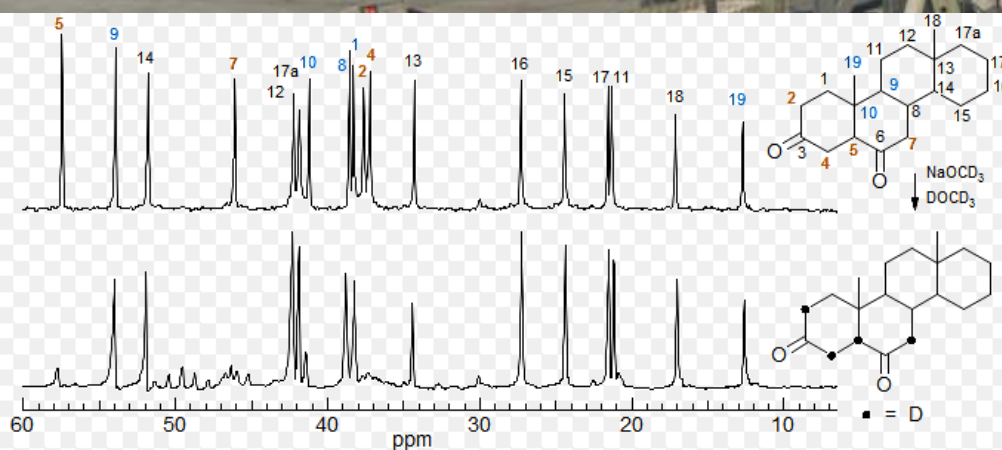
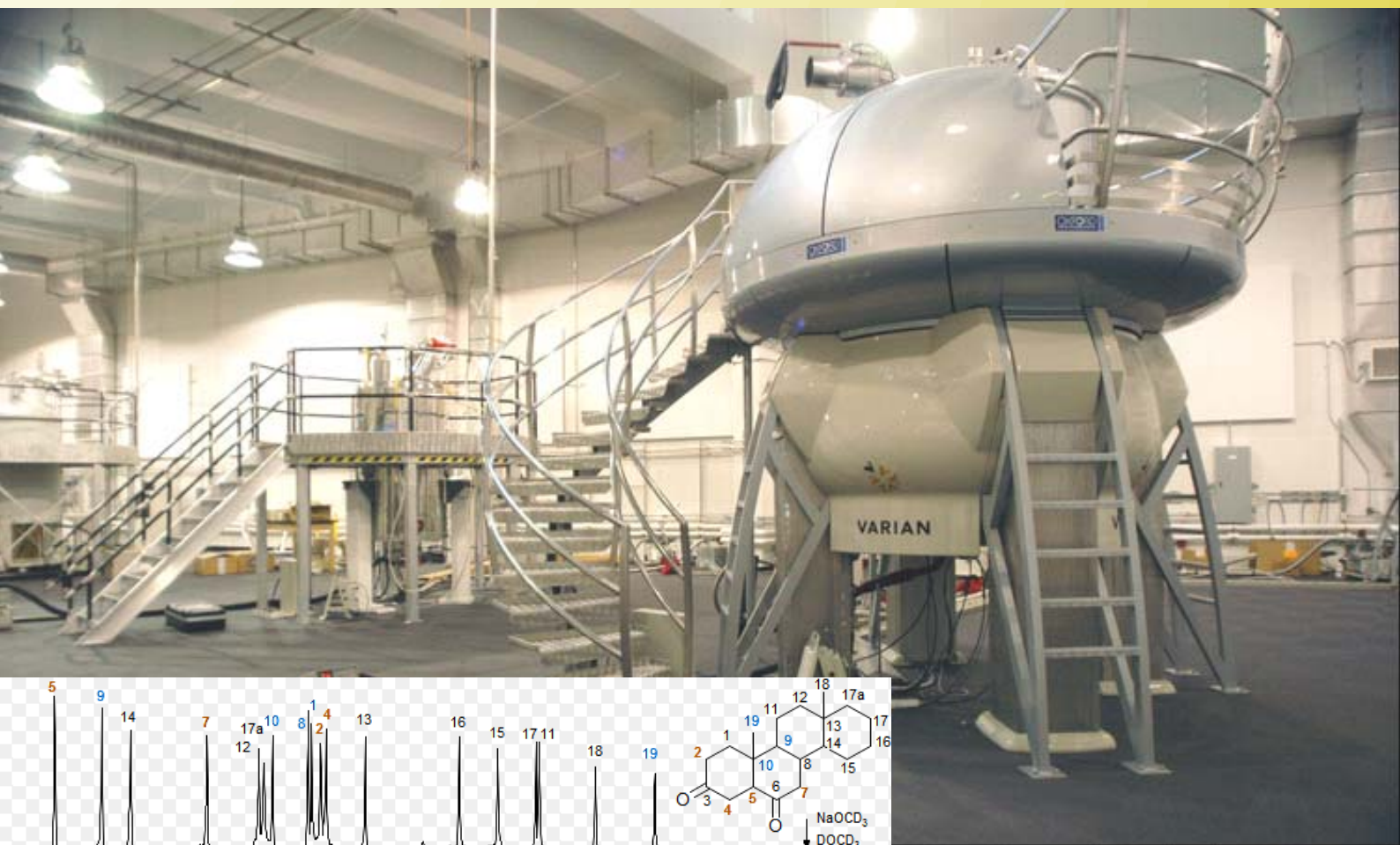


# DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL



Germán Fernández

Versión: 2.10.2014



Los derechos de copia, reproducción y modificación de este documento son propiedad de Germán Fernández. El presente documento se almacena y distribuye a través de las webs:

<http://www.quimicaorganica.net>

<http://www.quimicaorganica.org>



La descarga de este libro electrónico es totalmente gratuita, estando prohibido cualquier beneficio económico durante su distribución.



Este libro electrónico se distribuye de forma **gratuita**, como material de apoyo en los cursos de química orgánica, impartidos por Academia Minas de Oviedo, tanto en forma presencial como Online.



Puedes consultar todas las dudas que surjan en el estudio de este material en los foros:

<http://www.quimicaorganica.org/foro.html>



<https://www.youtube.com/germanfernandezqo>



<https://play.google.com/store/apps/developer?id=Germ%C3%A1n%20Fern%C3%A1ndez&hl=es>



Aprovecho la ocasión para enviarte un saludo, deseando que este material sea de interés y ayude a preparar de modo más eficaz la asignatura.

En Oviedo, a 2 de Octubre de 2014

Germán Fernández

# Índice general

<b>1. FORMULAS MOLECULARES</b>	<b>3</b>
1.1. Introducción . . . . .	3
1.2. Análisis Elemental . . . . .	5
1.2.1. Establecer composición centesimal de un compuesto problema . . . . .	5
1.3. Fórmulas empíricas y fórmulas moleculares . . . . .	5
1.3.1. Determinación de la fórmula empírica y molecular de la cortisona . . . . .	6
1.4. Índice de insaturación . . . . .	6
1.5. Ejemplo de Determinación Estructural . . . . .	7
<b>2. ESPECTROSCOPIA VISIBLE-UV</b>	<b>11</b>
2.1. El espectro electromagnético . . . . .	11
2.2. Técnicas espectroscópicas . . . . .	12
2.3. Estructura de un espectrofotómetro . . . . .	13
2.4. Niveles y transiciones electrónicas . . . . .	15
2.5. Ecuación de Lambert-Beer . . . . .	16
2.6. Espectros vis-UV frente a espectros de IR . . . . .	16
2.7. Grupos cromóforos y auxocromos . . . . .	17
2.8. Espectros vis-UV en compuestos orgánicos . . . . .	18
2.9. Dienes conjugados y efecto batocrómico . . . . .	19
2.10. Efecto batocrómico en carbonilos $\alpha, \beta$ -insaturados . . . . .	20
2.11. Efecto batocrómico por conjugación con pares libres . . . . .	21
2.12. Espectros vis-UV de compuestos aromáticos . . . . .	21

<b>3. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA</b>	<b>23</b>
3.1. Introducción	23
3.2. Absorción en el Infrarrojo	25
3.3. Tipos de vibración	26
3.4. Oscilador Armónico Cuántico	28
3.4.1. Frecuencias de absorción altas	29
3.4.2. Frecuencias de absorción bajas	30
3.5. Tipos de absorciones	30
3.6. Vibraciones moleculares y enlaces	31
3.7. El Espectro de Infrarrojo	32
3.8. Tipos de absorciones	33
3.9. Espectro IR: Alcanos	34
3.9.1. Espectro IR del Hexano	34
3.9.2. Espectro IR del 2-Metilpentano	35
3.9.3. Espectro IR del 2,2-Dimetilbutano	35
3.10. Espectro IR: Cicloalcanos	36
3.10.1. Espectro IR del ciclohexano	36
3.11. Espectro IR: Alquenos	37
3.11.1. Espectro IR del 1-Penteno	37
3.11.2. Espectro de IR del cis-3-hexeno	38
3.11.3. Espectro IR el trans-3-hexeno	38
3.11.4. Espectro IR del Metilenciclopentano	39
3.11.5. Espectro IR del 2-metil-2-penteno	39
3.11.6. Resumen de flexiones C-H fuera del plano (oop)	40
3.11.7. Tensión del anillo: enlaces C=C exocíclicos	40
3.11.8. Tensión de anillo: enlaces C=C endocíclicos	41
3.12. Espectro IR: Alquinos	43
3.12.1. Espectro IR del 1-hexino	43
3.12.2. Espectro IR del 2-hexino	44
3.12.3. Espectro IR del fenilacetileno	44
3.13. Espectro IR: Aromáticos	45
3.13.1. Espectro IR del tolueno	45

3.13.2. Espectro IR del orto-xileno . . . . .	46
3.13.3. Espectro IR del meta-xileno . . . . .	46
3.13.4. Espectro IR del para-xileno . . . . .	47
3.13.5. Bandas de combinación . . . . .	47
3.14. Espectro IR: Alcoholes y Fenoles . . . . .	48
3.14.1. Espectro IR del metanol . . . . .	48
3.14.2. Espectro IR del 2-Pentanol . . . . .	49
3.14.3. Espectro IR del 2-metil-2-propanol . . . . .	49
3.14.4. Espectro IR del Fenol . . . . .	50
3.14.5. Espectro IR del p-Metilfenol en CCl <sub>4</sub> . . . . .	50
3.15. Espectro IR: Éteres . . . . .	51
3.15.1. Espectro IR del 1-Metoxihexano . . . . .	51
3.15.2. Espectro IR del Etil vinil éter . . . . .	52
3.15.3. Espectro IR del Metoxibenceno . . . . .	52
3.16. Espectro IR: Aldehídos . . . . .	53
3.16.1. Espectro IR del ciclohexanocarbaldehído . . . . .	53
3.16.2. Espectro IR del Benzaldehído . . . . .	53
3.17. Espectro de IR: Cetonas . . . . .	54
3.17.1. Espectro IR de la propanona . . . . .	55
3.17.2. Efecto de la conjugación en la banda de Tensión C=O . . . . .	55
3.18. Espectro IR: Ácidos Carboxílicos . . . . .	55
3.19. Espectro IR: Ésteres . . . . .	56
3.20. Espectro IR: Haluros de alcanoílo . . . . .	58
3.21. Espectro IR: Nitrilos . . . . .	60
3.22. Espectro IR: Amidas . . . . .	60
3.23. Espectro IR: Aminas . . . . .	62
3.24. Espectro IR: Haloalcanos . . . . .	63
<b>4. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN</b>	<b>65</b>
4.1. Momento angular nuclear . . . . .	65
4.2. Momento magnético nuclear . . . . .	66
4.3. Niveles de Energía . . . . .	66

4.4. Resonancia Magnética Nuclear . . . . .	67
4.5. Apantallamiento Nuclear . . . . .	68
4.6. Espectro RMN del etanol . . . . .	69
4.7. El desplazamiento químico . . . . .	70
4.8. Tabla de desplazamientos químicos . . . . .	70
4.9. Grupos electronegativos desapantallan los núcleos . . . . .	71
4.10. Anisotropía Magnética - Apantallamiento paramagnético . . . . .	73
4.11. Hidrógenos ácidos intercambiables . . . . .	76
4.12. Acoplamiento Espín-Espín . . . . .	76
4.12.1. Explicación del acoplamiento espín-espín . . . . .	77
4.13. Regla N+1 . . . . .	79
4.14. Acoplamiento de tres núcleos no equivalentes . . . . .	81
4.15. Espectro del Estireno . . . . .	81
<b>5. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE <math>^{13}\text{C}</math></b>	<b>83</b>
5.1. Introducción . . . . .	83
5.2. Desplazamiento químico . . . . .	83
5.3. Acoplamiento spin-spin . . . . .	84
5.4. DEPT . . . . .	86
<b>6. ESPECTROMETRÍA DE MASAS</b>	<b>87</b>
6.1. Introducción . . . . .	87
6.2. El espectrómetro de masas . . . . .	87
6.3. Pico base e ión molecular . . . . .	89
6.4. Espectros masas . . . . .	90

# FORMULAS MOLECULARES

## 1.1. Introducción

En la actualidad se conocen más de 30 millones de compuestos químicos, de los cuales 1 millón son inorgánicos y el resto orgánicos. Los químicos determinan las propiedades físicas y químicas de estas sustancias (puntos de fusión y ebullición, solubilidad, densidad....). Sin embargo, la información más codiciada por el químico es la determinación de la estructura del compuesto, qué tipo de átomos lo forman y cómo se enlazan dichos átomos.

Sabemos que una sustancia como el butano está formada por carbono e hidrógeno. Cada molécula contiene 4 átomos de carbono y 10 átomos de hidrógeno, lo cual se representa mediante la fórmula  $C_4H_{10}$ , llamada fórmula molecular. Además sabemos que los átomos de carbono se enlazan formando una cadena lineal. Al primer carbono se unen 3 hidrógenos, al segundo carbono 2 hidrógenos, al tercer carbono 2 hidrógenos y al cuarto carbono los últimos 3 hidrógenos.

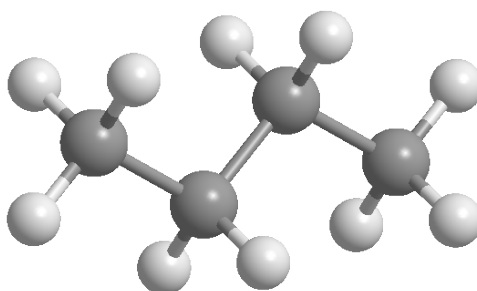


Figura 1.1: Estructura del butano

¿Cómo obtienen los químicos esta información?. Desafortunadamente no existe un microscopio capaz de distinguir los átomos y ver como se unen para formar la molécula. A continuación, se indican los pasos a seguir:

1. Determinar la fórmula molecular, que puede realizarse mediante la espectrometría de masas de alta resolución (HRMS). Aunque existen métodos clásicos que permiten determinar la fórmula molecular a partir de la composición centesimal y peso molecular del compuesto. En este momento, conocemos los átomos que componen nuestro compuesto y la proporción en la que participan. En el caso del butano,  $C_4H_{10}$ .

Una vez conocida la fórmula molecular podemos escribir las posibles estructuras del compuesto. La fórmula  $C_4H_{10}$  es compatible con dos isómeros: butano lineal y metilpropano.

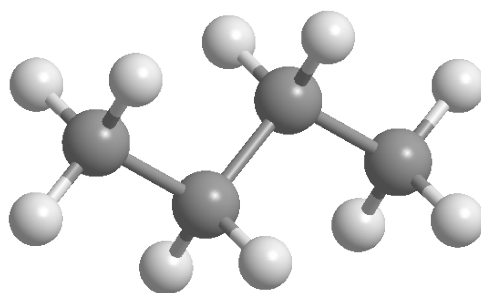


Figura 1.2: Estructura del butano

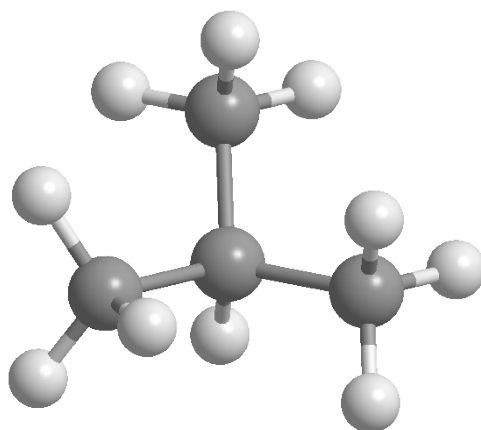


Figura 1.3: Estructura de metilpropano

2. Una vez consideradas las posibles estructuras de nuestra fórmula molecular, el análisis de los espectros permitirá distinguir unos isómeros de otros para establecer cual de ellos corresponde a la sustancia problema.

## 1.2. Análisis Elemental

Consiste en determinar experimentalmente la composición centesimal (en masa) de una sustancia. Así, para un compuesto de fórmula molecular  $C_4H_{10}$  la composición centesimal es: 82,66 % de C y 17,34 % de H.

El análisis elemental de un compuesto se realiza en un aparato, llamado analizador, donde se quema una muestra pesada con gran exactitud (unos 5 mg). El carbono se transforma en  $CO_2$ , el hidrógeno en  $H_2O$  y el nitrógeno en  $N_2$ , determinándose por cromatografía de gases. El oxígeno no suele analizarse y se determina por diferencia.

### 1.2.1. Establecer composición centesimal de un compuesto problema

Para una determinación en un viejo analizador elemental, se pesan 307 mg de un compuesto orgánico. Su combustión origina 440 mg de  $CO_2$  y 275 mg de  $H_2O$ . Establecer la composición centesimal del compuesto orgánico.

$$440 \text{ mg } CO_2 \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ mol } CO_2}{44 \text{ g } CO_2} \times \frac{1 \text{ mol } C}{1 \text{ mol } CO_2} \times \frac{12 \text{ g } C}{1 \text{ mol } C} = 0,12 \text{ g } C \quad (1.1)$$

$$275 \text{ mg } H_2O \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18 \text{ g } H_2O} \times \frac{2 \text{ mol } H}{1 \text{ mol } H_2O} \times \frac{1 \text{ g } H}{1 \text{ mol } H} = 0,03 \text{ g } H \quad (1.2)$$

El oxígeno se calcula por diferencia  $0,307 - 0,12 - 0,03 = 0,157 \text{ g } O_2$ . Ahora solo falta calcular los porcentajes de C, H y O.

$$C = \frac{0,12}{0,307} \times 100 = 39,1 \% \quad (1.3)$$

$$H = \frac{0,03}{0,307} \times 100 = 9,8 \% \quad (1.4)$$

$$O = \frac{0,157}{0,307} \times 100 = 51,1 \% \quad (1.5)$$

## 1.3. Fórmulas empíricas y fórmulas moleculares

A partir de la composición centesimal de un compuesto químico podemos determinar su fórmula empírica. La fórmula molecular se obtiene a partir de la empírica utilizando la masa molecular del compuesto, que puede determinarse mediante la espectrometría de masas.

### 1.3.1. Determinación de la fórmula empírica y molecular de la cortisona

La composición centesimal de la cortisona es: 69,96 % de C; 7,83 % de H y 22,21 % de O. Determinar la fórmula empírica. Sabiendo que la masa molecular es 360,43 obtener la fórmula molecular.

1. Dividir los porcentajes en masa por la masa atómica del elemento.

$$C : \frac{69,96}{12,01} = 5,825; \quad H : \frac{7,83}{1,008} = 7,768; \quad O : \frac{22,21}{16,00} = 1,388$$

2. Dividir los resultados anteriores entre el más pequeño.

$$C : \frac{5,825}{1,388} = 4,20; \quad H : \frac{7,768}{1,388} = 5,60; \quad O : \frac{1,388}{1,388} = 1$$

3. Si los valores anteriores no son enteros se multiplican por un factor que lo convierta en enteros. En este caso el factor es 5.

$$C : 4,20 \times 5 = 21; \quad 5,60 \times 5 = 28; \quad 1 \times 5 = 5$$

4. Escribimos la fórmula empírica  $(C_{21}H_{28}O_5)_n$

5. El parámetro n se determina dividiendo la masa molecular del compuesto entre la masa molecular de la fórmula empírica

$$n = \frac{360,43}{21 \times 12,01 + 28 \times 1,008 + 5 \times 16,00} = 1 \quad (1.6)$$

6. Escribimos la fórmula molecular  $C_{21}H_{28}O_5$

Existen miles de moléculas que cumplen la fórmula anterior (isómeros). Los espectros (IR, RMN) permiten determinar cual de esas moléculas corresponde a la cortisona.

## 1.4. Índice de insaturación

El índice de insaturación de una molécula se define como la suma del número de enlaces  $\pi$  y del número de ciclos presentes. Los alcanos son hidrocarburos saturados al no contener enlaces  $\pi$  ni ciclos y cumplen la fórmula molecular  $C_nH_{2n+2}$ . Para calcular el índice de insaturación de un compuesto no tenemos más que comparar el número de hidrógenos que posee con los que tendría si fuera un alcano de igual número de carbonos. Esta diferencia de hidrógenos dividida entre 2 nos da el índice de insaturación.

Los alquenos son compuestos que contienen dobles enlaces carbono-carbono. Los alquenos responden a la fórmula molecular  $C_nH_{2n}$ . Para el mismo número de carbonos tienen dos hidrógenos menos que un

alcano, se dice que son compuestos insaturados (presentan una insaturación).

Los cicloalcanos también tienen por fórmula molecular  $C_nH_{2n}$ . La presencia de un ciclo o doble enlace disminuye en dos el número de hidrógenos de la molécula. Determinando el número de insaturaciones de una fórmula podemos dibujar estructuras de los posibles isómeros.

Por ejemplo, un compuesto de fórmula  $C_8H_{14}$ , tiene cuatro hidrógenos menos que el alcano con igual número de carbonos ( $C_8H_{18}$ ). Por tanto, presenta dos insaturaciones que pueden ser debidas a (1) dos dobles enlaces, (2) dos ciclos, (3) un doble enlace y un ciclo, (4) un triple enlace. Las siguientes moléculas son posibles isómeros con fórmula  $C_8H_{14}$ .

Grados de insaturación en compuestos que contienen halógenos, oxígenos y nitrógenos

- Halogenos: Sumar el número de halógenos al de hidrógenos.
- Oxígenos: Ignorar oxígenos.
- Nitrogenos: Restar el número de nitrógenos del de hidrógenos.

**Problema:** Calcula el grado de insaturación de las siguientes fórmulas:

a)  $C_4H_8$

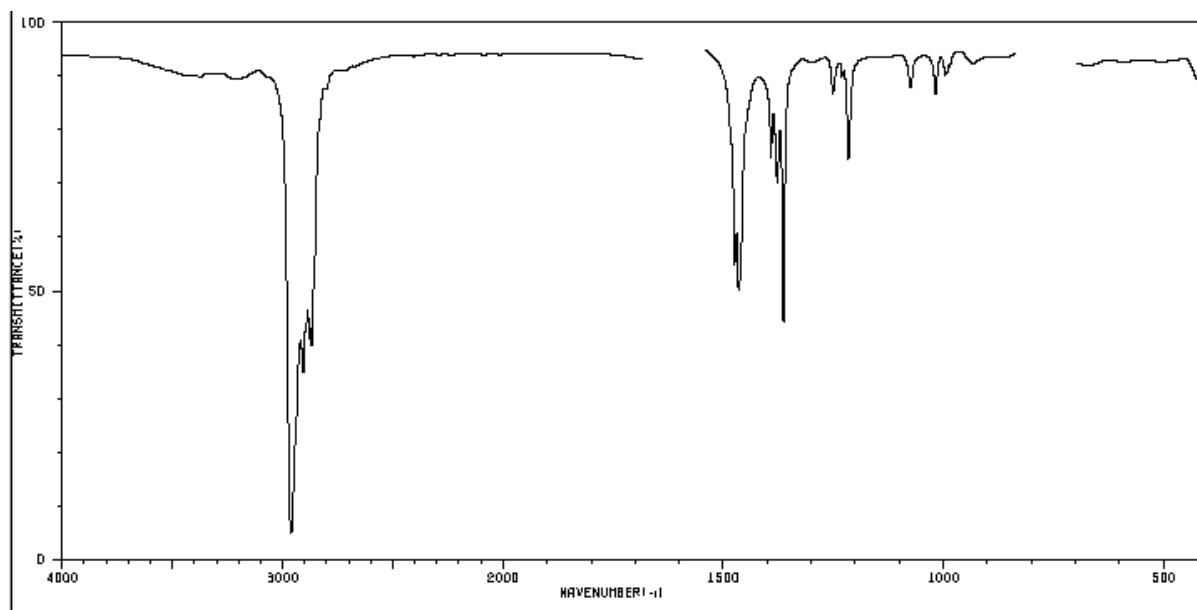
Solución: El alcano saturado de 4 carbonos tiene de fórmula  $C_4H_{10}$ . El compuesto tiene un par de hidrógenos menos, así que, su grado de insaturación es uno.

b)  $C_9H_{16}Br_2$

Solución: Sumamos los halógenos a los hidrógenos obteniéndose la fórmula  $C_9H_{18}$ . El alcano de nueve carbonos tiene de fórmula  $C_9H_{20}$ . El compuesto problema tiene un grado de insaturación.

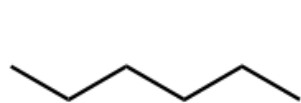
## 1.5. Ejemplo de Determinación Estructural

Un compuesto orgánico cuya composición centesimal es 83,63 % de carbono y 16,37 % de hidrógeno con masa molecular 86,11, presenta el siguiente espectro de IR.

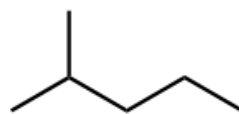


Determinar la estructura del compuesto.

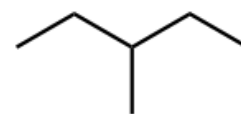
1. Determinación de la fórmula empírica  $C : \frac{83,63}{12,01} = 6,96$ ;  $H : \frac{16,37}{1,008} = 16,24$ . Dividiendo por el menor valor  $C : \frac{6,96}{6,96} = 1$ ;  $H : \frac{16,24}{6,96} = 2,33$ . Multiplicando por 3 obtenemos valores enteros C:3 H:7. Por tanto, la fórmula empírica resulta  $(C_3H_7)_n$ .
2. Determinación de la fórmula molecular  $n = \frac{86,11}{3 \times 12,01 + 7 \times 1,008} = 2$ . La fórmula molecular es:  $C_6H_{14}$
3. Determinación del índice de insaturación. Comparando con la fórmula  $C_nH_{2n+2}$  se observa que el alcano de 6 carbonos tiene 14 hidrógenos. Por tanto, nuestra fórmula molecular carece de insaturaciones (alcano).
4. Escribir los posibles isómeros. Dado que es un compuesto saturado, no contendrá ni ciclos ni dobles enlaces.



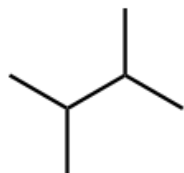
Hexano



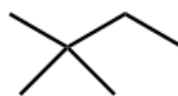
2-Metilpentano



3-Metilpentano

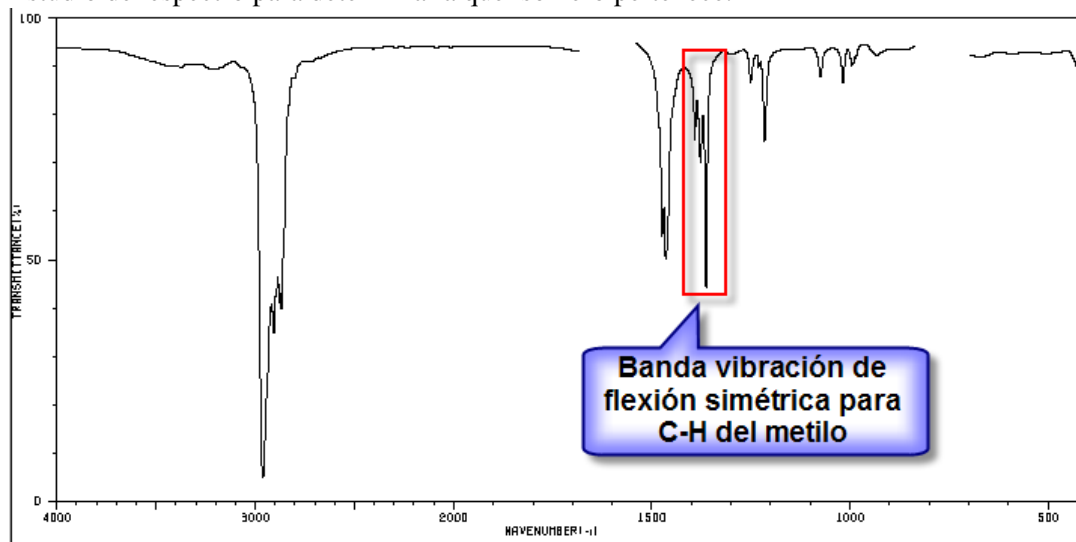


2,3-Dimetilbutano



2,2-Dimetilbutano

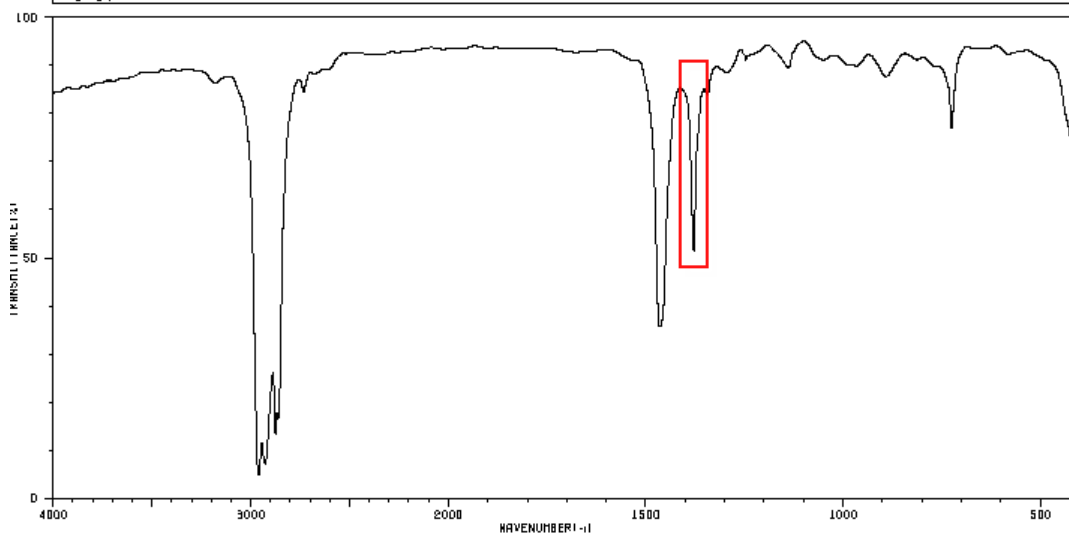
## 5. Estudio del espectro para determinar a qué isómero pertenece.



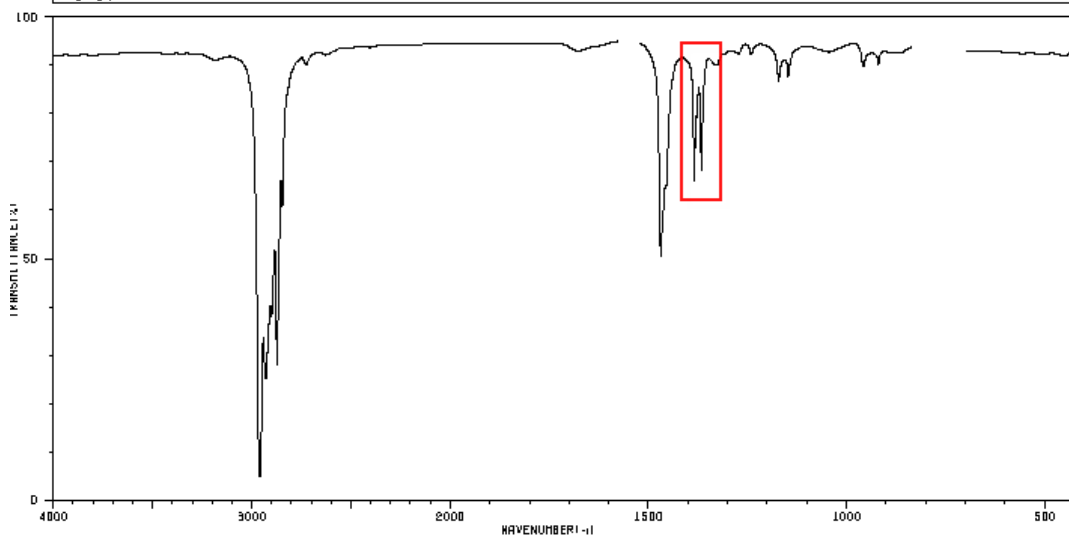
La banda señalada, debida a la vibración de flexión simétrica de los enlaces C-H de metilos, se dobla para las agrupaciones isopropilo y tert-butilo. En el caso del isopropilo aparecen dos bandas de igual intensidad a  $1380$  y  $1370\text{ cm}^{-1}$ . En el caso del tert-butilo la banda de  $1380$  tiene la mitad de intensidad. Como puede observarse en nuestro espectro las dos bandas son de distinta intensidad, dato que nos indica la presencia de un grupo tert-butilo en la molécula. De los 5 isómeros planteados sólo uno presenta dicho grupo, el 2,2-Dimetilbutano.

A continuación se incluyen los espectros del hexano y del 2-metilpentano.

HIT-NO=1737	SCORE= ( )	SDBS-NO=2118	IR-NIDA-14110 : LIQUID FILM
HEXANE			
$C_6H_{14}$			



HIT-NO=1120	SCORE= ( )	SDBS-NO=655	IR-NIDA-06995 : CCL4 SOLUTION
2-METHYLPENTANE			
$C_6H_{14}$			

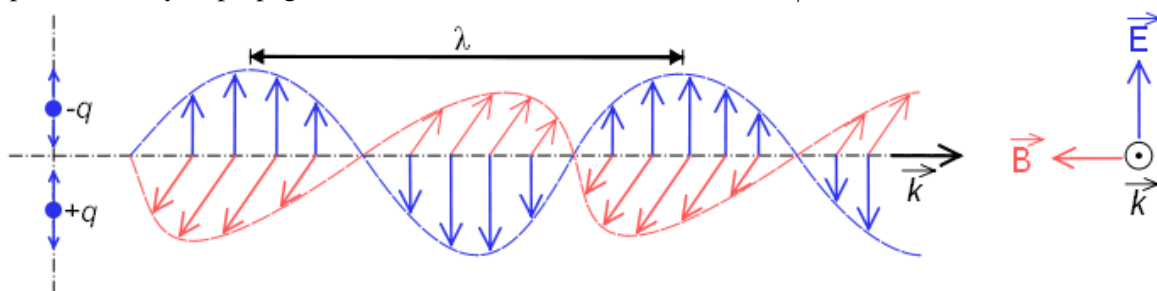


# ESPECTROSCOPÍA VISIBLE-UV

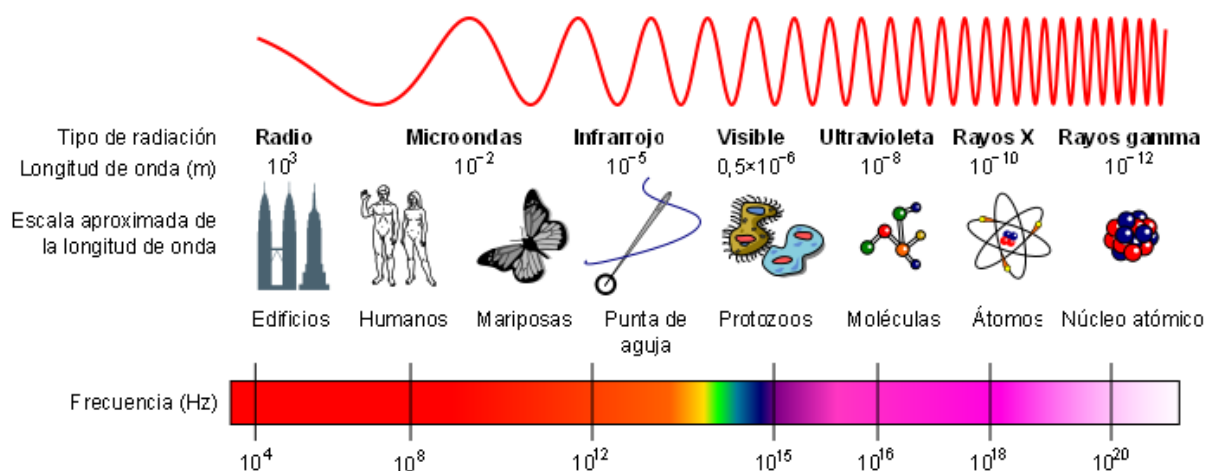
## 2.1. El espectro electromagnético

La espectroscopía estudia la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. En esta interacción la radiación electromagnética puede comportarse como onda o como partícula, aunque no se ha observado ningún fenómeno físico en el que ambos comportamientos se den simultáneamente.

Cuando se comporta como onda, está constituida por un campo eléctrico y otro magnético que oscilan perpendiculares y se propagan a la velocidad de la luz  $c = 300000 \text{ km/s}$



El espectro electromagnético clasifica las diferentes radiaciones electromagnéticas según su longitud de onda o frecuencia. Las ondas de radio son las de mayor longitud de onda y menor frecuencia, en el otro extremo encontramos los Rayos gamma, siendo la radiación de menor longitud de onda y mayor frecuencia.



Se define la longitud de onda  $\lambda$ , como la distancia entre dos máximos o mínimos sucesivos. A esta distancia se la denomina ciclo.

Se define la frecuencia  $\nu$ , como el número de ciclos que pasan por un punto del espacio en un segundo.

La unidad de frecuencia es ciclos/s o hercios.

La longitud de onda y la frecuencia están relacionados entre sí por la expresión:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (2.1)$$

siendo  $c$  la velocidad de la luz.

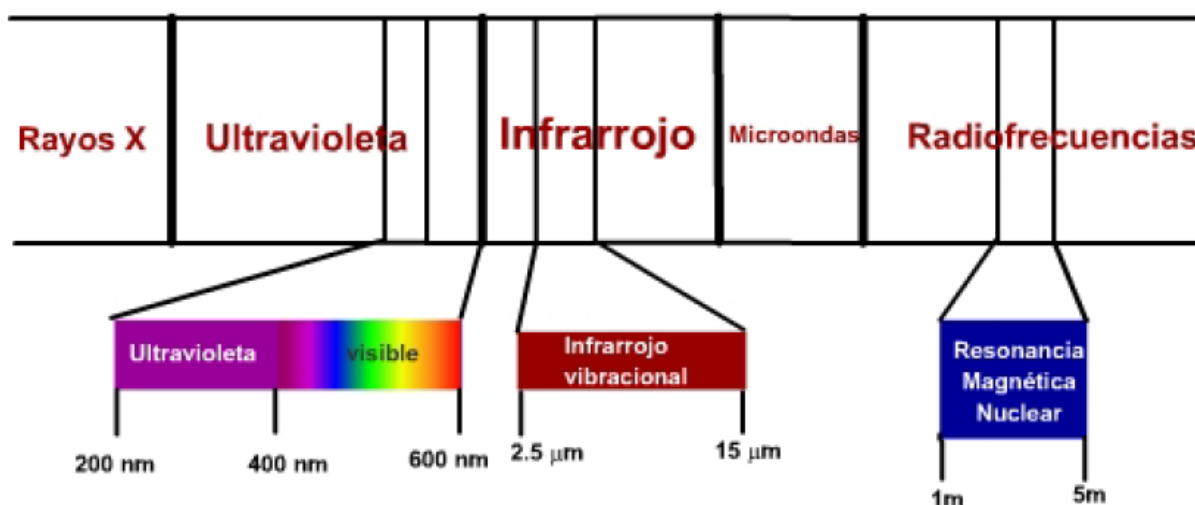
En su comportamiento corpuscular la radiación electromagnética interacciona con la materia en forma de partículas llamadas fotones, cuya energía viene dada por la ecuación de Planck.

$$E = h\nu \quad (2.2)$$

donde  $h = 6,6262 \times 10^{-34} \text{ Js}$  es la constante de Planck.

## 2.2. Técnicas espectroscópicas

Existen tres zonas del espectro electromagnético con especial interés en la determinación de compuestos químicos:

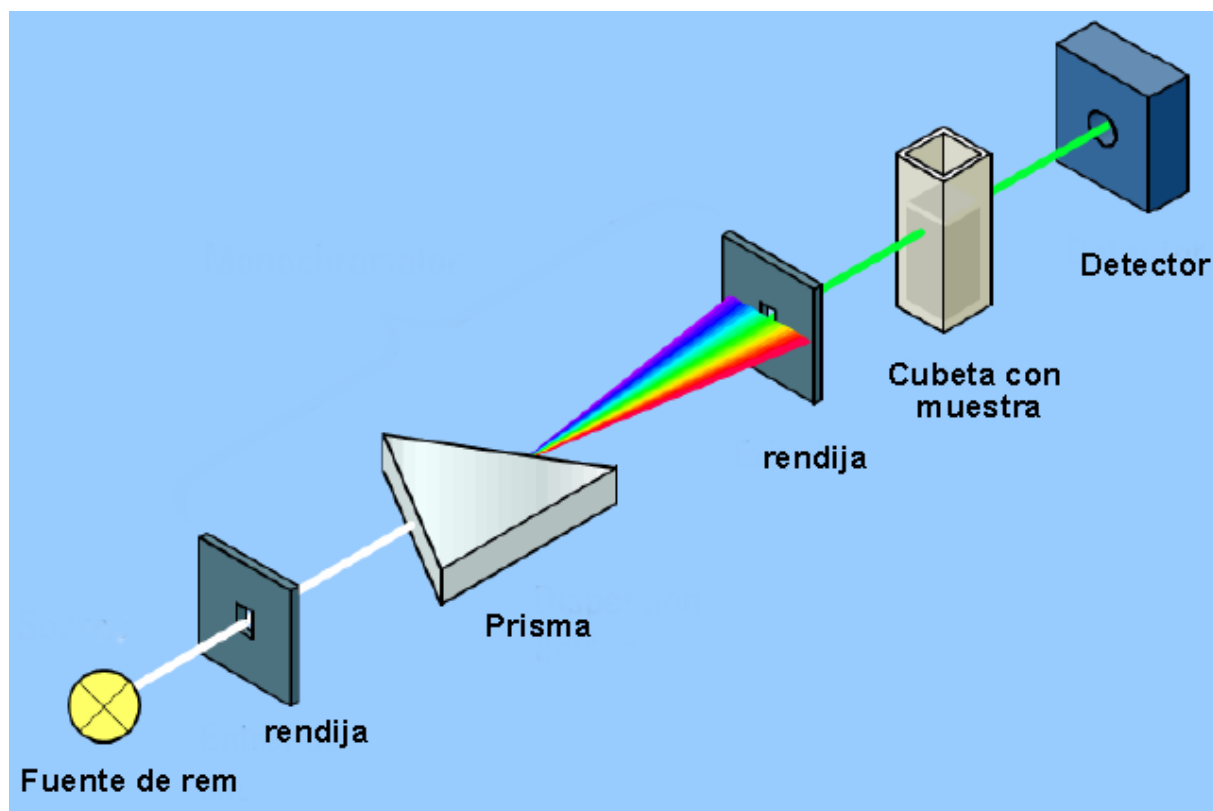


- La radiación visible-ultravioleta posee una energía adecuada para producir transiciones de electrones moleculares a niveles de energía superior. Es la denominada espectroscopía UV, cuya utilidad se limita principalmente a la determinación de moléculas con insaturaciones.
- la radiación infrarroja produce transiciones entre niveles vibracionales de una molécula. Los enlaces entre los átomos de una molécula no son rígidos, sino que vibran en torno a una posición de equilibrio y la radiación infrarroja es capaz de llevar estos enlaces a niveles de energía vibracional superiores. Es la denominada espectroscopía infrarroja (IR).
- Las ondas de radio poseen la energía adecuada para hacer que los núcleos atómicos, sometidos a un campo magnético, entren en resonancia. Esta técnica se denomina espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Tanto los niveles de energía vibracionales, electrónicos como de espín nuclear están cuantizados y las energías necesarias para promocionar el sistema desde un nivel inferior a uno superior vienen dados por valores discretos, característicos de cada sistema. Una molécula absorberá radiación electromagnética si el producto  $h\nu$  coincide con la diferencia de energía entre el nivel inferior en el que se encuentra y el superior al que promociona.

## 2.3. Estructura de un espectrofotómetro

El instrumento que permite detectar la interacción entre la radiación electromagnética y la materia recibe el nombre de espectrofotómetro y su estructura básica puede observarse en el siguiente esquema.



El espectrofotómetro consta de una fuente de luz (bombilla) que produce luz blanca. La primera rendija selecciona un rayo que contiene todas las frecuencias emitidas. Este rayo pasa a través de un prisma de vidrio que descompone la luz blanca en sus diferentes frecuencias (del rojo al violeta). Una segunda rendija selecciona una de las frecuencias (luz monocromática) que incidirá sobre la cubeta que contiene la muestra. Al conjunto del prisma y segunda rendija se la denomina monocromador.

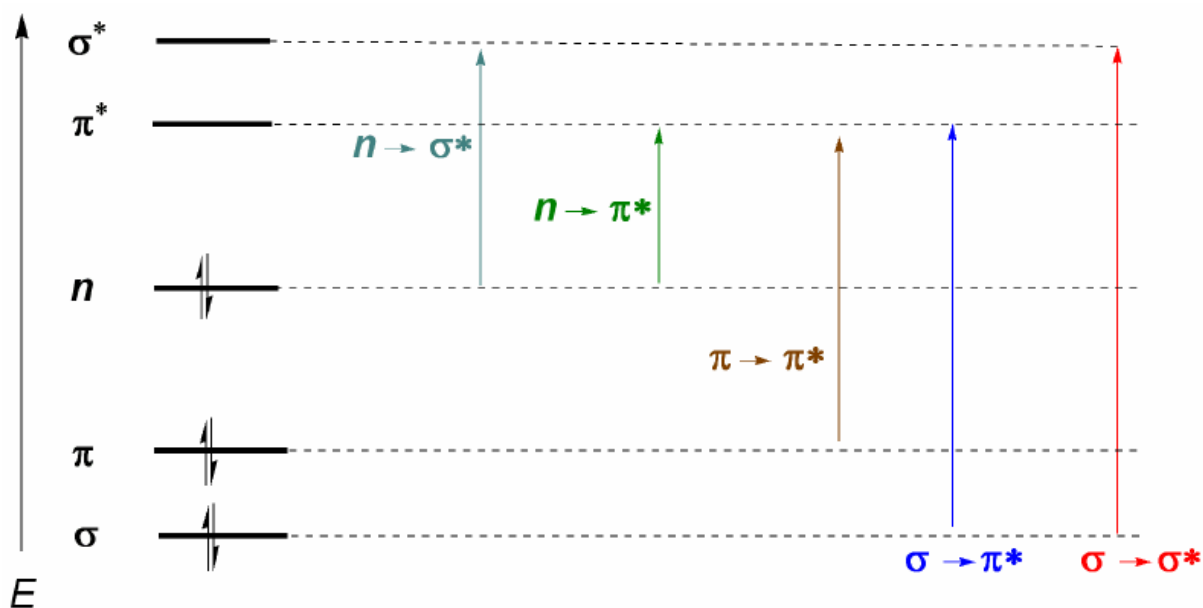
El rayo monocromático que atraviesa la muestra incide sobre el detector, que transfiere los datos a un sistema informático donde se genera el espectro. Si la frecuencia seleccionada en la segunda rendija no es absorbida por la muestra se produce un punto de la línea base del espectro. Cuando la frecuencia de la radiación es adecuada para producir una transición (vibracional, electrónica...) se observa un pico de absorción en el espectro.

El análisis del espectro permite determinar la estructura de la molécula que lo produce.

## 2.4. Niveles y transiciones electrónicas

Las moléculas orgánicas distribuyen sus electrones en diferentes niveles electrónicos llamados orbitales moleculares. Los orbitales moleculares de menor energía son los  $\sigma$ , a continuación siguen los orbitales  $\pi$ . Cuando en la molécula existen átomos con pares electrónicos libres (oxígeno, azufre, nitrógeno, halógenos) tendremos niveles no enlazantes  $n$ . Estos niveles electrónicos se disponen en la región enlazante del diagrama. En la región antienlazante nos encontramos con los orbitales moleculares  $\pi^*$  y  $\sigma^*$ . Una molécula en su estado fundamental tiene ocupados los orbitales enlazantes y no enlazantes y desocupados los antienlazantes.

De lo comentado anteriormente se deduce que las transiciones electrónicas deben partir de los orbitales enlazantes y no enlazantes terminando en los antienlazantes. Así podemos tener los 5 tipos de transiciones electrónicas que se muestran en el siguiente diagrama.



La transición electrónica más importante suele ser del HOMO (último orbital ocupado) al LUMO (primer orbital vacío) que corresponde al menor salto energético y le corresponde una longitud de onda grande.

En los alcanos solo son posibles transiciones  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  (etano:  $\lambda = 135 \text{ nm}$ ). Estas bandas no pueden ser observadas con los espectrofotómetros comerciales, puesto que hacen barridos a partir de los 200 nm. Sin embargo, las moléculas que presentan dobles enlaces conjugados presentan transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  que pueden ser observadas (butadieno:  $\lambda = 217 \text{ nm}$ ).

Cuando en la molécula existen átomos con pares libres, la transición de menor energía (mayor longitud de onda) es  $n \rightarrow \pi$ . Sin embargo, se trata de una transición poco probable, debido a que no existe solapamiento entre ambos orbitales, originando bandas muy débiles. De este último comentario se deduce la regla de selección de la espectroscopía visible-UV: las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  están "prohibidas". Entendiéndose por prohibida una transición de baja probabilidad.

## 2.5. Ecuación de Lambert-Beer

La Ley de Lambert-Beer introduce el concepto de absorbancia ( $A$ ) de una muestra como  $A = \log \frac{I_0}{I}$ . Donde  $I_0$  representa la intensidad de la luz incidente e  $I$  la intensidad de la luz que atraviesa la celda. También podemos expresar la absorbancia en función de la longitud de la cubeta y de la concentración de soluto.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (2.3)$$

Donde  $l$  es la longitud de la cubeta en cm,  $c$  representa la concentración de soluto en mol/l y  $\epsilon$  es la absorptividad molar (coeficiente de extinción molar) medido en l/mol.cm.

Para una concentración y una longitud de cubeta determinadas, la absorptividad molar determina si la intensidad de la banda (absorbancia) es alta o baja. Es muy habitual representar  $\log \epsilon$  en ordenadas en lugar de la absorbancia, en abscisas se representa la longitud de onda. Para ver la importancia del coeficiente de absorptividad molar, compararemos su valor en la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del 1,3-butadieno ( $\lambda = 217 \text{ nm}$ ), que presenta una  $\epsilon = 21000 \text{ l/mol.cm}$  ( $\log \epsilon = 4,32$ ), con la transición  $n \rightarrow \pi^*$  de la acetona ( $\lambda = 280 \text{ nm}$ ) la cual presenta  $\epsilon = 12 \text{ l/mol.cm}$  ( $\log \epsilon = 1,08$ ). En el caso del 1,3-butadieno se observa una banda intensa mientras que en la acetona corresponde a una banda de muy baja intensidad (transición prohibida). En general se consideran transiciones prohibidas las que tienen una absorptividad molar inferior a 100 l/mol.cm.

## 2.6. Espectros vis-UV frente a espectros de IR

Los espectros vis-UV tienen una resolución más baja que los de IR debido a que cada nivel electrónico se divide en niveles vibracionales y estos a su vez en niveles rotacionales, de manera que una transición electrónica consta de un amplio conjunto de transiciones roto-vibracionales. Los espectros de

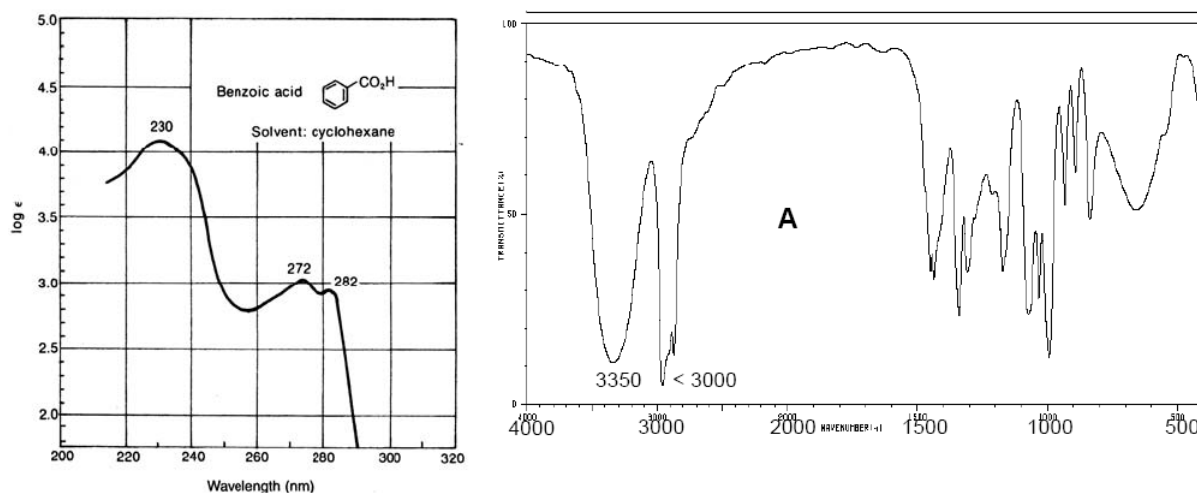


Figura 2.1: Espectro vis-UV del ácido benzoico (izq). Espectro IR del ciclopentanol (dcha)

IR también poseen bandas de una amplitud considerable debido a las transiciones rotacionales que se producen simultáneamente a las transiciones vibracionales.

## 2.7. Grupos cromóforos y auxocromos

Los grupos cromóforos son los grupos funcionales de la molécula responsables de la absorción. Principalmente son: dobles y triples enlaces carbono-carbono, sistemas aromáticos, grupo carbonilo, imino (C=N), diazo (N=N), nitro y enlaces C-Y (Y es un átomo con pares libres).

Los grupos auxocromos son sustituyentes del cromóforo y alteran  $\lambda_{max}$  y/o  $\epsilon_{max}$ . Son auxocromos los grupos metilo, halógenos, hidroxilo, alcoxi, amino.

Los grupos auxocromo tienen los siguientes efectos sobre los cromóforos:

- Desplazamiento batocrómico. La absorción del cromóforo se desplaza hacia mayores longitudes de onda.
- Desplazamiento hipsocrómico. La absorción del cromóforo se desplaza hacia menores longitudes de onda.
- Efecto hipsocrómico. Aumenta  $\epsilon_{max}$ , presentando la banda mayor intensidad.
- Efecto hipocrómico. Disminuye  $\epsilon_{max}$ , disminuyendo la intensidad de absorción.

## 2.8. Espectros vis-UV en compuestos orgánicos

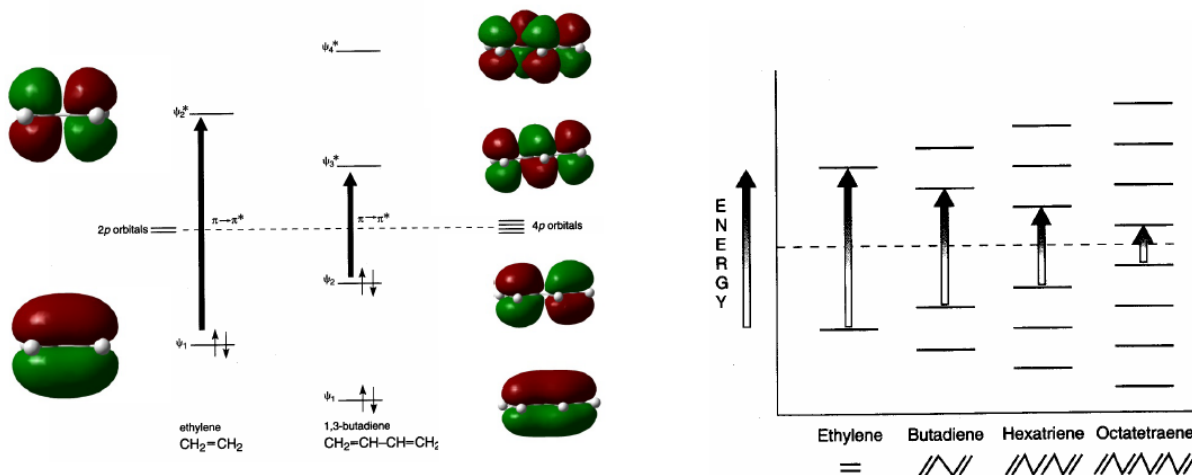
1. Alcanos. Sus bandas de absorción son debidas a transiciones  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  de enlaces C-C y C-H. Estas transiciones son de elevada energía y tienen lugar a longitudes de onda inferiores a los 150 nm, no observables por tanto en espectrofotómetros convencionales. Esta característica permite utilizarlos como disolventes de la muestra a analizar, ya que no interfieren con sus señales.
2. Alquenos y alquinos. Presentan bandas de absorción debidas a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  del triple enlace C-C. Esta transición es de menor energía que en el caso de los alcanos y aparece a longitudes de onda mayores (alquenos: 175 nm; alquinos: 170 nm). El doble y triple enlace son los grupos cromóforos de estas moléculas.
3. Éteres, tioles, sulfuros, aminas: En este caso el grupo cromóforo está formado por el heteroátomo (O,S,N) y los átomos que le enlazan. El heteroátomo presenta pares libres y la transición que produce la absorción es  $n \rightarrow \sigma^*$ . Esta banda de absorción aparece sobre 175-200 nm para alcoholes, éteres y aminas, desplazándose a 200-220 nm para los sulfuro.
4. Aldehídos, cetonas, ácidos y derivados. El grupo cromóforo de estos compuestos es el carbonilo (C=O). Dado que el oxígeno posee pares libres, la transición de menor energía es la  $n \rightarrow \pi^*$ , pero es una transición prohibida ( $\epsilon_{max} = 15$ ), al no existir solapamiento entre los orbitales implicados. La siguiente transición de menor energía es la  $\pi \rightarrow \pi^*$ , observable a  $\lambda_{max} = 188 \text{ nm}$ , con absorptividad molar de 900.

En la siguiente tabla se indican las absorciones de los principales grupos cromóforos.

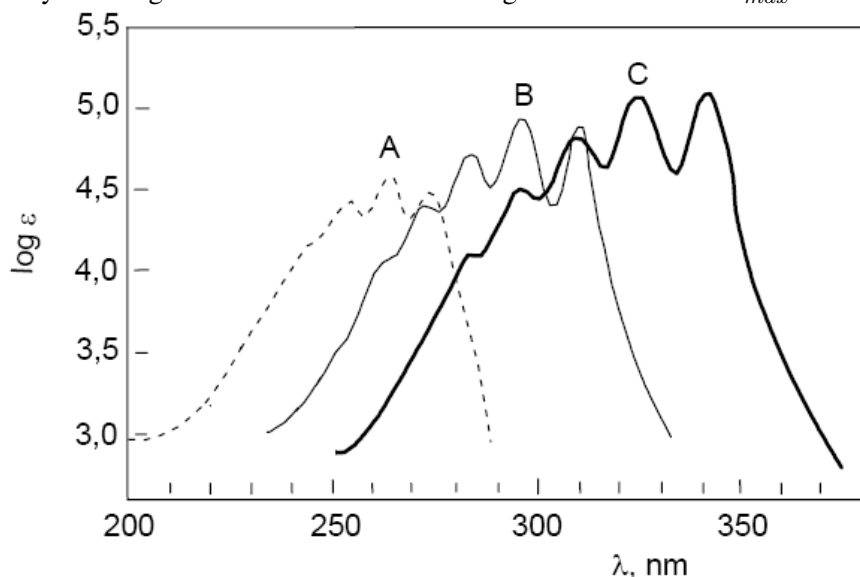
Class	Transition	$\lambda_{max}$ (nm)	log $\epsilon$	Class	Transition	$\lambda_{max}$ (nm)	log
R—OH	$n \rightarrow \sigma^*$	180	2.5	R—NO <sub>2</sub>	$n \rightarrow \pi^*$	271	<1
R—O—R	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3.5	R—CHO	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2
R—NH <sub>2</sub>	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3.5		$n \rightarrow \pi^*$	290	1
R—SH	$n \rightarrow \sigma^*$	210	3.0	R <sub>2</sub> CO	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3
R <sub>2</sub> C=CR <sub>2</sub>	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	3.0		$n \rightarrow \pi^*$	280	1
R—C≡C—R	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	3.0	RCOOH	$n \rightarrow \pi^*$	205	1
R—C≡N	$n \rightarrow \pi^*$	160	<1.0	RCOOR'	$n \rightarrow \pi^*$	205	1
R—N=N—R	$n \rightarrow \pi^*$	340	<1.0	RCONH <sub>2</sub>	$n \rightarrow \pi^*$	210	1

## 2.9. Dienes conjugados y efecto batocrómico

Los sistemas conjugados absorben a mayores longitudes de onda que los no conjugados. A medida que la conjugación aumenta decrece la diferencia energética entre HOMO y LUMO y la radiación necesaria para producir la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  disminuye su longitud de onda.



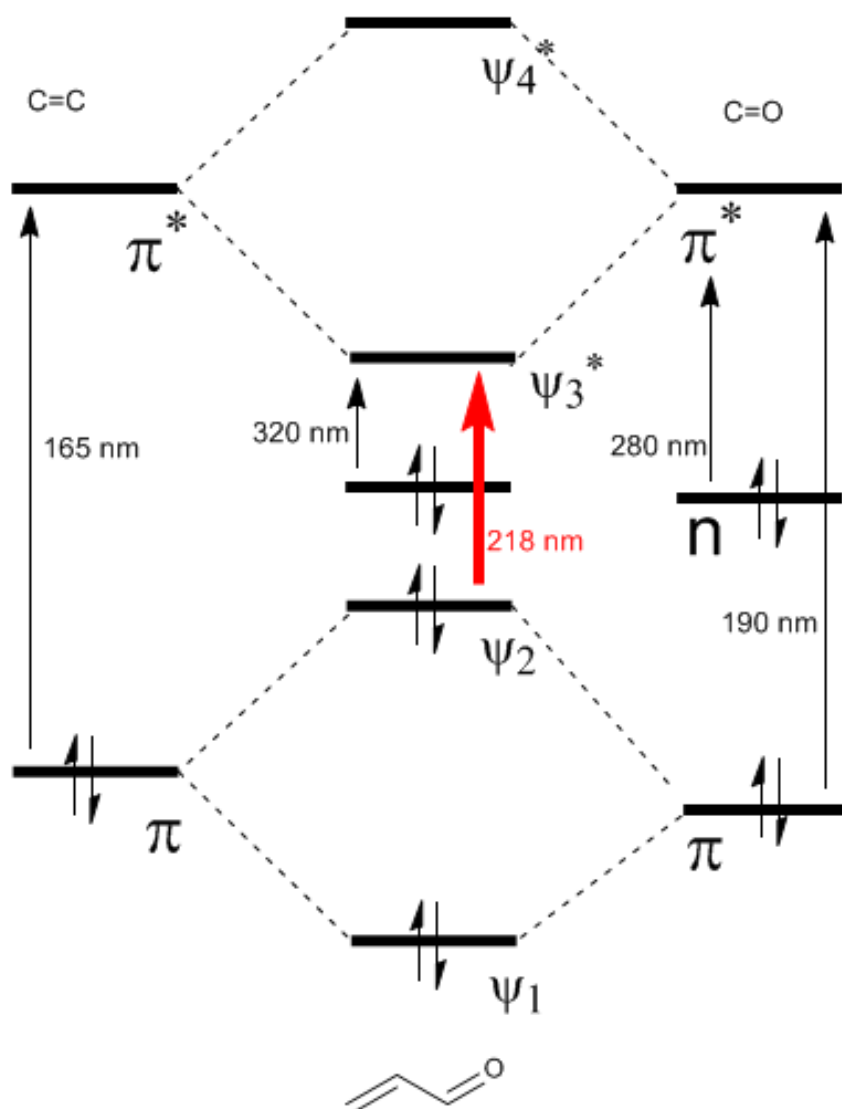
A continuación, se superponen los espectros de tres polienos con fórmula  $\text{CH}_3 - [\text{CH} = \text{CH}]_n - \text{CH}_3$  siendo  $n=3$  en A;  $n=4$  en B;  $n=5$  en C. Puede observarse el desplazamiento del espectro vis-UV hacia mayores longitudes de onda así como un ligero aumento en la  $\epsilon_{\text{max}}$



Sustancias con un número elevado de enlaces múltiples conjugados llegan a absorber en la región visible. El  $\beta$ -Caroteno absorbe en la región azul  $\lambda_{\text{max}} = 452 \text{ nm}$  y muestra color naranja (longitud de onda reflejada o color complementario).

## 2.10. Efecto batocrómico en carbonilos $\alpha, \beta$ -insaturados

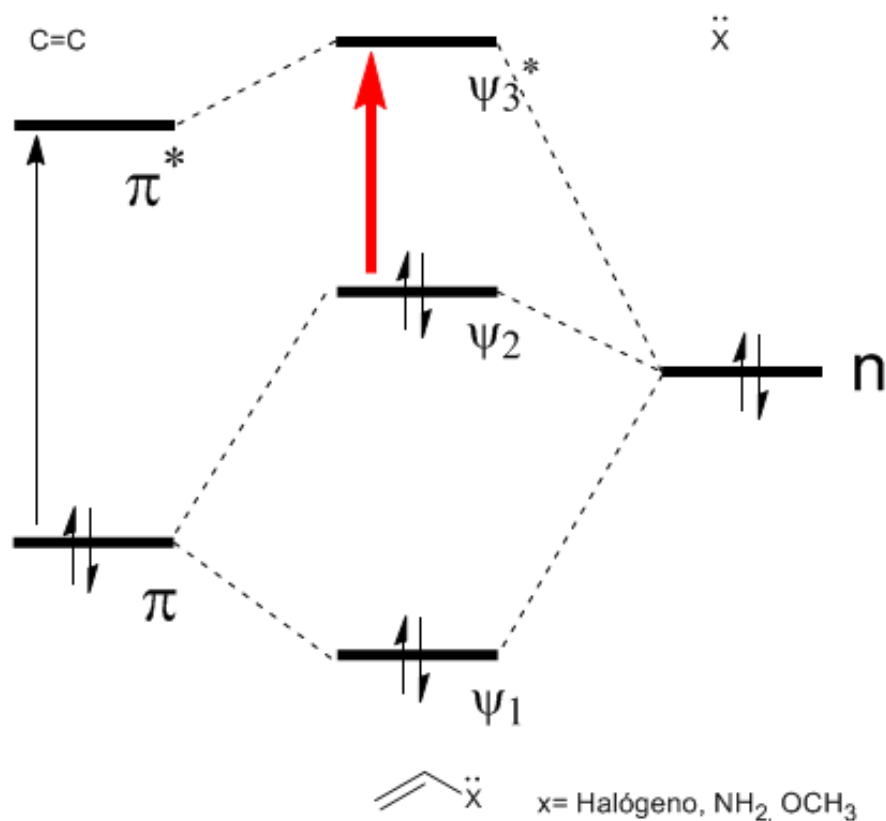
El diagrama de orbitales moleculares del  $\alpha, \beta$ -insaturado se construye a partir de los orbitales moleculares del eteno y del carbonilo.



Como puede observarse en el diagrama la transición permitida de menor energía para el carbonilo tiene lugar a 190 nm. Sin embargo, la conjugación con el doble enlace produce dos nuevos orbitales moleculares  $\psi_2$  y  $\psi_3^*$  cuya diferencia de energía es menor, dando lugar a una transición a mayor longitud de onda,  $\lambda_{max} = 218nm$ . Obsérvese que las transiciones desde el par libre no se consideran al estar prohibidas.

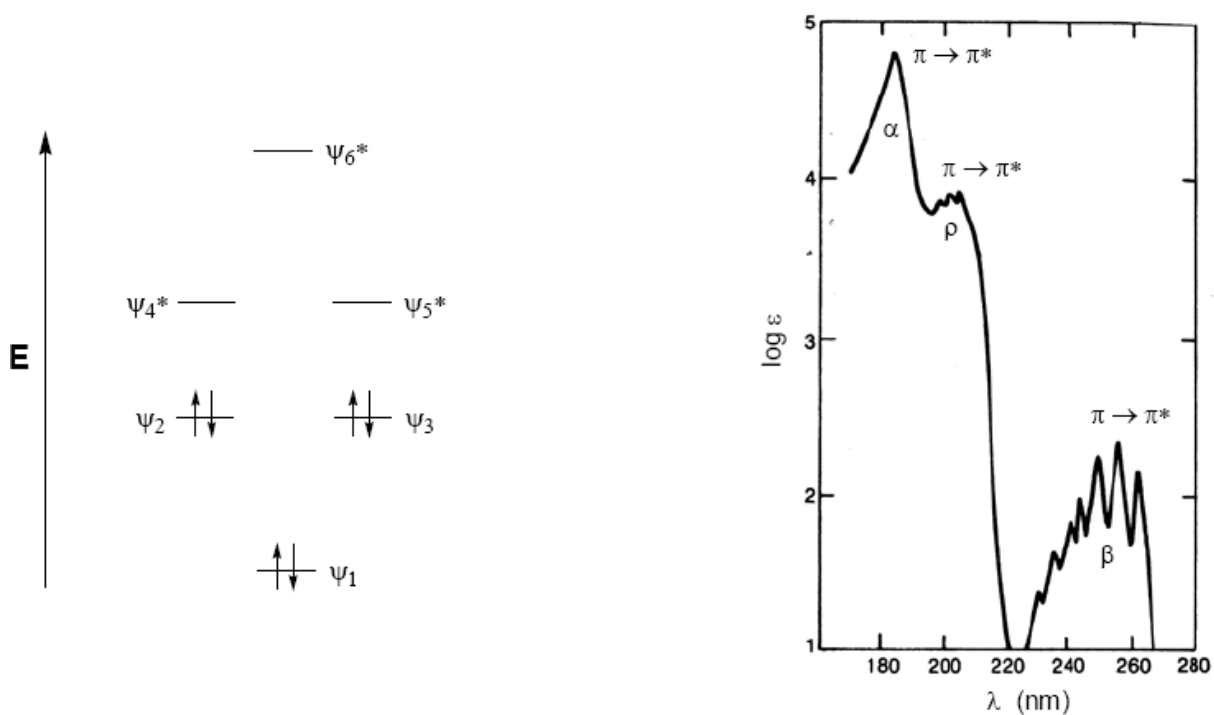
## 2.11. Efecto batocrómico por conjugación con pares libres

Como puede observarse en el diagrama la conjugación con los pares libres del grupo X produce un acercamiento entre los orbitales HOMO y LUMO, dando lugar a una transición de menor energía (mayor longitud de onda) que en el eteno.


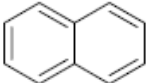
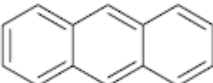
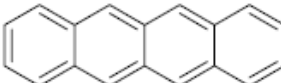


## 2.12. Espectros vis-UV de compuestos aromáticos

El espectro de absorción del benceno consta de tres bandas a 184, 204 y 256 nm, que suelen denominarse  $\alpha$ ,  $p$  y  $\beta$ . Las bandas  $\alpha$ ,  $p$  también se conocen como primarias y la  $\beta$  banda secundaria. La banda secundaria es amplia debido a su estructura vibracional.



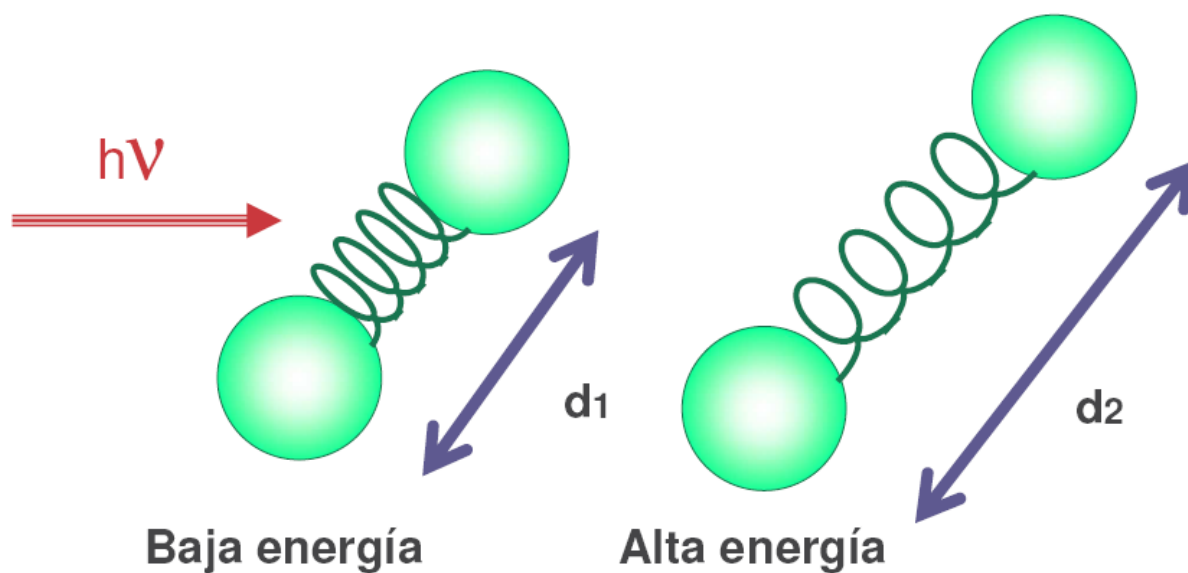
La conjugación con otros anillos aromáticos y con sutituyentes que poseen enlaces dobles o pares solitarios produce un desplazamiento batocrómico en la bandas.

				
	Benceno	Naftaleno	Antraceno	Tetraceno
Banda $\alpha$	184 nm	221 nm	256 nm	(Amarillo-naranja)
Banda $\rho$	204	286		
Banda $\beta$	256	312	375	

# ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

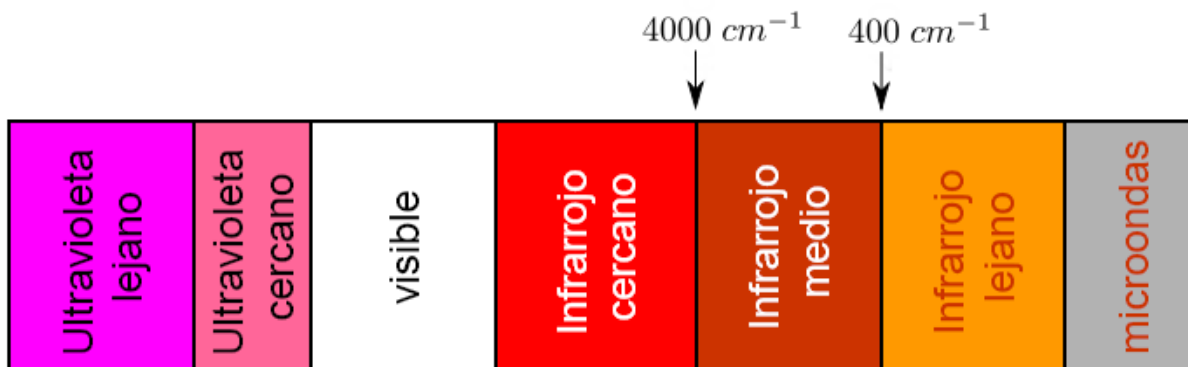
## 3.1. Introducción

Los fotones de radiación infrarroja son absorbidos por los enlaces de una molécula pasando a niveles vibracionales superiores.

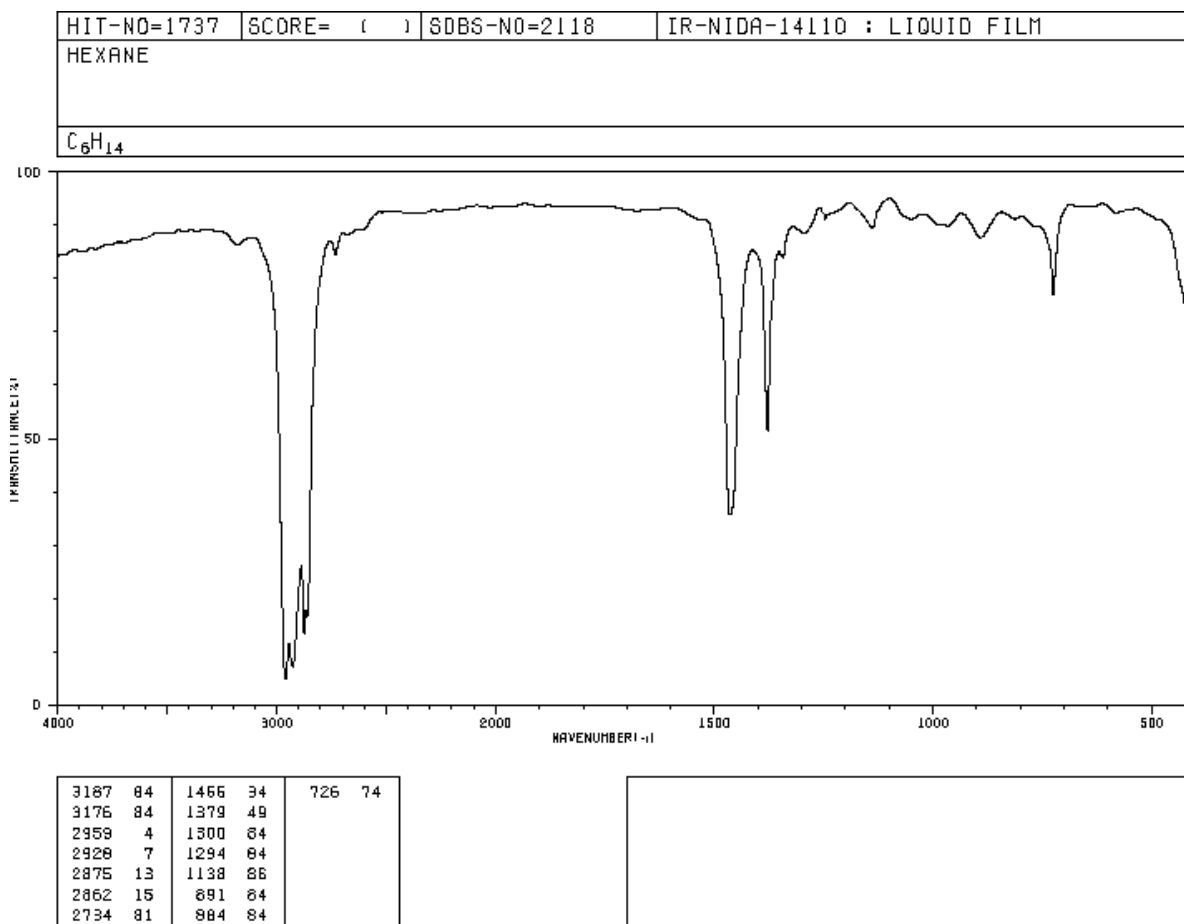


Cada tipo de enlace absorbe radiación infrarroja a una frecuencia distinta, lo que permite determinar que tipo de grupos funcionales posee la molécula en estudio.

Los espectrofotómetros de infrarrojo trabajan en el infrarrojo medio y hacen un barrido desde los  $4000\text{ cm}^{-1}$  hasta los  $400\text{ cm}^{-1}$



Tradicionalmente, en el eje x de los espectros de infrarrojo se emplea el número de ondas ( $\bar{\nu}$ , léase nu barra) y se define como el inverso de la longitud de onda en cm.  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ . En el eje y se representa el porcentaje de radiación transmitida (transmitancia) que se representa por  $\%T$ . A continuación, se muestra la forma que presenta el espectro de infrarrojos del hexano.



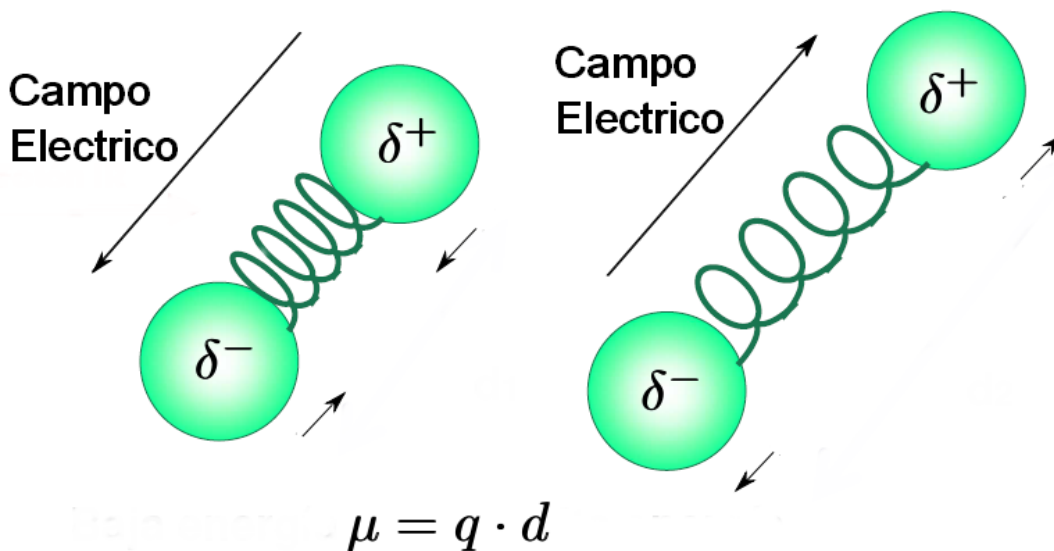
Las bandas representan zonas donde los enlaces de la molécula absorben radiación infrarroja. En las bandas la transmitancia es pequeña y la absorbancia grande.

### 3.2. Absorción en el Infrarrojo

Para que una molécula absorba radiación infrarroja deben cumplirse dos condiciones:

- La frecuencia de la radiación (fotón) debe ser la adecuada para permitir la transición entre estados vibracionales. Dicho de otro modo, la frecuencia de la radiación debe coincidir con la frecuencia natural del movimiento vibracional.
- Una molécula sólo absorbe radiación infrarroja cuando su momento dipolar interacciona con el campo eléctrico de la onda, variando en fase con este. Como es lógico este acoplamiento sólo es posible si las frecuencias de la radiación y la vibración del enlace coinciden. Por ello, moléculas apolares no absorben en el infrarrojo y moléculas poco polares dan lugar a absorciones muy débiles.

Regla de selección de la espectroscopía infrarroja: "sólo aquellos enlaces cuya vibración provoque un cambio en el momento dipolar de la molécula absorben en el infrarrojo"



Además, cuanto mayor sea la variación del momento dipolar durante la vibración, más intensa es la banda de absorción en el espectro. Dan lugar a bandas intensas la vibraciones de enlaces C=O,

O-H, N-H y no son observables vibraciones de tensión de enlaces triples en alquinos simétricos o alquenos trans con cadenas iguales.

### 3.3. Tipos de vibración

- Vibración de tensión (stretching). Los átomos unidos por enlaces simples, dobles o triples se acercan y alejan siguiendo la dirección del enlace, igual que oscilan dos masas unidas por un muelle.

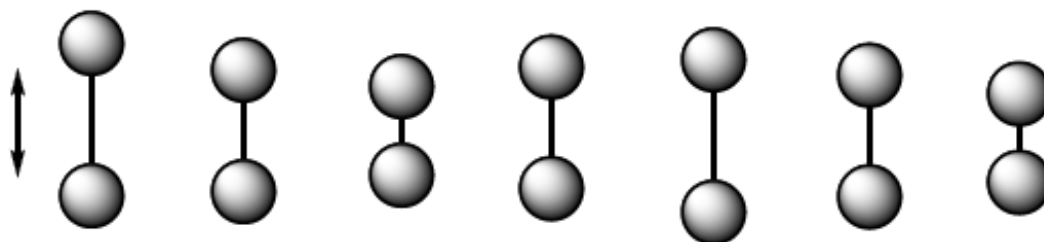


Figura 3.1: Vibración de tensión

Hay dos modos de vibración de tensión: simétrica y asimétrica.

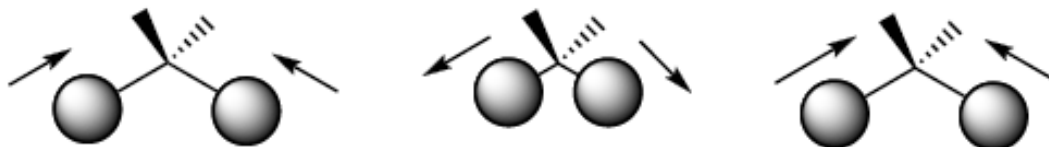


Figura 3.2: Vibración de tensión simétrica

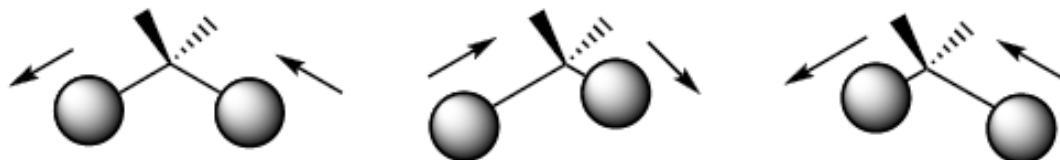


Figura 3.3: Vibración de tensión asimétrica

- Vibración de flexión (bending). Los átomos vibran de modo que varían los ángulos, pero no las

longitudes de enlace. Hay cuatro modos de vibraciones de flexión: tijera (scissoring), balanceo (rocking), cabeceo (wagging) y torsión (twisting)



Figura 3.4: Vibración de flexión, tijera

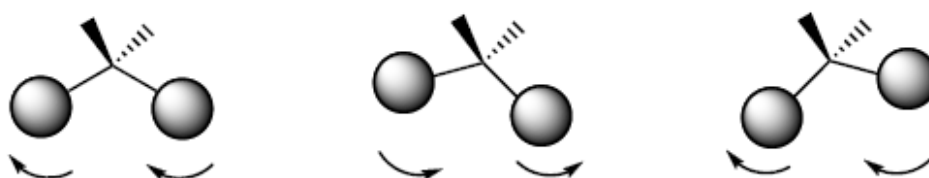


Figura 3.5: Vibración de flexión, balanceo

Estos dos modos de vibración tienen lugar en el plano que contiene los tres átomos que participan en la vibración.



Figura 3.6: Vibración de flexión, cabeceo



Figura 3.7: Vibración de flexión, torsión

Los modos de vibración de cabeceo y torsión tienen lugar fuera del plano (Out of plane) y suelen representarse por Oop.

### 3.4. Oscilador Armónico Cuántico

Las vibraciones moleculares pueden estudiarse con el modelo del oscilador armónico cuántico. La energía viene dada por:

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (3.1)$$

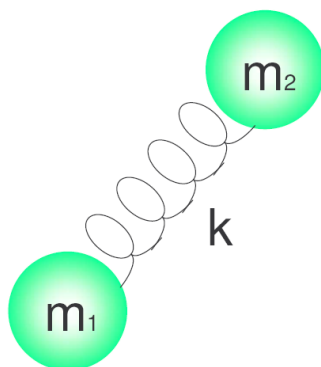


Figura 3.8: Oscilador Armónico

Los distintos niveles de energía vienen dados por el número cuántico  $v$ , que toma valores 0.1.2.3.4.....  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  la frecuencia del oscilador que viene dada por la expresión:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.2)$$

Donde  $k$  es la constante de fuerza del muelle y  $\mu$  la masa reducida del sistema.  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ .

Dividiendo la frecuencia entre la velocidad de la luz se obtiene número de ondas  $\bar{\nu}$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.3)$$

El estudio de la ecuación (3.3) nos permitirá predecir a qué número de ondas absorben radiación infrarroja los enlaces de una molécula. Esta ecuación sólo es aplicable a las vibraciones de tensión.

### 3.4.1. Frecuencias de absorción altas

La ecuación (3.3) indica que masas reducidas pequeñas (átomos de poca masa) y constantes de fuerza altas (enlaces fuertes) conducen a frecuencias altas. En estas condiciones las bandas de absorción salen a números de onda altos.

Como puede observarse en el gráfico las frecuencias altas dan lugar a un mayor espaciado entre los niveles energéticos.

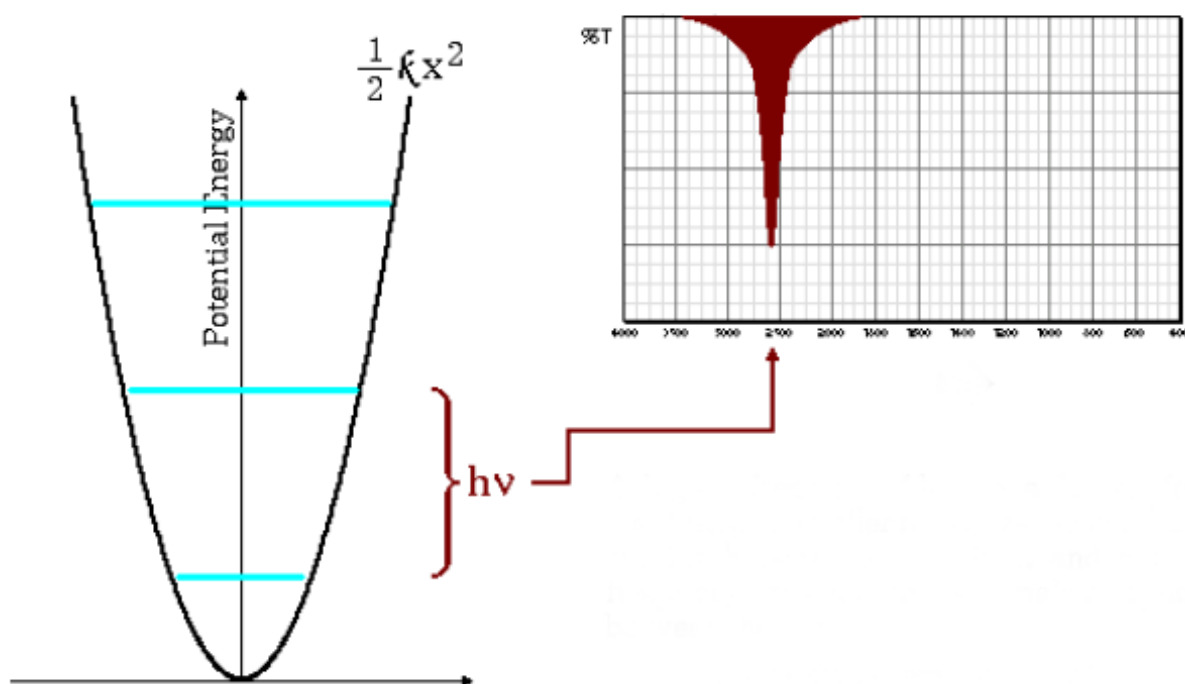


Figura 3.9: Frecuencias de absorción altas

### 3.4.2. Frecuencias de absorción bajas

La ecuación (3.3) indica que masas reducidas grandes y constantes de fuerza pequeñas (enlaces débiles) conducen a frecuencias bajas. En estas condiciones las bandas de absorción salen a números de onda bajos.

Como puede observarse en el gráfico las frecuencias bajas dan lugar a un menor espaciado entre los niveles energéticos.

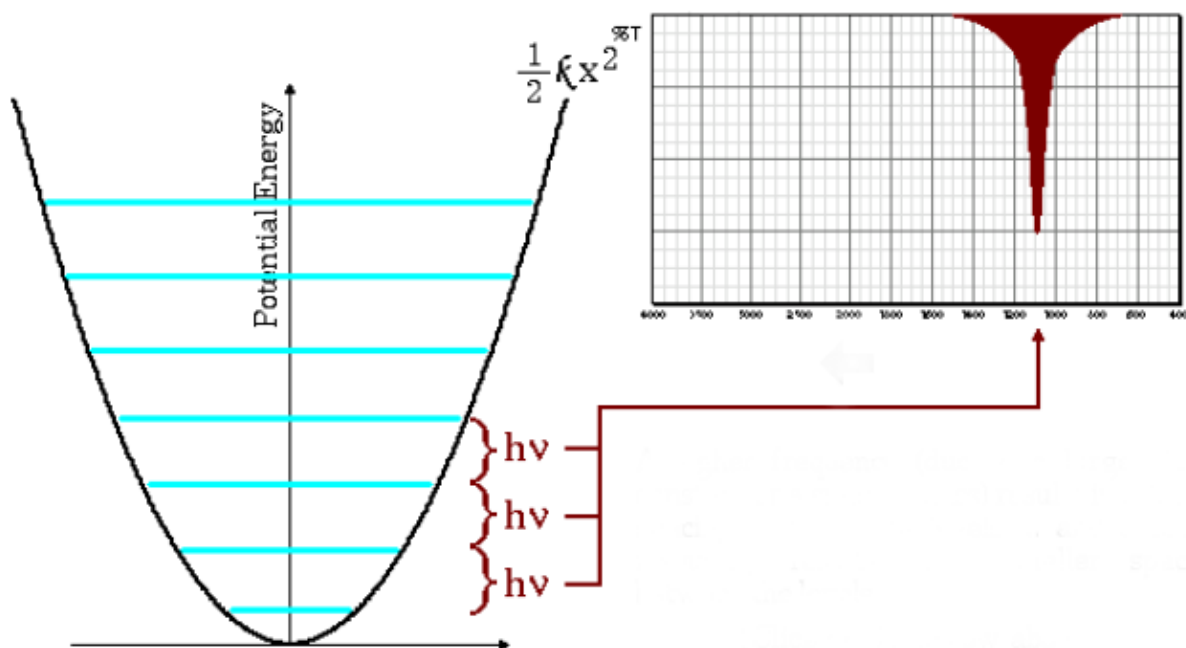


Figura 3.10: Frecuencias de absorción bajas

## 3.5. Tipos de absorciones

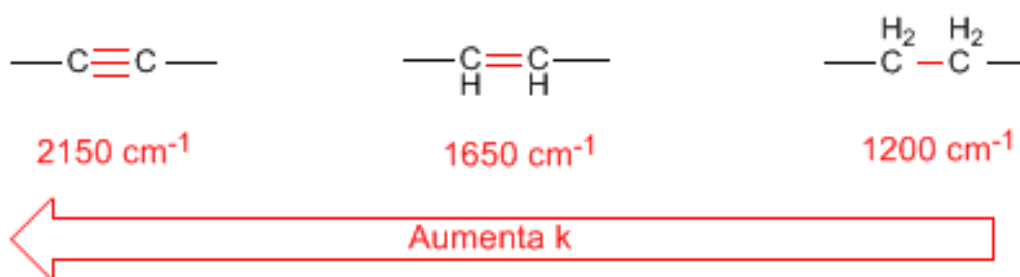
- Absorciones fundamentales, son transiciones vibracionales desde el estado fundamental al primer estado excitado. Dan lugar a las bandas de mayor intensidad.
- Sobretonos, son transiciones vibracionales desde el estado fundamental a estados excitados superiores. Las frecuencias de absorción son  $2/\nu$ ,  $3/\nu$ ... siendo  $\nu$  la frecuencia de la absorción fundamental.

- Bandas de combinación, resultan del acoplamiento de 2 bandas  $\nu_1$  y  $\nu_2$  para dar lugar a una nueva banda de frecuencia  $\nu_{comb} = \nu_1 + \nu_2$
- Bandas de diferencia, , resultan del acoplamiento de 2 bandas  $\nu_1$  y  $\nu_2$  para dar lugar a una nueva banda de frecuencia  $\nu_{comb} = \nu_1 - \nu_2$
- Resonancia de Fermi, resultan del acoplamiento de una banda de absorción fundamental con un sobretono o una banda de combinación.

### 3.6. Vibraciones moleculares y enlaces

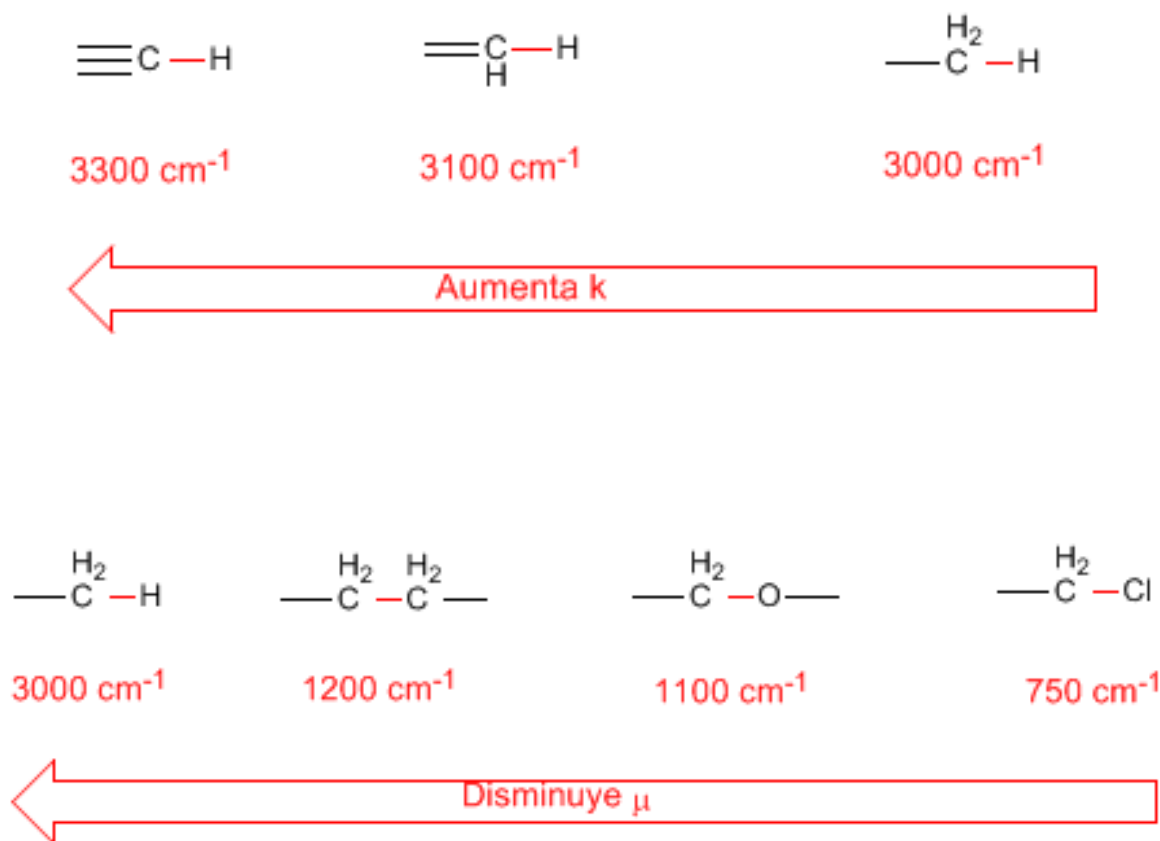
Como comentamos en el punto anterior la frecuencia de absorción depende de la constante de fuerza y de la masa de los átomos que vibran.

- Constante de fuerza. Los enlaces triples son más fuertes que los dobles y éstos más fuertes que los simples. Por ello, la constante de fuerza de los enlaces triples es mayor que la de los dobles, siendo la constante de fuerza de los enlaces simples la menor. La fórmula (3.3) nos indica que a mayor constante mayor frecuencia de absorción.



La hibridación de los enlaces C-H también produce cambios en la constante de fuerza según la siguiente lista:

- Masa reducida. La disminución de la masa reducida produce un desplazamiento de las bandas de absorción hacia frecuencias más altas (ver ecuación 3.3).



- Las vibraciones de tensión salen a número de ondas más alto que las de flexión. (Tensión C-H :  $3000\text{cm}^{-1}$ ; Flexión C-H:  $1300 - 1400\text{ cm}^{-1}$ )

### 3.7. El Espectro de Infrarrojo

En un espectro de infrarrojos se representa la frecuencia (en número de onda) frente al porcentaje de luz transmitida (transmitancia). El porcentaje de transmitancia se define como el cociente entre la intensidad de la luz transmitida a través de la muestra,  $I_M$ , y la intensidad de la luz del haz de referencia  $I_R$  multiplicado por 100.

$$\%Transmitancia = \frac{I_M}{I_R} \times 100 \quad (3.4)$$

El barrido de frecuencia oscila entre  $400$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$

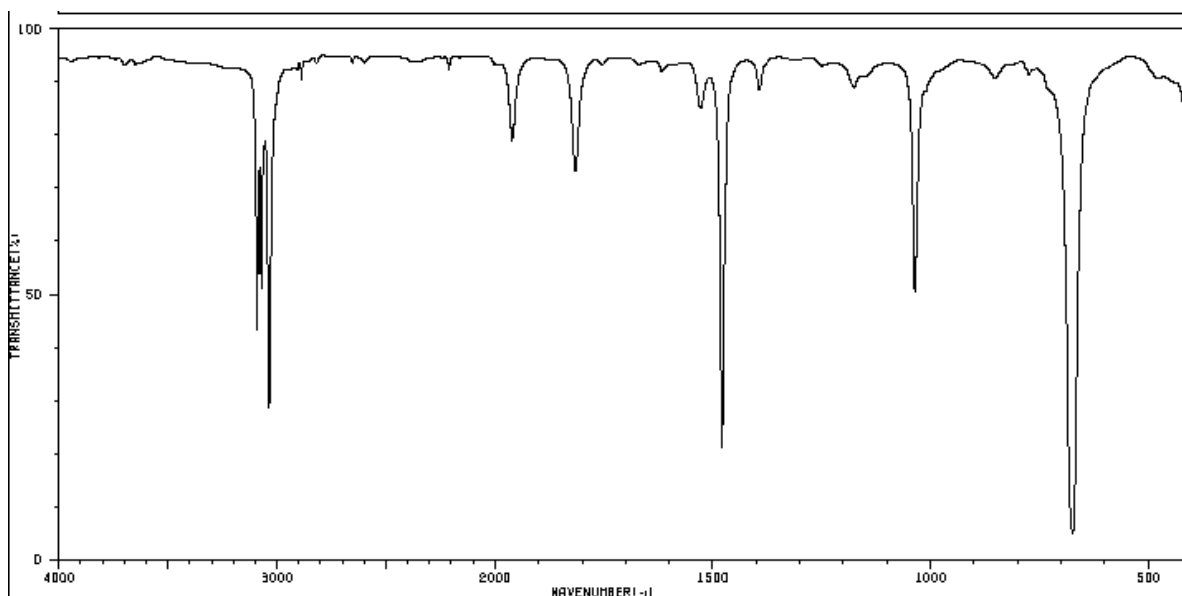


Figura 3.11: Espectro Infrarrojo del Benceno

### 3.8. Tipos de absorciones

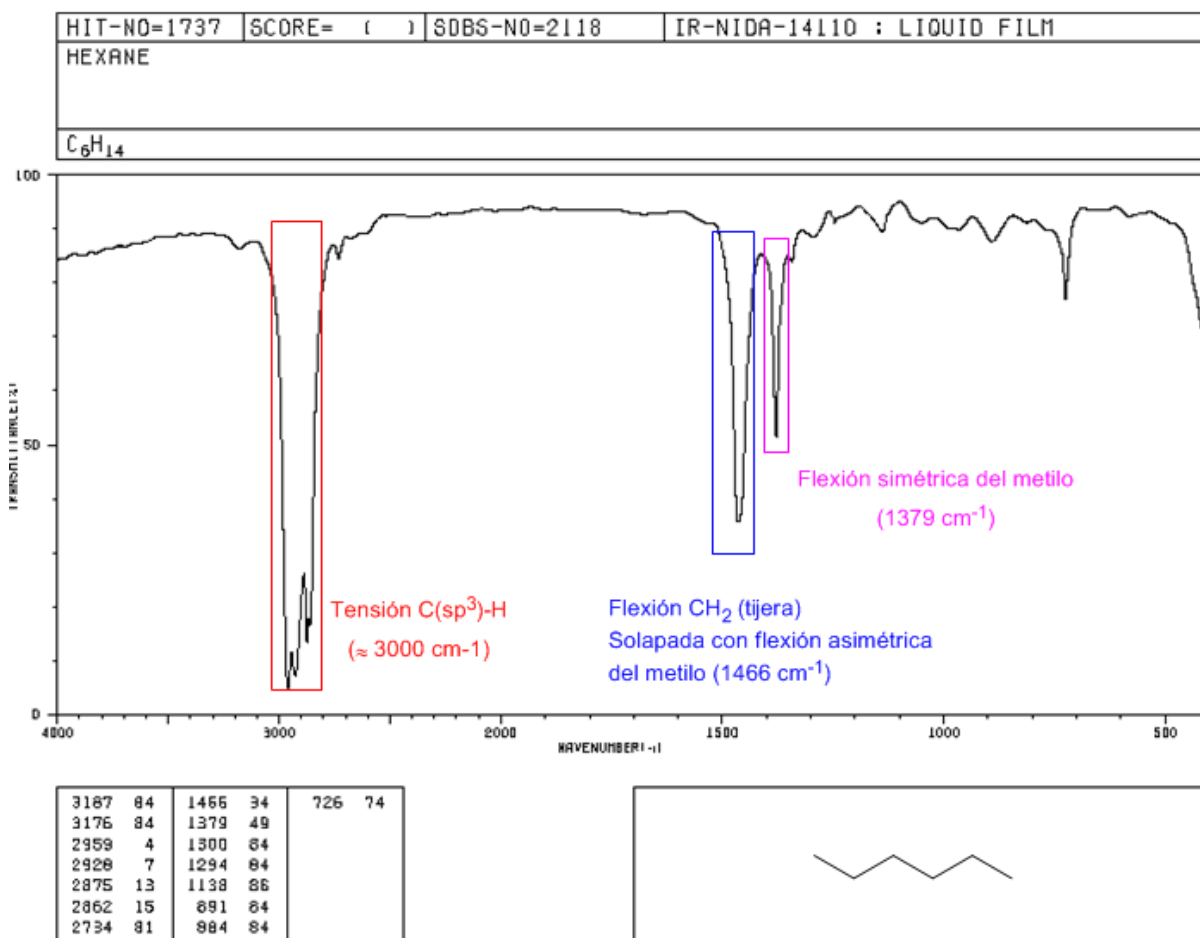
- Absorciones fundamentales, son transiciones vibracionales desde el estado fundamental al primer estado excitado. Dan lugar a las bandas de mayor intensidad.
- Sobretonos, son transiciones vibracionales desde el estado fundamental a estados excitados superiores. Las frecuencias de absorción son  $2\nu$ ,  $3\nu$ ... siendo  $\nu$  la frecuencia de la absorción fundamental.
- Bandas de combinación, resultan del acoplamiento de 2 bandas  $\nu_1$  y  $\nu_2$  para dar lugar a una nueva banda de frecuencia  $\nu_{comb} = \nu_1 + \nu_2$
- Bandas de diferencia, , resultan del acoplamiento de 2 bandas  $\nu_1$  y  $\nu_2$  para dar lugar a una nueva banda de frecuencia  $\nu_{comb} = \nu_1 - \nu_2$
- Resonancia de Fermi, resultan del acoplamiento de una banda de absorción fundamental con un sobretono o una banda de combinación.

### 3.9. Espectro IR: Alcanos

- Tensión C-H: los alcanos presentan vibraciones de tensión C-H ligeramente por debajo de  $3000\text{ cm}^{-1}$
- Flexión C-H: los  $\text{CH}_2$  de la cadena presentan vibraciones de flexión (tijera) a  $1465\text{ cm}^{-1}$ , mientras que los metilos producen una banda a  $1375\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración de flexión simétrica y otra a  $1450\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración de flexión asimétrica. Todas las bandas de flexión son de intensidad media.

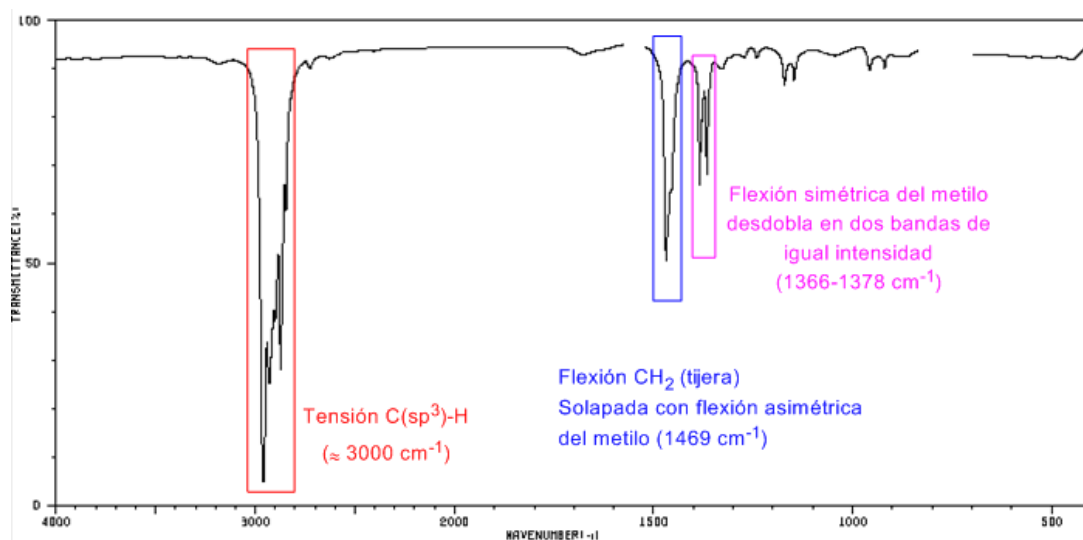
Obsérvese que la banda de flexión asimétrica del metilo solapa con la de flexión en tijera del  $\text{CH}_2$ .

#### 3.9.1. Espectro IR del Hexano



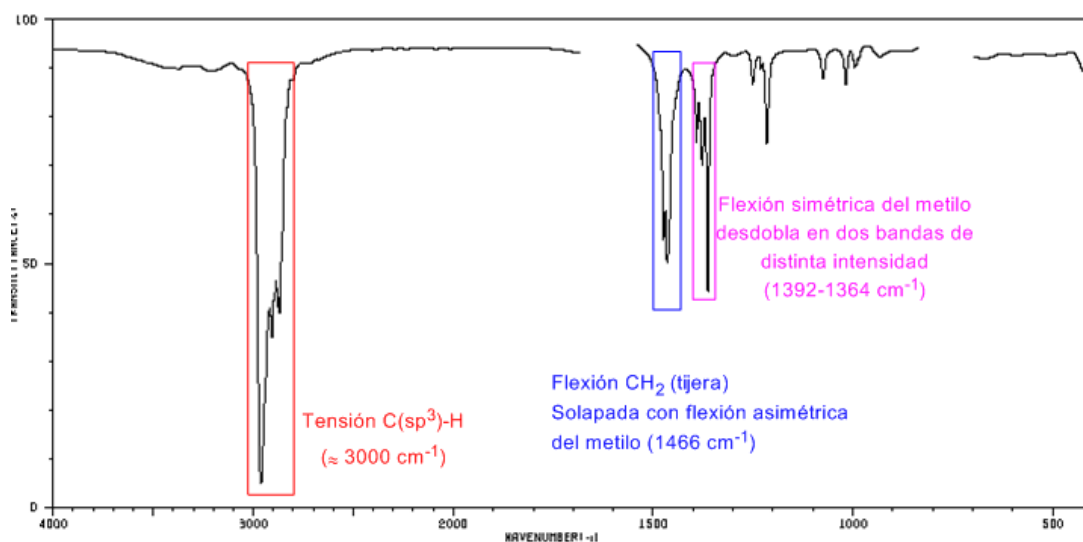
### 3.9.2. Espectro IR del 2-Metilpentano

La banda de flexión simétrica del metilo desdoble en dos bandas 1380 y 1370  $\text{cm}^{-1}$  de igual intensidad para el grupo isopropilo.



### 3.9.3. Espectro IR del 2,2-Dimetilbutano

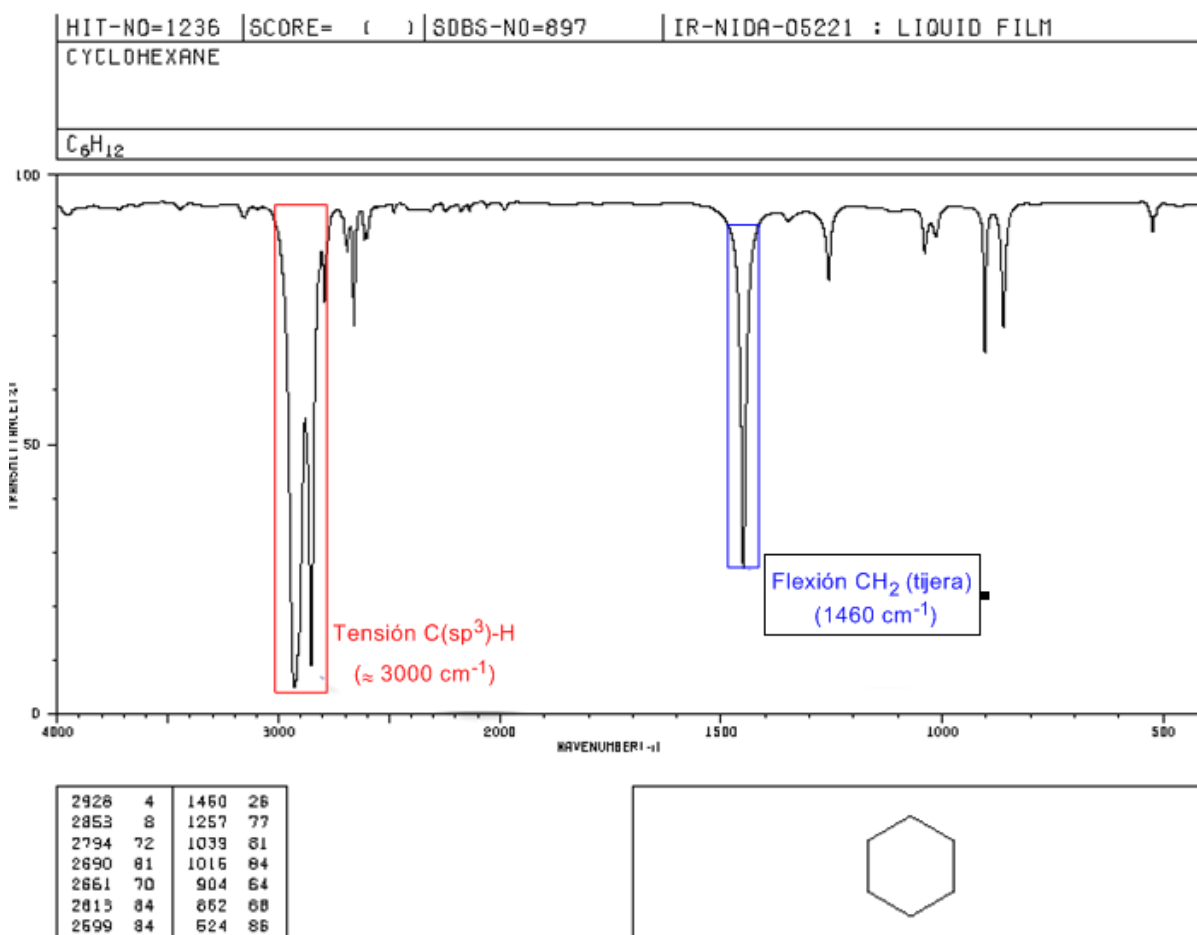
La presencia del grupo tert-butilo produce el desdoblamiento de la banda de flexión simétrica en dos bandas a 1390 y 1370  $\text{cm}^{-1}$ . La banda a 1390 tiene la mitad de intensidad que la de 1370.



### 3.10. Espectro IR: Cicloalcanos

Los cicloalcanos tienen un espectro de IR muy similar a los alcanos con banda de tensión C-H ligeramente por debajo de  $3000\text{ cm}^{-1}$  y banda de flexión C-H en tijera para los  $\text{CH}_2$  a  $1465\text{ cm}^{-1}$ . La principal diferencia con los alcanos es la ausencia de la banda de tensión simétrica del metilo.

#### 3.10.1. Espectro IR del ciclohexano

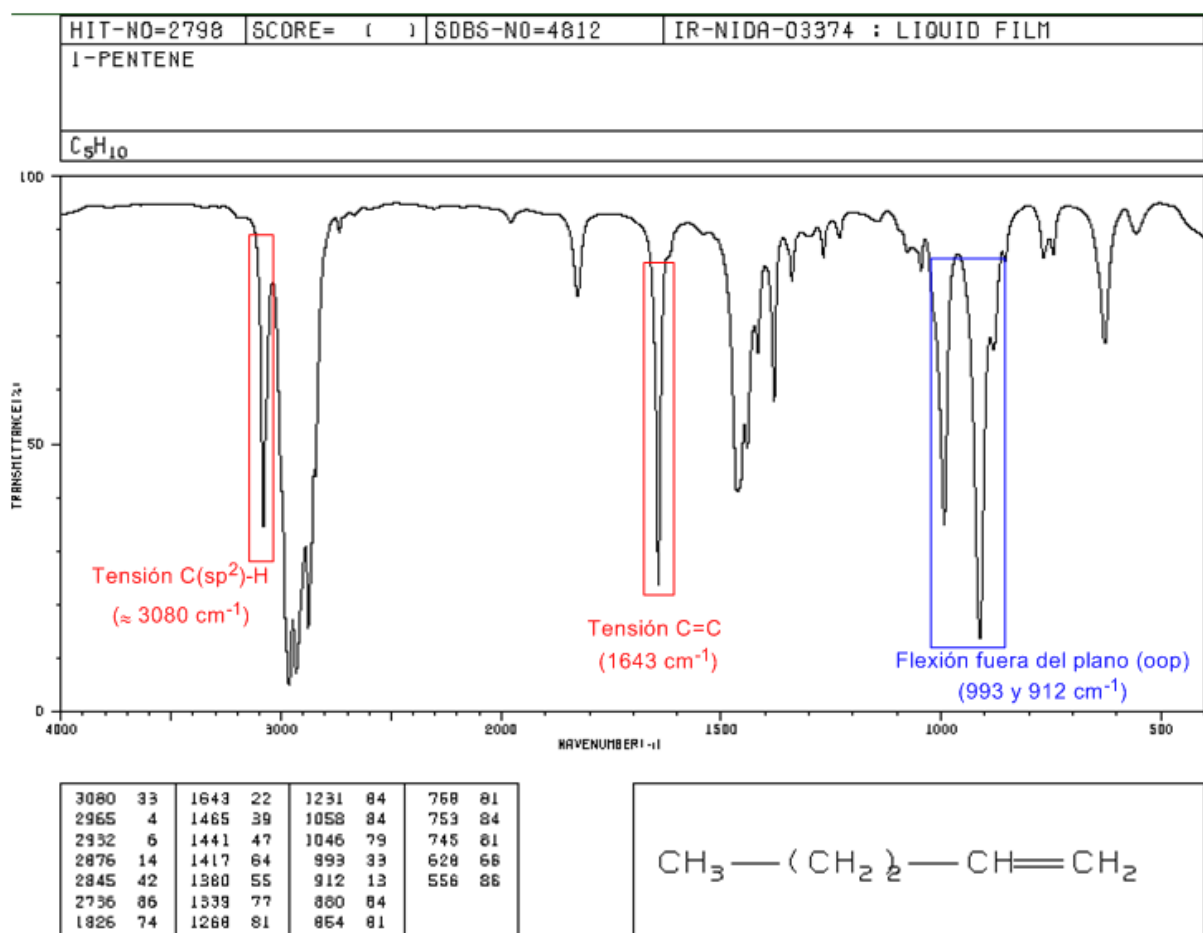


Obsérvese la ausencia de la banda de flexión simétrica del metilo que presentan los alcanos a  $1375\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.11. Espectro IR: Alquenos

- Tensión C(sp<sup>2</sup>)-H: 3100 -3000  $\text{cm}^{-1}$
- Tensión C=C: 1600  $\text{cm}^{-1}$
- Flexión fuera del plano (oop) del enlace C=C-H: 1000 - 650  $\text{cm}^{-1}$ . Este tipo de banda permite conocer el grado de sustitución del alqueno.

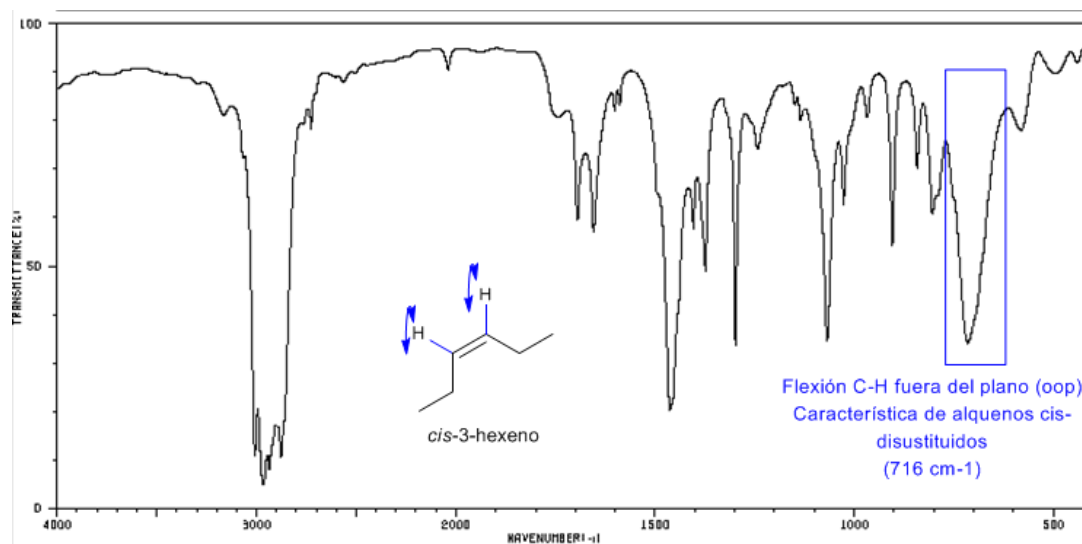
#### 3.11.1. Espectro IR del 1-Penteno



En los alquenos monosustituídos, como el 1-penteno, las flexiones C-H fuera del plano producen dos bandas situadas en 105-985 y 920-900  $\text{cm}^{-1}$ .

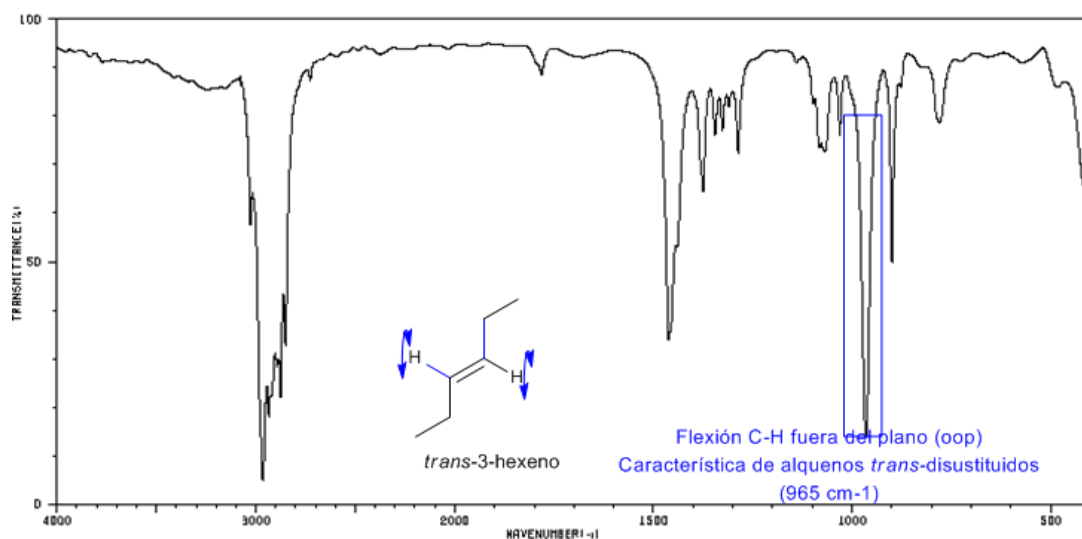
### 3.11.2. Espectro de IR del cis-3-hexeno

Los alquenos cis-disustituídos presentan una banda de flexión C-H fuera del plano que permite distinguirlos. Esta banda aparece entre  $725\text{--}675\text{ cm}^{-1}$



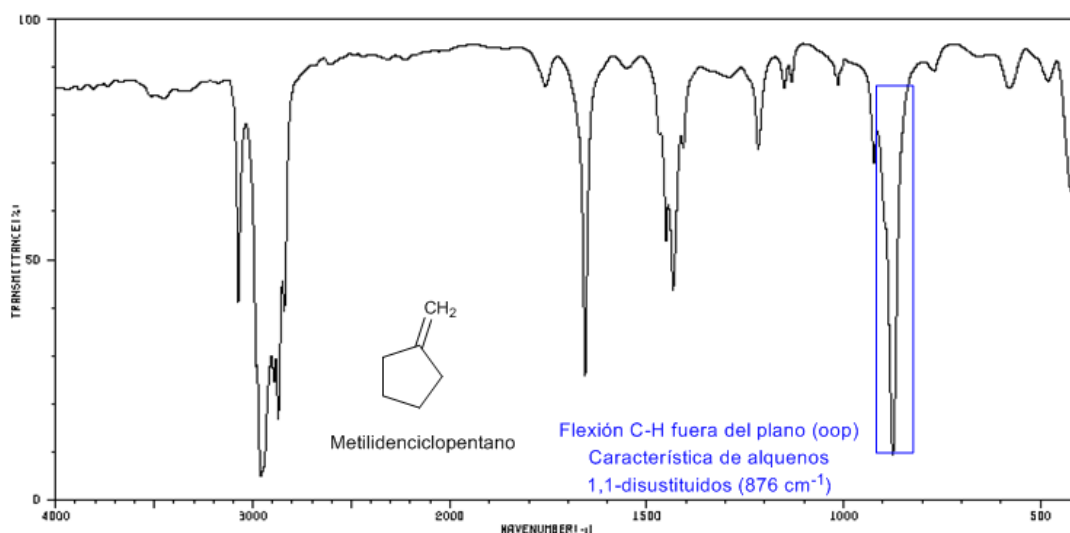
### 3.11.3. Espectro IR el trans-3-hexeno

Los alquenos trans-disustituídos presentan una banda de absorción fuerte entre  $980\text{--}965\text{ cm}^{-1}$  que permite identificarlos. Obsérvese la ausencia total de la banda de tensión C=C a  $1600\text{ cm}^{-1}$  debido a la falta de polaridad.



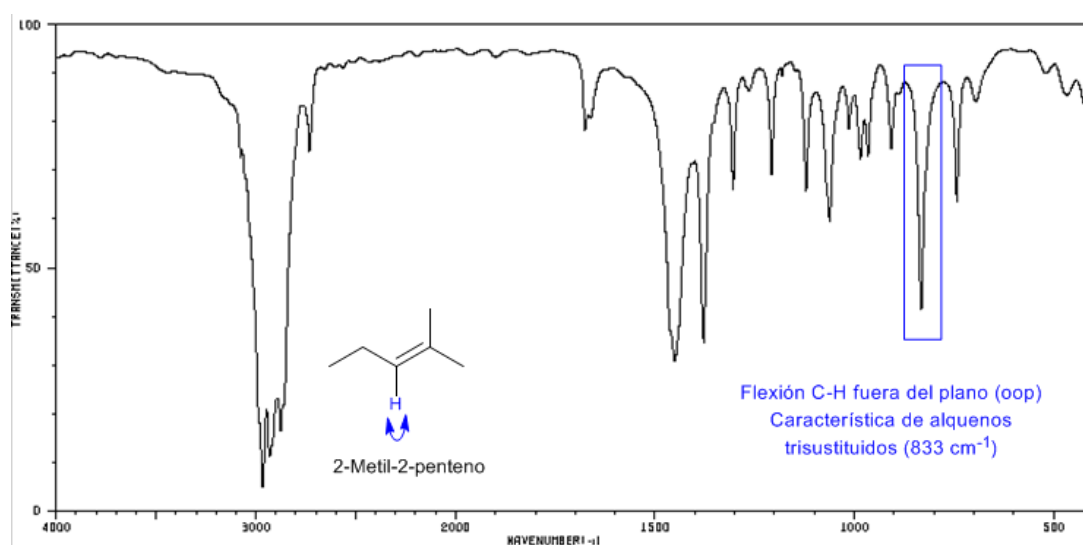
### 3.11.4. Espectro IR del Metilenciclopentano

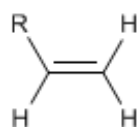
El metilenciclopentano constituye un ejemplo de olefina 1,1-disustituida y presenta una banda de flexión C-H fuera del plano muy intensa, localizada entre  $900\text{-}880\text{ cm}^{-1}$



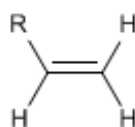
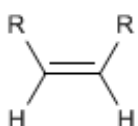
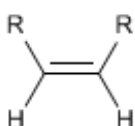
### 3.11.5. Espectro IR del 2-metil-2-penteno

El 2-metil-2-penteno es un alqueno trisustituido que presenta una banda de absorción fuerte entre  $840\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  debida a la flexión C-H (oop).



1005 - 985 y 920 - 900  $\text{cm}^{-1}$ 

Monosustituida

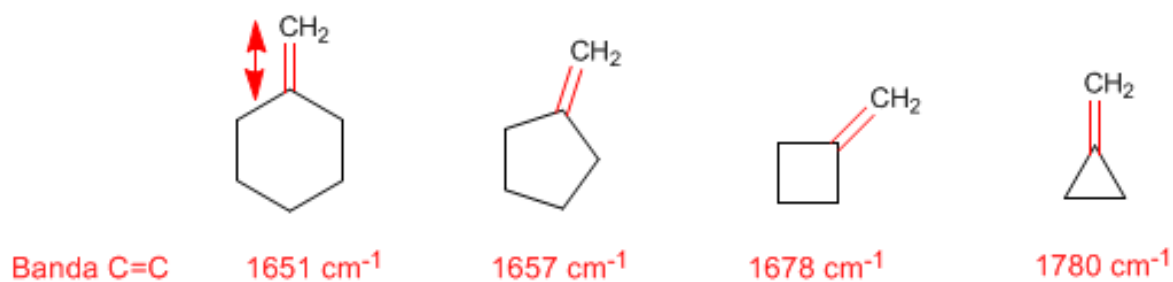
990 - 960  $\text{cm}^{-1}$ *trans*-1,2-disustituida725 - 675  $\text{cm}^{-1}$ *cis*-1,2-disustituida840 - 800  $\text{cm}^{-1}$ 

trisustituida

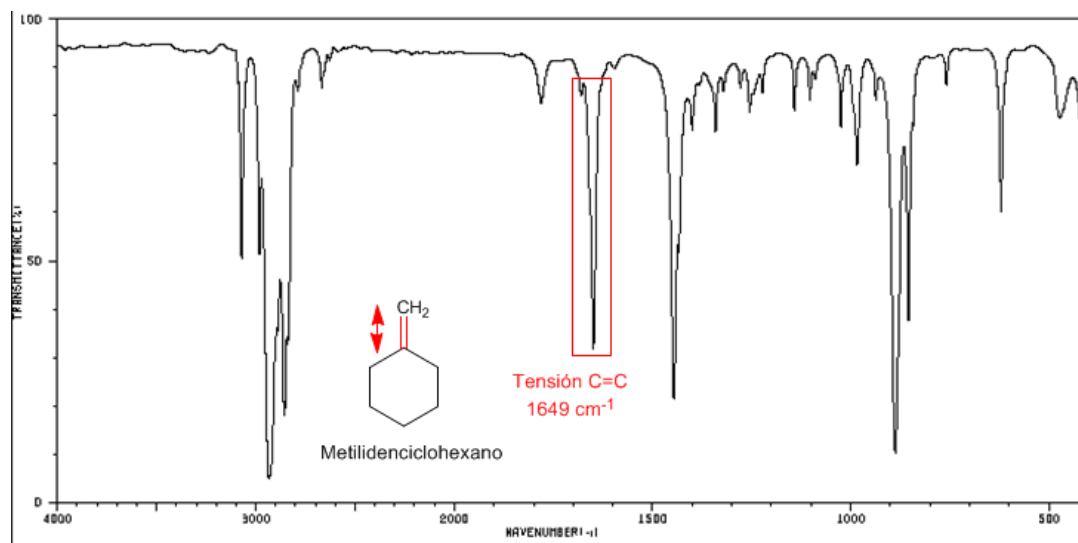
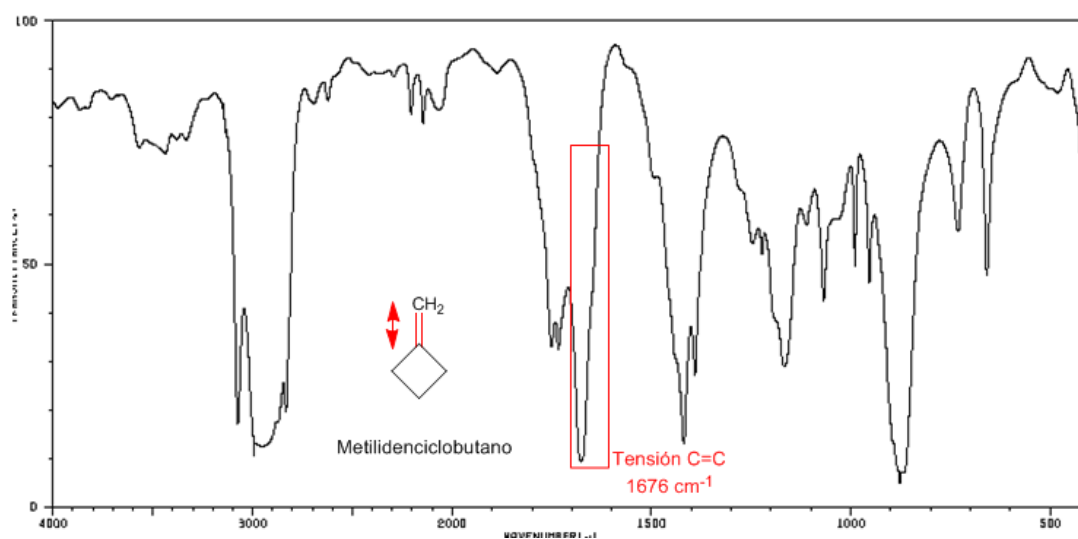
### 3.11.6. Resumen de flexiones C-H fuera del plano (oop)

### 3.11.7. Tensión del anillo: enlaces C=C exocíclicos

La frecuencia de vibración del enlace C=C aumenta al disminuir el tamaño del anillo. Así el metilendicilohexeno absorbe a 1561  $\text{cm}^{-1}$ , valor típico de un alqueno, mientras que el metilidenciclopropano absorbe a 1780  $\text{cm}^{-1}$

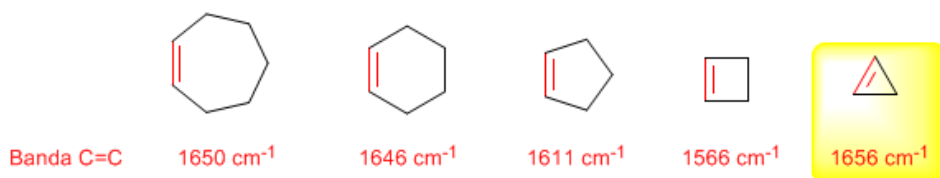


Incluyo los espectros del metilenciclohexano y metilenciclobutano para ver estos desplazamientos, de la banda de tensión C=C, hacia mayor número de ondas a medida que crece la tensión del ciclo.

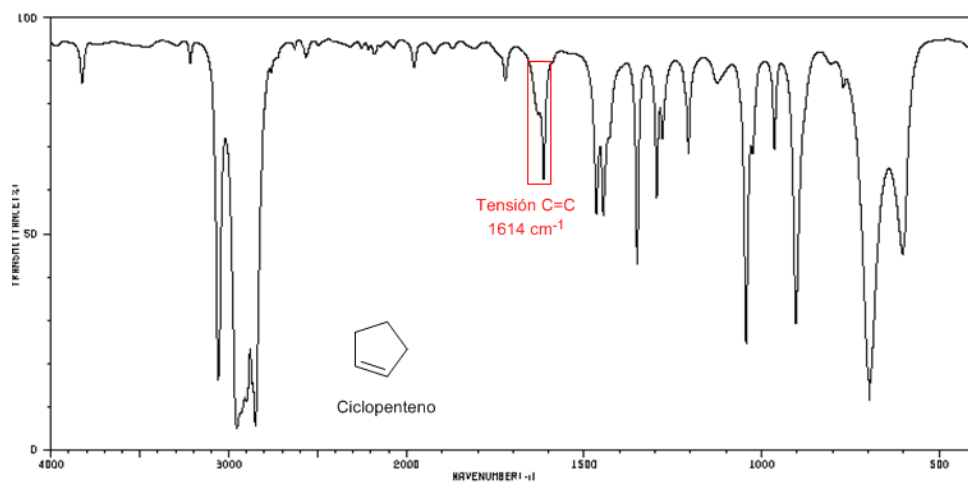
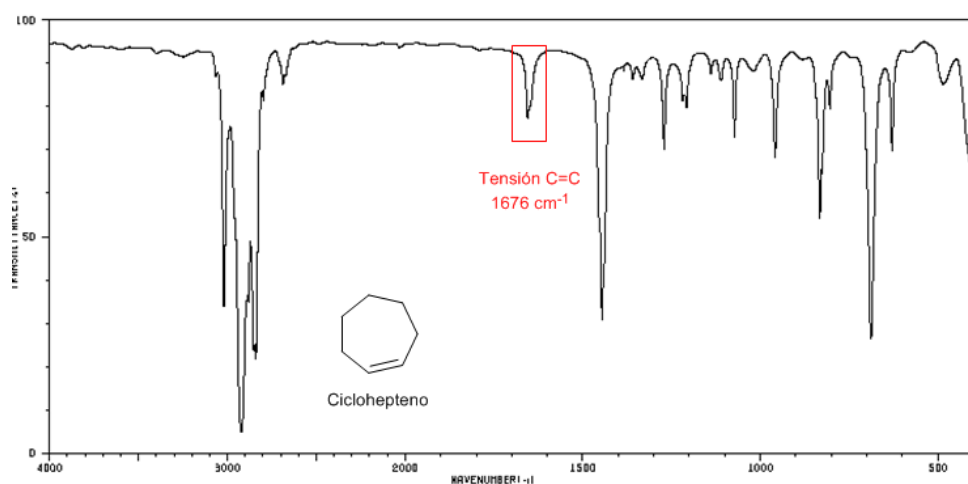
**Espectro IR del metilidenciclohexano****Espectro IR del metilidenciclobutano****3.11.8. Tensión de anillo: enlaces C=C endocíclicos**

Al disminuir el tamaño del anillo la banda de tensión de los enlaces C=C se desplaza hacia menor número de ondas. La excepción del ciclopropeno se atribuye al acoplamiento entre las vibraciones de

tensión de los enlaces C=C y C-C. Este acoplamiento no se produce en el ciclobuteno debido a que los enlaces C=C y C-C se encuentran perpendiculares entre sí.



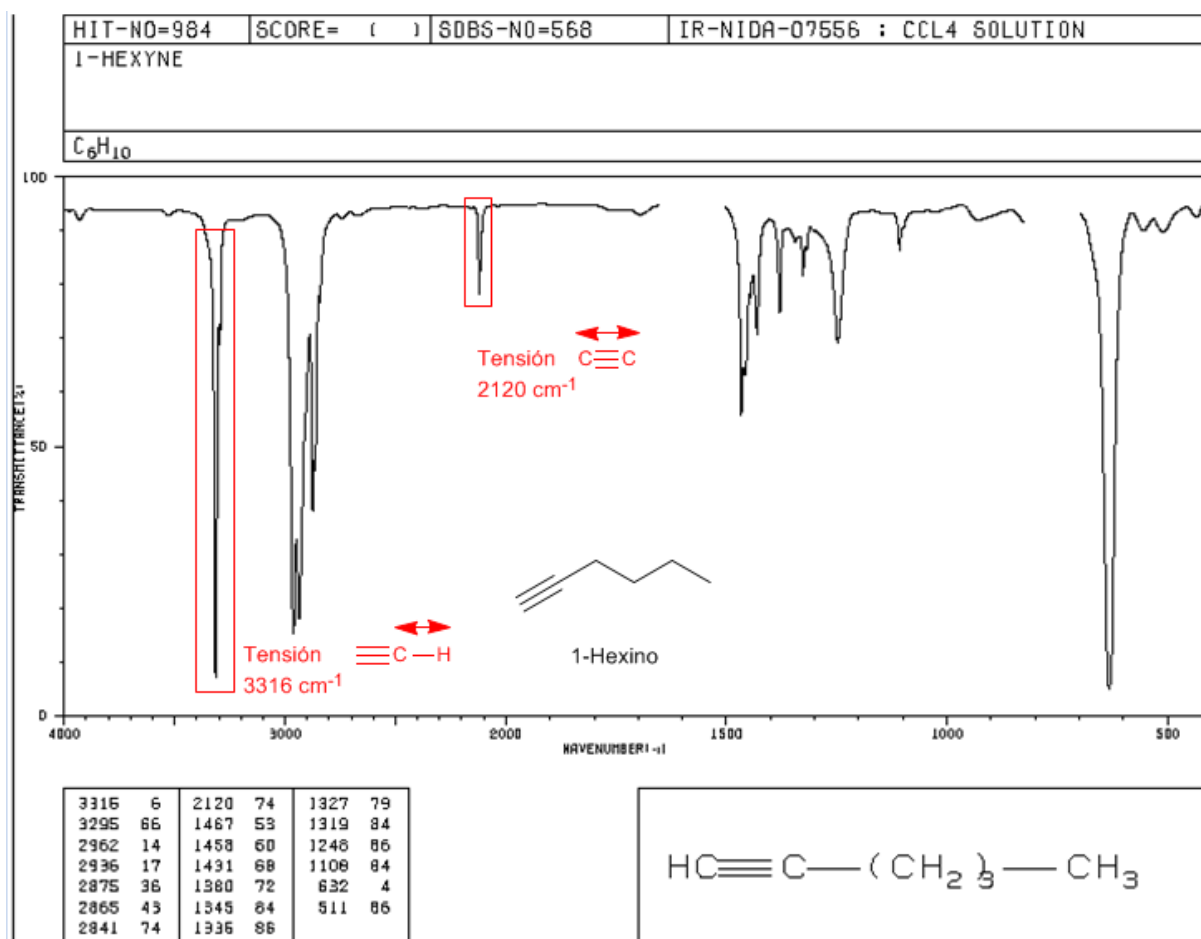
### Espectro IR del ciclohepteno y ciclopenteno



### 3.12. Espectro IR: Alquinos

- Tensión  $\equiv C-H$ :  $3300\text{ cm}^{-1}$
- Tensión  $-C \equiv C-$ :  $2150\text{ cm}^{-1}$ . Los alquinos simétricos no presentan esta banda, siendo muy débil en los internos. La conjugación baja ligeramente el valor.

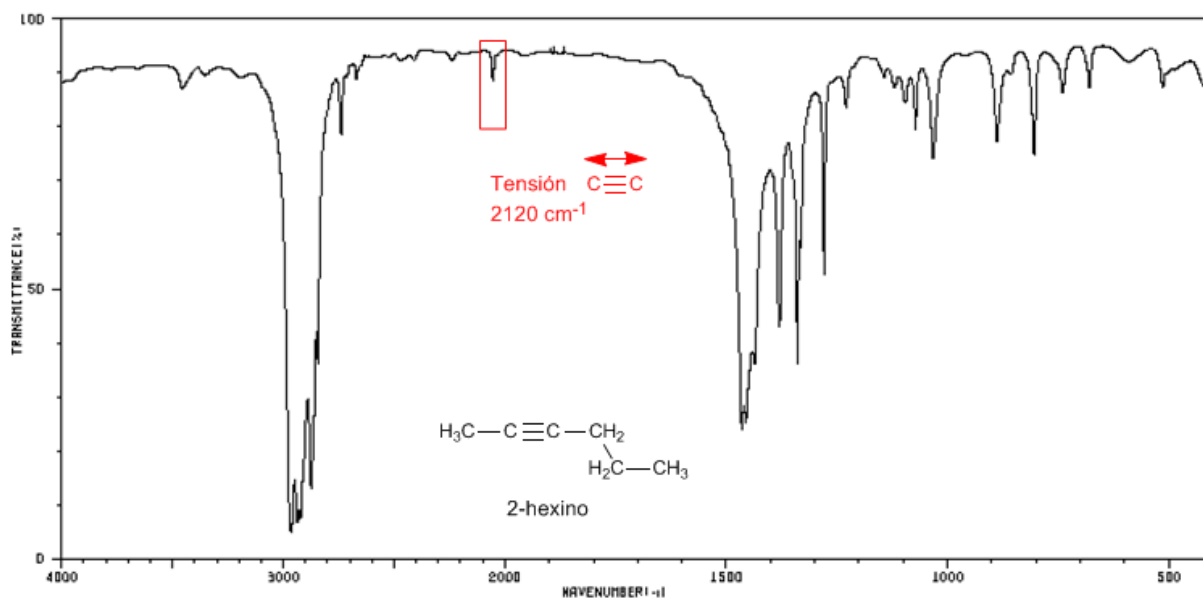
#### 3.12.1. Espectro IR del 1-hexino



En el espectro, además de las bandas características del alquino, se observan las bandas de tensión C-H de la cadena (por debajo de  $3000$ ) y las bandas de flexión en tijera del  $CH_2$  ( $1467$ ) y las de flexión simétrica y asimétrica del metilo.

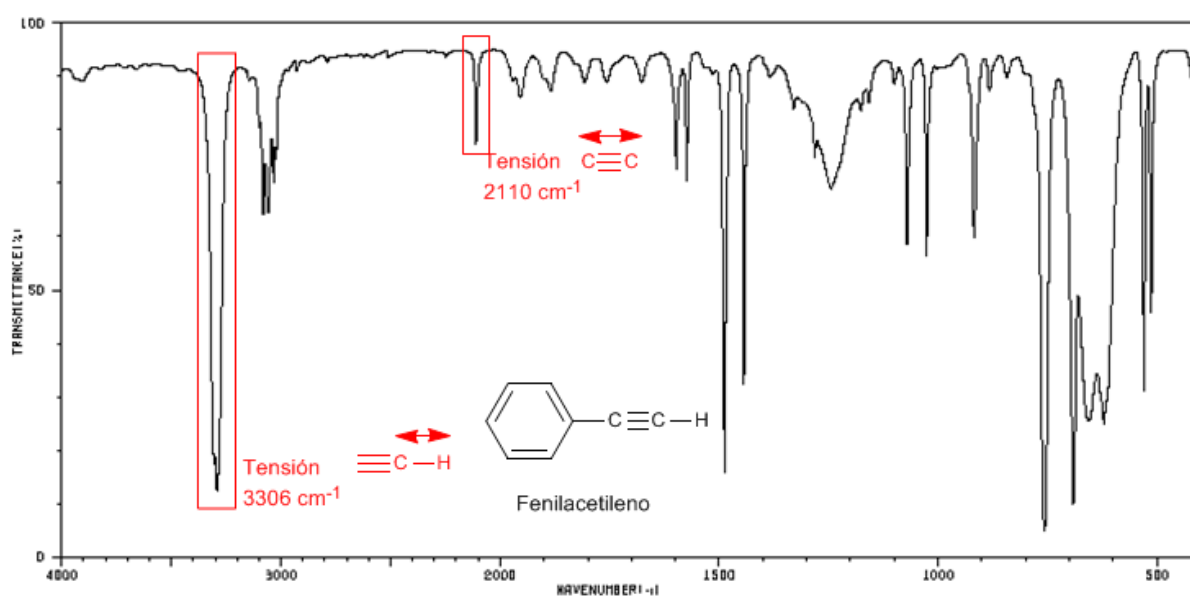
### 3.12.2. Espectro IR del 2-hexino

El 2-hexino es un alqueno interno y no presenta la banda  $\equiv C-H$  a  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Además presenta una banda de tensión  $C \equiv C$  muy débil, por su escasa polaridad.



### 3.12.3. Espectro IR del fenilacetileno

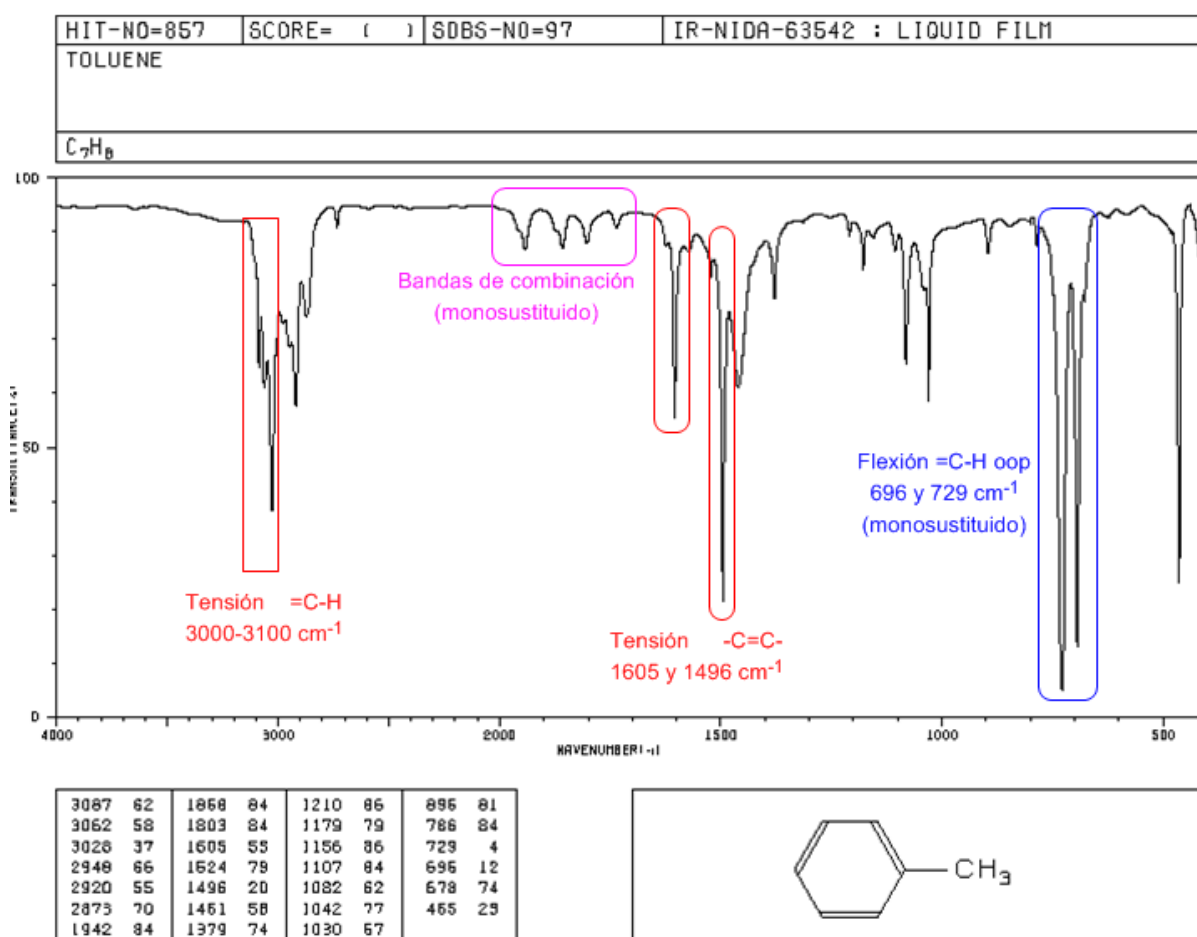
La conjugación rebaja el valor de la frecuencia a la que aparece la banda de tensión  $C \equiv C$



### 3.13. Espectro IR: Aromáticos

- Tensión  $\text{=C-H}$ :  $3100\text{ cm}^{-1}$
- Tensión  $\text{-C=C-}$ :  $1600$  y  $1475\text{ cm}^{-1}$
- Flexión  $\text{=C-H}$  fuera del plano:  $900\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ . Las vibraciones oop junto con los sobretonos y bandas de combinación que aparecen entre  $2000$  y  $1667\text{ cm}^{-1}$  permiten conocer el grado de sustitución del benceno.

#### 3.13.1. Espectro IR del tolueno

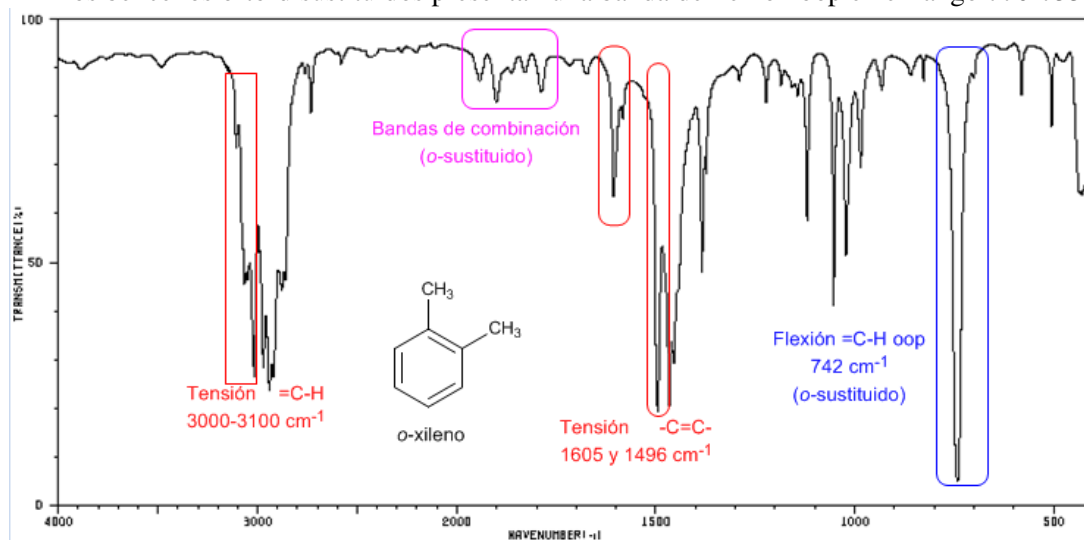


Conviene recordar la forma de las bandas de combinación y las dos bandas de Flexión oop a 750 y

$690\text{ cm}^{-1}$  que nos indican la presencia de un sólo sustituyente sobre el benceno (monosustituido).

### 3.13.2. Espectro IR del orto-xileno

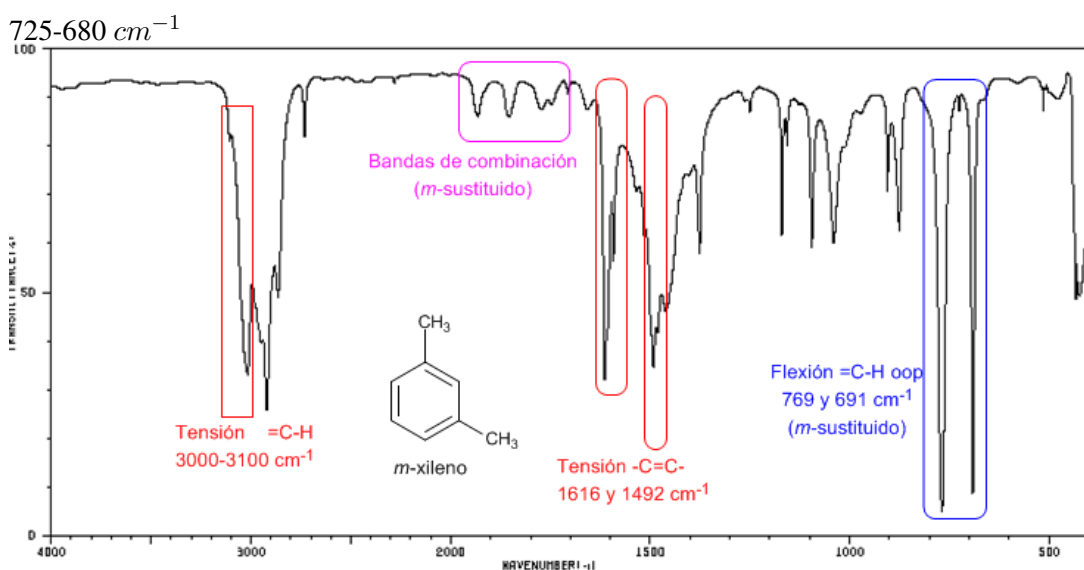
Los bencenos orto-disustituídos presentan una banda de flexión oop en el rango  $770\text{-}735\text{ cm}^{-1}$



Obsérvese en detalle las bandas de combinación que permiten identificar este tipo de sustitución.

### 3.13.3. Espectro IR del meta-xileno

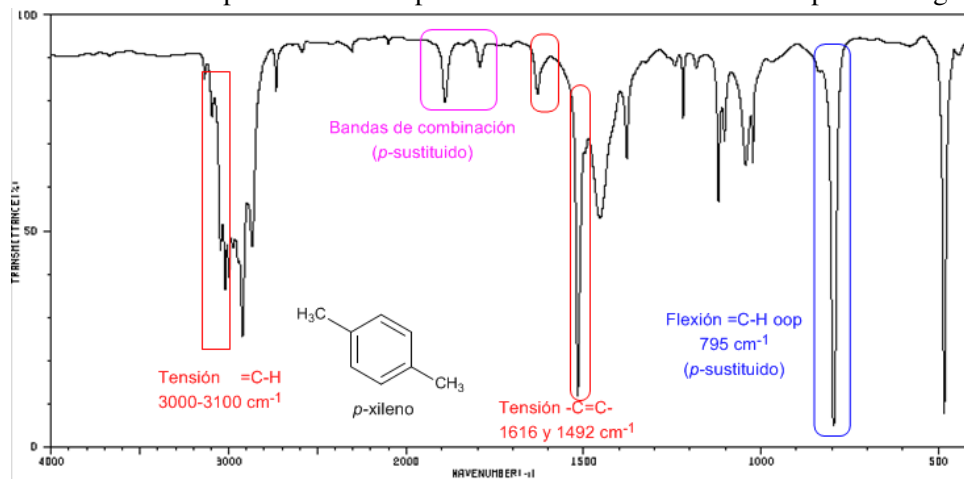
Los bencenos meta-disustituídos presentan dos bandas de flexión oop en los rangos  $811\text{-}750\text{ cm}^{-1}$  y



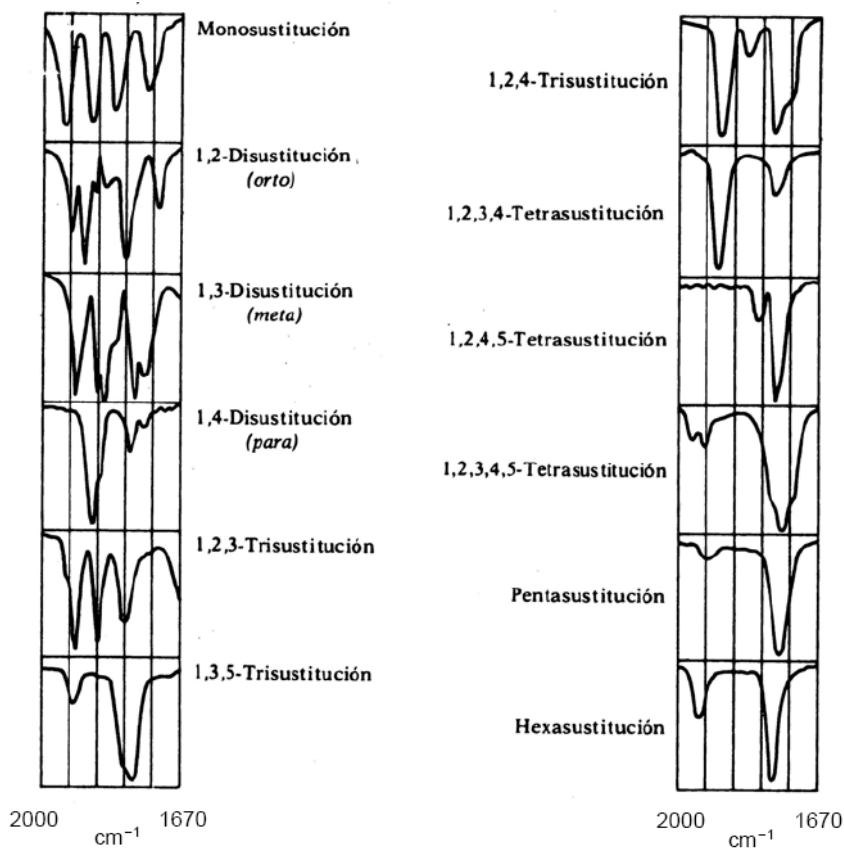
Obsérvese las bandas de combinación para esta sustitución.

## 3.13.4. Espectro IR del para-xileno

Los bencenos para-sustituídos presentan una banda de flexión oop en el rango  $860-780\text{ cm}^{-1}$



## 3.13.5. Bandas de combinación

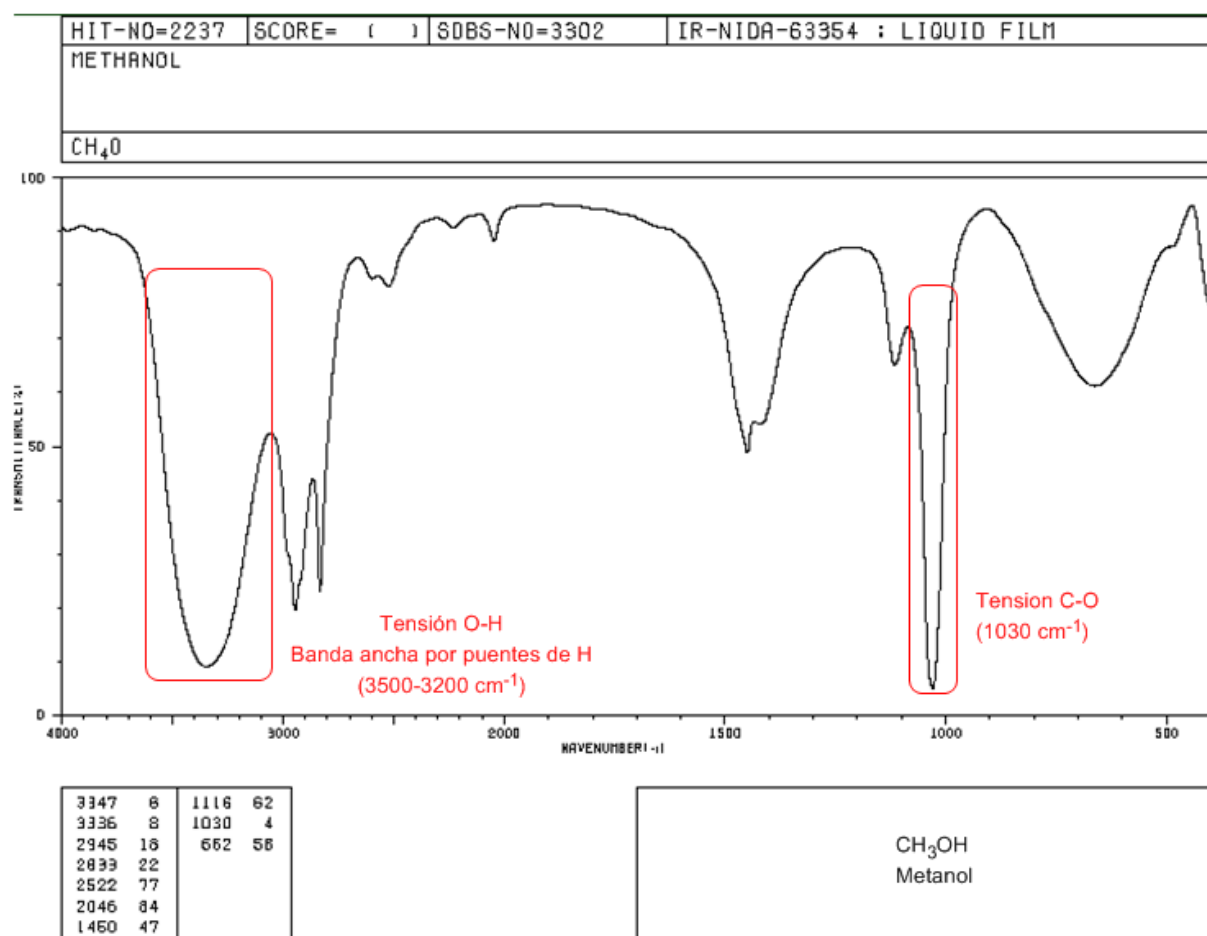


### 3.14. Espectro IR: Alcoholes y Fenoles

- Tensión O-H: Banda ancha desde 3500 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ . En ausencia de puentes de hidrógeno aparece como un pico agudo a 3650-3600  $\text{cm}^{-1}$ .
- Tensión C-O: Banda comprendida entre 1250-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Permite distinguir entre alcoholes primarios (1050  $\text{cm}^{-1}$ ), secundarios (1100  $\text{cm}^{-1}$ ), terciarios (1150  $\text{cm}^{-1}$ ) y fenoles (1220  $\text{cm}^{-1}$ ).

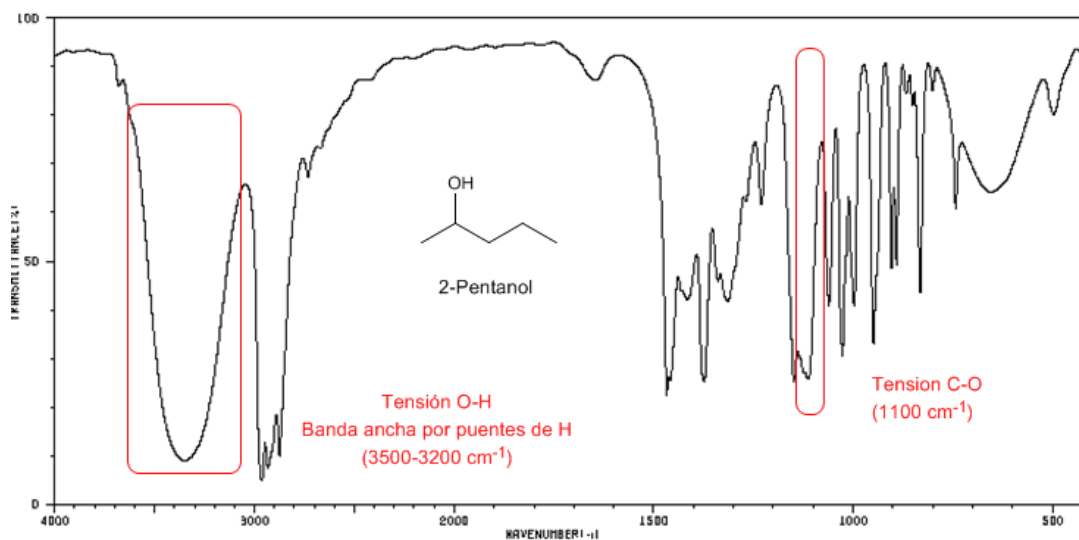
#### 3.14.1. Espectro IR del metanol

En el espectro del metanol podemos observar la banda de tensión O-H, muy ancha, por formación de puentes de hidrógeno. La banda de tensión C-O sale a número de ondas bajo (1030) por tratarse de un alcohol sin sustituyentes.



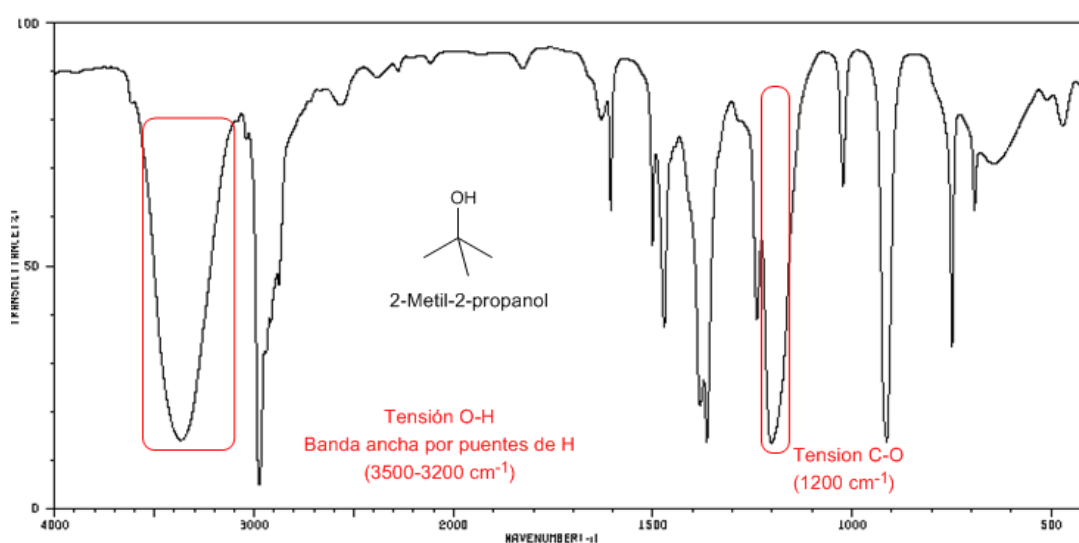
## 3.14.2. Espectro IR del 2-Pentanol

Obsérvese el desplazamiento de la banda C-O hacia mayor número de ondas con respecto al metanol.



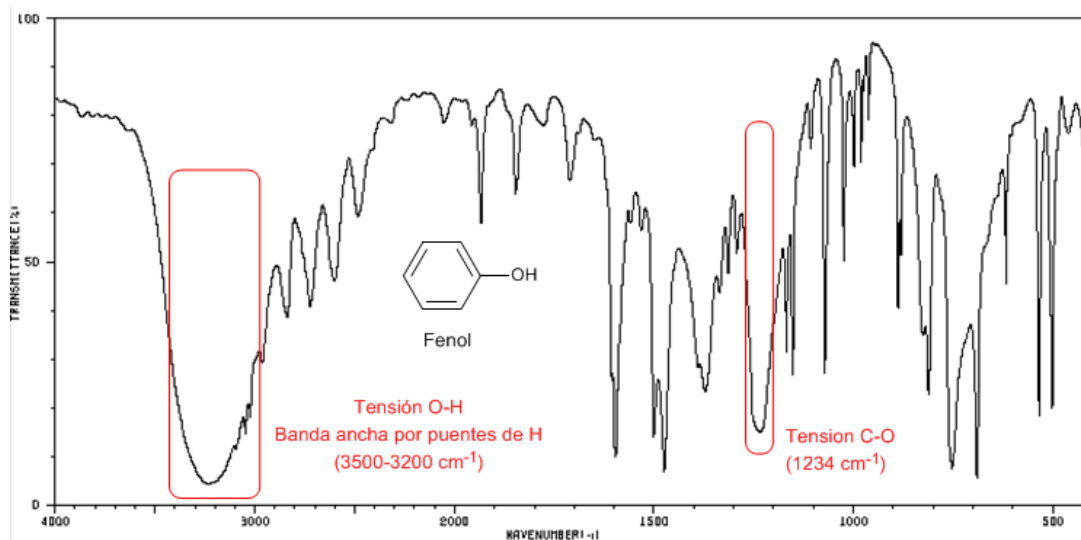
## 3.14.3. Espectro IR del 2-metil-2-propanol

Los alcoholes terciarios tienen la banda C-O desplazada a frecuencias mayores que los alcoholes primarios y secundarios.



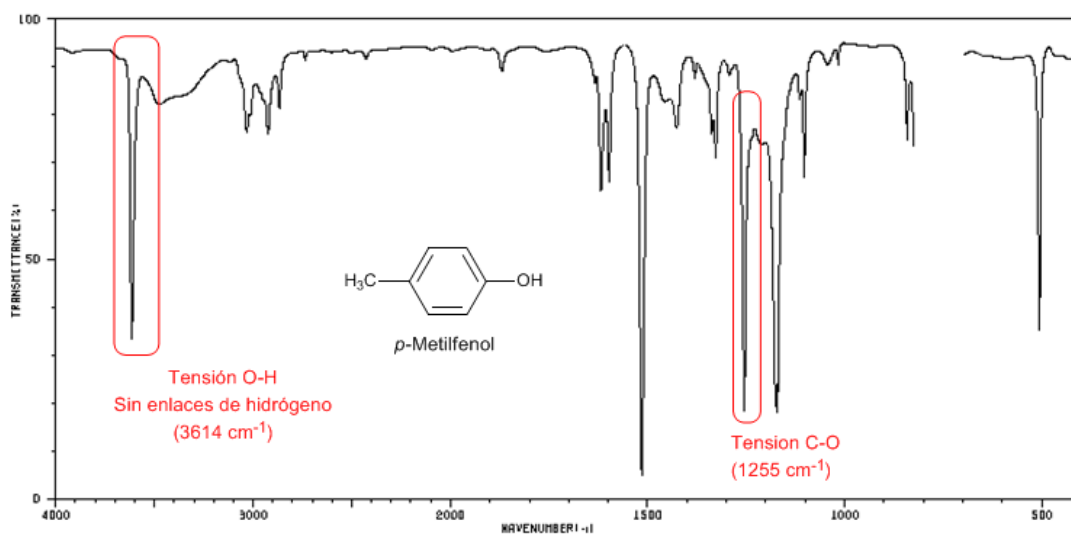
### 3.14.4. Espectro IR del Fenol

El fenol presenta una banda de absorción C-O por encima de  $1200\text{ cm}^{-1}$



### 3.14.5. Espectro IR del p-Metilfenol en $\text{CCl}_4$

El siguiente espectro muestra la banda de tensión O-H en ausencia de puentes de hidrógeno.



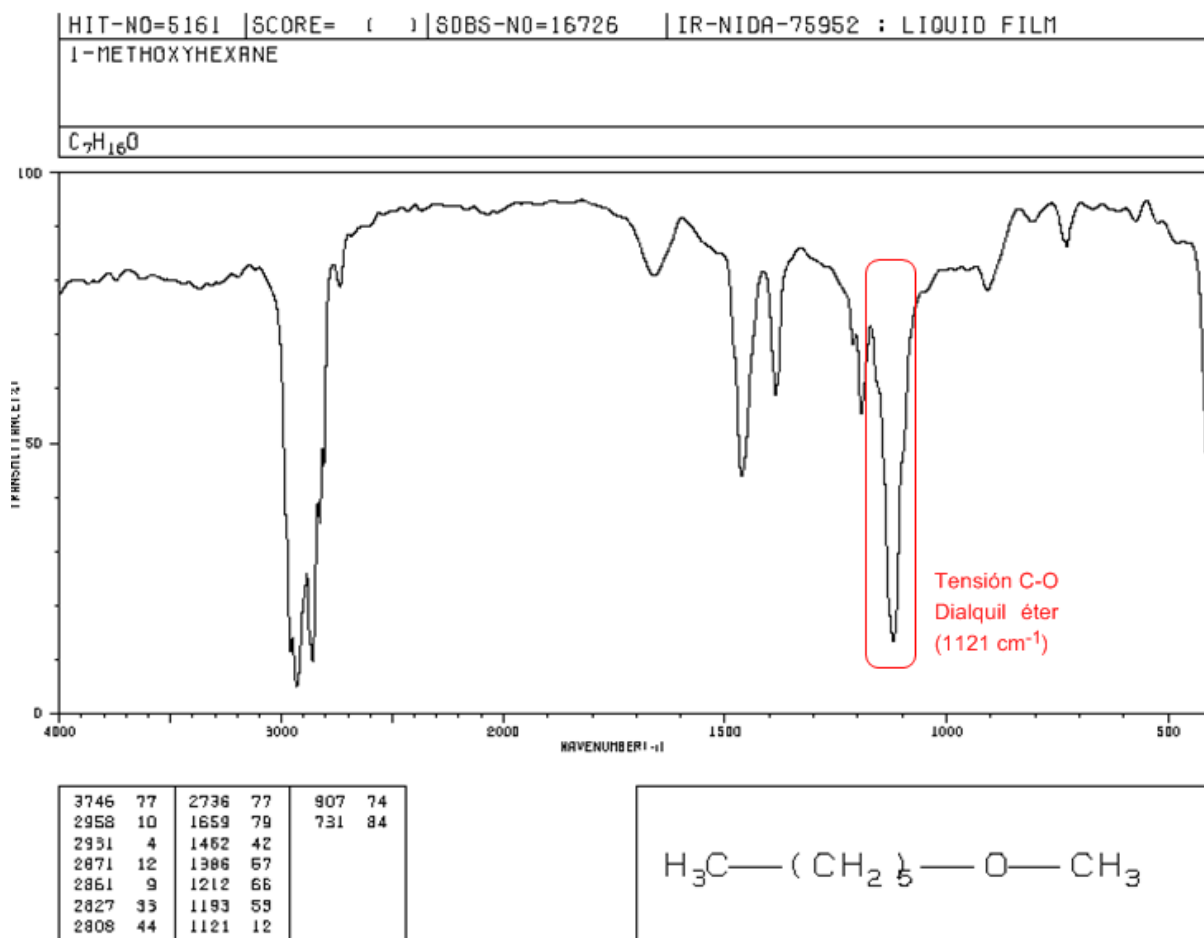
### 3.15. Espectro IR: Éteres

■ Tensión C-O: 1300-1100  $\text{cm}^{-1}$

- Los dialquil éteres (R-O-R) presentan una banda a 1120  $\text{cm}^{-1}$
- Los alquil vinil éteres ( $\text{CH}_2=\text{CH-O-R}$ ) presentan dos bandas a 1220 y 850  $\text{cm}^{-1}$ . Esta última muy débil.
- Los aril alquil éteres (Ar-O-R) presentan dos bandas a 1250 y 1040  $\text{cm}^{-1}$

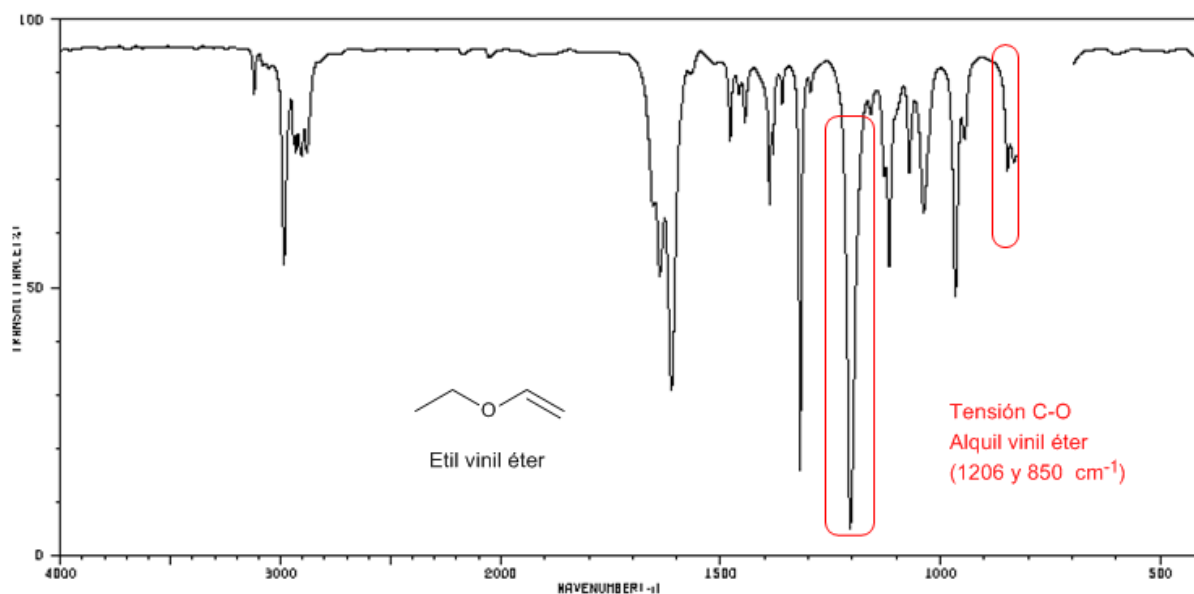
#### 3.15.1. Espectro IR del 1-Metoxihexano

El 1-metoxihexano presenta una banda de tensión C-O a 1120  $\text{cm}^{-1}$



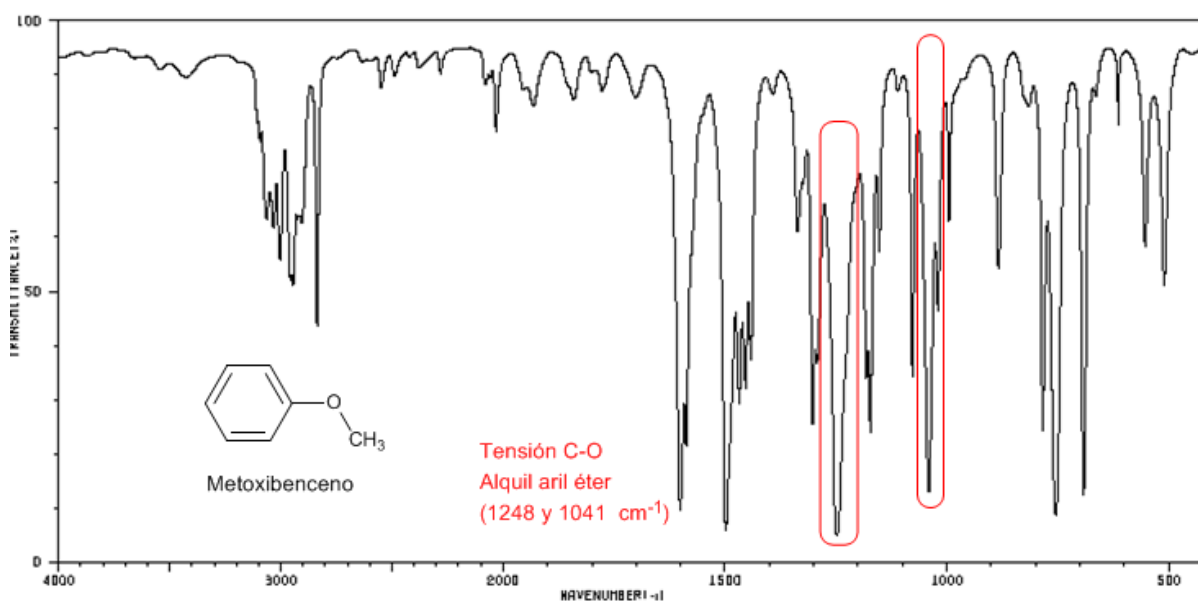
### 3.15.2. Espectro IR del Etil vinil éter

El etil vinil éter presenta dos bandas a 1220 y 850  $\text{cm}^{-1}$ . Esta última muy débil.



### 3.15.3. Espectro IR del Metoxibenceno

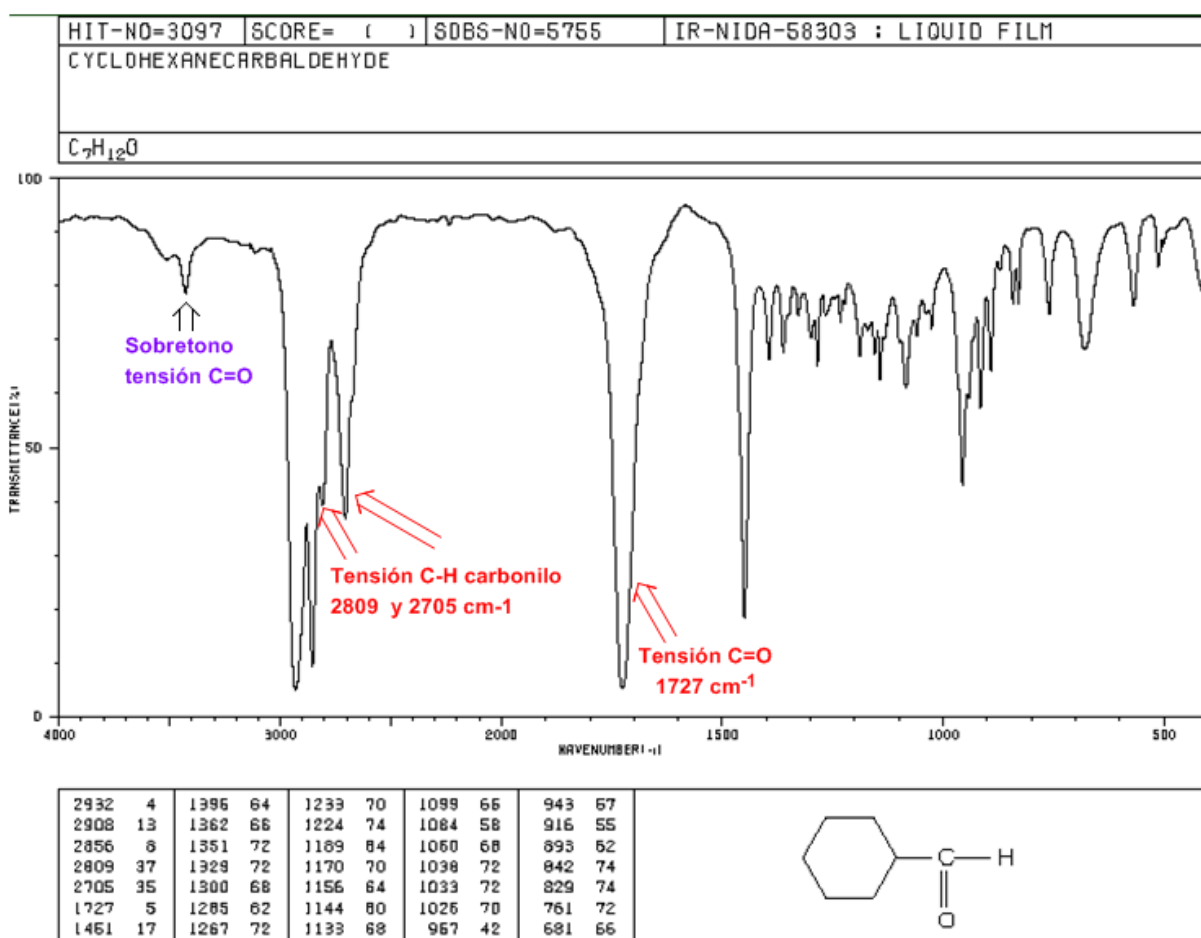
El metoxibenceno presenta dos bandas a 1250 y 1040  $\text{cm}^{-1}$ .



### 3.16. Espectro IR: Aldehídos

- Tensión C=O:  $1725\text{ cm}^{-1}$
- Tensión C-H carbonilo: dos bandas débiles a  $2850$  y  $2750\text{ cm}^{-1}$ . La banda a  $2850$  suele solaparse con la de tensión  $C(sp^3) - H$
- Sobretono de Tensión C=O sobre  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

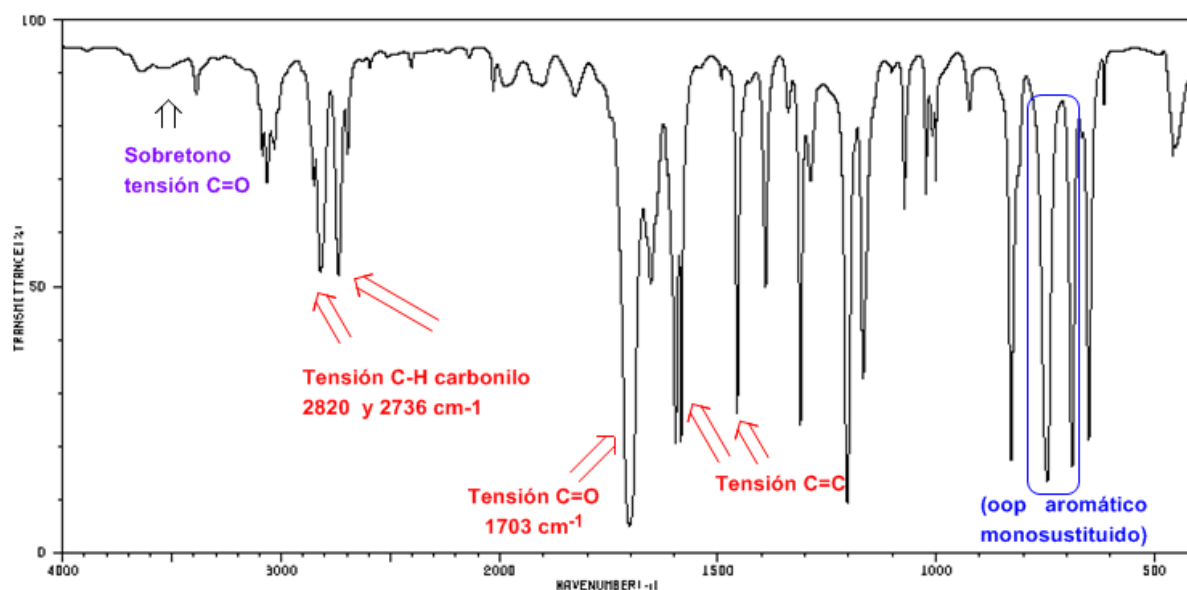
#### 3.16.1. Espectro IR del ciclohexanocarbaldehído



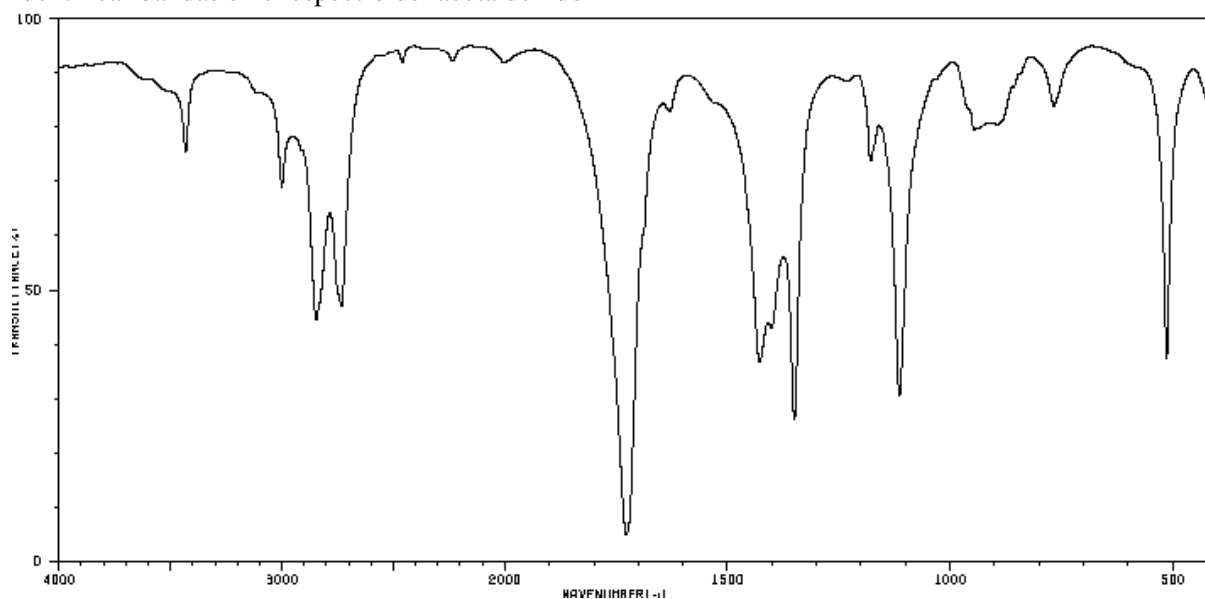
Obsérvese como La banda de tensión C-H (carbonilo) a  $2850$  solapa con la de tensión  $C(sp^3) - H$

#### 3.16.2. Espectro IR del Benzaldehído

En este espectro pueden observarse con más claridad las bandas de tensión del enlace C-H carbonilo. Además se señalan las bandas de absorción del benceno.



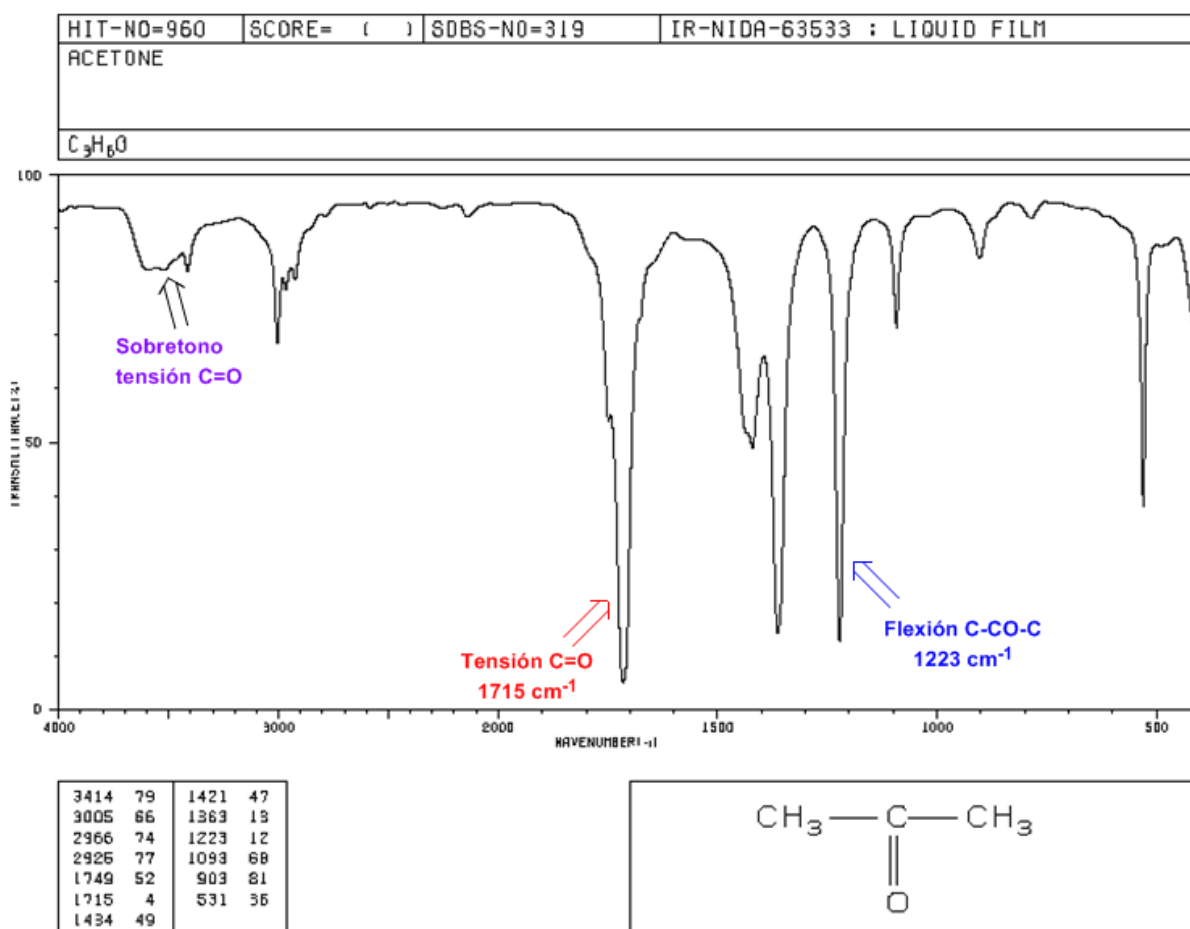
Identificar bandas en el espectro del acetaldehído



### 3.17. Espectro de IR: Cetonas

- Tensión C=O: Banda intensa a 1715  $\text{cm}^{-1}$ .
- Flexión C-CO-C: 1300 - 1100  $\text{cm}^{-1}$ .
- Sobretono de tensión C=O: desde 3500 a 3350  $\text{cm}^{-1}$ .

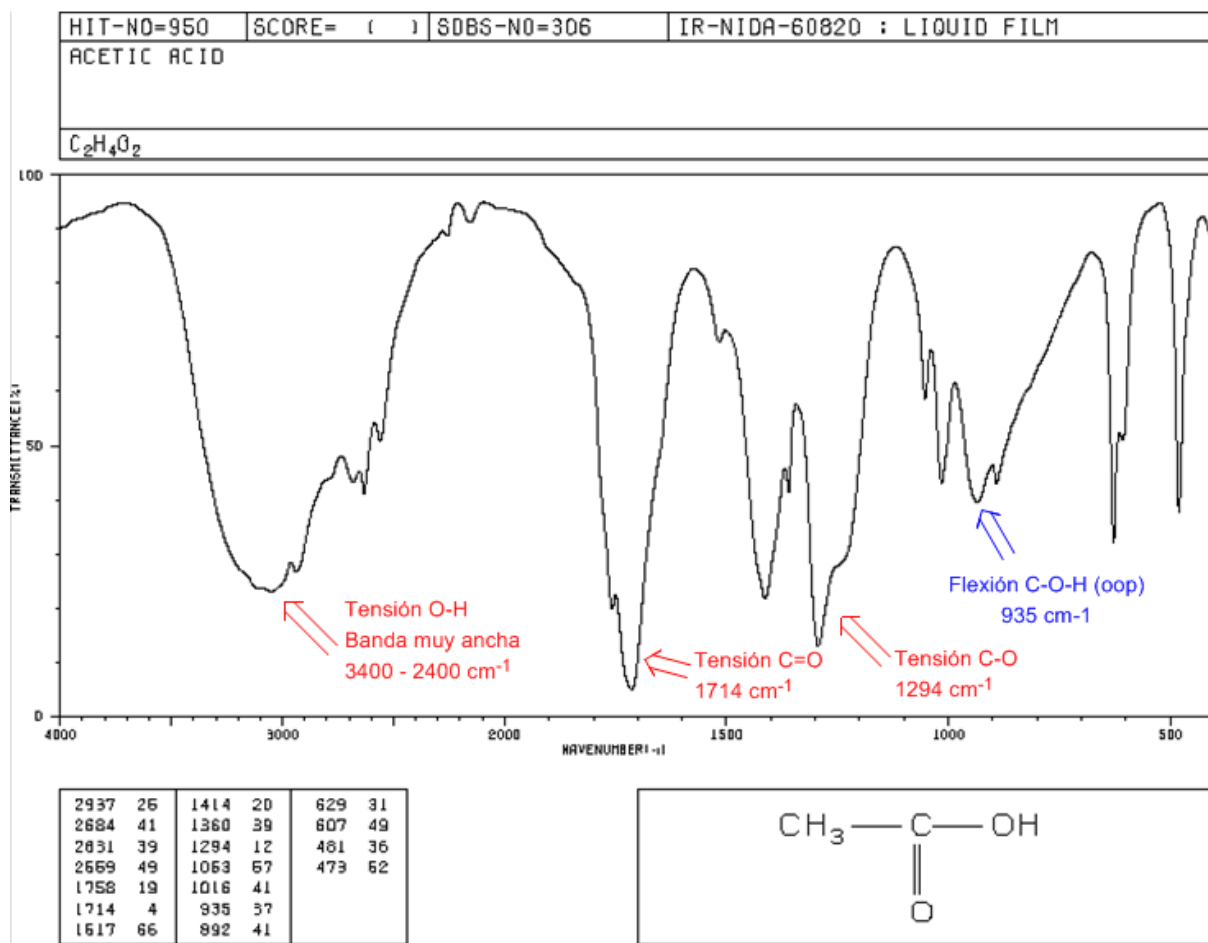
## 3.17.1. Espectro IR de la propanona



## 3.17.2. Efecto de la conjugación en la banda de Tensión C=O

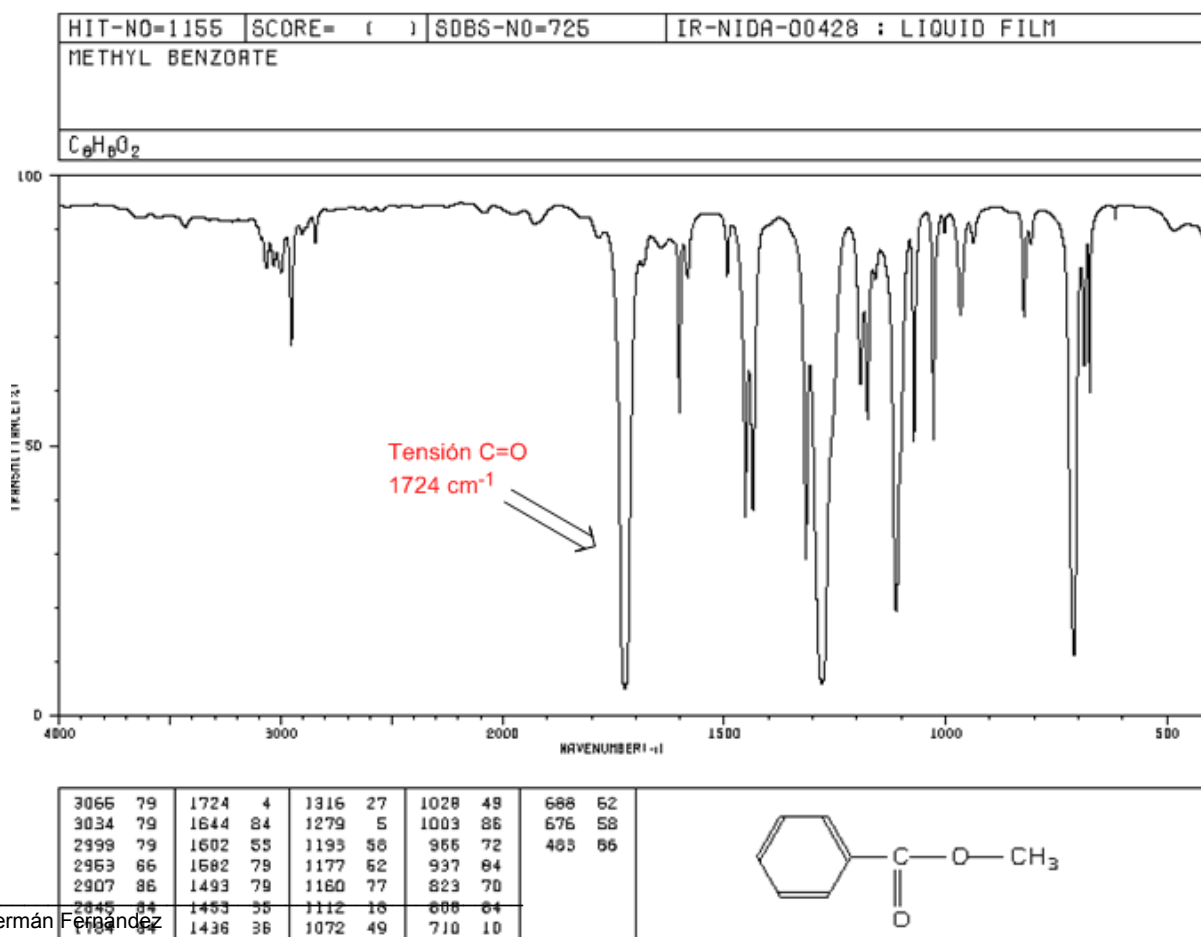
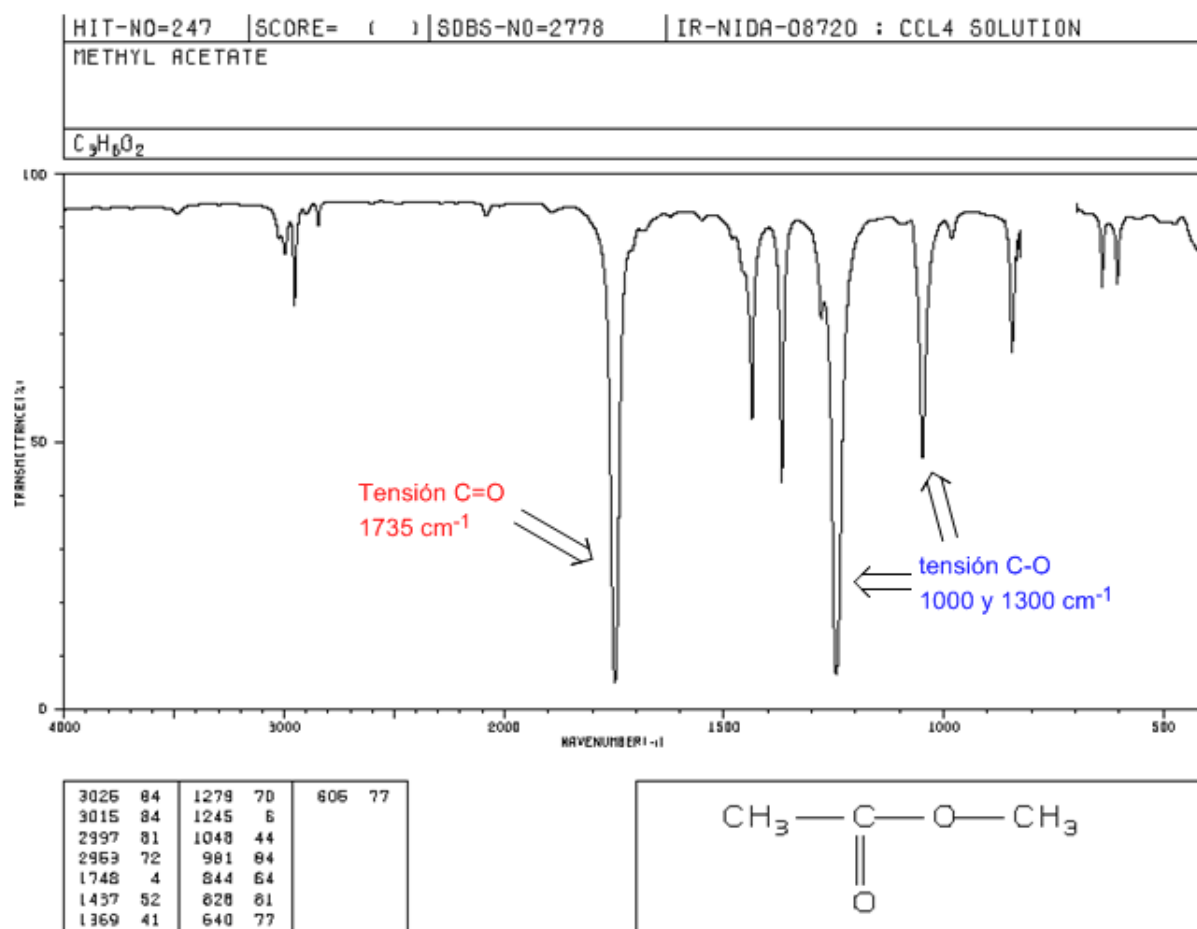
## 3.18. Espectro IR: Ácidos Carboxílicos

- Tensión O-H: Desde  $3400$  a  $2400\text{ cm}^{-1}$ . Muy ancha debido a la formación de puentes de hidrógeno.
- Tensión C=O:  $1730\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$
- Tensión C-O:  $1320\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$
- Flexión C-O-H (oop): Banda en forma de campana a  $900\text{ cm}^{-1}$

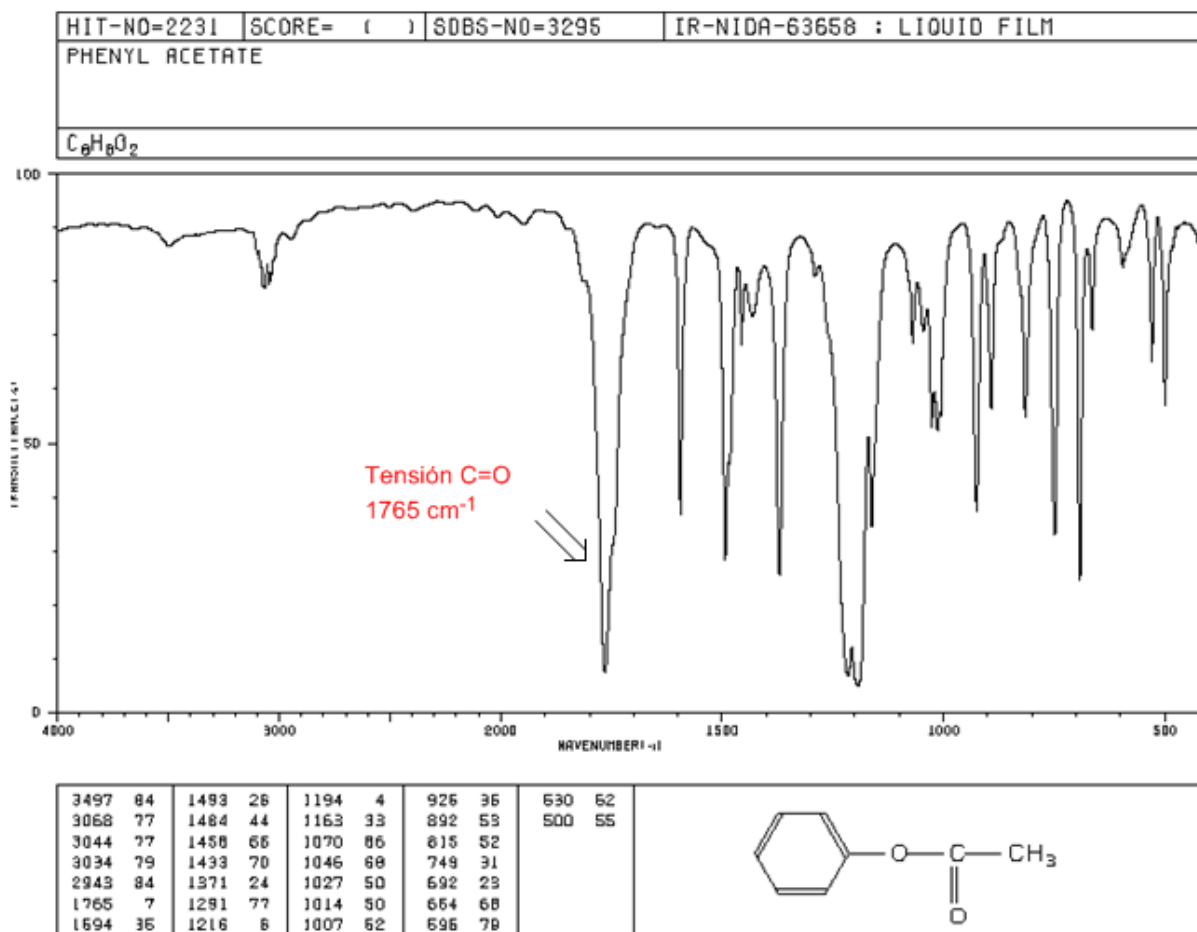


### 3.19. Espectro IR: Ésteres

- Tensión C=O a  $1735\text{ cm}^{-1}$ . Si existen dobles enlaces conjugados con el carbonilo la banda se desplaza a valores más bajos. Cuando el doble enlace se encuentra sobre el grupo alcoxi (-OR) del éster se observa un desplazamiento hacia valores más altos.
- Tensión C-O: 2 bandas a 1300 y  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Siendo más ancha e intensa la observada a 1300.

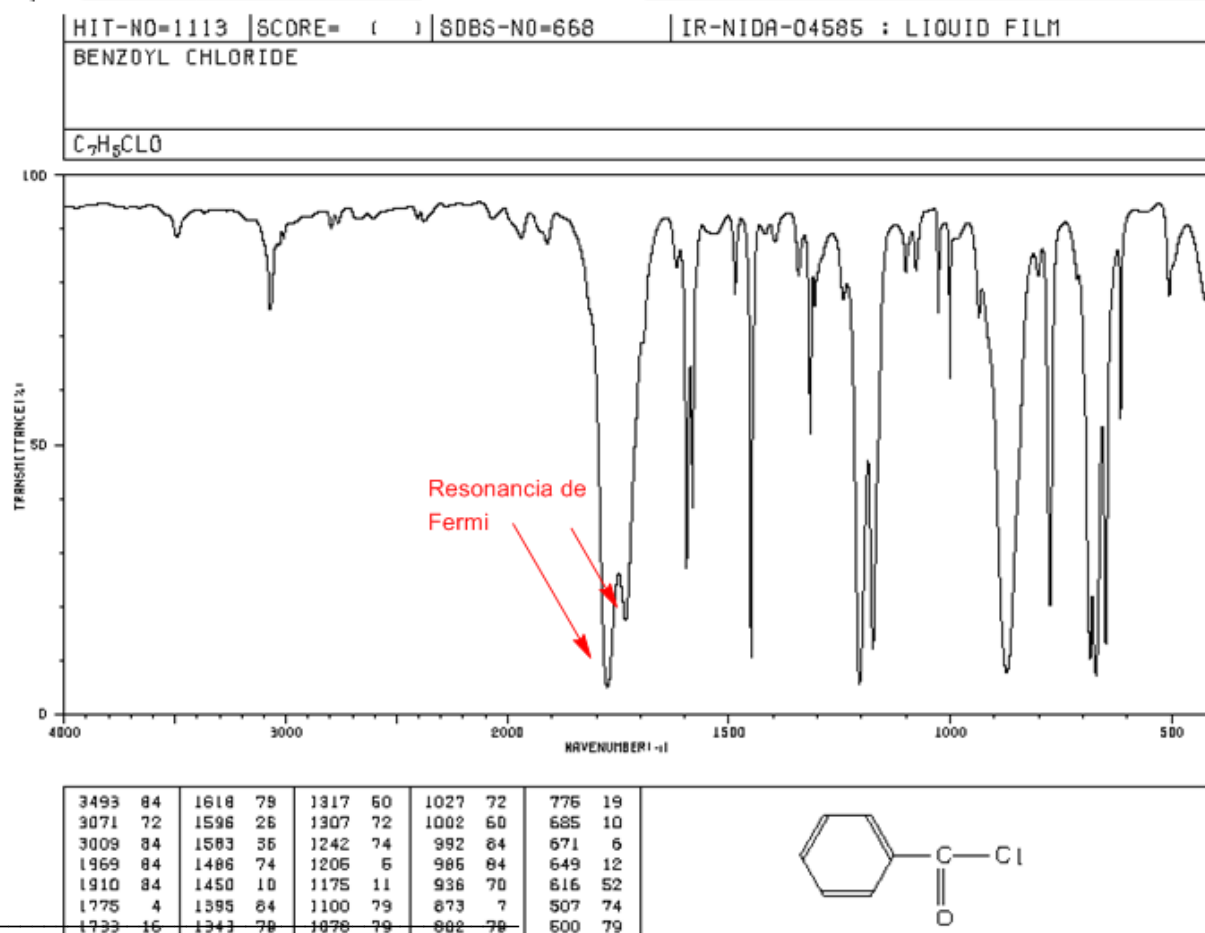
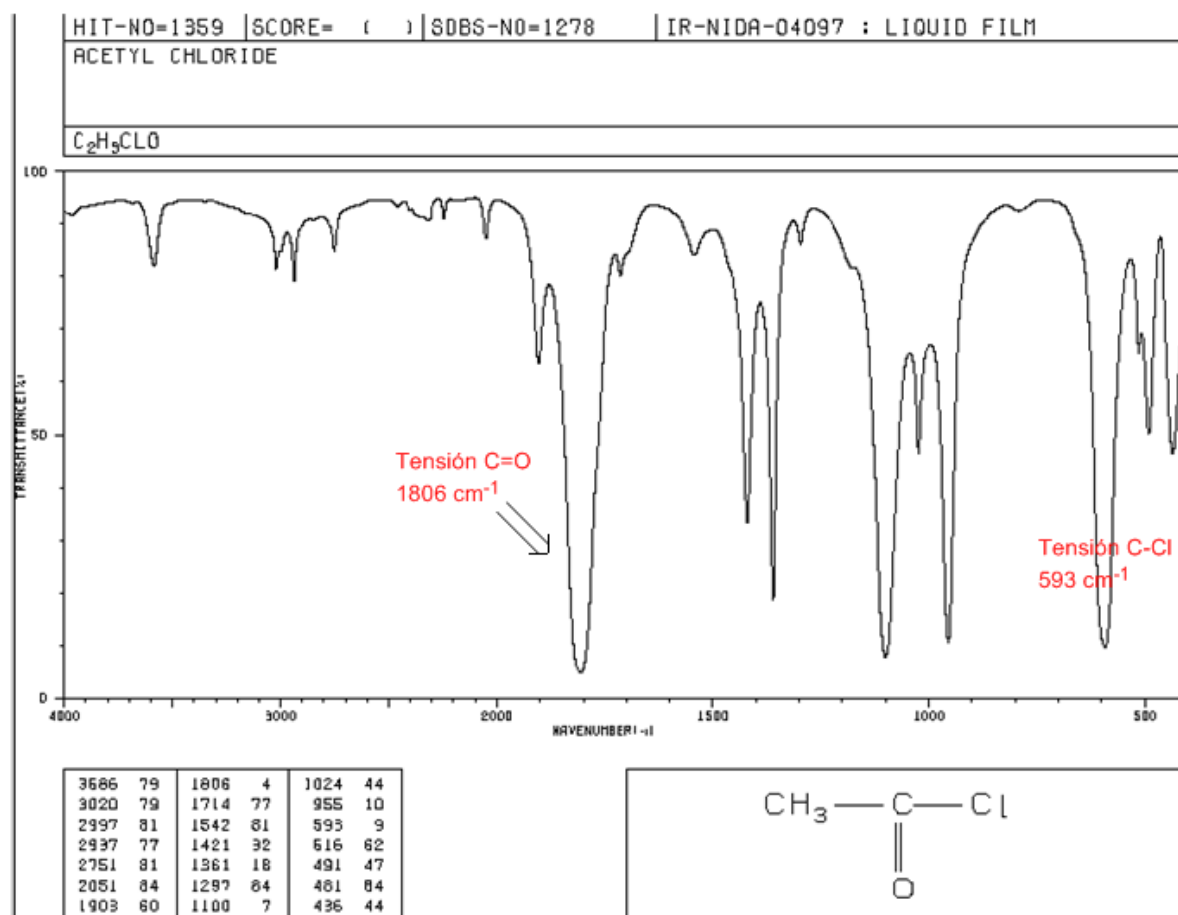


Obsérvese como la conjugación sobre la cadena principal, que presenta el benzoato de metilo, disminuye la frecuencia de la banda de tensión C=O. Sin embargo la conjugación que presenta el acetato de fenilo produce un aumento de dicha frecuencia.



### 3.20. Espectro IR: Haluros de alcanoílo

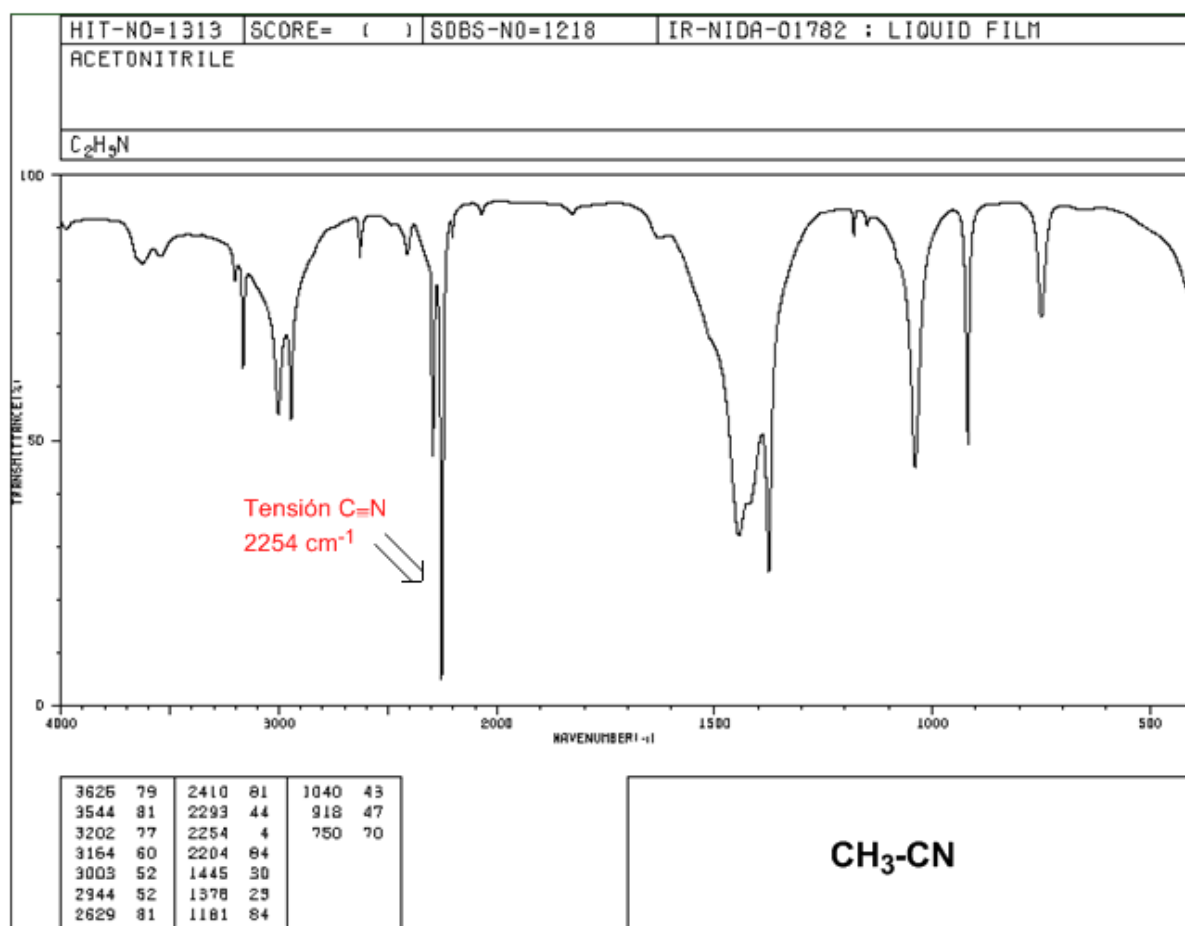
- Tensión C=O: 1810 - 1775  $cm^{-1}$
- Tensión C-Cl: banda intensa 730 - 550  $cm^{-1}$



Los haluros de alcanoílo aromáticos presentan dos bandas de tensión C=O por resonancia de Fermi.

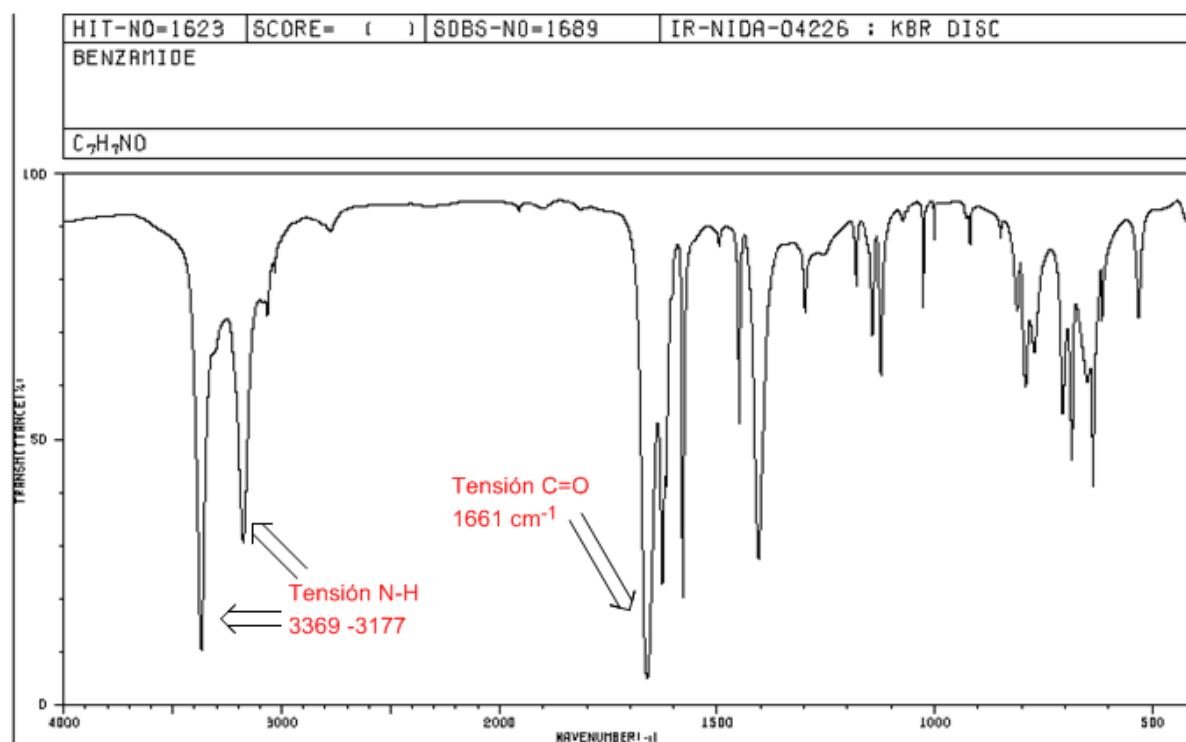
### 3.21. Espectro IR: Nitrilos

- Tensión  $C \equiv N$ : banda muy fina a  $2250\text{ cm}^{-1}$

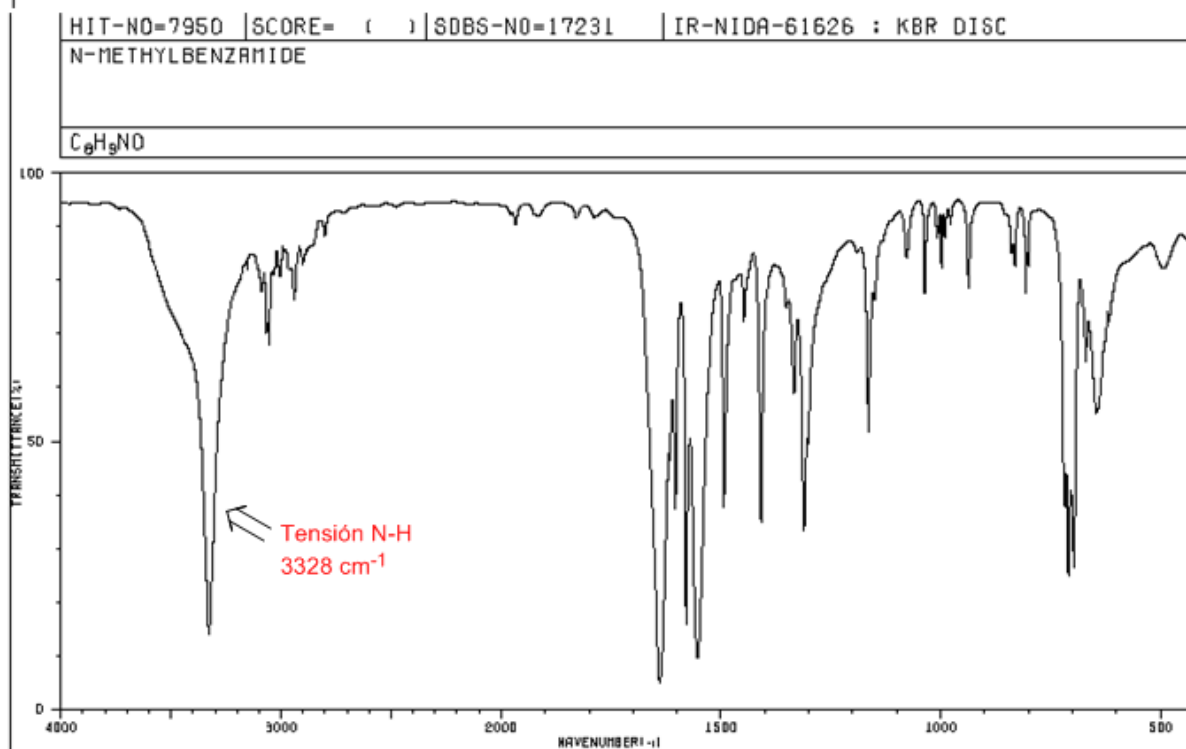
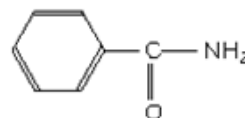


### 3.22. Espectro IR: Amidas

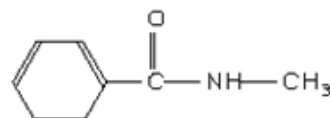
- Tensión C=O:  $1680 - 1630\text{ cm}^{-1}$
- Tensión N-H: Entre  $3350$  y  $3180\text{ cm}^{-1}$ . Las amidas primarias presentan dos bandas, mientras que las secundarias tienen una sola banda.
- Flexión N-H:  $1640 - 1550\text{ cm}^{-1}$



3369	10	1618	39	1144	66	792	67	532	70
3177	29	1579	19	1124	60	771	64		
3066	70	1495	84	1026	72	706	52		
3032	79	1460	60	1002	84	686	44		
2777	86	1405	26	919	84	650	58		
1661	4	1298	70	849	84	637	39		
1626	21	1181	77	811	70	616	70		

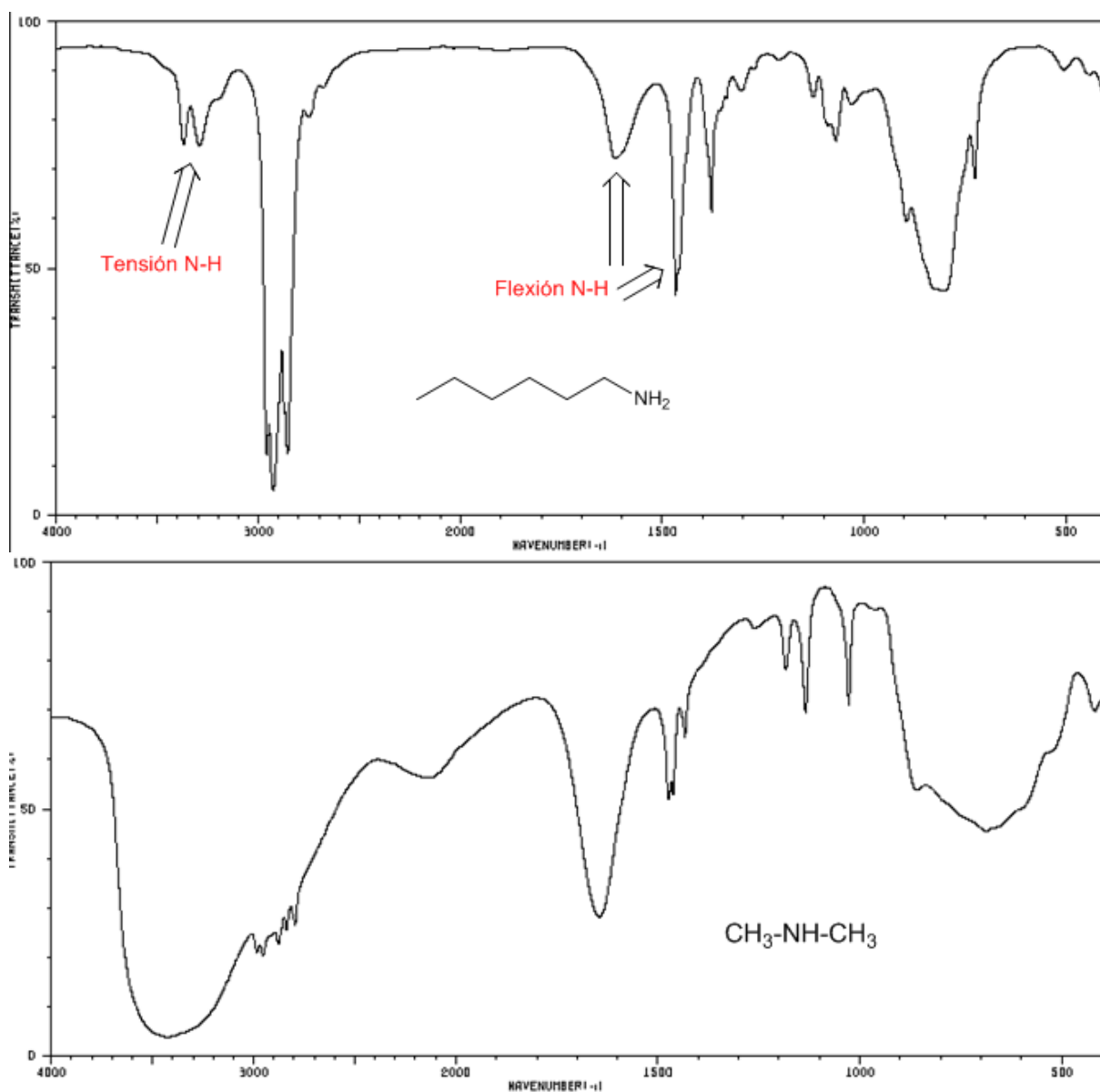


3328	13	2940	72	1494	36	1166	60	801	79
3156	79	2902	79	1448	70	1151	74	718	36
3087	74	1639	4	1409	33	1036	74	710	23
3066	68	1617	44	1362	72	999	79	698	26
3054	66	1604	36	1334	57	937	74	671	62
3004	77	1579	15	1311	32	831	79	646	53
		1564	0	1303	47	807	74	617	70

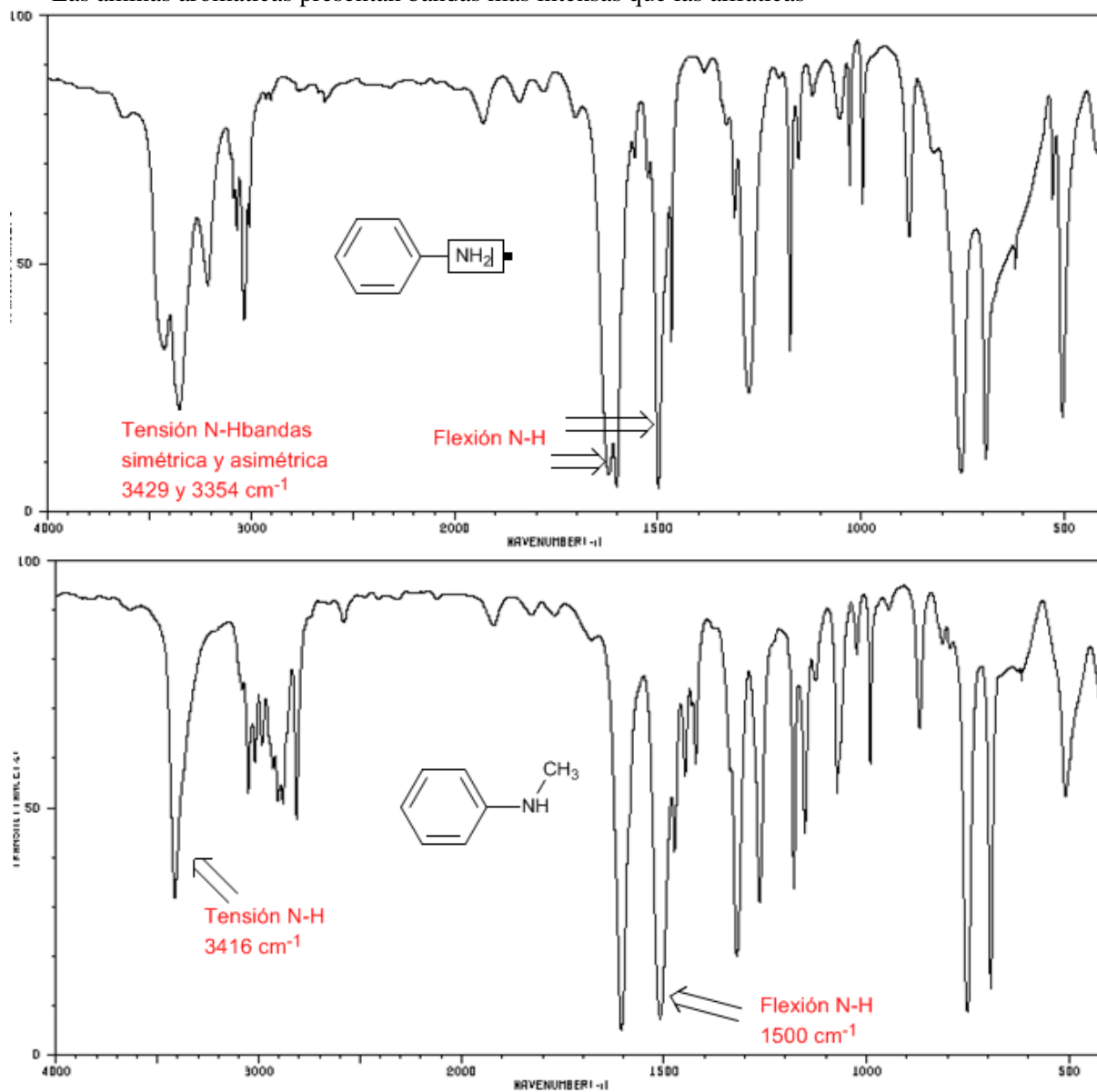


### 3.23. Espectro IR: Aminas

- Tensión N-H: entre  $3500$  y  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Las aminas primarias presentan dos bandas (simétrica y asimétrica), las secundarias una sola banda.
- Flexión N-H: Aminas primarias dos bandas a  $1640$  y  $1560\text{ cm}^{-1}$ . Secundarias una banda a  $1500\text{ cm}^{-1}$

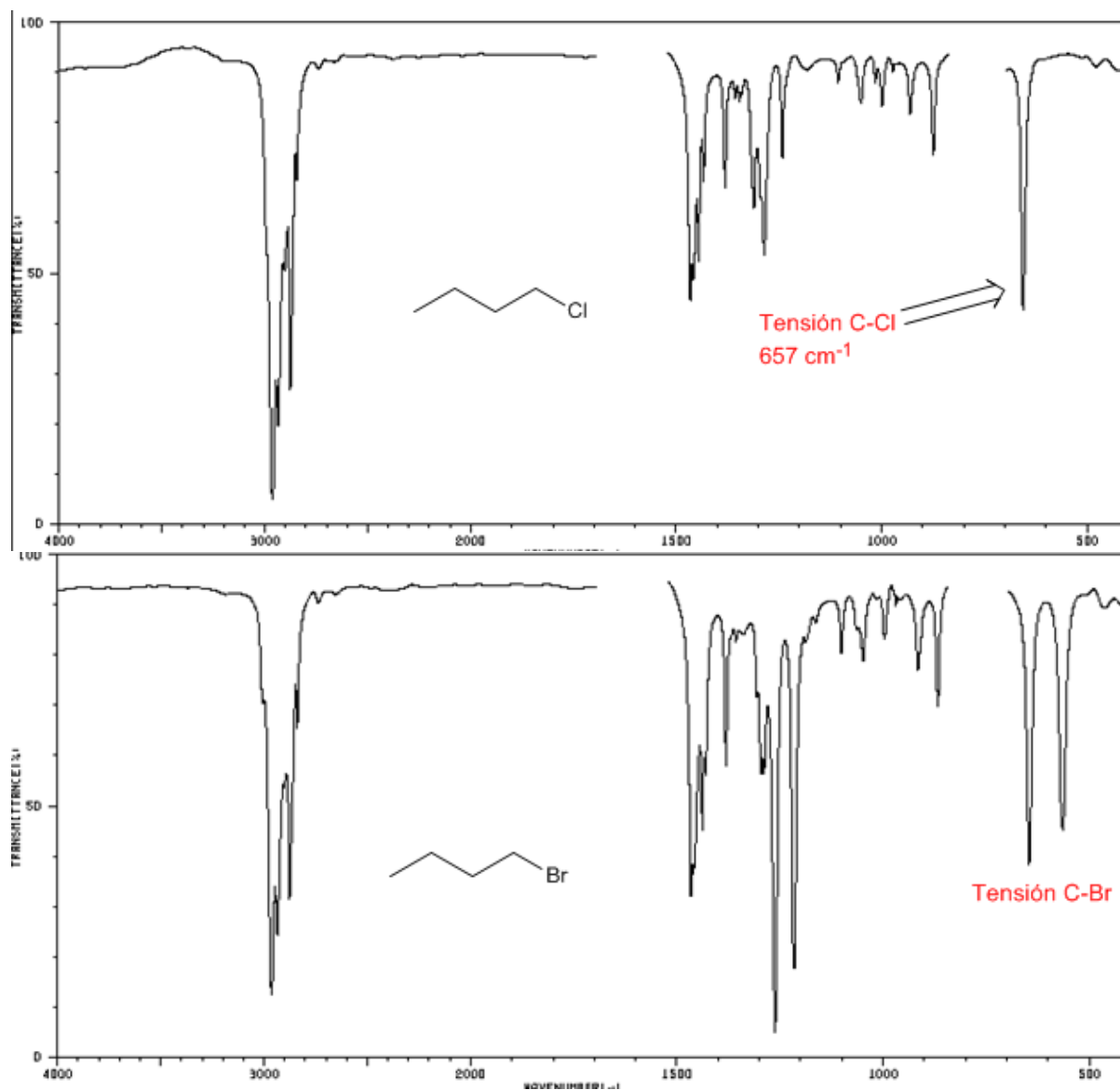


Las aminas aromáticas presentan bandas más intensas que las alifáticas



### 3.24. Espectro IR: Haloalcanos

- Tensión C-Cl: 785 - 540  $\text{cm}^{-1}$
- Tensión C-Br: 650 - 510  $\text{cm}^{-1}$



# RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN

## 4.1. Momento angular nuclear

Los núcleos atómicos rotan sobre sí mismos (espín) y presentan un momento angular que viene dado por la expresión

$$L = \sqrt{I(I + 1)}\hbar \quad (4.1)$$

El momento angular depende del número cuántico  $I$  (número cuántico del momento angular o espín nuclear), que puede tomar diferentes valores dependiendo del tipo de núcleo,  $I=0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, 3, \dots$

El cálculo del número cuántico de espín para un núcleo se realiza sumando los espines de protones y neutrones desapareados. Por ejemplo, el hidrógeno tiene  $I=1/2$ , al estar formado por un sólo protón.

Los estados cuánticos de espín permitidos vienen dados por  $m_I$ , que toma los siguientes valores

$$m_I = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I \quad (4.2)$$

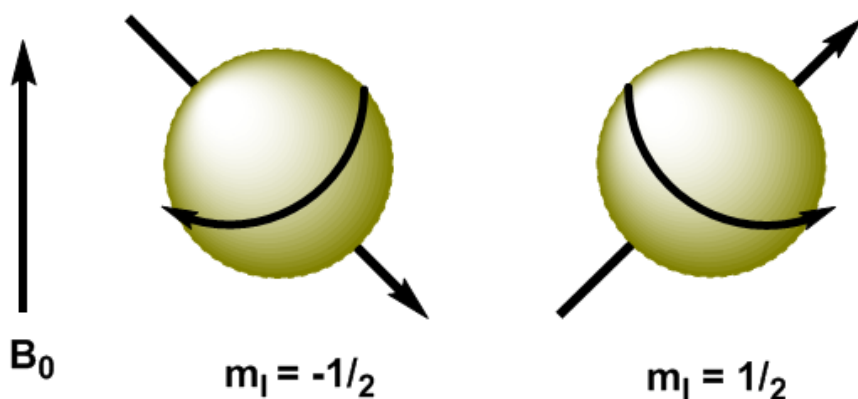
El número de valores que toma  $m_I$  para un valor dado de  $I$  son  $2I + 1$ . Así, para un núcleo con  $I=1/2$  existen dos estados cuánticos posibles de espín dados por  $m_I = -1/2, 1/2$ . Un núcleo con  $I=1$  tiene tres estados cuánticos de espín permitidos  $m_I = -1, 0, +1$ . En ausencia de campo magnético los estados cuánticos de espín están degenerados.

## 4.2. Momento magnético nuclear

Los núcleos atómicos son partículas cargadas y su momento angular produce un momento magnético, representado por  $\mu$

$$\mu = \gamma L = \gamma \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (4.3)$$

donde  $\gamma$  es la constante giromagnética, característica de cada núcleo. Cuando aplicamos un campo magnético,  $B_0$ , a núcleos con  $I=1/2$ , los momentos magnéticos se orientan de forma que los núcleos con  $m_I = 1/2$  presentan su momento magnético alineado con el campo y los núcleos con  $m_I = -1/2$  tienen su momento magnético opuesto al campo aplicado.



## 4.3. Niveles de Energía

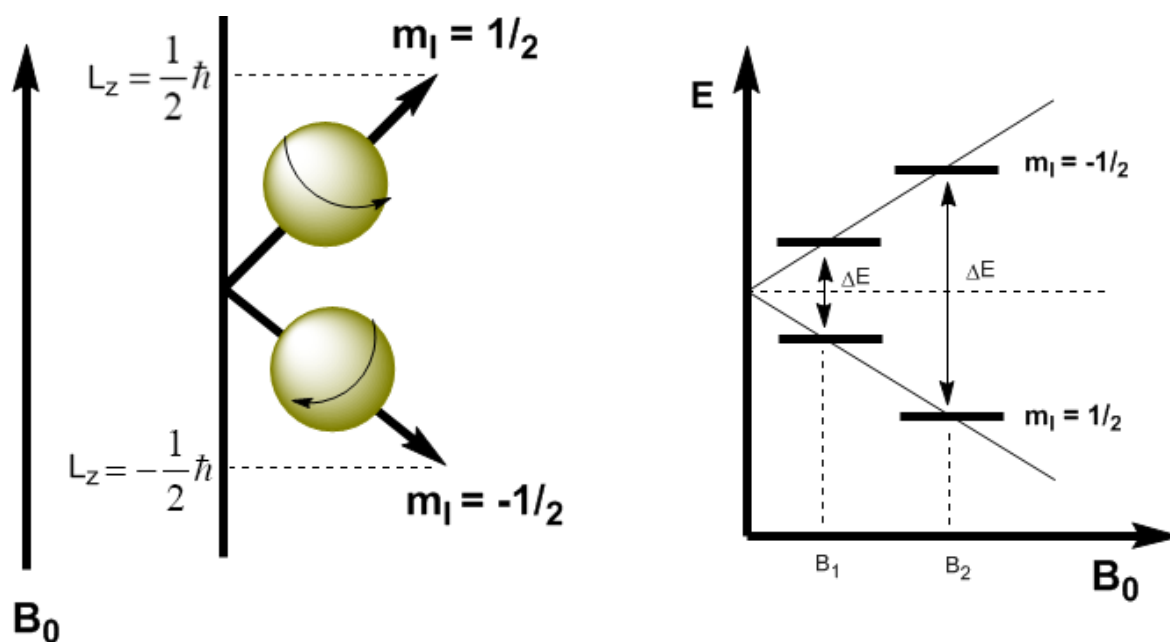
En mecánica cuántica el momento angular magnético en dirección z viene dado por  $L_z = m_I \hbar$ . El núcleo con  $m_I = 1/2$  tiene  $L_z = 1/2 \hbar$ , mientras que el núcleo con  $m_I = -1/2$  tiene  $L_z = -1/2 \hbar$ . El momento magnético en esta dirección es  $\mu_z = \gamma L_z$ .

Estas ecuaciones nos permiten determinar la energía de ambos niveles.

$$E = -\mu_z B_0 = -\gamma m_I \hbar B_0 \quad (4.4)$$

Ahora podemos calcular la diferencia de energía entre ambos niveles

$$\Delta E = -\gamma(-1/2)\hbar B_0 + \gamma 1/2 \hbar B_0 = \gamma \hbar B_0 \quad (4.5)$$



Como puede observarse en la ecuación (4.5) la diferencia de energía depende del campo magnético aplicado. Si el campo magnético es bajo,  $\Delta E$  es pequeño y la diferencia de población entre ambos niveles también es baja, lo que provoca un problema de sensibilidad. A campos magnéticos elevados tenemos una separación importante entre niveles lo que da lugar a una diferencia de población alta, obteniéndose una mayor sensibilidad.

#### 4.4. Resonancia Magnética Nuclear

Al aplicar una radiación electromagnética de frecuencia adecuada (ondas de radio) se consigue promocionar los núcleos desde el nivel de energía inferior ( $m_I = 1/2$ ) al nivel de energía superior ( $m_I = -1/2$ ). Cuando la radiación electromagnética y la precesión del núcleo entran en resonancia se produce la absorción. Podemos calcular la frecuencia de resonancia (frecuencia de Larmor) mediante la ecuación de Planck.

$$\Delta E = h\nu_L \quad (4.6)$$

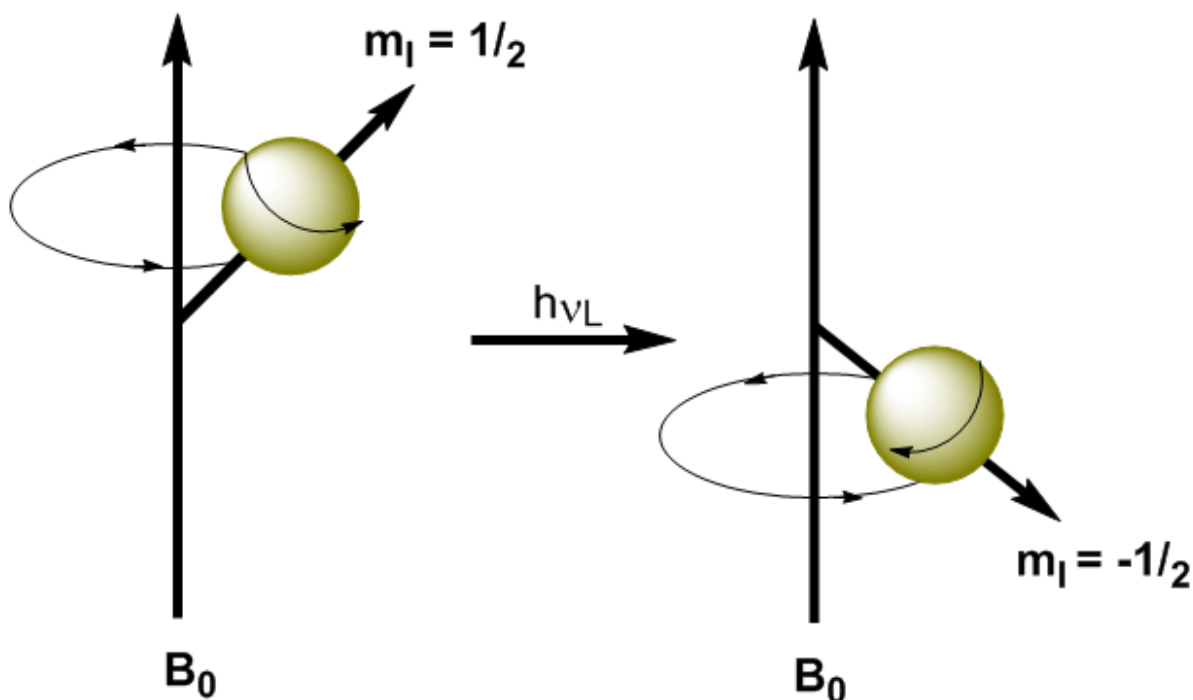
Sustituyendo la diferencia de energía por la ecuación (4.6)

$$\gamma \hbar B_0 = h\nu_L \quad (4.7)$$

Despejando la Frecuencia Larmor

$$\nu_L = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (4.8)$$

Como puede observarse en la ecuación (4.8) la frecuencia a la que se produce la transición depende del campo magnético aplicado. El aumento en el campo magnético produce un aumento en la diferencia de energía entre los niveles de espín, por lo que se requiere una radiación de frecuencia mayor para producir la transición.



#### 4.5. Apantallamiento Nuclear

En resonancia Magnética se utilizan núcleos con momento angular de espín distinto de cero, como pueden ser  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . Sin embargo, las frecuencias de resonancia no son iguales para todos los núcleos de hidrógeno o de carbono, dependen del entorno químico que rodea cada núcleo. Esto se debe a que los electrones que rodean cada núcleo generan un campo magnético que se opone al aplicado, se dice que los núcleos están apantallados, siendo  $\sigma$  la constante de apantallamiento.

$$B_{\text{efectivo}} = B_0 - \sigma B_0 = (1 - \sigma)B_0 \quad (4.9)$$

$B_{\text{ef}}$  es el campo magnético neto que actúa sobre el protón;  $B_0$  es el campo magnético aplicado;  $\sigma$  es la constante de apantallamiento, independiente del campo aplicado. Bajo esta nueva situación, con los núcleos apantallados por la densidad electrónica que los rodea, la frecuencia de resonancia pasa a ser

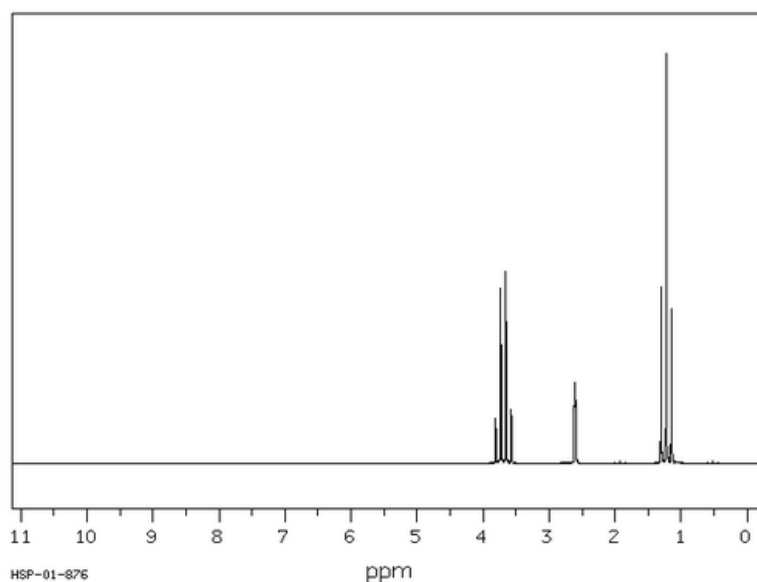
$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi}(1 - \sigma)B_0 \quad (4.10)$$

Los núcleos con distinto entorno químico presentan una constante de apantallamiento diferente, generando diferentes señales en el espectro de RMN.

## 4.6. Espectro RMN del etanol

SDBS-<sup>1</sup>H NMR SDBS No. 1300HSP-01-876  
C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O  
ethyl alcohol

89.56 MHz  
0.04 ml : 0.5 ml CDCl<sub>3</sub>



CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—OH  
(C) (A) (B)

Assign.	Shift (ppm)
A	3.687
B	2.61
C	1.226

En el espectro de RMN del etanol se observan tres señales diferentes, debido a la existencia de 3 tipos de hidrógenos con distinto entorno químico. Los hidrógenos A están más desapantallados que los C debido a la presencia del oxígeno (átomo electronegativo que retira densidad electrónica). El entorno químico del hidrógeno B, unido directamente al oxígeno, también es diferente resonando a una frecuencia distinta a los anteriores.

## 4.7. El desplazamiento químico

Las señales del espectro de RMN se miden en una escala independiente del campo magnético aplicado, llamada desplazamiento químico y representada por la letra  $\delta$ . Independientemente del campo magnético al que trabaje el espectrofotómetro, las señales de un compuesto químico se obtienen siempre a los mismos valores de  $\delta$ .

$$\delta = \frac{\nu_{muestra} - \nu_{referencia}}{\nu_{referencia}} \cdot 10^6 \quad (4.11)$$

Por definición se toma como cero de la escala de desplazamiento químico la señal del tetrametilsilano ( $Si(CH_3)_4$ ). Vamos a calcular el desplazamiento químico para el  $CH_3Br$  sabiendo que en un aparato de 90 MHz la frecuencia de absorción ocurre a 90 000 237 Hz.

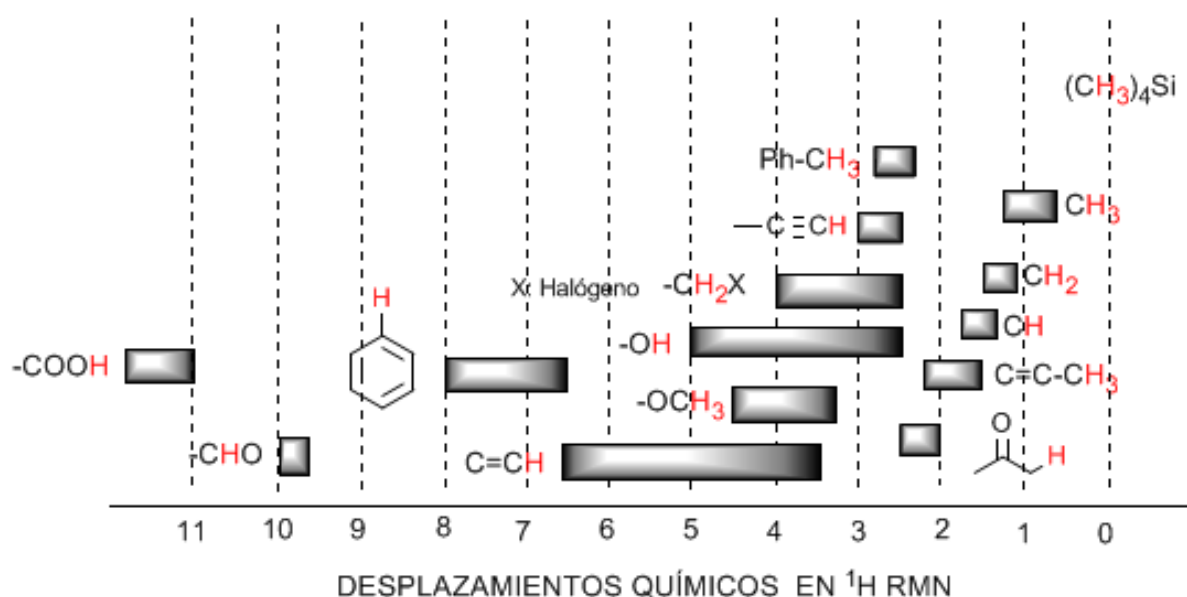
$$\delta = \frac{90000237 - 90000000}{90000000} \cdot 10^6 = 2,63 \quad (4.12)$$

En un espectrofotómetro que trabaje a 300 MHz la absorción se produce a 300 000 790 Hz, repitiendo el cálculo anterior se obtiene el mismo desplazamiento químico.

Los hidrógenos más desapantallados salen a desplazamientos mayores:  $CH_3Br \rightarrow \delta = 2,63$ ;  $CH_2Br_2 \rightarrow \delta = 4,90$ ;  $CHBr_3 \rightarrow \delta = 6,82$

## 4.8. Tabla de desplazamientos químicos

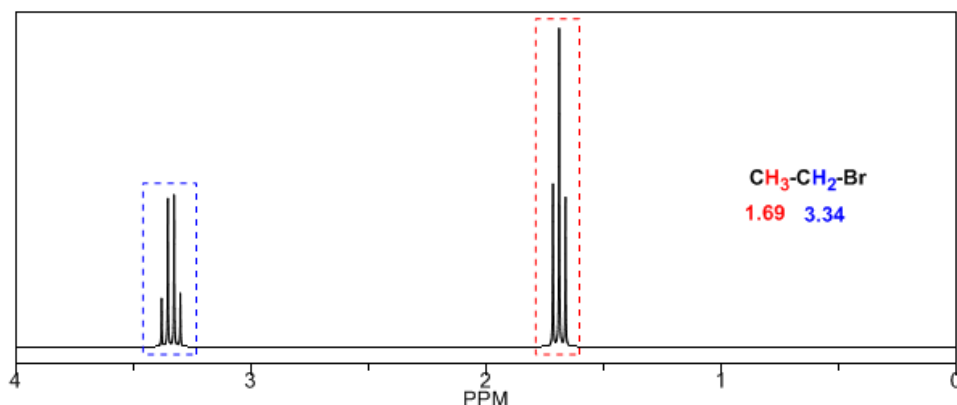
En la siguiente tabla pueden observarse los rangos en que aparecen las señales de RMN para diferentes tipos de hidrógenos.



- Los hidrógenos situados sobre cadenas alifáticas presentan valores de  $\delta$  próximos a 1. Aumentando ligeramente al pasar de carbonos primarios a secundarios o terciarios.
- Los hidrógenos alílicos se localizan entre 1,5 y 2,1.
- Los hidrógenos alfa respecto a carbonilos y derivados de ácido se sitúan entre 2 y 2,5.
- Los hidrógenos bencílicos entre 2,3 y 2,7.
- El hidrógeno de alquinos terminales entre 2,5 y 3.
- Hidrógenos unidos a carbonos con halógenos entre 2,5 y 4 dependiendo de la electronegatividad del halógeno
- Los hidrógenos del grupo hidroxilo entre 2,5 y 5. Rango muy amplio debido a la formación de puentes de hidrógeno.
- Hidrógenos de carbonos unidos a oxígeno tipo éter entre 3,3 y 4,5.
- Hidrógenos olefínicos entre 3,5 y 6,5.
- Hidrógenos unidos a sistemas aromáticos entre 6,5 y 8.
- Hidrógeno de aldehídos 9,5-10
- Hidrógeno del grupo ácido carboxílico por encima de 11.

#### 4.9. Grupos electronegativos desapantallan los núcleos

Los sustituyentes electronegativos retiran densidad electrónica, desapantallando los hidrógenos y desplazan la señal hacia valores altos de  $\delta$ .



En la siguiente tabla puede verse la influencia de diferentes átomos sobre la señal de los hidrógenos del metilo.

$CH_3X$	F	OH	Cl	Br	I	H
$\delta$	4,26	3.5	3.05	2.68	2.16	0.23

Como puede observarse en la tabla a mayor electronegatividad del grupo X mayor desplazamiento químico.

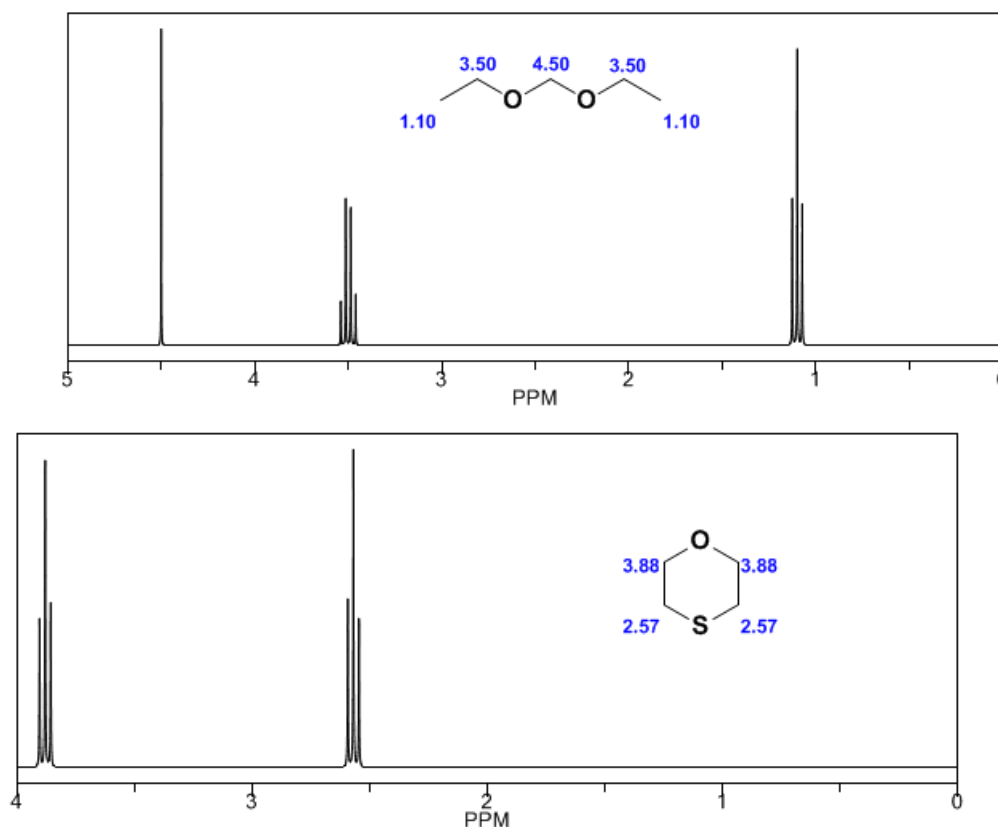
El efecto de los grupos electronegativos es aditivo, a mayor número de grupos el protón está más desapantallado y el desplazamiento es mayor.

$CHCl_3$	$CH_2Cl_2$	$CH_3Cl$
7.27	5.30	3.05

El efecto inductivo se propaga a lo largo de las cadenas, disminuyendo su efecto con la distancia, como puede observarse en la siguiente tabla.

$CH_3CH_2\textcolor{blue}{CH}_2Br$	$CH_3\textcolor{blue}{CH}_2CH_2Br$	$\textcolor{blue}{CH}_3CH_2CH_2Br$
3.30	1.69	1.31

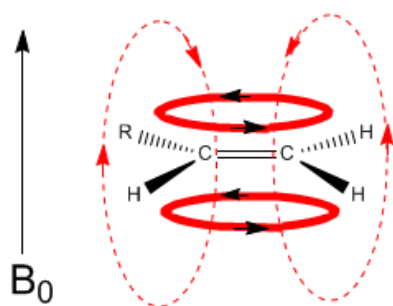
En los siguientes espectros puede observarse los efectos comentados anteriormente sobre los desplazamientos químicos.



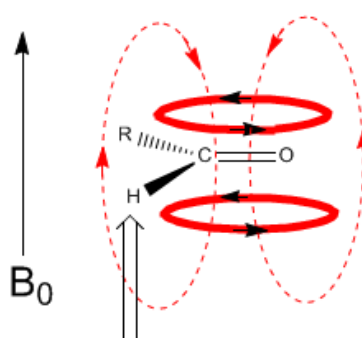
#### 4.10. Anisotropía Magnética - Apantallamiento paramagnético

Los protones próximos a dobles enlaces y anillos aromáticos están especialmente desapantallados debido al campo magnético inducido por las corrientes electrónicas de estos sistemas. El campo inducido se suma al aplicado, produciendo un desplazamiento superior al esperado.

En la siguiente imagen podemos ver la circulación electrónica (curvas en negrita) y el campo magnético inducido (líneas a trazos) para un alqueno y un carbonilo. Obsérvese como en la región del protón el campo magnético inducido tiene idéntica dirección y sentido que el aplicado.

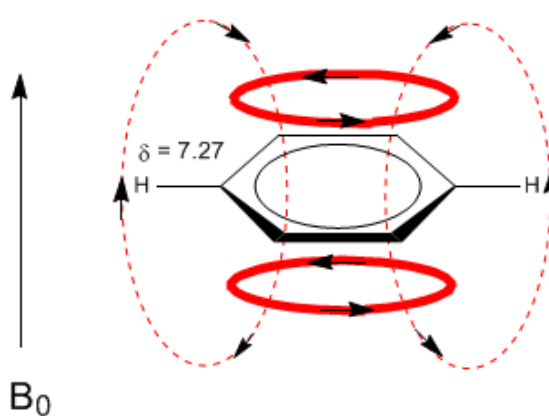
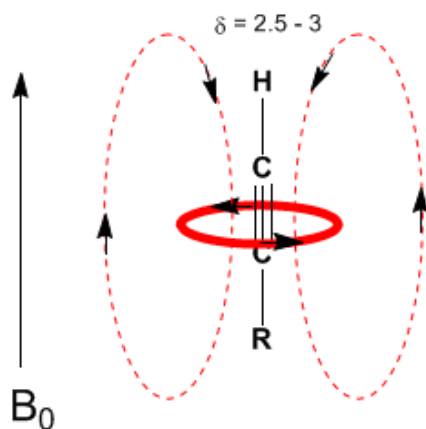


La circulación de los electrones  $\pi$  del alqueno induce un campo magnético que se suma al aplicado,  $B_0$ , en la zona donde se encuentra el protón, produciendo su desapantallamiento. La señal de estos protones en RMN se sitúa entre 3,5 y 7

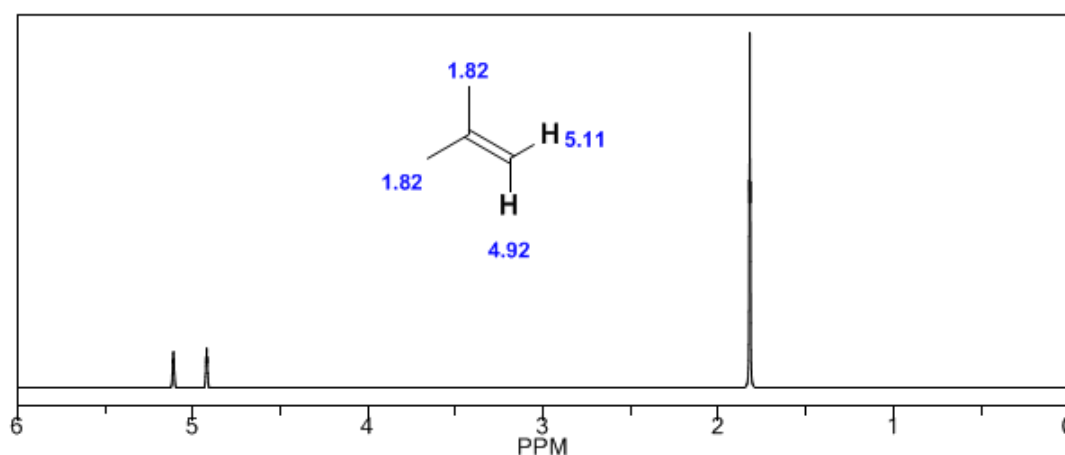


Protón de los aldehídos fuertemente desapantallado debido a que el campo magnético inducido por la circulación electrónica se suma al aplicado.  $\delta = 9.5 - 10$

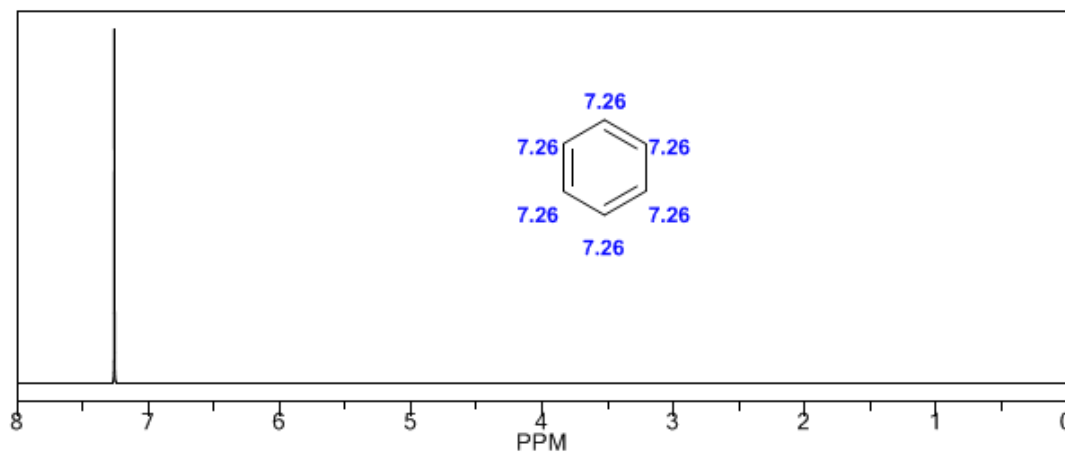
En el caso del benceno se observa una situación análoga. Sin embargo, en los alquinos la circulación electrónica induce un campo magnético que se opone al aplicado en la zona del protón. Los hidrógenos acetilénicos están apantallados con señales en el espectro de RMN a desplazamientos bajos.



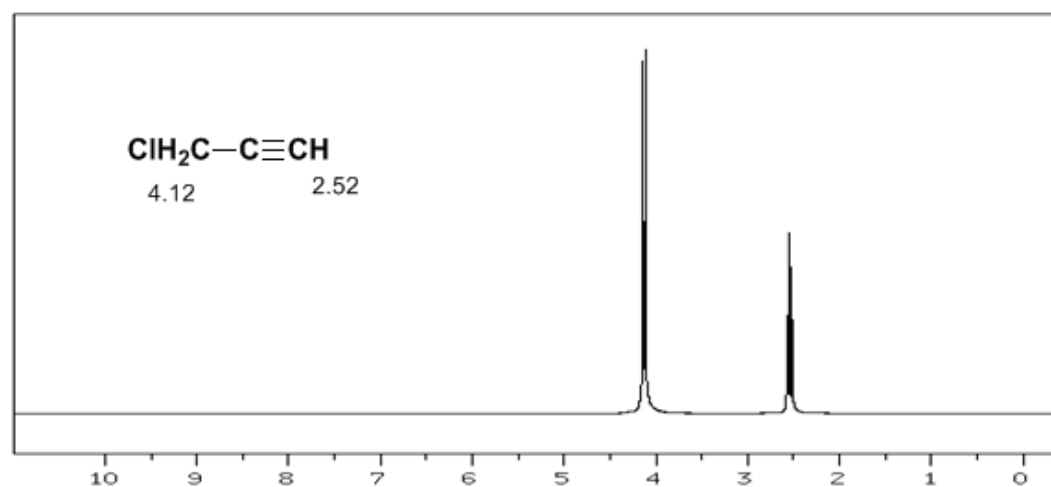
A continuación, añado algunos espectros de alquenos, alquinos y aromáticos.



Obsérvese como los campos inducidos aumentan considerablemente los desplazamientos del protón olefínico, viéndose también afectadas las posiciones alílicas.



Los hidrógenos aromáticos están fuertemente desapantallados debido al campo inducido por las corrientes del anillo.



El hidrógeno acetilénico presenta un desplazamiento bajo, debido a que las corrientes producen un campo magnético que se opone al aplicado.

### 4.11. Hidrógenos ácidos intercambiables

La formación de enlaces de hidrógeno produce mayores valores de desplazamiento. La presencia de hidrógenos ácidos puede detectarse por adición de agua deuterada, que produce el intercambio del hidrógeno ácido por deuterio, con la consiguiente desaparición de la señal.



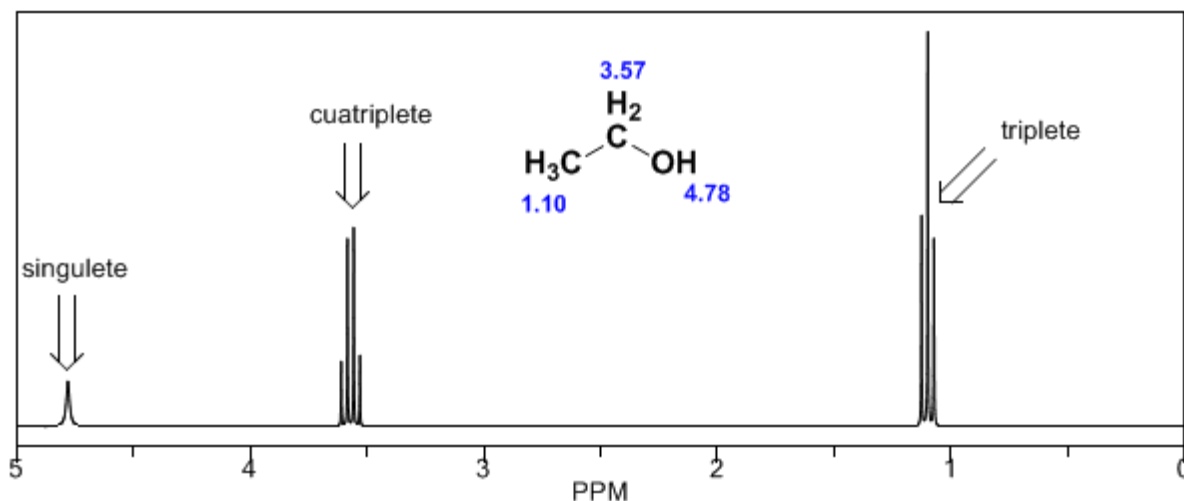
Los desplazamientos hidrógenos ácidos más comunes en las moléculas orgánicas son:

- Ácidos carboxílicos ( $RCOOH$ )  $\delta = 10 - 12 \text{ ppm}$
- Aminas ( $R - NH_2$ )  $\delta = 0,5 - 5 \text{ ppm}$
- Amidas ( $RCONH_2$ )  $\delta = 5 - 8 \text{ ppm}$
- Alcoholes ( $ROH$ )  $\delta = 0,5 - 5 \text{ ppm}$
- Fenoles ( $Ph-OH$ )  $\delta = 4 - 7 \text{ ppm}$

### 4.12. Acoplamiento Espín-Espín

La información estructural del RMN deriva de dos factores: los diferentes desplazamientos observados dependiendo del ambiente químico que rodea al protón y del acoplamiento entre los espines de protones próximos, que produce el desdoblamiento de las señales.

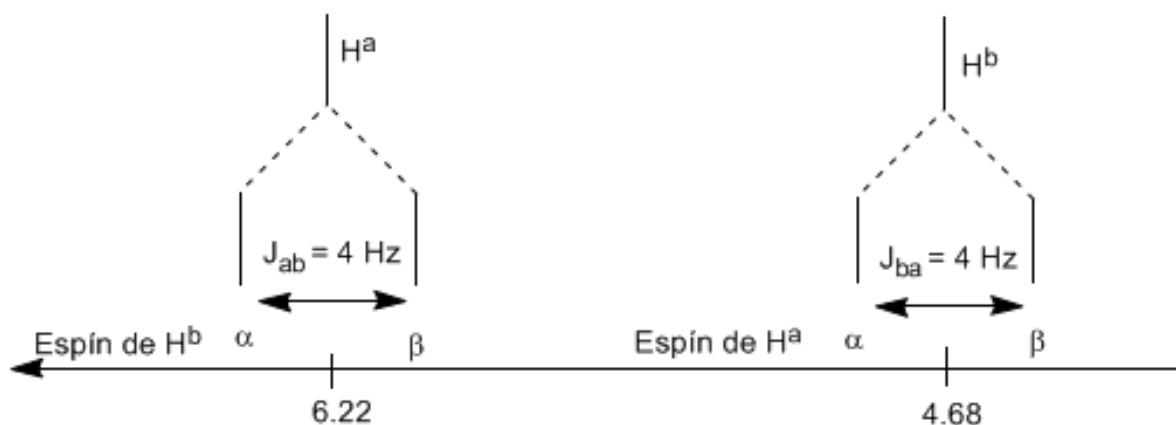
Aunque algunas señales del espectro son picos simples, es habitual encontrar señales compuestas por varios picos muy próximos, que se nombran con la siguiente notación: singulete (s), doblete (d), triplete (t), cuatriplete (c), quintuplete (q), sextuplete (sx) y septuplete (sp), señales complejas se las designa como multipletes. El valor de  $\delta$  de estas señales se asigna al centro de las mismas, salvo que el multiplete sea irregular en cuyo caso se indica el intervalo.



En el espectro del etanol puede observarse que el hidrógeno hidroxílico produce un singlete, la pareja de hidrógenos del carbono uno dan lugar a un cuatriplete y los tres hidrógenos del carbono dos producen un triplete.

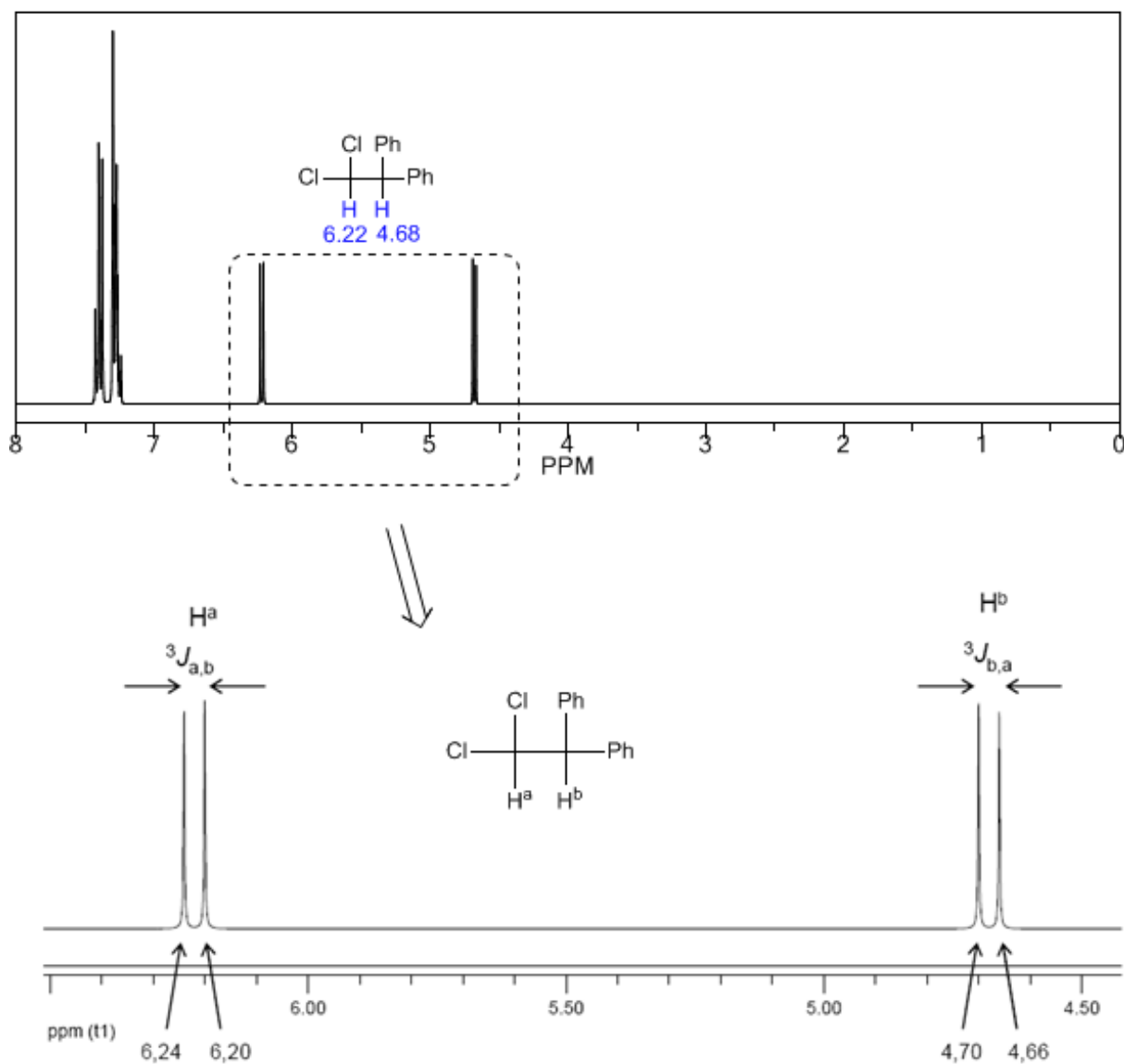
#### 4.12.1. Explicación del acoplamiento espín-espín

Para comprender el desdoblamiento de las señales debido al acoplamiento espín-espín vamos a estudiar el espectro del 1,1-dicloro-2,2-difeniletano ( $\text{Cl}_2\text{CH}^a\text{CH}^b\text{Ph}_2$ ).

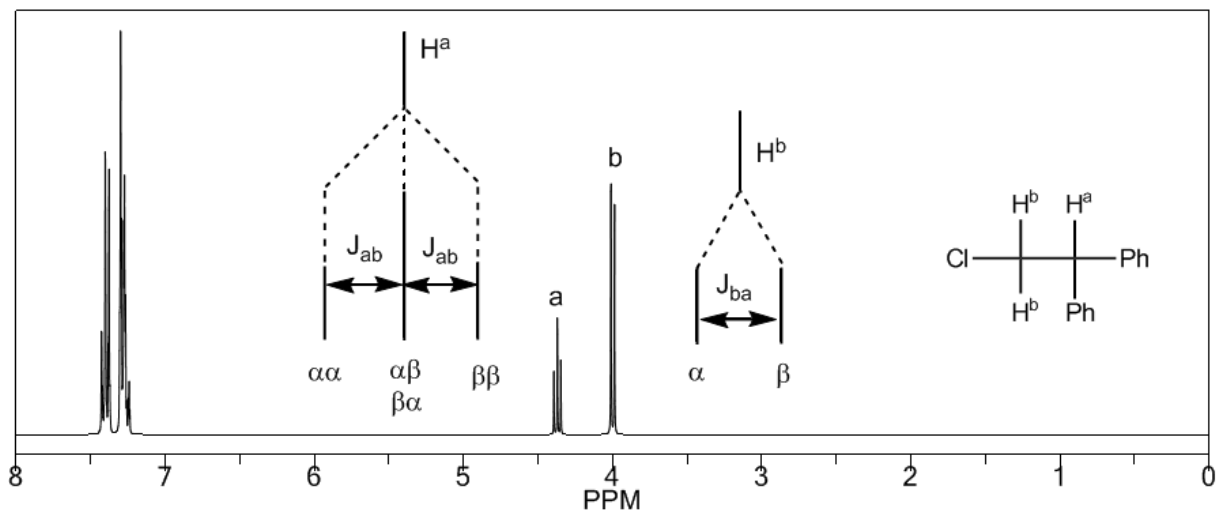


El protón  $\text{H}^a$  sometido a un campo magnético  $B_0$  produce una señal a  $\delta_a = 6,22\text{ppm}$ . Sin embargo, el protón  $\text{H}^b$  genera un pequeño campo magnético que afecta al protón  $\text{H}^a$ . Aproximadamente la mitad de las moléculas tienen el protón  $\text{H}^b$  alineado con el campo aplicado (espín alfa) y la otra mitad lo tienen orientado en contra del campo (espín beta). Cuando  $\text{H}^b$  tiene espín  $\alpha$ ,  $\text{H}^a$  se ve sometido a un campo ligeramente mayor y resuena a una mayor frecuencia ( $\delta$  ligeramente mayor). Cuando  $\text{H}^b$  tiene espín  $\beta$ ,

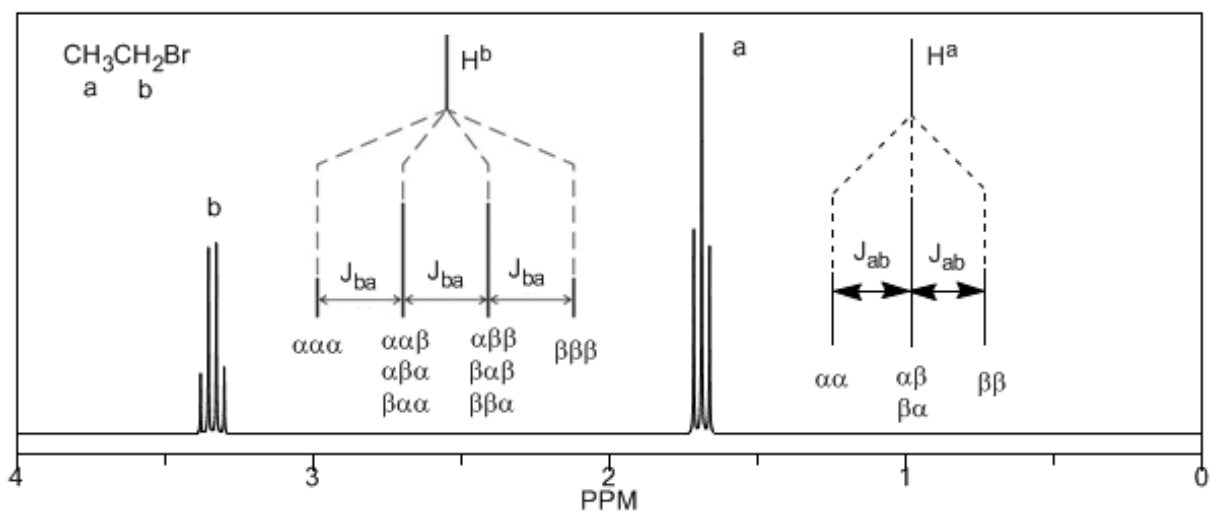
$H_a$  se ve sometido a un campo ligeramente menor y resuena a menor frecuencia ( $\delta$  ligeramente menor), lo cual produce el desdoblamiento del pico inicial en dos señales separados por una distancia de 4 Hz, llamada constante de acoplamiento (J). Este mismo razonamiento se puede realizar para el proton  $H_b$ .



A continuación, estudiaremos el acoplamiento de un hidrógeno  $H^a$  que posee dos hidrógenos vecinos  $H^b$ . En esta situación se observa el desdoblamiento de la señal del hidrógeno  $H^a$  en tres picos (triplete), siendo el pico central el doble más intenso que los de los extremos. Por su parte los hidrógenos  $H^b$  acoplan con el  $H^a$  produciendo dos picos de igual intensidad (doblete)

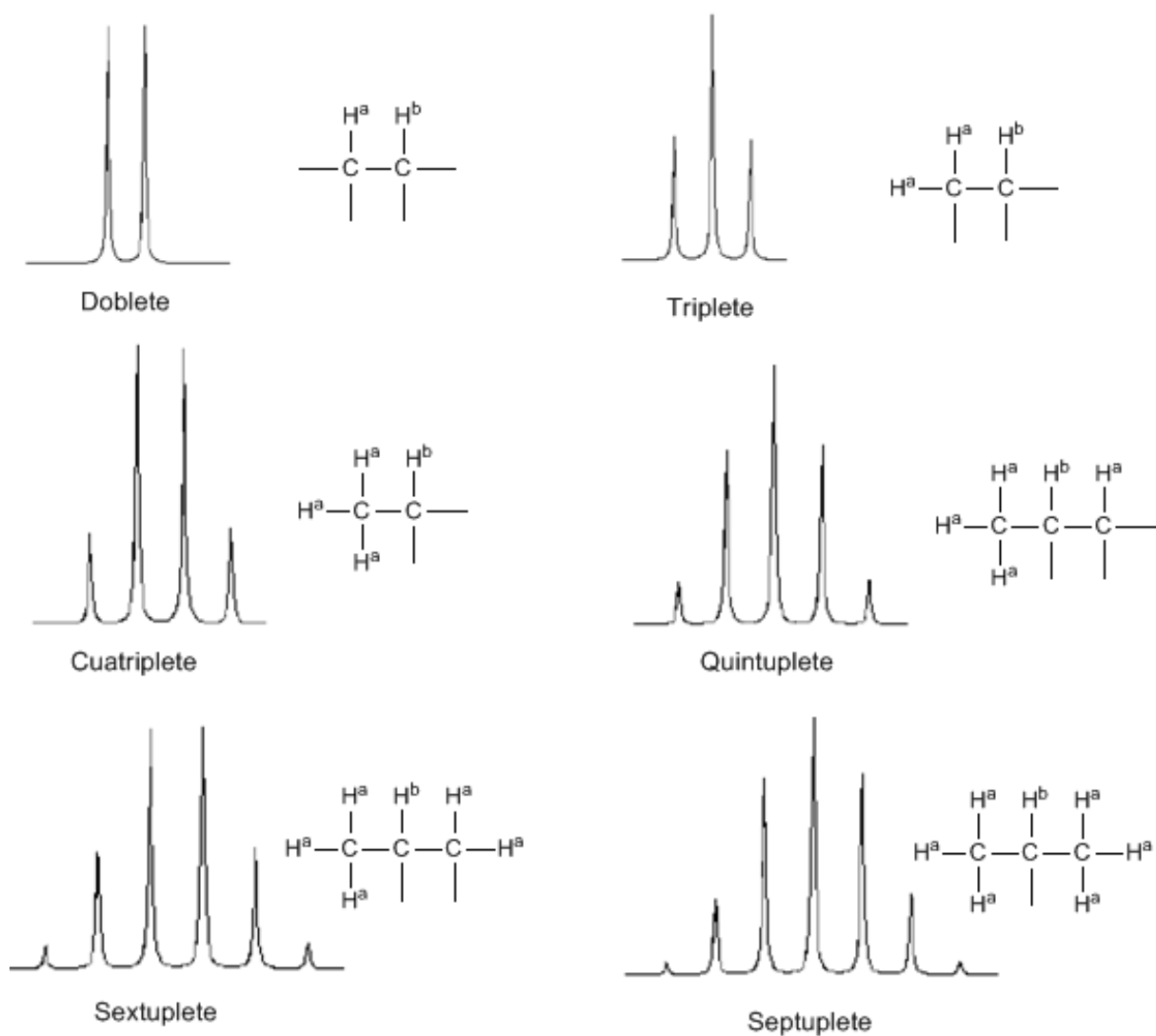


Por último, discutiremos el acoplamiento de un protón con tres protones vecinos equivalentes. En este caso se observa una señal formada por cuatro picos (cuatriplete). Los picos centrales poseen el triple de intensidad que los picos de los extremos.



### 4.13. Regla N+1

De la discusión anterior puede deducirse que un protón produce una señal con un número de picos una unidad superior al número de hidrógenos vecinos. En la siguiente imagen podemos observar los picos que produce un hidrógeno  $H^b$  al acoplarse con un número de hidrógenos variables  $H^a$



La intensidad de los picos de una señal vienen dados por el triángulo de Pascal (Tartaglia)

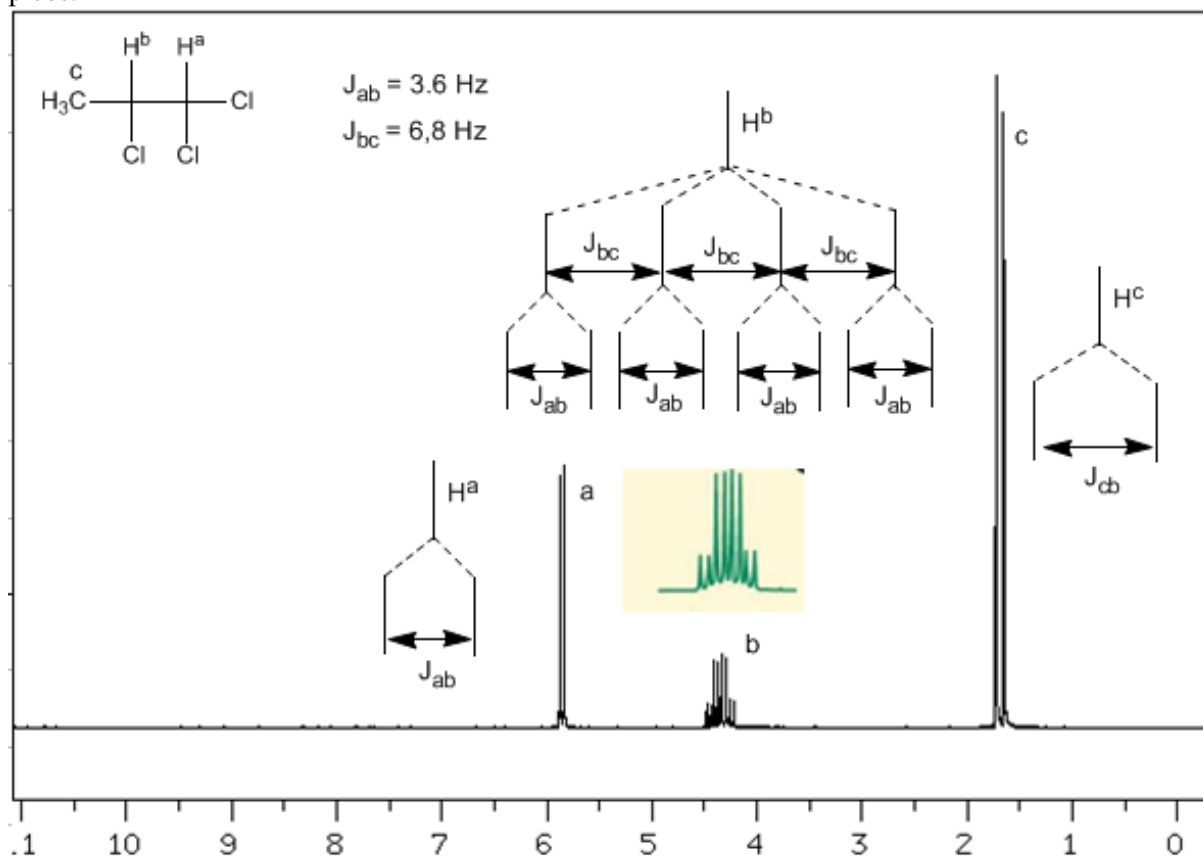
nº Picos	Señal	Intensidad
1	s	1
2	d	1:1
3	t	1:2:1
4	c	1:3:3:1
5	q	1:4:6:4:1
6	sx	1:5:10:10:5:1
7	sp	1:6:15:20:15:6:1

Deben tenerse en cuenta dos consideraciones al aplicar la regla N+1:

- En moléculas del tipo  $A-CH_2^a-CH_2^b-CH_2^a-A$  los protones  $H^b$  aparecen como un quintuplete.
- En moléculas del tipo  $A-CH_2-CH_2-A$ , los cuatro protones son equivalentes y dan un singlete.

#### 4.14. Acoplamiento de tres núcleos no equivalentes

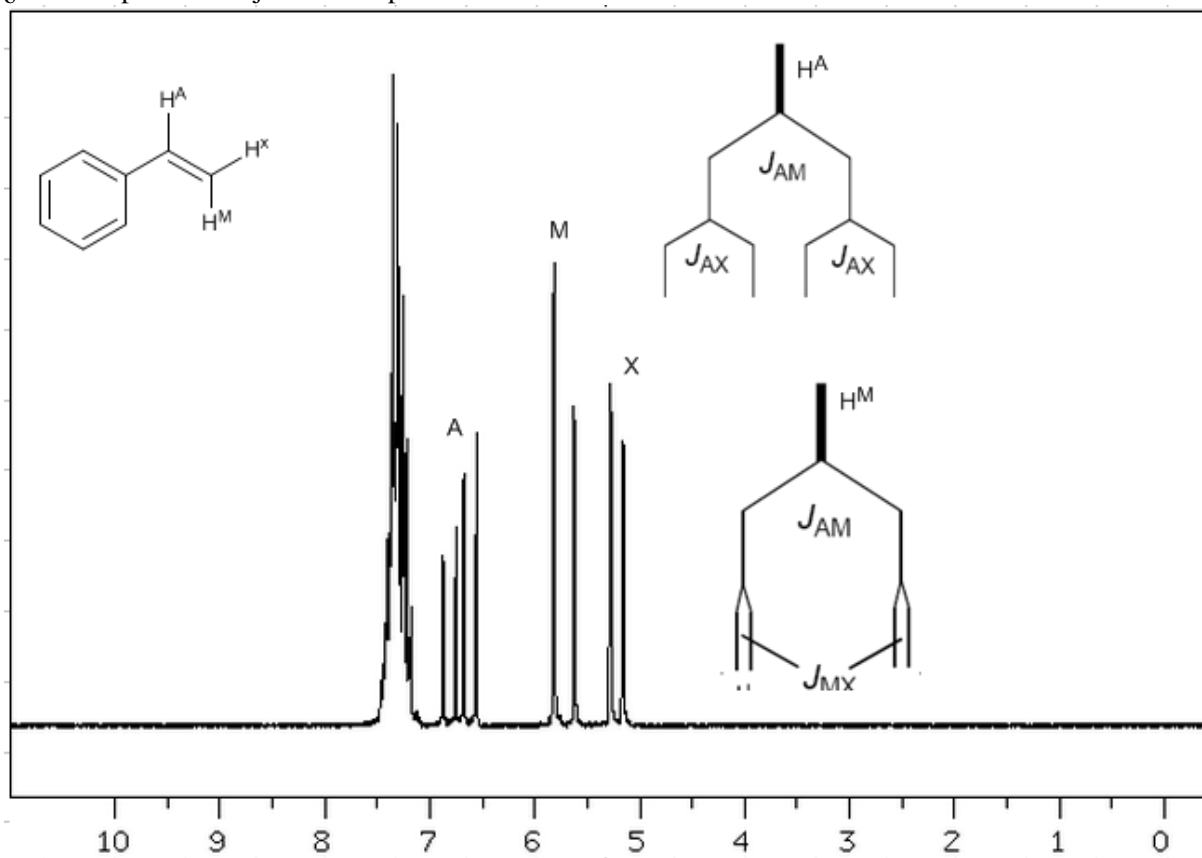
Ahora analizaremos una situación más compleja en la cual los núcleos  $H^b$  presentan diferentes constantes de acoplamiento con los núcleos vecinos  $H^c$  y  $H^a$ . Sabiendo que las constantes de acoplamiento entre estos tres núcleos son  $J_{ab} = 3,6 \text{ Hz}$  y  $J_{bc} = 6,8 \text{ Hz}$ , para obtener la señal de  $H^b$  lo acoplamos primero con  $H^c$  (mayor constante de acoplamiento), dando cuatro picos (regla N+1), que a continuación se acoplan con  $H^a$  desdoblándose cada uno en dos picos. En total se obtiene una señal formada por ocho picos.



#### 4.15. Espectro del Estireno

Teniendo en cuenta que el orden de constantes de acoplamiento en alquenos es  $J_{trans} > J_{cis} > J_{geminal}$ , los árboles de acoplamiento para los hidrógenos  $H^a$  y  $H^M$  son los indicados en el espectro.

¿Serías capaz de dibujar el árbol para  $H^x$ ?



# RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^{13}\text{C}$

## 5.1. Introducción

El carbono 12 tiene spin nuclear nulo ( $I=0$ ) y es inactivo en RMN. Sin embargo, el carbono 13 resuena en RMN al tener un spin nuclear de  $1/2$ . Dada su baja abundancia (1.08 %) es necesario utilizar muestras concentradas y realizar un mayor número de adquisiciones.

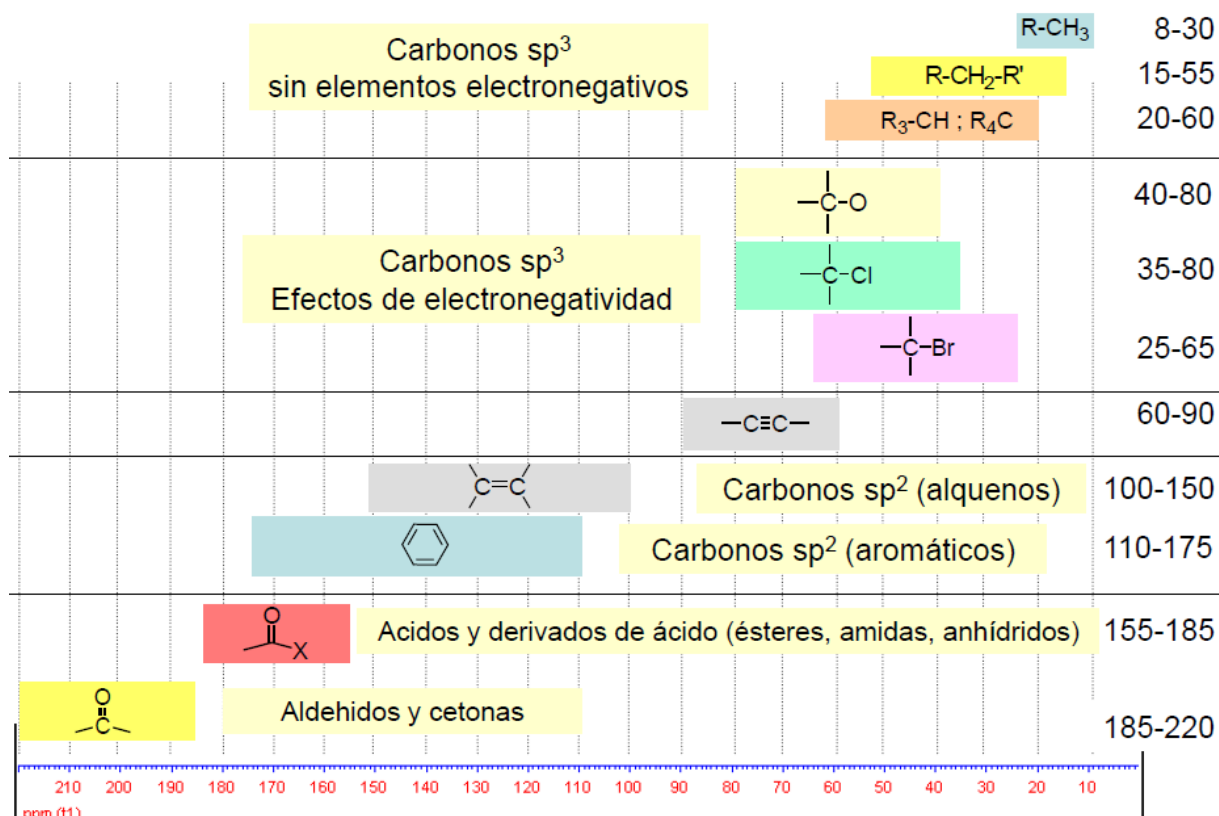
## 5.2. Desplazamiento químico

- La escala que se utiliza en los espectros de RMN de C-13 es mayor que la de proton y va de 0 a 220 ppm.
- Se toma como cero la señal de los cuatro carbonos idénticos del tetrametilsilano.
- La sustitución da lugar a un mayor despantallamiento. Así, los grupos metilo resuenan entre 8 y 30 ppm, mientras que los carbonos secundarios  $-\text{CH}_2-$  lo hacen entre 15-55 ppm. Los terciarios por su parte salen entre 20-60 ppm.
- Los grupos electronegativos desapantallan el carbono al que están unidos y su efecto disminuye con la distancia.

C-I	C-Br	C-N	C-Cl	C-O
10-40	25-65	30-65	35-80	40-80

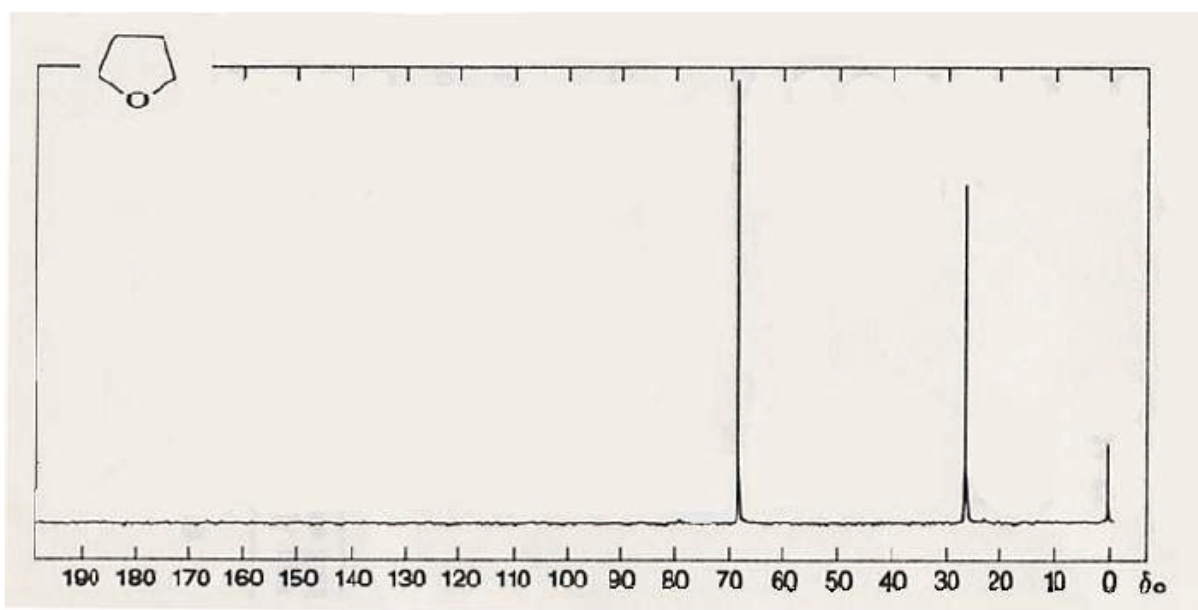
- En RMN de C-13 no es posible integrar las señales para ver el número de carbonos a que equivale cada una.

### Desplazamiento Químico en $^{13}\text{C}$ NMR

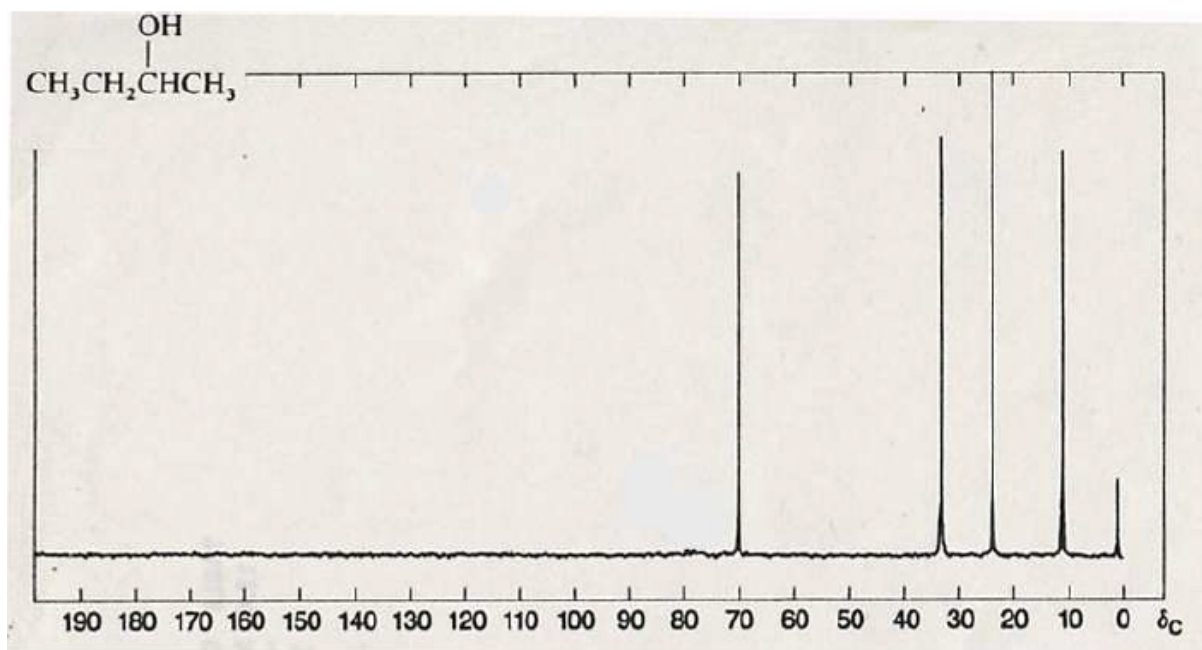


### 5.3. Acoplamiento spin-spin

Dado que la abundancia de carbono 13 es muy baja, la probabilidad de que dos carbonos 13 queden vecinos en una molécula es prácticamente nula. Por tanto, no se producen acoplamientos carbono-carbono, pero sí se produce el acoplamiento del carbono 13 con los hidrógenos a los que se une. Es posible evitar estos acoplamientos por irradiación de los hidrógenos, de manera que todas las señales pasarán a ser singuletes.

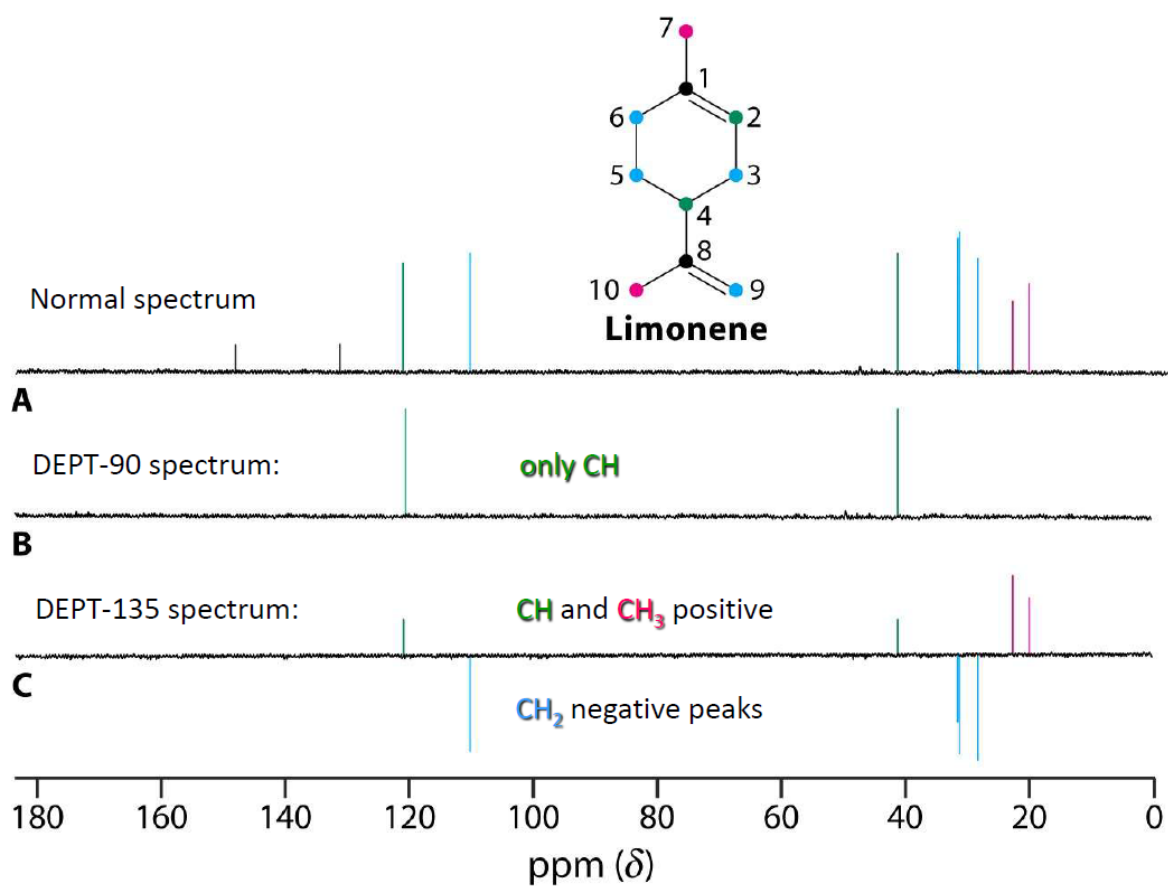


Comparando el número de señales con el número de carbonos de la molécula puede deducirse el número de carbonos equivalentes. Así, el tetrahidrofurano produce sólo dos señales al tener sólo dos tipos de carbonos diferentes.



## 5.4. DEPT

El experimento DEPT permite distinguir los carbonos dependiendo del número de hidrógenos unidos a ellos. Así en el espectro de DEPT-90 sólo aparecen CH. En el DEPT-135 los CH y  $\text{CH}_3$  salen positivos, mientras que los  $\text{CH}_2$  salen negativos.



# ESPECTROMETRÍA DE MASAS

## 6.1. Introducción

Es una técnica analítica y de determinación estructural basada en la posibilidad de separar especies moleculares o atómicas según su masa.

Sus aplicaciones son:

- Permite medir de forma exacta la masa molecular de una sustancia. Una vez conocida la masa molecular se puede obtener la fórmula molecular a partir de la fórmula empírica.
- Permite identificar sustancias por comparación de los fragmentos obtenidos (huellas de fragmentación) con una base de datos.
- Detección de abundancias isotópicas de elementos.
- La aplicación que más nos interesa es la elucidación de nuevos compuestos a partir de los fragmentos obtenidos.

## 6.2. El espectrómetro de masas

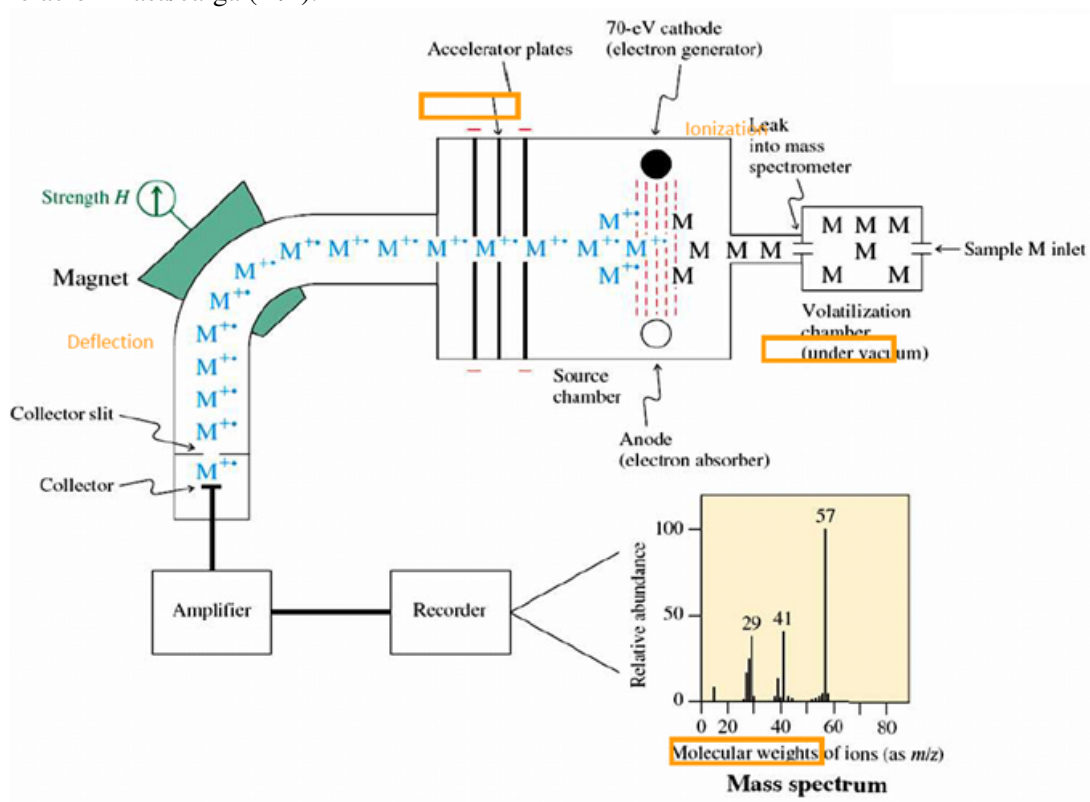
El espectrómetro de masas cuenta con una cámara de vacío donde se vaporiza la muestra. La sustancia en fase gas entra en la cámara de ionización donde es sometida a un campo eléctrico de elevado potencial (10-20 kV). El choque de los electrones generados por el campo contra las moléculas produce su ionización, generando cationes-radicales, según el siguiente esquema:



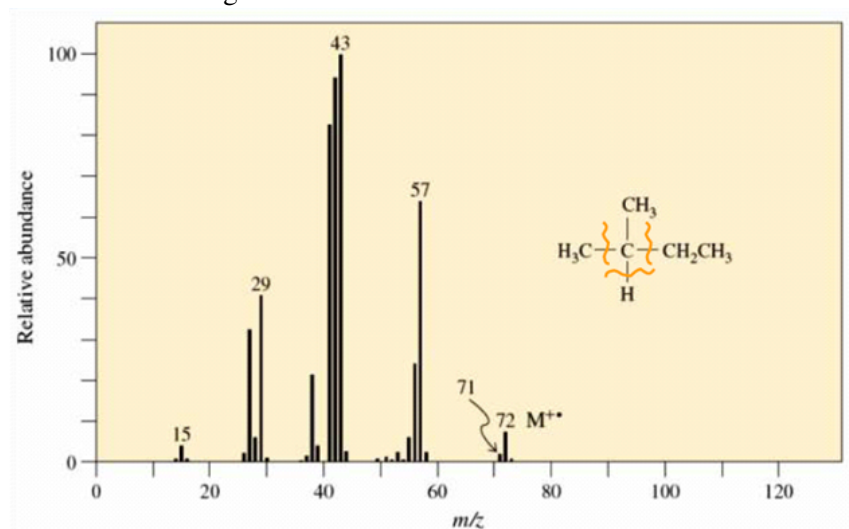
Debido a la energía suministrada algunos iones experimentan fragmentaciones, para dar lugar a nuevos iones y especies neutras.



En la última etapa, el campo magnético variable curva las trayectorias de las especies cargadas, según su relación masa/carga ( $m/z$ ).

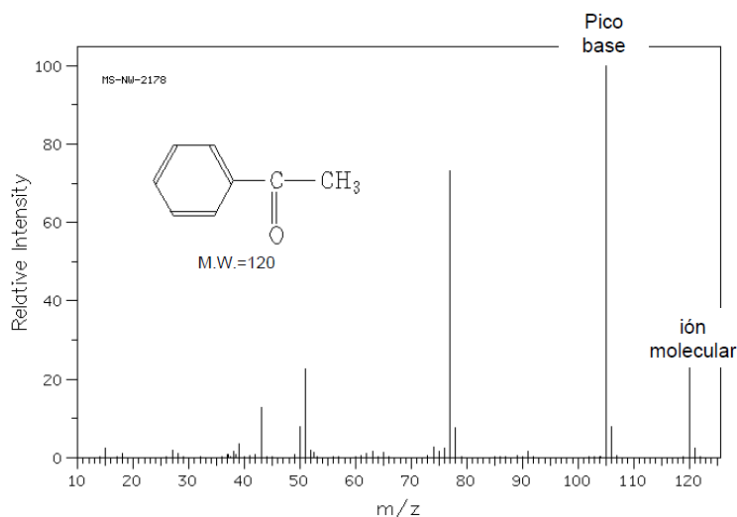


Un detector determina el punto de colisión de cada especie, así como el número de colisiones, y saca como resultado la gráfica de abundancia relativa frente a  $m/z$ .



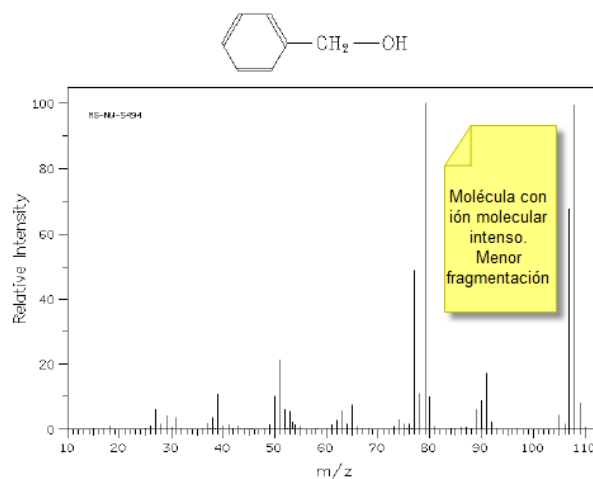
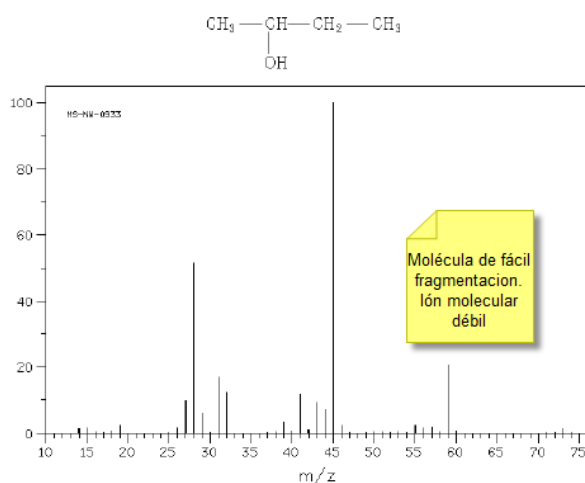
### 6.3. Pico base e ión molecular

El pico base es el de mayor abundancia relativa. Procede del fragmento que tiene una mayor probabilidad de formarse.



El ión molecular suele ser el pico de mayor masa (excluyendo isótopos) y debe cumplir la regla del nitrógeno:

- Moléculas con número impar de nitrógenos tienen peso molecular impar.
- Moléculas con número par de nitrógenos (o sin nitrógeno) tiene peso molecular par



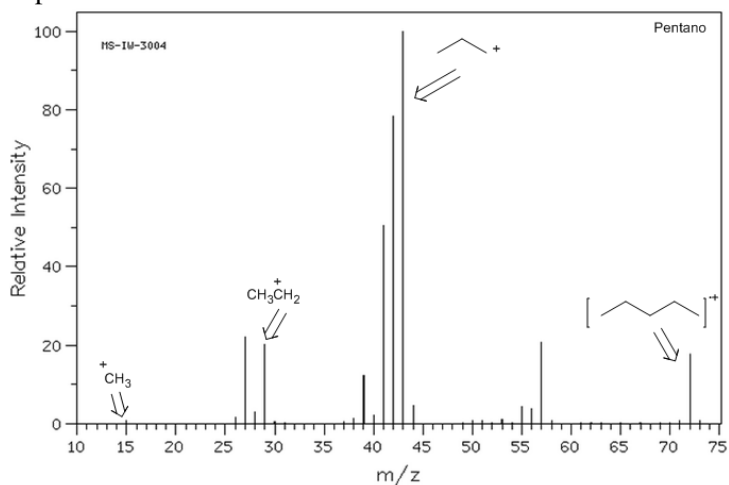
La abundancia relativa del ión molecular depende de la estructura de la molécula, así como de la energía aplicada al proceso de ionización. Las moléculas ramificadas, se fragmentan mucho y presenta un pico

molecular débil. Las moléculas poco ramificadas presentan picos moleculares intensos.

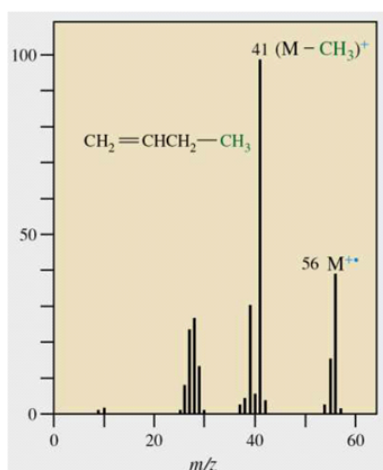
El  $m/z$  del ión molecular coincide con la masa molecular del compuesto.

## 6.4. Espectros masas

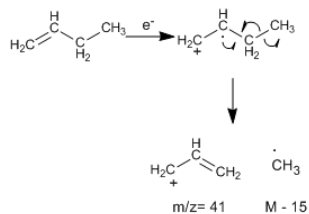
### 1. Espectros de masas de alcanos

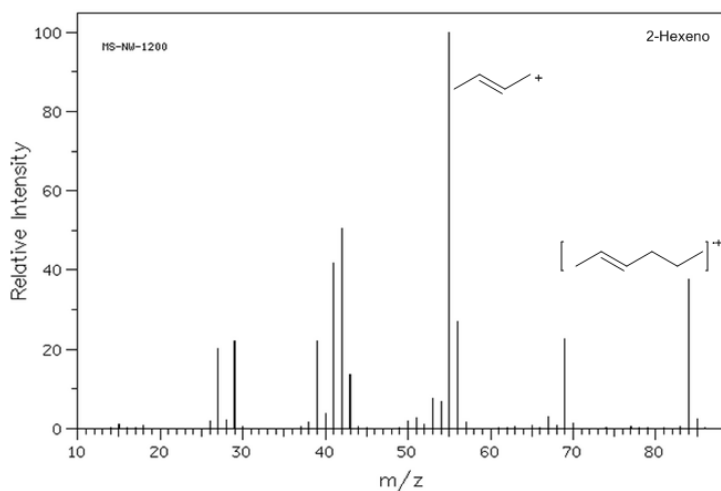


### 2. Espectros de masas de alquenos

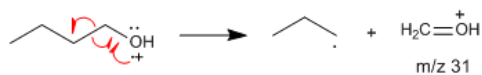


#### Fragmentación alílica

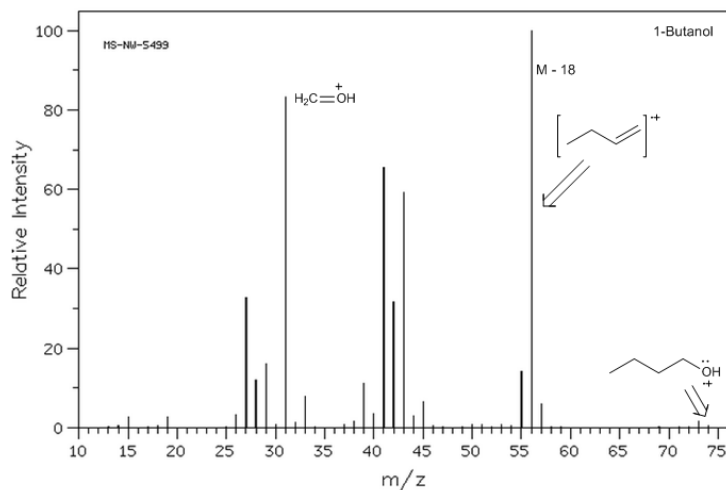
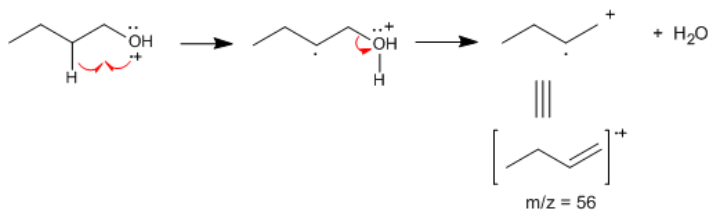




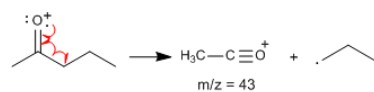
## 3. Espectros de masas de alcoholes

Ruptura  $\alpha$ 

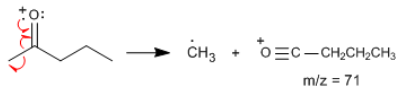
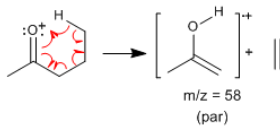
## Pérdida de agua



## 4. Espectros de masas de cetonas

Ruptura  $\alpha$ 

Reagrupamiento de Mc Lafferty



Pérdida de CO

