

# TALLER DE ESPECTROSCOPIA

---

## 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 ( $10^{14}$  cal/mol) hasta la radiofrecuencia ( $10^{-6}$  cal/mol).

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 ( $\nu$ ),

longitud de onda ( $\lambda$ ) y un número de ondas ( $\nu$ ); los que se relacionan entre sí a través de las siguientes expresiones:

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

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:

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

$E_{\text{rot}}$  = 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.

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

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

## ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

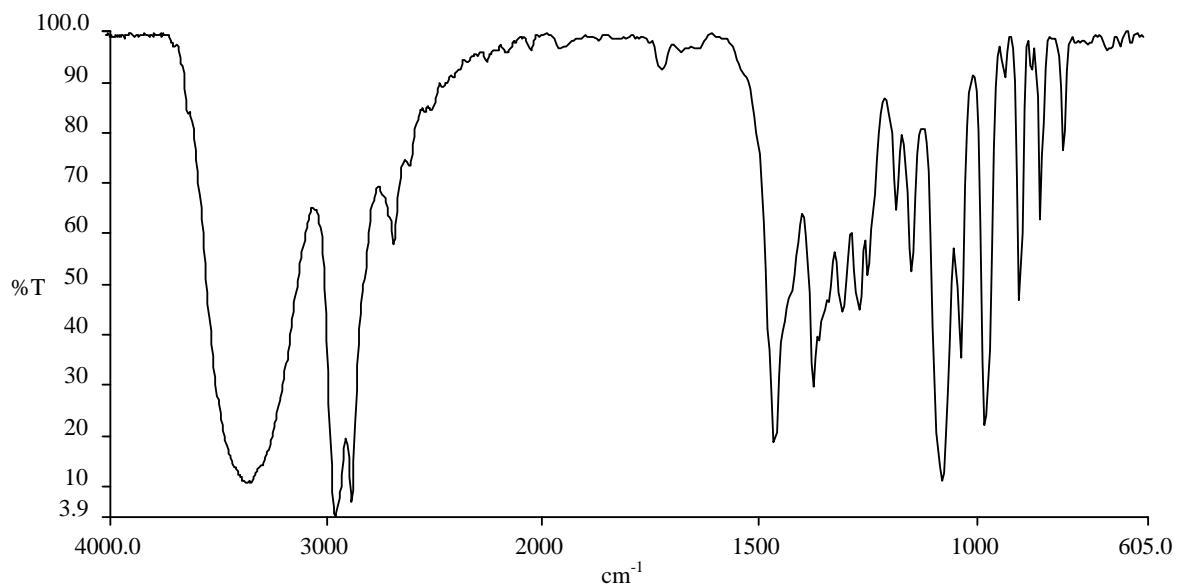
Es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto.

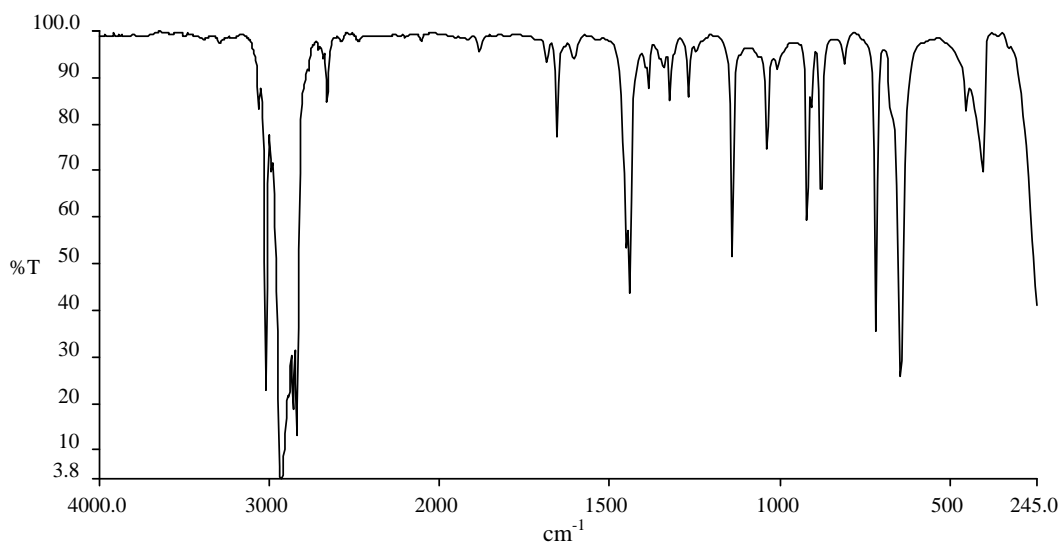
Esta información se obtiene a partir del espectro de absorción de dicho compuesto al haberlo sometido a la acción de la radiación infrarroja en el espectrofotómetro.

La región del espectro IR normal queda comprendida entre  $2.5\mu$  a  $15\mu$ , medido en unidades de longitud de onda, que corresponde a  $4000\text{ cm}^{-1}$  y  $666\text{ cm}^{-1}$  respectivamente si se expresa en número de onda (que es el inverso de la longitud de onda,  $\text{cm}^{-1}$ )

**Características de un espectro.** El espectro de infrarrojo de un compuesto es una representación gráfica de los valores de onda ( $\mu$ ) o de frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ ) 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.

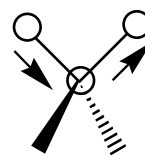
Las frecuencias de vibración de los diferentes enlaces en una molécula dependen de la masa de los átomos involucrados y de la fuerza de unión entre ellos.

En términos generales las vibraciones pueden ser de dos tipos: estiramiento (stretching) y flexión (bending).

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.

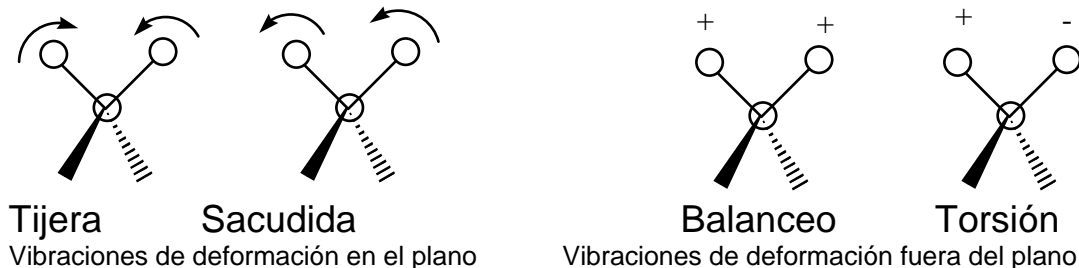


Simétrica



Asimétrica

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



*Nota:* + y - se refieren a vibraciones perpendiculares al plano del papel.

## 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 entre 1400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ , 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  $\text{cm}^{-1}$  es, por lo general, compleja, debido a que en ella aparecen vibraciones de alargamiento 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 (stretching) carbono-hidrógeno (C-H), está relacionada con la hibridación del 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 3000  $cm^{-1}$  (3.33 $\mu$ )

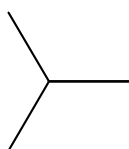
a) En alcanos la absorción ocurre a la derecha de 3000  $cm^{-1}$ .

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

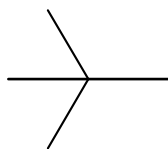
CH<sub>2</sub> Los metilenos tienen una absorción característica de 1450-1485  $cm^{-1}$  (flexión) La banda de 720  $cm^{-1}$  se presenta cuando hay más de 4 metilenos juntos.

CH<sub>3</sub> Los metilos tienen una absorción característica de 1375-1380  $cm^{-1}$ .

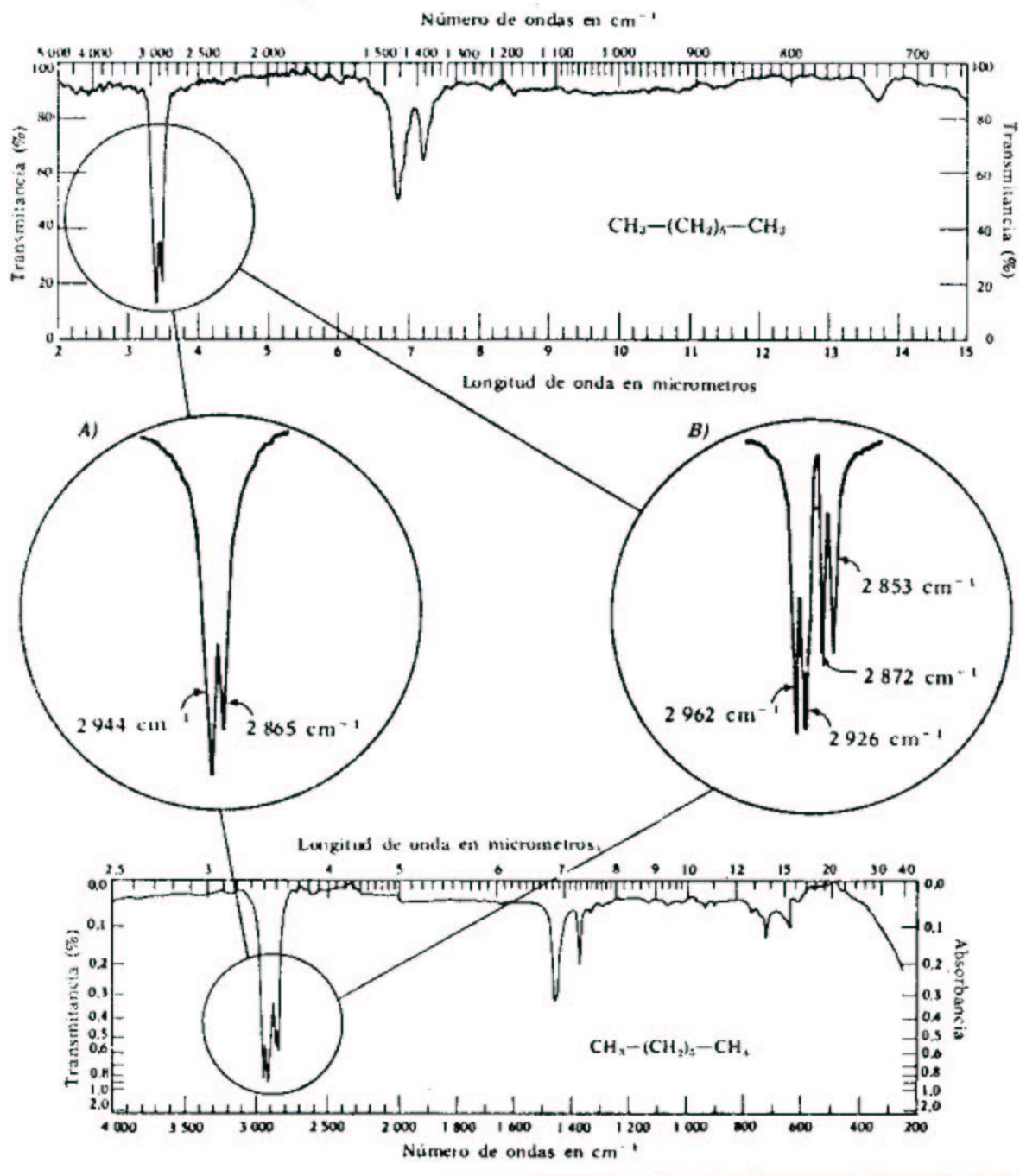
La banda de 1380  $cm^{-1}$ , característica de metilos se dobletea cuando hay isopropilos o *terc*-butilos, apareciendo también las siguientes señales:



1380 doble      1170  $cm^{-1}$       1145  $cm^{-1}$



1380 doble      1255  $cm^{-1}$       1210  $cm^{-1}$



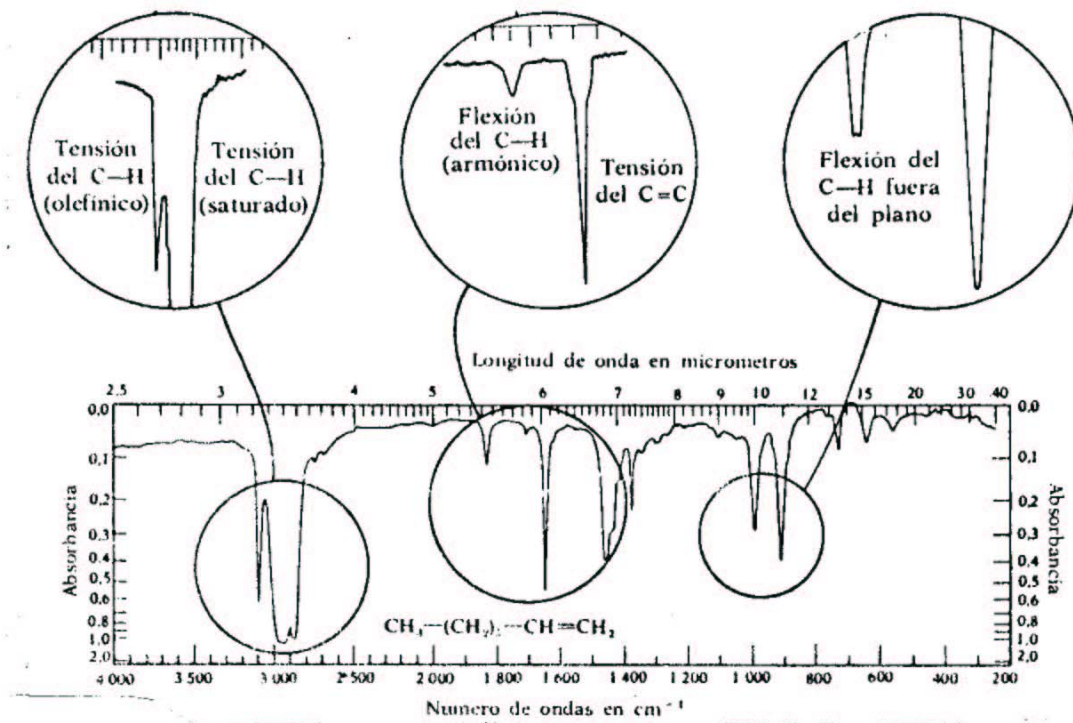
Espectro del heptano mostrando las vibraciones de tensión

## ALQUENOS

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

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

=C-H Vibración de flexión (bending) fuera del plano en la región de 1000-650  $\text{cm}^{-1}$  (10 a 15  $\mu$ )



Espectro de 1 -Octeno

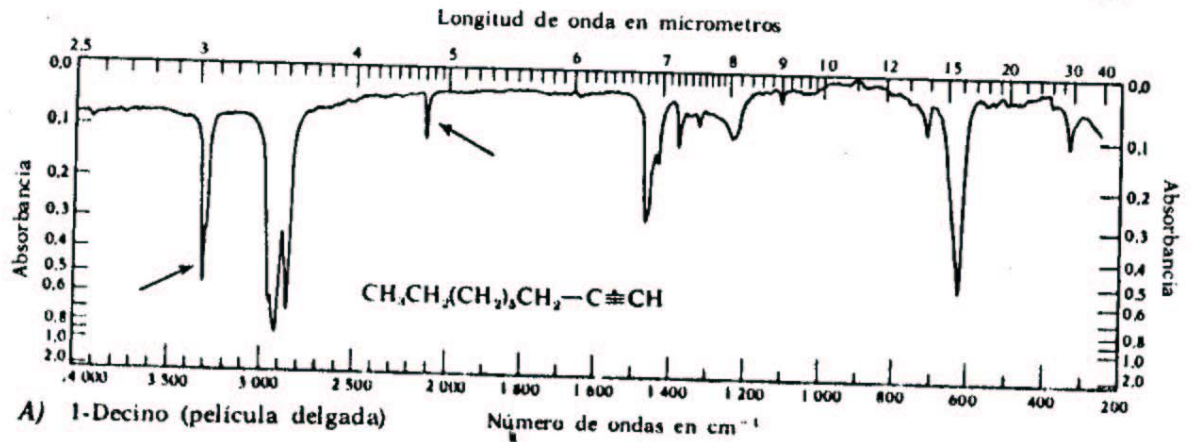
## ALQUINOS



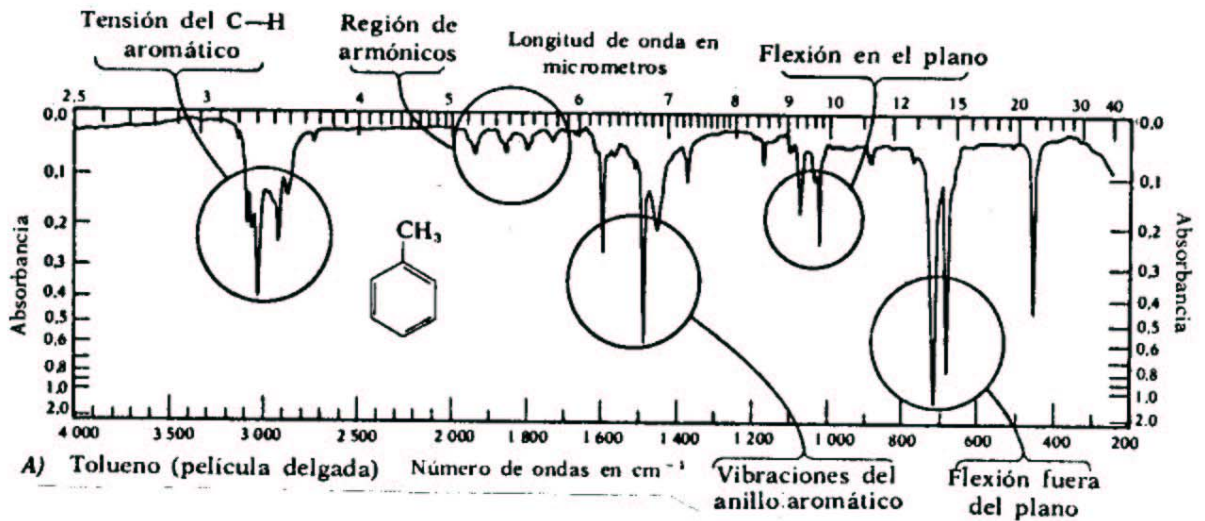
$\equiv\text{C-H}$  Vibración de estiramiento ocurre a  $3300\text{ cm}^{-1}$ .

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

La conjugación desplaza el alargamiento C-C a la derecha.



### Espectro del 1-decino

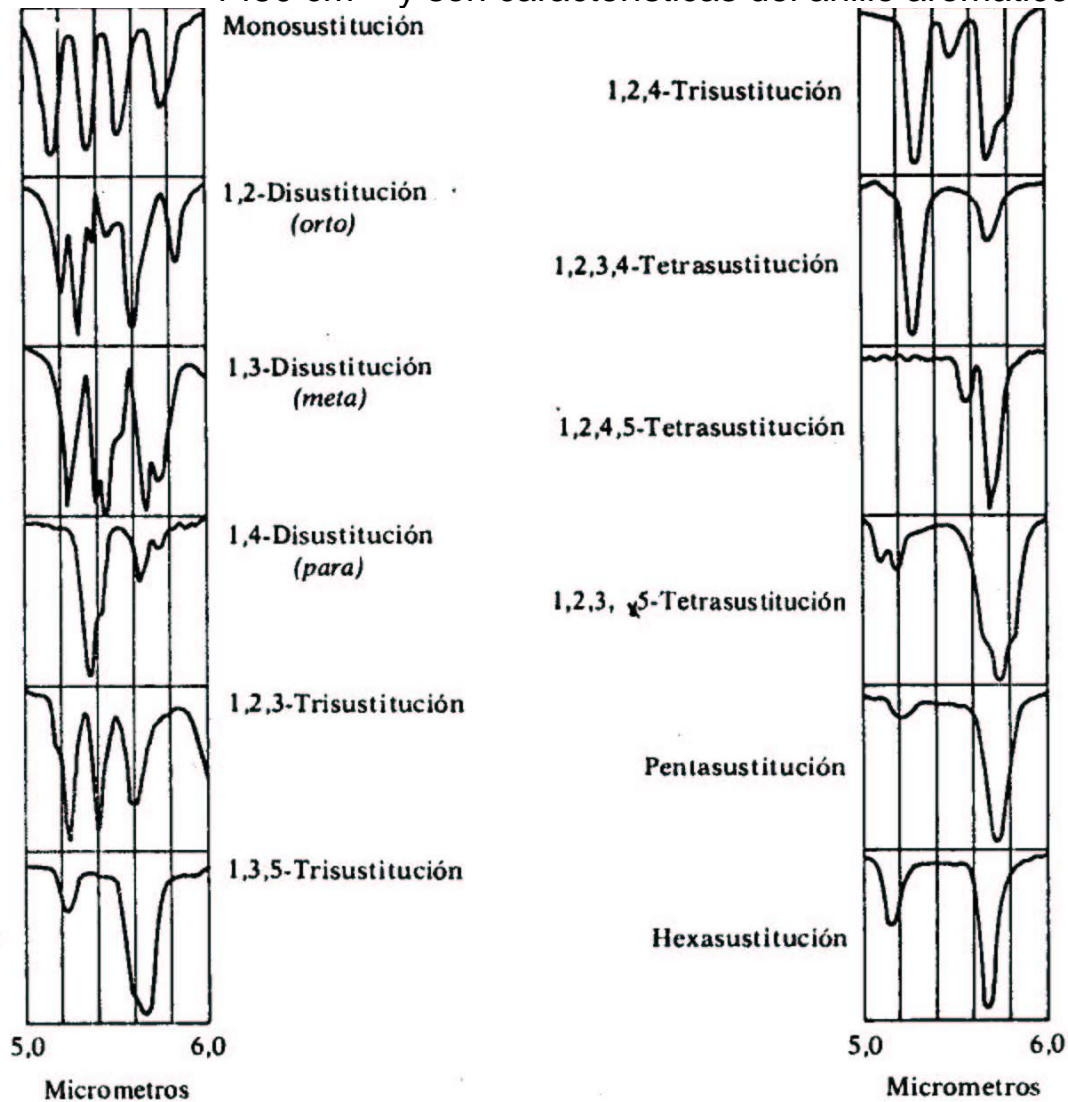


## AROMÁTICOS

$=\text{C-H}$  La absorción por estiramiento es a la izquierda de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , ( $3.33\mu$ ).

C-H Flexión fuera del plano en la región de  $690-900\text{ cm}^{-1}$  (11.0 - 14.5), este tipo de absorción permite determinar el tipo de sustitución en el anillo. *Ver tabla.*

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



Correlaciones espectro-estructura de las sustituciones del anillo ben-  
cénico en la región de  $2000\text{ a }1667\text{ cm}^{-1}$  (5 a  $6\text{ }\mu\text{m}$ ).

Flexión C-H fuera del plano en la región 690-900  $\text{cm}^{-1}$

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

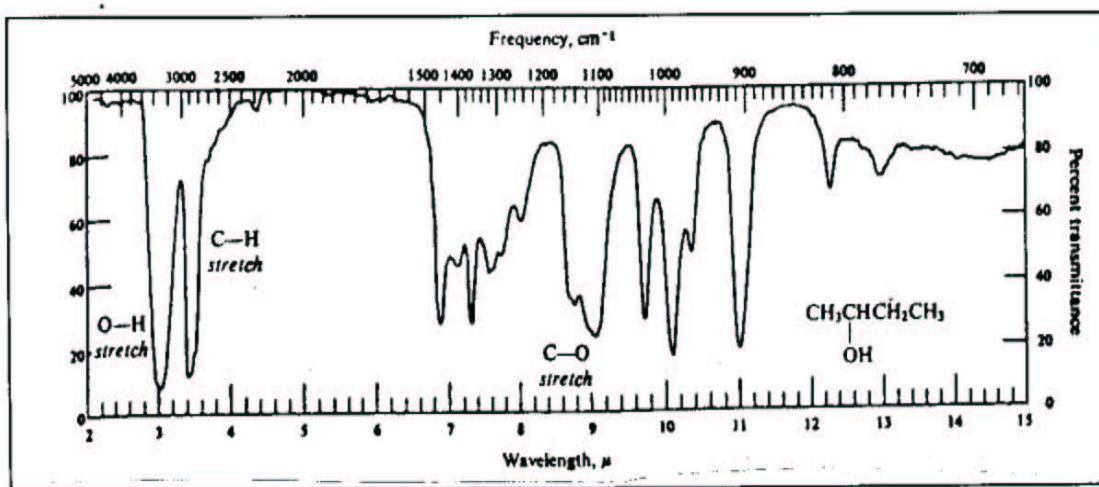
## ALCOHOLES

-OH 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 infrarrojo del alcohol sec-butílico.

## AMINAS

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

Las aminas primarias tienen dos bandas.

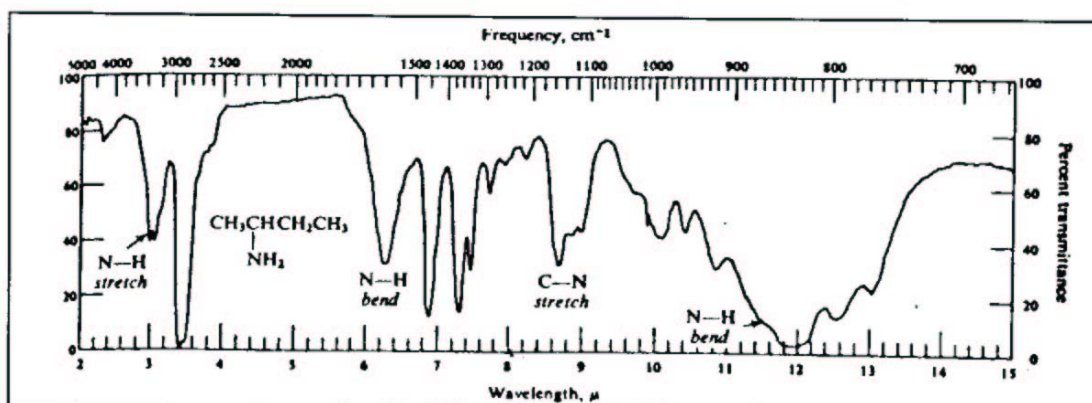
Las aminas secundarias tienen una banda, a menudo débil.

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

C-N La banda de alargamiento 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 infrarrojo de la sec-butilamina**

## COMPUESTOS CARBONÍICOS

Los aldehídos, las cetonas, los ácidos carboxílicos y sus derivados, dan la banda del 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.

Posición de la absorción

Tipo de compuesto	$\text{cm}^{-1}$	$\mu\text{m}$
Aldehído, RCHO	1720-1740	5.75-5.80
Cetona, RCOR	1705-1750	5.70-5.87
Ácido Carboxílico, RCOOH	1700-1725	5.80-5.88
Éster, RCOOR	1735-1750	5.71-5.76

R= grupo saturado y alifático

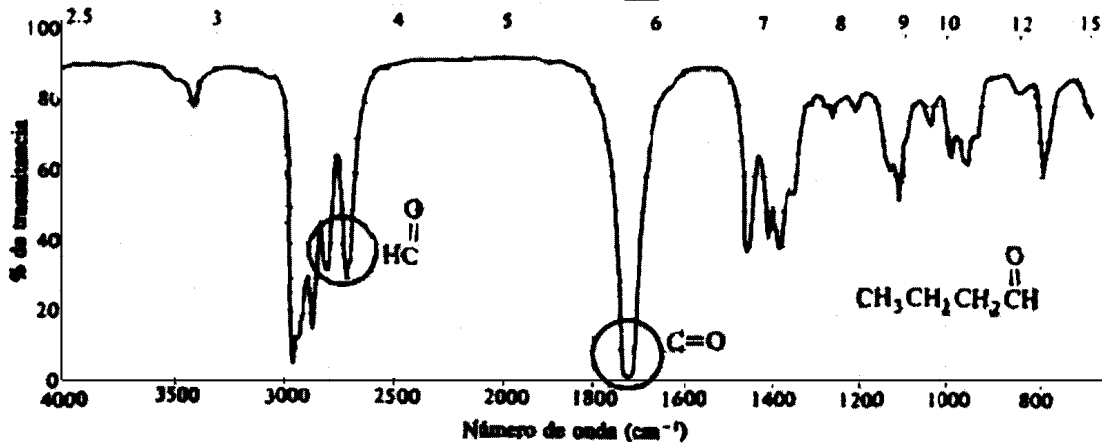
## ALDEHÍDOS

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

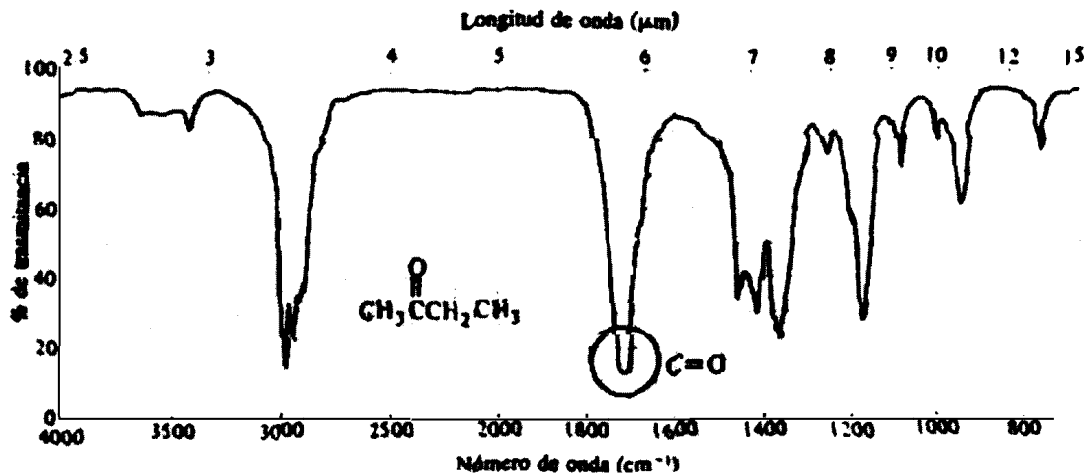
C-H Banda de estiramiento del hidrógeno aldehídico en 2750  $\text{cm}^{-1}$  y 2850  $\text{cm}^{-1}$ .

## CETONAS

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



Espectro de infrarrojo del *n*-butiraldehído



Espectro de infrarrojo 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  $\text{cm}^{-1}$ , a menudo interfiere con la absorción del C-H.

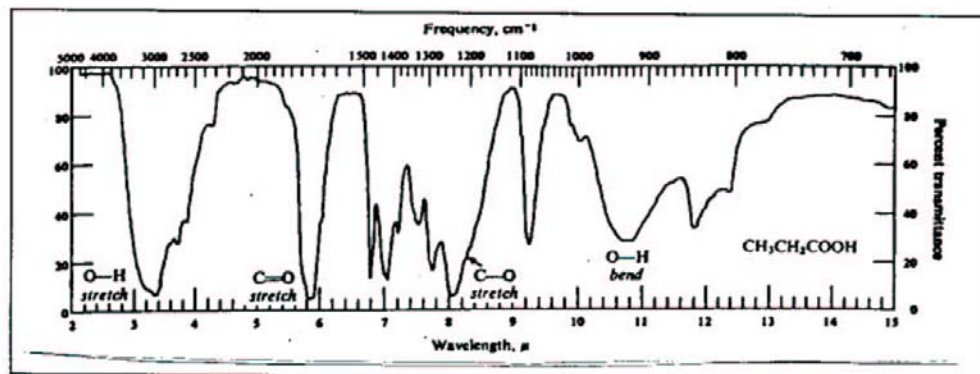
C=O Banda de estiramiento, ancha, en la zona de 1730-1700  $\text{cm}^{-1}$ .

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

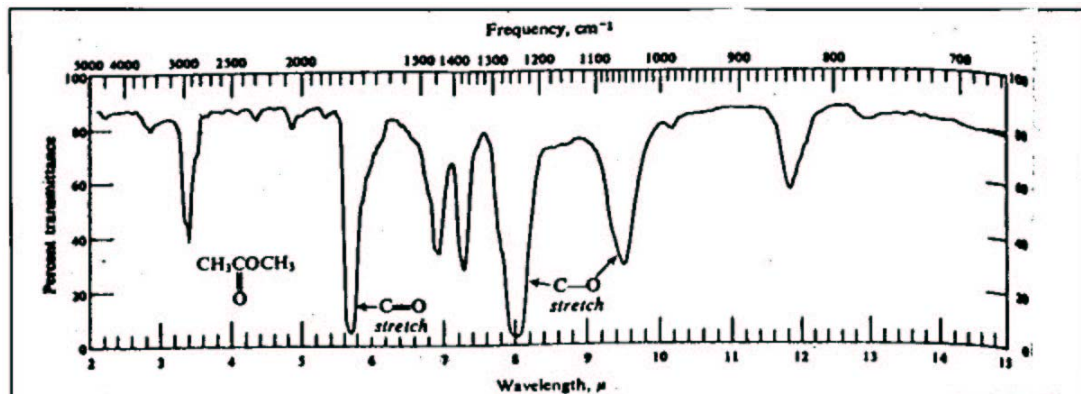
## ÉSTERES

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

C-O Banda de estiramiento, aparecen 2 bandas o más, una más fuerte que las otras, en la zona de 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$ .



Espectro de infrarrojo del ácido propiónico



Espectro de infrarrojo del acetato de metilo

## 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 un compuesto, señale además el tipo de vibración que corresponde a la banda.

## V. ANTECEDENTES

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

## VI. CUESTIONARIO

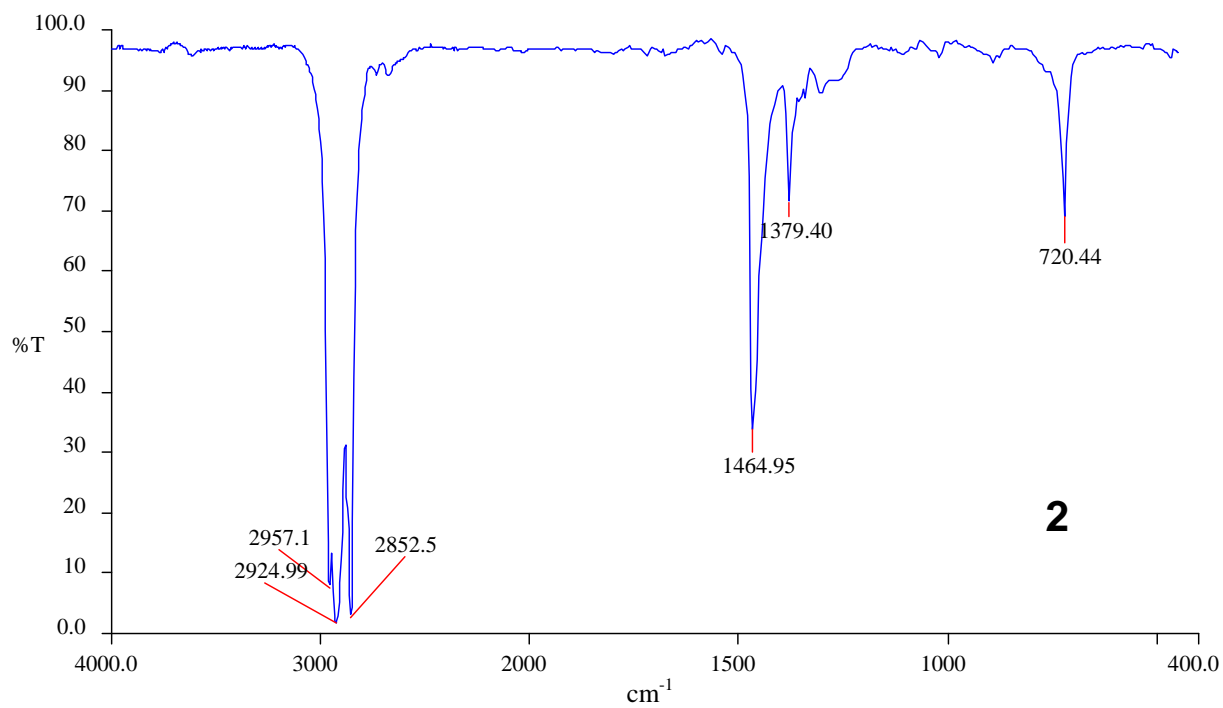
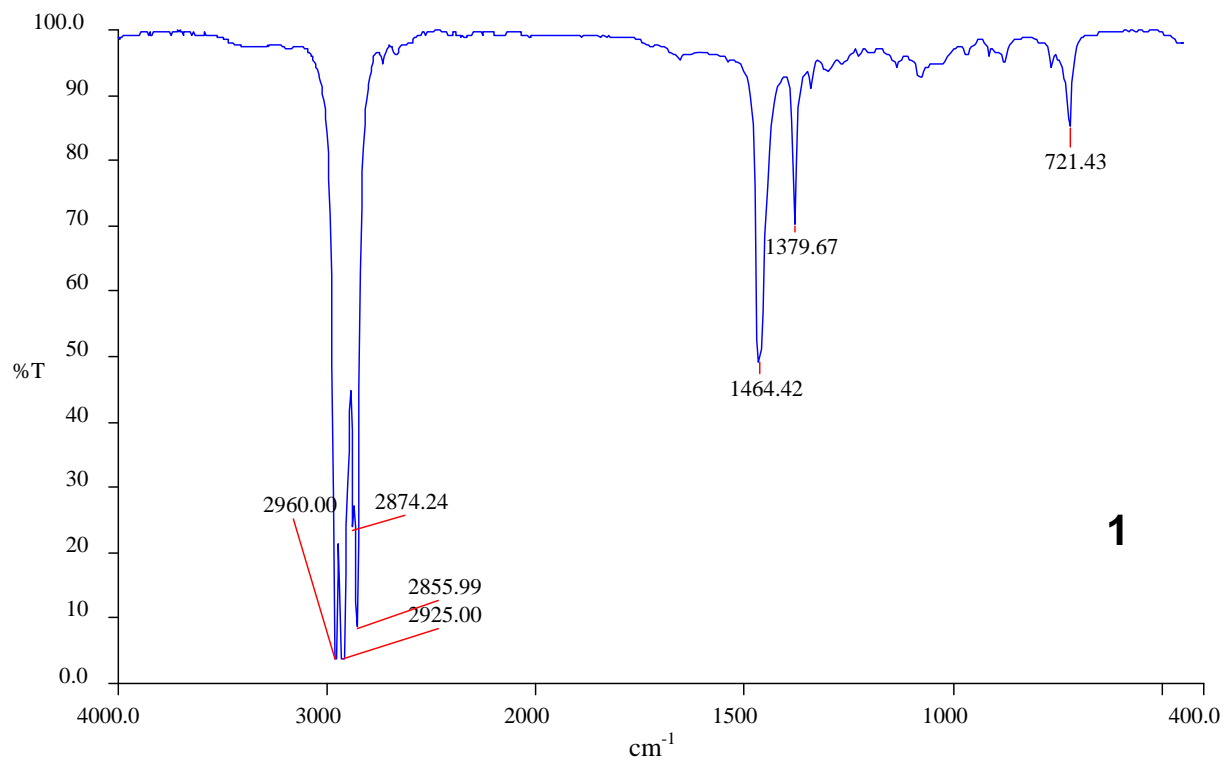
- 1) ¿Cuáles son las principales bandas de absorción para un alcano en un espectro de IR?
- 2) ¿Cómo distingue un grupo isopropilo de un grupo *terc*-butilo en un espectro de IR?
- 3) Cuando un alcano tiene más de 4 metilenos en una cadena lineal, ¿cómo se le distingue en un espectro de IR?
- 4) ¿Cómo 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 localizarlo 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?

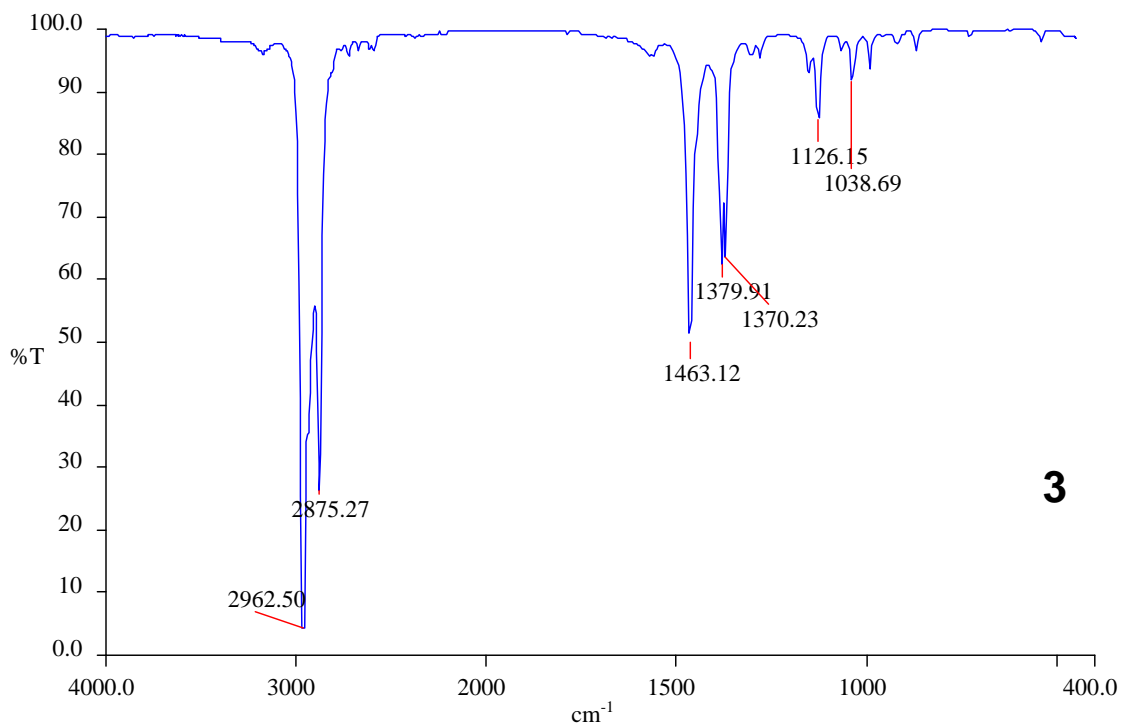


## VII. BIBLIOGRAFÍA

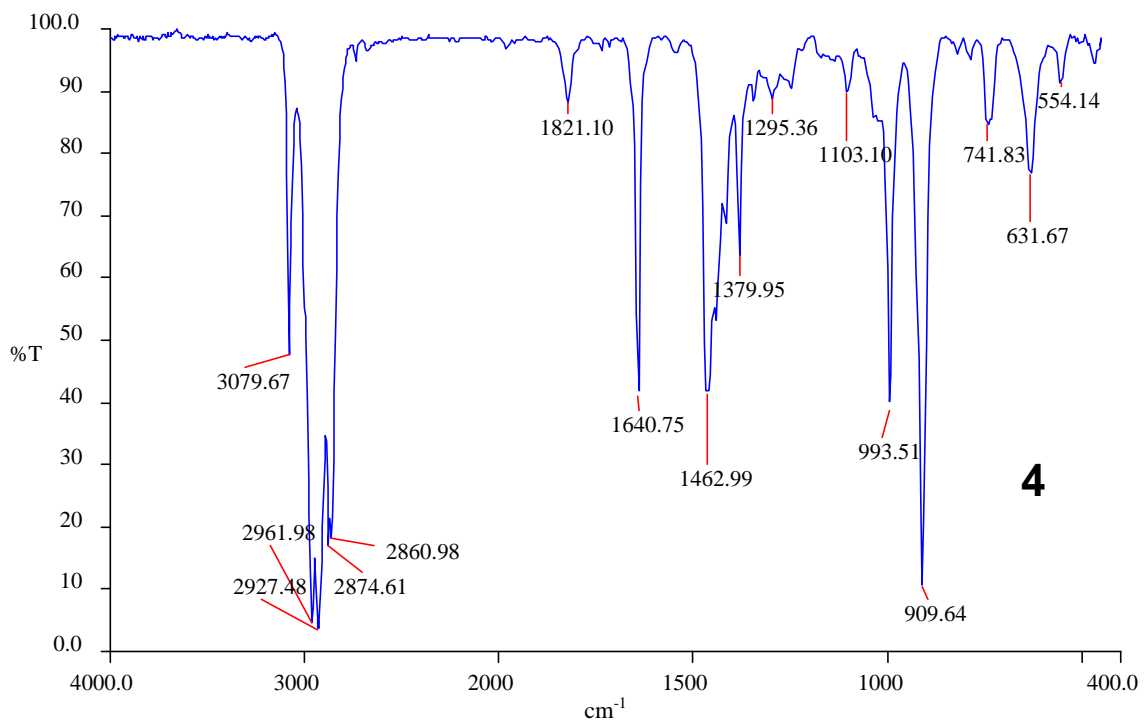
- a) R. J. Fessenden y J. S. Fessenden.  
Química Orgánica.  
2ª edición, Grupo Editorial Iberoamérica, México (1982).
- b) T. W. G. Solomons.  
Química Orgánica.  
1ª edición, Editorial Limusa, México (1979).
- c) R. T. Morrison y R. N. Boyd.  
Química Orgánica.  
2ª edición, Fondo Educativo Interamericano, México (1985).
- d) J. R. Dyer.  
Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds.  
Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffe, New Jersey (1965).
- e) K. Nakanishi y P. H. Solomon.  
Infrared Absorption Spectroscopy.  
2<sup>nd</sup> edition, Holden-Day Inc. (1977).
- f) R. T. Conley.  
Espectroscopia Infrarroja.  
Editorial Alhambra, España (1979).

**Espectros de IR.**

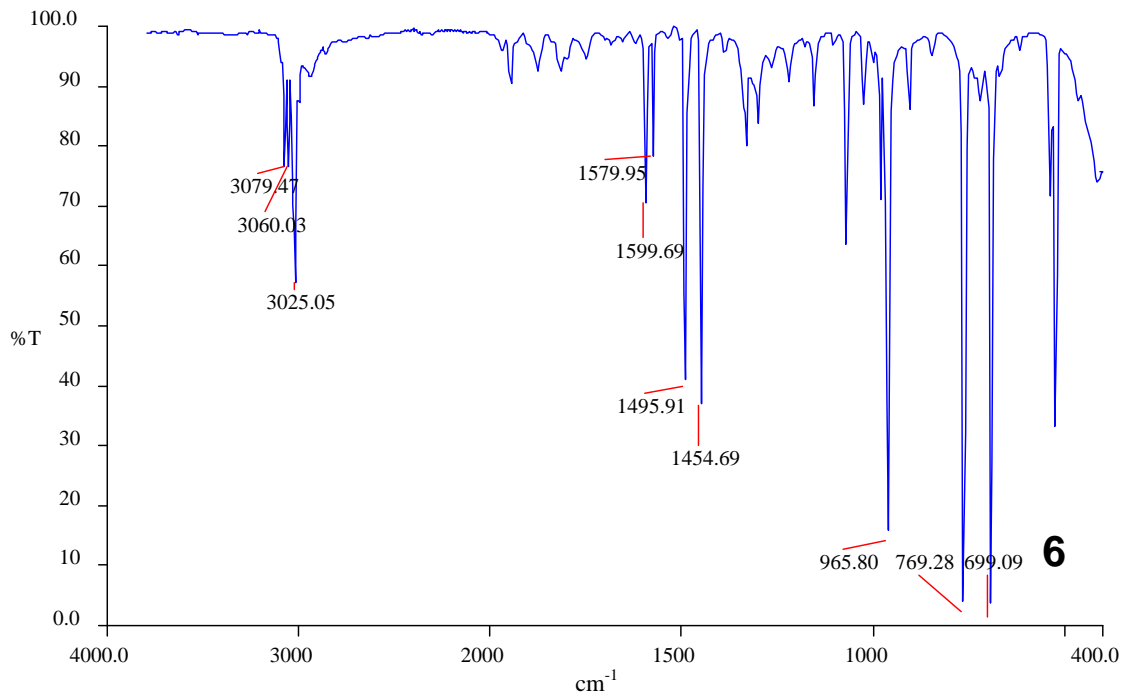
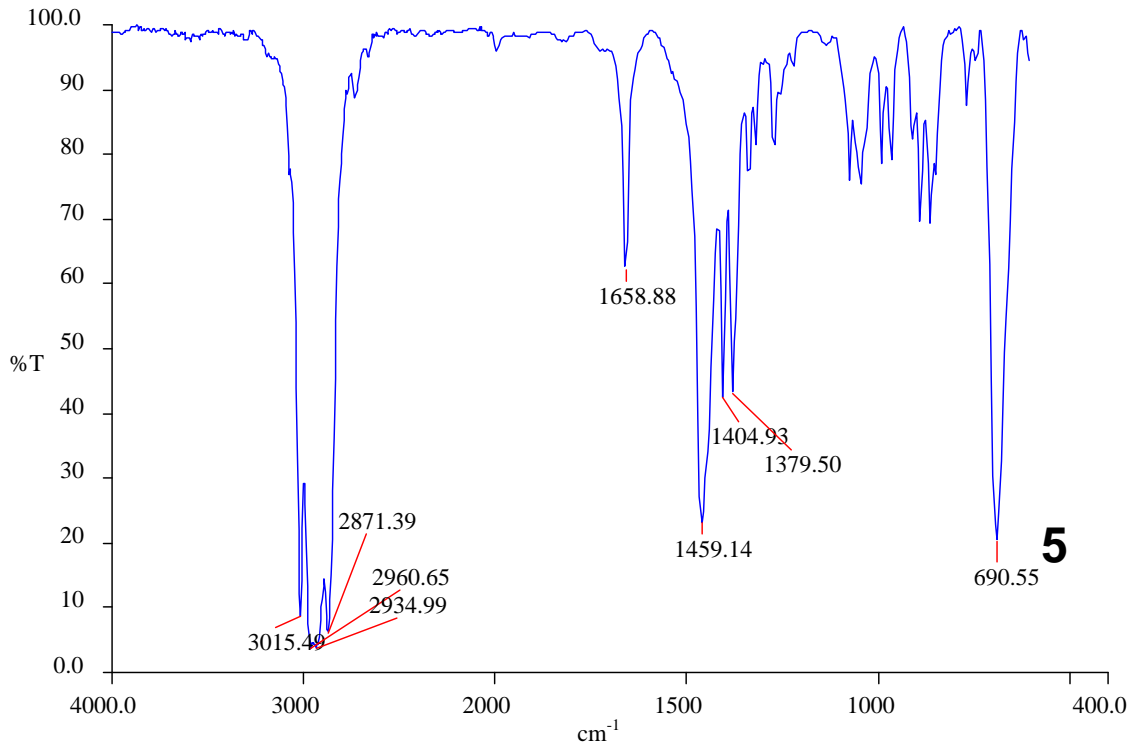


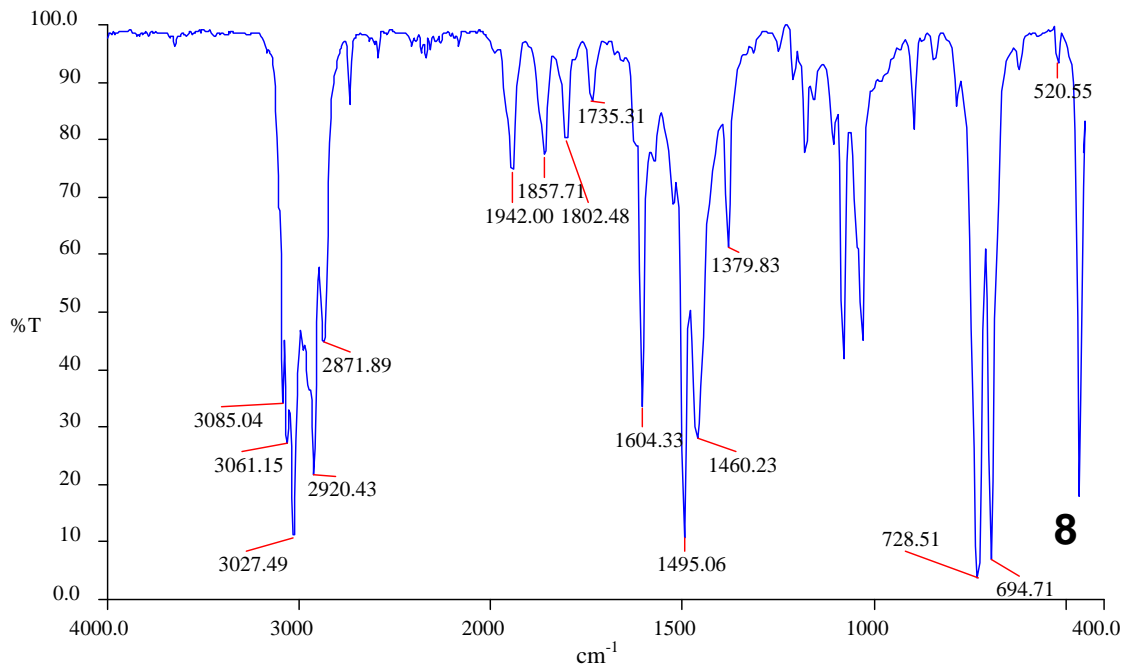
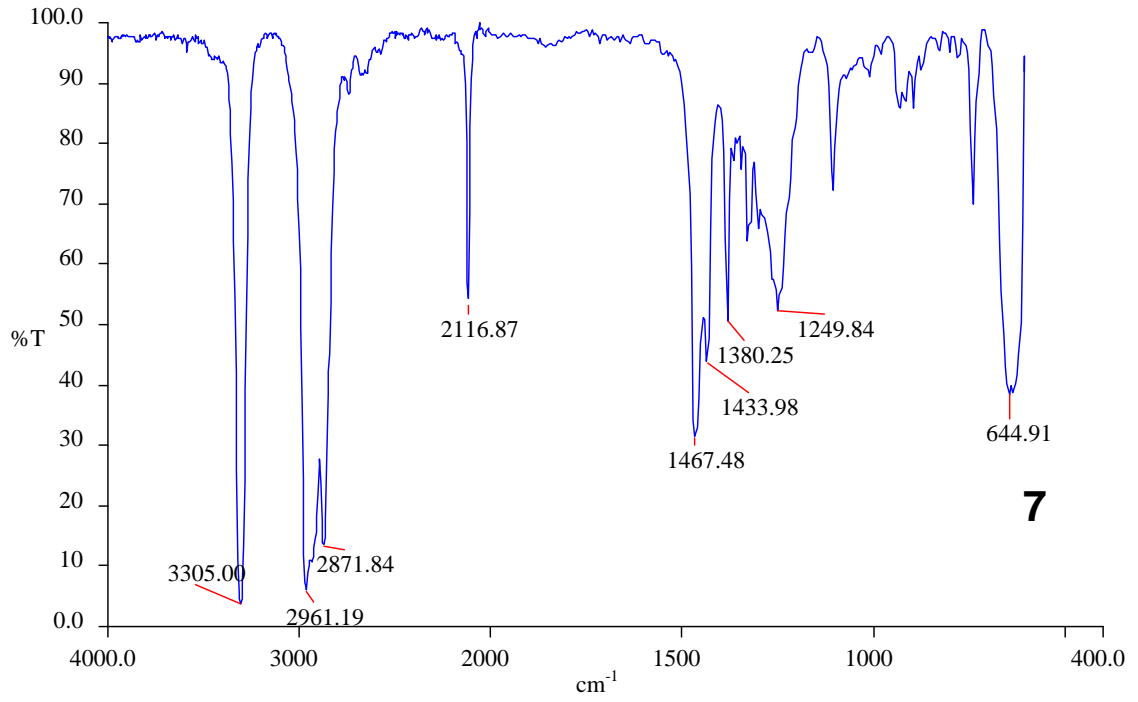


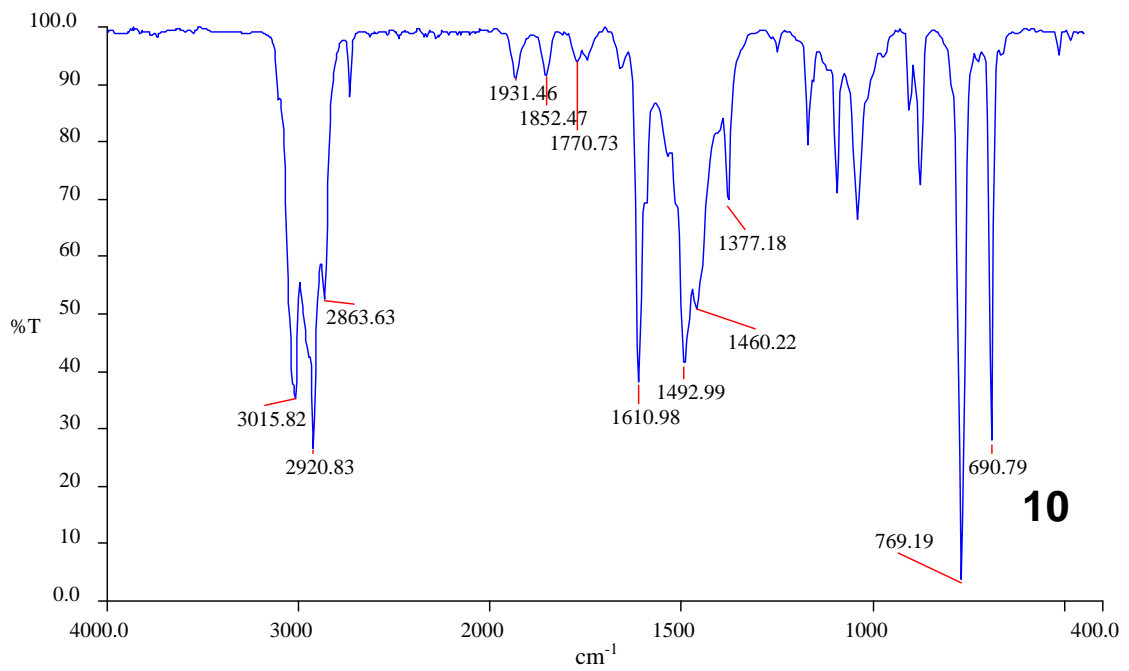
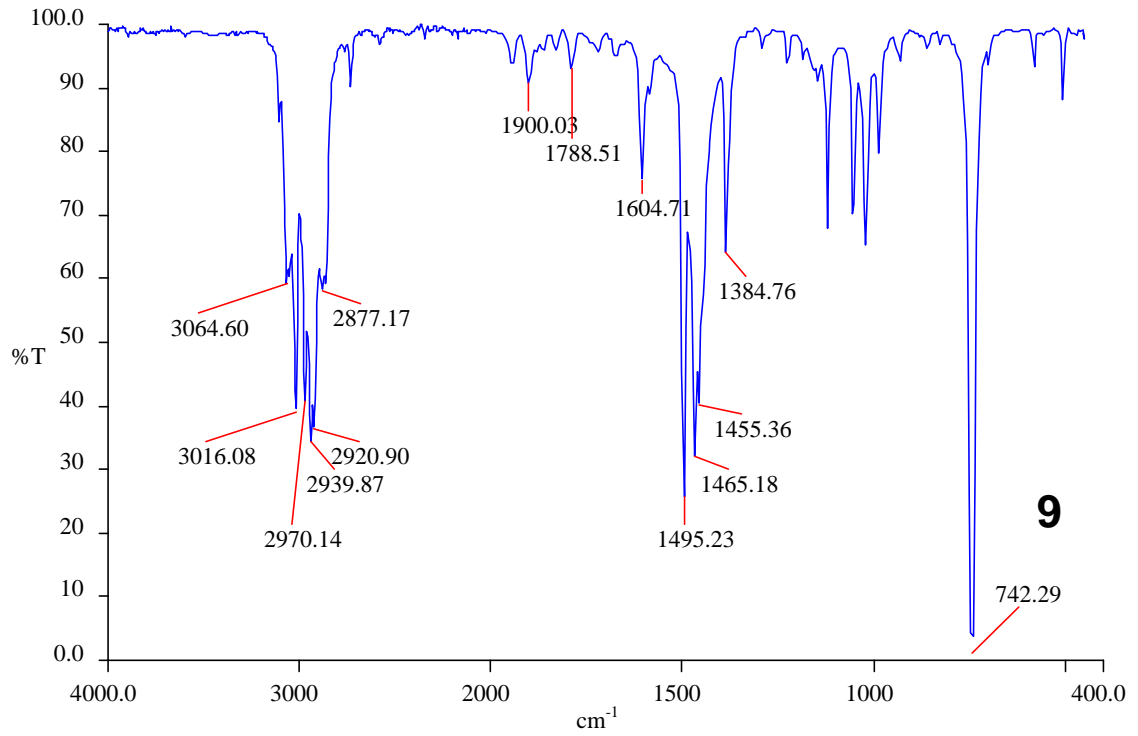
**3**

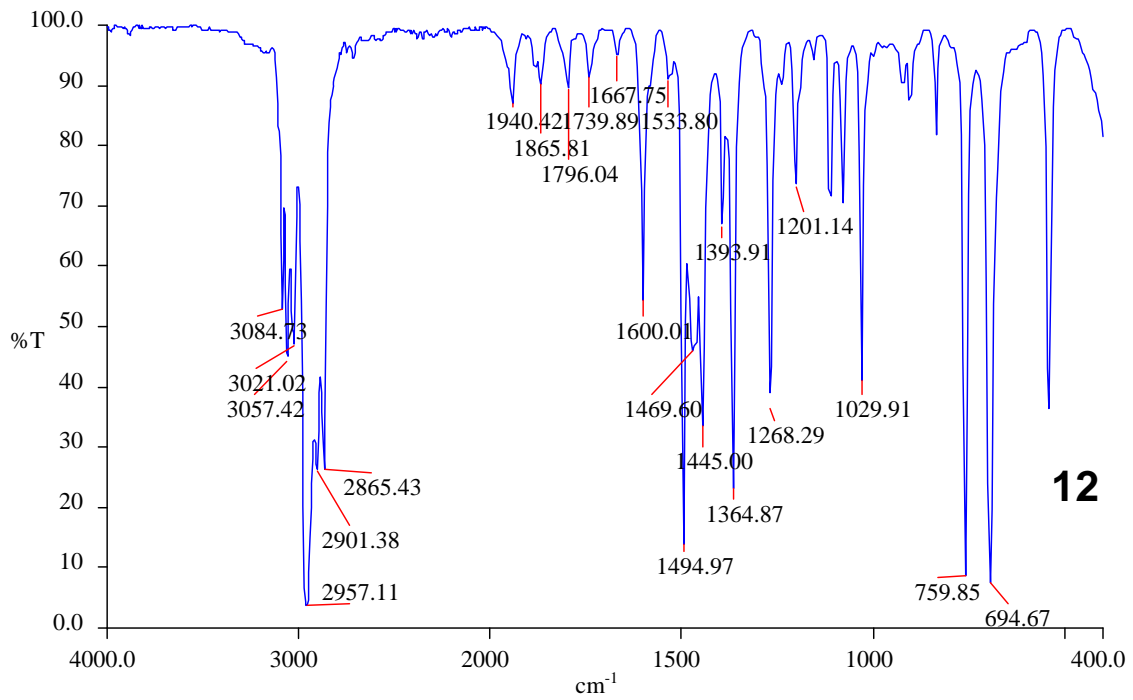
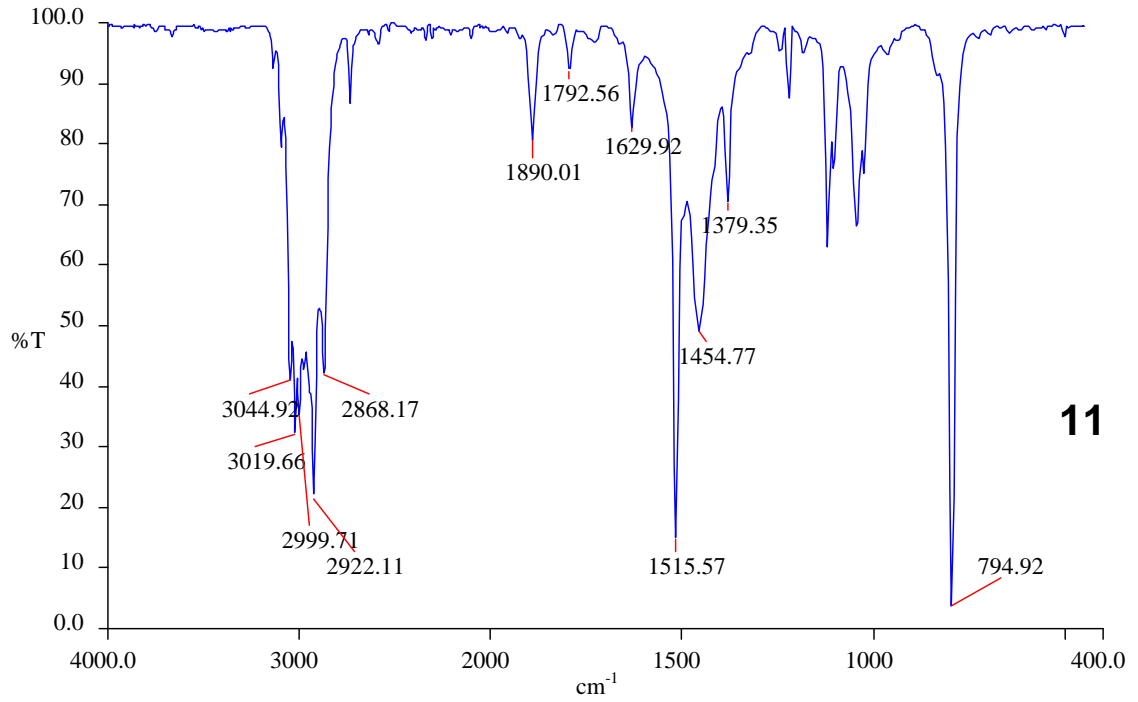


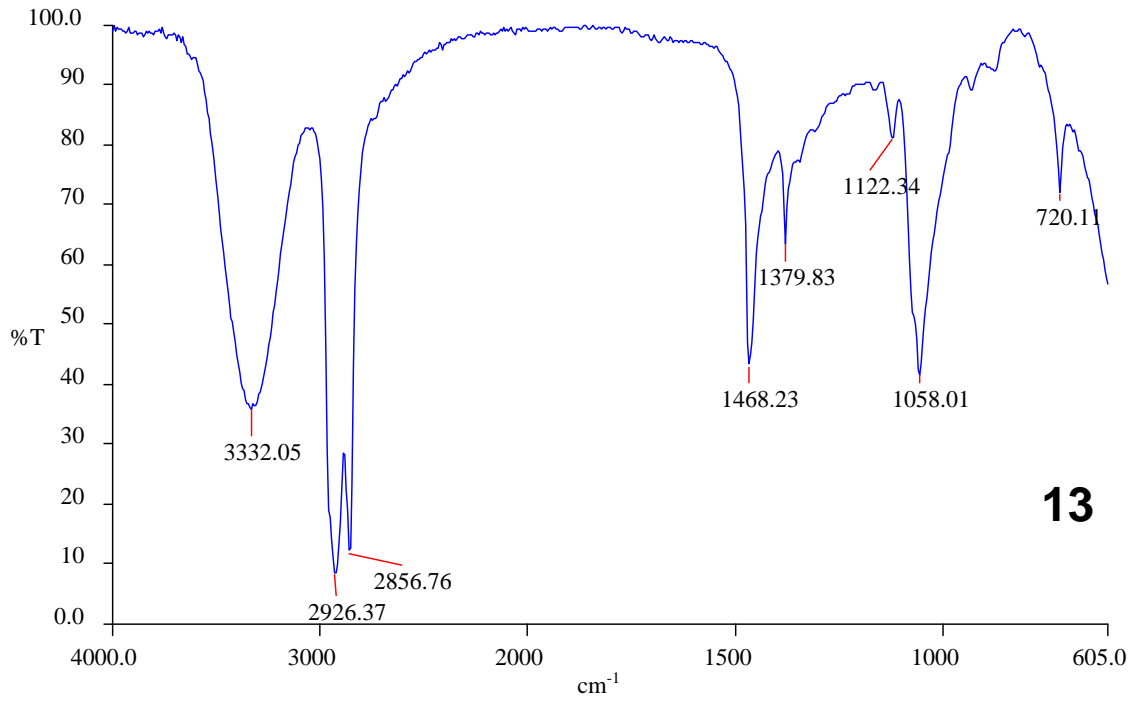
**4**



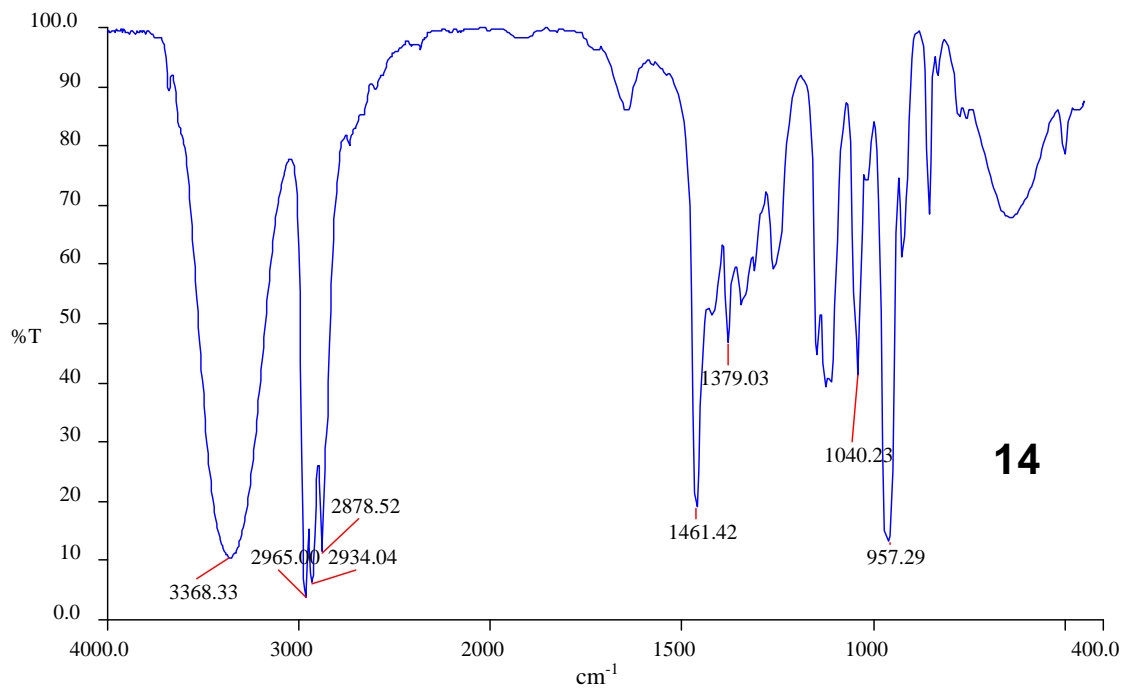






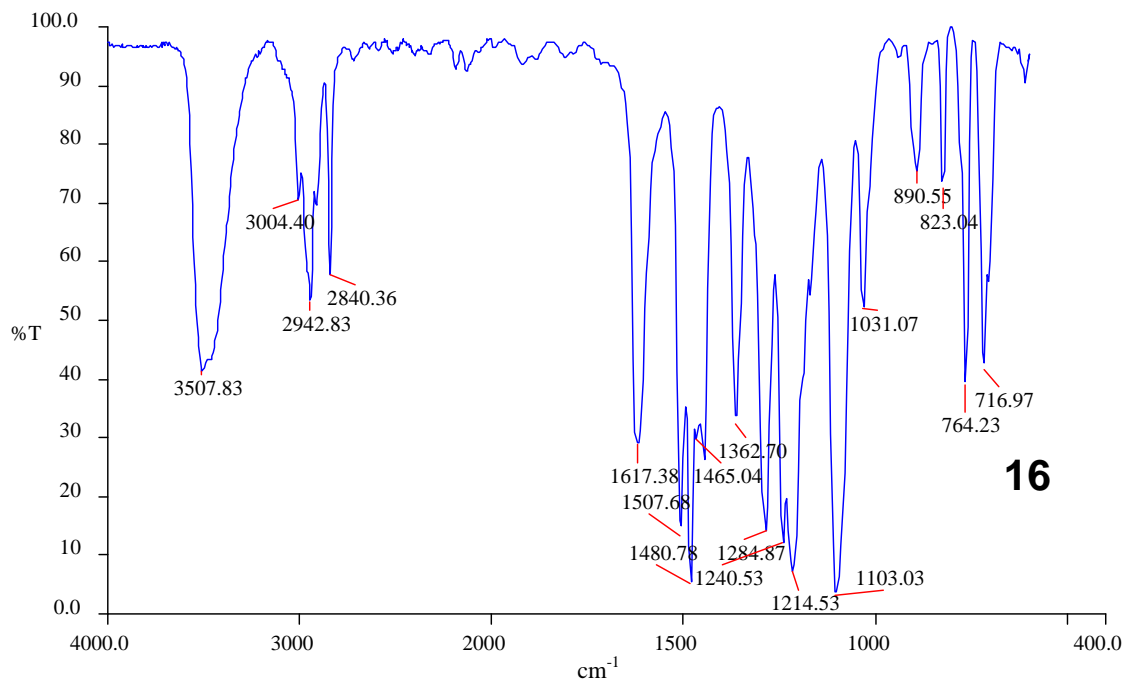
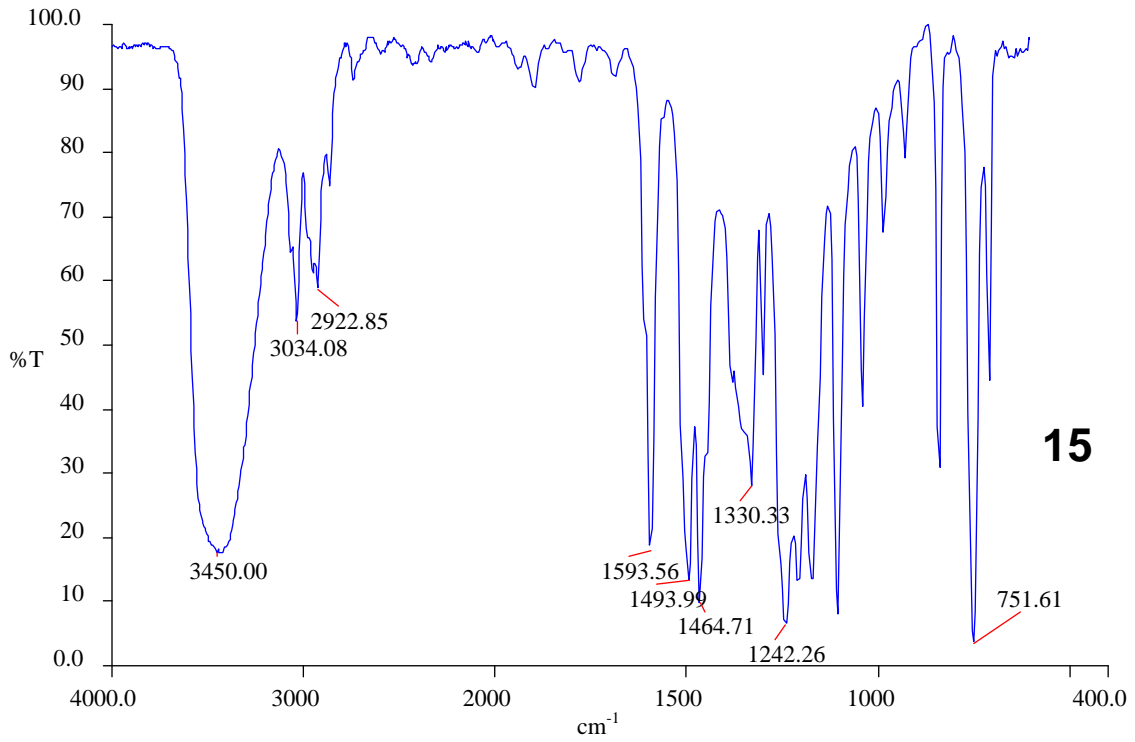


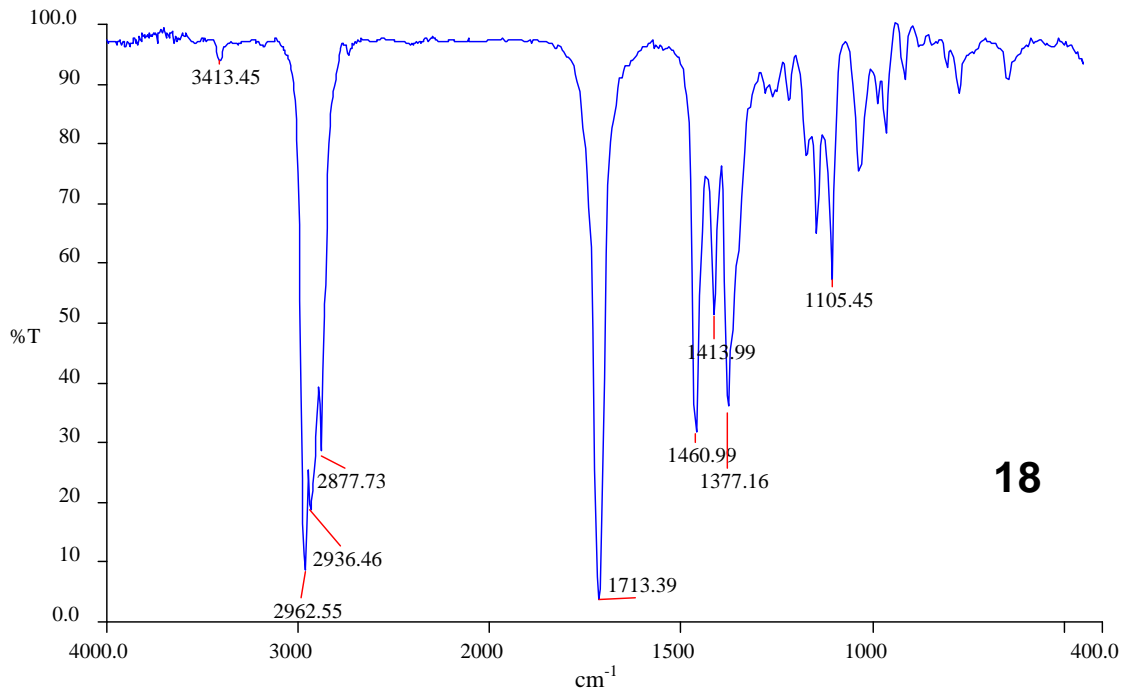
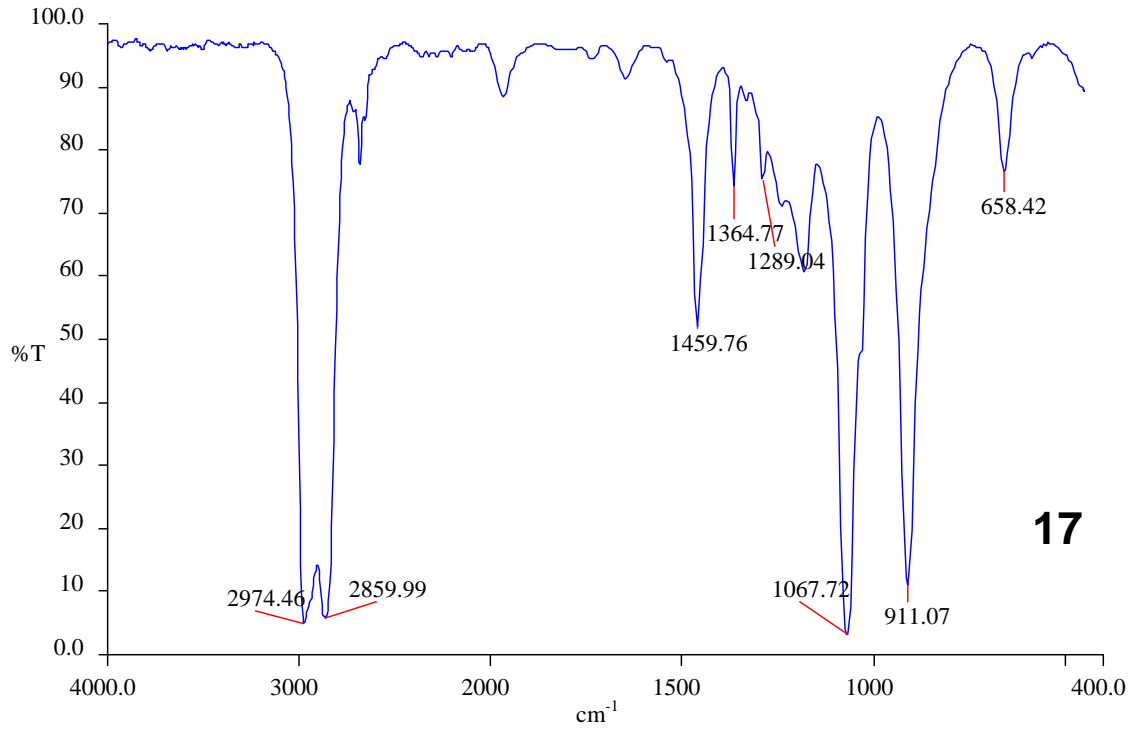
**13**

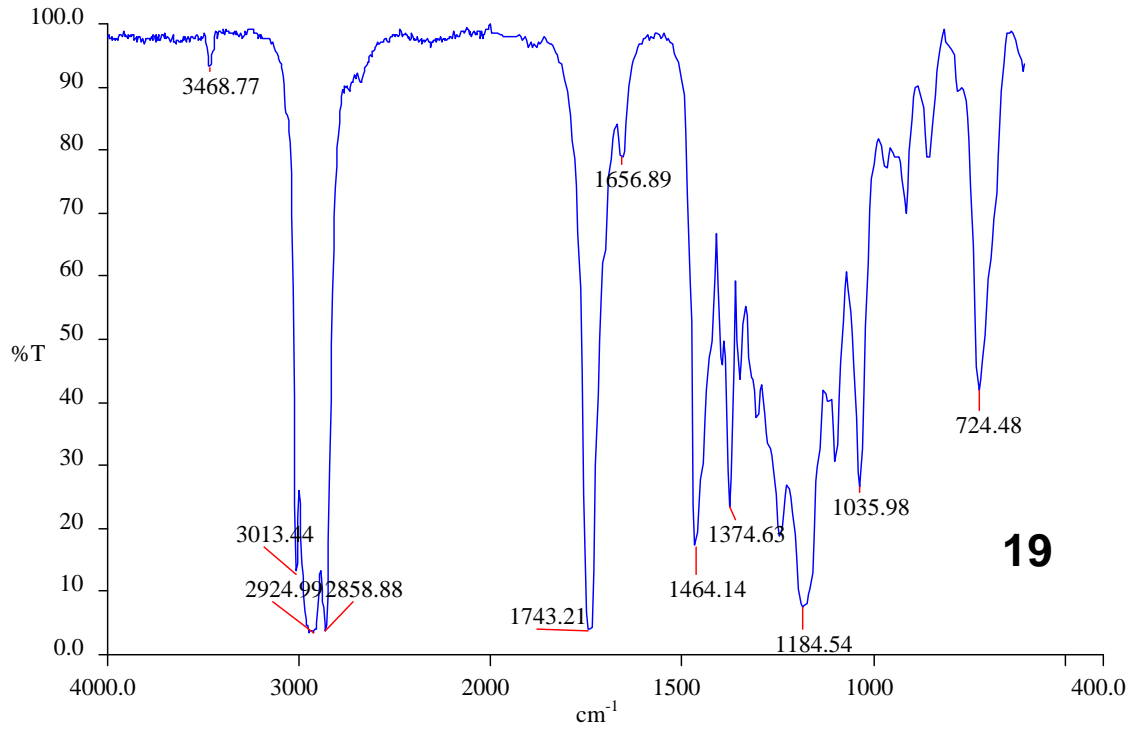


**14**

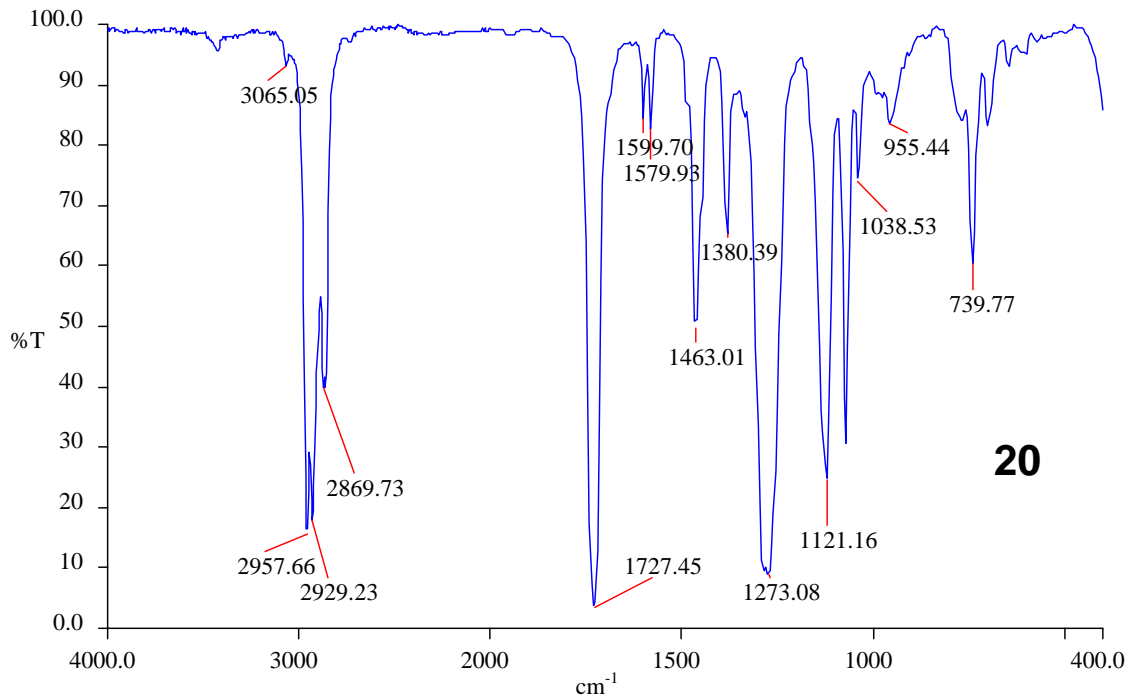




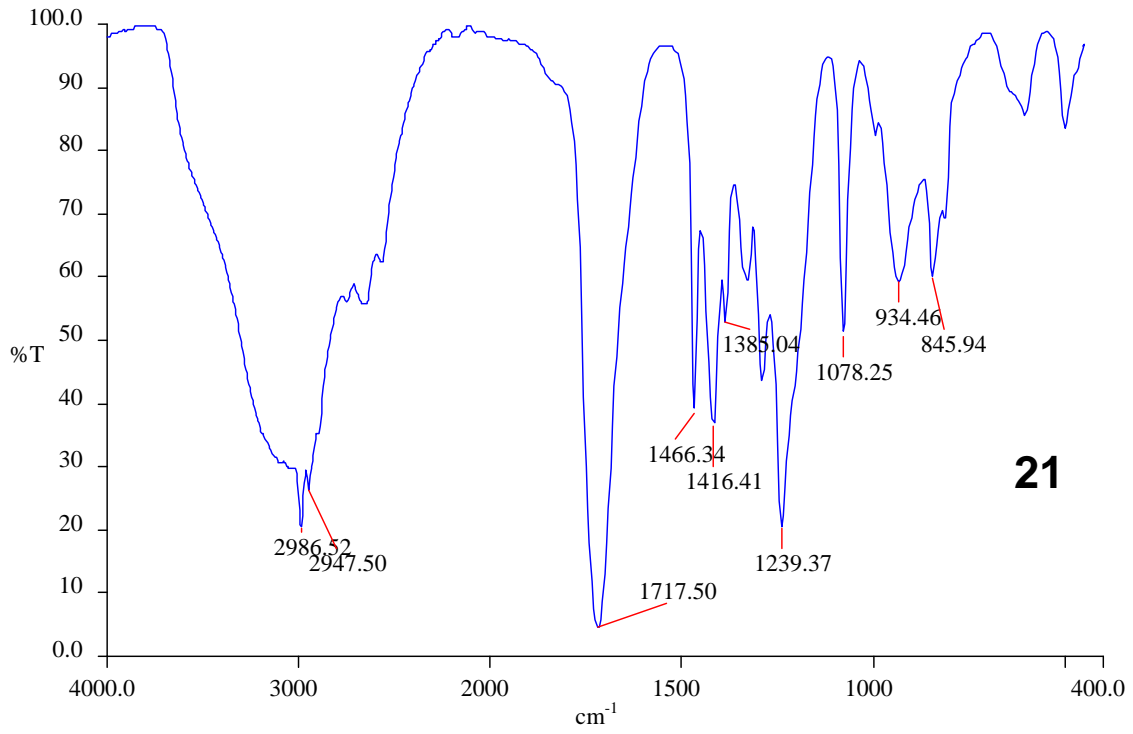




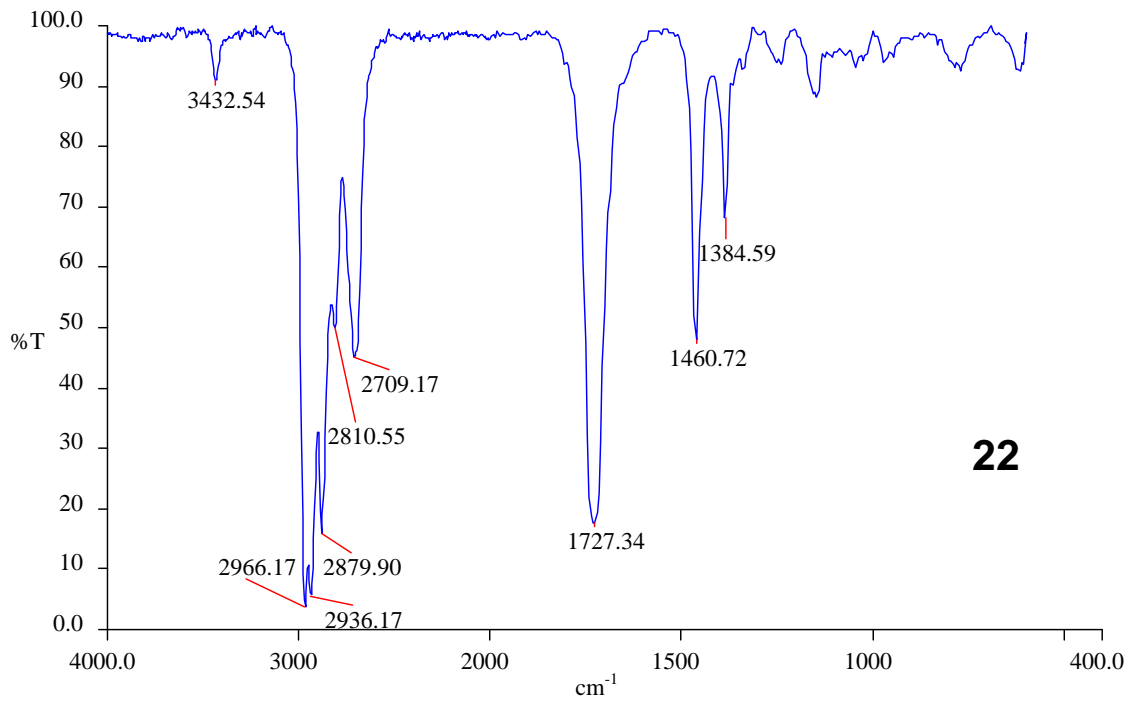
**19**



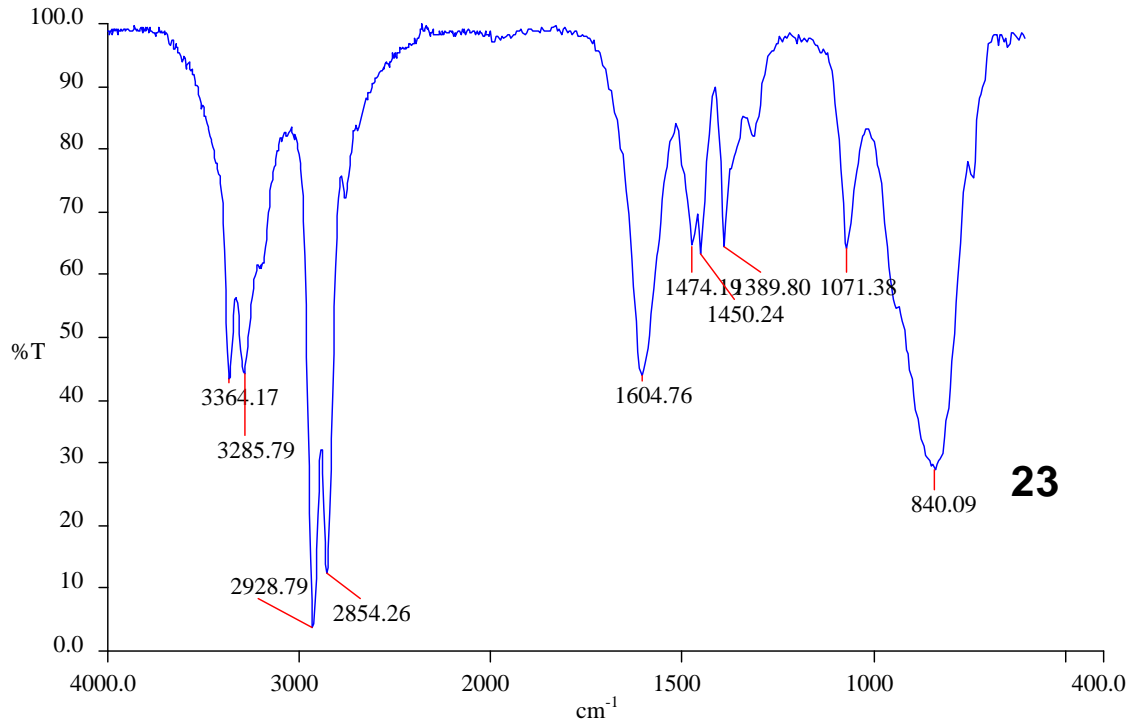
**20**



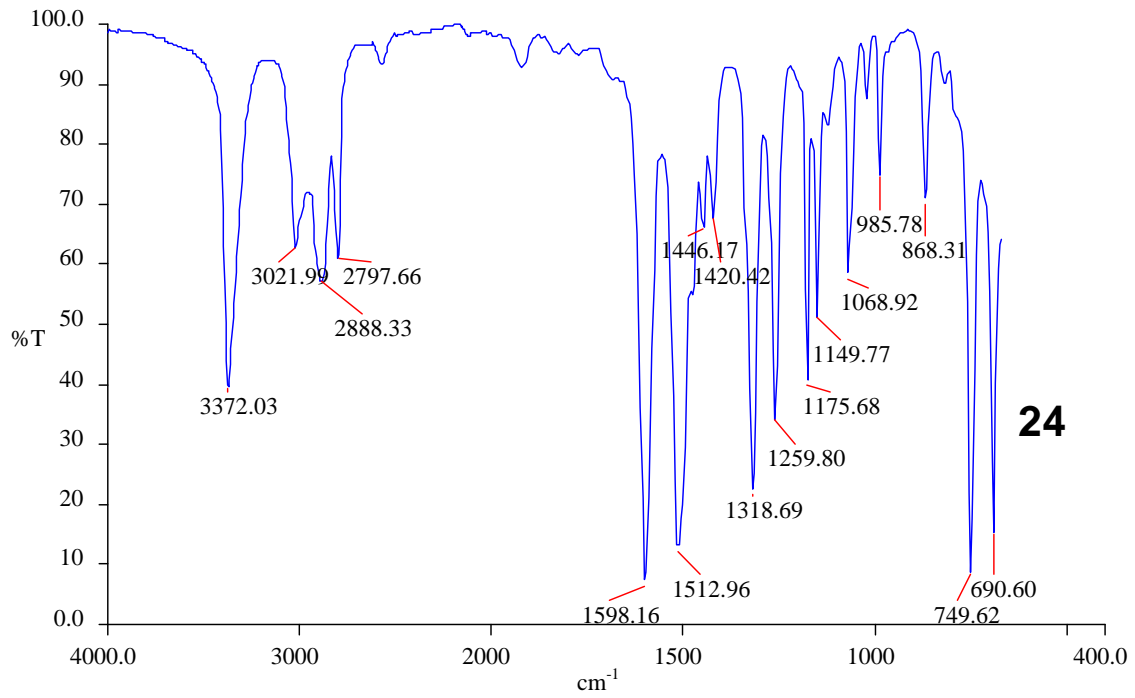
**21**



**22**



**23**



**24**