



PRÁCTICA

1

Identificación Espectroscópica de Compuestos Orgánicos. Taller de Espectroscopia de Infrarrojo.

I. OBJETIVOS.

- a) Conocer los principios fundamentales que rigen la interacción energía-materia (radiación electromagnética-moléculas) en uno de los métodos espectroscópicos más comunes en Química Orgánica: Infrarrojo (IR).
- b) Comprender la información contenida en los espectros correspondientes, a fin de identificar los grupos funcionales más comunes.
- c) Manejar las tablas de absorción correspondientes con el fin de resolver ejemplos sencillos de elucidación estructural de algunos compuestos orgánicos.

II. MATERIAL.

Colección de espectros de infrarrojo.

III. INFORMACIÓN.

La espectroscopia es el estudio de la interacción de la radiación con la materia. La radiación electromagnética es una amplia gama de diferentes contenidos energéticos y comprende valores que van



desde los rayos cósmicos (10^9 kcal) hasta la radiofrecuencia (10^{-7} cal).

Toda onda electromagnética está constituida por una onda eléctrica y una onda magnética. Cada onda electromagnética posee un valor de energía (E), así como de frecuencia (ν), longitud de onda (λ) y un número de onda ($\bar{\nu}$); los que se relacionan entre sí a través de las siguientes expresiones:

$$E = h\nu \quad \nu = c/\lambda \quad E = h(c/\lambda) \quad \bar{\nu} = 1/\lambda \quad (\text{en cm}^{-1})$$

Por otro lado, la energía total de un sistema molecular está dada por:

$$E_T = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vibr}} + E_{\text{electr}}$$

Donde:

E_{trans} = Energía de translación, que es la energía cinética que posee una molécula debido a su movimiento de translación en el espacio.

E_{rot} = Energía de rotación, que es la energía cinética que posee debido a la rotación alrededor de sus ejes que convergen en su centro de masa.

E_{vibr} = Energía de vibración, que es la energía potencial y la energía cinética que posee debido al movimiento vibracional de sus enlaces.

E_{electr} = Energía electrónica, que es la energía potencial y energía cinética de sus electrones.

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

Es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto.

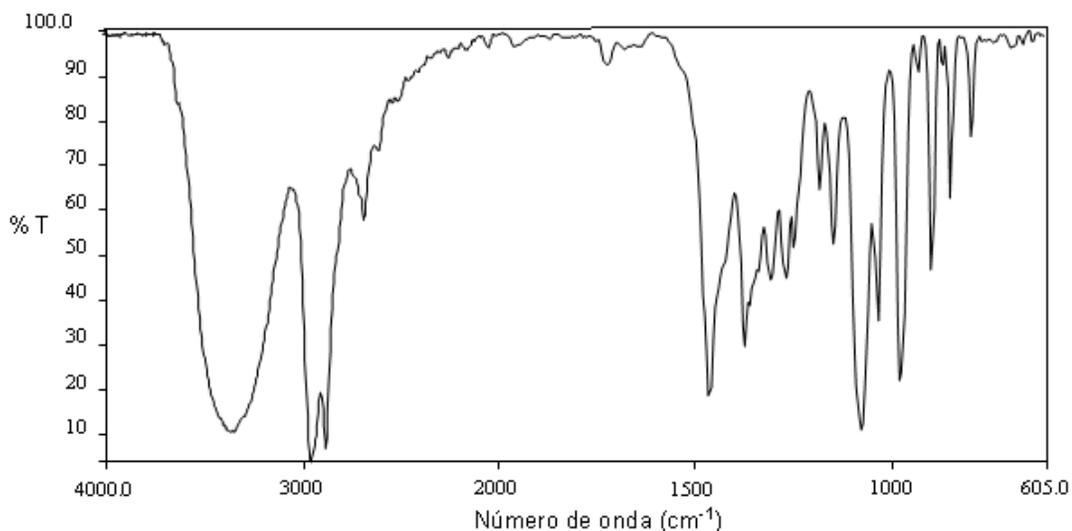


Esta información se obtiene a partir del espectro de absorción de dicho compuesto al haberlo sometido a la acción de la radiación infrarroja en el espectrofotómetro.

La región del espectro IR normal queda comprendida entre $2.5 \mu\text{m}$ a $25 \mu\text{m}$, medido en unidades de longitud de onda, que corresponde a 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} respectivamente si se expresa en número de onda (que es el inverso de la longitud de onda, cm^{-1}).

Características de un espectro. El espectro de infrarrojo de un compuesto es una representación gráfica de los valores de número de onda (cm^{-1}) ante los valores de por ciento de transmitancia (%T).

La absorción de radiación IR por un compuesto a una longitud de onda dada, origina un descenso en el %T, lo que se pone de manifiesto en el espectro en forma de un pico o banda de absorción.



VIBRACIÓN MOLECULAR.

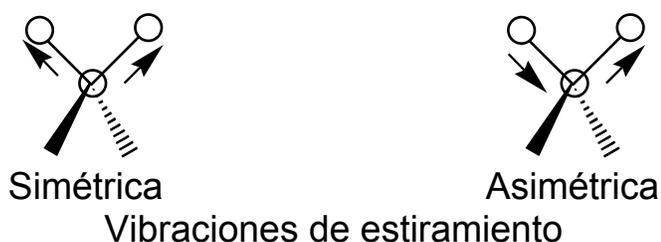
Las moléculas poseen movimiento vibracional continuo. Las vibraciones suceden a valores cuantizados de energía.



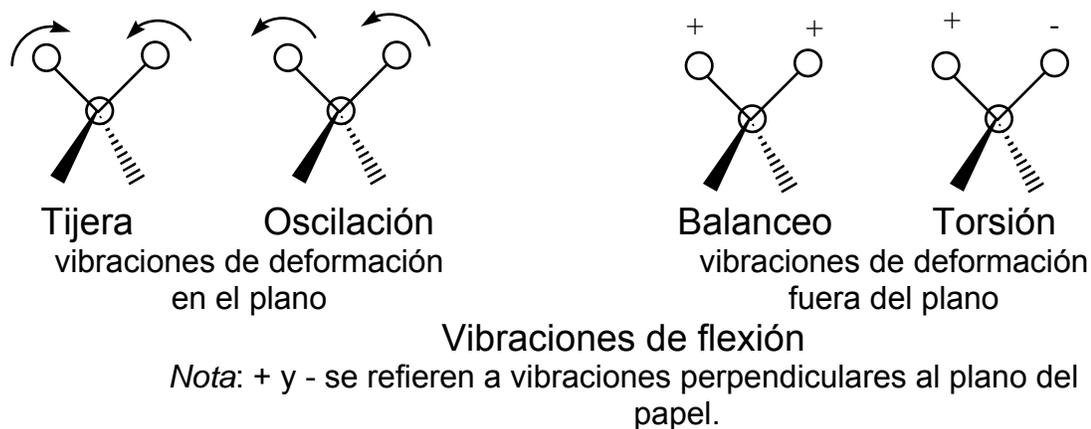
Las frecuencias de vibración de los diferentes enlaces en una molécula dependen de la masa de los átomos involucrados y de la fuerza de unión entre ellos.

En términos generales las vibraciones pueden ser de dos tipos: estiramiento y flexión.

Las vibraciones de estiramiento son aquellas en las que los átomos de un enlace oscilan alargando y acortando la distancia del mismo sin modificar el eje ni el ángulo de enlace.



Las vibraciones de flexión son aquellas que modifican continuamente el ángulo de enlace.



ABSORCIÓN DE ENERGÍA.

Para que sea posible la absorción de la energía infrarroja por parte de una sustancia, es necesario que la energía que incide sobre ella, sea del mismo valor que la energía de vibración que poseen las moléculas de esa sustancia. Ya que en una molécula existen



diferentes átomos que forman distintos enlaces, en el espectro de infrarrojo aparecerán bandas de absorción a distintos valores de frecuencia y de longitud de onda. La región situada ente 1400 y 4000 cm^{-1} , es de especial utilidad para la identificación de la mayoría de los grupos funcionales presentes en las moléculas orgánicas.

Las absorciones que aparecen en esta zona, proceden fundamentalmente de las vibraciones de estiramiento.

La zona situada a la derecha de 1400 cm^{-1} , es por lo general, compleja, debido a que en ella aparecen vibraciones de estiramiento como de flexión. Cada compuesto tiene una absorción característica en esta región, esta parte del espectro se denomina como la región de las huellas dactilares.

ABSORCIONES DE GRUPOS FUNCIONALES EN EL IR.

HIDROCARBUROS.

La absorción por estiramiento del enlace carbono-hidrógeno (C-H), está relacionada con la hibridación del átomo de carbono.

C sp^3 _____ H (-CH, alcanos): 2800-3000 cm^{-1} .

C sp^2 _____ H (=CH, alquenos): 3000-3300 cm^{-1} .

C sp^2 _____ H (=CH, aromático): 3030 cm^{-1} .

C sp _____ H (=CH, alquinos): 3300 cm^{-1} .

ALCANOS.

C-H Vibración de estiramiento a 3000 cm^{-1} .

a) En alcanos la absorción ocurre a la derecha de 3000 cm^{-1} .

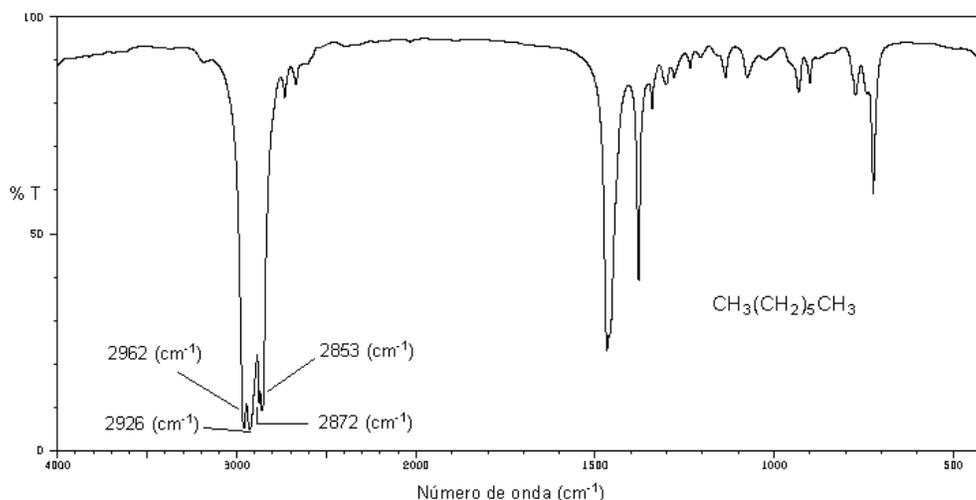
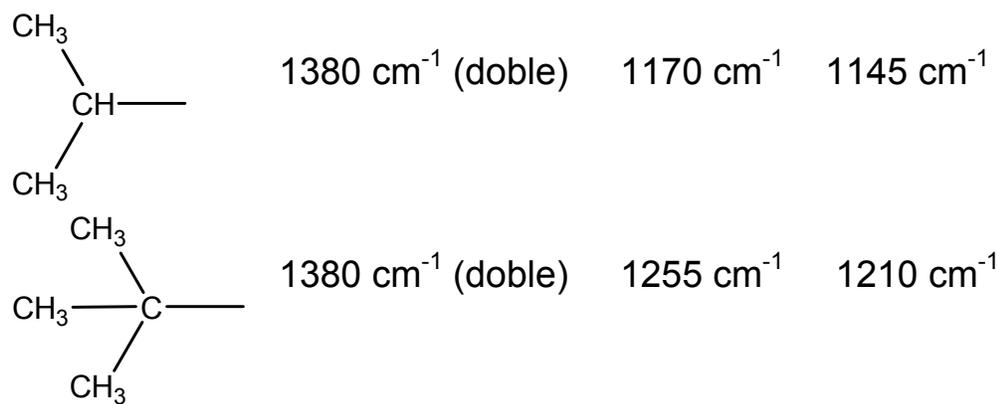


b) Si un compuesto tiene hidrógenos vinílicos, aromáticos o acetilénicos, la absorción del -CH es a la izquierda de 3000 cm^{-1} .

CH_2 Los metilenos tienen una absorción característica de $1450\text{-}1485\text{ cm}^{-1}$ (flexión). La banda de 720 cm^{-1} se presenta cuando hay más de 4 metilenos juntos.

CH_3 Los metilos tienen una absorción característica de $1375\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$.

La banda de 1380 cm^{-1} , característica de metilos se dobletea cuando hay isopropilos o *ter*-butilos, apareciendo también las siguientes señales:



Espectro de IR del *n*-heptano mostrando las vibraciones de estiramiento C-H.

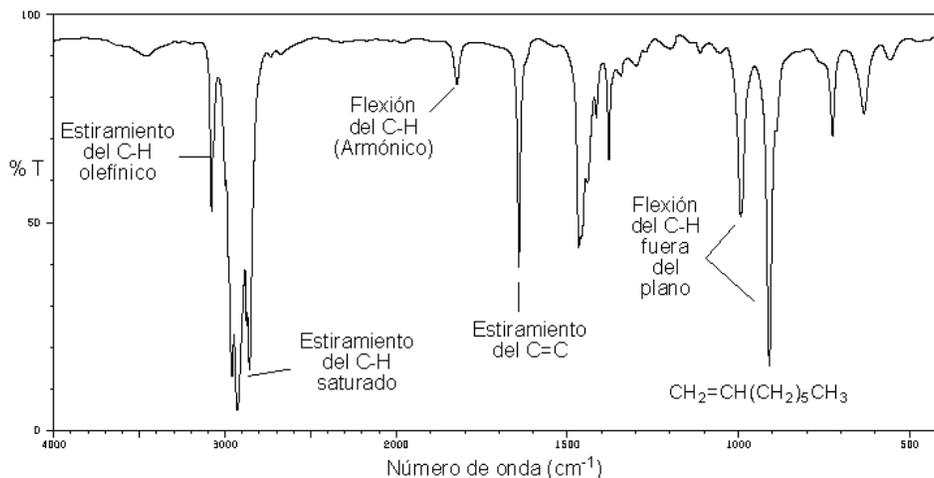


ALQUENOS.

=C-H Vibración de estiramiento ocurre a $3000-3300\text{ cm}^{-1}$.

C=C Vibración de estiramiento, en la región de $1600-1675\text{ cm}^{-1}$, a menudo son bandas débiles.

=C-H Vibración de flexión fuera del plano en la región de $1000-650\text{ cm}^{-1}$.



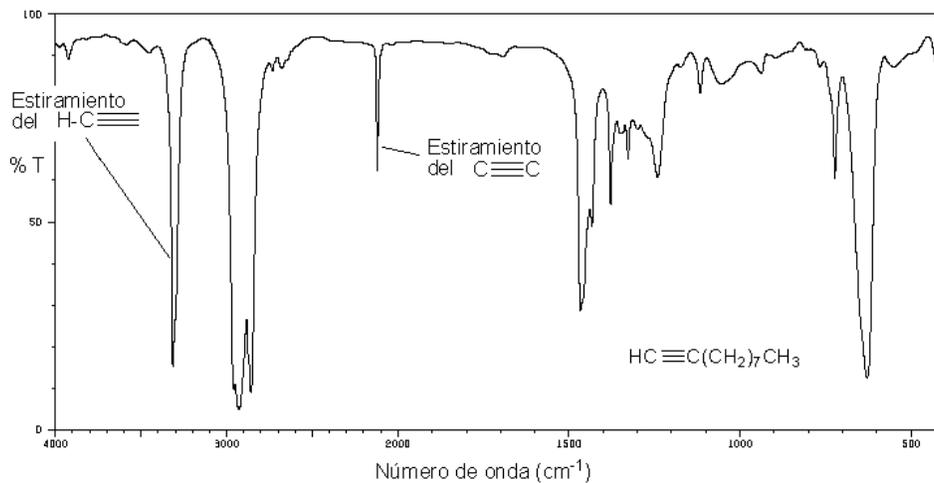
Espectro de IR del 1-octeno.

ALQUINOS.

$\equiv\text{C-H}$ Vibración de estiramiento ocurre a 3300 cm^{-1} .

$\text{C}\equiv\text{C}$ Vibración de estiramiento cerca de 2150 cm^{-1} .

La conjugación desplaza la vibración de estiramiento del enlace C-C a la derecha.



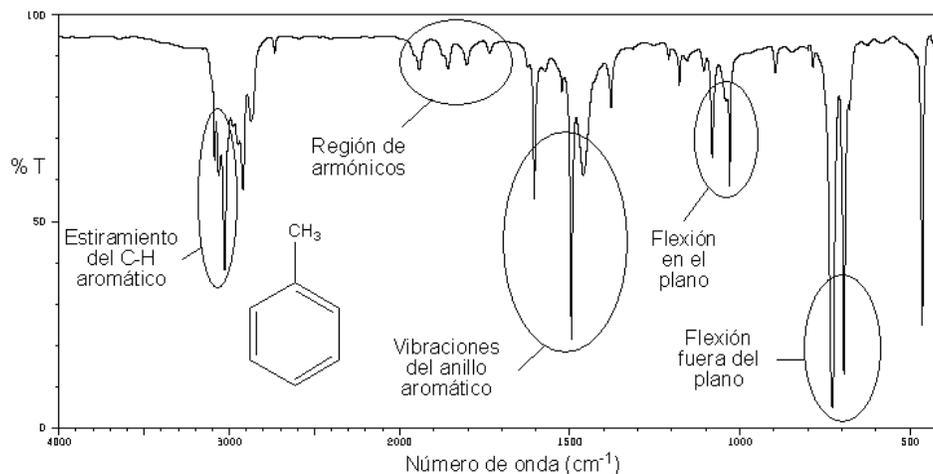
Spectro de IR del 1-decino.

AROMÁTICOS.

=C-H La absorción por estiramiento es a la izquierda de 3000 cm^{-1} .

C-H Flexión fuera del plano en la región de $900\text{-}690\text{ cm}^{-1}$, este tipo de absorción permite determinar el tipo de sustitución en el anillo. *Ver tabla.*

C=C Existen absorciones que ocurren en pares a 1600 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} y son características del anillo aromático.



Spectro de IR del tolueno.



Señales características de sustituciones en compuestos aromáticos en la región 2000-1667 cm^{-1}

	Monosustitución	1,2,4-Trisustitución	
	1,2-Disustitución (<i>orto</i>)	1,2,3,4-Tetrasustitución	
	1,3-Disustitución (<i>meta</i>)	1,2,4,5-Tetrasustitución	
	1,4-Disustitución (<i>para</i>)	1,2,3,5-Tetrasustitución	
	1,2,3-Trisustitución	Pentasustitución	
	1,3,5-Trisustitución	Hexasustitución	

Flexión C-H fuera del plano en la región 900-690 cm^{-1} para compuestos aromáticos.

Monosustitución	770-730 710-690	1,3,5-Trisustitución	840
1,2-Disustitución	770-735	1,2,4-Trisustitución	825-805 885-870
1,3-Disustitución	810-750 710-690	1,2,3,4-Tetrasustitución	810-800
1,4-Disustitución	840-810	1,2,4,5-Tetrasustitución	870-855
1,2,3-Trisustitución	780-760 745-705	1,2,3,5-Tetrasustitución	850-840
		Pentasustitución	870



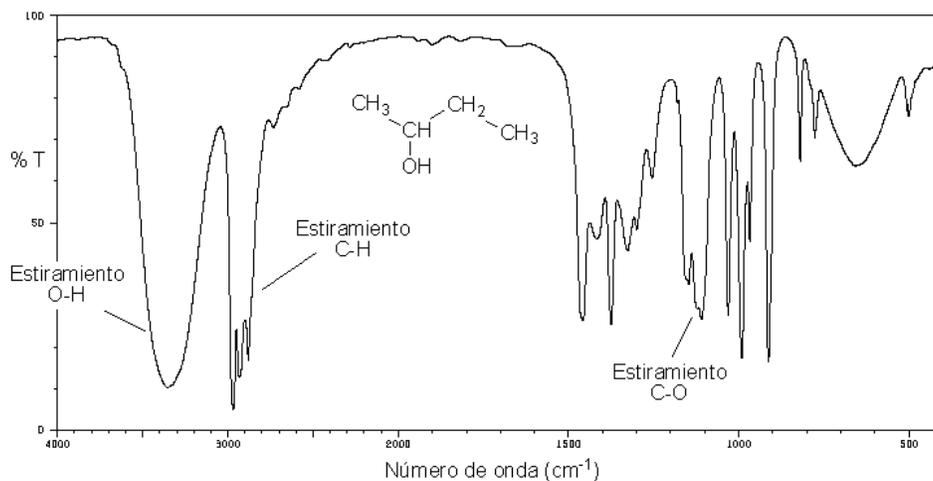
ALCOHOLES.

O-H Vibración de estiramiento. Para un alcohol asociado la característica es una banda intensa y ancha en la región de $3000-3700\text{ cm}^{-1}$. Un alcohol monomérico da una banda aguda en $3610-3640\text{ cm}^{-1}$.

C-O Vibración de estiramiento localizada en $1000-1200\text{ cm}^{-1}$.

C-OH Flexión en el plano en $1200-1500\text{ cm}^{-1}$.

C-OH Flexión fuera del plano en $250-650\text{ cm}^{-1}$.



Espectro de IR del 2-butanol.

AMINAS.

N-H Bandas de estiramiento en la zona de $3300-3500\text{ cm}^{-1}$.

Las aminas primarias tienen dos bandas.

Las aminas secundarias tienen una banda, a menudo débil.

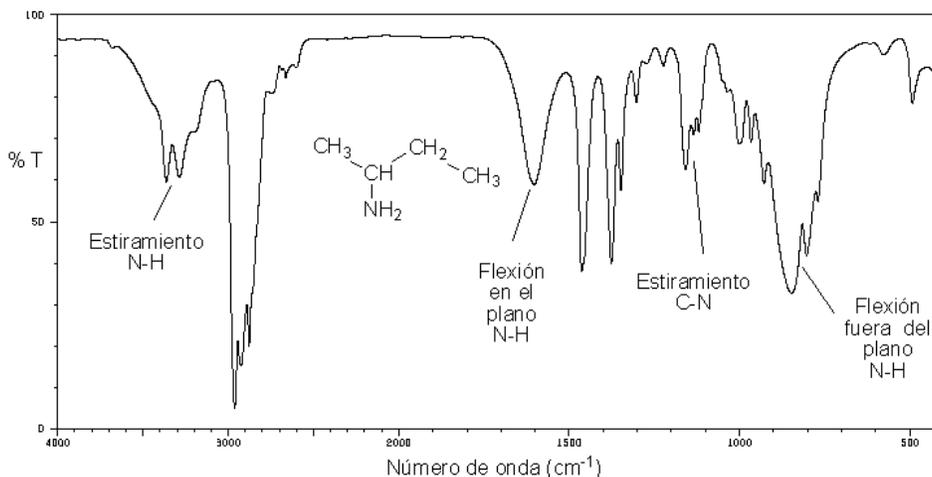
Las aminas terciarias no tienen banda de estiramiento N-H.

C-N La banda de estiramiento es débil y se observa en la zona de $1000-1350\text{ cm}^{-1}$.



N-H Banda de flexión (tijera) se observa en la zona de $1640-1560\text{ cm}^{-1}$, banda ancha.

N-H Banda de flexión fuera del plano, que se observa en la zona de $650-900\text{ cm}^{-1}$.



Espectro de IR de la sec-butilamina.

COMPUESTOS CARBONÍLICOS.

Los aldehídos, las cetonas, los ácidos carboxílicos y sus derivados, dan la banda del grupo carbonilo, este grupo es uno de los que absorben con una alta intensidad en la región del infrarrojo en la zona de $1850-1650\text{ cm}^{-1}$.

Vibraciones de estiramiento de compuestos carbonílicos.

Tipo de compuesto		Posición de la absorción (cm^{-1})
Aldehído,	RCHO	1720-1740
Cetona,	RCOR	1705-1750
Ácido carboxílico,	RCOOH	1700-1725
Éster,	RCOOR	1735-1750

R = grupo saturado y alifático



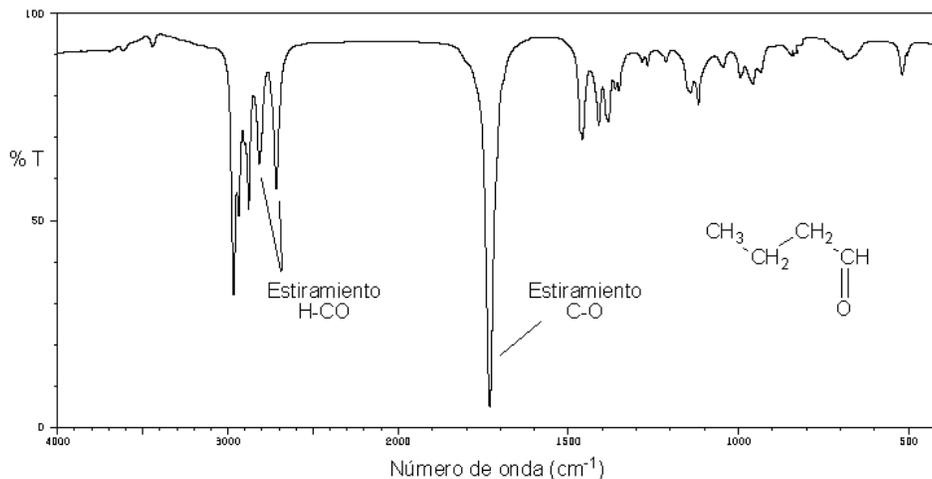
ALDEHÍDOS.

C=O Banda de estiramiento en 1725 cm^{-1} . La conjugación con enlaces dobles mueve la absorción a la derecha.

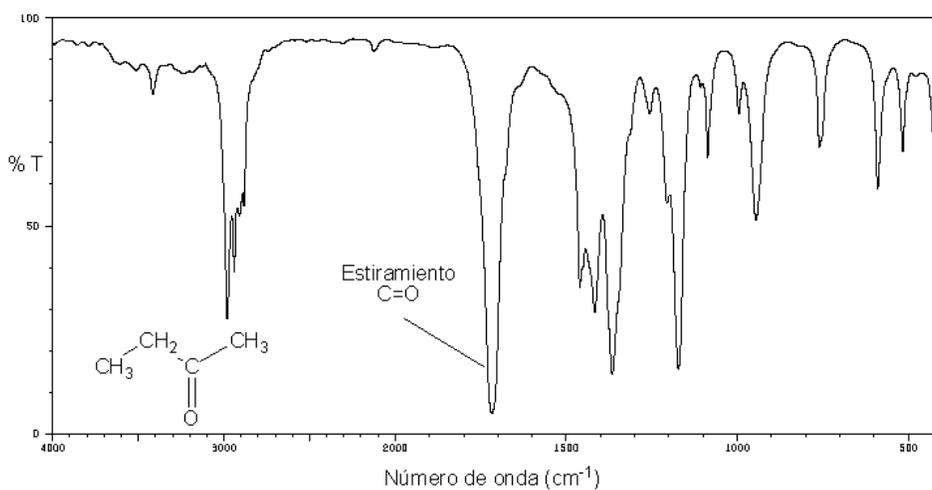
C-H Banda de estiramiento del hidrógeno aldehídico en 2750 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} .

CETONAS.

C=O Banda de estiramiento aproximadamente a 1715 cm^{-1} . La conjugación mueve la absorción a la derecha.



Espectro de IR del *n*-butiraldehído.



Espectro de IR de la 2-butanona.

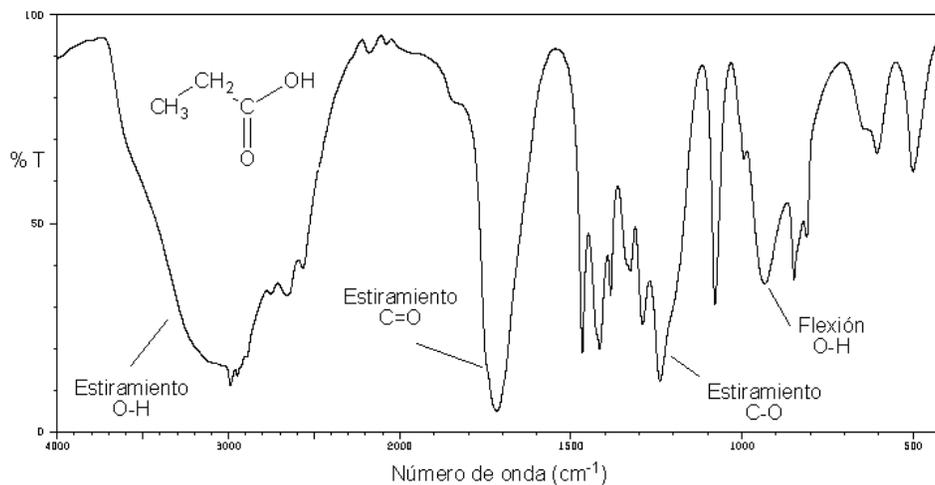


ÁCIDOS.

O-H Banda de estiramiento, generalmente muy ancha (debido a la asociación por puente de hidrógeno) en la zona de 3000- 2500 cm^{-1} . A menudo interfiere con la absorción del C-H.

C=O Banda de estiramiento, ancha, en la zona de 1730-1700 cm^{-1} .

C-O Banda de estiramiento, fuerte, en la zona de 1320-1210 cm^{-1} .

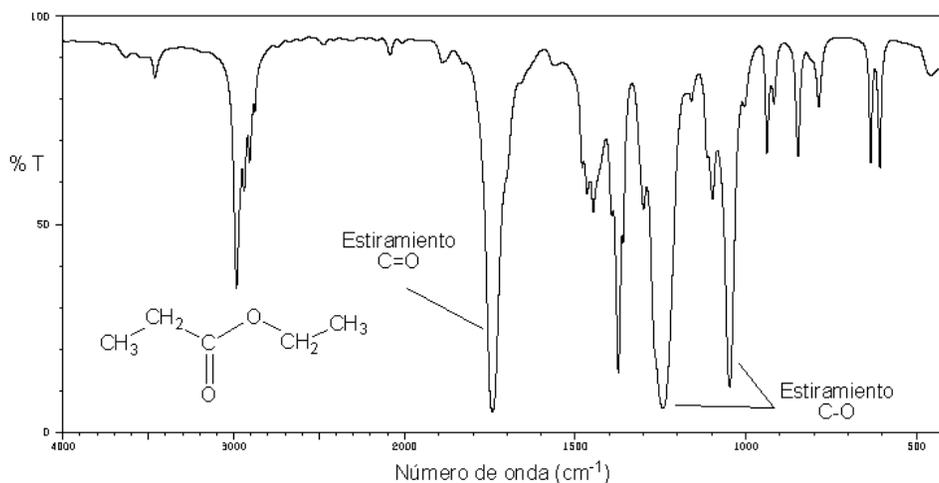


Espectro de IR del ácido propiónico.

ÉSTERES.

C=O Banda de estiramiento cercana a 1735 cm^{-1} .

C-O Banda de estiramiento, aparecen dos bandas o más, una más fuerte que las otras, en la zona de 1300-1000 cm^{-1} .



Espectro de IR del acetato de etilo.

IV. PROCEDIMIENTO.

En la serie de espectros de infrarrojo que se presentan al final de cada práctica señale las bandas de absorción características que le darán la pauta para identificar los grupos funcionales en un compuesto, señale además el tipo de vibración que corresponde a la banda.

V. ANTECEDENTES.

Estructura molecular de alcanos, alquenos, alquinos, compuestos aromáticos, alcoholes, aldehídos, cetonas, aminas, ácidos carboxílicos y ésteres.

VI. CUESTIONARIO.

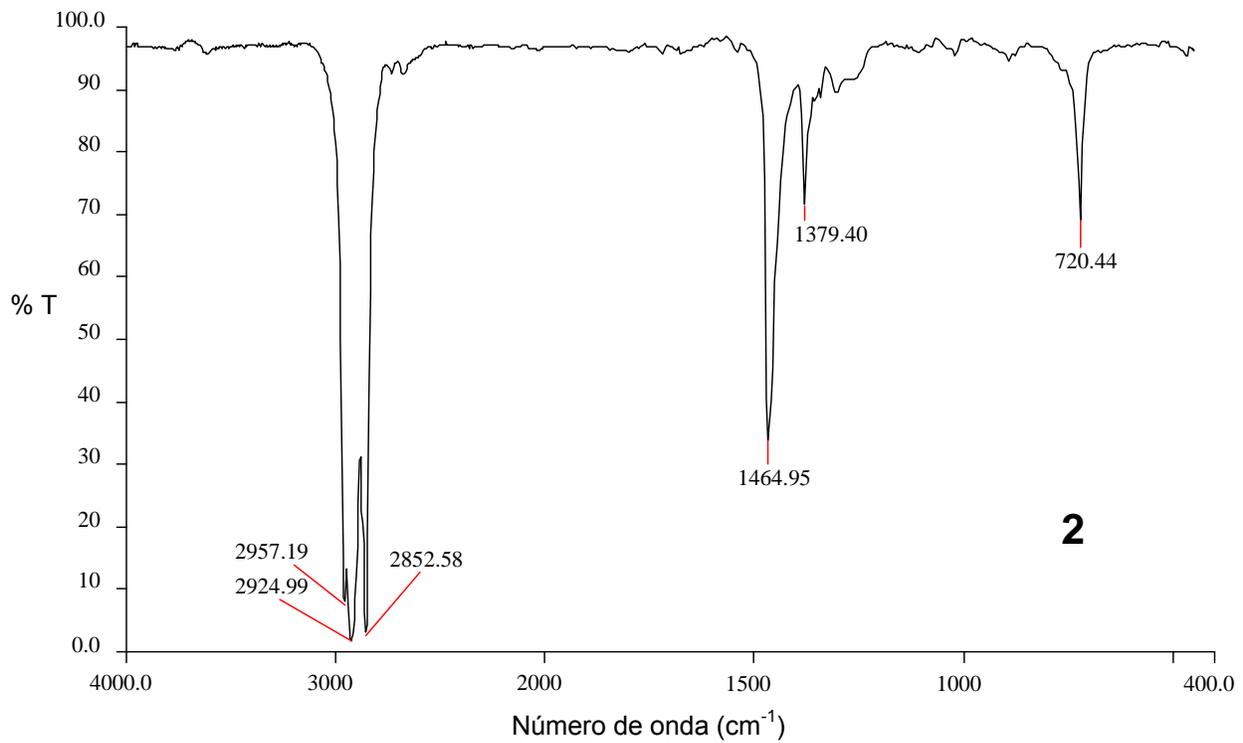
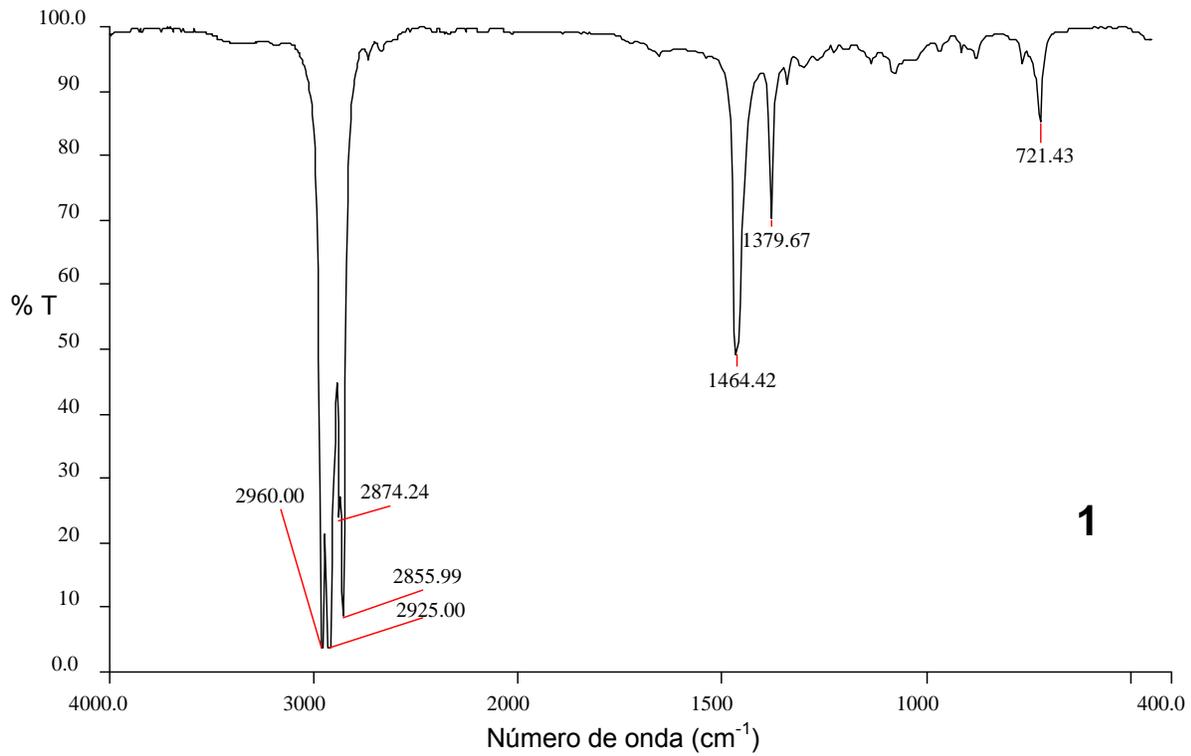
- 1) ¿Cuáles son las principales bandas de absorción para un alcano en un espectro de IR?
- 2) ¿Cómo distingue un grupo isopropilo de un grupo *ter*-butilo en un espectro de IR?

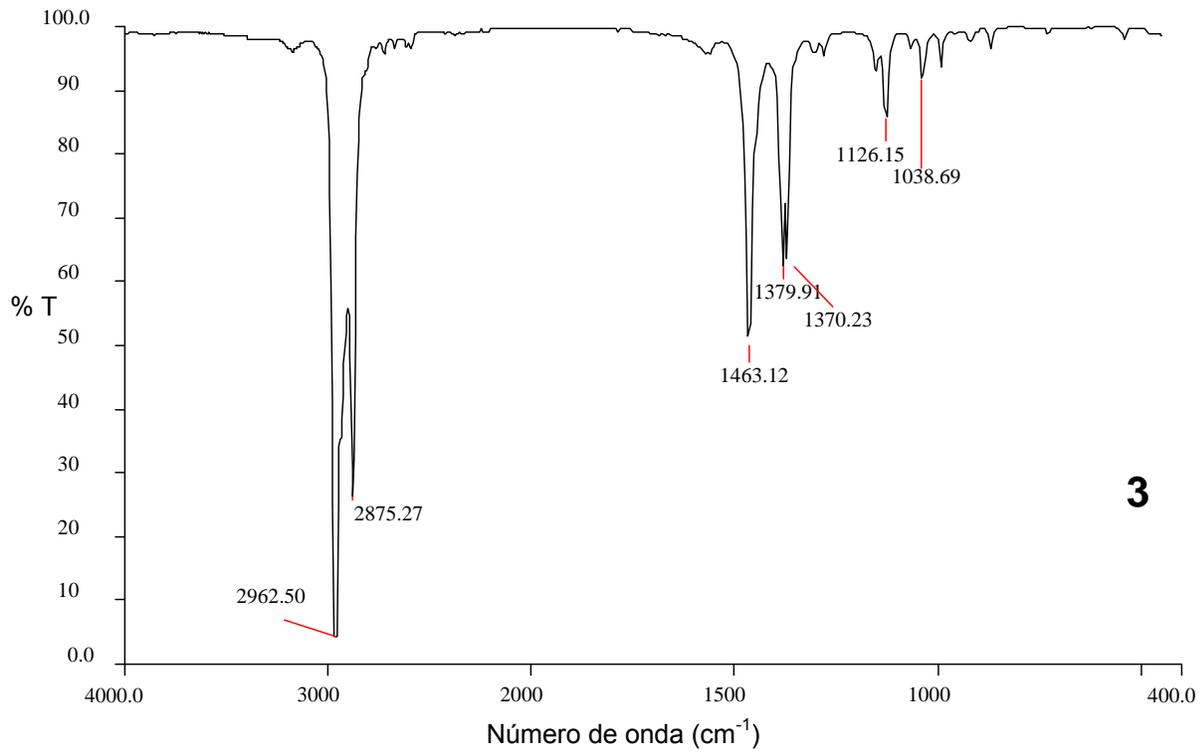


- 3) Cuando un alcano tiene más de 4 metilenos en una cadena lineal, ¿cómo se le distingue en un espectro de IR?
- 4) ¿Cómo distingue un alcano, un alqueno y un alquino en un espectro de IR?
- 5) ¿Cómo distingue un aldehído de una cetona en un espectro de IR?
- 6) ¿Qué vibraciones características presenta un ácido carboxílico para identificarlo en un espectro de IR?
- 7) ¿Qué bandas le dan la pauta para diferenciar un éster de una cetona? ¿A qué vibración corresponde cada una de ellas?
- 8) ¿Cómo distingue una amina primaria de una secundaria en un espectro de IR?

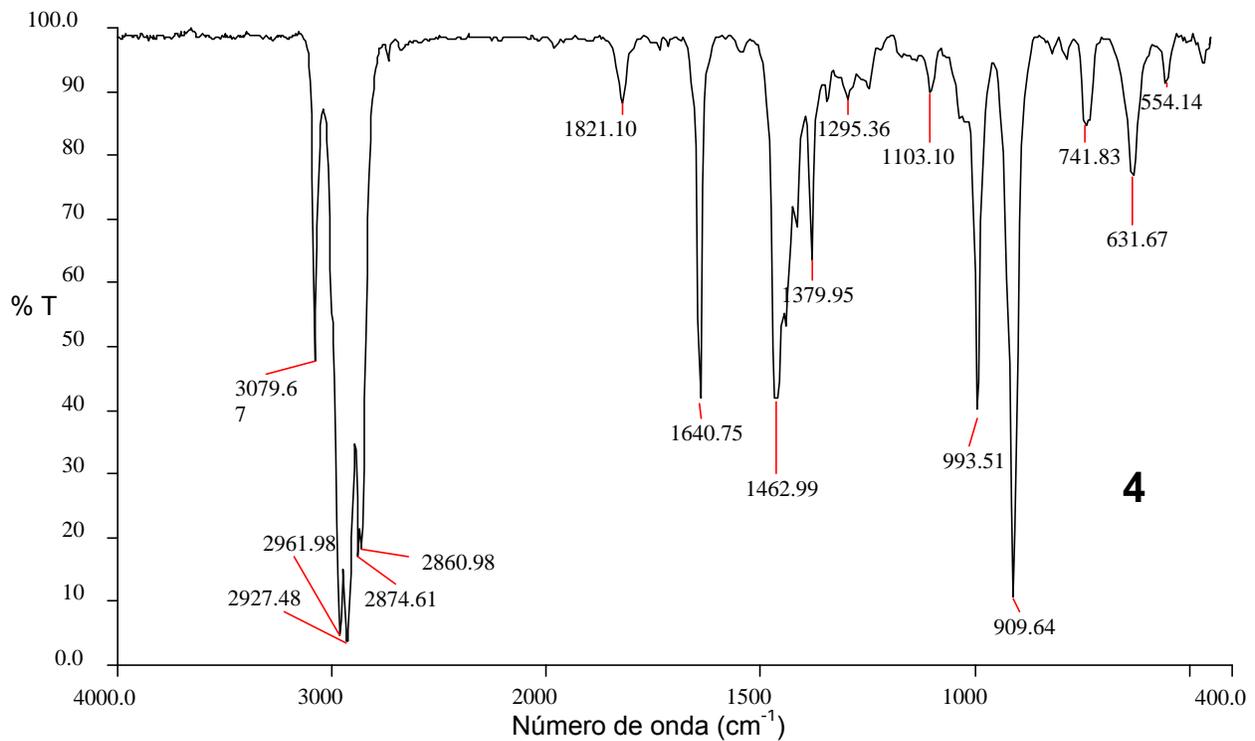
VII. BIBLIOGRAFÍA.

- 1) Bruice, P. Y., Química Orgánica, Pearson Educación, México, 2008.
- 2) McMurry, J., Química Orgánica, Cengage Learning, México, 2008.
- 3) Morrison R. T., Boyd, R. N., Química Orgánica, Pearson Educación, México, 1998.
- 4) Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C., Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley, New Jersey, 2005.
- 5) Nakanishi, K., Solomon, P. H., Infrared Absorption Spectroscopy, Holden-Day, San Francisco, 1977.
- 6) Conley, R. T., Espectroscopia Infrarroja, Alhambra, Madrid, 1979.

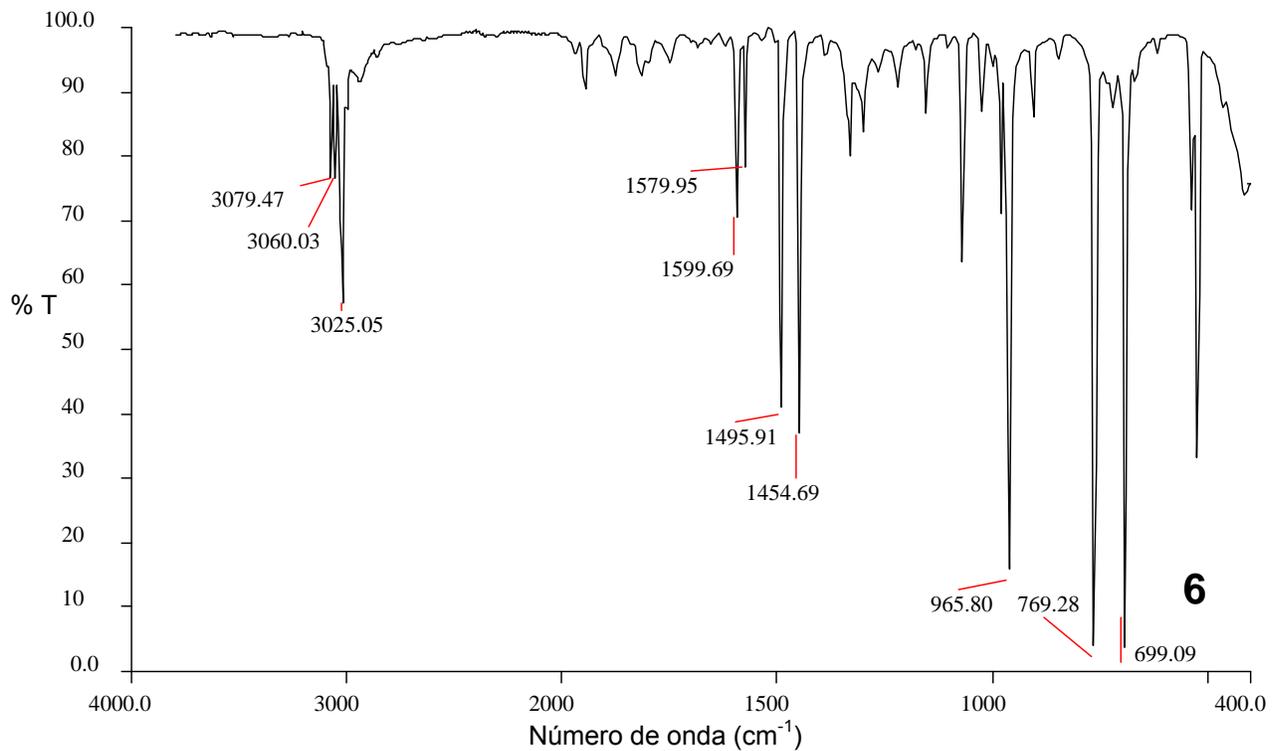
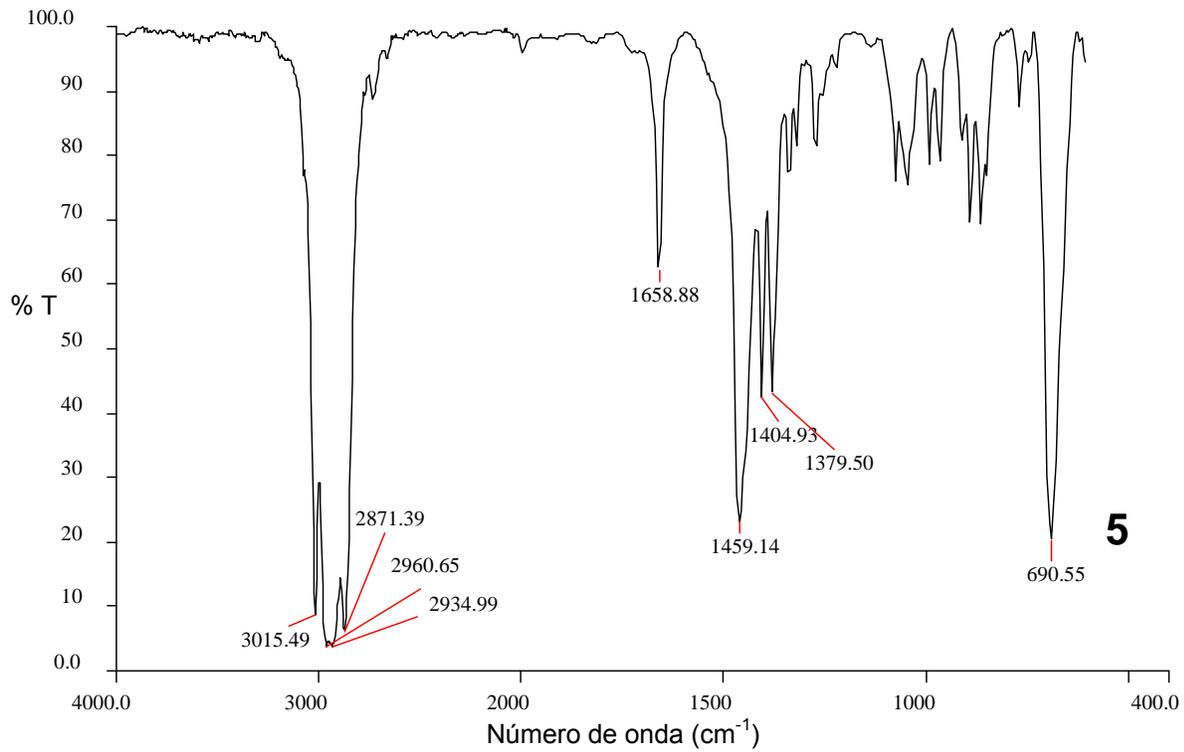


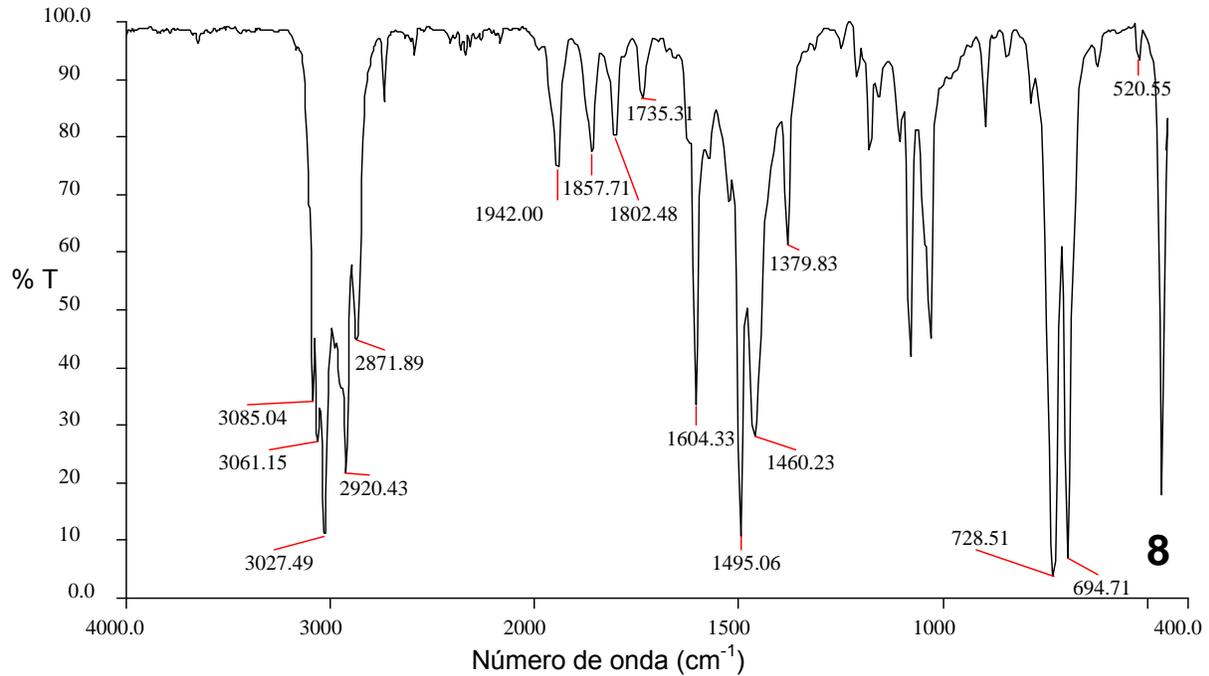
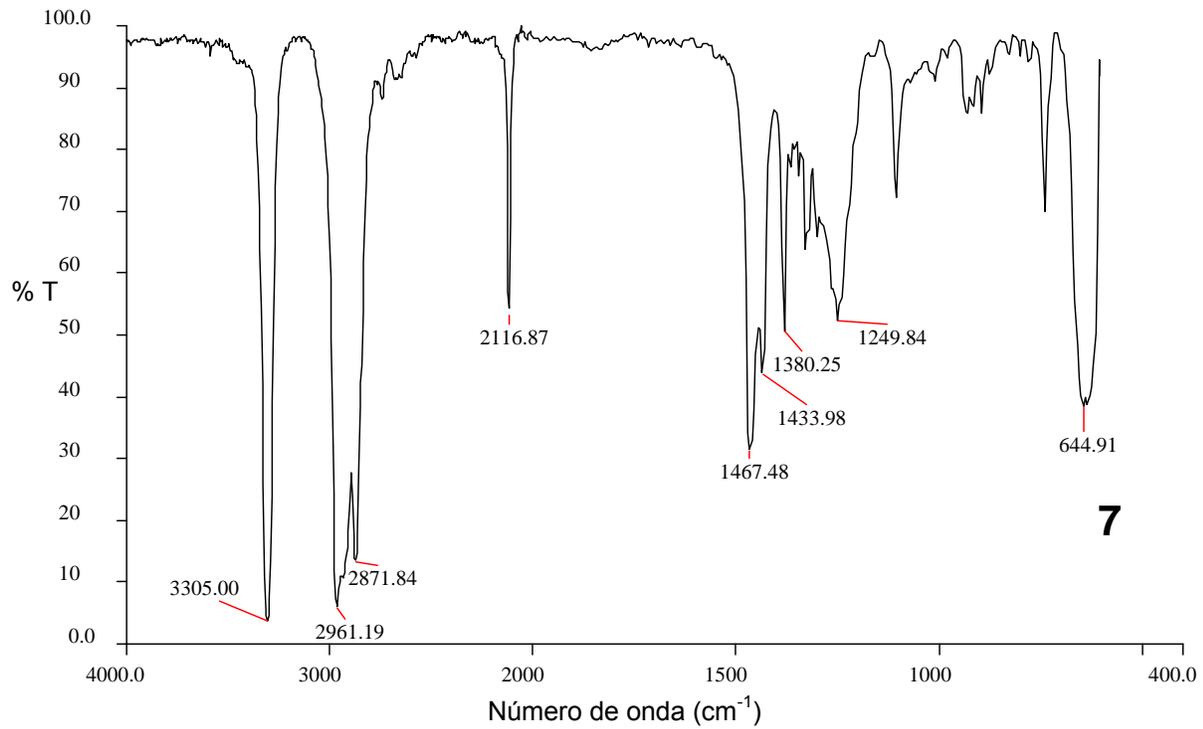


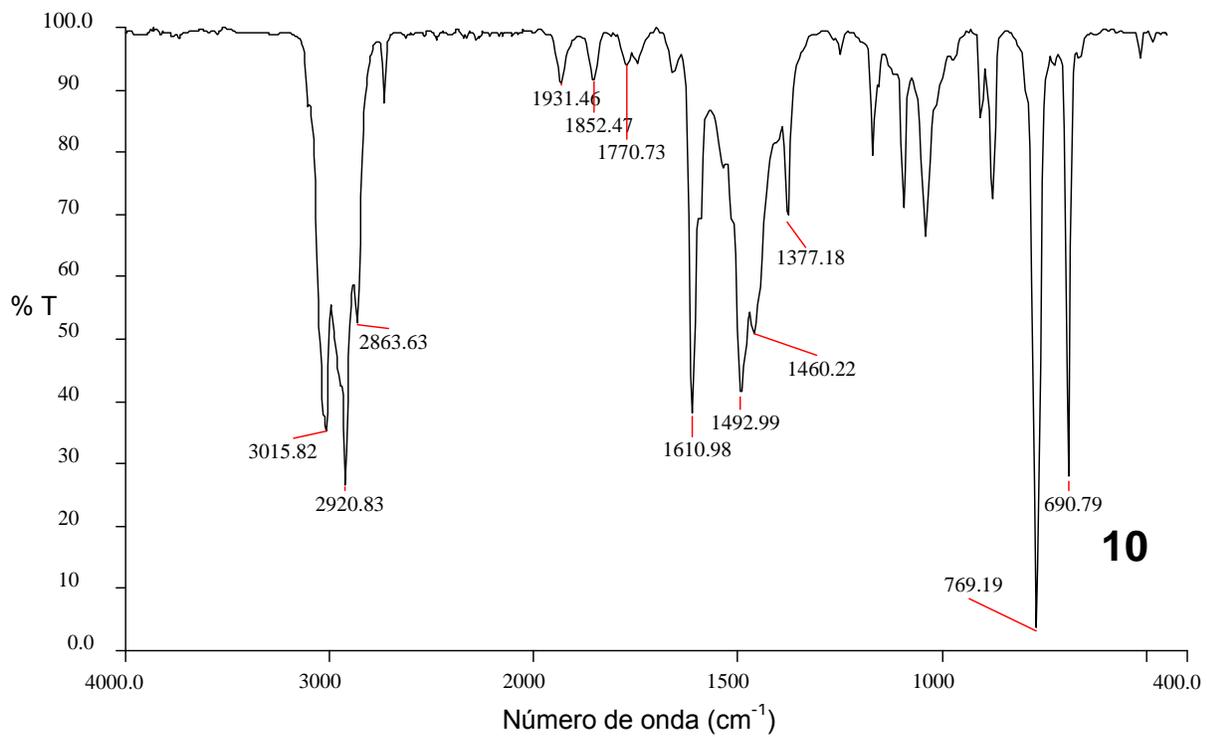
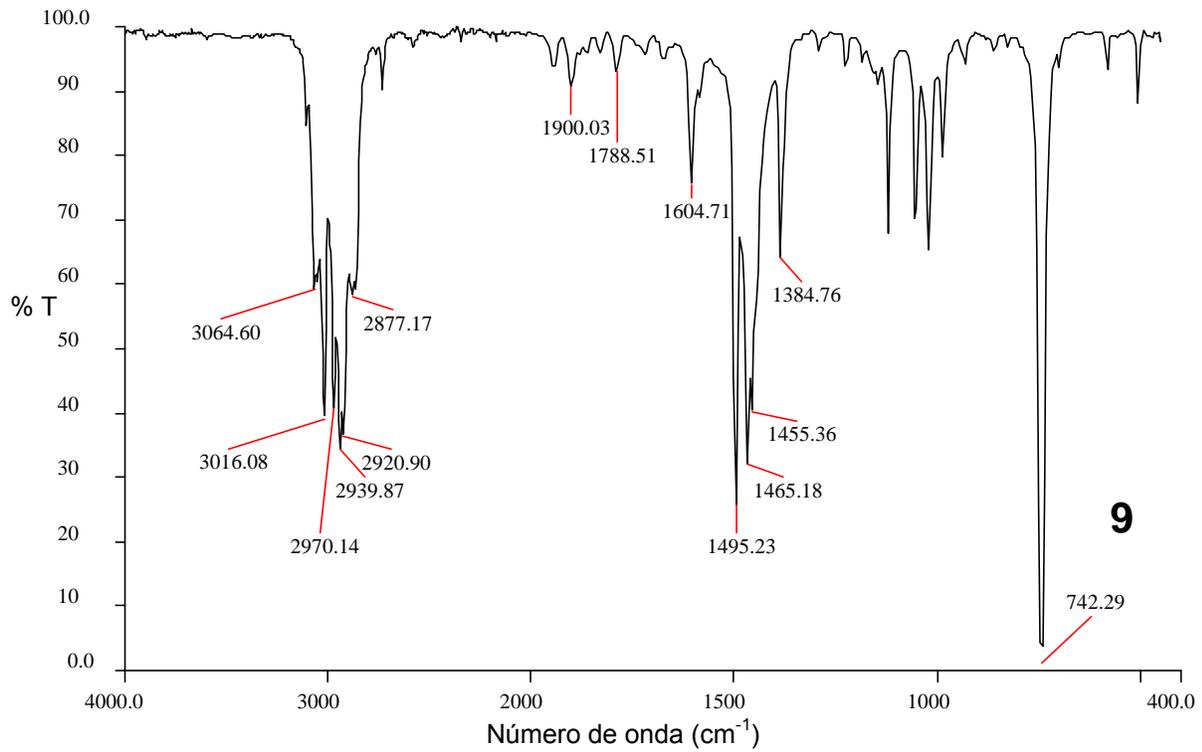
3

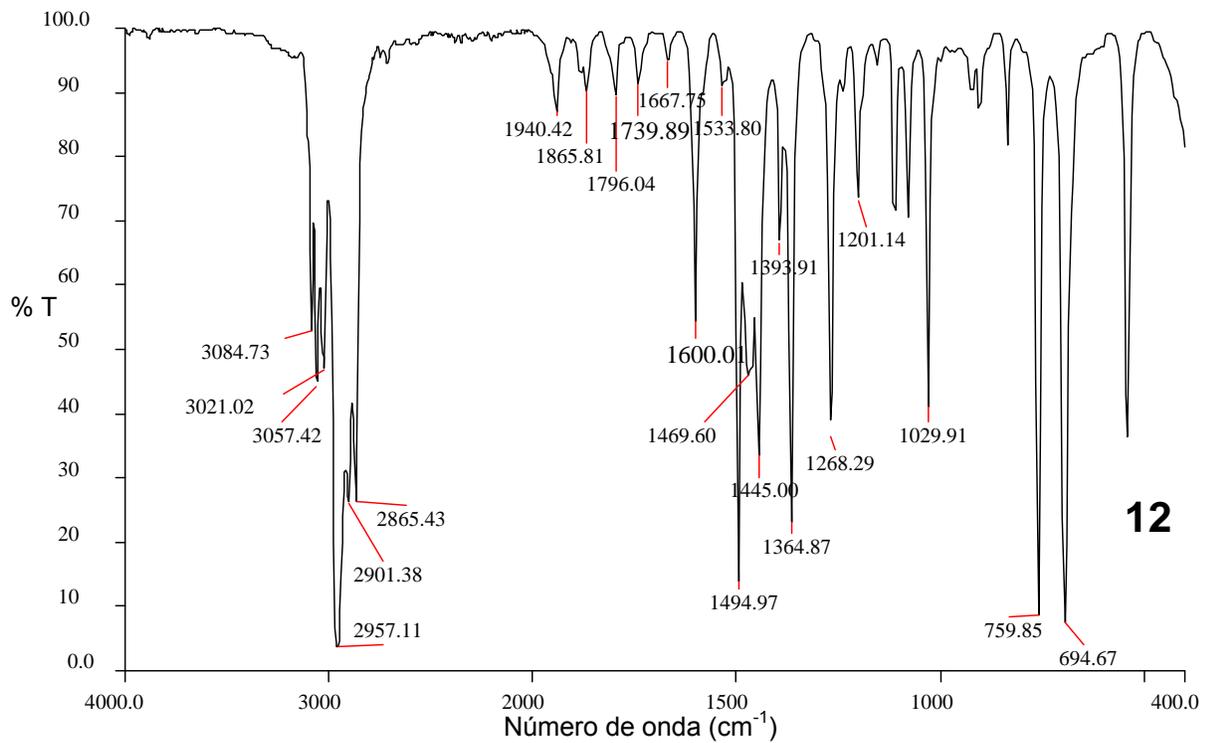
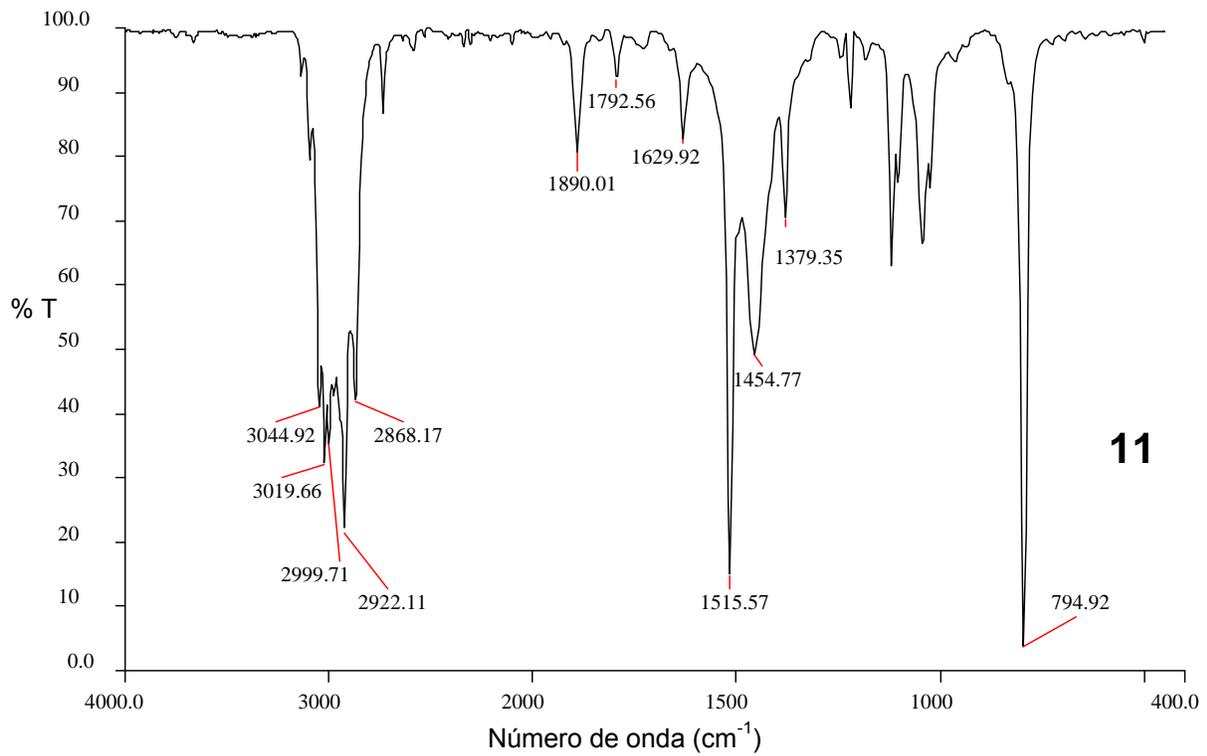


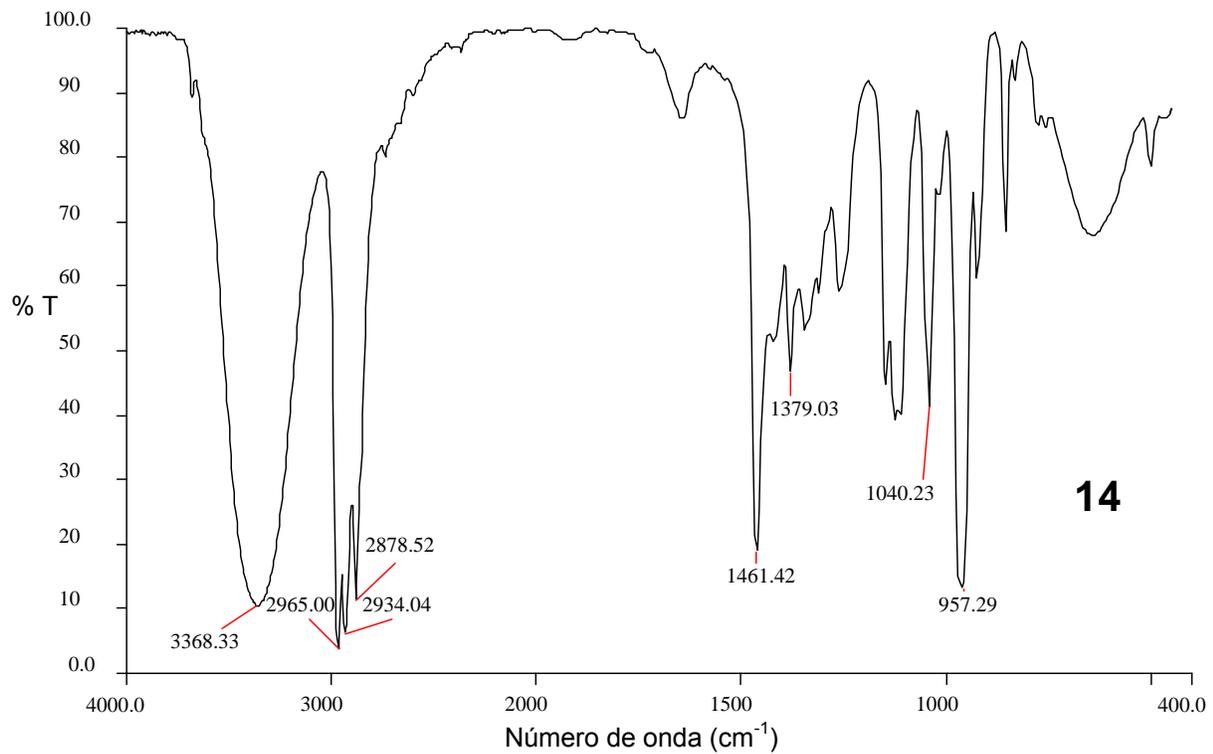
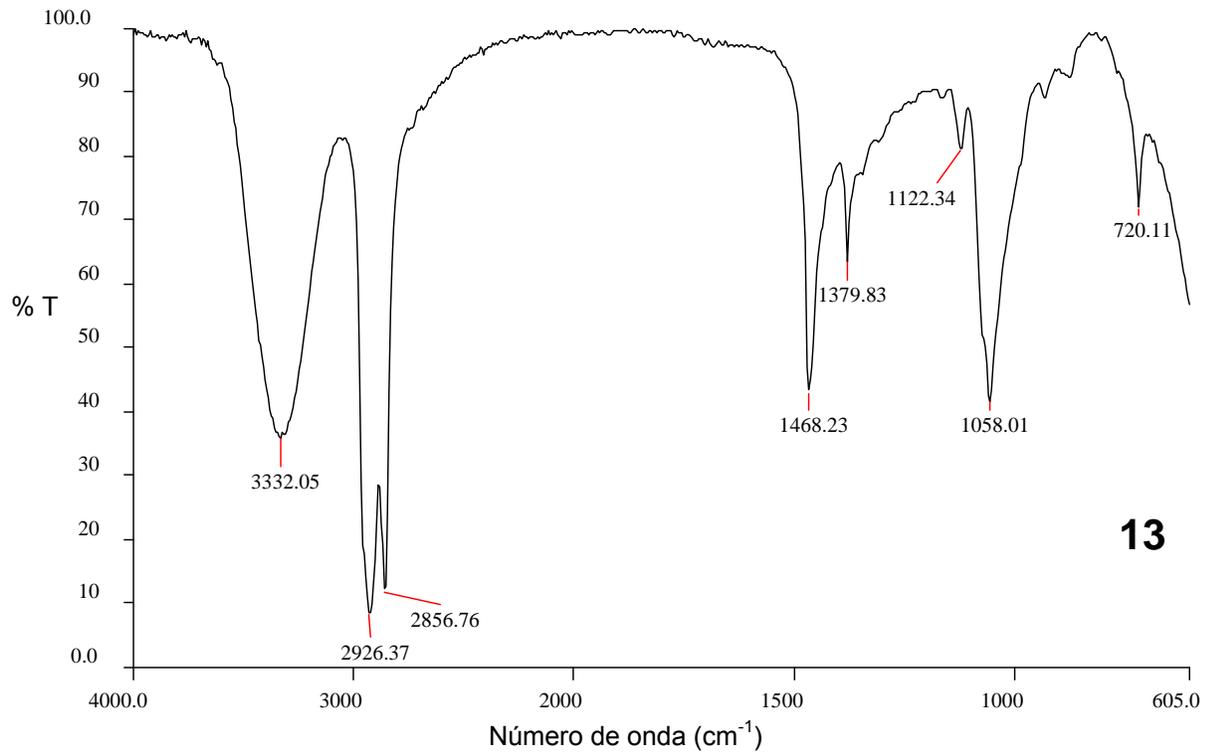
4

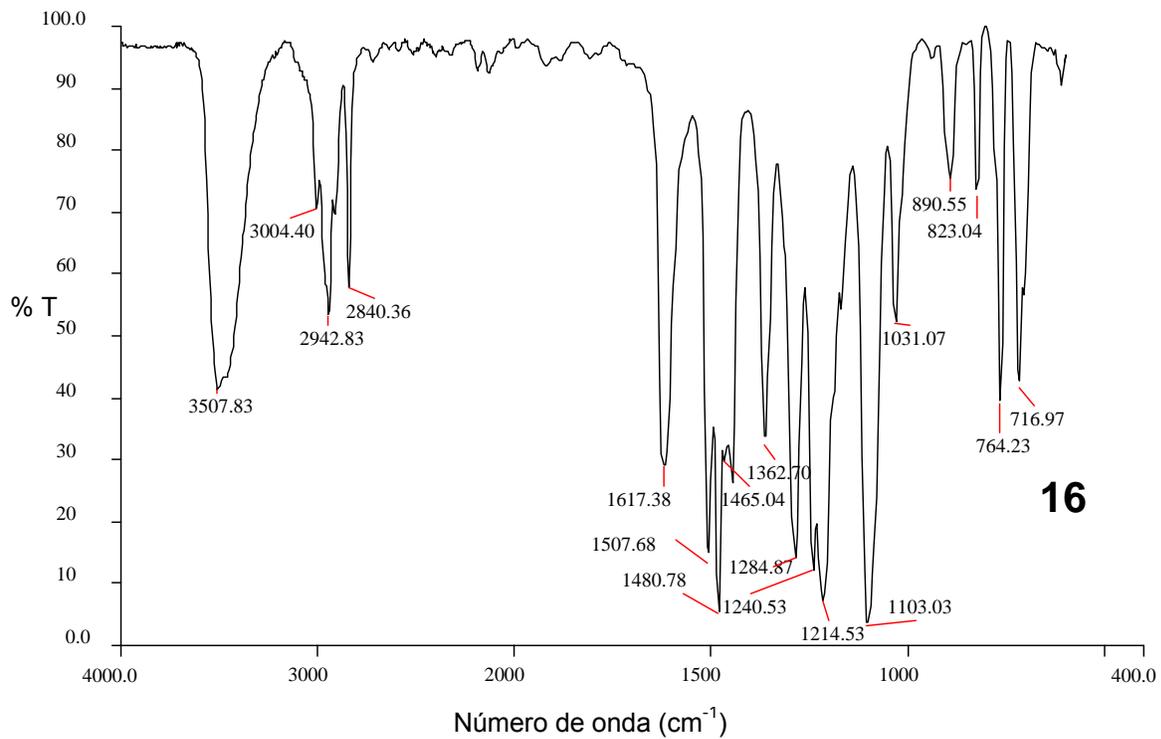
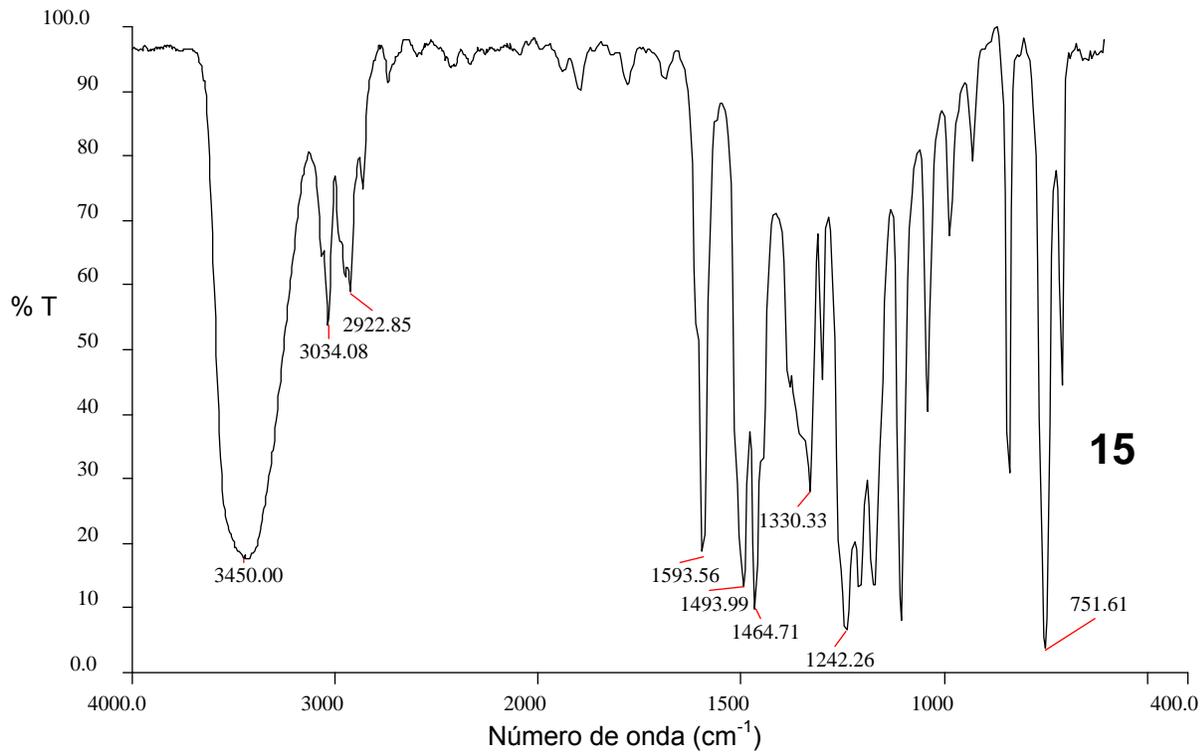


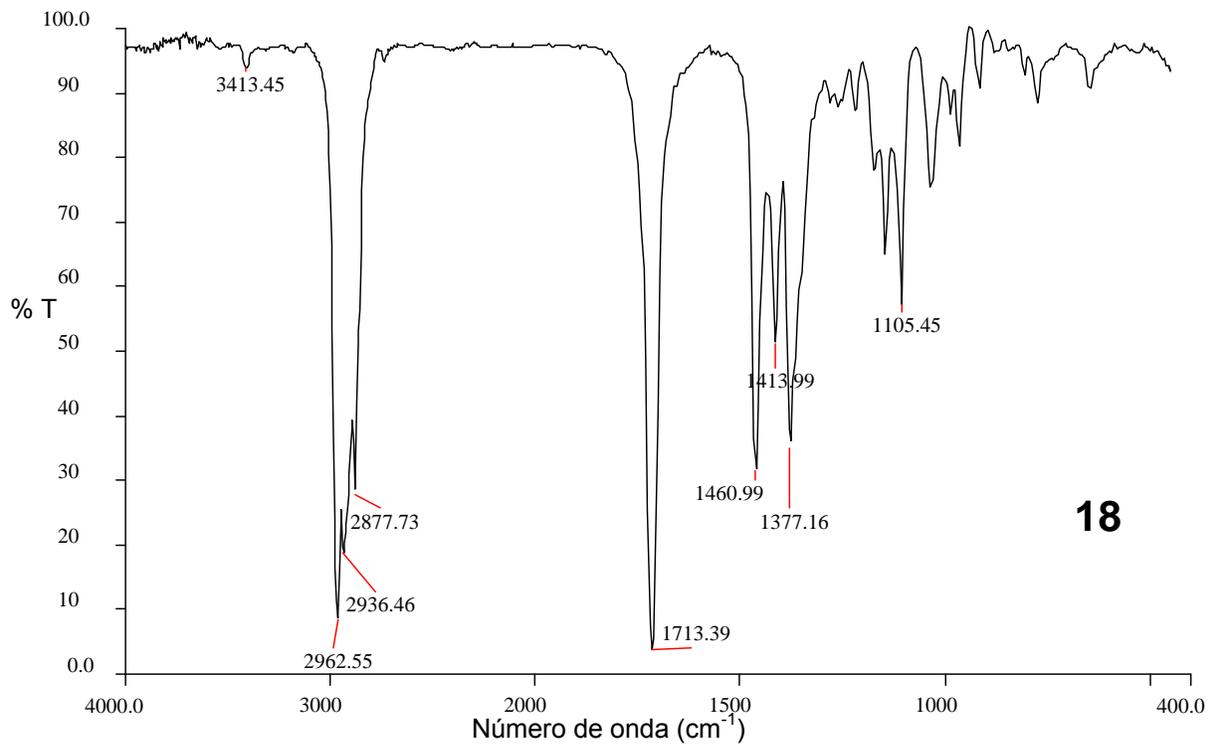
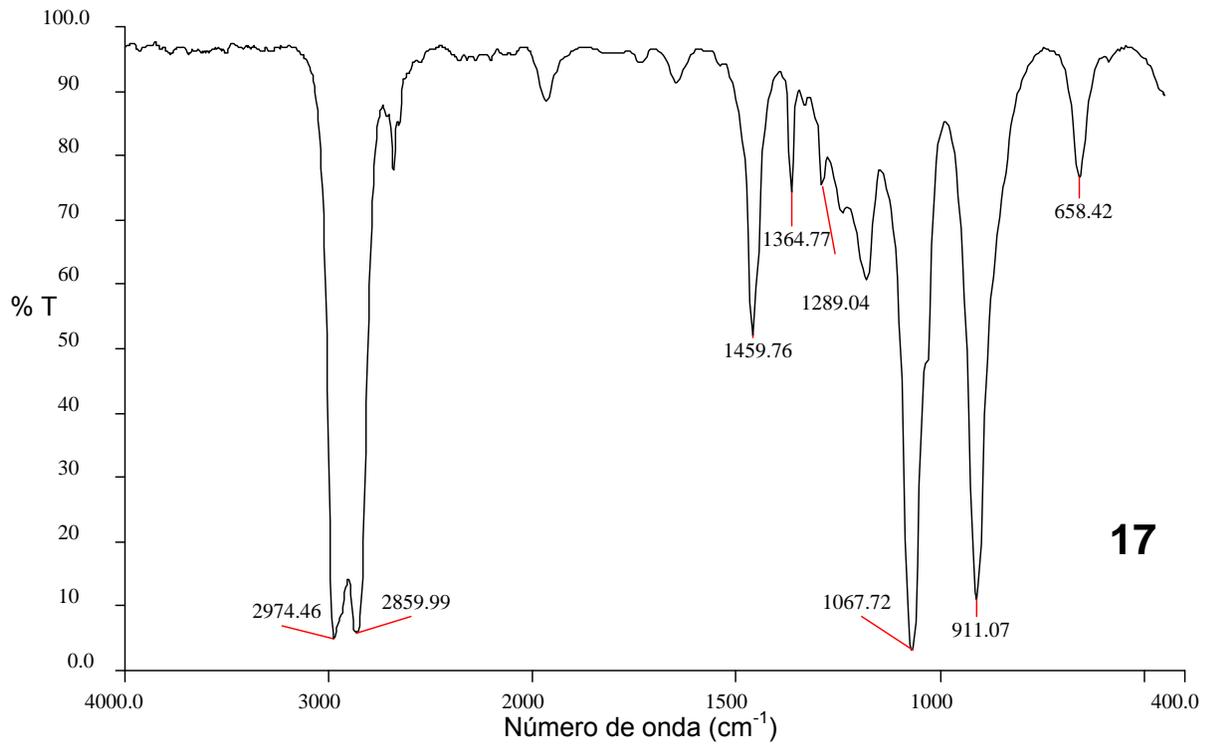


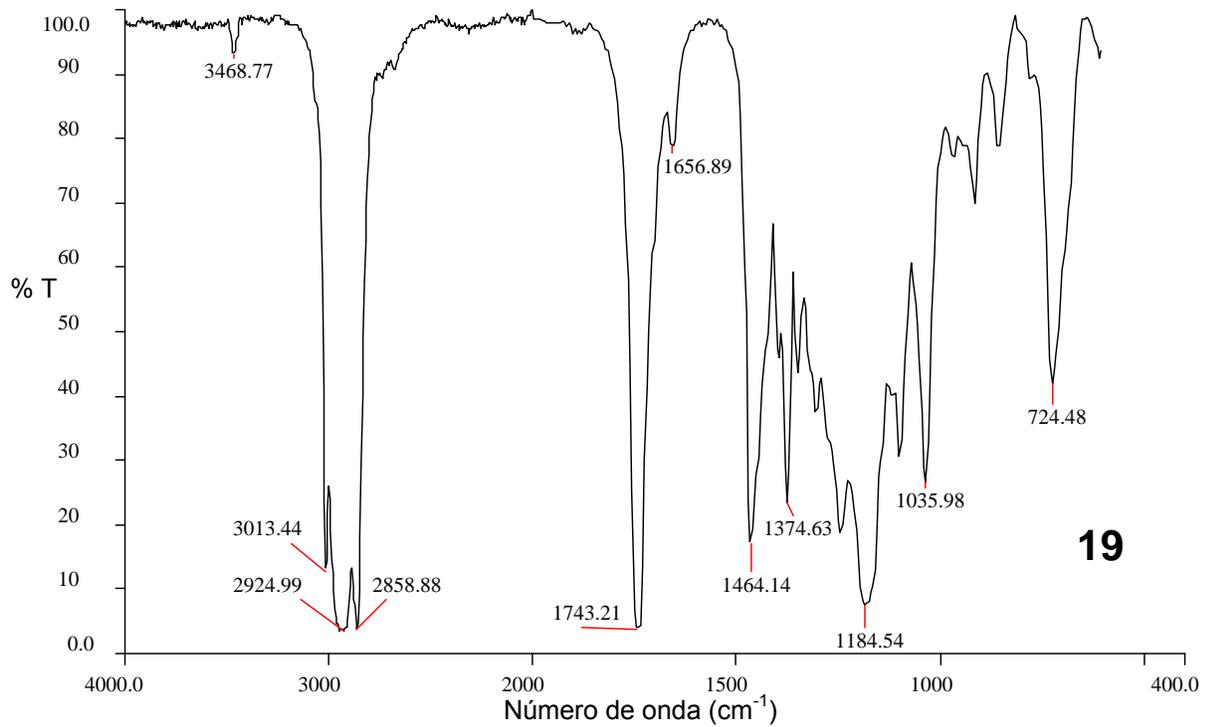




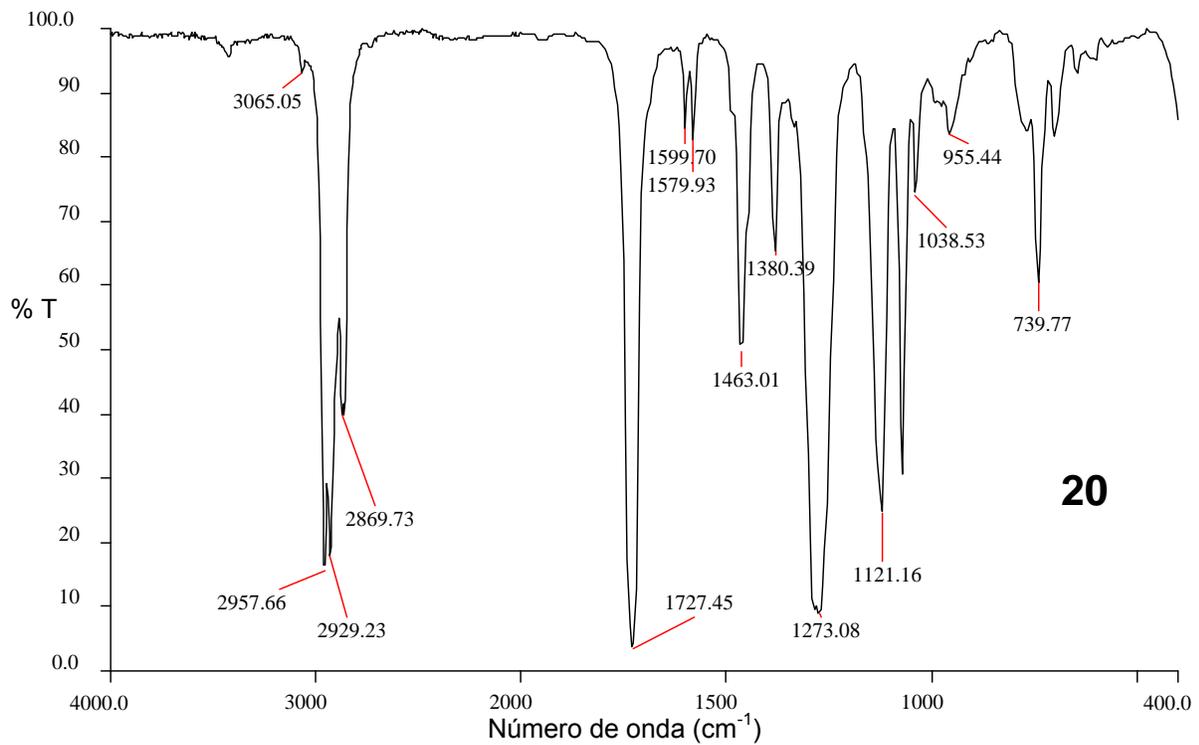




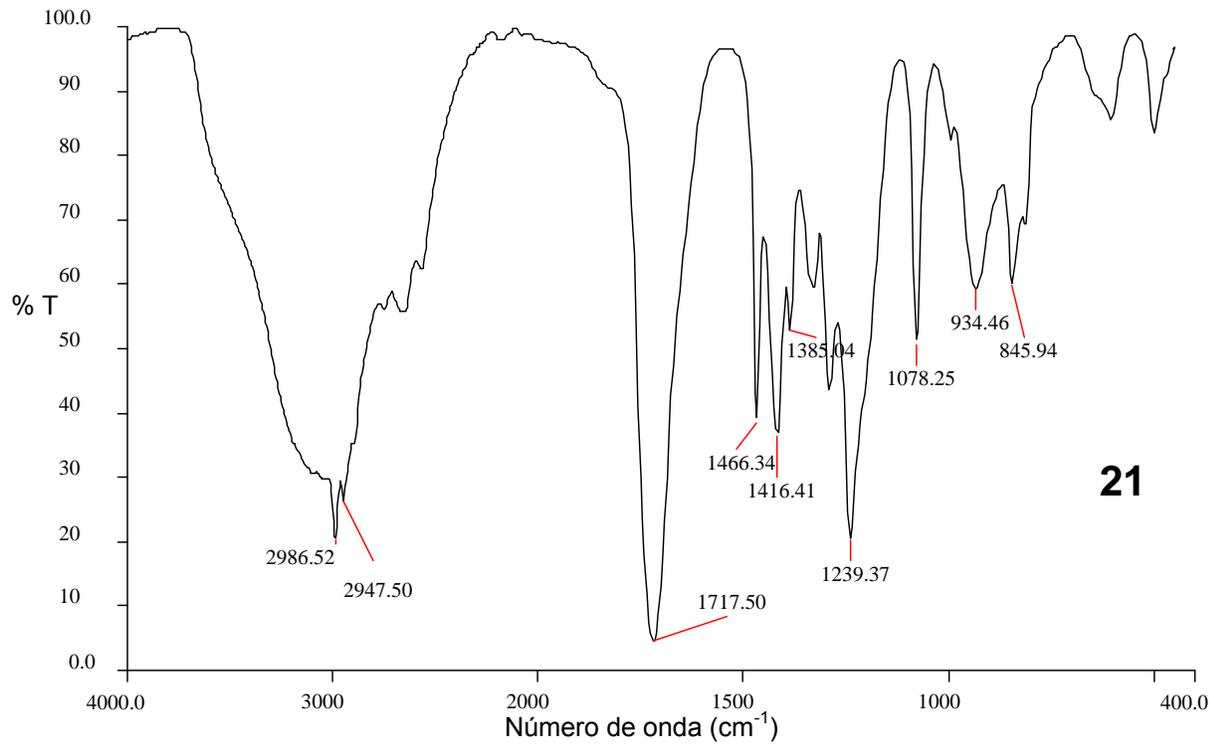




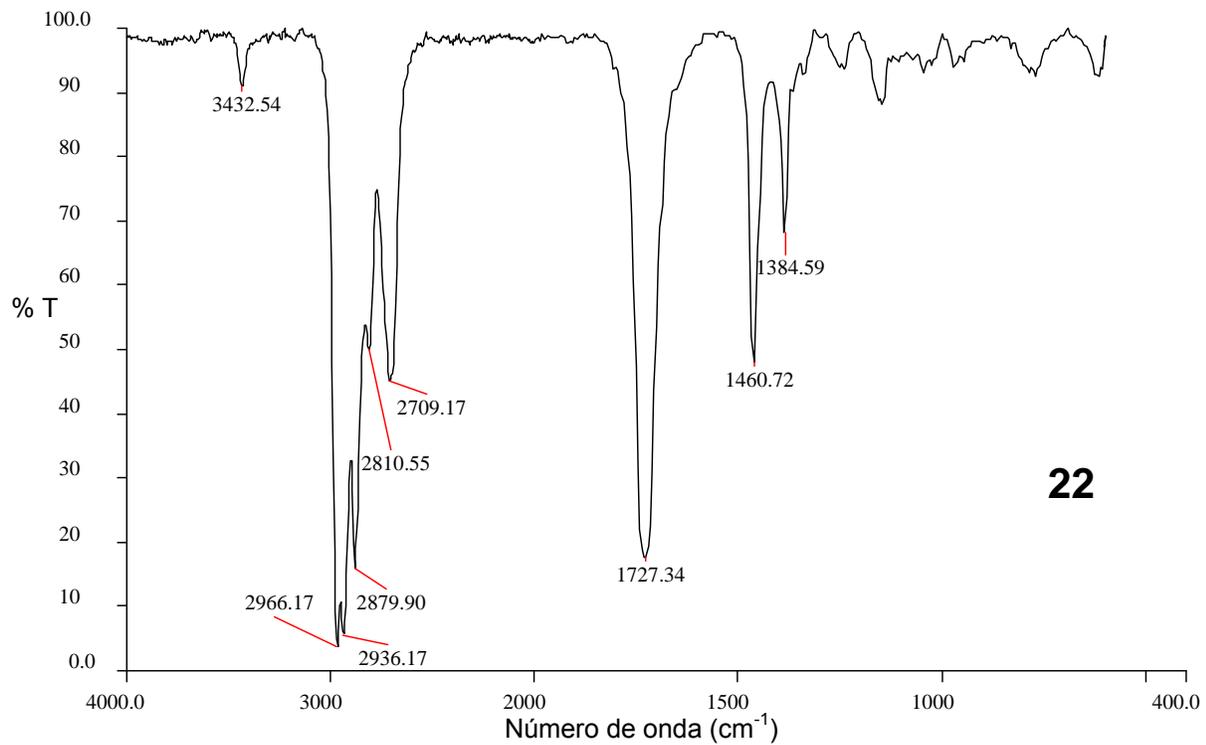
19



20



21



22

