

# *INTRODUCCION (1)*

Una de las labores más difíciles dentro de la Química Orgánica es la elucidación estructural.

En algunos casos es suficiente con algunos datos mínimos. Utilizando algunas propiedades Fisico-Químicas (punto de fusión, punto de ebullición, respuesta frente a los oxidantes, comportamiento frente a soluciones reveladoras...etc) y comparando estos datos con la bibliografía, podemos determinar la estructura de algunos compuestos. Es posible también conocer la fórmula molecular mediante un análisis elemental. Todas estas técnicas son aplicables a compuestos conocidos y descritos en la bibliografía.

Nuestra labor se complica si hemos de analizar compuestos novedosos o de estructura muy compleja. Esta labor es casi diaria en un laboratorio de Química Orgánica, en estos casos necesitamos métodos de análisis muy precisos y que utilizan pequeñas cantidades de compuesto para la determinación.

## ***INTRODUCCION (2)***

Entre las que vamos a citar aquí se encuentran aquellas basadas en la **espectroscopía de absorción (IR y UV)**. En estas técnicas medimos la energía que absorbe un compuesto en función de la longitud de onda. También estudiaremos una técnica que se basa en la **Espectroscopía de Emisión (RMN)**. En estas técnicas excitamos la molécula a analizar mediante una energía y luego medimos la energía. La última técnica, **Espectrometría de Masas (EM)** es una **espectrometría de fragmentación**. La molécula se fragmenta mediante aportación de energía y después analizamos cada fragmento, en este caso en función de su masa.

## ***INTRODUCCION (3)***

A continuación vamos a analizar en detalle las cuatro técnicas más utilizadas en la determinación orgánica:

**Espectroscopía Infrarroja (IR)**, modificamos las distancias y los ángulos de enlace. Mediante esta técnica determinaremos los grupos funcionales.

**Espectrometría de Masas (EM)** actuamos sobre la molécula mediante electrones acelerados, una vez fragmentada la molécula analizamos la masa de cada fragmento.

**Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)** puede analizar los cambios que generan entornos electrónicos diferentes alrededor de un C o de un H concreto.

**Espectroscopía Ultravioleta/Visible (UV/Vis.)** se basa en la transición electrónica y nos da información sobre los enlaces múltiples de la molécula.

# ***ESPEKTROSCOPIA: INTRODUCCION***

*Mediante la **espectroscopía** podremos analizar las interacciones existentes entre la materia y la **radiación electromagnética**. La **radiación electromagnética** es solo una forma de transportar energía y ese transporte se realiza mediante un campo magnético y uno eléctrico que se desplazan perpendicularmente, esto es mediante una **onda**. Mediante una perturbación que surge en un punto la **onda** transporta energía.*

## ***Datos característicos de una onda:***

**Longitud de onda ( $\lambda$ ):** Distancia entre dos máximos o dos mínimos. Se mide en metros (m).

**Frecuencia de una onda ( $\nu$ ):** Número de máximos o mínimos que pasan por un determinado punto en un tiempo. Unidad 1/seg.(s<sup>-1</sup>) y se le denomina Hercio (Hz).

$$E = h\nu$$

$$c = \lambda\nu$$

E= Energía de radiación

h= Constante de Planck= 6,62x10<sup>-37</sup> kJ/s

c= velocidad de la luz

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Igualando ambas ecuaciones podemos sacar algunas deducciones:

- *La Longitud de onda y la Frecuencia son inversamente proporcionales*
- *La energía y la frecuencia son directamente proporcionales*

A la radiación producida por el sol la denominamos ***Radiación Cósmica***. Es la que posee una Energía más alta, mayor Frecuencia y Longitud de onda más corta.

Algunos elementos radiactivos generan ***Rayos  $\gamma$*** . Son de elevada energía y pueden causar daños severos en los seres vivos.

Los ***Rayos X*** tienen menos energía que los anteriores y generan menos problemas en seres vivos. Sirven para el diagnóstico interno de pacientes.

Cuando nos ponemos al sol y nos quemamos, el efecto se debe a la radiación ***UV***. Puede dar lugar a cáncer de piel, ya que es capaz de modificar el ADN.

La ***luz visible*** corresponde a la parte del espectro electromagnético que podemos ver.

El ***infrarrojo*** lo percibimos como calor.

La comida la calentamos con ***microondas***.

Las ***ondas de radio*** son las de menor energía, se usan en radio/televisión y en controles remotos, en nuestro caso en el RMN.

## *Unidades para medir longitudes*

$$1 \text{ cm} = 1 \times 10^{-2} \text{ m}$$

$$1 \text{ }\mu\text{m} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$$

| <i>Técnica</i> | <i>Intervalo</i> | $\lambda$                | $\Delta E$ (Kcal) | <i>Efecto</i>                                |
|----------------|------------------|--------------------------|-------------------|--|
| EM(MS)         |                  | < 10 nm                  | > 800             | Ionización                                   |
| UV/vis.        | UV<br>Visible    | 200-400 nm<br>400-800 nm | 280-82<br>82-36   | Cambios en los orbitales electrónicos (O.M.) |
| IR             | IR               | 0,8-300 $\mu\text{m}$    | 36-1              | Vibración en los enlaces                     |
| RMN (NMR)      | Radiofrecuencia  | 3 m                      | $10^{-6}$         | Transiciones de Spin                         |



## ***DUALIDAD PARTICULA-ONDA***

La radiación electromagnética tiene propiedades de partícula y de onda. A las partículas las denominamos **fotones** y a la cantidad de energía que tiene el fotón **cuanto**.

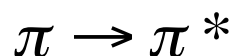
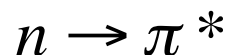
En función del origen los fotones pueden tener diferentes niveles energéticos; los rayos X tienen fotones de elevada energía, las Ondas de radio tienen mucha menos energía.

Por influencia de la radiación electromagnética una molécula puede captar un fotón y incorporar su energía. Las moléculas no absorben energía de cualquier frecuencia, esto es la energía está cuantizada. Solamente fotones con un determinado nivel de energía interactúan con la molécula. Esa frecuencia está relacionada con la naturaleza de la molécula y para medir la frecuencia del fotón absorbido se usan los **espectrómetros**. Los datos obtenidos se pueden relacionar con la estructura y eso ha revolucionado el mundo del análisis orgánico.

Un Espectrómetro tiene una estructura tal que le permite medir la energía que asimila una muestra. Un Espectrómetro posee una fuente de radiación, un espacio para la muestra y un detector. La radiación atraviesa la muestra y el detector registra la grafica de frecuencias registradas vs. absorción. A esa gráfica se le denomina espectro. El análisis de ese espectro nos da información sobre la estructura de la muestra.

# *ESPECTROSCOPIA UV/visible*

La radiación UV( $\lambda= 100-350$  nm) y visible( $\lambda= 350-800$  nm) tienen energía para realizar estas transiciones:



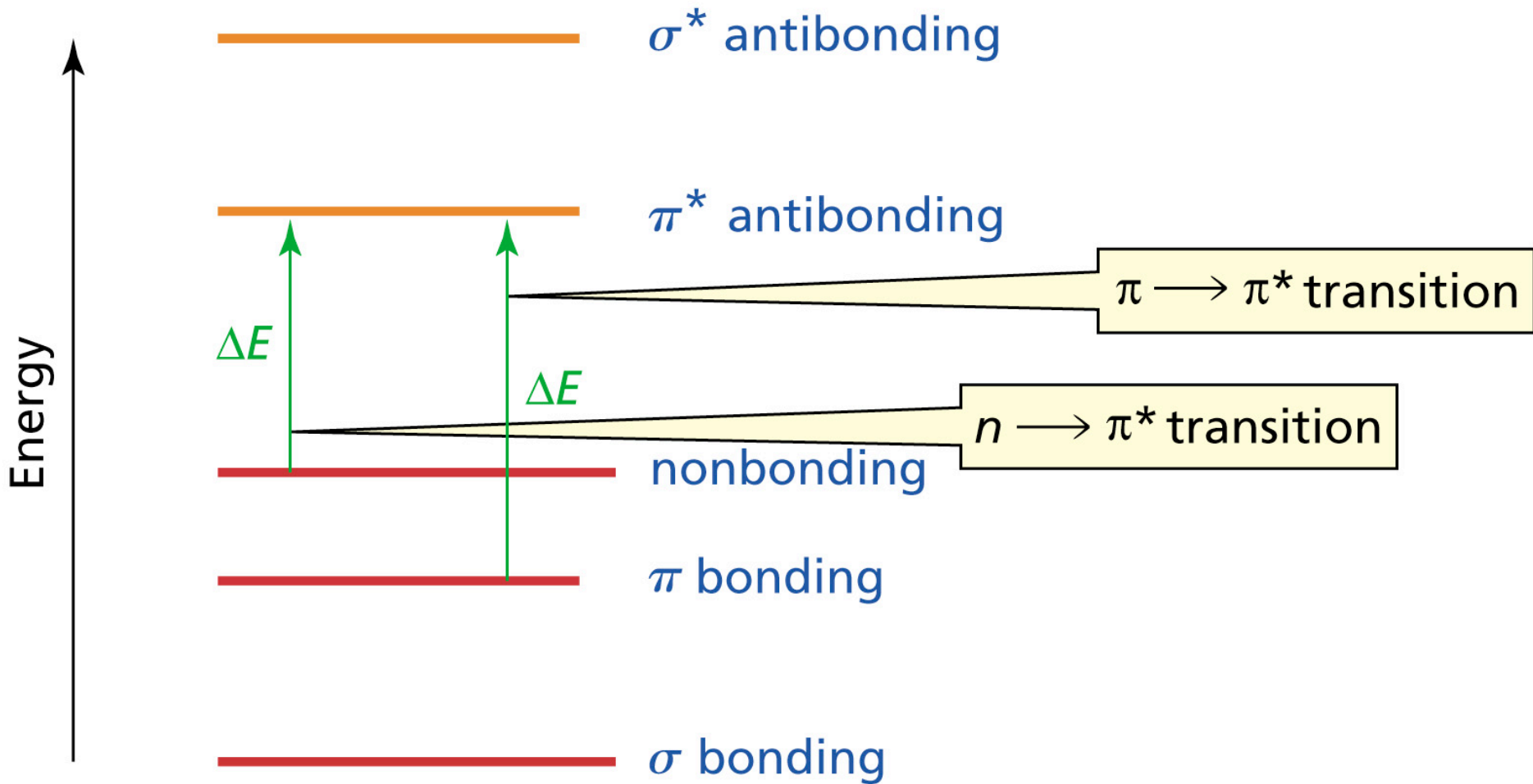
En el primero un par de electrones no enlazantes n (“*lone pair*”) salta a un OM  $\pi^*$  antienlazante. Detectar esta transición es difícil. Las más comunes son las  $\pi \rightarrow \pi^*$  y las **moléculas con electrones  $\pi$  son las que podemos detectar en la espectroscopía UV/visible.**

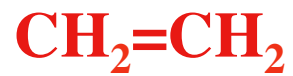
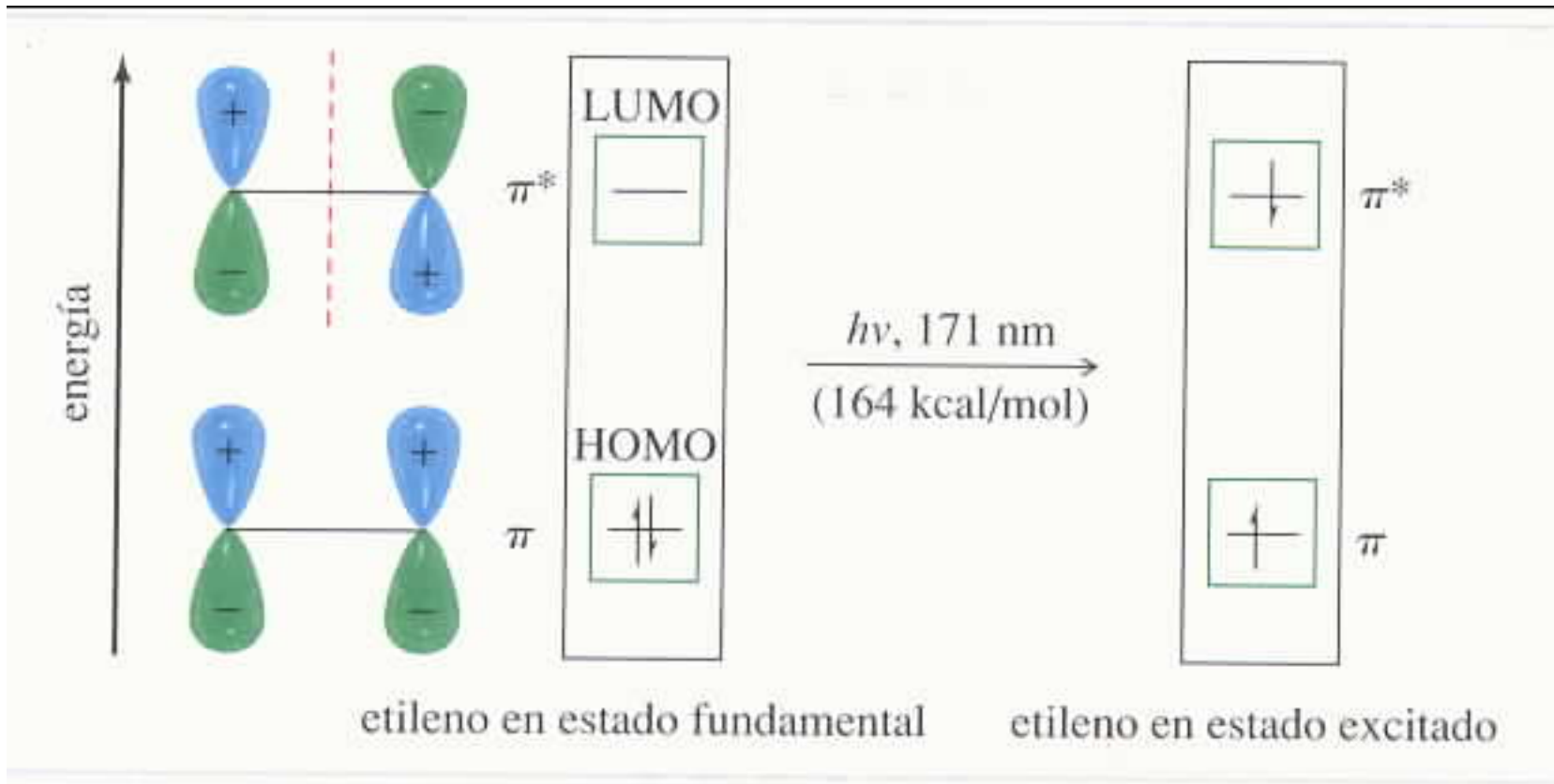
# Niveles energéticos y transiciones electrónicas

La configuración electrónica habitual de un compuesto se denomina **configuración basal**. En ese estado todos los electrones están colocados en los orbitales de menor energía.

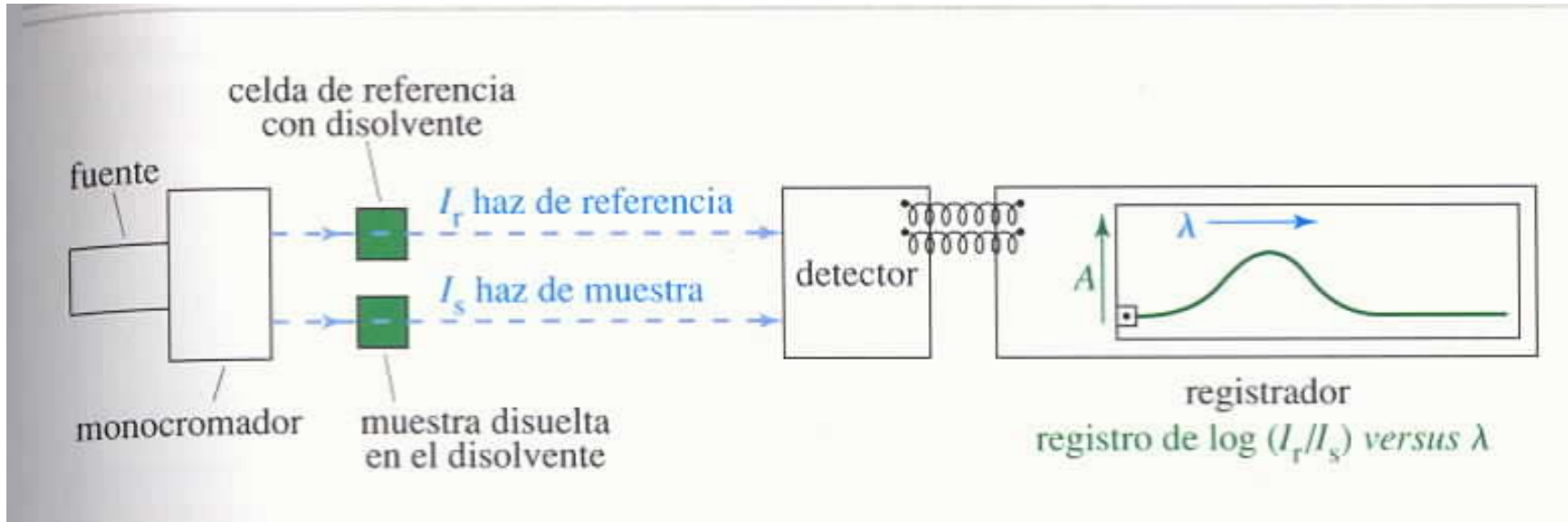
Cuando sobre una molécula incide una radiación de una determinada longitud de onda ( $\lambda$ ) un electrón se ve promocionado a un orbital de mayor nivel energético, la molécula entonces se encuentra en un nivel alterado de energía.

Denominamos **TRANSICION ELECTRONICA**, a la promoción de un electrón a un orbital de mayor nivel energético.





## *Fundamentos de un Espectrómetro de UV/visible.*



El **Monocromador** selecciona una longitud de onda y la desdobra.

El **Detector** mide la relación entre ambos haces y lo refleja en una gráfica.



Para medir la absorbancia de una muestra se utiliza la **ley de Lambert-Beer** :

$$A = \varepsilon cl$$

Donde:

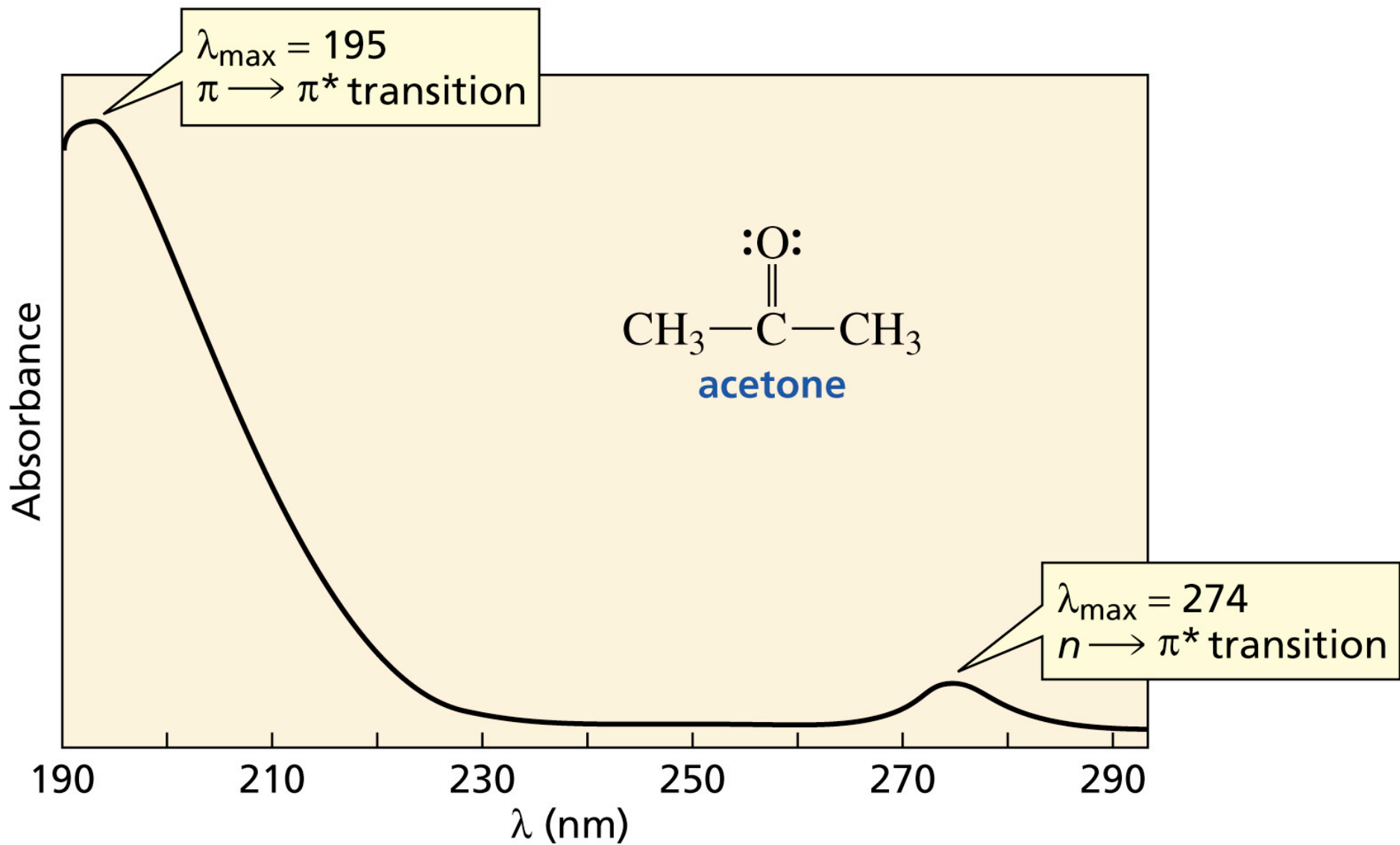
$c$  = concentración mol/l.

$l$  = el recorrido que hace la luz o radiación a través de la muestra, en cm.

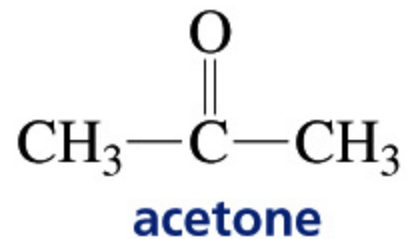
$\varepsilon$  = **absorción molar**(o **coeficiente de absorción molar**) indica en que medida la muestra absorbe la radiación.

.

$\lambda_{\max}$  indica a que longitud de onda se da la absorción máxima.

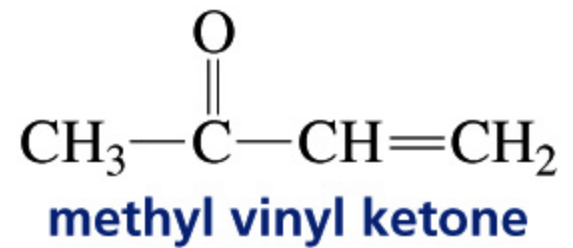


## Influencia de la conjugación en $\lambda_{\max}$



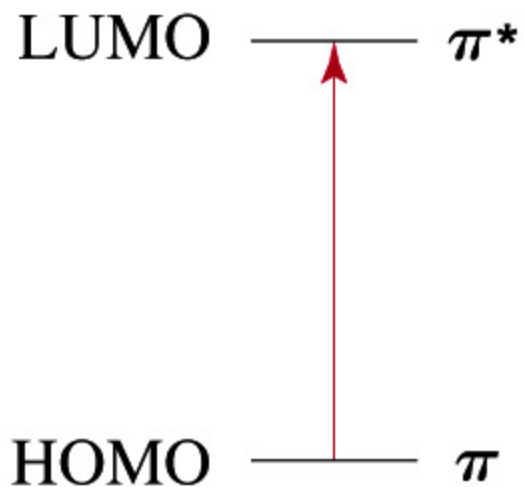
$$n \longrightarrow \pi^* \quad \lambda_{\max} = 270 \text{ nm}$$

$$\pi \longrightarrow \pi^* \quad \lambda_{\max} = 187 \text{ nm}$$

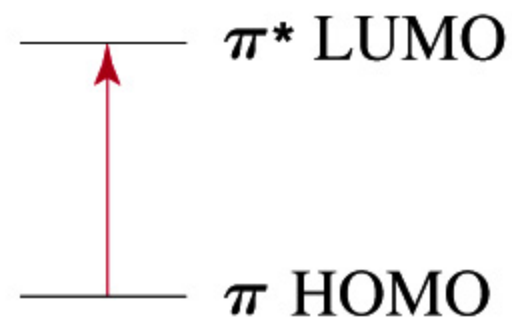
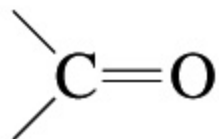


$$\lambda_{\max} = 324 \text{ nm}$$

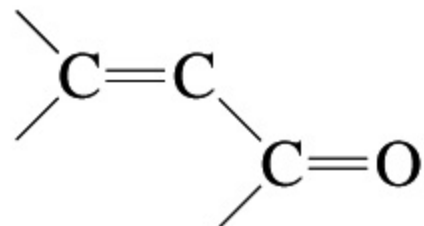
$$\lambda_{\max} = 219 \text{ nm}$$



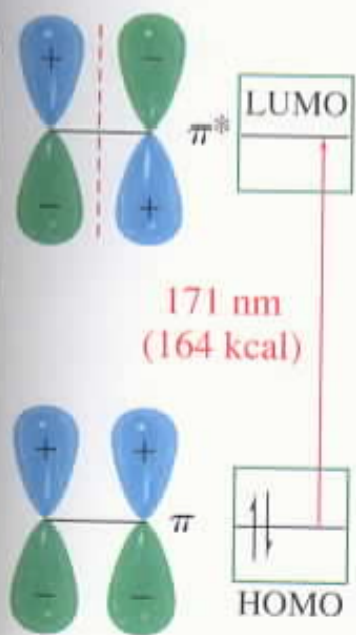
**nonconjugated  $\pi$  electrons**



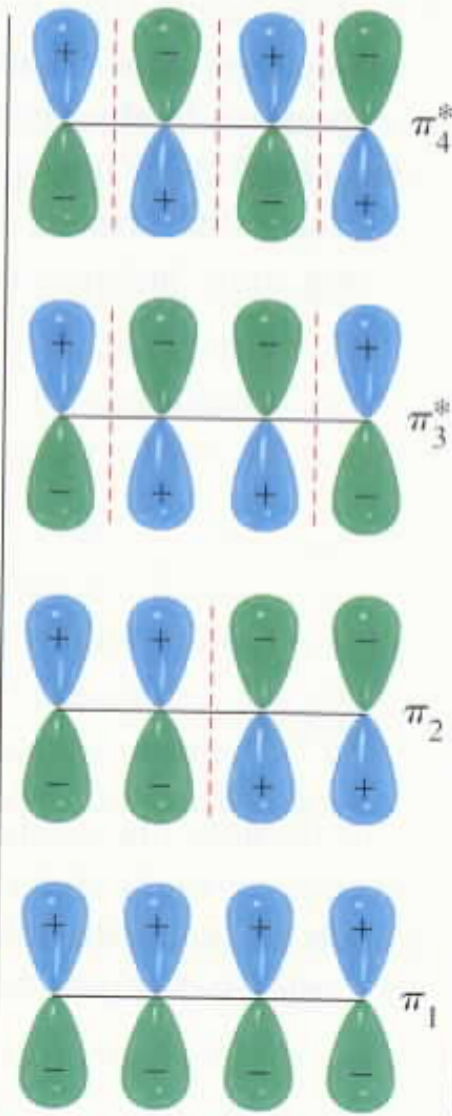
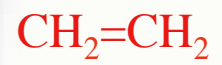
**conjugated  $\pi$  electrons**



energía



etileno



estado fundamental  
1,3-butadieno

$h\nu$   
217 nm

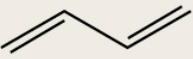



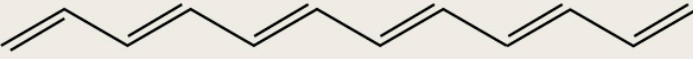


estado excitado

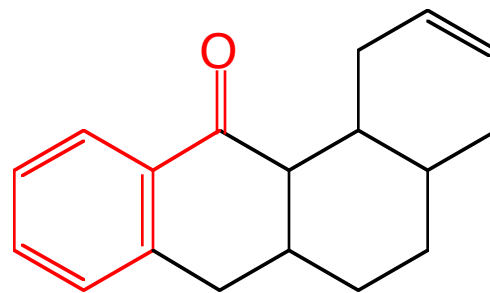
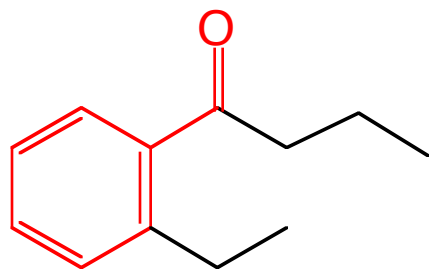
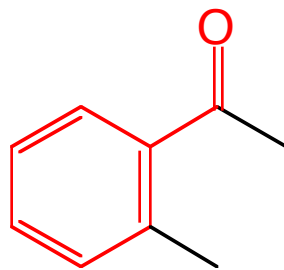
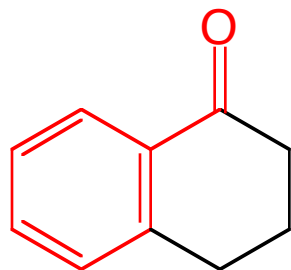
217 nm  
(129 kcal)

En la medida en que se incrementa la conjugación  $\lambda_{\max}$  aumenta.

**Table 8.3** Values of  $\lambda_{\max}$  and  $\epsilon$  for Ethylene and Conjugated Dienes

| Compound   | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\epsilon$ |
|--|-----------------------|------------|
| $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$   | 165                   | 15,000     |
|    | 217                   | 21,000     |
|    | 256                   | 50,000     |
|    | 290                   | 85,000     |
|    | 334                   | 125,000    |
|  | 364                   | 138,000    |

Al fragmento de molécula que absorbe en la zona del UV/visible se la denomina **cromóforo**.

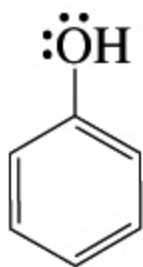


Estos cuatro compuestos disponen del mismo cromóforo, de ahí que su  $\lambda_{\text{max}}$  sea casi idéntica.

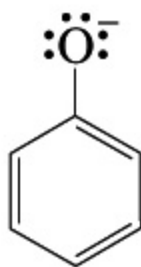
Al sustituyente que modifica la  $\lambda_{\max}$  de un cromóforo se le denomina auxocromo.



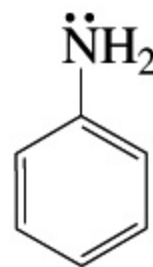
**benzene**  
**255 nm**



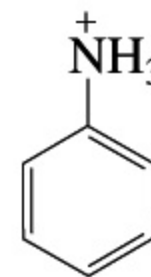
**phenol**  
**270 nm**



**phenolate ion**  
**287 nm**



**aniline**  
**280 nm**



**anilinium ion**  
**254 nm**