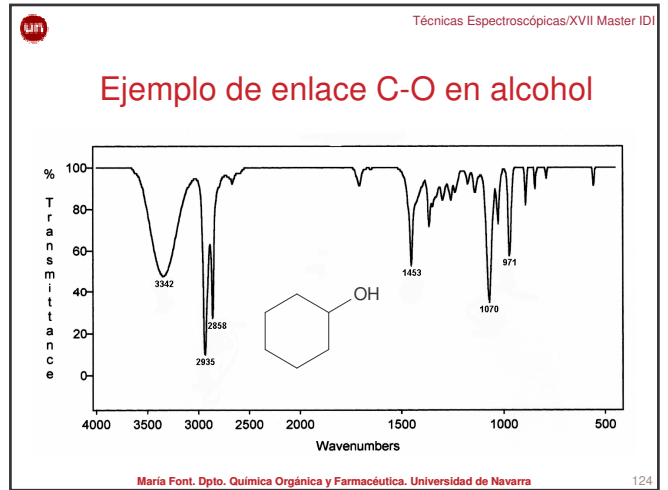
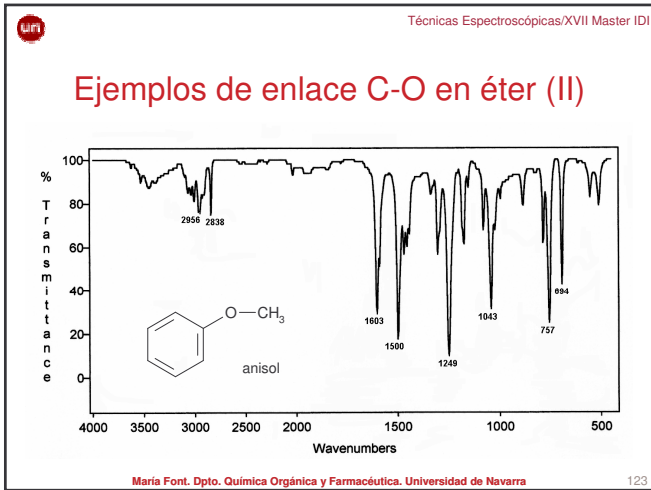
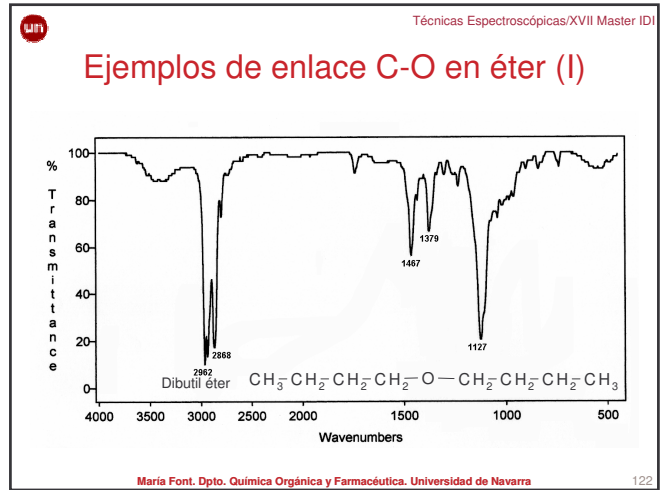
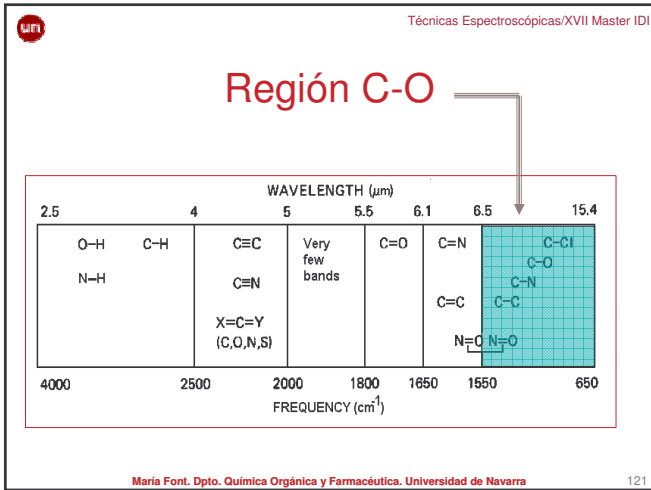


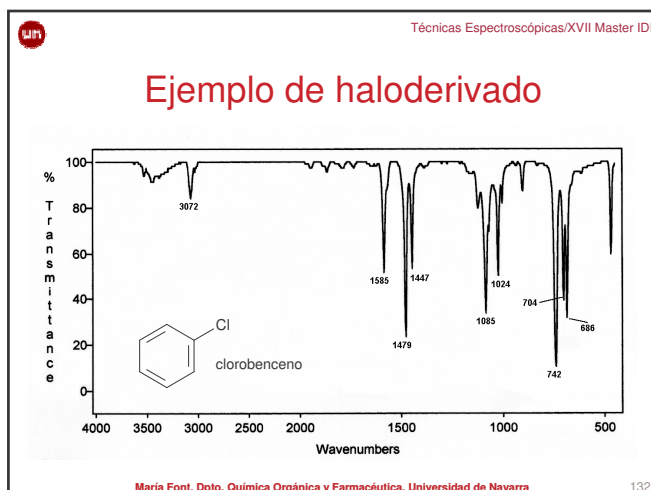
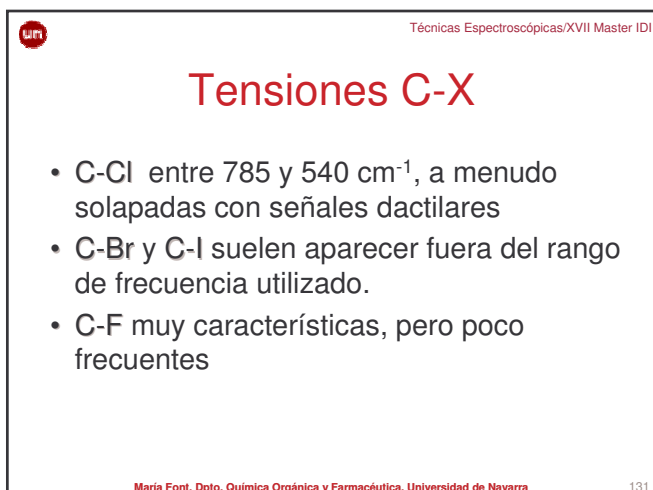
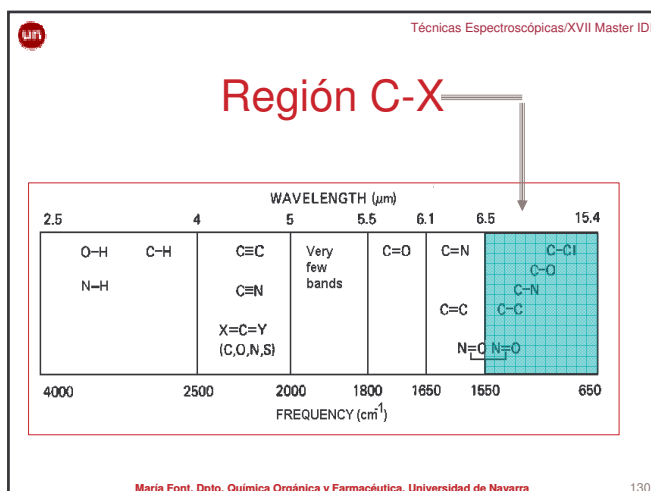
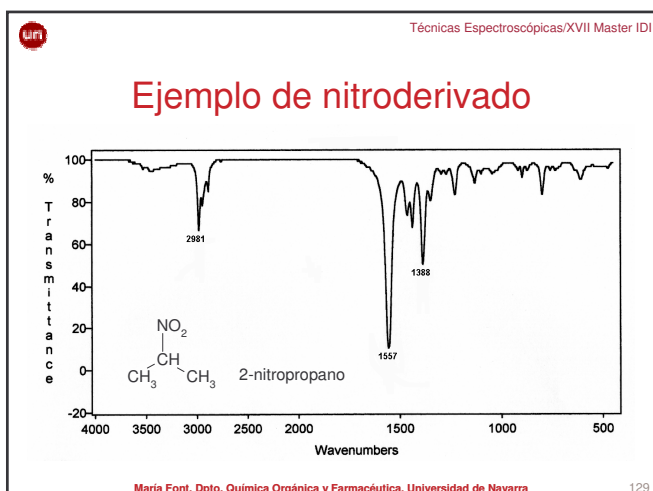
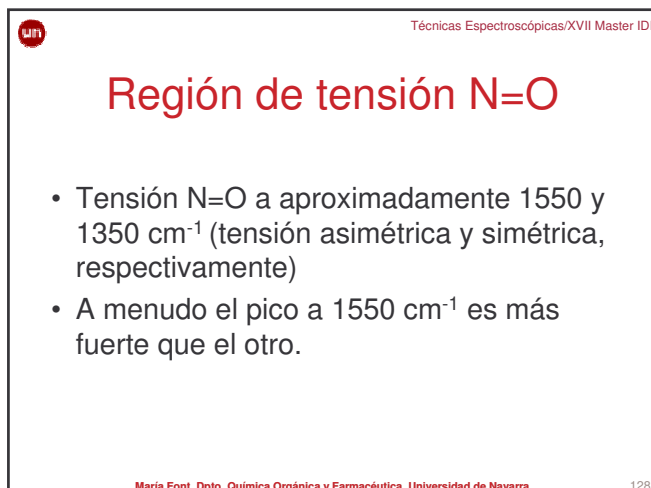
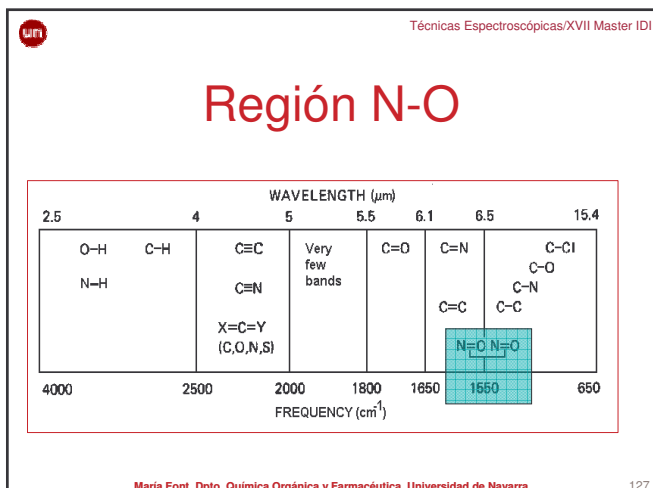
<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirTxtJml/Spectry/InfraRed/>

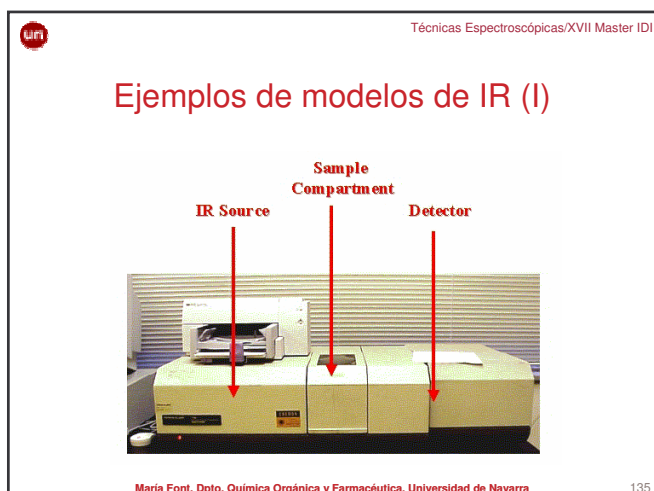
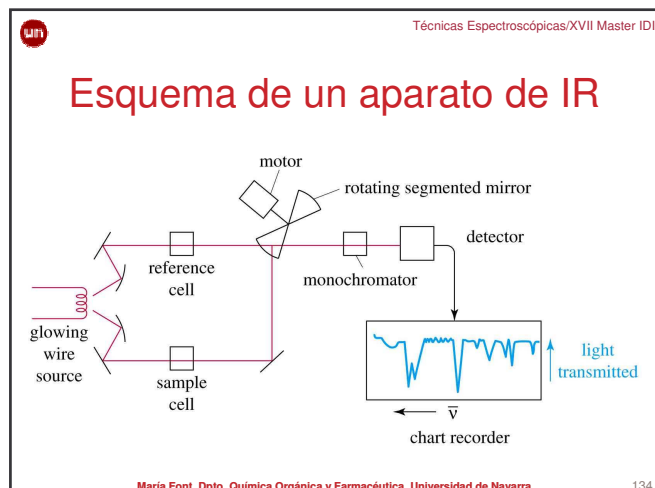
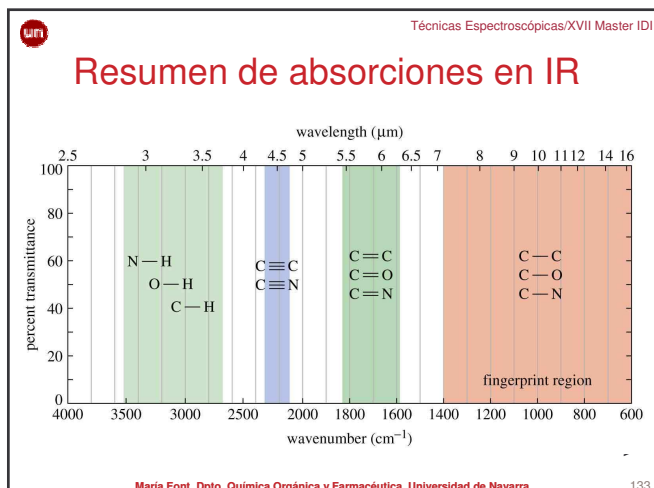




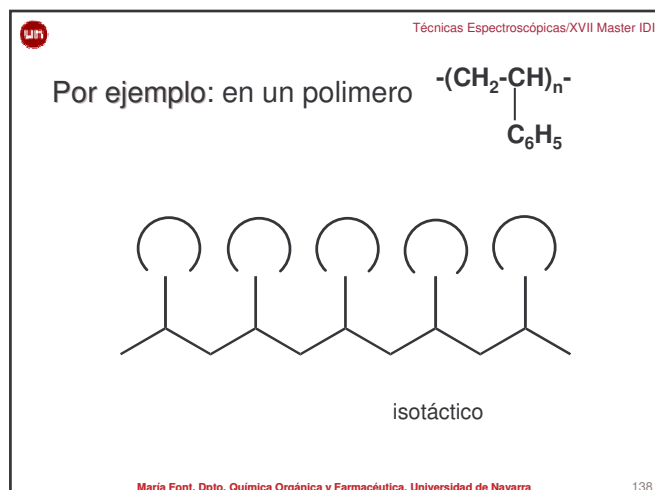








- Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI
- ## Factores que pueden afectar a un espectro IR (I)
- Estado físico de la muestra
 - gas:** abundancia de movimientos rotacionales
poca interacción inter e intramolecular
 - líquido:** alguna superposición de movimientos rotacionales
abundancia de interacciones inter e intramoleculares
 - sólido:** solo movimientos vibracionales
variaciones en el estado cristalino-amorfo
anisotropía espectroscópica
- María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra 137



Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Por ejemplo: en un polimero $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$
 C_6H_5

syndiotático

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra

139

Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Por ejemplo: en un polimero $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$
 C_6H_5

atático

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra

140

Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Factores que pueden afectar a un espectro IR (II)

2.Preparación de la muestra

(a). con disolvente
posible interferencia por superposición de las bandas características del disolvente o por interacciones debidas a solvatación

(a.1.) tipo de disolución
 disolución sólida
 disolución líquida

(a.2.) concentración

(a.3.) homogeneidad

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra

141

Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

La elección del disolvente

Muy cuidadosa, basándose en: solubilidad, posibilidad de interferencia con zonas de interés analítico, reactividad con material integrante de las celdas (nunca agua o alcoholes de bajo PM)

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra

142

Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Preparación de una muestra sólida

- Se emplea como "solvente" sólido KBr, (KI, CsI) muy seco y en polvo.
- Se mezcla con el sólido problema en una proporción aproximada 1:10
- Se tritura finamente la mezcla en un mortero de agata hasta 2 μ de diametro
- Añadir sobre soporte (cartón fino con ventana), introducir entre discos de prensa y prensar cuidadosamente hasta obtener una fina película transparente
- Colocar en soporte y realizar IR

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra

143

Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI

Factores que pueden afectar a un espectro IR (III)

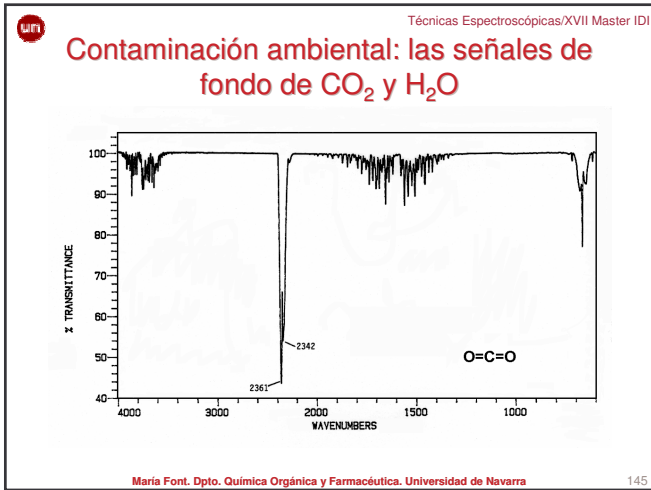
2.Preparación de la muestra

(b). sin disolvente
camino que recorre el haz ("concentración")

3. Contaminación ambiental
purga de vapor de H₂O y CO₂

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra

144



Celdas para muestras gaseosas



María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra

151

Arbol de decisión en un IR (I)

- Look for C=O peak ($1820-1660\text{ cm}^{-1}$)
- If C=O check for OH ($3400-2400\text{ cm}^{-1}$)
 - indicates **carboxylic acid**
- If C=O check for NH (3500 cm^{-1})
 - indicates **amide**
- If C=O check for C-O ($1300-1000\text{ cm}^{-1}$)
 - indicates **ester**
- If no OH, NH or C-O then **ketone**

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra

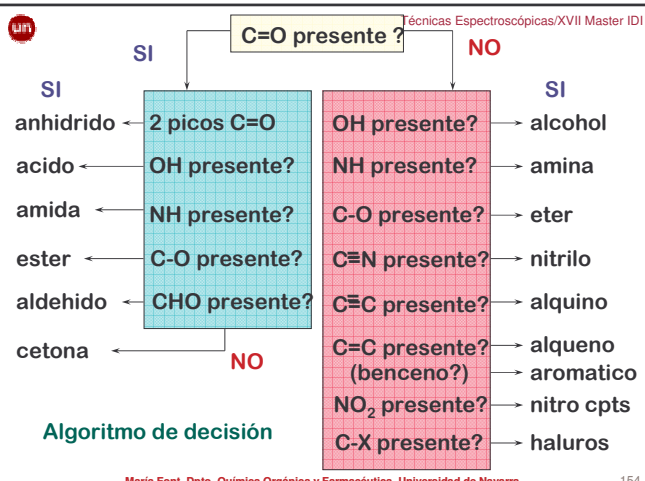
152

Arbol de decisión en un IR (II).

- If no C=O check for OH ($3600-3300\text{ cm}^{-1}$)
 - indicates **alcohol**
- If no C=O check for NH (3500 cm^{-1})
 - indicates **amine**
- If no C=O & no OH check C-O (1300 cm^{-1})
 - indicates **ether**
- Look for C=C ($1650-1450\text{ cm}^{-1}$) then **aromatic**

María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra

153



María Font. Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra

154