

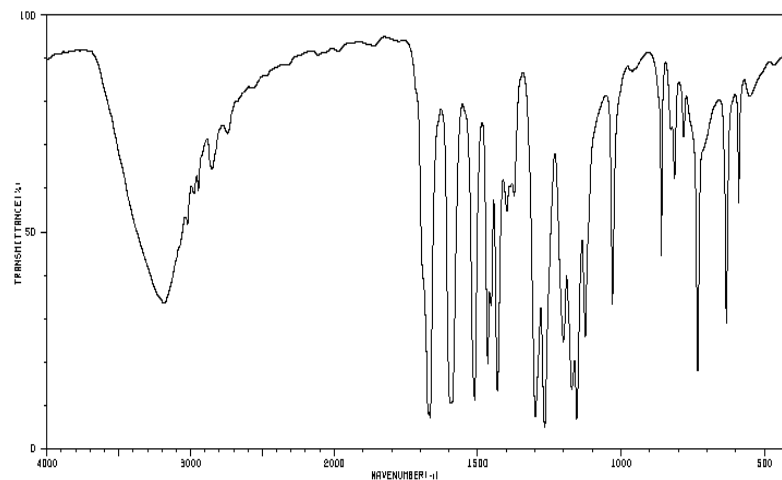
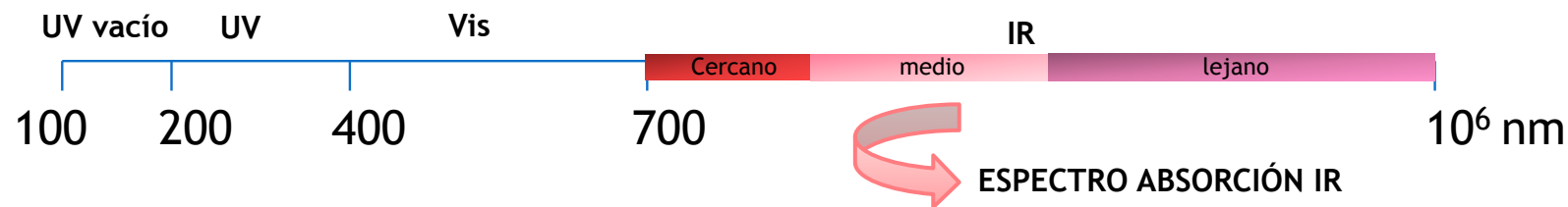
TEMA 5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN EN EL INFRARROJO



**Universidad
Europea**

LAUREATE INTERNATIONAL UNIVERSITIES

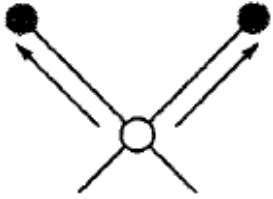
1. TEORÍA DE LA ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN EN EL INFRARROJO



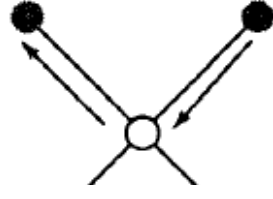
Región IR	Intervalo de longitud de onda (λ), μm	Intervalo de número de onda ($\bar{\nu}$), cm^{-1}
IR cercano	0,78 a 2,5	12.800 a 4.000
IR medio	2,5 a 50	4.000 a 200
IR lejano	50 a 1.000	200 a 10
Zona más utilizada	2,5 a 15	4.000 a 670

- ❑ La radiación IR no es lo suficientemente energética como para producir las transiciones electrónicas que se observan con UV/VIS o RX. En este caso, los espectros obtenidos son consecuencia de transiciones vibracionales y rotacionales.
- ❑ La absorción de radiación IR supone una interacción entre el campo eléctrico variable asociado a la radiación y el campo eléctrico variable que origina la molécula al vibrar. Si se considera por ejemplo una molécula diatómica polar como el HCl, al vibrar el enlace HCl se produce una constante variación de su momento dipolar, m , lo que origina un campo eléctrico que puede interaccionar con el campo eléctrico de la radiación. Si la frecuencia de la radiación coincide con la frecuencia de vibración natural de la molécula, tiene lugar una transferencia de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular. La consecuencia es la absorción de radiación.
- ❑ Prácticamente todas las moléculas absorben radiación a excepción de las moléculas diatómicas homonucleares (O_2 , N_2 , Cl_2 , etc.), ya que no son dipolos eléctricos oscilantes.

TIPOS DE VIBRACIONES MOLECULARES



Tensión simétrica

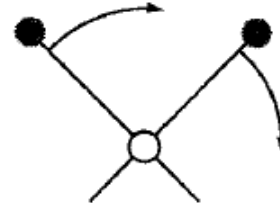


Tensión asimétrica

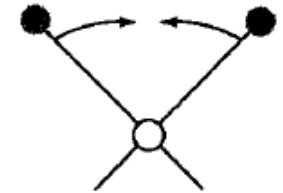
Vibraciones de tensión



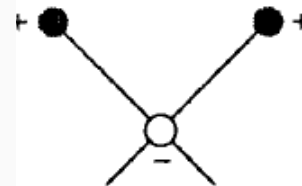
Acortamiento y elongación de enlaces



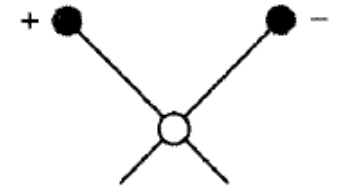
Balaceo en el plano



Tijereteo en el plano



Aleteo fuera del plano



Torsión fuera del plano

Vibraciones de flexión (o deformación)



Afectan al ángulo de enlace

FACTORES QUE AFECTAN A LA VIBRACIÓN

$$E = h \cdot \nu$$
$$\nu = c/\lambda$$

$$\bar{\nu} = 1/\lambda$$

. Type of vibration: bending vibrations are of lower energy than stretching vibrations for the same bonds.

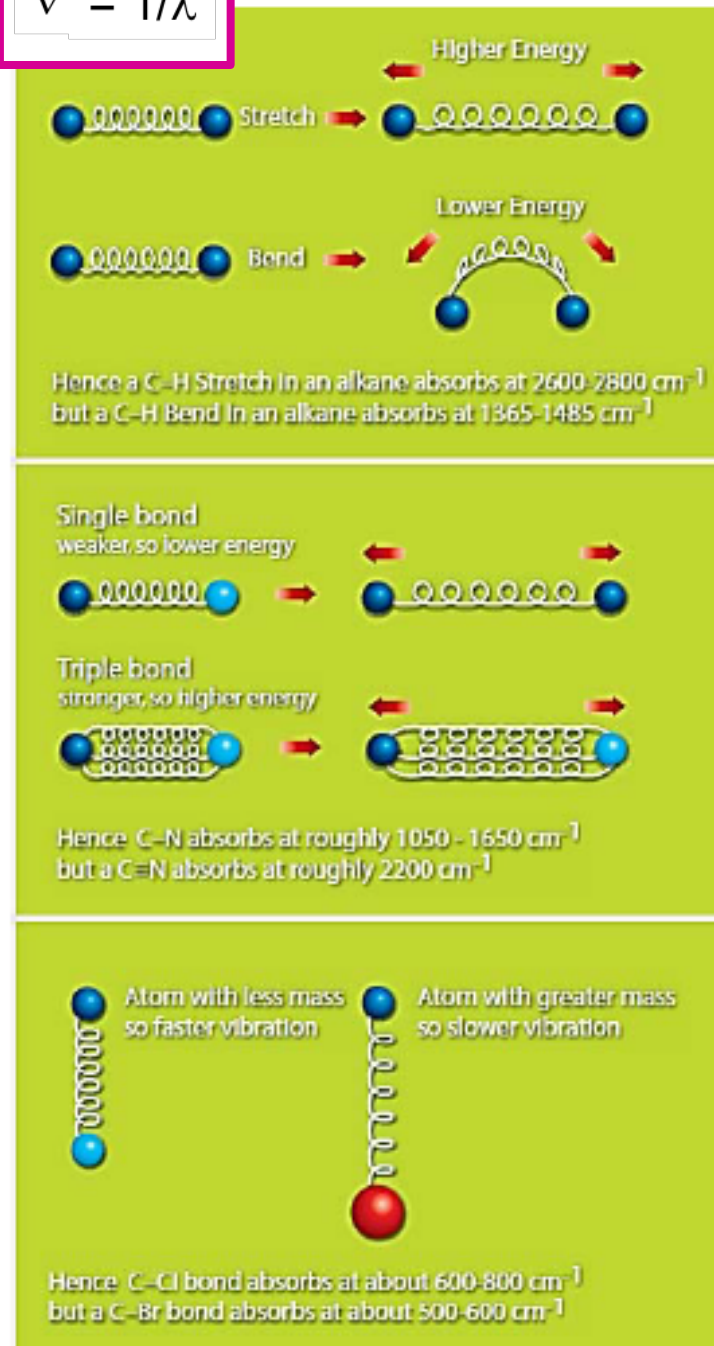
Para un mismo enlace, las vibraciones de deformación requieren menos energía que las vibraciones de tensión y se observan a mayores λ (menor número de ondas)

. Strength of the bond: stronger bonds absorb at higher wavenumbers

Cuanto más fuerte es un enlace, vibra con menos frecuencia (mayor λ , menor número de ondas)

. Mass of atoms: heavier atoms vibrate at lower frequency than lighter ones

Los átomos más pesados vibran a menor frecuencia (mayor λ , menor número de ondas)



UN EJEMPLO SENCILLO: ESPECTRO IR DEL CO₂

NORMAL MODES OF VIBRATION

- . Nonlinear molecule: $3N-6$
- . Linear molecule: $3N-5$

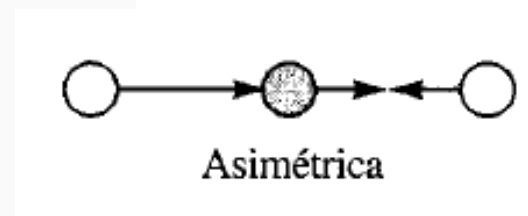


$$3 \times 3 - 5 = 4$$

. Vibración de tensión:

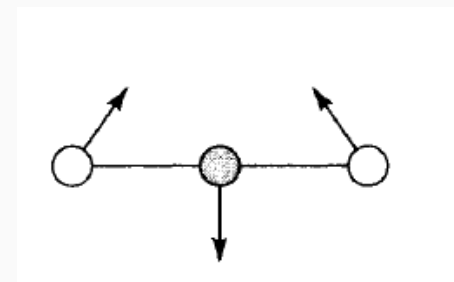
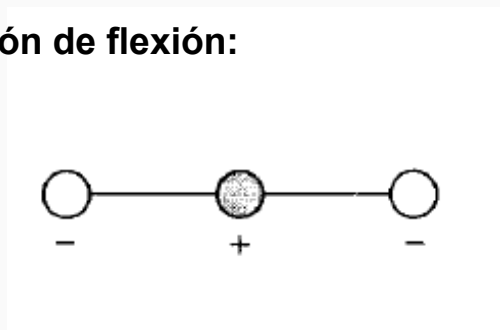


No hay cambio en el dipolo
Modo inactivo, invisible al IR



Banda a 2330 cm⁻¹

. Vibración de flexión:



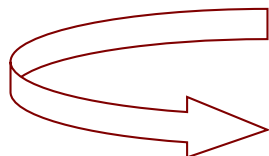
Idénticas en energía (estados cuánticos degenerados)

Banda a 667 cm⁻¹

2. APLICACIONES

❑ Análisis cuantitativo (IR cercano)

❑ Análisis cualitativo



ELUCIDACIÓN ESTRUCTURAL

Tablas de correlación

Colecciones de espectros en

bases de datos informáticas

- Alcanos: C-C
a) ν_{C-C} : 2900-1350 cm^{-1} (d)

CC(C)C CC(C)C CC(C)C dos bandas
1390, 1360 1365, 1370 1365, 1365

- Alquinos: C≡C
Para reconocer alquinos, lo más característico es la $\nu_{C\equiv C}$ y después, confirmarlo con ν_{C-H} . La sustitución se identifica con δ_{C-H} .

a) $\nu_{C\equiv C}$: 1600-3510 cm^{-1}
b) ν_{C-H} : 3100-3000 cm^{-1}
- mono-sustituido: 3080, 3030, 3010 cm^{-1} (tres bandas)
- bio-sustituido: 3080, 3030 cm^{-1} (dos bandas)
- Tri-sustituido: 3030 cm^{-1} (una banda)
No obstante, estas bandas son débiles y es mejor confirmar la sustitución con δ_{C-H} .

c) δ_{C-H} :
- δ_{sp} : 1400-1200 cm^{-1} poco intensas.
- δ_{sp^3} : 1000-600 cm^{-1} para ver sustitución.

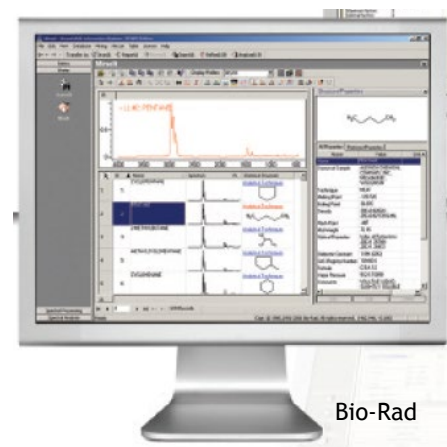
Mono-sustituido: C#CC C#CC C#CC tres bandas
2100 (s), 990 (d), 690 (d)

Bio-sustituido: C#CC C#CC C#CC tres bandas
2100 (s), 990 (d), 690 (d)

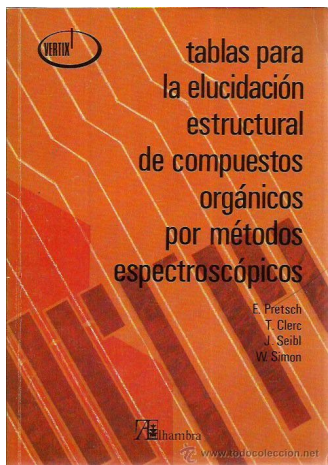
Tri-sustituido: C#CC C#CC C#CC tres bandas
2100 (s), 990 (d), 690 (d)

- Alquinos: C≡C
a) $\nu_{C\equiv C}$: 2300 cm^{-1} (d)
b) δ_{C-H} : 680-410 cm^{-1} (d)
c) ν_{C-H} : 2500-2100 cm^{-1} (d)
Lo más característico es $\nu_{C\equiv C}$ y confirmarlo con ν_{C-H} .

- Aromáticos
a) ν_{C-H} : 3100-3000 cm^{-1} .
De una a tres bandas.
b) $\nu_{C=C}$: 1600-1450 cm^{-1} .
Hay que ver al menos dos de estas bandas 1600, 1580, 1500, 1450



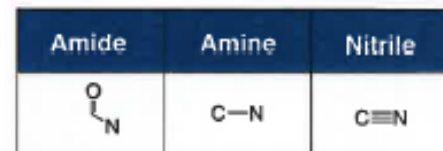
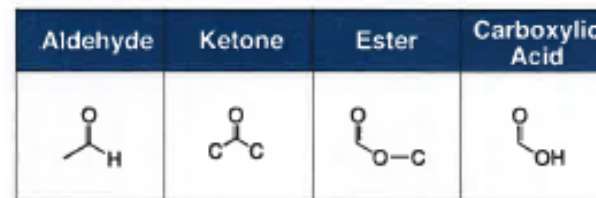
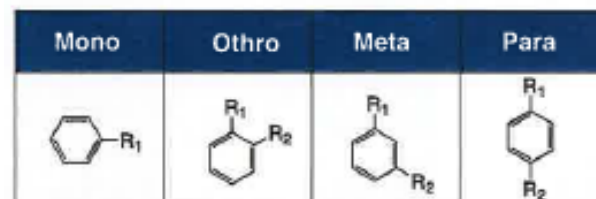
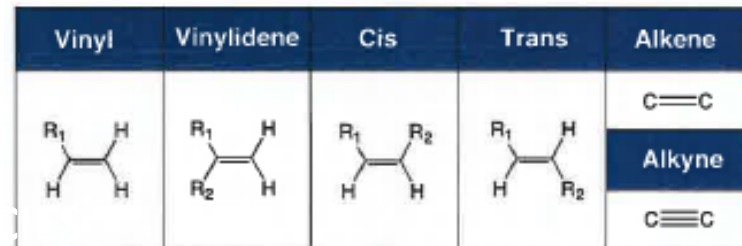
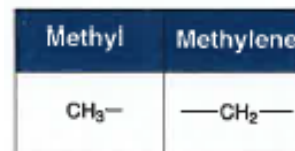
Bio-Rad



ELUCIDACIÓN ESTRUCTURAL

Existen en la bibliografía numerosas tablas de correlación

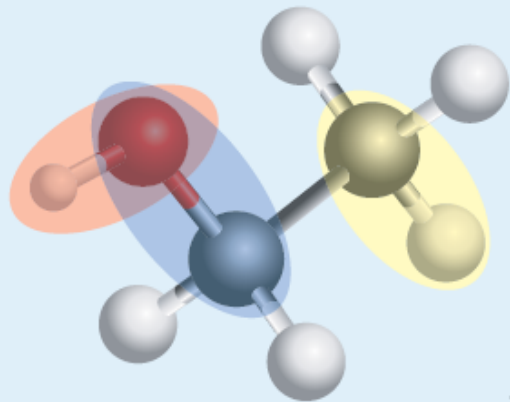
Algunas estructuras básicas en química orgánica



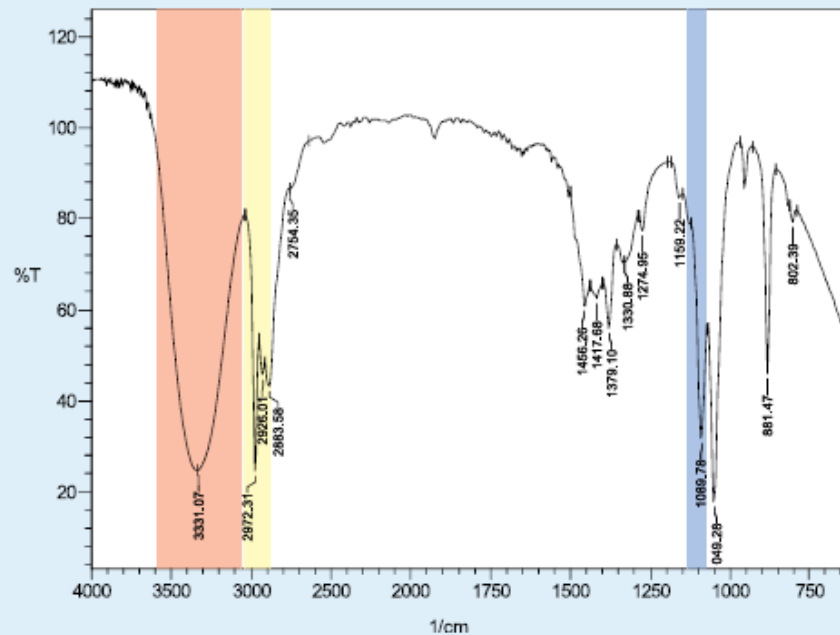
IMPORTANT IR STRETCHING FREQUENCIES

Type of bond	Wavenumber (cm^{-1})	Intensity
$\text{C}\equiv\text{N}$	2260–2220	medium
$\text{C}\equiv\text{C}$	2260–2100	medium to weak
$\text{C}=\text{C}$	1680–1600	medium
$\text{C}=\text{N}$	1650–1550	medium
	~1600 and ~1500–1430	strong to weak
$\text{C}=\text{O}$	1780–1650	strong
$\text{C}-\text{O}$	1250–1050	strong
$\text{C}-\text{N}$	1230–1020	medium
$\text{O}-\text{H}$ (alcohol)	3650–3200	strong, broad
$\text{O}-\text{H}$ (carboxylic acid)	3300–2500	strong, very broad
$\text{N}-\text{H}$	3500–3300	medium, broad
$\text{C}-\text{H}$	3300–2700	medium

Many police forces across the world now routinely use IR. This is because many 'breathalysers' used to collect evidence to determine levels of alcohol in breath are IR spectrometers that look specifically for absorptions at around 1060 cm^{-1} , which corresponds to the vibration of the C-O bond in ethanol!



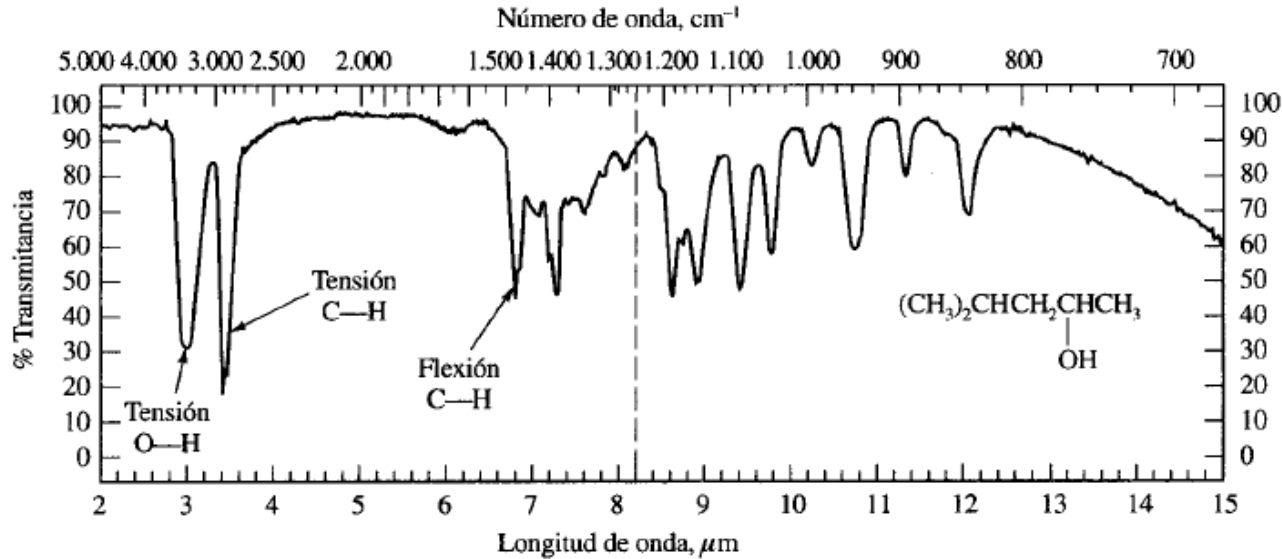
Ethanol
CH2CH3OH



Ethanol can be identified by highlighting some specific groups at the molecule

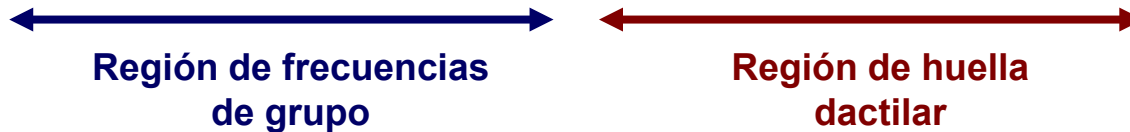
ELUCIDACIÓN ESTRUCTURAL: EL ESPECTRO IR

- Espectro: % Transmitancia vs número de onda $\bar{\nu} = 1/\lambda$



$$\text{NEDE} = \frac{2 \times \text{C} + 2 + \text{N} - \text{H} - \text{X}}{2}$$

Número equivalente de
dobles enlaces



- Región de frecuencias de grupo: la frecuencia (o el número de onda) a la que absorbe un grupo funcional puede calcularse a partir de las masas de los átomos y de la constante de fuerza del enlace entre ellos. Teniendo en cuenta las posibles interacciones entre vibraciones, es posible asignar un intervalo de frecuencias dentro del cual es probable encontrar un pico de absorción para un grupo funcional determinado.
- Región de la huella dactilar: depende de la estructura de la molécula

3. INSTRUMENTACIÓN

ESPECTRÓMETRO CON TRANSFORMADA DE FOURIER FT-IR

Son instrumentos muy sofisticados, generalmente de haz sencillo.

El procedimiento típico de trabajo consiste en la obtención de un espectro de referencia (normalmente aire), quedando los datos almacenados en el instrumento. A continuación se coloca la muestra en la trayectoria de la radiación y se repite el proceso. El equipo calcula la relación entre los datos espectrales de la muestra y de la referencia y se obtienen así las transmitancias a las distintas frecuencias.

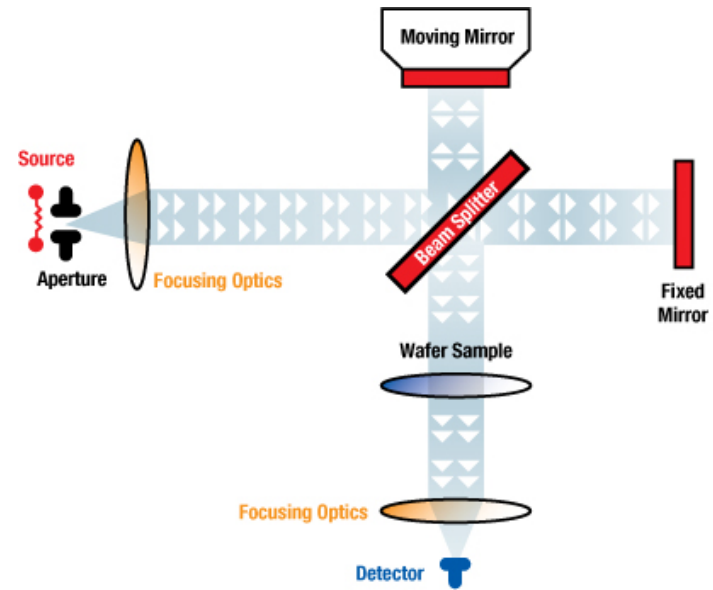
Ventajas:

- . Rendimiento: estos equipos tiene pocos elementos ópticos. Se observa una gran relación señal ruido.
- . Elevado poder de resolución.
- . Rapidez de análisis: todas las radiaciones de la fuente llegan al detector a la vez.
- . Minimización del error: antes de realizar la operación de transformación el equipo puede acumular numerosos interferogramas.

ESQUEMA FT-IR



<http://www.ge.cnr.it/ICMM/immagini/ftir.jpg>



[http://www.memc.com/assets/Metrology-Conventional%20FTIR\(1\).jpg](http://www.memc.com/assets/Metrology-Conventional%20FTIR(1).jpg)

Funcionamiento:

un generador de IR produce un haz IR policromático que se separa en dos haces gemelos al pasar por un separador. Uno de los haces se refleja en un espejo móvil y recorre una distancia extra Δx . Una vez reflejados, ambos haces se superponen de nuevo e inciden sobre la muestra, que absorbe parte de la radiación IR. La intensidad del haz transmitido se registra con un detector de IR.

El conjunto del camino óptico del espectrofotómetro recibe el nombre de interferómetro. En el tiempo que dura un experimento (200 ms), el espejo móvil recorre unos 0.5-2.0 cm, de modo que la intensidad total del haz transmitido fluctúa ampliamente según se dé interferencia constructiva o destructiva de los dos haces. La curva resultante de intensidades frente al tiempo es el interferograma de la muestra. El espectro IR es la curva de la intensidad transmitida en función de la frecuencia. La transformada de Fourier es una función matemática que convierte el interferograma en el espectro.

COMPONENTES

❑ FUENTES DE RADIACIÓN

Las fuentes de radiación en el infrarrojo constan de un sólido inerte que se calienta eléctricamente a alta temperatura (1500-2200 °K), emitiendo una radiación continua.

- Lámpara de Nernst: varilla de óxidos de tierras raras. Permite trabajar a muy alta T y debe llevar un sistema de refrigeración, que lo aíse del resto de componentes.
- Lámpara Globar: varilla de carburo de silicio. Trabaja a menor temperatura (1200 K).
- Lámpara Nichrom: hilo de aleación Ni-Cro que al paso de la corriente eléctrica se calienta hasta 1100 K. Intensidad menor que las anteriores, pero mayor vida útil. Necesita sistema de refrigeración menos exhaustivo.

❑ DETECTORES

Se usan detectores piroeléctricos de sulfato de glicina* o detectores fotoconductores de telurio de cadmio/mercurio (semiconductores) enfriados con nitrógeno líquido. Con los detectores piroeléctricos se detecta la variación de la distribución de cargas del material del detector en función de la T que se alcanza al incidir la radiación IR. Es decir, el material se polariza de diferente manera en función de la temperatura. El tiempo de respuesta de estos detectores es compatible con el ritmo de trabajo de la transformada de Fourier.

*Punto de Curie sulfato de glicina: 47°C. A esta temperatura el material pierde la polarización residual.

MUESTREO

Dado que existen pocos materiales que sean transparentes en toda la región espectral IR, la manipulación de la muestra para el análisis es más complicada que para el resto de técnicas ópticas y requiere de un método de preparación específico.

- ❑ Gases: la muestra gaseosa se expande en una cubeta cilíndrica en la que se ha hecho el vacío, equipada con unas ventanas especiales (sales alcalinas).



- ❑ Líquidos puros: para obtener espectro satisfactorios es necesario lograr una película muy delgada de muestra. Para ello, una gota de líquido puro se presiona entre dos placas de sal gema para conseguir un espesor de 0.01 mm. Las dos capas, unidas por capilaridad, se colocan en la trayectoria del haz. Los espectros así obtenidos no son muy reproducibles (en cuanto a datos de transmitancia), si bien son aptos para estudios cualitativos.



- ❑ Sólidos: la muestra sólida se pulveriza y se dispersa en una matriz líquida o sólida. El material más utilizado como matriz líquida es una parafina llamada nujol. Como matriz sólida se emplean haluros de metales alcalinos (especialmente KBr). En este caso, 1 mg de muestra finamente pulverizada se mezcla con 100 mg de KBr en un mortero. A continuación y con ayuda de un troquel y una prensa de vacío, se elabora una pastilla translúcida. Dicha pastilla se coloca en la trayectoria del haz de luz del instrumento para su análisis.



MUESTREO

ATR (ATTENUATED TOTAL REFLECTANCE)

Muestras sólidas o líquidas

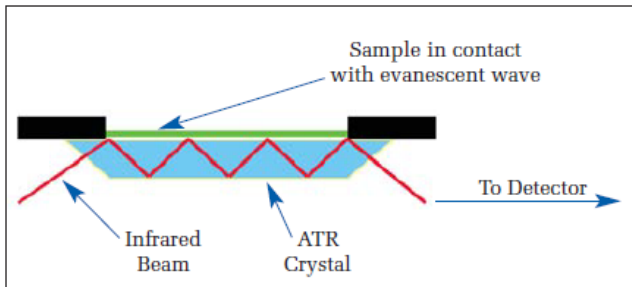


Figure 4. A multiple reflection ATR system.



Cristal con alto índice de refracción:
Diamante, ZnSe o germanio

Un accesorio de ATR funciona mediante la medición de los cambios que se producen en un haz de infrarrojos reflejado internamente cuando el haz entra en contacto con una muestra. El haz de infrarrojos se desplaza por un cristal de alto índice de refracción. Esta reflectancia interna crea una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal penetrando en la muestra con la que está en contacto.

En las regiones del espectro de infrarrojos en las que la muestra absorbe energía, la onda evanescente se atenúa. El haz atenuado vuelve al cristal, sale a continuación por el extremo opuesto del cristal y se dirige al detector en el espectrómetro de infrarrojos. El detector registra el haz de infrarrojos atenuado como una señal del interferograma, la cual se puede usar para generar un espectro de infrarrojos.

EQUIPO ATR-FTIR



<https://www.thermofisher.com/es/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-sample-handling-techniques/ftir-sample-handling-techniques-attenuated-total-reflection-atr.html>