

TEMA 9.

DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURAS

MEDIANTE MÉTODOS FÍSICOS

1. Interacción de la energía radiante y la materia orgánica.
2. Fundamentos de la espectroscopia infrarroja: regiones del IR y modos fundamentales de vibración.
3. El espectrómetro de infrarrojo.
4. Absorciones características de los grupos funcionales. 5. Fundamentos de la espectroscopia ultravioleta-visible.

TEMA 9: Determinación de estructuras mediante métodos físicos. I.

1. Interacción de la energía radiante y la materia orgánica. 2. Fundamentos de la espectroscopia infrarroja: regiones del IR y modos fundamentales de vibración. 3. El espectrómetro de infrarrojo. 4. Absorciones características de los grupos funcionales. 5. Fundamentos de la espectroscopia ultravioleta-visible.

1. Interacción de la energía radiante y la materia orgánica.

La luz visible, infrarroja, ultravioleta, las microondas y las ondas de radio son ejemplos de radiación electromagnética. Todas estas radiaciones viajan a la velocidad de la luz ($c = 3 \times 10^8$ m/s) pero se diferencian en su frecuencia y en su longitud de onda.

La frecuencia de una onda es el número de ciclos ondulatorios que pasan por un punto fijo en un segundo. La frecuencia, representada por la letra griega ν (nu) se mide generalmente en hercios.

La longitud de onda es la distancia entre dos picos (o dos valles) cualquiera de la onda. La longitud de onda se representa por la letra griega λ (lambda). La longitud de onda y la frecuencia son inversamente proporcionales y se relacionan mediante la siguiente ecuación:

$$\lambda \cdot \nu = c \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{c}{\nu}$$

Otra forma de describir la frecuencia de la radiación electromagnética es el número de onda, muy utilizado en la espectroscopia de infrarrojo. Esta unidad se refiere al número de ondas que hay en 1 cm:

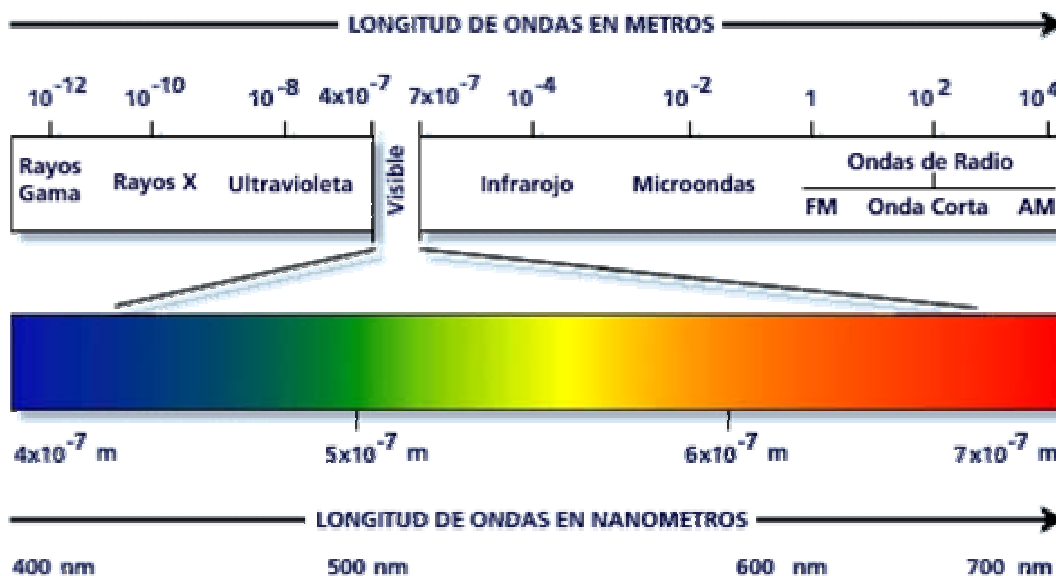
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Las ondas electromagnéticas viajan como fotones que son paquetes de energía sin masa. La energía de un fotón es directamente proporcional a su frecuencia e inversamente proporcional a su longitud de onda. Su energía viene dada por la siguiente expresión:

$$E = h \cdot \nu \quad \text{donde } h \text{ es la constante de Planck}$$

Bajo ciertas condiciones cuando una molécula colisiona con un fotón puede absorber la energía de éste, produciéndose un aumento de la energía de la molécula en una cantidad igual a la energía del fotón. El espectro electromagnético es el rango de todas las frecuencias posibles y va desde las frecuencias de radio más bajas, hasta las altísimas frecuencias de los rayos gamma. La siguiente figura muestra las

relaciones entre la frecuencia, la longitud de onda y la energía de las diferentes partes del espectro electromagnético, que es un espectro continuo. Las posiciones exactas de las líneas divisorias entre las distintas regiones son arbitrarias. En la parte superior del espectro se encuentran las frecuencias más altas, por tanto, las longitudes de energía más cortas y energías más altas. Hacia la parte inferior se encuentran las frecuencias más bajas, por tanto, las longitudes de energía más largas y energías más bajas.



Las energías en el rango ultravioleta-visible excitan los electrones a niveles de energía superiores dentro de las moléculas.

Las energías infrarrojas provocan las vibraciones moleculares y las energías de microondas provocan las rotaciones.

Las frecuencias de onda de radio provocan transiciones en el espín nuclear, que son las que se observan en la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

2. Fundamentos de la espectroscopia infrarroja: regiones del IR y modos fundamentales de vibración.

La región del infrarrojo del espectro corresponde a frecuencias que van desde 8×10^{-5} cm a 8×10^{-2} cm. Los aparatos de Infrarrojo trabajan a la mitad de esta región que corresponde a energías que van desde 1.1 hasta 11 kcal/mol. Los fotones que transporta la radiación infrarroja no tienen energía suficiente para provocar transiciones electrónicas pero si pueden conseguir vibraciones de los enlaces covalentes de las moléculas orgánicas. La energía necesaria para provocar una transición vibracional depende del tipo de átomos y del tipo de enlace que los mantiene unidos.

Los átomos no se encuentran estáticos dentro de una molécula sino que están en movimiento constante unos respecto a otros, vibrando en torno a los enlaces que los unen a frecuencias constantes. A medida que los átomos se acercan unos a otros las fuerzas de repulsión aumentan y conforme se separan las interacciones de atracción disminuyen. Este movimiento de alargamiento y compresión alternantes (**tensión**) se parece al de dos esferas sujetas por un muelle.



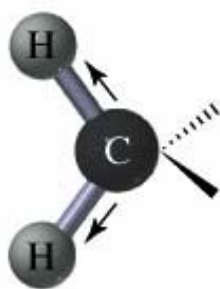
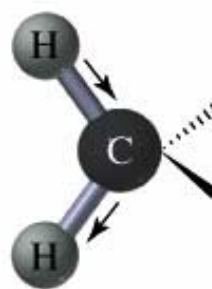
modo de vibración de tensión

Cuando dos átomos de masa atómica diferente están unidos por un enlace, el átomo ligero se aleja más que el de mayor masa. La absorción de energía infrarroja da por resultado un aumento en la frecuencia de vibración.

Si la molécula es biatómica, tal y como se muestra en la figura anterior (HCl), sólo existe un modo vibracional de tensión pero si la molécula está constituida por más de dos átomos puede haber dos modos vibracionales de tensión, si se tiene en cuenta las posiciones relativas de dos átomos unidos a un tercero. Por ejemplo, en el grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) del propano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) los dos enlaces C-H del metileno pueden alargarse o contraerse de manera simétrica o no simétrica:

Tensión simétrica. Este modo de vibración tiene lugar cuando los dos enlaces C-H del metileno central del propano se contraen o se alargan simultáneamente, (ver figura).

Tensión asimétrica. Esta forma de vibración ocurre cuando uno de los dos enlaces C-H del metileno central del propano se contrae mientras que el otro se alarga, (ver figura).

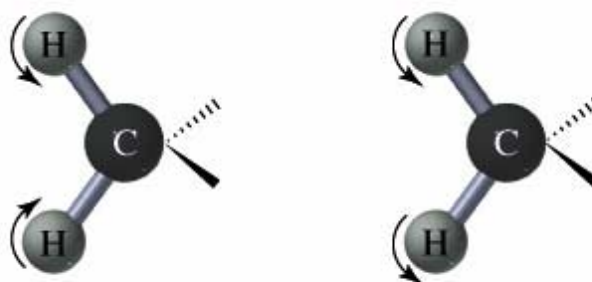
modo de vibración de tensión:**simétrico****asimétrico**

Además del estiramiento y compresión del enlace hay otros modos vibracionales como el que provoca un cambio en el ángulo de enlace (**flexión**). Esta flexión del enlace modifica las posiciones relativas de dos átomos unidos a un tercero. Por ejemplo, en el grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) del propano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) los dos átomos de hidrógeno se acercan y se alejan uno de otro, provocando una disminución o un aumento del ángulo de enlace H-C-H del grupo metileno. Según sea el movimiento de dos átomos respecto a un tercero siempre que haya cambio del ángulo de enlace pueden existir hasta cuatro modos vibracionales de flexión:

Si la flexión tiene lugar manteniendo los tres átomos implicados en un mismo plano:

Flexión simétrica en el plano (“scissors”): En este modo de vibración el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque los dos átomos de los extremos se acercan o se alejan entre ellos. Este acercamiento-alejamiento se da en el mismo plano formado por los tres átomos. Este tipo de movimiento se asemeja la de las tijeras cuando se abren y se cierran.

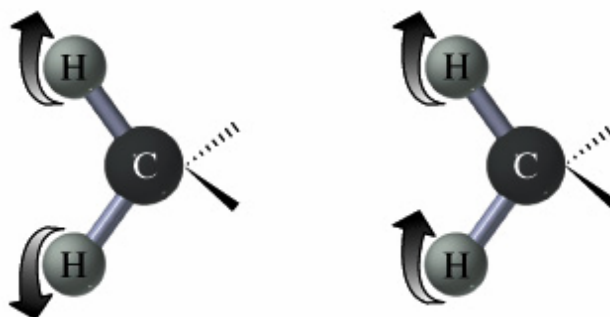
Flexión asimétrica en el plano (“rock”): En esta vibración el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque el átomo central se acerca a uno de los dos extremos y por tanto se aleja del otro, manteniéndose siempre los tres átomos en el mismo plano. Su denominación *rock* viene de la similitud entre este movimiento vibracional y el movimiento de una pareja bailando *rock-and-roll*.

Flexiones en el plano:**simétrica (*scissors*)****asimétrica (*rock*)**

Hay dos tipos de vibración si la flexión coloca a los tres átomos implicados fuera del plano original común:

Flexión simétrica fuera del plano (“*twist*”): el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque los dos átomos de los extremos se acercan o se alejan entre ellos. Este acercamiento-alejamiento se da fuera del plano formado por los tres átomos.

Flexión asimétrica fuera del plano (“*wag*”): el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque el átomo central se acerca a uno de los dos extremos y por tanto se aleja del otro. Este movimiento del átomo central se da fuera del plano formado por los tres átomos implicados.

flexiones fuera del plano:**simétrica (*twist*)****asimétrica (*wag*)**

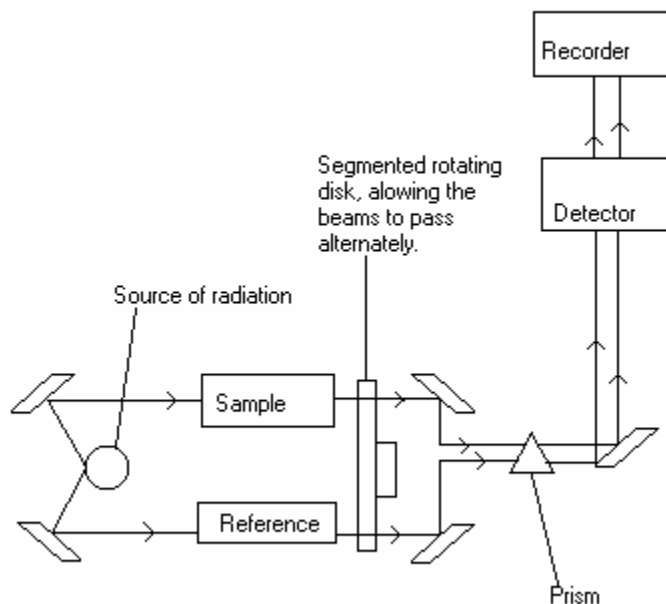
Aunque se acaba de explicar el movimiento vibracional de los enlaces por comparación con el movimiento de un muelle hay que tener en cuenta que la similitud

no es del todo exacta. En un muelle las dos masas pueden vibrar a cualquier frecuencia y amplitud mientras que las vibraciones de las moléculas están cuantizadas, es decir, los átomos pueden vibrar sólo a frecuencias específicas conocidas como estados de vibración. Una molécula absorbe luz infrarroja sólo cuando la energía de los fotones es muy cercana a la diferencia de energía entre un estado vibracional y el que le sigue en sentido ascendente. La inmensa mayoría de las moléculas existen en el estado de más baja energía y la absorción de luz, que origina un espectro en el infrarrojo, es consecuencia de la elevación de las moléculas al estado más alto siguiente. La absorción de luz infrarroja por parte de una molécula requiere que el enlace que va a vibrar tenga un momento dipolar para que vibre a una frecuencia más alta. La intensidad de la absorción de radiación infrarroja tiene relación directa con la magnitud del momento dipolar de manera que cuanto mayor es el momento dipolar más intensa es la absorción. Por ejemplo, la absorción infrarroja de los enlaces O-H es más intensa que la de los enlaces C-H porque los enlaces O-H son más polares.

Las bandas de absorción características de casi todos los grupos funcionales se encuentran entre 4.000 y 800 cm^{-1} . Los espectros de infrarrojo se representan como gráficas de absorbancia frente a número de onda.

3. El espectrofotómetro de infrarrojo.

La siguiente figura muestra esquemáticamente los principales componentes de un espectrofotómetro infrarrojo.




El espectrofotómetro infrarrojo va equipado con una *fente de emisión* de radiación infrarroja, que normalmente es una barra de un material cerámico. La radiación emitida por esta fuente se divide en dos haces al atravesar una serie de *espejos*. De los dos haces uno de ellos pasa por una celda que contiene una disolución del compuesto orgánico (*haz de la muestra*) que se desea estudiar, mientras que el otro haz atraviesa una celda que sólo contiene el disolvente empleado (*haz de referencia*). Los dos haces se dirigen luego hacia un dispositivo que permite el pase alternativamente de un haz y luego del otro (*interruptor rotatorio*). El haz se dirige a la *rejilla de difracción* donde se separa en las longitudes de onda que lo componen (espectro de IR). Estas radiaciones, separadas por su valor de longitud de onda, pasan a través de una *ranura* y llegan al *detector*. El detector es una bobina de alambre cuya resistencia aumenta debido al calentamiento que produce la radiación incidente. Así pues, la resistencia del detector depende de la intensidad de la radiación.

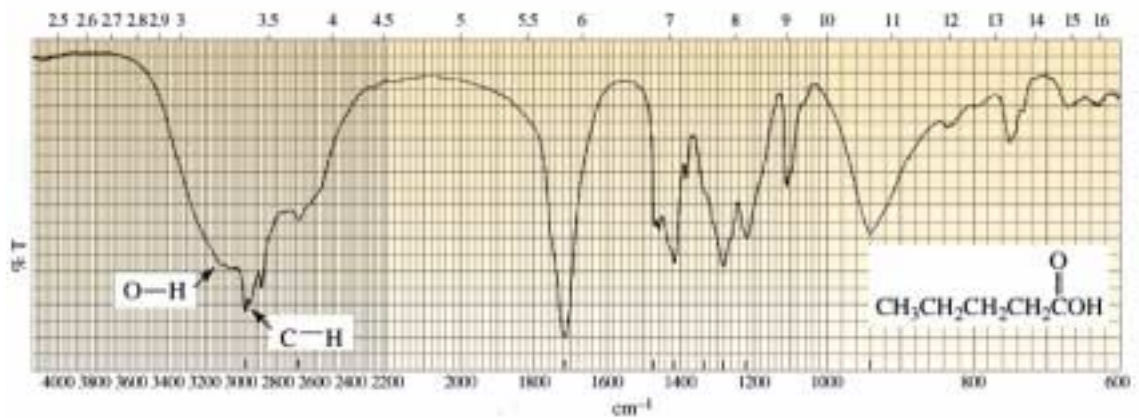
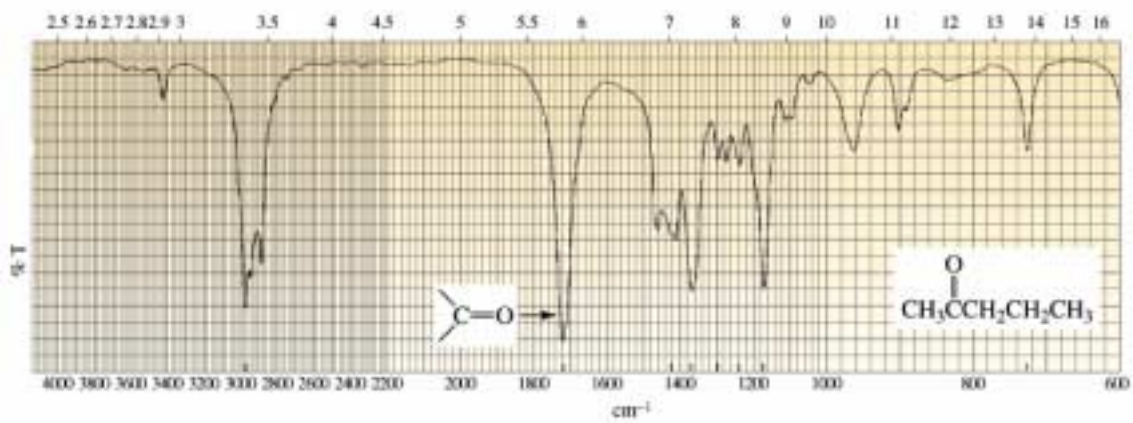
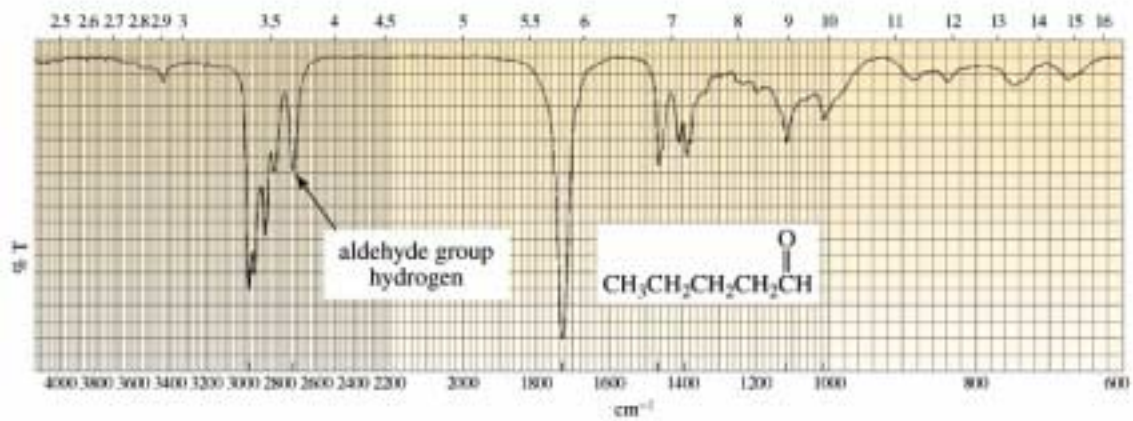
La acción del interruptor rotatorio permite alternar la llegada al detector del haz de la muestra con la llegada del haz de referencia, pudiéndose comparar estas señales mediante una serie de *circuitos eléctricos*. Como la absorción por el disolvente es la misma en ambas celdas el efecto de éste se puede restar y el *registrador* recibe sólo las señales debidas a la absorción de la muestra.

4. Absorciones características de los grupos funcionales.

La espectroscopia infrarroja se emplea fundamentalmente en Química Orgánica como método para la asignación funcional. La siguiente tabla muestra una lista de las bandas de absorción características para los grupos funcionales más comunes.

Grupo funcional	Banda (cm ⁻¹)	intensidad
C-H	2960-2850	Media
C=C-H	3100-3020	Media
C=C	1680-1620	Media
C≡C-H	3350-3300	Fuerte
R-C≡C-R'	2260-2100	Media
Ar-H	3030-3000	Media
	1600, 1500	Fuerte
OR-H	3650-3400	Fuerte, ancha
-C-O-	1150-1050	Fuerte
C=O	1780-1640	Fuerte
R ₂ N-H	3500-3300	Media, ancha
-C-N-	1230-1030	Media
-C≡N	2260-2210	Media
RNO ₂	1540	Fuerte

Los grupos carbonilo, que están presentes en los aldehídos (RCHO), las cetonas (RCOR), los ácidos carboxílicos (RCOOH), los ésteres (RCOOR'), las amidas (RCONHR'), etc dan lugar a absorciones intensas en la región del espectro de infrarrojo situada entre 1780-1640 cm⁻¹. En las siguientes figuras se muestran los espectros en el infrarrojo de un aldehído (ventanal), una cetona (pentan-2-ona) y un ácido carboxílico (ácido pentanoico).

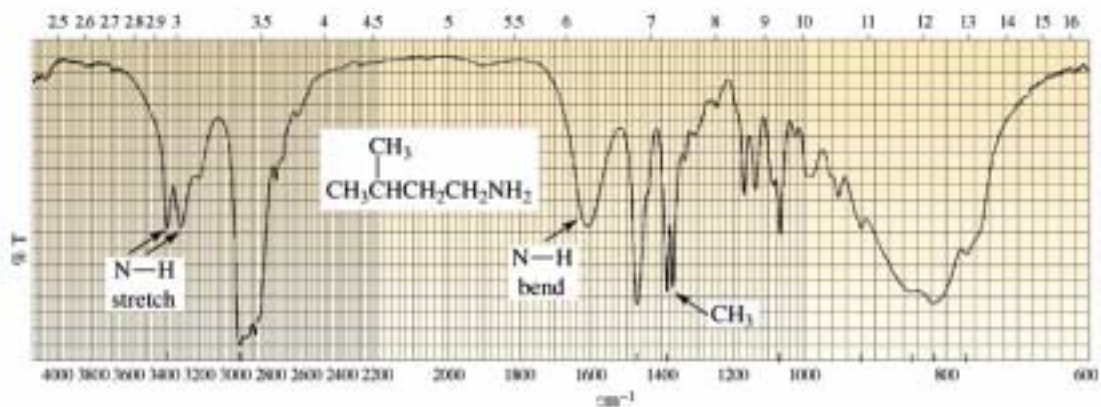
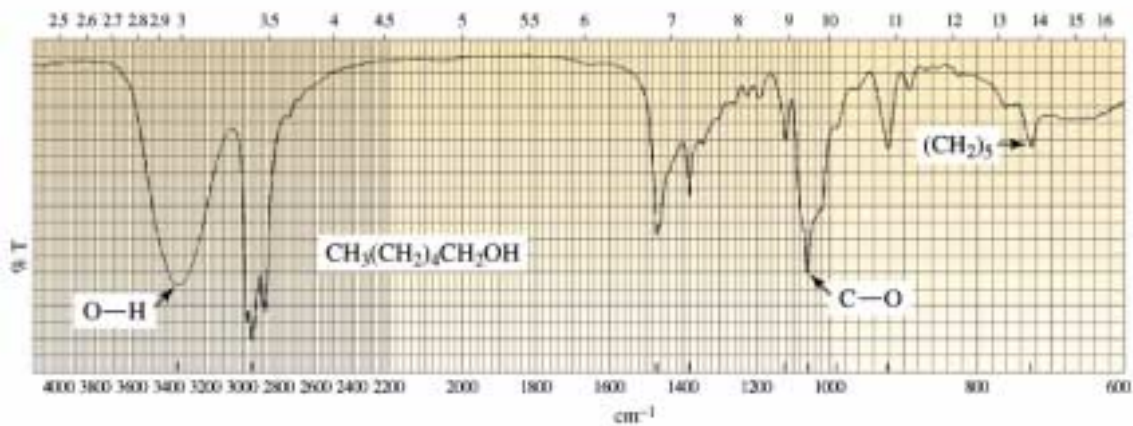


En el espectro del pentanal se observa una banda intensa a 1725 cm^{-1} provocada por el estiramiento del grupo carbonilo. La banda a 2790 cm^{-1} se debe al alargamiento del enlace C-H del hidrógeno aldehídico.

La banda más intensa del espectro de la pentan-2-ona es la que aparece a 1700 cm^{-1} , que es debida al estiramiento del grupo carbonilo.

En el espectro del ácido pentanoico, además de la banda de carbonilo, aparece también una banda entre $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ debida al alargamiento del enlace O-H del grupo carboxílico.

Las absorciones de los enlaces hidrógeno-X ($X=\text{O}, \text{N}, \text{C}$) dominan la región de número de ondas elevado en el espectro de infrarrojo, según el orden O-H, N-H, C-H (del más alto al más bajo). Como todos los compuestos orgánicos contienen muchos enlaces C-H las absorciones del infrarrojo debidas a su presencia no son muy útiles para dilucidar la estructura de un compuesto desconocido. En cambio, las absorciones de O-H y N-H constituyen un buen diagnóstico de la presencia de alcoholes y aminas, e incluso como se acaba de ver de ácidos carboxílicos. A continuación, se da el espectro de IR de un alcohol (hexan-1-ol) y de una amina (neopentilamina).

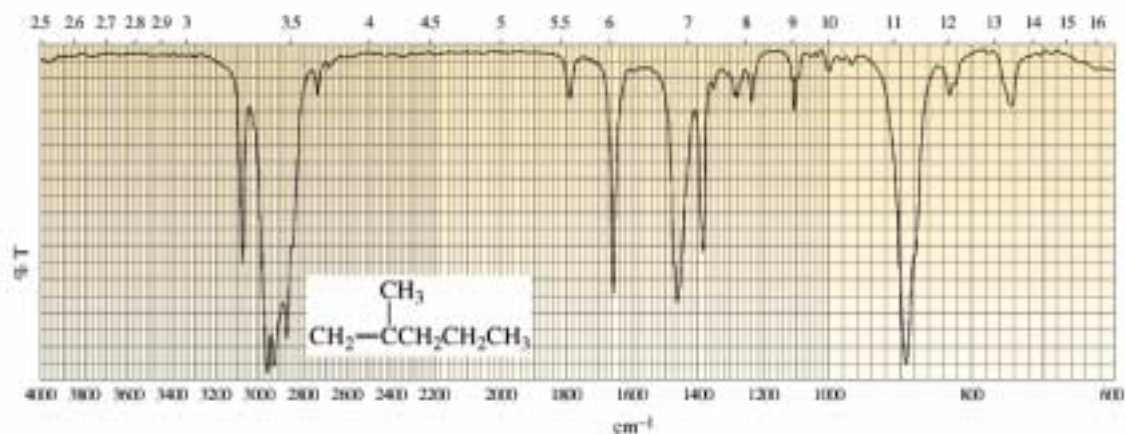


En el espectro del hexanol destaca la banda ancha a 3500 cm^{-1} , que es debida al estiramiento del enlace O-H.

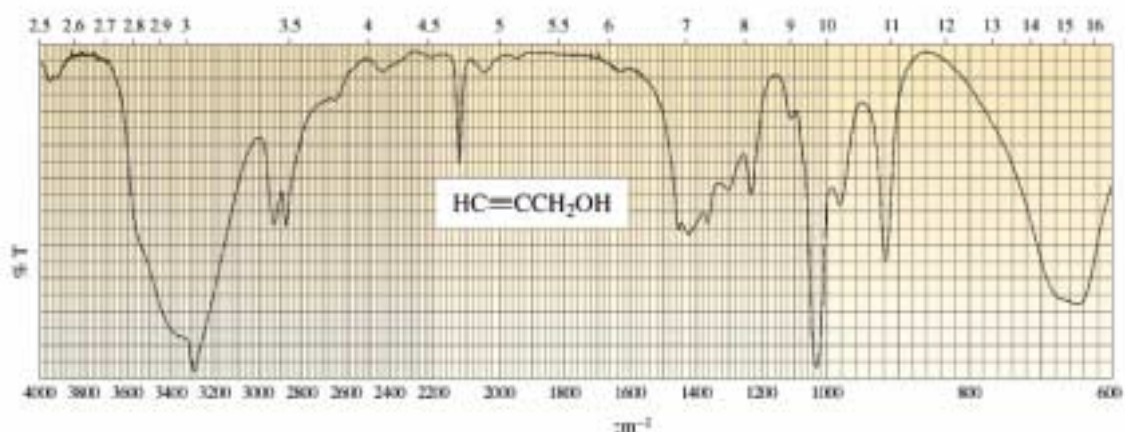
En el espectro de la neopentilamina destacan las bandas a 3400 y 3300 cm^{-1} debidas al estiramiento de los enlaces N-H.

La anchura e intensidad de las absorciones de los enlaces O-H y N-H son muy sensibles a la estructura del compuesto y también a las condiciones de obtención del espectro. Aunque estos dos grupos funcionales participan en la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares estas interacciones son más significativas en los alcoholes y aminas primarias y menos en los alcoholes y aminas secundarias y, en especial, en terciarias. La formación de puentes de hidrógeno disminuye a medida que se reduce la concentración del alcohol o la amina en el disolvente. Las bandas de absorción de los alcoholes y aminas primarios son bastante anchas a concentraciones elevadas porque en el equilibrio están presentes muchas especies distintas: dímeros trímeros....

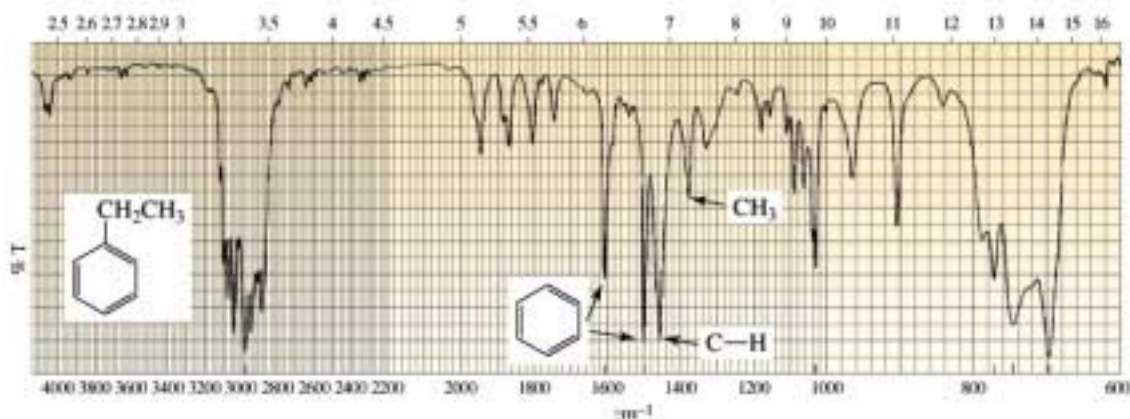
En el caso de los alquenos, el estiramiento de los enlaces C=C da lugar a bandas relativamente débiles en los espectros de IR, porque este grupo funcional carece por lo general de un momento dipolar significativo. De ahí que en el caso de alquenos simétricos no se observe ninguna absorción. En el espectro de IR del 2-metil-pent-1-eno destaca la banda a, aproximadamente, 3100 cm^{-1} debida al estiramiento del enlace Csp^2-H1s .



Los alquinos y los nitrilos presentan absorciones características en los espectros de IR. Debido a la polaridad del grupo nitrilo su absorción característica a 2250 cm^{-1} es muy fuerte, mientras que la absorción del triple enlace C-C aparece a 2230 cm^{-1} pero es mucho más débil, y en el caso de alquinos simétricos no se observa. Si el alquino es terminal el alargamiento del enlace C=C-H provoca la aparición de una banda a 3350 cm^{-1} .



Los compuestos aromáticos tienen absorciones características debido a la presencia del sistema π cíclico. Las absorciones debidas al alargamiento de los enlaces C aromático-H aparecen inmediatamente por encima de 3000 cm^{-1} . Por otra parte entre $1000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ aparecen una serie de bandas que dependen del grado de sustitución del anillo aromático y de la posición relativa de los sustituyentes de dicho anillo.



Casi todas las bandas distintivas de los grupos funcionales aparecen a frecuencias superiores a 1200 cm^{-1} . Las frecuencias de las bandas de IR de grupos funcionales son características y rara vez varían de un compuesto a otro pero la intensidad y la anchura de la banda sí varía. Además la interacción entre grupos funcionales dentro de una molécula puede dar origen a cambios en la frecuencia e intensidad de las bandas

La región entre $1200\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ se conoce como región de las huellas digitales denominada así porque en ella cada compuesto presenta un conjunto de bandas característico que lo diferencia del resto de los compuestos.

5. Fundamentos de la espectroscopia ultravioleta-visible.

La absorción de energía en las regiones visibles y ultravioleta del espectro da como resultado una excitación electrónica. La región del visible se extiende desde 350 a 800 nm. La región ultravioleta abarca desde 100 a 200 nm y se divide en dos regiones diferentes: la región de ultravioleta lejano, que se extiende desde 100 a 200 nm y la llamada región del ultravioleta cercano que va desde 200 nm a 350 nm.

Los datos espectrales de absorción en el ultravioleta-visible se suelen presentar como gráficas de absorbancia o logaritmo del coeficiente de extinción frente a longitud de onda. La absorbancia viene dada por la siguiente ecuación:

$$A = c \cdot l \cdot \varepsilon$$

donde:

$$A = \text{absorbancia} = \log \frac{I_0}{I}$$

I_0 = intensidad de la radiación que llega a la muestra

I = intensidad de la radiación que sales de la muestra

c = concentración de la muestra en mol/l

l = longitud de la celda que contiene la muestra

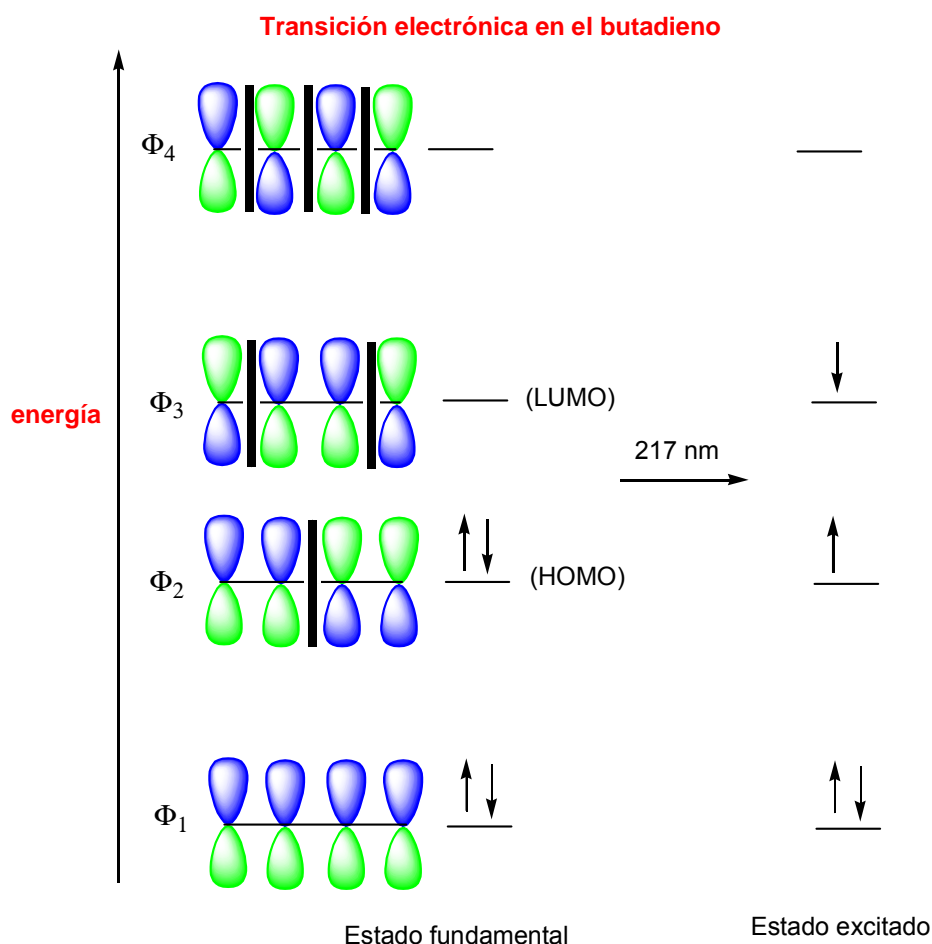
ε = coeficiente de extinción molar

Las longitudes de onda ultravioleta que absorbe una molécula están determinadas por las diferencias de energía entre los orbitales de la molécula. Los enlaces sigma (σ) son muy estables y los electrones situados en estos enlaces no se ven afectados por longitudes de onda mayores de 200 nm. Sin embargo, los electrones situados en enlaces de tipo π están menos sujetos a la acción tractiva del núcleo atómico y por ello pueden ser excitados más fácilmente que los electrones situados en orbitales σ , promocionándose a orbitales de mayor energía.

Las transiciones electrónicas de los electrones de tipo π producen absorciones características en la región ultravioleta, como ocurre en el caso de la molécula de etileno. Este compuesto contiene dos orbitales π : el π enlazante y el π^* antienlazante. En el estado fundamental el etileno coloca a los dos electrones en el orbital molecular de menor energía π y ninguno en el orbital molecular antienlazante π^* . Si la molécula de etileno es irradiada con luz ultravioleta de 171 nm de longitud de onda se produce una absorción de energía que provoca la transición $\pi \rightarrow \pi^*$.

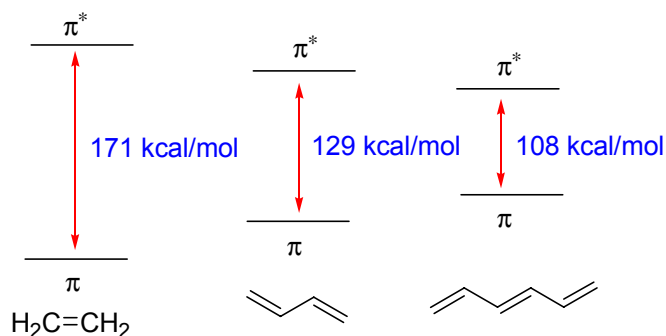
Los sistemas con enlaces dobles conjugados necesitan menor energía que el etileno para provocar este tipo de transiciones electrónicas. Usualmente, la longitud de onda necesaria para provocar la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en un dieno conjugado tiene que ser mayor de 200 nm (hay que tener en cuenta que a mayor longitud de onda

corresponde una menor energía de la radiación). En el 1,3-butadieno la transición electrónica que requiere una menor energía es la excitación de un electrón desde el HOMO al LUMO, que se consigue con la irradiación de luz de una longitud de onda de 217 nm, lo que equivale 129 kcal/mol. En la siguiente figura se describe el sistema de orbitales moleculares del 1,3-butadieno así como la configuración electrónica en el estado fundamental y la que resulta después de la absorción de la radiación de 217 nm de longitud de onda:



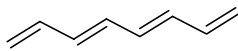


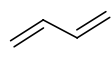
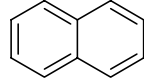
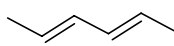
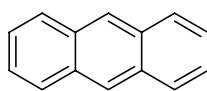
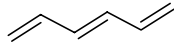
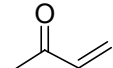
Cuanto mayor es la conjugación de un polieno menor en la energía necesaria para provocar la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$, debido a la menor diferencia de energía entre el orbital HOMO y el LUMO. Por ejemplo, la longitud de onda necesaria para la promoción electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ en el 1,3,5-hexatrieno es de 258 nm, que corresponde a una energía de 108 kcal/mol.

En la figura que se da a continuación se resumen las diferencias energéticas en las transiciones electrónicas del etileno, 1,3-butadieno y 1,3,5-hexatrieno:



Un espectrofotómetro de ultravioleta contiene una fuente emisora de radiación ultravioleta que pasa a través de un *monocromador* que selecciona una longitud de onda determinada que, a continuación, es dividida en dos haces. Una pasa a través de una disolución que contiene el compuesto orgánico (*haz de la muestra*) y la otra pasa a través de la celda de referencia que contiene únicamente el disolvente (*haz de referencia*). El *detector* mide de forma continua la relación de intensidad entre el haz de luz que atraviesa la celda de referencia (I_R) y el haz de luz que atraviesa la celda que contiene el compuesto orgánico (I_M). Un *registrador* traza una gráfica (espectro) de la absorbancia de la muestra frente a la longitud de onda y, por tanto, de un espectro UV se extrae directamente el valor de la longitud de onda máxima (λ_{max}) y de la absorbancia.

A continuación se da una tabla donde aparecen las absorciones máximas de compuestos típicos que absorben en la región ultravioleta:

Compuesto	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Compuesto	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	171		290
	182		256
	217		286
	217		375
	263		210