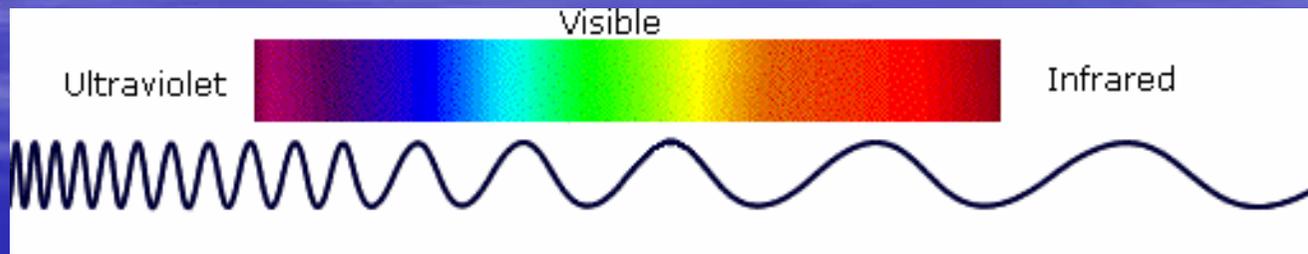


Espectroscopía Infraroja

Profesor Antonio Cárdenas R
Escuela de Ingeniería Química
Universidad de los Andes
2007

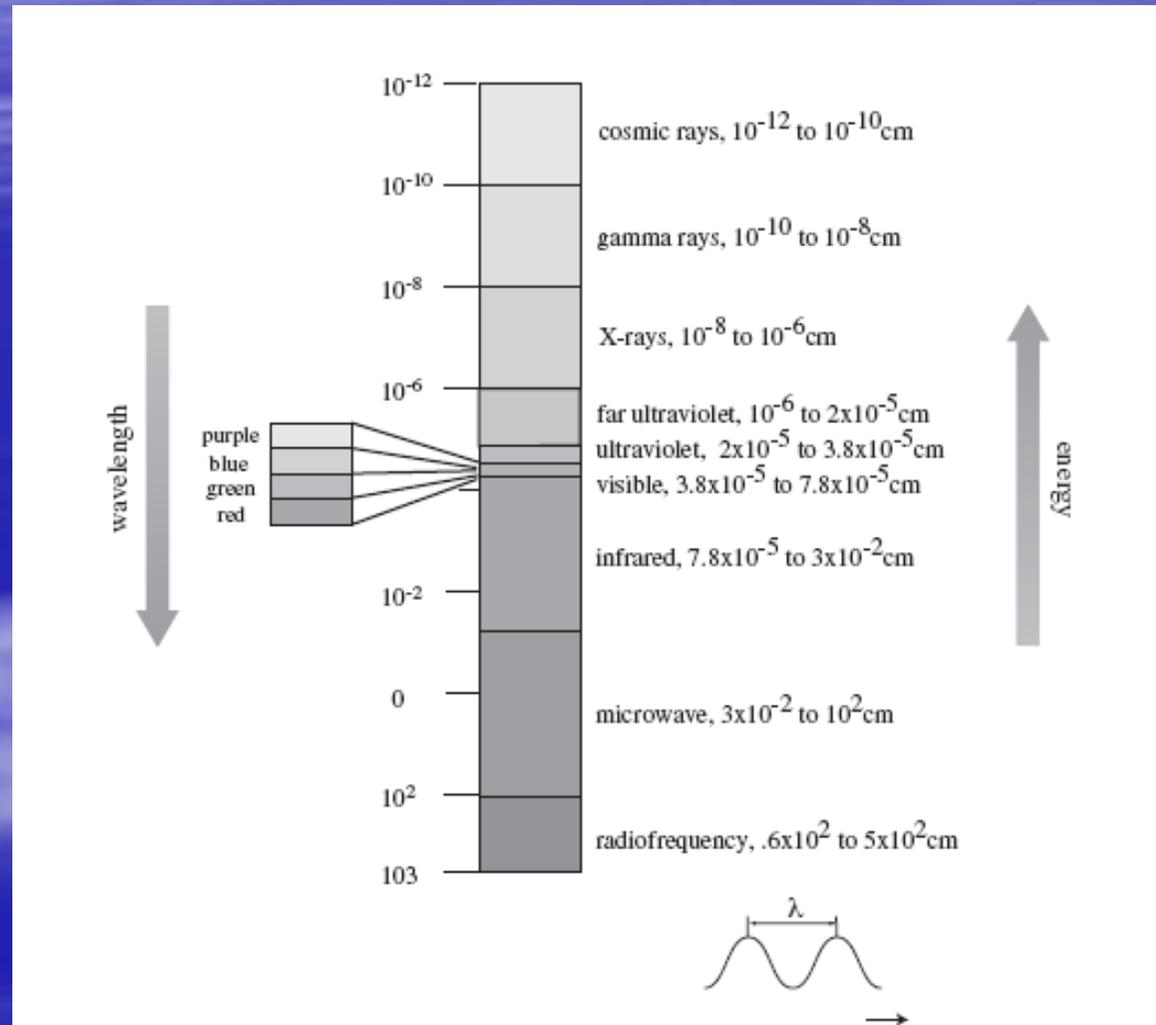
Espectroscopía Infraroja



La figura muestra la ubicación de IR (infrarojo) con respecto al visible y el UV. Hay una interacción entre la energía suministrada por las ondas y las moléculas, que en el caso del IR, se transforma en vibraciones y estiramientos de los átomos que conforman las moléculas.

Las energías de los fotones del IR están entre 1 y 15 Kcal/mol.

Espectroscopía Infraroja

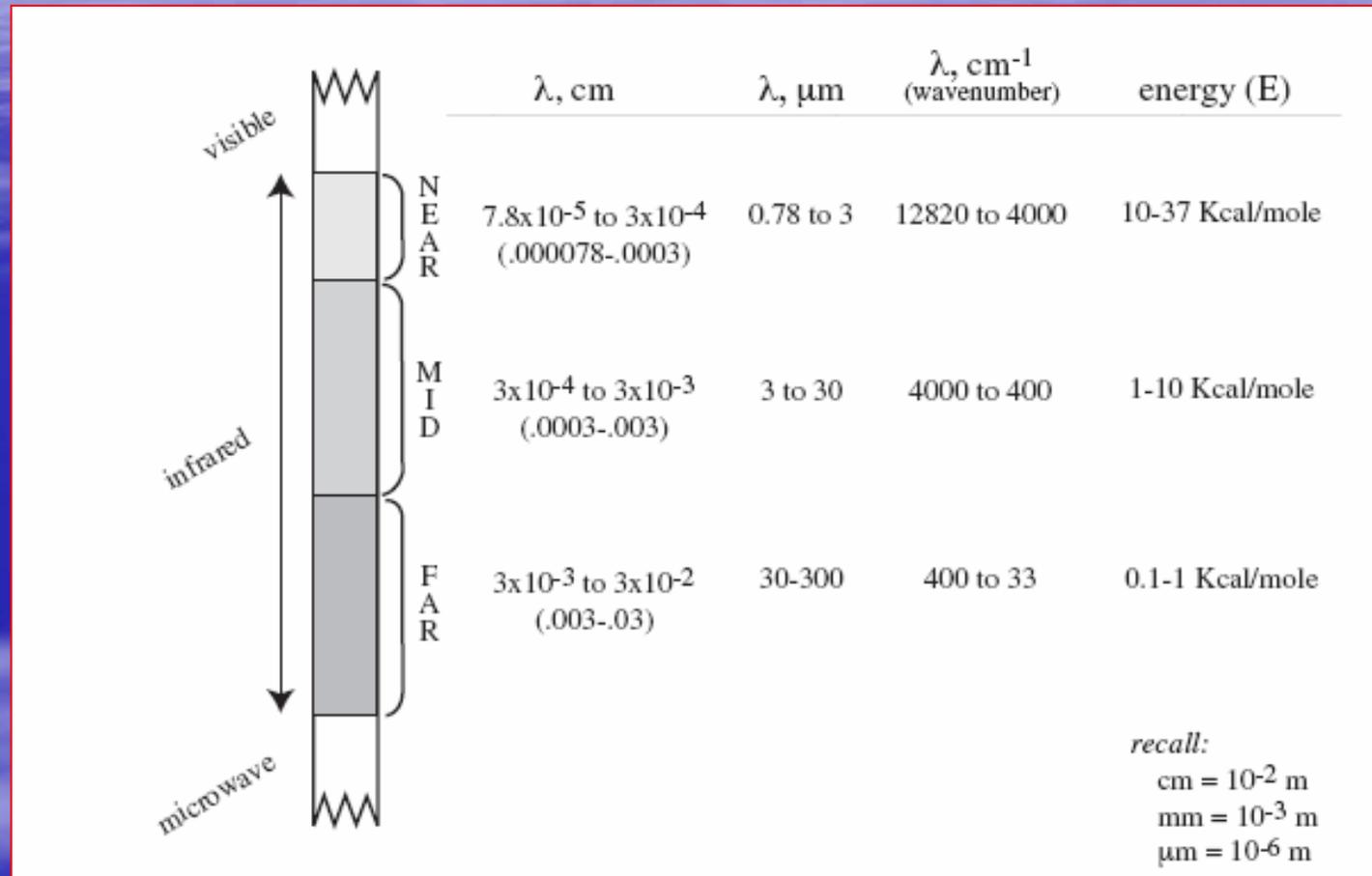


Se muestra una visión mas amplia del espectro electromagnético.

El número de onda es el inverso de la longitud de onda:
 $\nu = 1/\lambda$

A menor longitud de onda, mayor energía.

Espectroscopía Infraroja



Se muestran las diferentes zonas del espectro infrarojo: cercano, medio y lejano.

Espectroscopía Infrarroja

Para tener una idea de cómo influyen los fotones sobre el comportamiento de las moléculas, se puede utilizar el modelo de dos masas (átomos) ligados por un resorte. Se produce un movimiento armónico simple que sigue la ley de Hooke:

$$F = -k.y$$

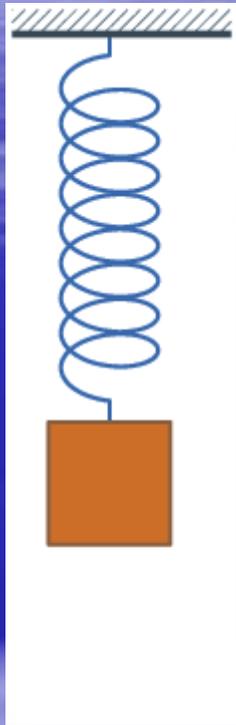
Cuando la masa está en reposo o equilibrio, la energía potencial del sistema es cero, pero al moverse las masas (debido a un trabajo hecho sobre ellas), la energía potencial del sistema aumenta. Esta energía viene dada por:

$$dE = -F.dy$$

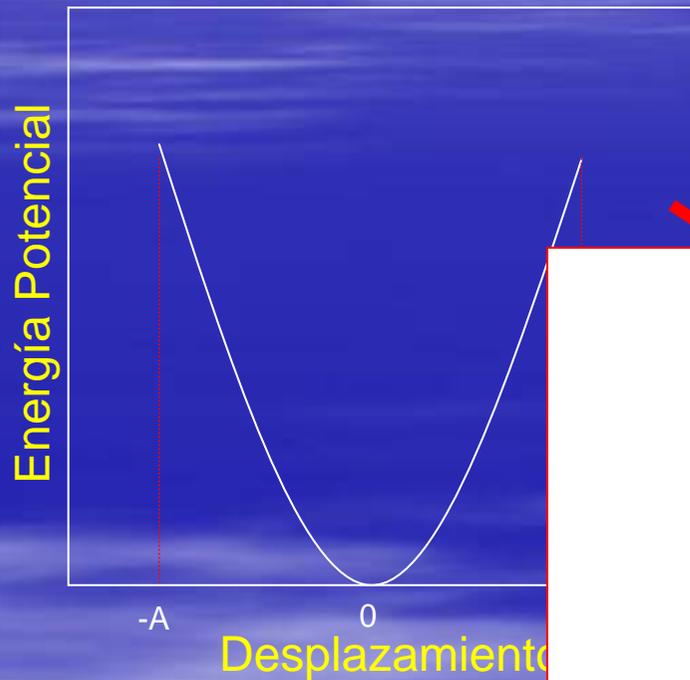
ó

$$dE = -k.y.dy$$

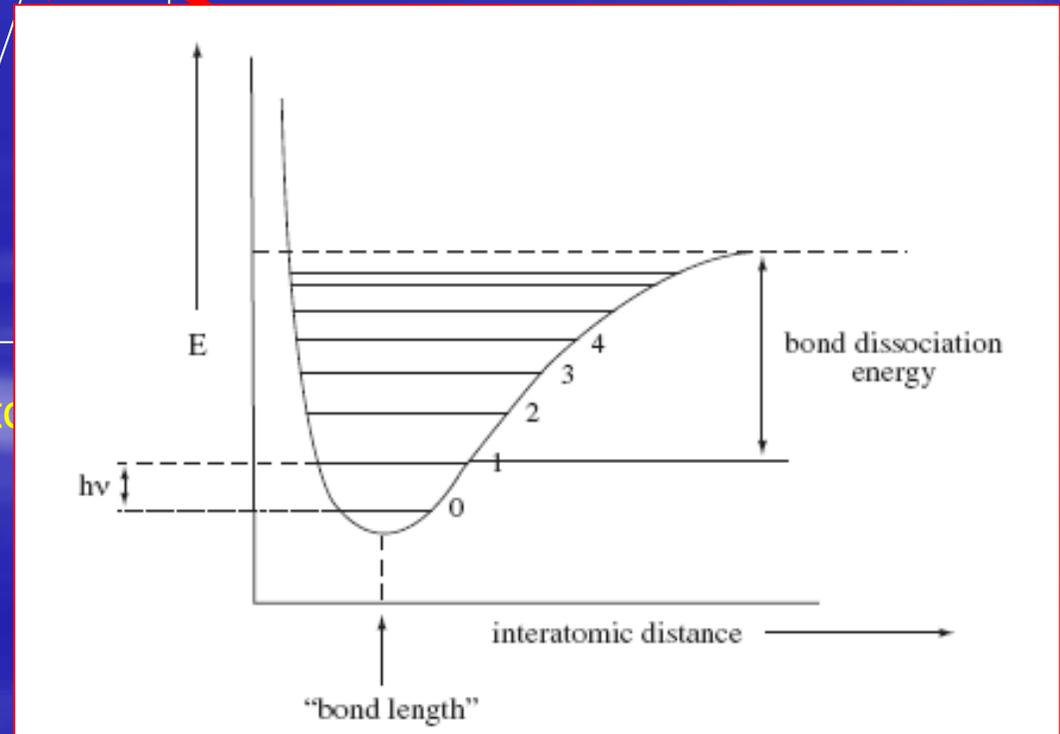
Espectroscopía Infrarroja



Movimiento armónico simple



Oscilador no armónico



Espectroscopía Infraroja

Si se integra desde la posición de equilibrio:

$$\int_0^E dE = k \int_0^y y dy$$

cuyo resultado es:

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

El movimiento de la masa en función del tiempo se puede establecer a partir de las leyes de Newton:

$$F = m.a$$

Donde:

$$a = \frac{d^2y}{dt^2}$$

y

$$m \frac{d^2y}{dt^2} = -k.y$$

Espectroscopía Infraroja

La solución a esta ecuación es una solución periódica multiplicada por $-k/m$.
La función coseno cumple con este requisito:

$$y = A \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot t)$$

Donde A es la amplitud y ν la frecuencia natural de vibración.
La segunda derivada de la ecuación anterior es:

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = -4 \cdot \pi^2 \cdot \nu^2 A \cos 2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot t$$

Al sustituir las ecuaciones en:

$$m \cdot a = -k \cdot y$$

se tiene:

$$k \cdot A \cos 2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot t = 4 \cdot \pi^2 \cdot \nu^2 \cdot m \cdot A \cos 2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot t$$

de donde se obtiene que:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

como se observa la frecuencia es independiente de la energía entregada al sistema. La variación de energía se refleja en la amplitud A.

Espectroscopía Infraroja

Cuando se sustituye la masa por dos masas unidas por un resorte se tiene la masa reducida μ :

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

Al sustituir en la ecuación de frecuencia queda:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}}$$

La energía que recibe una molécula debido a los fotones se puede escribir como:

$$E = h \cdot \nu$$

Donde h es la constante de Planck ($h = 6,62607095 \cdot 10^{-34}$ J.s).

Ahora bien, la mecánica cuántica restringe los niveles de energía que eventualmente pueden interactuar con las moléculas, así:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \cdot \nu$$

donde n es el número vibracional que puede tomar valores enteros de cero en adelante.

Espectroscopía Infraroja

Para que haya transiciones en las moléculas es necesario que la energía suministrada coincida exactamente con dos niveles de energía diferentes de dos niveles cuánticos vibracionales:

$$\Delta E = h.\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

entre los niveles 0 y 1 se tiene:

$$E_0 = \frac{1}{2} h.\nu \quad \text{y} \quad E_1 = \frac{3}{2} h.\nu$$

La energía requerida es la diferencia de energía entre los niveles que es igual a $h.\nu$

La frecuencia viene dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

La expresión anterior en números de onda es:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5,3 \cdot 10^{-12} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Espectroscopía Infrarroja

Calcular el número de onda y la longitud de onda aproximados del pico de absorción fundamental correspondiente de tensión del grupo carbonilo, C=O.

$$m_1 = \frac{12 * 10^{-3} \text{ Kg / mol}}{6,0 * 10^{-23} \text{ átomos / mol}} * 1 \text{ átomo} = 2,0 * 10^{-26} \text{ Kg}$$

$$m_2 = \frac{16 * 10^{-3} \text{ Kg / mol}}{6,0 * 10^{-23} \text{ átomos / mol}} * 1 \text{ átomo} = 2,7 * 10^{-26} \text{ Kg}$$

La masa reducida, μ :

$$\mu = \frac{2,0 * 10^{-26} \text{ Kg} * 2,7 * 10^{-26} \text{ Kg}}{(2,0 + 2,7) * 10^{-26} \text{ Kg}} = 1,1 * 10^{-26} \text{ Kg}$$

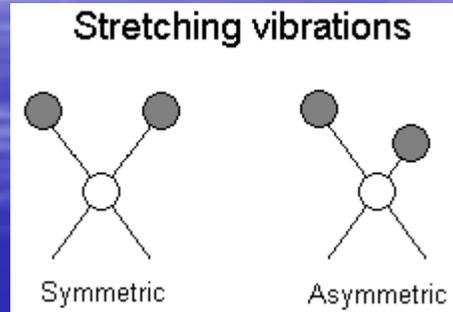
La constante de fuerza para un doble enlace es de unos $1,0 * 10^3 \text{ N/m}$.

El número de onda se calcula por:

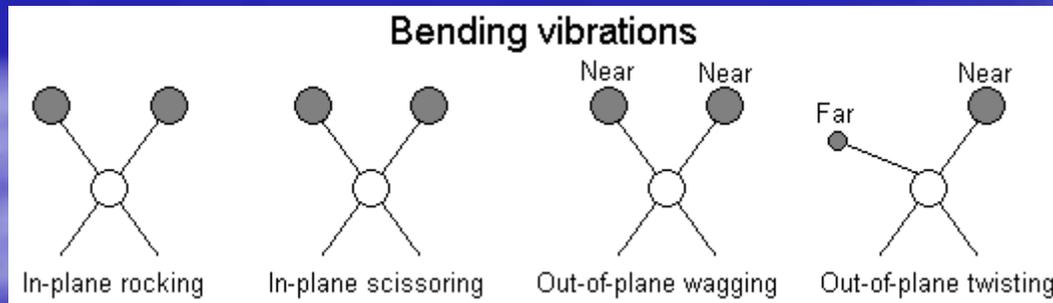
$$\bar{\nu} = 5,3 * 10^{-12} \text{ s / cm} \sqrt{\frac{1 * 10^3 \text{ N / m}}{1,1 * 10^{-26} \text{ Kg}}} = 1,6 * 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

La banda experimental del grupo carbonilo se encuentra entre 1600 y 1800 cm^{-1} ($6,3$ a $5,6 \mu\text{m}$).

Espectroscopía Infraroja



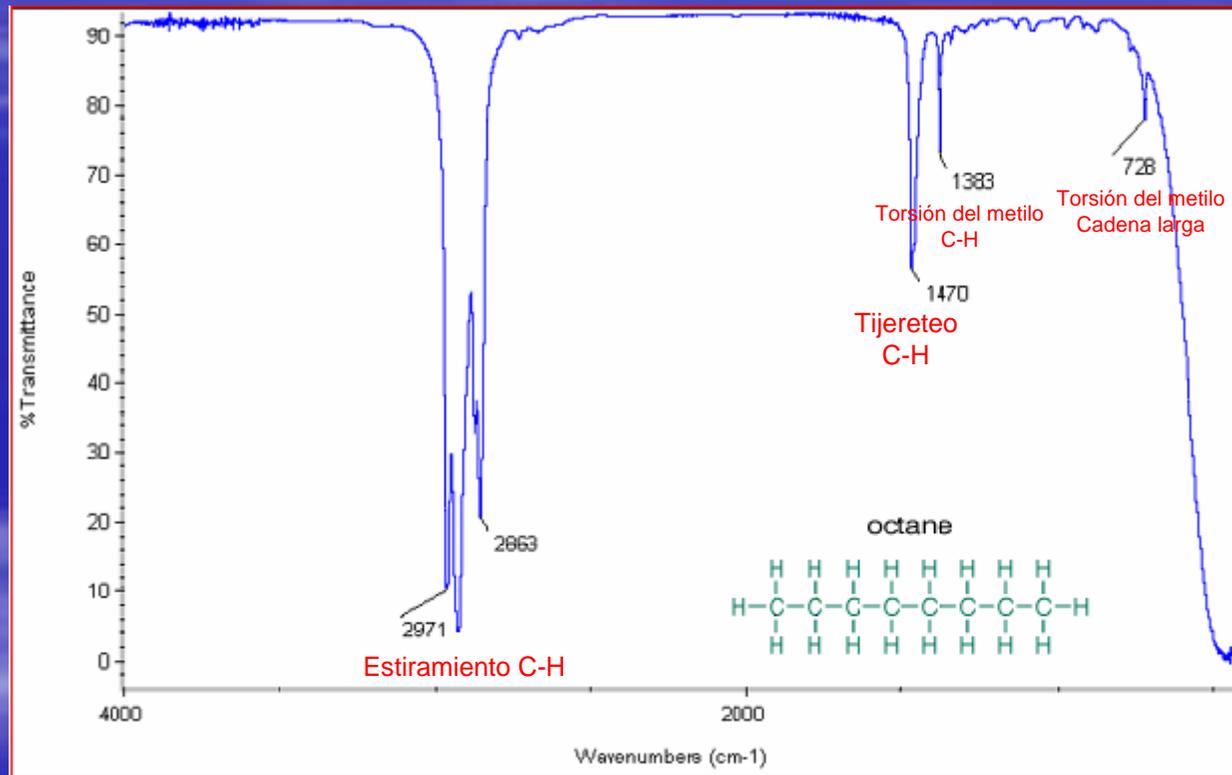
Vibraciones de tensión simétricas y asimétricas



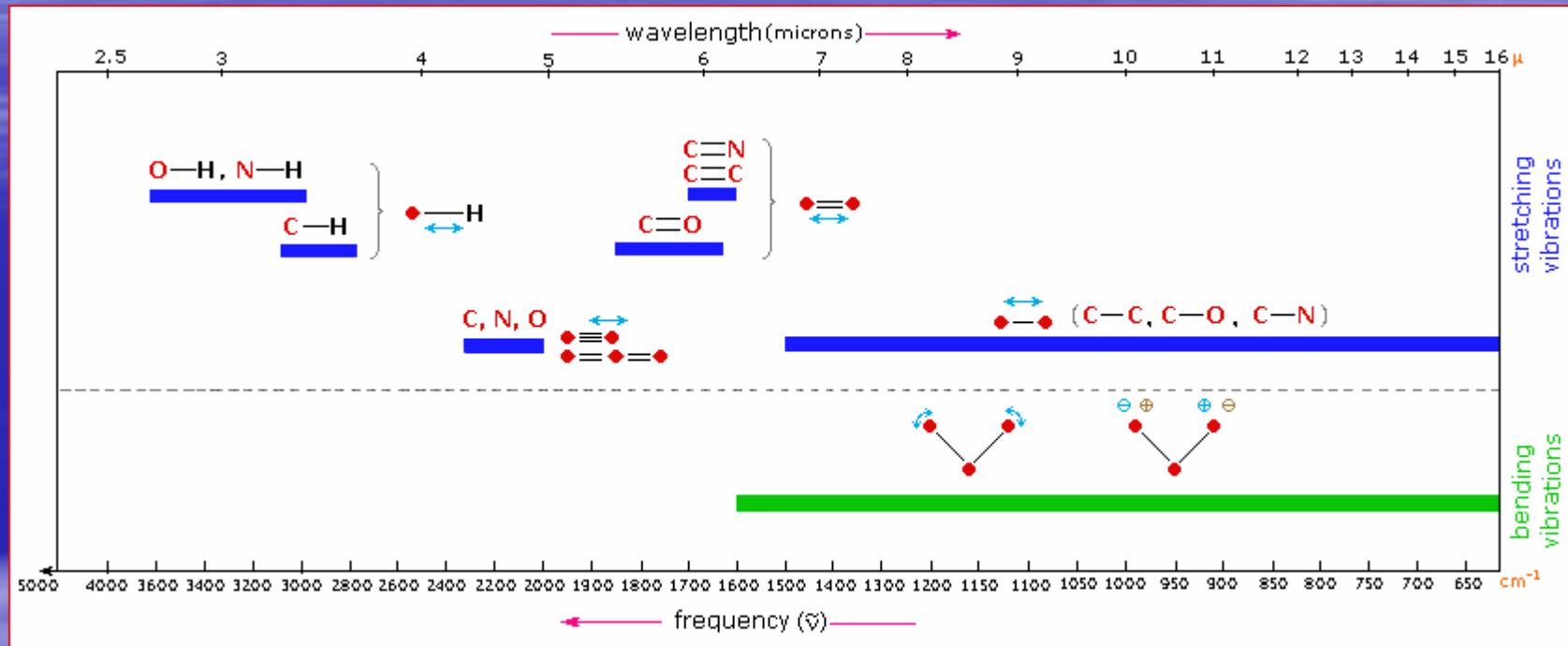
Varias formas de vibraciones de flexión:

- Balanceo en el plano
- Tijereteo en el plano
- Aleteo fuera del plano
- Torsión fuera del plano

Espectroscopía Infrarroja



Espectroscopía Infrarroja



Bandas de absorción de grupos diferentes

Espectroscopía Infraroja

Functional Class	Stretching Vibrations			Bending Vibrations		
	Range (nm)	Intensity	Assignment	Range (nm)	Intensity	Assignment
Alkanes	2850-3000	str	CH ₃ , CH ₂ & CH 2 or 3 bands	1350-1470 1370-1390 720-725	med med wk	CH ₂ & CH ₃ deformation CH ₃ deformation CH ₂ rocking
Alkenes	3020-3100 1630-1680 1900-2000	med var str	=C-H & =CH ₂ (usually sharp) C=C (symmetry reduces intensity) C=C asymmetric stretch	880-995 780-850 675-730	str med med	=C-H & =CH ₂ (out-of-plane bending) cis-RCH=CHR
Alkynes	3300 2100-2250	str var	C-H (usually sharp) C≡C (symmetry reduces intensity)	600-700	str	C-H deformation
Arenes	3030 1600 & 1500	var med-wk	C-H (may be several bands) C=C (in ring) (2 bands) (3 if conjugated)	690-900	str-med	C-H bending & ring puckering
Alcohols & Phenols	3580-3650 3200-3550 970-1250	var str str	O-H (free), usually sharp O-H (H-bonded), usually broad C-O	1330-1430 650-770	med var-wk	O-H bending (in-plane) O-H bend (out-of-plane)
Amines	3400-3500 (dil. soln.) 3300-3400 (dil. soln.) 1000-1250	wk wk med	N-H (1°-amines), 2 bands N-H (2°-amines) C-N	1550-1650 660-900	med-str var	NH ₂ scissoring (1°-amines) NH ₂ & N-H wagging (shifts on H-bonding)
Aldehydes & Ketones	2690-2840 (2 bands) 1720-1740 1710-1720 1690 1675 1745 1780	med str str str str str str	C-H (aldehyde C-H) C=O (saturated aldehyde) C=O (saturated ketone) aryl ketone α,β-unsaturation cyclopentanone cyclobutanone	1350-1360 1400-1450 1100	str str med	α-CH ₃ bending α-CH ₂ bending C-C-C bending
Carboxylic Acids & Derivatives	2500-3300 (acids) overlap C-H 1705-1720 (acids)	str str	O-H (very broad) C=O (H-bonded)	1395-1440	med	C-O-H bending

Espectroscopía Infraroja

	1210-1320 (acids)	med-str	O-C (sometimes 2-peaks)			
	1785-1815 (acyl halides)	str	C=O			
	1750 & 1820 (anhydrides)	str	C=O (2-bands)			
	1040-1100	str	O-C			
	1735-1750 (esters)	str	C=O			
	1000-1300	str	O-C (2-bands)	1590-1650	med	N-H (1;-amide) II band
	1630-1695 (amides)	str	C=O (amide I band)	1500-1560	med	N-H (2;-amide) II band
Nitriles	2240-2260	med	C≡N (sharp)			
Isocyanates, Isothiocyanates, Diimides, Azides & Ketenes	2100-2270	med	-N=C=O, -N=C=S -N=C=N-, -N ₃ , C=C=O			

Espectroscopía Infraroja

Otros grupos funcionales

Functional Class	Characteristic Absorptions
Sulfur Functions	
S-H thiols	2550-2600 cm^{-1} (wk & shp)
S-OR esters	700-900 (str)
S-S disulfide	500-540 (wk)
C=S thiocarbonyl	1050-1200 (str)
S=O sulfoxide	1030-1060 (str)
sulfone	1325 \pm 25 (as) & 1140 \pm 20 (s) (both str)
sulfonic acid	1345 (str)
sulfonyl chloride	1365 \pm 5 (as) & 1180 \pm 10 (s) (both str)
sulfate	1350-1450 (str)
Phosphorous Functions	
P-H phosphine	2280-2440 cm^{-1} (med & shp) 950-1250 (wk) P-H bending
(O=)PO-H phosphonic acid	2550-2700 (med)
P-OR esters	900-1050 (str)
P=O phosphine oxide	1100-1200 (str)
phosphonate	1230-1260 (str)
phosphate	1100-1200 (str)
phosphoramidate	1200-1275 (str)
Silicon Functions	
Si-H silane	2100-2360 cm^{-1} (str)
Si-OR	1000-11000 (str & brd)
Si-CH ₃	1250 \pm 10 (str & shp)
Oxidized Nitrogen Functions	
=NOH oxime	
O-H (stretch)	3550-3600 cm^{-1} (str)
C=N	1665 \pm 15
N-O	945 \pm 15
N-O amine oxide	
aliphatic	960 \pm 20
aromatic	1250 \pm 50
N=O nitroso	1550 \pm 50 (str)
nitro	1530 \pm 20 (as) & 1350 \pm 30 (s)

Espectroscopía Infrarroja

Instrumentación

Para obtener los espectros IR hay dos tipos de instrumentos: Los dispersivos y los de transformada de Fourier (FTIR).

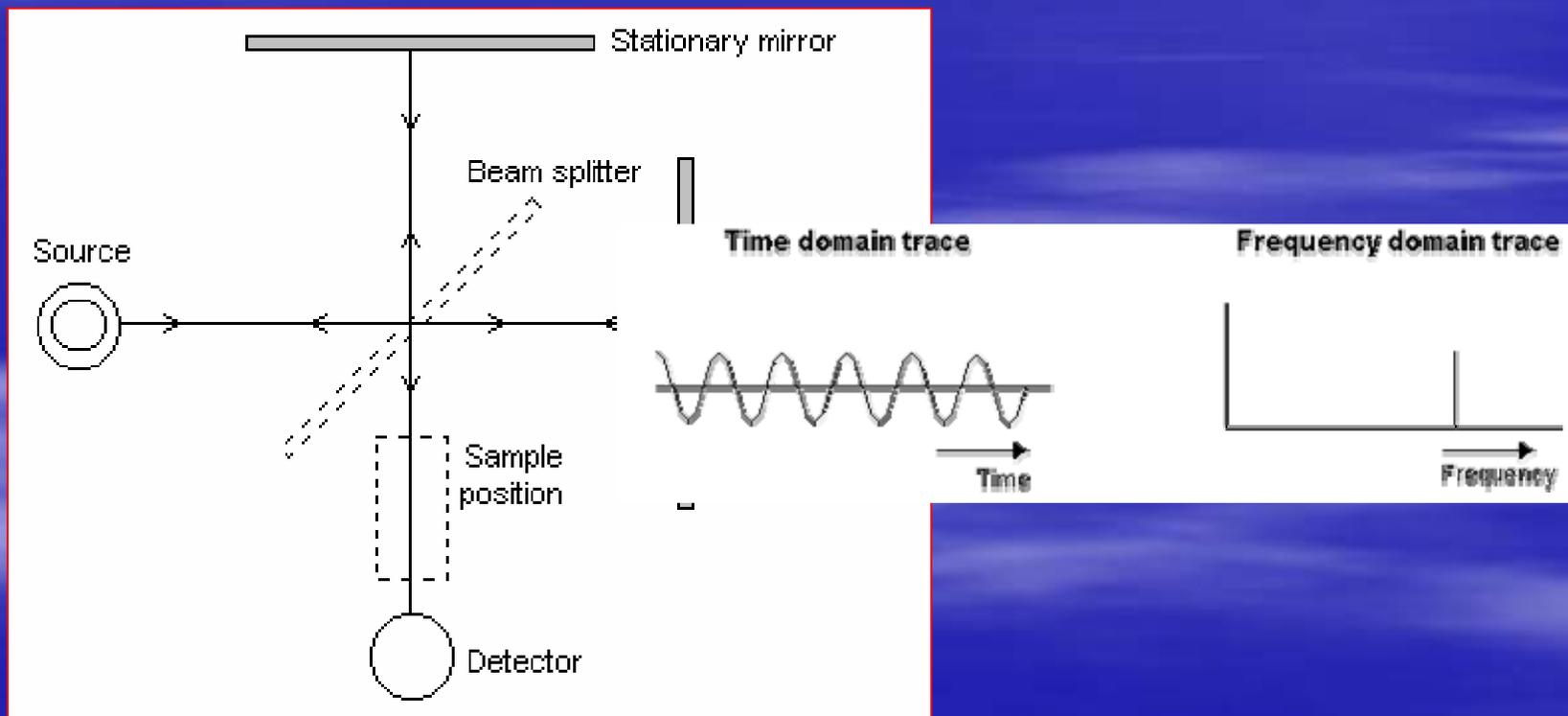
Los más utilizados en la actualidad son los FTIR. En estos instrumentos se produce un interferograma, que es la interferencia de dos ondas que se suman y que pasan por la muestra. Se produce un interferograma y por medio de la Transformada de Fourier se obtiene un espectro de absorbancia (o transmitancia) vs número de onda (frecuencia).

Los instrumentos dispersivos se basan en dos haces, uno de referencia y otro que pasa a través de la muestra. La absorción a diferentes frecuencias (números de onda) indica el tipo de compuesto. Estos instrumentos se utilizan en algunas aplicaciones de muy alta precisión.

Espectroscopía Infrarroja

Instrumentación

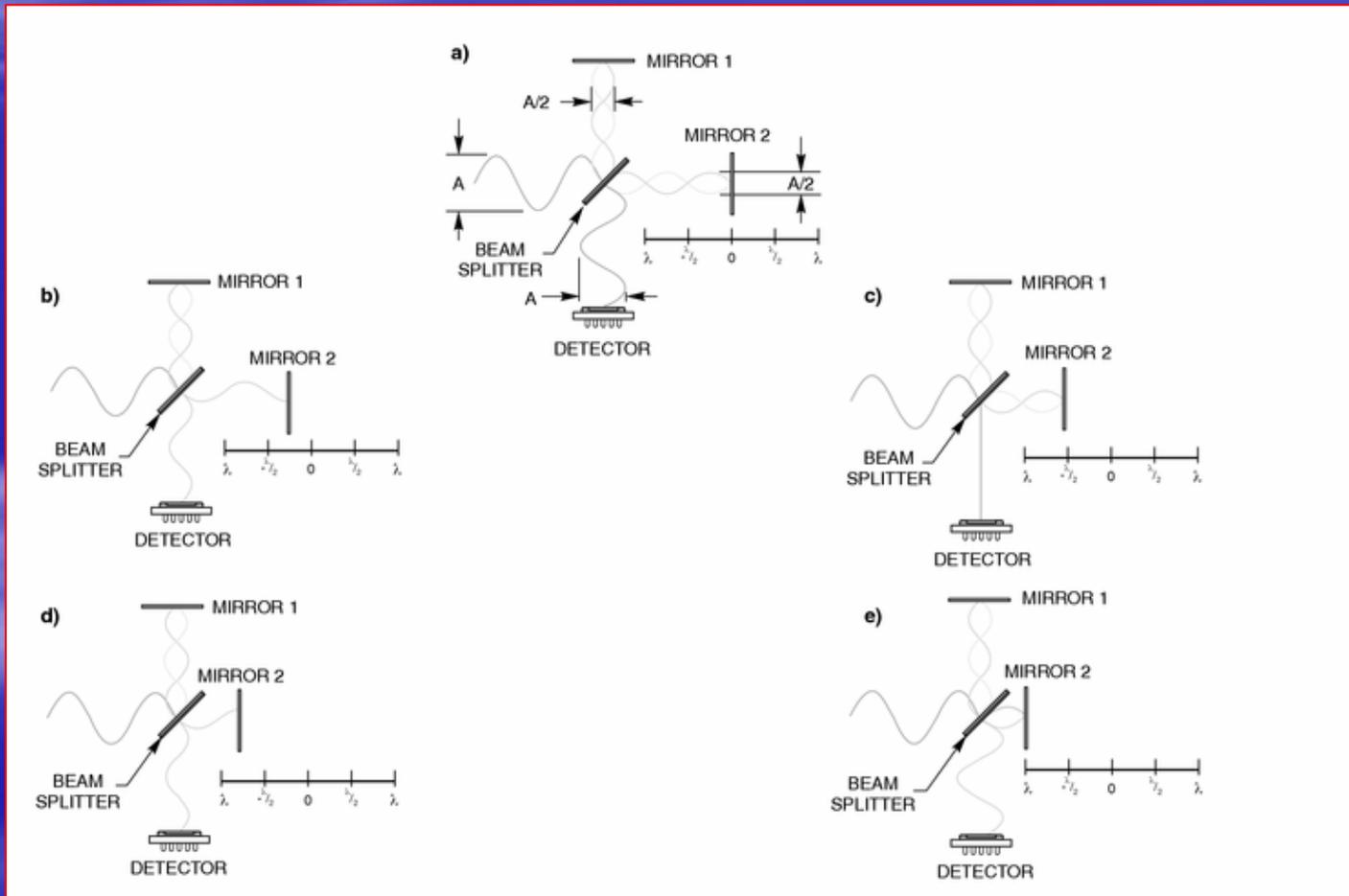
Interferometría en instrumentos FTIR



Espectroscopía Infrarroja

Instrumentación

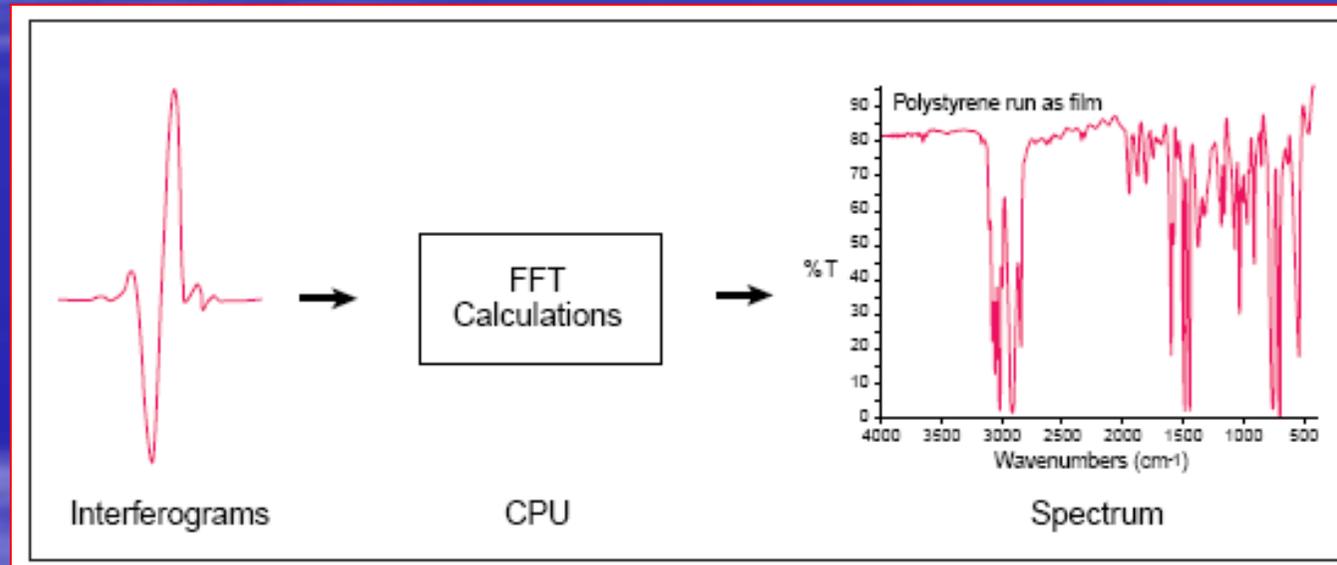
Interferometría en instrumentos FTIR



Espectroscopía Infrarroja

Instrumentación

Interferometría en instrumentos FTIR



Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy by ThermoNicolet

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos 2\pi \bar{\nu} \delta . d\bar{\nu}$$



$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos 2\pi \bar{\nu} \delta . d\delta$$

Espectroscopía Infraroja

Instrumentación

Fuentes de infrarojo

Las fuentes de infrarojo son sólidos inertes que se calientan a temperaturas entre 1500 y 2200 K. Esto origina una radiación similar a la del *cuerpo negro*. A estas temperaturas la intensidad mayor ocurre entre 5000 y 5900 cm^{-1} (de 2 a 1,7 μm).

Emisor de Nerst: Esta constituido por óxidos de tierras raras con forma cilíndrica de 1 a 2 mm de diámetro y unos 20 mm de largo. Los extremos del cilindro están unidos a conductores de Pt que permiten el paso de la electricidad para que se alcancen temperaturas entre 1200 y 2200 K.

Fuente global: La fuente global es una varilla de carburo de silicio de unos 50 mm de longitud y 5 mm de diámetro que se calienta a temperaturas entre 1300 y 1500 K. Los contactos eléctricos se deben enfriar con agua para evitar la formación de un arco.

Espectroscopía Infraroja

Instrumentación

Fuentes de infrarojo

Filamento incandescente: Es una fuente de intensidad algo menor que las dos anteriores, pero con una vida útil más larga. Es un alambre de níquel-cromo que se calienta por el paso de una corriente eléctrica. Existen alambres de rodio en el interior de cilindros de cerámica que producen emisiones similares.

El arco de mercurio: Se utiliza un arco de mercurio a baja presión para la región espectral del IR lejano ($\lambda > 50 \mu\text{m}$) ya que las fuentes descritas no proporcionan la energía suficiente en este rango del espectro. Consiste en vapor de Hg en un tubo de cuarzo a presiones superiores a 1 atm que al hacerle pasar una corriente eléctrica se origina una fuente de plasma que emite radiación en el IR lejano.

Lámpara de tungsteno: Una lámpara con filamento de tungsteno ordinaria es una fuente adecuada para la región del IR cercano de 4000 a 12800 cm^{-1} (2,5 a 0,78 μm).

Espectroscopía Infraroja

Instrumentación

Fuentes de infrarojo

La fuente de LASER de dióxido de carbono: Para controlar ciertos contaminantes atmosféricos y para determinar especies absorbentes en disoluciones acuosas se puede usar como fuente de IR un LASER sintonizable de dióxido de carbono. Este LASER produce una banda de radiación en el intervalo de 900 a 1100 cm^{-1} que esta constituida por unas 100 líneas discretas y poco espaciadas.

El intervalo de longitudes de onda es estrecho, pero sin embargo, es muy útil ya que es particularmente rico en bandas de absorción. Permite la determinación de compuestos como el amoníaco, benceno, etanol, dióxido de nitrógeno y tricloroetileno.

Es importante mencionar que la energía producida por el LASER es muy superior a la producida por las fuentes de cuerpo negro.

Espectroscopía Infrarroja

Instrumentación

Detectores de infrarrojo

Hay tres tipos de detectores de IR:

- 1- Detectores térmicos
- 2- Detectores piroeléctricos
- 3- Detectores fotoconductores

Detectores térmicos: Estos detectores tienen una respuesta que depende del efecto calorífico de la radiación y se emplean para medir todas las longitudes de onda, exceptuando las más cortas. La potencia de la radiación IR es muy baja (10^{-7} a 10^{-9} W) por lo que la capacidad calorífica del elemento debe ser lo más baja posible para que los cambios de temperatura sean detectables. En general hay que aislarlos de los efectos térmicos del medio circundante.

Espectroscopía Infraroja

Instrumentación

Detectores de infrarojo

Termopares: Un termopar consiste en la unión de dos metales distintos como el bismuto y el antimonio. Entre las dos uniones se genera una diferencia de potencial que cambia en función de su diferencia de temperatura. Un buen termopar es capaz de detectar diferencias de temperatura del orden de 10^{-6} K.

Bolómetros: Un bolómetro es un tipo de termómetro de resistencia construido con bandas de metales como Pt y Ni o de un semiconductor (termistor). Estos detectores presentan un cambio de resistencia con la temperatura. Se usan menos que otros detectores para el IR medio. Un bolómetro de Ge que trabaja a 1,5 K es un detector ideal para la región comprendida entre 5 y 400 cm^{-1} .

Espectroscopía Infraroja

Instrumentación

Detectores de infrarojo

Detectores piroeléctricos: Los detectores piroeléctricos se construyen con láminas cristalinas de materiales piroeléctricos que son aislantes con propiedades térmicas y eléctricas especiales. En IR el material piroeléctrico más usado es el sulfato de triglicina $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (normalmente deuterado o con parte de la glicina sustituida por la alanina).

En las sustancias piroeléctricas cuando se le aplica un campo eléctrico, ocurre una polarización eléctrica cuya magnitud es función de la constante dieléctrica del material y que se mantiene, aún después de eliminar el campo. Con otros materiales al eliminar el campo, la polarización inducida baja a cero. Así, al colocar un cristal piroeléctrico entre dos electrodos (uno transparente al IR) se produce una capacitancia que depende de la temperatura. La radiación IR incide sobre el detector y cambia la temperatura lo que altera la distribución de carga en el cristal y se detecta como una corriente en un circuito eléctrico externo conectado a las dos caras del condensador. La magnitud de esta corriente es proporcional al área de superficie del cristal y a la velocidad del cambio de polarización con la temperatura.

Los detectores piroeléctricos tienen una respuesta lo suficientemente rápida como para seguir las variaciones en un interferómetro (FTIR).

Espectroscopía Infraroja

Instrumentación

Detectores de infrarojo

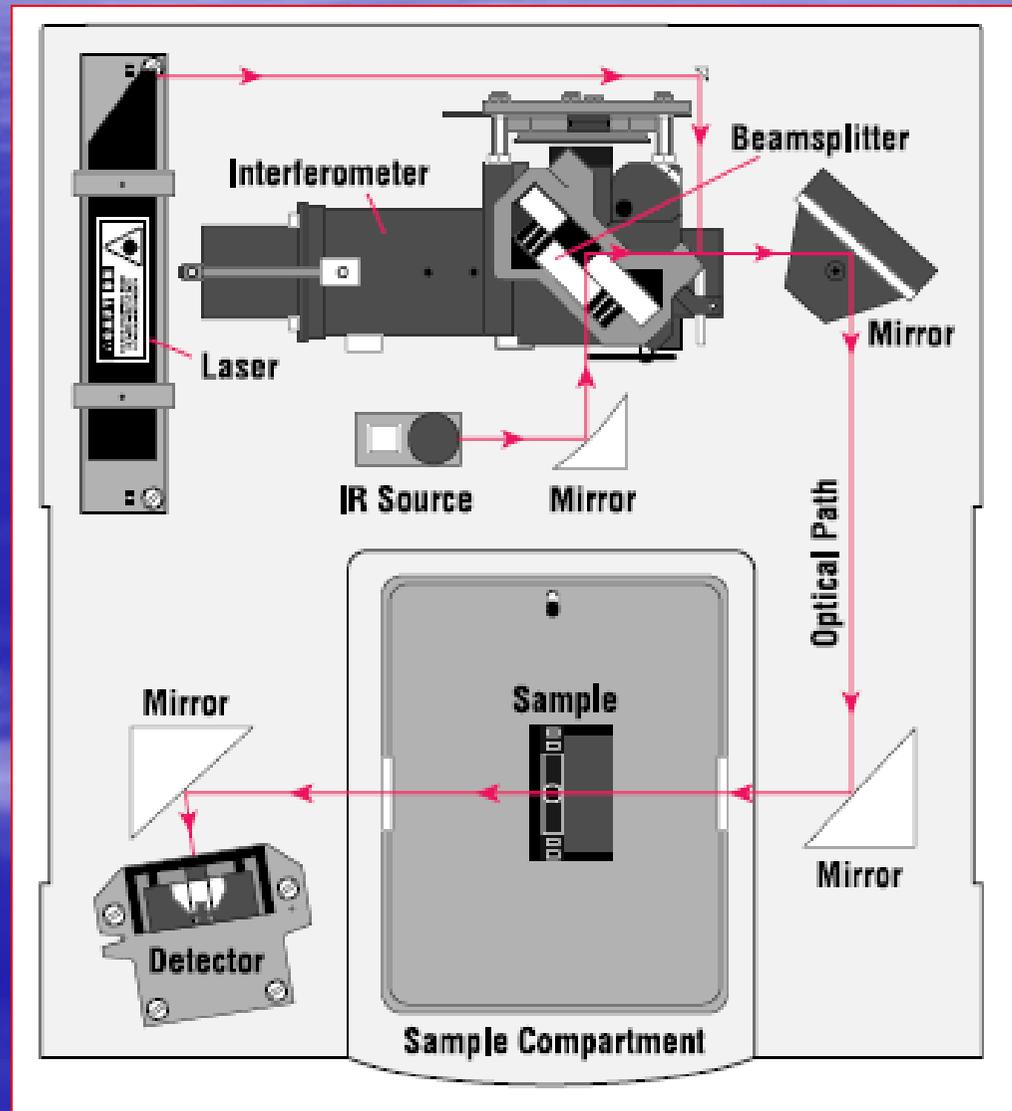
Detectores fotoconductores: En este caso se utilizan telurio de cadmio y mercurio en una delgada película de un material semiconductor, como sulfuro de plomo, telurio de cadmio y mercurio fotoconductor o antimonio de indio depositado sobre una superficie no conductora y sellada en una cámara al vacío para protegerlo de la atmósfera. En estos materiales la absorción de radiación disminuye su resistencia eléctrica. En general se coloca en serie un fotoconductor, una fuente de voltaje y una resistencia y la caída de voltaje a través de la resistencia es una medida de la potencia del haz de radiación.

Los detectores de sulfuro de Pb son muy usados en la región espectral del IR cercano de 10.000 a 333 cm^{-1} . Pueden funcionar a temperatura ambiente. Los de telurio de cadmio y mercurio se usan para el IR medio y lejano y se deben enfriar con nitrógeno líquido (77 K). Este último detector ofrece una respuesta superior a los piroeléctricos y se usan en los equipos FTIR.

Espectroscopía Infrarroja

Instrumentación

Esquema simplificado de un equipo IR:



Espectroscopía Infraroja

Instrumentación

La espectroscopía FTIR tiene muchas ventajas y se pueden hacer medidas muy precisas y reproducibles. Con ella se puede identificar casi cualquier muestra. Su sensibilidad permite identificar trazas de contaminantes, lo que hace de la FTIR una herramienta muy útil en el control de calidad, para comparar los diferentes “batch” producidos en una industria o analizar contaminantes desconocidos. Además, la sensibilidad y exactitud de los detectores FTIR, así como los algoritmos del “software” han incrementado el uso de la FTIR en el análisis de control de calidad. Incluso se pueden incorporar métodos para el análisis cuantitativo, con procedimientos simples para ensayos de rutina.

Espectroscopía Infrarroja

Instrumentación

Existen además instrumentos sencillos de IR no dispersivos, que se utilizan por lo general para análisis cuantitativo. Estos instrumentos suelen ser más sencillos, resistentes, fáciles de mantener y baratos que los descritos con anterioridad.

Fotómetros de filtro: Son instrumentos sencillos con un emisor, generalmente un alambre de nicromo y un detector piroeléctrico. Disponen de una variedad de filtros de interferencia que transmiten en el intervalo comprendido entre 3000 y 750 cm^{-1} ; cada uno de ellos destinado al análisis de un compuesto particular (ref: Skoog, D; Leary, J; Análisis Instrumental, McGraw-Hill, 1994).

Fotómetros sin filtro: Estos equipos que no poseen un dispositivo para restringir la longitud de onda se emplean para controlar un componente determinado en corrientes gaseosas. En general tienen una cubeta de referencia y una de muestra. Cada una con una fuente de radiación. El detector recibe la radiación de una y otra celda alternativamente debido a la presencia de un cortador. La diferencia produce la señal. (ref: Skoog, D; Leary, J; Análisis Instrumental, McGraw-Hill, 1994).

Espectroscopía Infraroja

Instrumentación

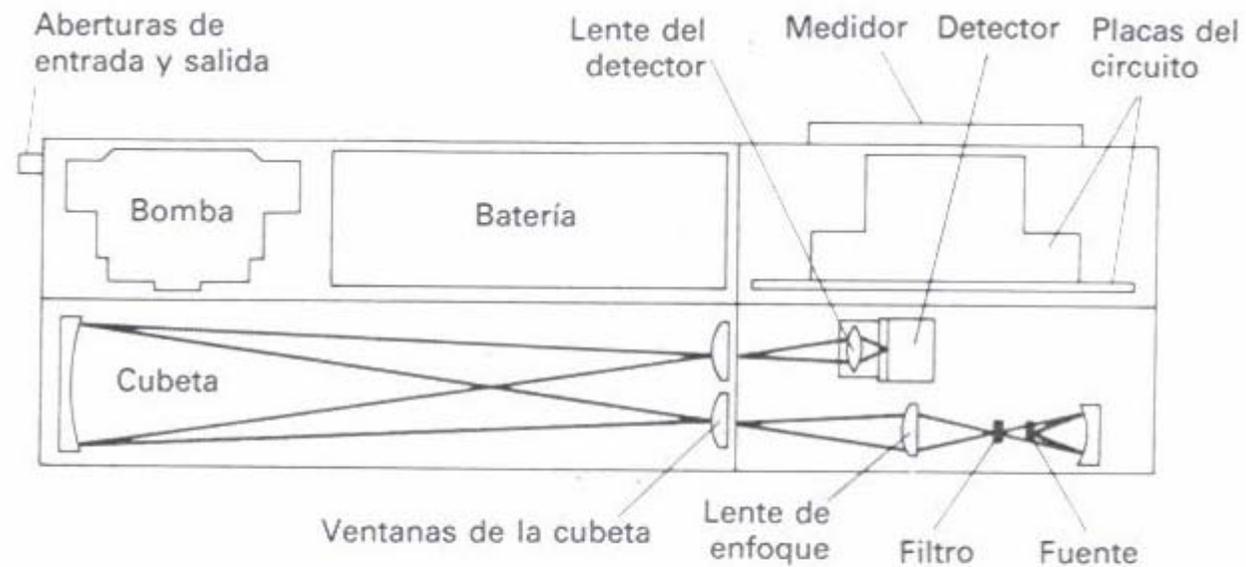
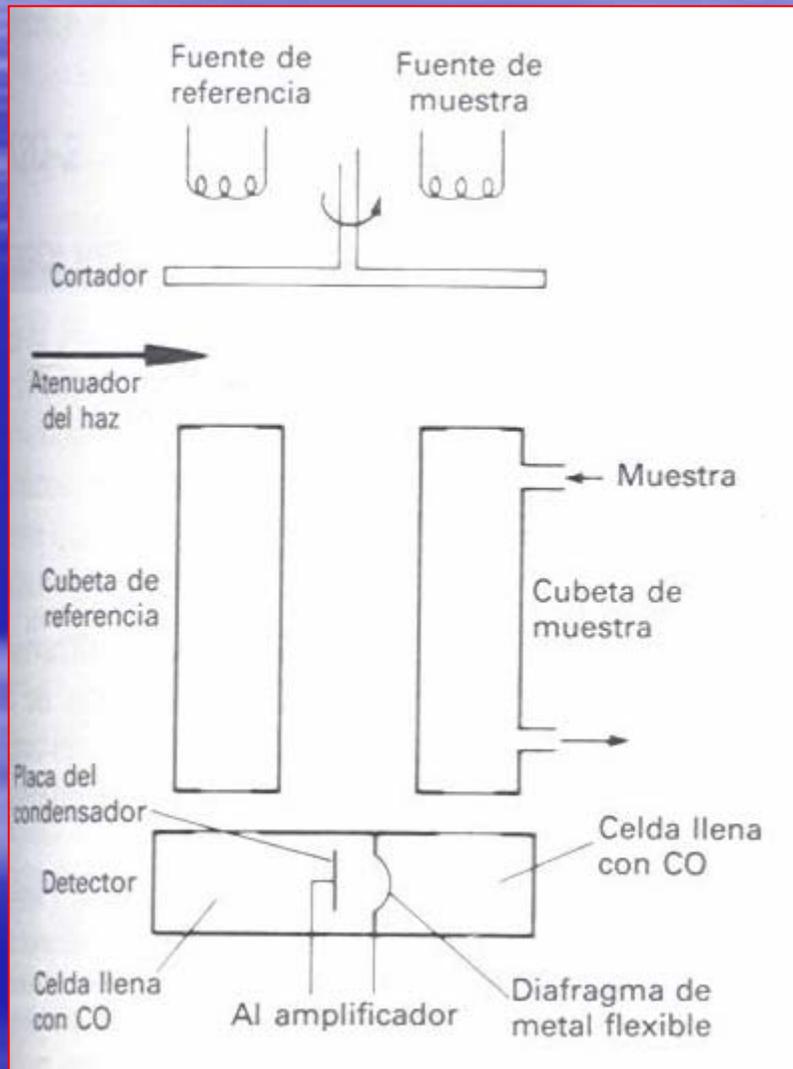


FIGURA 12-12. Fotómetro infrarrojo portátil para el análisis de gases. (Cortesía de The Foxboro Company, Foxboro, MA.)

Espectroscopía Infraroja



Instrumentación

Espectroscopía Infraroja

Manejo de las muestras

En IR se pueden analizar muestras de gases, líquidos y sólidos. En otras técnicas como UV-visible se utilizan disolventes para los diferentes analitos, en IR esto es más restringido debido a la absorbancia de los disolventes.

Muestra de gases: Estas se analizan en cubetas a las cuales se les hace vacío y se llenan con el gas a analizar. Las cubetas pueden tener un paso óptico de unos pocos cm a varios metros. Las distancias grandes del paso óptico se obtiene con superficies reflectantes internas de la celda.

Disolventes: Los disolventes más comunes en IR son: disulfuro de carbonilo, tetracloruro de carbono, tetracloroetileno, cloroformo, dimetilformamida, dioxano, ciclohexano y benceno. Todos tienen rango de aplicación. El agua y los alcoholes no se utilizan porque dañan las celdas compuestas de haluros de metales alcalinos y porque tienen una gran absorbancia (por ello es importante trabajar con muestras totalmente secas).

Espectroscopía Infrarroja

Manejo de las muestras

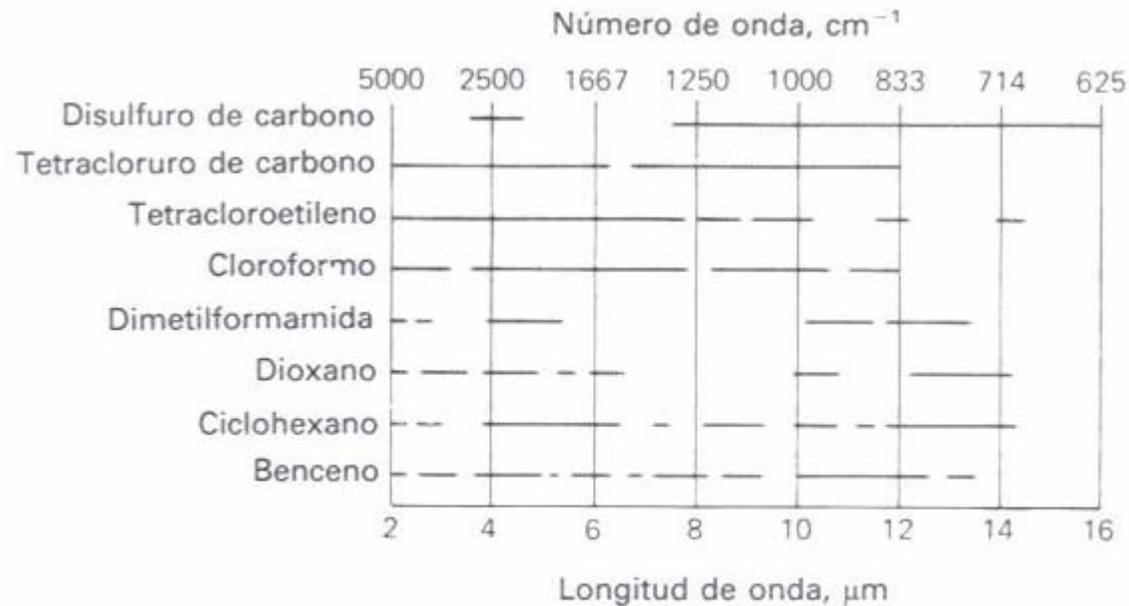


FIGURA 12-15. Disolventes utilizables en la región del infrarrojo. Las líneas horizontales indican las regiones útiles.

Espectroscopía Infraroja

Manejo de las muestras

Las cubetas usadas en IR son muy estrechas, entre 0,1 a 1 mm. Esto entre otras razones debido a la absorción de los disolventes. Las concentraciones usadas de muestra varían entre 0,1 a un 10%. Hay celdas que se pueden desarmar. Las ventanas de celdas más comunes son las de NaCl (soluble en agua).

Es posible medir el camino óptico de una celda haciendo pasar haces de diferente longitud de onda por la celda vacía. El haz viaja sin interferencia en la celda y se verifica la ecuación siguiente:

$$2b/N = \lambda$$

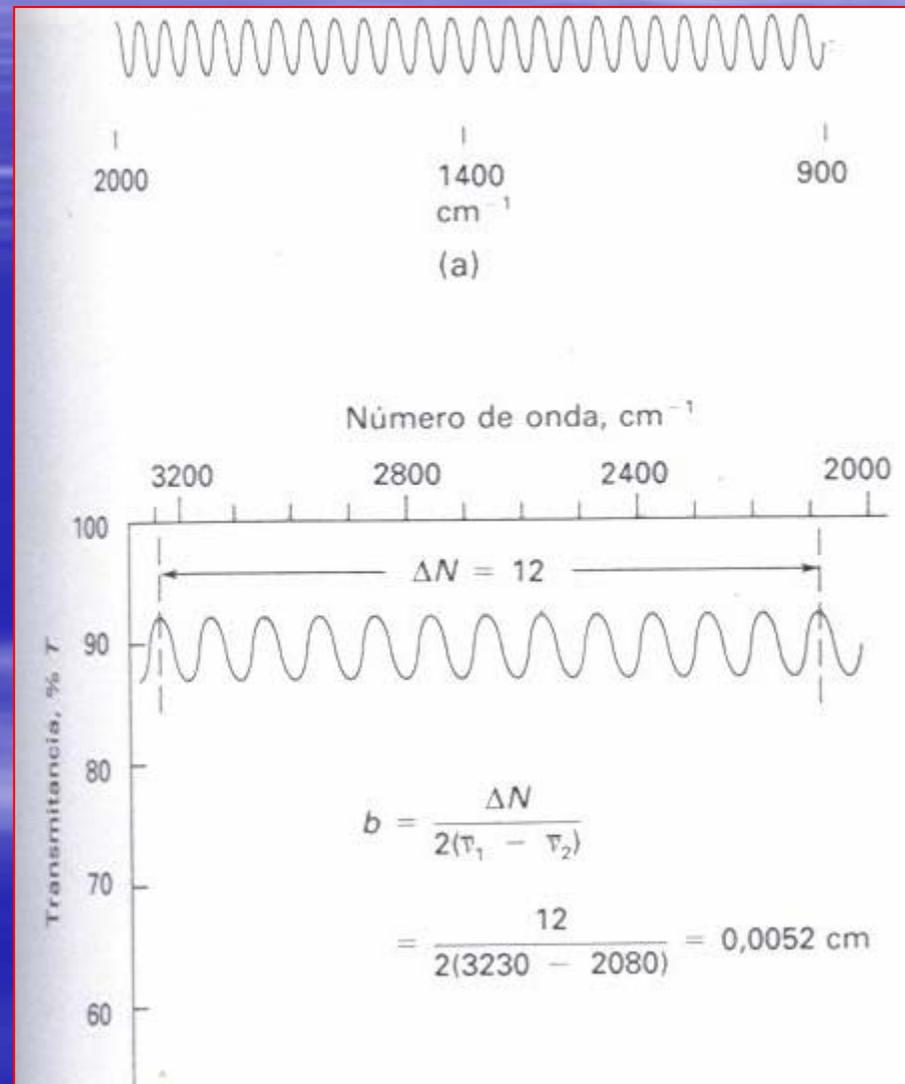
Donde b es el paso óptico y N el numero entero de longitudes de ondas que se transmite sin reflexión. Si se tienen dos longitudes de onda, entonces:

$$\Delta N = 2b/\lambda_1 - 2b/\lambda_2 = 2bv_1 - 2bv_2$$

De lo anterior se puede despejar b.

Espectroscopía Infrarroja

Manejo de las muestras



Espectroscopía Infrarroja

Manejo de las muestras

Líquidos puros: Cuando hay poca muestra o no hay un disolvente apropiado se utilizan los líquidos puros. Es común colocar una gota de líquido entre dos placas transparentes al IR y tener un paso óptico de 0,1 mm o menos (parecido a la muestra que se coloca en un portaobjetos en un microscopio).

Sólidos: En general los sólidos se dispersan en una matriz sólida o líquida. El sólido se debe triturar a tamaños de partícula muy pequeños ($<2\mu\text{m}$) y se puede dispersar en una o dos gotas de aceite pesado de hidrocarburo (Nujol). También se puede usar Fluorolube, un polímero halogenado. La mezcla resultante se coloca entre dos placas transparentes al IR.

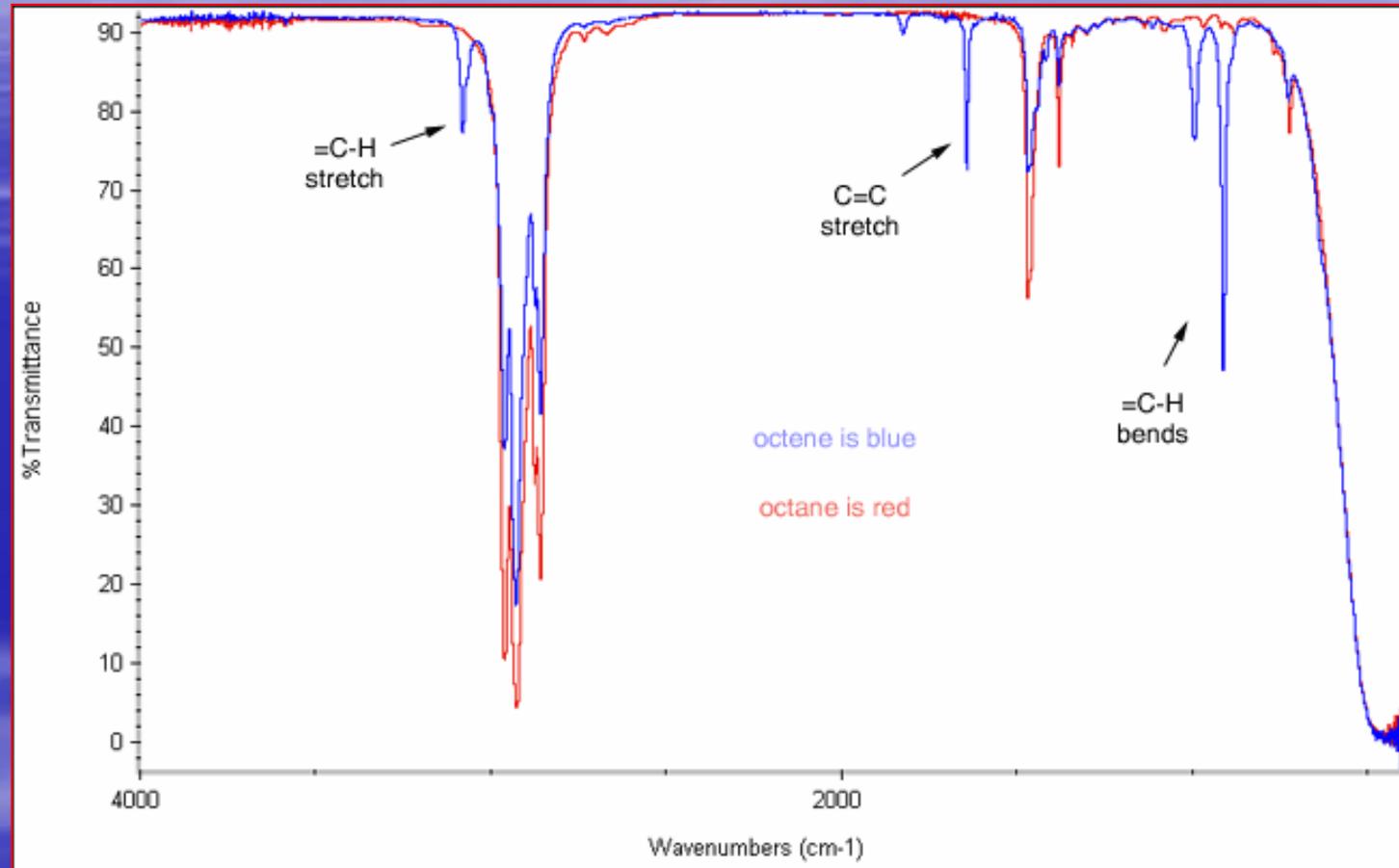
El sólido también se puede triturar y mezclar con unos 100 mg de KBr seco. La mezcla triturada se comprime en un troquel a una presión entre 700 y 1000 Kg/cm² y se obtiene un disco transparente al IR. El disco se coloca en el haz del instrumento para su análisis. A veces aparecen bandas en 345 y 1640 cm⁻¹ debido a la humedad absorbida.

Espectroscopía Infraroja

Enlace	Tipo de compuesto	Intervalo de frecuencias, cm^{-1}	Intensidad
C—H	Alcanos	2850-2970	Fuerte
		1340-1470	Fuerte
C—H	Alquenos (>C=C<H)	3010-3095	Media
		675-995	Fuerte
C—H	Alquinos ($\text{—C}\equiv\text{C—H}$)	3300	Fuerte
C—H	Anillos aromáticos	3010-3100	Media
		690-900	Fuerte
O—H	Alcoholes, fenoles	3590-3650	Variable
	Alcoholes con puente de hidrógeno, fenoles	3200-3600	Variable, a veces ancha
	Ácidos carboxílicos	3500-3650	Media
	Ácidos carboxílicos con puente de hidrógeno	2500-2700	Ancha
N—H	Aminas, amidas	3300-3500	Media
C=C	Alquenos	1610-1680	Variable
C=C	Anillos aromáticos	1500-1600	Variable
C≡C	Alquinos	2100-2260	Variable
C—N	Aminas, amidas	1180-1360	Fuerte
C≡N	Nitrilos	2210-2280	Fuerte
C—O	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres	1050-1300	Fuerte
C=O	Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	1690-1760	Fuerte
NO ₂	Nitrocompuestos	1500-1570	Fuerte
		1300-1370	Fuerte

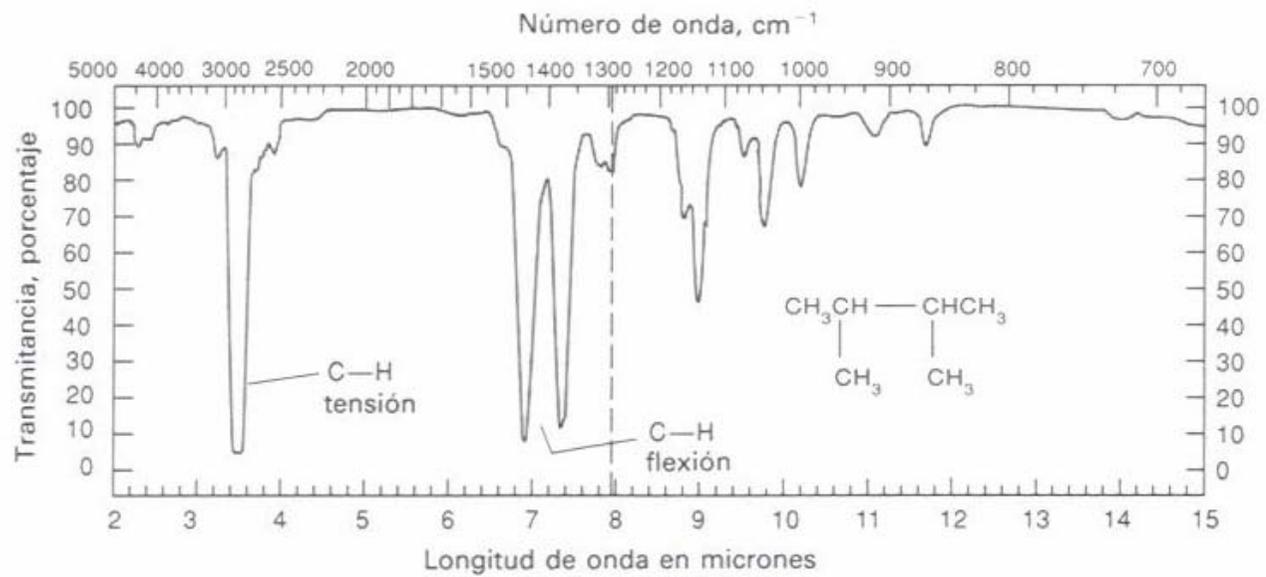
Espectroscopía Infrarroja

El enlace
C=C requiere
mayor energía
que el C-C

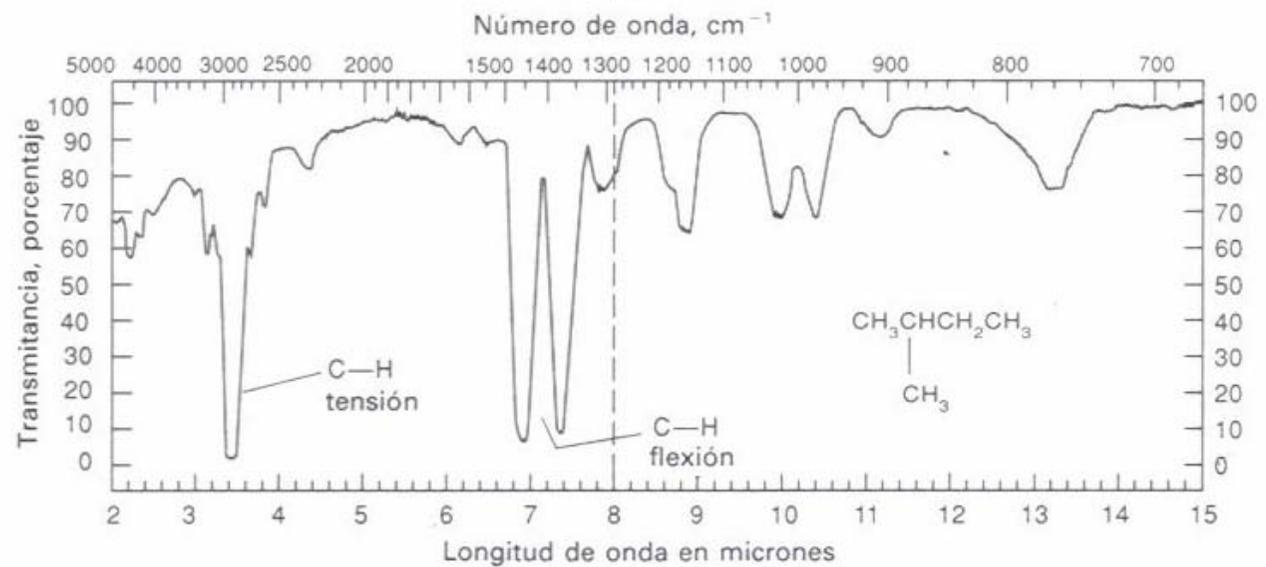


Una manera de identificar compuestos es comparando espectros con compuestos conocidos.

Espectroscopía Infraroja



(a)



Región de frecuencias de grupo

Región de la huella digital

Espectroscopía Infrarroja

En los espectros IR se pueden distinguir dos zonas, una de 3600 a 1200 cm^{-1} , conocida como región de frecuencias de grupo y otra entre 1200 a 600 cm^{-1} , la región de la “huella digital”.

En general primero se analiza la región de frecuencias de grupo, para identificar a los grupos de la molécula y luego se afina el procedimiento analizando la región de la “huella digital” que es particular de cada molécula.

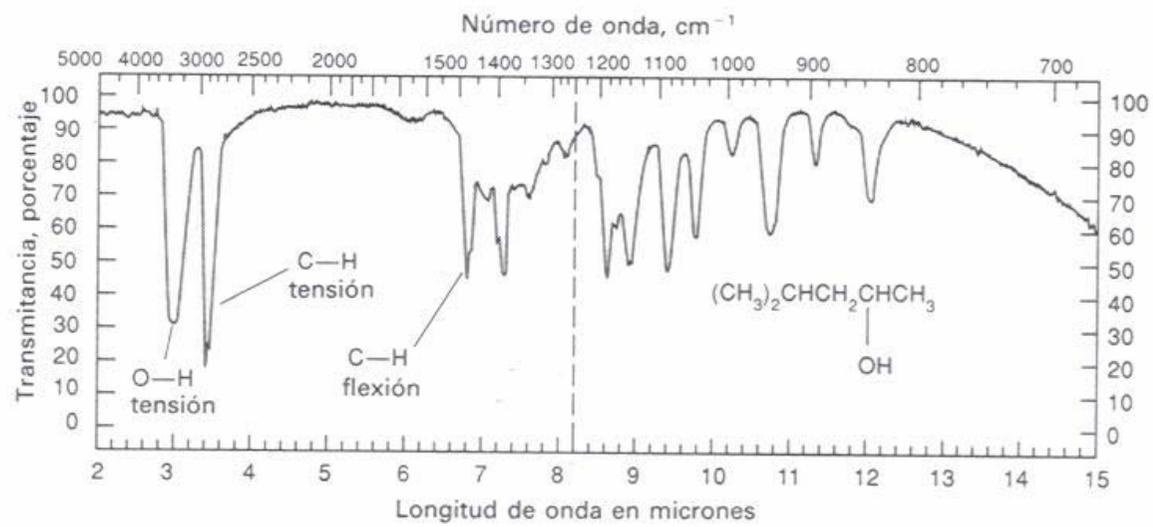
La frecuencia aproximada de los grupos como C=O, C=C, C-H, O-H, se puede calcular a partir de las masas de los átomos y de la fuerza de enlace entre ellos. Como hay otras interacciones con otros átomos de las moléculas, las frecuencias de grupo no son invariables. Por otro lado, las interacciones son pequeñas y se pueden asignar bandas de absorción en las cuales es probable encontrar la absorción de un grupo funcional determinado.

Hay algunos grupos que absorben en la región de la “huella digital”, como el C-O-C (1200 cm^{-1}) ó C-Cl (700 a 800 cm^{-1}).

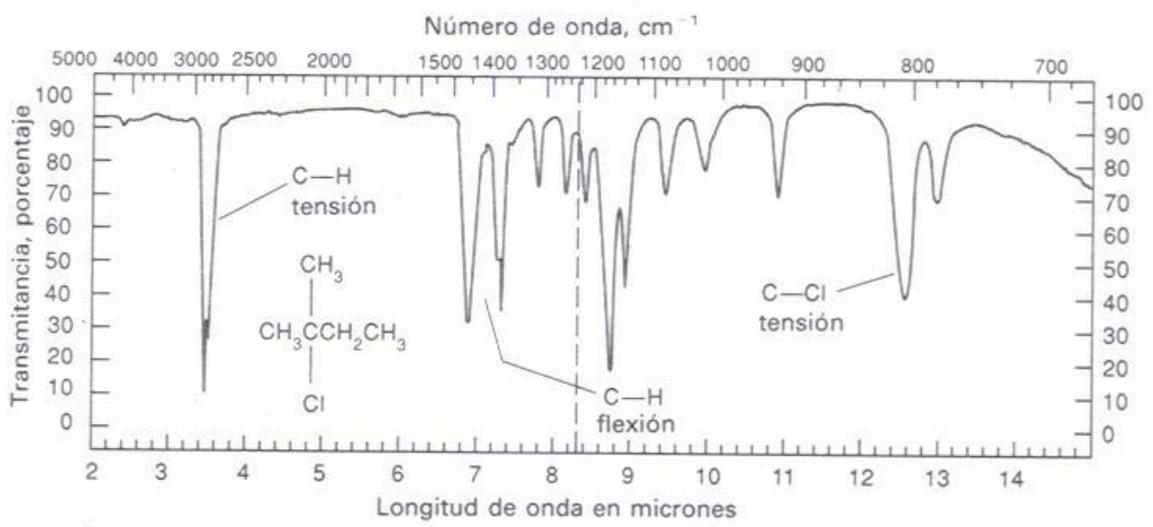
Espectroscopía Infraroja

Región de la “huella digital”: Esta región muestra las pequeñas diferencias en estructura que puede tener una molécula (se muestran las particularidades de las moléculas). Como consecuencia, la estrecha correspondencia entre dos espectros de esta región, indica la identidad del compuesto.

La mayoría de los enlaces simples originan bandas de absorción a estas frecuencias y como sus energías son aproximadamente iguales, se produce una fuerte interacción entre enlaces vecinos. Las bandas resultantes son el resultado de estas interacciones y dependen de la estructura básica general de la molécula. Debido a la complejidad, es difícil interpretar de forma exacta estos espectros, pero a su vez, esta complejidad conduce a la singularidad y por ende a la utilidad de esta región en la identificación de compuestos.



(c)

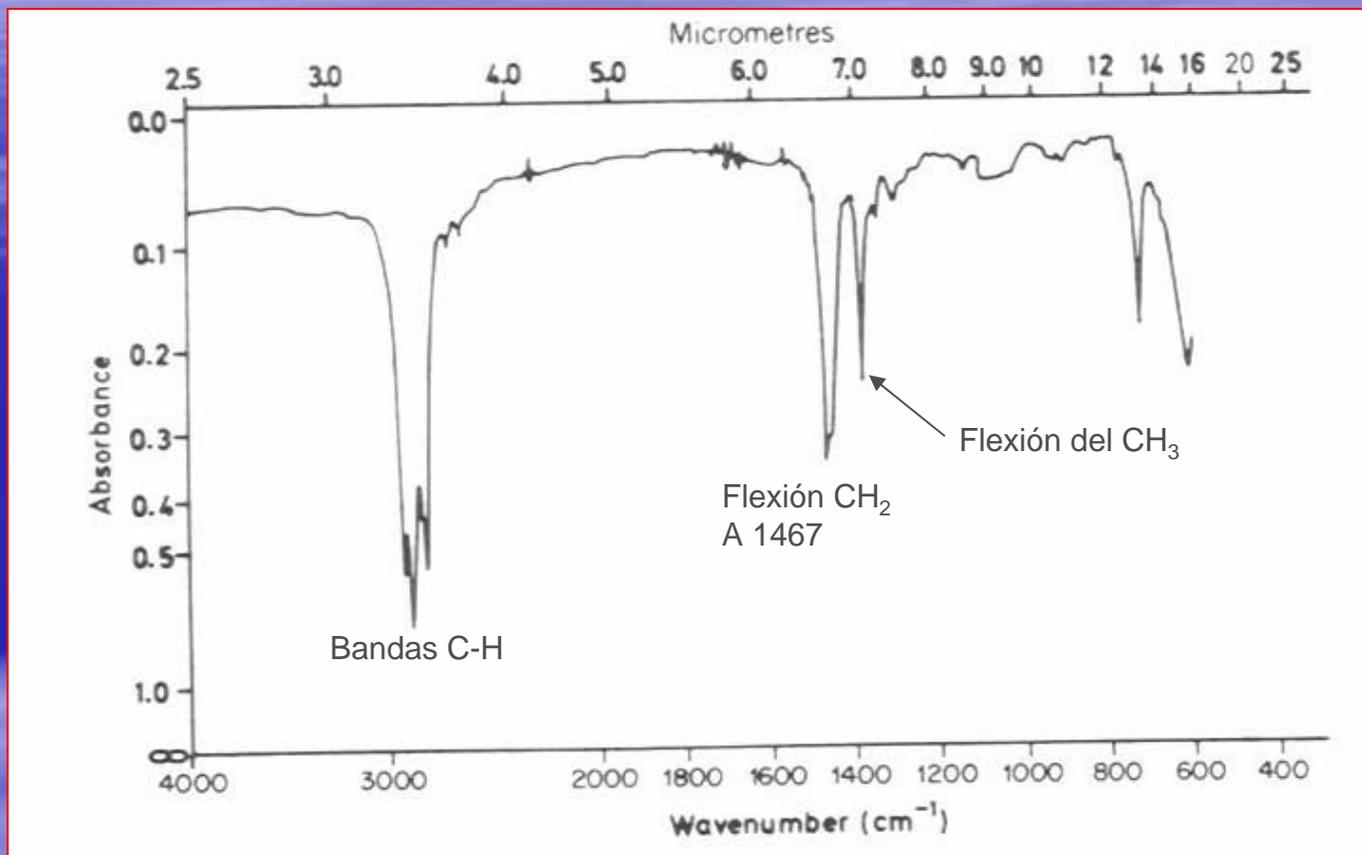


← Región de frecuencias de grupo → ← Región de «huella digital» →

(d)

Espectroscopía Infraroja

Espectroscopía Infrarroja



Espectro sencillo.
Seguramente un HC saturado (no hay bandas de doble enlace).

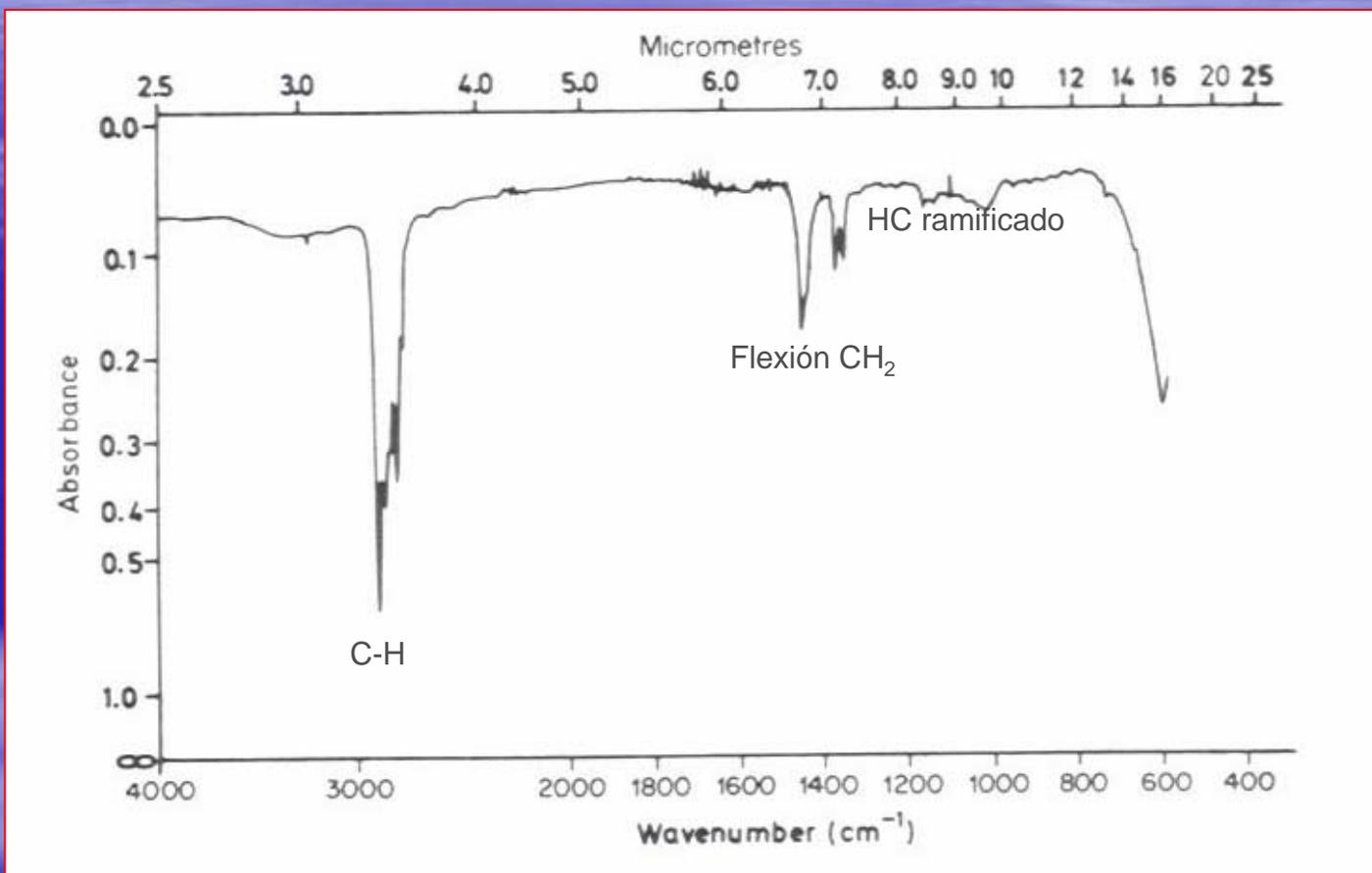
La ausencia de bandas
Entre 1300 y 750 cm⁻¹
Sugiere una estructura
De cadena lineal.

La banda a 782 cm⁻¹ indica
que hay 4 o más grupos
CH₂ en la cadena.

Ejemplo 1. C₁₀H₂₂

El compuesto es n-decano

Espectroscopía Infrarroja

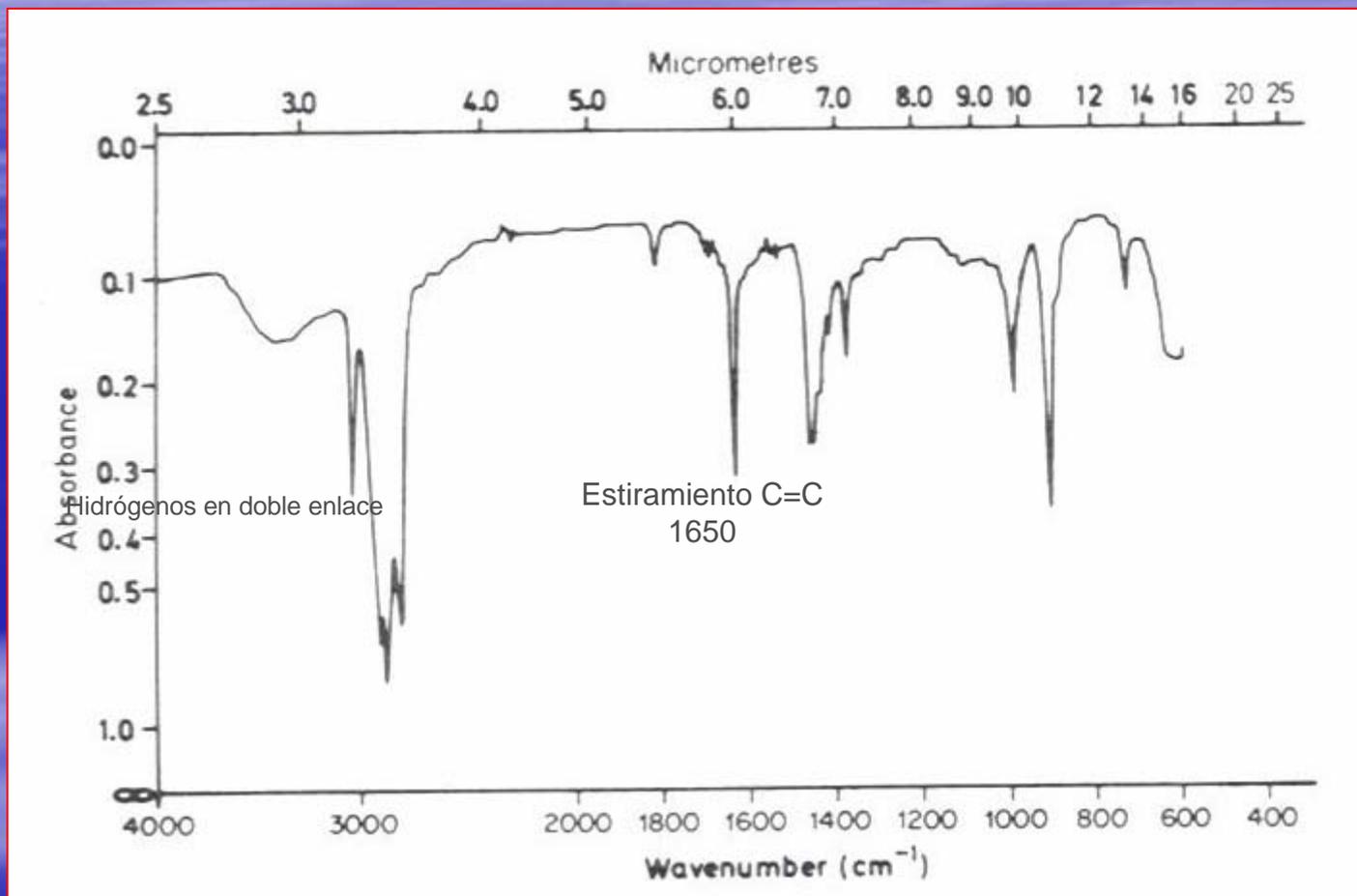


La banda a 1378 cm⁻¹ esta dividida en dos. Debe haber dos grupos metilo adyacentes

Ejemplo 2. C₆H₁₄ compuesto líquido

El compuesto es 2 metil-pentano

Espectroscopía Infrarroja



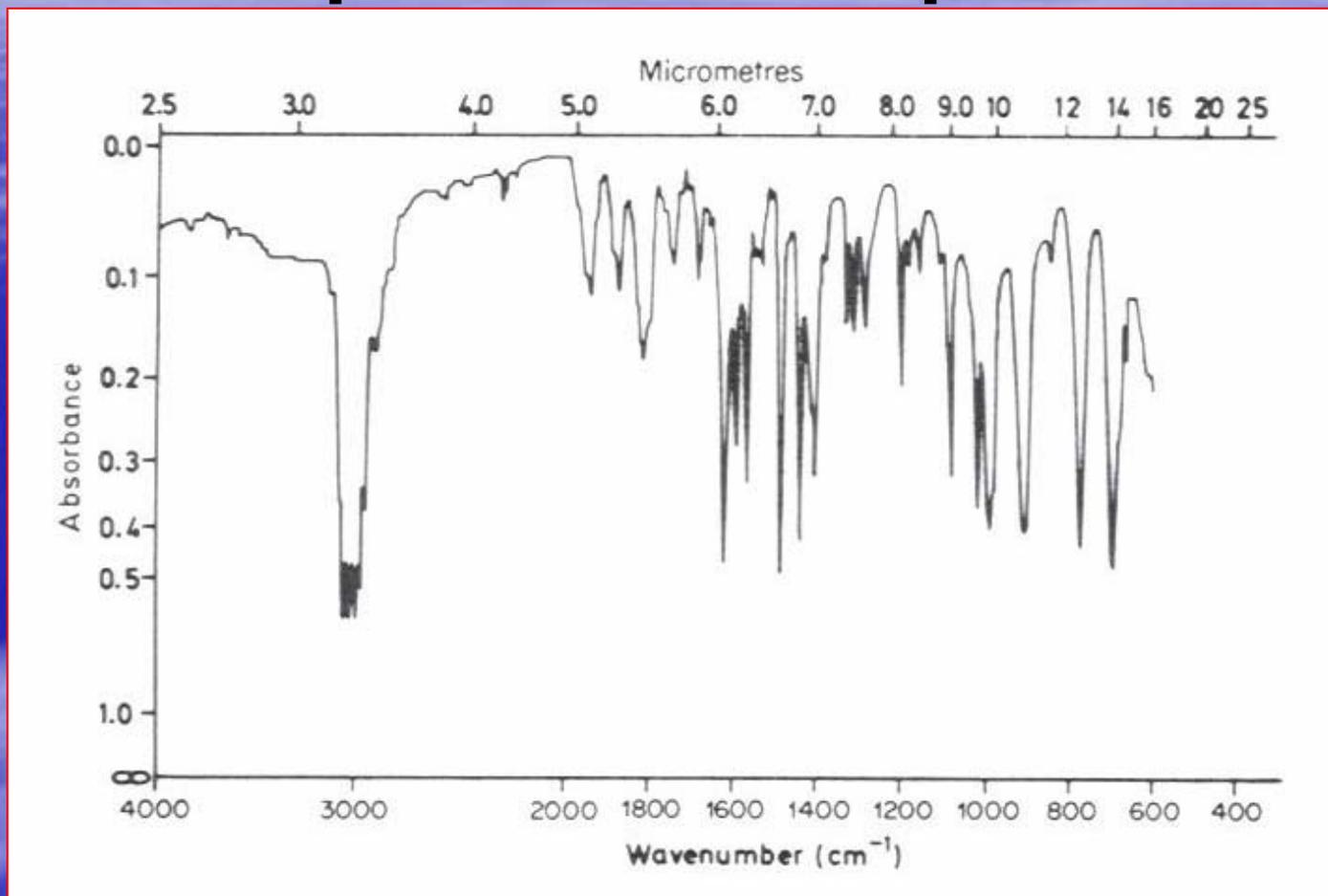
La fórmula indica un doble enlace

En 998 y 915 hay bandas de deformación C-H, con un pico débil en 720 cm⁻¹. Además, el pico a 720 indica al menos 4 CH₂

Ejemplo 3. C₈H₁₆

El compuesto es 1 octeno

Espectroscopía Infrarroja



Ejemplo 4. C₈H₈

La fórmula indica que hay 5 enlaces dobles

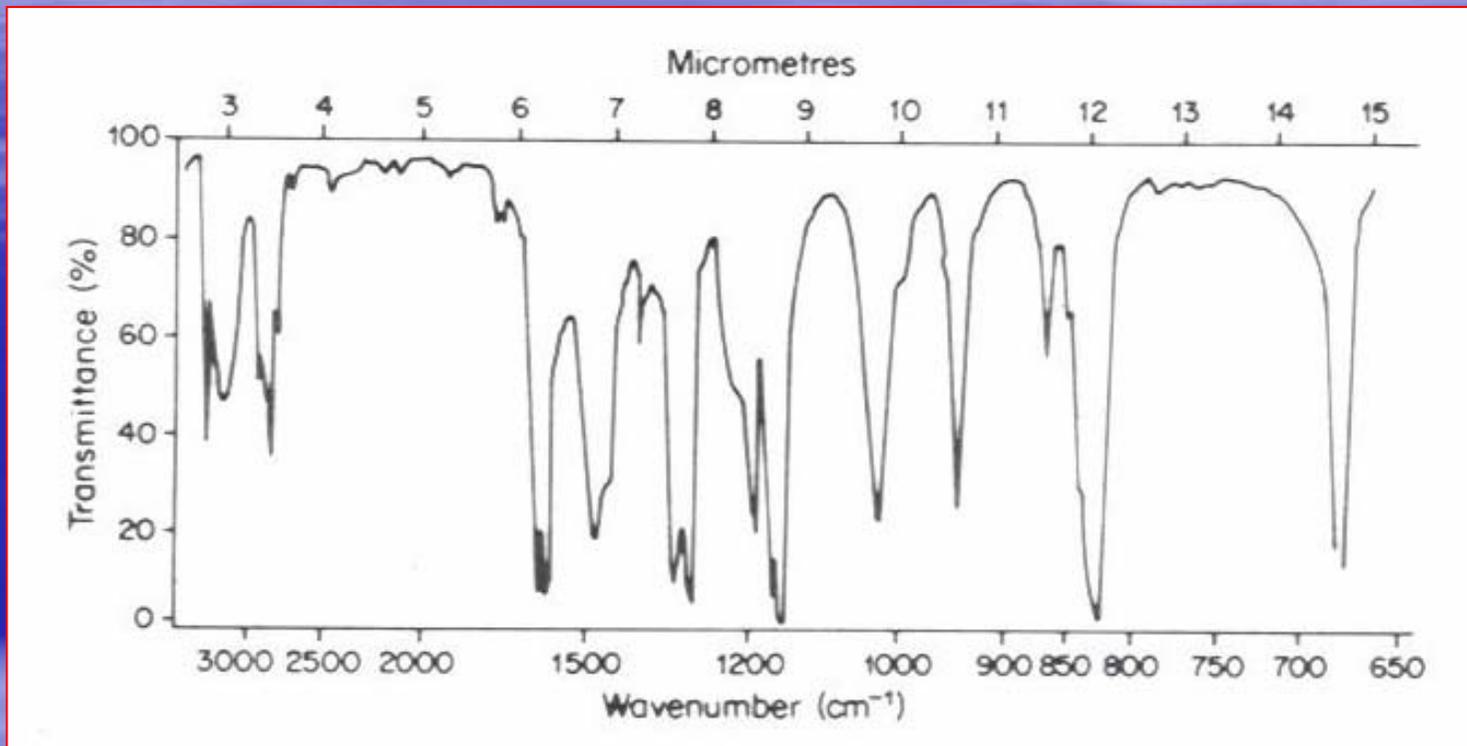
No hay bandas debajo de 3000 cm⁻¹. Compuesto aromático

Absorciones típicas del anillo bencénico:
3000-3100 C-H estiramiento
1650-2000 sobretono
1550-1600 estiramiento anillo
1450-1500 estiramiento anillo
1000-1300 C-H flexión
600-900 C-H flexión fuera del plano.

Dos picos en 700 y 780 indican un anillo mono-sustituido

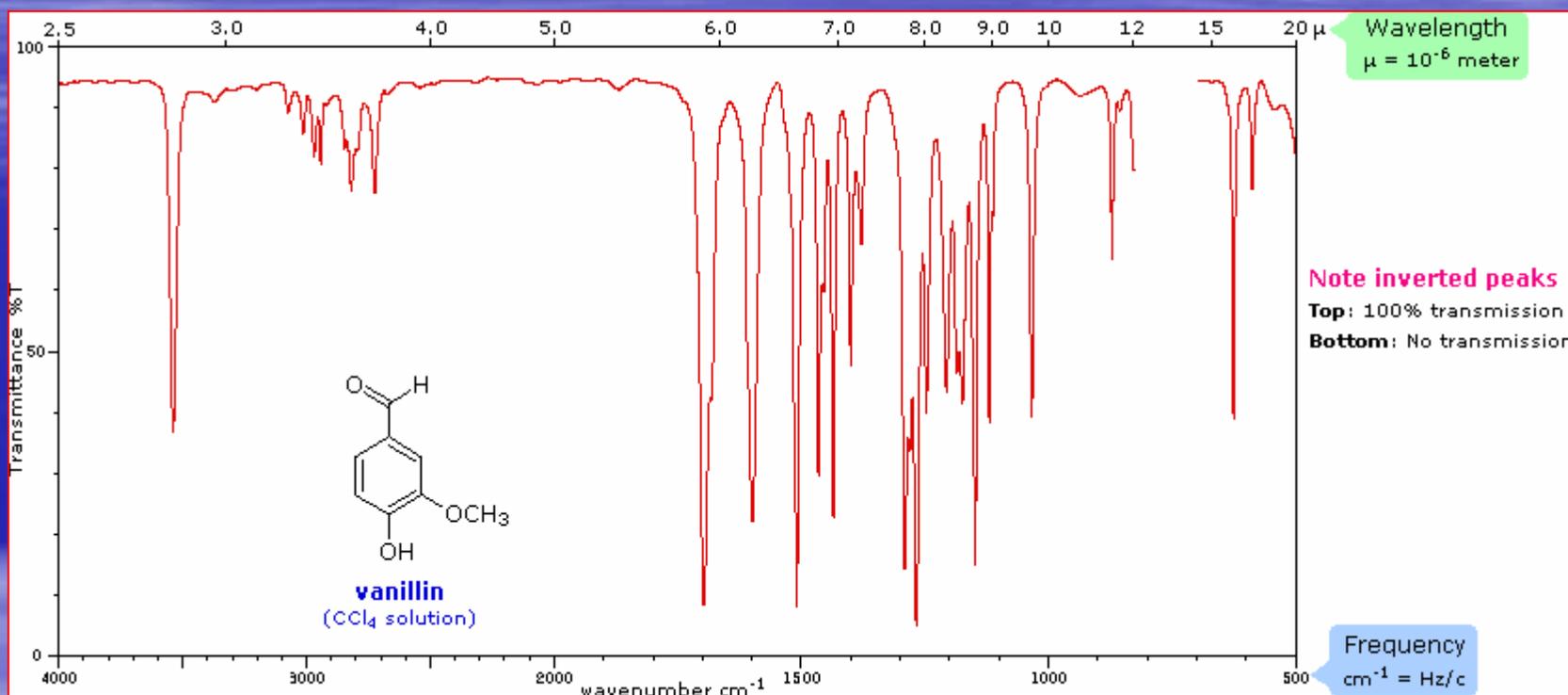
Según la fórmula queda el CH=CH₂

Espectroscopía Infrarroja



Ejemplo 5. $C_8H_{10}O$

Espectroscopía Infrarroja



Espectroscopía Infrarroja

