

Prof. Dr. Imanol Tellitu
University of the Basque Country
(UPV/EHU)

Química Orgánica

Espectroscopía y Reactividad

Tema 1. Introducción a la determinación estructural por métodos espectroscópicos.

El trabajo de un químico orgánico es muy amplio y puede abarcar facetas muy diversas tanto si desarrolla su actividad en el sector de la producción industrial (petroquímica, farmacéutica, alimentaria, agrícola, ...), como en tareas de investigación (universidades, centros tecnológicos, empresas, ...). El listado recogido abajo pretende ser más ilustrativo que exhaustivo:

- síntesis orgánica
- obtención de productos de fuentes naturales
- purificación de productos
- controles de calidad o de pureza

En cualquiera de esas facetas el químico tendrá, en mayor o menor medida, que realizar tareas de obtención (por síntesis o por aislamiento) de diferentes compuestos orgánicos, tareas de transformación de unos compuestos en otros y tareas de purificación, en su caso.

Pero siempre tendrá que disponer, en cualquier caso, de la identidad del material que está manejando, lo cual resulta esencial cuando ese material sea nuevo. Así, habrá de realizarse una serie completa de manipulaciones sobre estos compuestos que nos permitan determinar su estructura.

La identificación de un compuesto químico puede (debe) hacerse en base a sus propiedades...

FÍSICAS puntos de fusión y ebullición, solubilidad, densidad, R_f
índice de refracción, rotación específica, olor, ...

QUÍMICAS acidez/basicidad, reactividad, síntesis total, degradación

ESPECTROSCÓPICAS IR, UV-VIS, RMN, EM, RX

La **espectroscopía de infrarrojo** nos informa sobre la ausencia o presencia de determinados grupos funcionales en la molécula.

La **espectroscopía de ultravioleta-visible** nos informa sobre la presencia de enlaces múltiples en la molécula, especialmente si están conjugados.

La **espectroscopía de resonancia magnética nuclear** nos va a permitir deducir el esqueleto carbono/hidrógeno de la molécula (incluidos aspectos estereoquímicos).

La **espectrometría de masas** nos informa sobre el peso molecular del compuesto estudiado y, si conocemos su análisis elemental, sobre su fórmula molecular. También informa sobre el esqueleto de la molécula.

La **espectroscopía de difracción de RX** determina la estructura total de la molécula a partir de las posiciones relativas de los átomos. Nota: el estudio de RX no es materia de este curso

314

L.M. Polo et al. / Tetrahedron 66 (2010) 5811–5818

using open glass capillaries and are uncorrected. Infrared spectra were recorded as thin films and peaks are reported in cm^{-1} . Only representative absorptions are given. Flash chromatography was carried out on SiO_2 (silica gel 60, 230–400 mesh ASTM). NMR spectra were recorded on a 300 instrument (300 MHz for ^1H and 75.4 MHz for ^{13}C) at 20–25 °C unless otherwise stated. Chemical shifts (δ) were measured in parts per million relative to chloroform ($\delta=7.26$ for ^1H or 77.0 for ^{13}C) as internal standard. Coupling constants, J , are reported in hertz. DEPT and several bidimensional NMR experiments (COSY, HSQC, NOESY) were used to assist with the assignment of the signals and structural and stereochemical determinations. Mass spectra were recorded under electron impact (70 eV) or chemical ionization conditions.

4.2. Typical procedure for the benzyloxy-carbonylation of diamines 5

4.2.1. Synthesis of *N*-benzyloxy-carbonyl-1,3-propanediamine (6a) A stirred solution of benzyl chloroformate (2.9 mL, 21 mmol) in 50 mL of CH_2Cl_2 was added dropwise over 85 min to a solution of 1,3-propanediamine 5a (3.11 g, 42 mmol) in 70 mL of the same solvent at 0 °C. The mixture was stirred for additional 90 min, the temperature was raised to rt, and stirring was continued for 24 h. Then, the solid that was formed (the HCl salt of the excess of starting material) was filtered, and the solution was washed with brine (3 × 40 mL), decanted and dried over Na_2SO_4 (anhyd). Removal of the solvent under vacuum afforded an oil that was purified by column chromatography (EtOAc) to render carbamate 6a as a colorless oil (60%); ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 7.32–7.26 (m, 5H), 5.55 (br s, 1H), 5.06 (s, 2H), 3.26–3.22 (m, 2H), 2.80–2.67 (m, 2H), 1.61–1.56 (m, 2H), 1.46 (br s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 156.6, 136.7, 128.5, 128.0, 66.5, 39.6, 39.1, 33.0. IR ν (cm^{-1}) 3325, 2931, 1633; MS ($M+1$) m/z : 209 (41), 165 (10), 108 (26), 101 (100).

4.2.2. *N*-Benzyloxy-carbonyl-2,2-dimethyl-1,3-propanediamine (6b) According to the typical procedure, carbamate 6b was obtained from diamine 5b in a 41% yield and purified by column chromatography (EtOAc) as a colorless oil; ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 7.37–7.12 (m, 5H), 6.05 (br s, 1H), 5.02 (s, 2H), 2.99 (s, 2H), 2.42 (s, 2H), 1.88 (s, 2H), 0.79 (s, 6H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 157.1, 136.8, 128.4, 128.0, 66.5, 50.4, 40.1, 35.6, 29.3. IR ν (cm^{-1}) 3320, 2944, 1702; MS ($M+1$) m/z : 237 (8), 129 (100), 108 (22), 107 (13); HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2$ H^+ : 237.1603, found: 237.1611.

4.2.3. Synthesis of 2-amino-*N*-(benzyloxy-carbonyl)benzylamine (12) A stirred solution of benzyl chloroformate (0.3 mL, 2.05 mmol) in 50 mL of CH_2Cl_2 was added dropwise over 85 min to a solution of benzylamine 11 (0.5 g, 4.1 mmol) and Et_3N (0.3 mL, 61 mmol) in 6 mL of the same solvent at 0 °C. The mixture was stirred for additional 90 min, the temperature was raised to rt, and stirring was continued for 24 h. Then, a white precipitate was filtered, and the solution was washed with brine (3 × 40 mL), decanted and dried over Na_2SO_4 (anhyd). Removal of the solvent under vacuum afforded an oil that was purified by column chromatography (MeOH) to render carbamate 12 as a yellowish solid that was triturated in hexanes (90%); mp 52–53 °C (hexanes); ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 7.36 (s, 5H), 7.15–7.03 (m, 2H), 6.74–6.65 (m, 2H), 5.32 (br s, 1H), 5.12 (s, 2H), 4.28 (d, $J=6.1$, 2H), 4.09 (br s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 157.0, 145.4, 136.4, 129.2, 128.6, 128.2, 128.1, 122.3, 118.1, 116.0, 67.0, 42.5; IR ν (cm^{-1}) 3349, 3029, 1692; MS ($M+1$) m/z : 257 (32), 256 (100), 196 (38), 149 (47), 148 (25), 121 (26), 106 (39); HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2$ H^+ : 257.1290, found: 257.1293.

4.2.4. Synthesis of *N*-(2-*N*-benzyloxy-carbonylamino)benzyl-4-pentynamide (18) Benzyl *para*-nitrophenyl carbonate (583 mg,

2.5 mmol) and Et_3N (1.1 mL, 7.5 mmol) were added, successively, to a solution of amide 17 (1.0 g, 4.9 mmol) in DMF (15 mL). The mixture was magnetically stirred at rt for 12 h under inert atmosphere. Then, solvent was removed under vacuum; the residue was taken in 40 mL of CH_2Cl_2 and washed with a saturated solution of Na_2CO_3 (30 mL). The decanted organic phase was dried with Na_2SO_4 (anhyd), the solvent removed under vacuum, and the resulting residue was purified by column chromatography (hexanes/EtOAc, 1/1) to afford 18 as a white solid that was triturated in hexanes (90%); mp 110–111 °C (hexanes); ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 8.79 (br s, 1H), 7.90 (d, $J=8.4$, 1H), 7.44–7.04 (m, 8H), 6.29 (m, 1H), 5.23 (s, 2H), 4.37 (d, $J=6.4$, 2H), 2.51–2.46 (m, 2H), 2.38–2.34 (m, 2H), 1.92 (t, $J=2.6$, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 172.0, 154.5, 136.8, 136.6, 128.5, 128.0, 123.9, 123.8, 122.4, 82.5, 69.6, 66.7, 40.6, 35.1, 14.8; IR ν (cm^{-1}) 3290, 3073, 1650, 1559; MS ($M+1$) m/z : 230 (11, $M+1-\text{Cbz}$), 229 (75), 227 (21), 149 (30), 147 (100), 132 (20); HRMS calcd for $[\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2] H^+ - \text{Cbz}$: 230.1055, found: 230.1024.

4.3. Typical procedure for the acylation of amines. Method 1

4.3.1. Synthesis of *N*-(3-*N*-benzyloxy-carbonyl-aminopropyl)-4-pentynamide (7a) Amine 6a (1.6 g, 7.7 mmol) was added to a cold (0 °C) solution of DCC (1.7 g, 8.5 mmol), DMAP (50 mg, 0.4 mmol), and 4-pentynoic acid (833 mg, 8.5 mmol) in CH_2Cl_2 (80 mL) and the mixture was stirred overnight. Then, a white solid (urea) was filtered and the solvent was evaporated at reduced pressure. The residue was purified by column chromatography (MeOH) to afford 7a as a white solid that was triturated in cold ether (93%); mp 60–61 °C (Et_2O); ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 7.37–7.26 (m, 5H), 6.32 (br s, 1H), 5.34 (br s, 1H), 5.09 (s, 2H), 3.33–3.20 (m, 4H), 2.54–2.49 (m, 2H), 2.41–2.36 (m, 2H), 1.99 (s, 1H), 1.66–1.64 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 171.6, 128.5, 128.0, 82.9, 69.3, 37.6, 36.0, 35.4, 30.0, 15.0; IR ν (cm^{-1}) 3300, 2906, 1700, 1648; MS ($M+1$) m/z : 289 (55), 245 (46), 197 (20), 181 (100), 153 (16), 136 (18), 111 (20); HRMS calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ H^+ : 289.1552, found: 289.1551.

4.3.2. Synthesis of *N*-(2-aminobenzyl)-4-pentynamide (17) According to the typical procedure amide 17 was prepared from amine 11 and purified as a white solid in 82% yield by column chromatography (hexanes/EtOAc, 1/1) followed by crystallization from Et_2O ; mp 76–77 °C (Et_2O); ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 7.10–6.99 (m, 2H), 6.67–6.60 (m, 2H), 6.48 (br s, 1H), 4.30 (d, $J=6.1$, 2H), 4.11 (br s, 2H), 2.48–2.43 (m, 2H), 2.36–2.31 (m, 2H), 1.947 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 171.6, 145.5, 130.6, 129.2, 121.9, 117.8, 115.8, 83.0, 69.5, 40.8, 35.1, 14.9; IR ν (cm^{-1}) 3292, 3059, 1643; MS ($M+1$) m/z : 203 (35), 202 (100), 134 (30), 121 (31), 106 (81); HRMS calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ H^+ : 203.1184, found: 203.1186.

4.3.3. *N*-(2-Nitromethylphenyl)-4-pentynamide (23) According to the typical procedure amide 23 was prepared from benzylamine 22 as a yellowish solid in a 69% yield. It was purified by column chromatography (hexanes/EtOAc, 1/1) followed by trituration of the resultant solid in hexanes; mp 62–63 °C (hexanes); ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 7.96 (d, $J=8.1$, 1H), 7.58–7.50 (m, 2H), 7.40–7.34 (m, 1H), 7.01–6.97 (m, 1H), 4.62 (d, $J=6.3$, 2H), 2.43–2.36 (m, 4H), 1.93 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 171.6, 148.1, 133.7, 133.9, 131.5, 128.5, 125.0, 82.7, 69.5, 41.1, 35.0, 14.8; IR ν (cm^{-1}) 3296, 1653, 1524; MS ($M+1$) m/z : 233 (100), 225 (16), 186 (30), 159 (26), 136 (43), 135 (12); HRMS calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ H^+ : 233.0926, found: 233.0926.

4.4. Typical procedure for the acylation of amines. Method 2

4.4.1. Synthesis of *N*-(3-*N*-benzyloxy-carbonylamino)-2,2-dimethyl-propyl-4-pentynamide (7b) A solution of 4-pentynoic acid (640 mg, 6.5 mmol) in 5 mL of CH_2Cl_2 was added to a magnetically stirred solution of EDCI-HCl (1.9 g, 9.9 mmol) and HOBT (1.35 g,

Cualquier revista relacionada con la síntesis orgánica incluye artículos en los que se muestra el modo en el que un compuesto ha sido obtenido (por aislamiento o por síntesis química) y qué técnicas se han empleado para su identificación, así como su descripción desde el punto de vista espectroscópico.

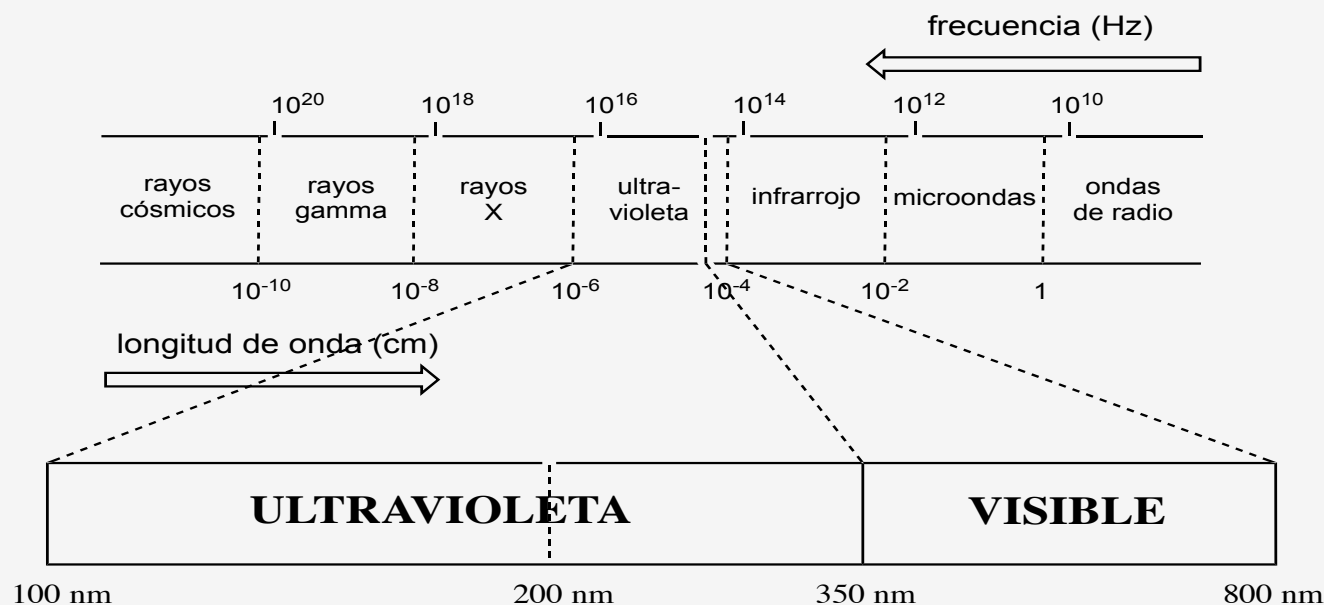
Se recomienda al alumno revisar alguna de esas revistas. Se indica a continuación la dirección electrónica de dos de ellas.

The Journal of Organic Chemistry
<http://pubs.acs.org/journal/jocea>

Tetrahedron
<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00404020?oldURL=y>

La **mecánica Newtoniana** (Newton 1642-1727) trata la materia estrictamente como partículas localizadas, o de cuerpos y fluidos consistentes de dichas partículas. La **mecánica de ondas** establece que, a nivel atómico, a veces las partículas necesitan ser tratadas como ondas sin saberse una de la otra hasta que interactúan.

La **luz y la materia** no son entidades fundamentalmente diferentes entre sí, sino que son dos caras de la misma esencia de la que todo el universo está hecho. Sencillamente, dependiendo del tipo de experimento que estemos realizando, se exhibirán las propiedades propias de la materia o propias de la luz.



Distribución, en unidades de frecuencia y de longitud de onda, de las distintas regiones del espectro electromagnético.

RECUERDA

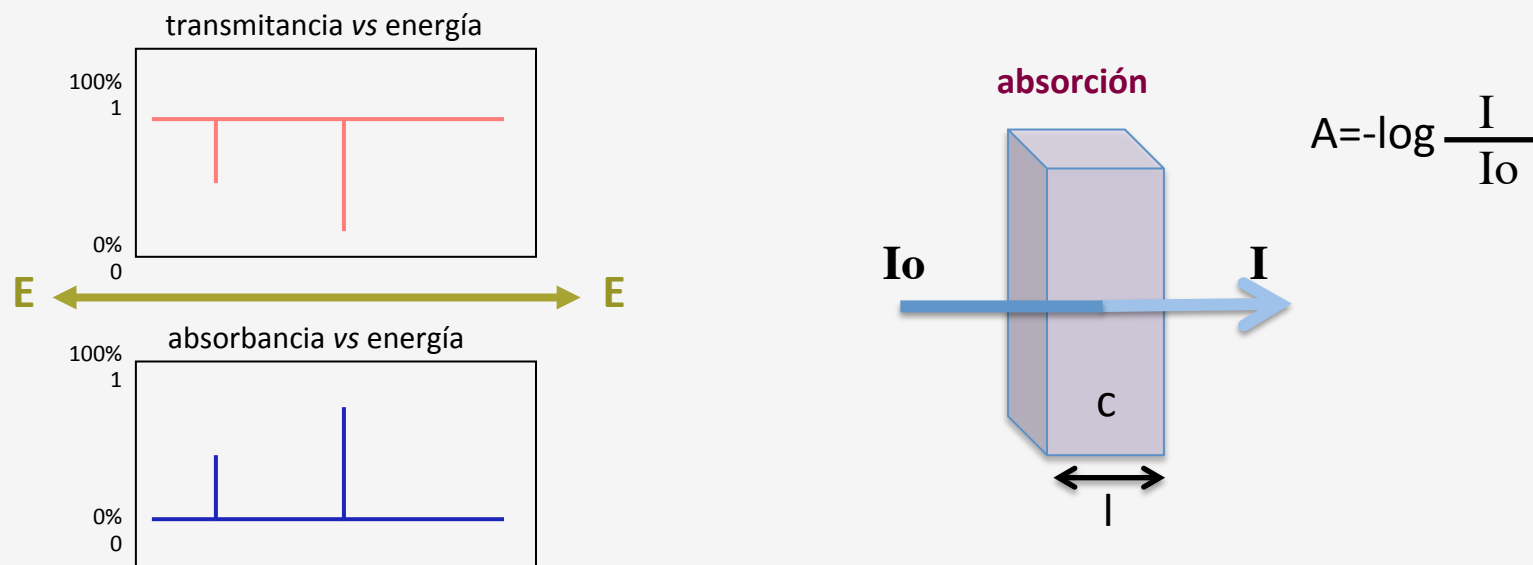
$$E = h \cdot \nu$$

h (constante de Planck)
 $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

$$\lambda = c / \nu = cT$$

$$c = 3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$$

Un espectroscopista va a aprovecharse del hecho de que la materia puede recibir energía de la luz (**absorción**) y de que la materia puede disipar energía en forma de luz (**emisión**). Un químico orgánico obtiene mayor información a partir de los espectros de absorción.



Pero para que esta absorción ocurra ha de cumplirse que **la frecuencia (energía) de la radiación absorbida sea exactamente igual a la frecuencia de algún movimiento periódico, inherente o inducido, de las partículas.**

Pero para que esta absorción ocurra ha de cumplirse que **la frecuencia (energía) de la radiación absorbida sea exactamente igual a la frecuencia de algún movimiento periódico, inherente o inducido, de las partículas.**

Veamos tres ejemplos sencillos que ilustran esta idea:

- (1) Un niño que está siendo balanceado en un columpio sólo se mantendrá en movimiento si su frecuencia de oscilación coincide con la frecuencia a la que le transmiten el impulso.
- (2) Emitiendo la nota adecuada (y con la intensidad adecuada) podemos utilizar la voz para romper una copa de cristal. Para ello la frecuencia de la nota habrá de ser igual que la frecuencia del movimiento de las partículas en la red que conforma el cristal. La copa absorbe esa energía y se rompe.
- (3) Un instrumento de cuerda puede hacerse sonar “por simpatía”. Ello significa que haciendo vibrar una cuerda en una determinada nota (frecuencia), podemos hacer sonar una cuerda adyacente a la primera (sin tocarla) si ambas resuenan en la misma nota (frecuencia). La segunda cuerda “absorbe” de la primera. El instrumento escandinavo hardinfele, similar a un violín y que consta de dos capas de cuerdas a diferente altura, se beneficia de este fenómeno.

DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL
Introducción a la espectroscopía.

QUÍMICA ORGÁNICA. Espectroscopía y Reactividad

Imanol Tellitu – OCW 2013



Diferentes analogías entre fenómenos habituales (música y otros) con la espectroscopía vienen magníficamente explicadas en el libro de Walter Lewin en su sexto capítulo.

Se recomienda, además de leerlo, atender a alguna de sus clases disponibles en internet a través de la página web del MIT.

RESUMIENDO HASTA AHORA DE MODO TELEGRÁFICO

- La mecánica clásica se ocupa de la Física a escala macroscópica.
- A escala atómica y subatómica las partículas pueden ser tratadas como ondas.
- La mecánica clásica no es de aplicación a esta escala.
- Se desarrolla la mecánica de ondas y con ella puede explicarse, entre otras cosas, la interacción de la luz (fotón – onda electromagnética) con la materia.
- Esa interacción podemos observarla a través de la espectroscopía.
- Las partículas absorben la energía de la radiación sólo si la frecuencia (energía) de ésta es exactamente igual a la diferencia de energía entre dos estados (fundamental y excitado) en el que puede encontrarse esa partícula. Si esa igualdad no se da, la radiación “pasa de largo” y la molécula no absorbe.
- Un espectro no es más que la descripción gráfica de qué energías (frecuencias, longitudes de onda, ...) puede absorber una molécula y qué energías no.
- Si la energía de la radiación se halla en el entorno de la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales, realizaremos espectroscopía de infrarrojo.
- Si la energía de la radiación se halla en el entorno de la diferencia de energía entre dos niveles electrónicos, realizaremos espectroscopía de ultravioleta-visible.
- Si la energía de la radiación se halla en el entorno de la diferencia de energía entre dos niveles de spin nuclear, realizaremos espectroscopía de RMN.

Prof. Dr. Imanol Tellitu
University of the Basque Country
(UPV/EHU)

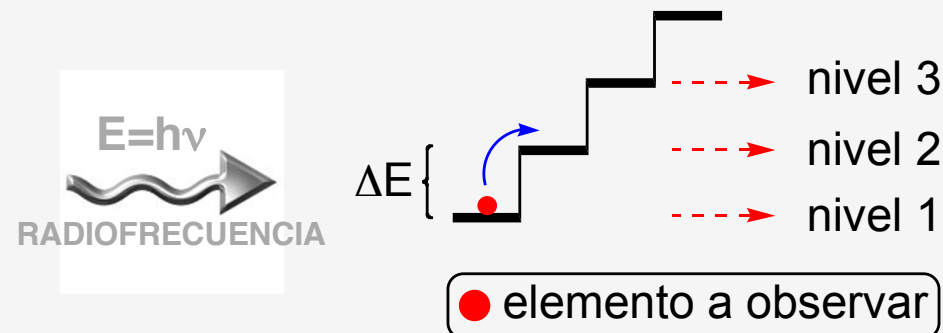
Química Orgánica

Espectroscopía y Reactividad

Tema 1A. Determinación estructural. Espectroscopía de IR.

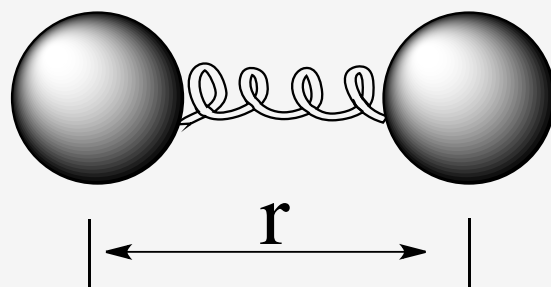
TEMA 1A. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (IR)

La frecuencia (energía) de la radiación absorbida ha de ser exactamente igual a la frecuencia de algún movimiento periódico, inherente o inducido, de las partículas.



Región	Longitud de onda	Energía de excitación	Tipo de excitación
Rayos X, rayos cósmicos	< 100 nm	> 286 Kcal/mol	
Ultravioleta	100-350 nm	286-82 Kcal/mol	electrónica
Visible	350-800 nm	82-36 Kcal/mol	electrónica
Infrarrojo próximo	0,8-2,0 μm	36-14,3 Kcal/mol	deformación de enlace
Infrarrojo	2-16 μm	14,3-1,8 Kcal/mol	deformación de enlace
Infrarrojo lejano	16-300 μm	1,8-0,1 Kcal/mol	deformación de enlace
Microondas	1 cm	10^{-4} Kcal/mol	rotacional
Radiofrecuencia	metros	10^{-6} Kcal/mol	Transiciones de spines nuclear y electrónico

Se dice que un sistema cualquiera, mecánico, eléctrico, neumático, etc. es un **oscilador armónico** si cuando se deja en libertad, fuera de su posición de equilibrio, vuelve hacia ella describiendo oscilaciones sinusoidales en torno a dicha posición estable. La física de ese movimiento está regida por la Ley de Hook.



$$F = -k(x - x_0)$$

Ley de Hook

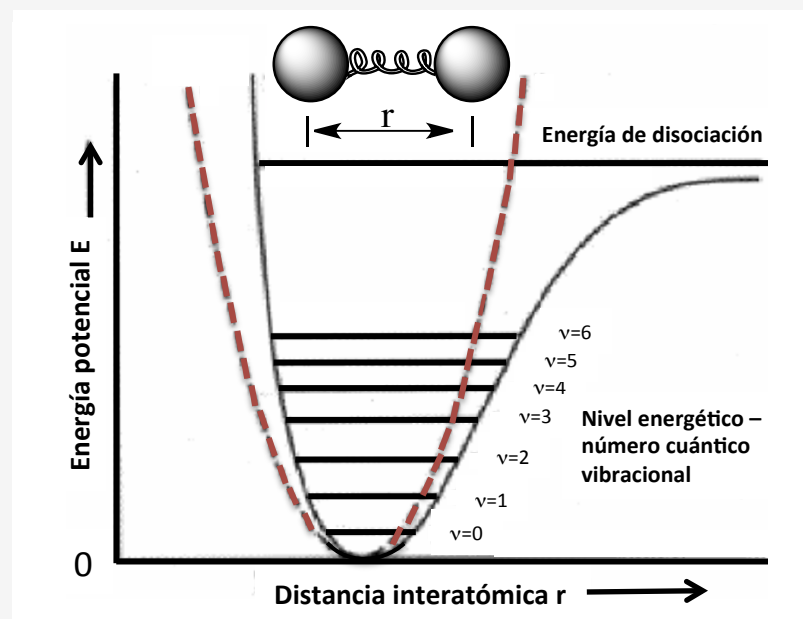
Esta representación también puede corresponderse con un enlace entre dos átomos ya que no debemos imaginar tal unión como una situación estática, o “congelada”, sino como un muelle que está acortándose y elongándose con una longitud media que llamamos “**longitud de enlace**”.

TEMA 1A. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (IR)

El **oscilador armónico** no toma en consideración que hace falta más energía para comprimir un enlace que para estirarlo, ignora las repulsiones coulómbicas entre los átomos, y no considera que los enlaces pueden romperse (disociarse).

Estas consideraciones nos llevarían a un **oscilador no armónico**, cuya silueta (figura de la derecha) prácticamente coincide con el armónico (en rojo) en los primeros niveles vibracionales, los que nos interesan. Por ello, podemos emplear sus ecuaciones matemáticas.

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \rightarrow \text{masa reducida}$$
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$



Para saltar de un nivel vibracional al siguiente hace falta una cantidad de energía determinada que es del orden de la energía contenida en una radiación electromagnética en el rango del IR.

El artilugio de la figura (una diadema muy usada en disfraces de niñas) puede asemejarse a los diferentes movimientos vibracionales de los enlaces. No sólo pueden estirarse y acortarse (modificando longitudes de enlace) según una **vibración de tensión** dada, sino que pueden también flexionarse (modificando ángulos de enlace) según una **vibración de flexión o deformación**.

Cualquiera de esos movimientos ocurre **periódicamente** en la molécula con una **frecuencia** concreta.

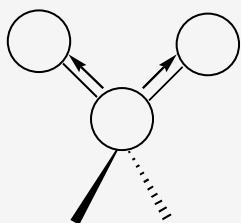
Se recomienda revisar las páginas web abajo indicadas para una visión de esos movimientos.

<http://www.uhu.es/quimiorg/ir2.html>

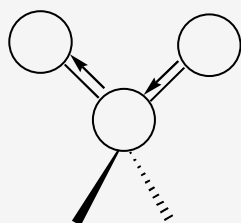
http://www.ugr.es/~quioired/qc/modos_normales/modos_normales.htm

<http://www.youtube.com/watch?v=3RqElr8NtMI>

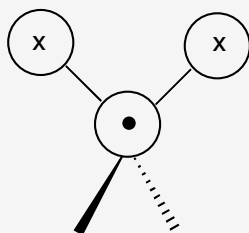




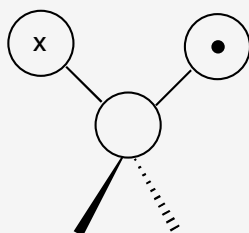
vibración simétrica
 ν_{sim}



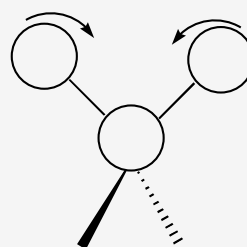
vibración simétrica
 ν_{asim}



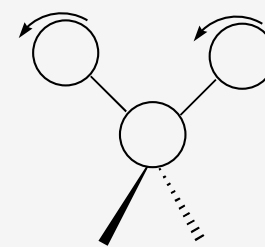
flexión fuera del plano
(aleteo), ω



flexión fuera del plano
(torsión), δ_{oop}



flexión en el plano
(tijera), δ_{ip}/δ_s



flexión en el plano
(balanceo "rocking, ρ "), δ_{ip}/δ_{as}



Los puntos (·) y las aspas (x) indican la punta y fin de una flecha, respectivamente, acercándose y alejándose del observador.

La identidad de una radiación electromagnética puede definirse por su energía (KJ), por su **frecuencia** (Hz o s^{-1}) o por su **número de ondas** (frecuencia/velocidad de la luz) que toma unidades de cm^{-1} . Cada tipo de espectroscopía suele utilizar una magnitud propia de entre las enunciadas. En el caso del IR solemos referirnos al número de onda, cuyos rangos son:

IR lejano ($10-650\text{ cm}^{-1}$)

IR medio ($650-4000\text{ cm}^{-1}$)

IR próximo ($4000-12500\text{ cm}^{-1}$)

Los libros especializados (véase siguiente figura) recogen las diferentes vibraciones indicando a qué longitud de onda (μm) o número de ondas (cm^{-1}) tiene lugar. En la tabla siguiente se da un breve resumen de las más habituales.

1. La absorción depende de los átomos involucrados en el enlace, pero no del resto de la molécula.
2. La misma agrupación de átomos absorbe a la misma frecuencia en cualquier molécula.
3. Conclusión: Mediante la espectroscopía de IR identificamos **grupos funcionales**.

8) PRETSCH, E.;
BÜHLMANN, P.; AFFOLTER,
C.; HERRERA, A.;
MARTÍNEZ, R.
“Determinación estructural
de compuestos orgánicos”,
Springer-Verlag, Barcelona,
2001.



Enlace	Tipo de compuesto	Número de onda (cm ⁻¹)	Tensión (T) Flexión (F)	Intensidad
C-H	Alcanos -CH ₃	2965-2850	T	fuerte
	Alcanos -CH ₂	1450, 1380	F	media
	Alcanos -CH ₂ y -CH	1380	F	media y débil
	Alcanos -(CH ₂) _n -	720	F	variable
C-H	Alquenos =C-H	3095-3010	T	media
	Alquenos =C-H	1000-700	F	fuerte
C-H	Alquinos -C-H	3300	T	fuerte
	Aldehídos O=C-H	2900-2820	T	débil
	Aldehídos O=C-H	2775-2700	T	débil
	Alquinos C-C	2260-2100	T	variable
C-C	Alquenos C=C	1680-1620	T	media
	Alquinos C=C	1200-700	T	débil
	Alquinos C-C	2260-2100	T	variable
C=O	Cetonas	1725-1705	T	fuerte
	Aldehídos	1740-1720	T	fuerte
	Ácidos carboxílicos	1725-1700	T	fuerte
	Ésteres	1750-1730	T	fuerte
	Amidas	1680-1630	T	fuerte
	Anhídridos	1850-1800	T	fuerte
	Cloruros de ácido	1810-1775	T	fuerte
C-O	ROH, ROR, RCOOH/R	1300-1000	T	fuerte
O-H	Alcohol no asociado	3650-3590	T	variable y estrecha
	Alcohol asociado	3400-3200	T	variable y estrecha
	Ácido carboxílico asoc.	3300-2500	T	variable y ancha
	Ácido carboxílico	1440-1400	F	variable
N-H	Amidas/aminas primarias	3500 (2 bandas)	T	media
	Amidas/aminas secund.	3500	T	media
	Amidas/aminas	1640-1500	T	media
C-N	Nitrilos	2260-2222	T	media/intensa
C-X	Aminas	1200-1025 alifát 1360-1250 arom.	T	media
	Fluoruros	1400-1000	T	fuerte
	Cloruros	800-600	T	fuerte
	Bromuros	600-500	T	fuerte
	Yoduros	500	T	fuerte
C=N	Iminas	1690-1640	T	media/fuerte
NO ₂	Nitroderivados	1600-1530	T	variable
		1390-1300		

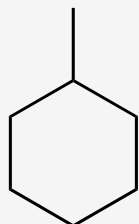
En las páginas siguientes se incluyen ejemplos de diferentes moléculas indicando cuáles son las absorciones más características que se observarían en sus espectros de IR.

Se remite al alumno al apartado de ejercicios para revisar diferentes espectros de IR de moléculas sencillas. Se propone para esos ejercicios que el alumno asigne cada banda del espectro al grupo funcional que la produce.

Tabla-resumen de las absorciones en IR más significativas.

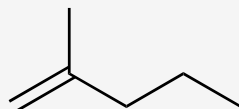
TEMA 1A. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (IR) Ejemplos.

ALCANOS



número de ondas (cm^{-1})	enlace	comentario
2990	C–H	ν_{as} , los carbonos alifáticos saturados no muestran absorciones de enlace C–H más allá de 3000 cm^{-1} .
2870	C–H	ν_{s} , las vibraciones simétricas inducen cambios en la polaridad de enlace menos acusados, y eso se refleja en su menor intensidad de absorción y en su absorción a mayores valores de números de onda.
1400	C–H	δ_{as} , correspondiente al grupo CH_3 . δ_{s} , correspondiente al grupo CH_2 .
1350	C–H	δ_{s} , correspondiente al grupo CH_3 .

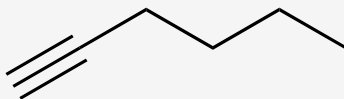
ALQUENOS



número de ondas (cm^{-1})	enlace	comentario
3090	=C–H	ν_{as} , los carbonos alifáticos insaturados absorben más allá de 3000 cm^{-1} para la tensión de enlace C–H.
3000-2860	C–H	ν_{as} y ν_{s} , correspondientes a la tensión de enlace C–H.
1650	C=C	ν , correspondiente a la tensión del enlace olefínico.
1450	C–H	δ_{as} , correspondiente al grupo CH_3 . δ_{s} , correspondiente al grupo CH_2 .
1380	C–H	δ_{s} , correspondiente al grupo CH_3 .
950	C=C–H	δ_{oop} , correspondiente a la flexión de la olefina.

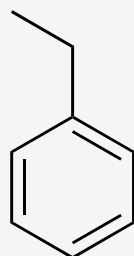
TEMA 1A. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (IR) Ejemplos.

ALQUINOS



número de ondas (cm ⁻¹)	enlace	comentario
3300	≡C–H	ν_{as} , los carbonos alifáticos insaturados absorben más allá de 3000 cm ⁻¹ para la tensión de enlace C–H. En los alquinos suele ser una banda muy aguda.
3000-2860	C–H	ν_{as} y ν_s , correspondientes a la tensión de enlace C–H.
2090	C≡C	ν , correspondiente a la tensión del triple enlace.
1440	C–H	δ_{as} , correspondiente al grupo CH ₃ . δ_s , correspondiente al grupo CH ₂ .
1380	C–H	δ_s , correspondiente al grupo CH ₃ .
1240	≡C–H	sobretono.
620	≡C–H	flexión

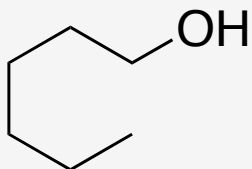
COMPUESTOS BENCÉNICOS



número de ondas (cm ⁻¹)	enlace	comentario
3300-3000	=C–H	varias bandas debidas a diferentes tensiones C–H.
3000-2860	C–H	ν_{as} y ν_s , tensión de enlace C–H alifáticos.
2000-1700	combinación	las bandas de combinación son un conjunto de absorciones no específicamente indentificables con un enlace determinado y que, por su silueta, pueden servir para asignar la sustitución del anillo bencénico.
1620, 1500	C=C	ν , correspondientes a la tensión del doble enlace.
1440	C–H	δ_{as} , correspondiente al grupo CH ₃ . δ_s , correspondiente al grupo CH ₂ .
1380	C–H	δ_s , correspondiente al grupo CH ₃ .
900, 750, 700	ArC–H	ArC–H δ_{oop} , informan, junto a las bandas de combinación, sobre la sustitución del anillo.

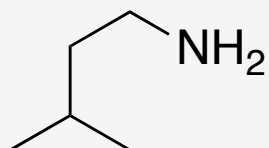
TEMA 1A. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (IR) Ejemplos.

ALCOHOLES



número de ondas (cm ⁻¹)	enlace	comentario
3600-3250	O-H	vibración de tensión O-H. Lo ancho de la banda significa que el OH está formando puente de hidrógeno. Un enlace O-H libre absorbe hacia 3600 como una banda aguda. Pueden aparecer ambas bandas a la vez.
3000-2860	C-H	ν_{as} y ν_s , tensión de enlace C-H alifáticos.
1440	C-H	δ_{as} , correspondiente al grupo CH ₃ . δ_s , correspondiente al grupo CH ₂ .
1380	C-H	δ_s , correspondiente al grupo CH ₃ .
1090	C-O	ν Pueden aparecer desdobladas entre 1260 y 970.

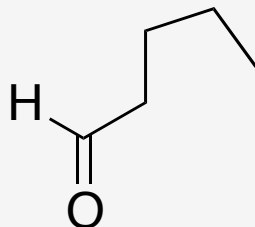
AMINAS



número de ondas (cm ⁻¹)	enlace	comentario
3500-3300	N-H	vibración de tensión N-H. Bandas en general agudas y duplicadas (para aminas primarias) y sencillas (para secundarias).
3000-2860	C-H	ν_{as} y ν_s , tensión de enlace C-H alifáticos.
1600	H-N-H	δ , vibración de flexión. a menores valores para aminas secundarias
1440	C-H	δ_{as} , correspondiente al grupo CH ₃ . δ_s , correspondiente al grupo CH ₂ .
1500	C-N	ν , tensión de enlace C-N.
1380	C-H	δ_s , correspondiente al grupo CH ₃ .
800	H-N-H	δ , vibración de flexión.

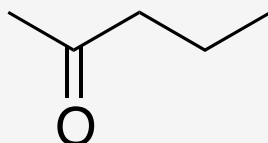
TEMA 1A. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (IR) Ejemplos.

ALDEHÍDOS



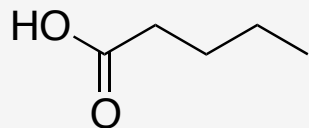
número de ondas (cm ⁻¹)	enlace	comentario
3000-2860	C-H	ν_{as} y ν_s , tensión de enlace C-H alifáticos.
2850-2650	H-C=O	tensión del enlace C-H en aldehídos suele salir desdoblada
1700	C=O	tensión del enlace carbonílico
1440	C-H	δ_{as} , correspondiente al grupo CH ₃ . δ_s , correspondiente al grupo CH ₂ .
1380	C-H	δ_s , correspondiente al grupo CH ₃ .

CETONAS



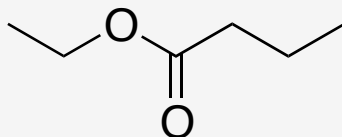
número de ondas (cm ⁻¹)	enlace	comentario
3000-2860	C-H	ν_{as} y ν_s , tensión de enlace C-H alifáticos.
1700	C=O	tensión del enlace carbonílico
1440	C-H	δ_{as} , correspondiente al grupo CH ₃ . δ_s , correspondiente al grupo CH ₂ .
1380	C-H	δ_s , correspondiente al grupo CH ₃ .

ÁCIDOS CARBOXÍLICOS



número de ondas (cm ⁻¹)	enlace	comentario
3600-3250	O-H	vibración de tensión O-H. Lo ancho de la banda significa que el OH está formando puente de hidrógeno.
3000-2860	C-H	ν_{as} y ν_s , tensión de enlace C-H alifáticos.
1700	C=O	tensión del enlace carbonílico
1440	C-H	δ_{as} , correspondiente al grupo CH ₃ . δ_s , correspondiente al grupo CH ₂ .
1380	C-H	δ_s , correspondiente al grupo CH ₃ .
1210	C-O	ν Pueden aparecer desdobladas entre 1300 y 1000.

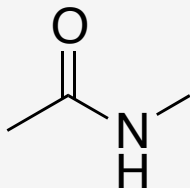
ÉSTERES



número de ondas (cm ⁻¹)	enlace	comentario
3000-2860	C-H	ν_{as} y ν_s , tensión de enlace C-H alifáticos.
1700	C=O	tensión del enlace carbonílico
1440	C-H	δ_{as} , correspondiente al grupo CH ₃ . δ_s , correspondiente al grupo CH ₂ .
1380	C-H	δ_s , correspondiente al grupo CH ₃ .
1200	C-O	ν Pueden aparecer desdobladas entre 1300 y 1000.

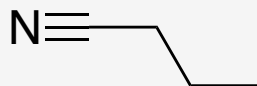
TEMA 1A. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (IR) Ejemplos.

AMIDAS



número de ondas (cm ⁻¹)	enlace	comentario
3500-3200	N-H	vibración de tensión N-H.
3000-2860	C-H	ν_{as} y ν_s , tensión de enlace C-H alifáticos.
1650	C=O	tensión del enlace carbonílico (amida I)
1510	C-N N-H	tensión del enlace C-N y flexión del enlace N-H (amida II)
1440	C-H	δ_{as} , correspondiente al grupo CH ₃ .
1380	C-H	δ_s , correspondiente al grupo CH ₃ .

NITRILOS



número de ondas (cm ⁻¹)	enlace	comentario
3000-2860	C-H	ν_{as} y ν_s , tensión de enlace C-H alifáticos.
2249	C≡N	tensión del triple enlace CN
1440	C-H	δ_{as} , correspondiente al grupo CH ₃ .
1380	C-H	δ_s , correspondiente al grupo CH ₃ .

En los ejemplos anteriores se han seleccionado las bandas más características de cada grupo funcional. Esas bandas son debidas a las llamadas **vibraciones fundamentales**. Además de éstas, surgen una serie de bandas adicionales de diferente origen:

Bandas de combinación: aparecen como suma o diferencia de bandas fundamentales.

Armónicos o sobretonos: aparecen como múltiplos de bandas fundamentales. La intensidad de estas bandas va disminuyendo a medida que aumenta el factor de multiplicación. El salto del nivel vibracional 0 al 1 conducirá a una banda fundamental. El salto del nivel vibracional 0 al 2 conducirá a un sobretono.

Bandas de acoplamiento: dos bandas interactúan entre sí para dar lugar a dos bandas nuevas.
C=C (1600 cm^{-1}), C=C=C (asim 1970 cm^{-1} , sim 1050 cm^{-1}).
C–H (hacia 3000 cm^{-1}), C–H (asim 2990 cm^{-1} , sim 2870 cm^{-1}).

Resonancia de Fermi: Si un armónico y una banda de combinación aparecen a la misma frecuencia, ambas bandas se separan observándose dos señales de intensidad parecida. En este caso ya no es posible asignar estas bandas a una vibración concreta.

TIPOS DE MUESTRAS

Los espectros de IR se pueden realizar tanto con muestras puras (sólidas, líquidas o gaseosas) como con disoluciones (S/S, S/L o L/L). En cualquier caso, para realizar un buen espectro no es necesario disponer de más de 1-3 mg de muestra.

1) Muestras gaseosas: Es necesario un equipamiento adecuado para manejar la muestra. No suele ser habitual registrar espectros de IR de compuestos gaseosos. Se utilizan celdas con paredes transparentes al IR, que no absorban, como son las de NaCl.

2) Muestras líquidas: Comprimimos una pequeña cantidad de la muestra entre dos pastillas de algún material transparente al IR (NaCl, CaF₂).

3) Muestras sólidas: Suelen realizarse en disolución, bien en disolución S/L empleando un disolvente (CHCl₃ generalmente) lo más transparente posible al IR, o bien en disolución S/S empleando para ello KBr (1:10 en peso). El KBr absorbe en IR y, por lo tanto, veríamos bandas en nuestro espectro debidas a él. Sin embargo, al preparar la muestra hemos de prensarla. Al hacerlo, el KBr pasa de estado cristalino a amorfo. En este estado no absorbe; se hace transparente al IR. En cualquier caso se trata de un compuesto higroscópico, por lo que para evitar registrar bandas de agua, hemos de trabajar en condiciones ausentes de humedad.

TEMA 1A. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (IR) Instrumentación.



1. Espectrofotómetro de IR.



2. Paso de luz y compartimento para ubicar las muestras.



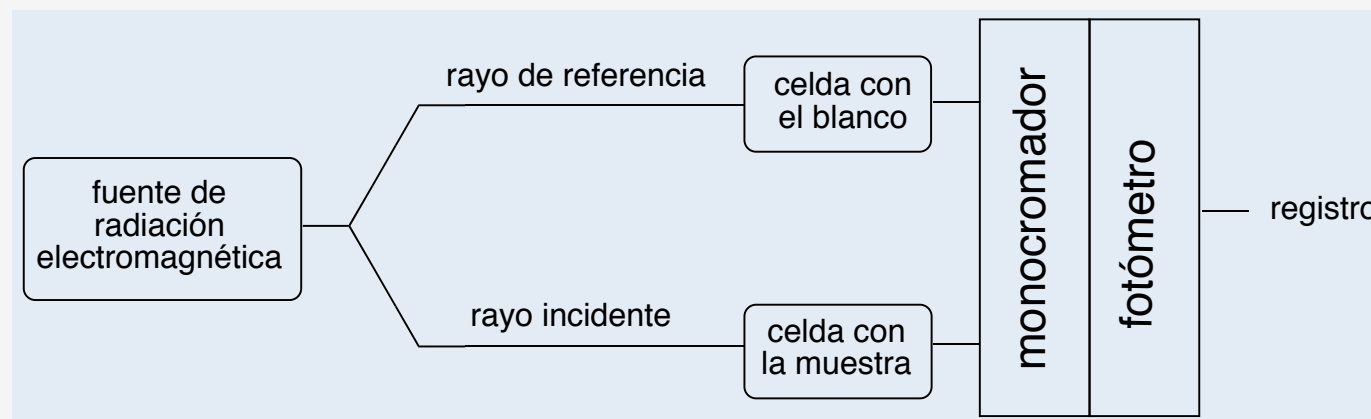
4. Preparación de una muestra sólida en pastilla de KBr. La mezcla se prensa para convertirla en una pastilla que se coloca mediante el soporte adecuado en el camino del haz de luz.



3. Soporte para colocar las muestras.



5. Paso de luz a través de la muestra (vista superior).



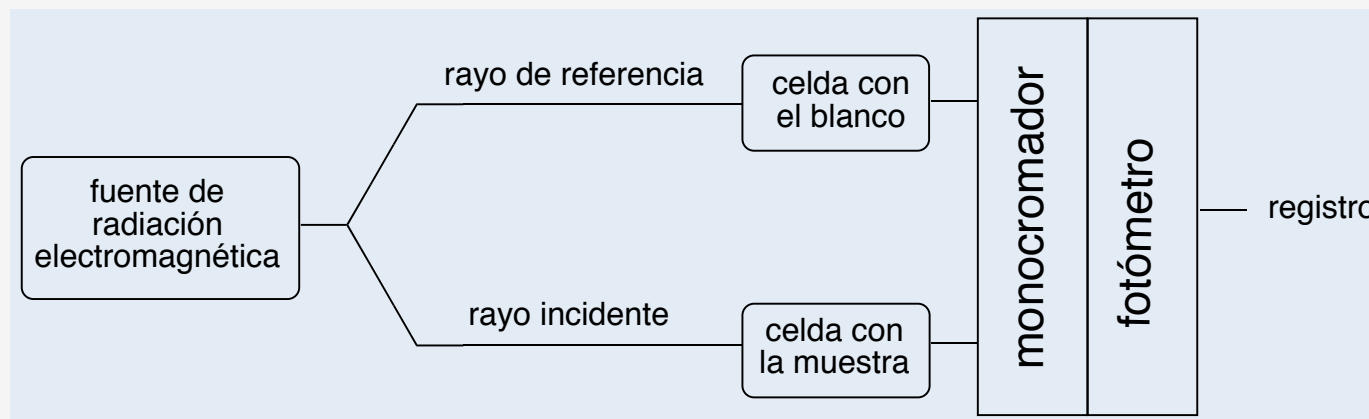
Fuente de radiación: Son muy usuales los aparatos con lámpara de Nernst. Está compuesta por ZrO_2 (90%), Y_2O_3 (7%) y Er_2O_3 (3%). En funcionamiento puede alcanzar 1900 °C. De hecho, cualquier cuerpo incandescente emite en la región de IR. Otras fuentes son: Globar (SiC), filamentos incandescentes (Ni/Cr, W), arco de mercurio, láser de CO_2 .

Bifurcamos el haz: Un haz pasará por la muestra y otro pasará por el disolvente puro, si es que lo hemos usado. De ese modo eliminamos las absorciones que son debidas a elementos ajenos a nuestro compuesto (disolventes, CO_2 de la atmósfera, ...)

Monocromador: Este elemento selecciona a cada momento la longitud de onda que estamos observando. En el tiempo que dura el registro, el monocromador se habrá alterado para permitir pasar, a cada instante, todas las longitudes de onda del rango de IR.

Fotómetro: Este elemento “traduce” energía lumínica en energía eléctrica dando lugar a un impulso que, al final, es registrado en forma de banda.

Lo anteriormente expuesto representa un aparato de IR llamado “**de barrido**”. Implica que, a cada momento, estamos observando el comportamiento de la muestra frente a una única longitud de onda.



Lo anteriormente expuesto representa un aparato de IR llamado “**de barrido**”. Implica que, a cada momento, estamos observando el comportamiento de la muestra frente a una única longitud de onda.

Los equipos actuales operan de modo diferente. La muestra es bombardeada simultáneamente con todo el rango de frecuencias de IR. El aparato registra su respuesta en un **interferograma** (cambio de dominio de frecuencias a dominio de tiempo). El ordenador del aparato aplica una **transformada de Fourier** (operación matemática) para volverlo a traducir a frecuencias. Así, obtenemos espectros más rápidamente y con una mayor sensibilidad y precisión.

Prof. Dr. Imanol Tellitu
University of the Basque Country
(UPV/EHU)

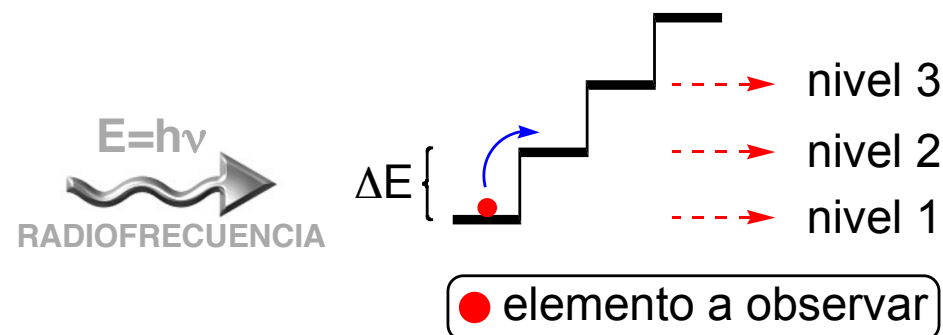
Química Orgánica

Espectroscopía y Reactividad

Tema 1B. Determinación estructural. Espectroscopía UV-VIS.

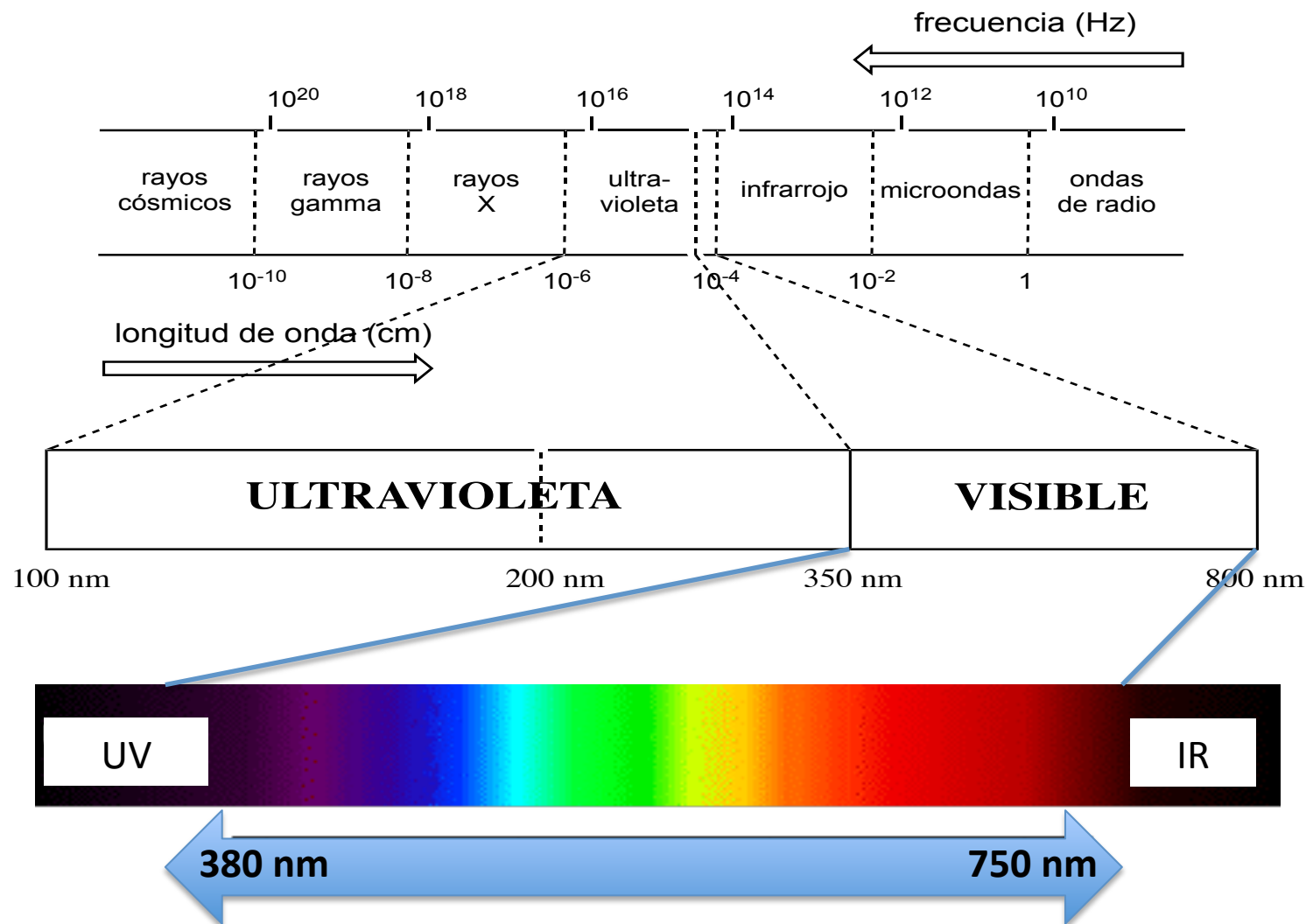
TEMA 1B. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (UV-VIS) Fundamento teórico.

La frecuencia (energía) de la radiación absorbida ha de ser exactamente igual a la frecuencia de algún movimiento periódico, inherente o inducido, de las partículas.

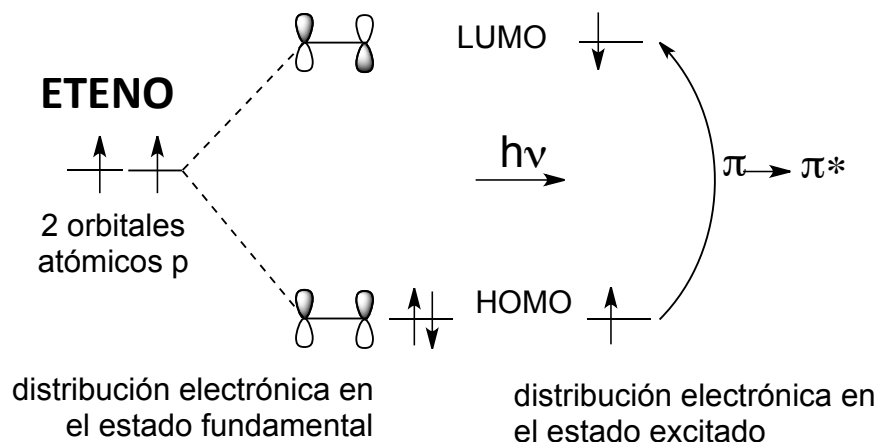


Región	Longitud de onda	Energía de excitación	Tipo de excitación
Rayos X, rayos cósmicos	< 100 nm	> 286 Kcal/mol	
Ultravioleta	100-350 nm	286-82 Kcal/mol	electrónica
Visible	350-800 nm	82-36 Kcal/mol	electrónica
Infrarrojo próximo	0,8-2,0 μm	36-14,3 Kcal/mol	deformación de enlace
Infrarrojo	2-16 μm	14,3-1,8 Kcal/mol	deformación de enlace
Infrarrojo lejano	16-300 μm	1,8-0,1 Kcal/mol	deformación de enlace
Microondas	1 cm	10^{-4} Kcal/mol	rotacional
Radiofrecuencia	metros	10^{-6} Kcal/mol	Transiciones de spines nuclear y electrónico

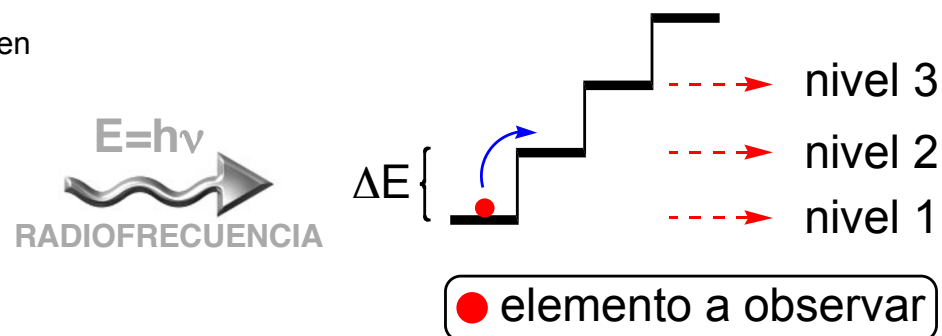
TEMA 1B. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (UV-VIS) Fundamento teórico.



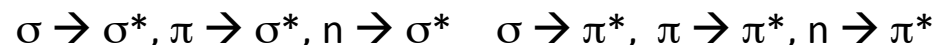
TEMA 1B. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (UV-VIS) Fundamento teórico.



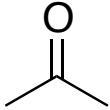
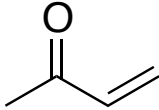
La absorción ocurrirá cuando la energía (frecuencia-longitud de onda) de la radiación sea exactamente igual a la diferencia de energía entre dos niveles electrónicos (los dos orbitales moleculares en los que se aloja el electrón excitado antes y después de sufrir la irradiación). El alumno debe aprender a elaborar diagramas moleculares de sistema sencillos.



La transición entre orbitales HOMO–LUMO es generalmente la más intensa y característica, pero no la única. Si la diferencia de energía entre cualquier orbital enlazante (o no enlazante) y otro antienlazante se halla en el rango energético de UV-VIS, la molécula absorberá a esos valores. Podremos, por tanto, encontrar transiciones:



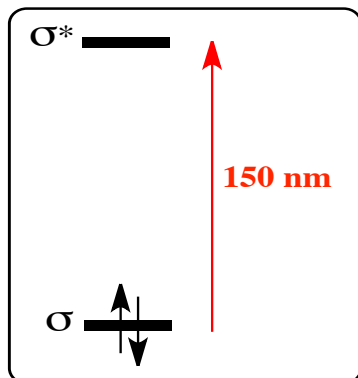
Ello, no obstante, no significa que todas esas transiciones siempre ocurran o que, si ocurren, tengan la misma intensidad. Además, en cada molécula, para cada instante, sólo se excita un electrón.

		
	acetona	metil vinil cetona
<hr/>		
$n \longrightarrow \pi^*$	$\lambda_{\text{máx}} = 270 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{máx}} = 324 \text{ nm}$
$\pi \longrightarrow \pi^*$	$\lambda_{\text{máx}} = 187 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{máx}} = 219 \text{ nm}$

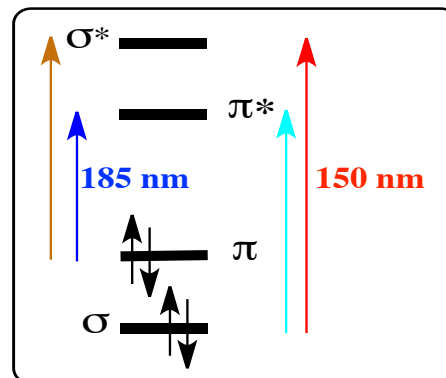
A medida que incorporamos elementos estructurales nuevos en la molécula (con respecto al eteno), el número y tipo de posibles transiciones aumenta. En los dos ejemplos de la figura tenemos moléculas que portan electrones (y orbitales moleculares) sigma, pi y no enlazantes. El espectro UV correspondiente recogerá, por tanto, varias absorciones diferentes.

El diagrama de la siguiente figura quiere reflejar que cada una de esas posibles transiciones va a conducir a una determinada absorción, la cual quedará registrada en su correspondiente espectro. A mayor distancia, medida en términos energéticos, entre los orbitales que alojan el electrón no excitado y excitado (cuando recibe la radiación), mayor habrá de ser la energía (frecuencia) de la radiación para promover tal excitación y, por lo tanto, se registrará a un menor valor de longitud de onda.

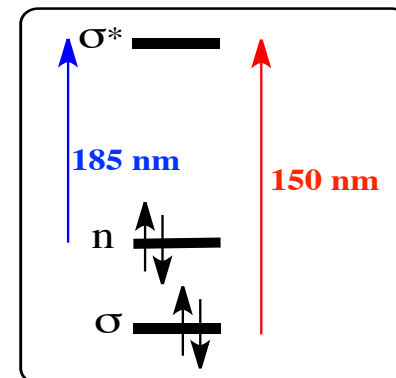
transiciones



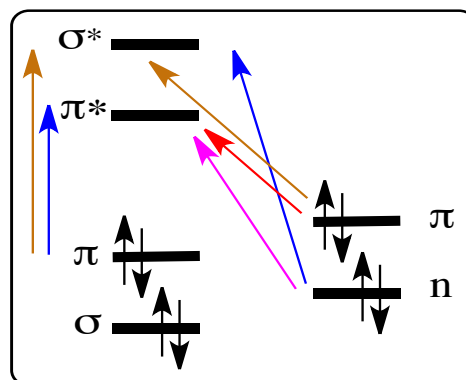
un alcano; ejemplo de compuesto con enlaces sencillos



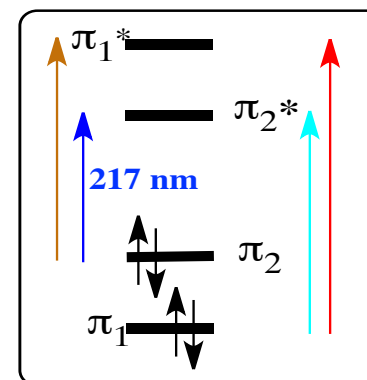
un alqueno; ejemplo de compuesto con dobles enlaces C-C



un alcohol; ejemplo de compuesto con electrones no enlazantes



una cetona; ejemplo de compuesto con grupo carbonilo



un dieno; ejemplo de compuesto con dobles enlaces conjugados

La transición entre orbitales HOMO-LUMO suele ser la más intensa y característica, pero no la única.

La **posición de una banda** en el espectro vendrá dada, por lo tanto, por la diferencia energética entre los orbitales que alojan al electrón en su estado fundamental y en el excitado; es el llamado “máximo de absorción”.

Su **intensidad** vendrá dada por el valor de su **coeficiente de extinción molar** (ϵ). Al igual que en cualquier otra espectroscopía de absorción, la intensidad de la banda también dependerá de la concentración de la muestra y de la longitud del paso óptico. Estas variables están recogidas en la ley de Lambert-Beer, según la cual:

$$\text{Absorbancia} = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (l, \text{ cm}; c, \text{ molar}) \quad A = \log(I_0/I)$$

No todas las transiciones posibles ocurren con la misma facilidad (esa “facilidad” se traducirá en el espectro en intensidad de la absorción). Existen unas “reglas de selección” que hacen mención a este hecho y se traducen en un valor de “coeficiente de extinción molar” (ϵ).

Nota: la discusión sobre el alcance de estas “reglas de selección” quedan fuera del alcance de este curso.

Al grupo funcional responsable de que una absorción tenga lugar lo llamaremos **cromóforo**. De acuerdo con los anteriores modos de excitación tendremos los siguientes cromóforos simples en la espectroscopía UV:

Electrones implicados	Enlace	transición	λ_{\max} (nm)
Electrones σ	C-C, C-H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	150
	-O-	$n \rightarrow \sigma^*$	185
	-N-	$n \rightarrow \sigma^*$	195
Electrones n	-S-	$n \rightarrow \sigma^*$	195
	C=O	$n \rightarrow \pi^*$	290
	C=O	$n \rightarrow \sigma^*$	190
Electrones π	C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	190

TEMA 1B. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (UV-VIS)

Fundamento teórico.

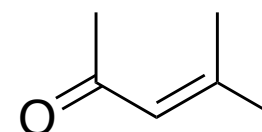
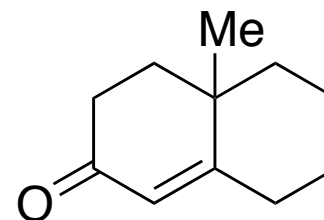
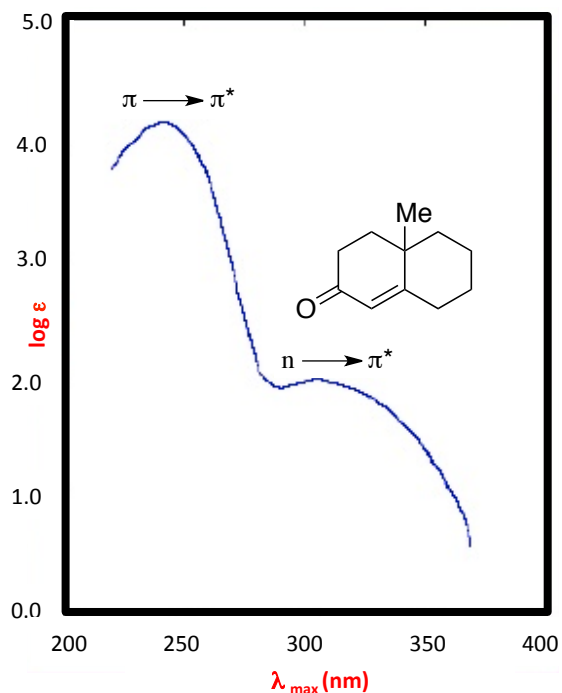
Al grupo funcional responsable de que una absorción tenga lugar lo llamaremos **cromóforo**. De acuerdo con los anteriores modos de excitación tendremos los siguientes cromóforos simples en la espectroscopía UV:

Cromóforo	Sustancia	λ_{\max} (nm)	ϵ
	Etileno	170 nm	15800
C=C	t-2-Hexeno	184	10000
	Ciclohexeno	182	7600
	1,3-Butadieno	214	20000
C\equivC	1-Octino	185 222	2000 126
C=O	Acetaldehído	277 290	8 (H ₂ O) 16 (Hexano)
	Acetona	279	15
	Ácido acético	204	60
C=NOH	Acetoxima	190	5000
NO₂	Nitrometano	271	19
S=O	Ciclohexil metil sulfóxido	210	1500

TEMA 1B. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (UV-VIS)
Fundamento teórico.

transición	comentario
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	Es necesaria mucha energía para realizar esta transición. Esos valores quedan fuera del rango de UV. Si aplicáramos esa energía es posible que la transición ocurriría con ruptura de enlace. Por ello, los compuestos saturados pueden usarse como disolventes de muestras ya que son transparentes a la radiación.
$n \rightarrow \sigma^*$	Son transiciones propias de alcoholes, aminas o derivados halogenados y conducen a bandas poco intensas ya que la transición ocurre entre orbitales de diferente simetría (regla de selección). MeOH ($\lambda_{\text{máx}}=183$ nm; $\epsilon=500$) puede usarse como disolvente Me ₃ N ($\lambda_{\text{máx}}=227$ nm; $\epsilon=900$) Bul ($\lambda_{\text{máx}}=257$ nm; $\epsilon=486$)
$\pi \rightarrow \pi^*$	Bandas K Eteno ($\lambda_{\text{máx}}=170$ nm; $\epsilon=15000$) medido en estado vapor Acetona ($\lambda_{\text{máx}}=188$ nm; $\epsilon=900$) medido en hexano
$n \rightarrow \pi^*$	Bandas R Acetona ($\lambda_{\text{máx}}=279$ nm; $\epsilon=15$) medido en hexano
$\pi \rightarrow \pi^*$	Benceno Banda E (etilénica) ($\lambda_{\text{máx}}=184$ nm; $\epsilon=47000$) Banda E (etilénica) ($\lambda_{\text{máx}}=204$ nm; $\epsilon=7400$) Banda B (bencenoide) ($\lambda_{\text{máx}}=254$ nm; $\epsilon=204$)
$\pi \rightarrow \pi^*$	Benceno conjugado con una insaturación Banda E ($\lambda_{\text{máx}}=180-220$ nm; $\epsilon=10000-2000$) Banda B ($\lambda_{\text{máx}}=250-290$ nm; $\epsilon=2000-100$) Banda K (conjugativa) ($\lambda_{\text{máx}}=220-250$ nm; $\epsilon=3000-10000$)
$n \rightarrow \pi^*$	Banda R (radicalaria) ($\lambda_{\text{máx}}=275-330$ nm; $\epsilon=100-10$) benzoilo, por ejemplo

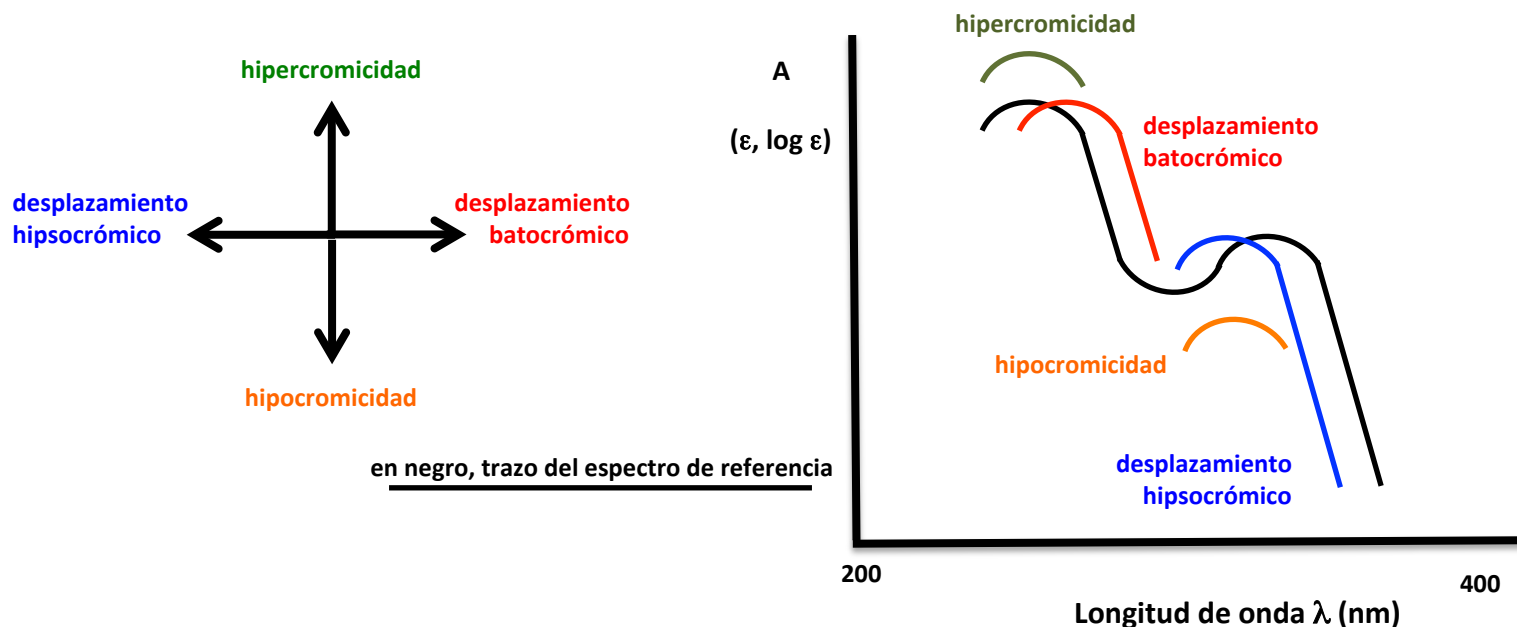
TEMA 1B. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (UV-VIS) Fundamento teórico.



El espectro de la hexahidronaftalenona de la figura va a presentar muy pocos cambios con respecto al de la 4-metilpentenona ya que estructuralmente son muy similares, y el número y el tipo de transiciones posibles son las mismas.

Aun así, una misma transición varía ligeramente de un compuesto a otro porque en cada molécula existen átomos o grupos de átomos que, sin absorber radiación, modifican las características de la absorción del **cromóforo** tanto a lo referido a su intensidad como a su máximo de absorción. A esos grupos los llamamos **auxocromos**.

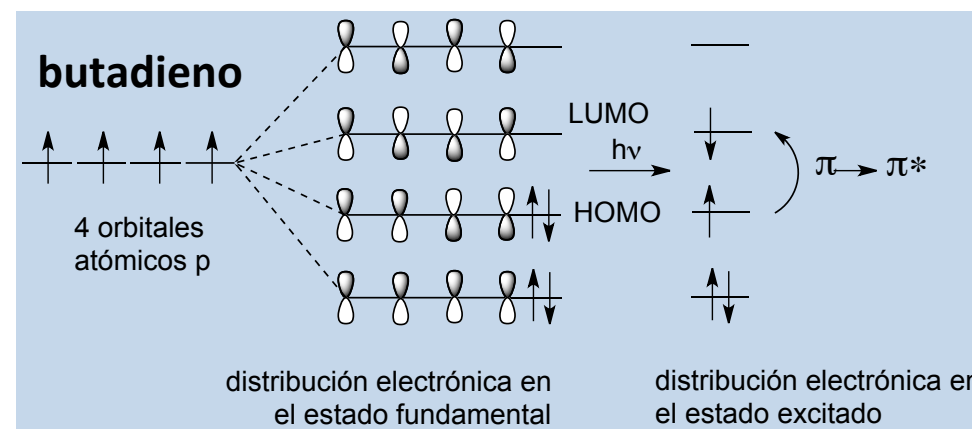
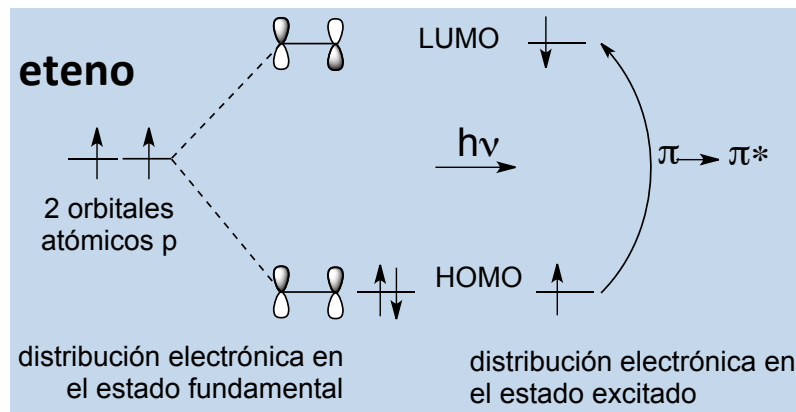
TEMA 1B. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (UV-VIS) Fundamento teórico.



Cuando ese grupo auxocromo modifica la **INTENSIDAD** de la absorción...
aumentándola, hablaremos de **efecto hipercrómico**.
disminuyéndola, hablaremos de **efecto hipocrómico**.

Cuando ese grupo auxocromo modifica la posición del **MÁXIMO** de absorción...
aumentándolo, hablaremos de **efecto batocrómico** (desplazamiento al rojo).
disminuyéndolo, hablaremos de **efecto hipsocrómico** (desplazamiento al azul).

TEMA 1B. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (UV-VIS) Fundamento teórico.



Hemos de resaltar ahora una situación de interés que resulta cuando la conjugación de un sistema insaturado aumenta en el número de enlaces implicados. La figura de arriba, que compara el diagrama de orbitales moleculares del eteno y del butadieno, trata de reflejar cualitativamente que la distancia, en términos energéticos, entre el HOMO y LUMO del segundo decrece con respecto al primero.

La teoría de orbitales moleculares permite explicar este resultado. Cuantos más orbitales atómicos estén conjugados, más orbitales moleculares resultan y, además, más próximos unos de otros se encuentran. Es decir, el salto energético entre HOMO-LUMO será menor. Y si el salto energético es menor, la longitud de onda de la radiación incidente necesaria para promover esa transición será mayor. Así, mientras que el eteno absorbe a 170 nm, el butadieno lo hace a 217 nm.

En esencia un espectrofotómetro de UV-VIS es idéntico a uno de IR o de cualquier otra técnica similar. Habrá de constar de:

a) una fuente de irradiación

tubo de descarga de hidrógeno, para el rango de UV (190-450 nm)

lámpara incandescente de tungsteno, para el rango VIS (a más de 400 nm)

b) elementos ópticos y electrónicos

monocromador, fotómetro, detector y registro

Debido a lo sensible de la técnica siempre hemos de realizar un espectro blanco de referencia para eliminar absorciones debidas al disolvente y a la celda. Si el espectro lo realizamos en fase vapor, no necesitaremos obviamente restar ningún disolvente, pero tendremos que emplear celdas de cuarzo, que son transparentes a UV.

Cuarzo: transmite por encima de 220 nm

Pyrex: transmite por encima de 300 nm

Vycor: transmite por encima de 240 nm

Si el espectro lo realizamos en disolución, debemos determinar la concentración de la muestra con mucha precisión (si se requiere de información cuantitativa) y siempre realizaremos un espectro del disolvente como referente (ciclohexano, etanol, 1,4-dioxano).

TEMA 1B. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (UV-VIS)

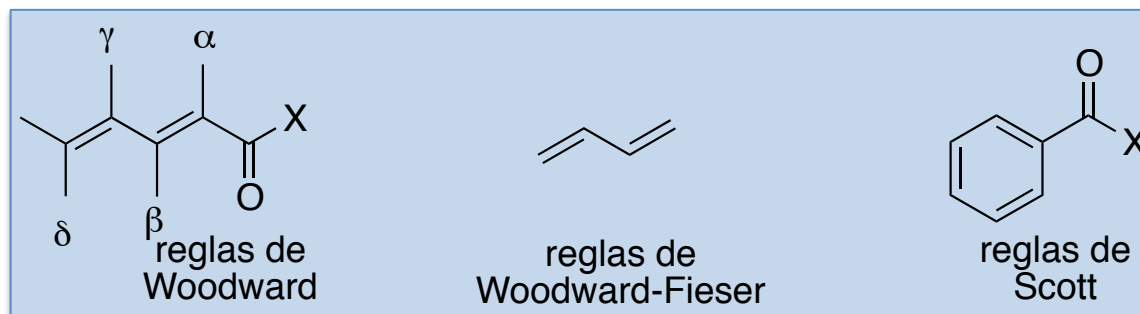
Determinación estructural.

Se han desarrollado procedimientos para determinar empíricamente el efecto de los sustituyentes sobre el valor del máximo de absorción de un compuesto dado. Es decir, podemos, a través de una serie de reglas, **estimar** la posición de un máximo de absorción a partir de un valor base correspondiente a un grupo funcional (el cromóforo) que será modificado según los sustituyentes que posea y otros condicionantes estructurales (los grupos auxocromos).

Para compuestos carbonílicos α,β -insaturados aplicamos las **reglas de Woodward**.

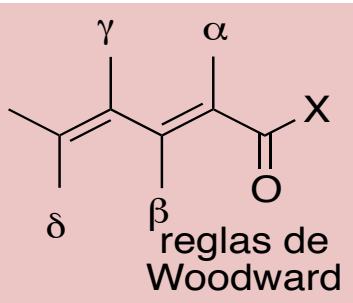
Para compuestos diénicos hablaremos de las **reglas de Woodward-Fieser**.

Para compuestos carbonílicos aromáticos hablaremos de las **reglas de Scott**.



TEMA 1B. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (UV-VIS)
Determinación estructural.

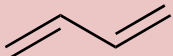
Reglas de Woodward para enonas. Estimación del máximo de absorción $\pi \rightarrow \pi^*$	Valores en nm
Valor base para X=alquilo	215
Valor base para X=H	207
Valor base para X=alquilo	193
Valor base para X=O-alquilo	193
Valor base para ciclohexenonas	215
Valor base para ciclopentenonas	202
Incrementos por...	
Por cada doble enlace adicional conjugado	+30
Por cada doble enlace exocíclico	+5
Por cada sistema diénico homoanular	+39
Por cada C-sustituyente ($\alpha / \beta / \gamma / \delta$)	+10/+12/+18/+18
Por cada Cl ($\alpha / \beta / \gamma / \delta$)	+15/+12/+0/+0
Por cada Br ($\alpha / \beta / \gamma / \delta$)	+25/+30/+0/+0
Por cada OH ($\alpha / \beta / \gamma / \delta$)	+35/+30/+0/+50
Por cada O-alquilo ($\alpha / \beta / \gamma / \delta$)	+35/+30/+17/+31
Por cada OCOCH ₃ ($\alpha / \beta / \gamma / \delta$)	+6/+6/+6/+6
Por cada S-alquilo ($\alpha / \beta / \gamma / \delta$)	+0/+85/+0/+0
Por cada NR ₂ ($\alpha / \beta / \gamma / \delta$)	+0/+95/+0/+0



reglas de Woodward

TEMA 1B. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (UV-VIS)
Determinación estructural.

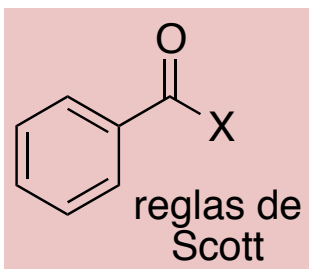
Reglas de Woodward-Fieser para dienos y polienos. Estimación del máximo de absorción $\pi \rightarrow \pi^*$	Valores en nm
Valor base para el dieno acíclico	217
Valor base para el dieno heteroanular	214
Valor base para el dieno homoanular	253
Incrementos por...	
Por cada doble enlace adicional conjugado	+30
Por cada doble enlace exocíclico	+5
Por cada C-sustituyente	+5
Por cada Cl	+5
Por cada Br	+5
Por cada O-alquilo	+6
Por cada OCOCH ₃	+0
Por cada NR ₂	+60
Por cada S-alquilo	+30



reglas de Woodward-Fieser

TEMA 1B. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (UV-VIS)
Determinación estructural.

Reglas de Scott para compuestos carbonílicos aromáticos. Estimación del máximo de absorción $\pi \rightarrow \pi^*$ (banda K)		Valores en nm
Valor base para X=alquilo		250
Valor base para X=H		250
Valor base para X=OH		230
Valor base para X=OR		230
Incrementos por sustituyentes...		
Alquilo (o/m/p)		+3/+3/+10
Cicloalquilo (o/m/p)		+3/+3/+10
Cl (o/m/p)		+0/+0/+10
Br (o/m/p)		+2/+2/+15
OH (o/m/p)		+7/+7/+25
OR (o/m/p)		+7/+7/+25
Alcóxido (o/m/p)		+11/+20/+78
NH ₂ (o/m/p)		+13/+13/+58
NR ₂ (o/m/p)		+20/+20/+85
NHCOCH ₃ (o/m/p)		+20/+20/+45



Prof. Dr. Imanol Tellitu
University of the Basque Country
(UPV/EHU)

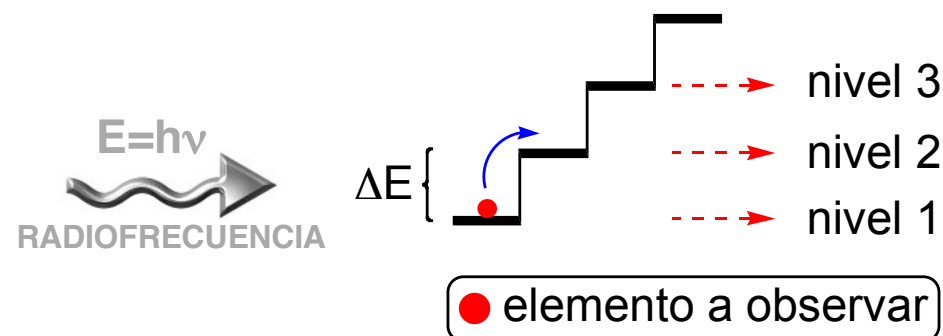
Química Orgánica

Espectroscopía y Reactividad

Tema 1C. Determinación estructural. Espectroscopía de RMN.

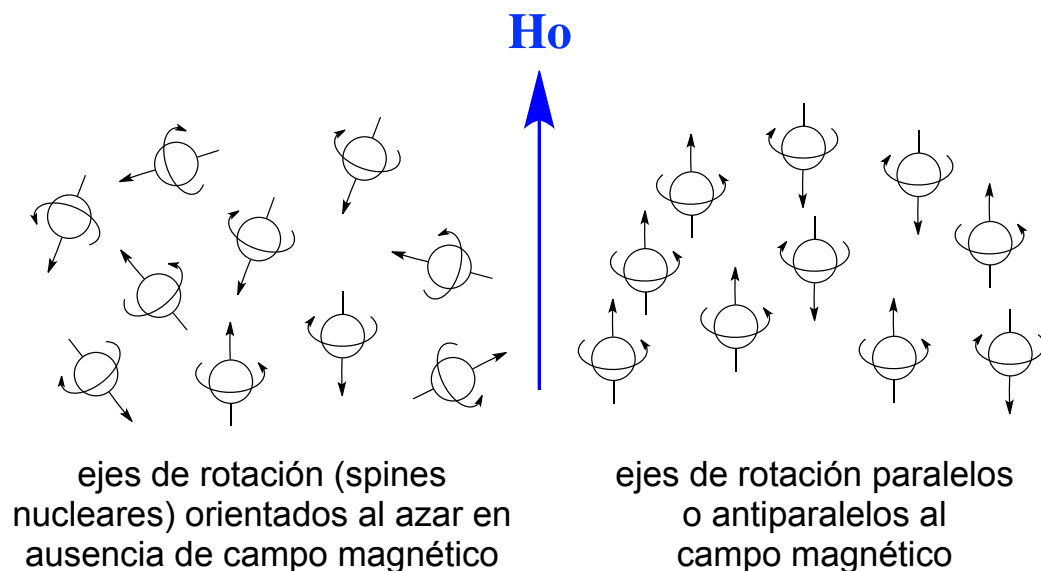
TEMA 1C. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (RMN) Fundamento teórico.

La frecuencia (energía) de la radiación absorbida ha de ser exactamente igual a la frecuencia de algún movimiento periódico, inherente o inducido, de las partículas.

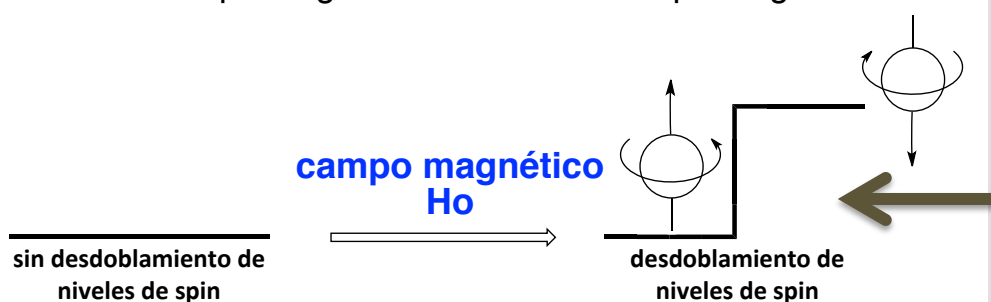


Región	Longitud de onda	Energía de excitación	Tipo de excitación
Rayos X, rayos cósmicos	< 100 nm	> 286 Kcal/mol	
Ultravioleta	100-350 nm	286-82 Kcal/mol	electrónica
Visible	350-800 nm	82-36 Kcal/mol	electrónica
Infrarrojo próximo	0,8-2,0 μm	36-14,3 Kcal/mol	deformación de enlace
Infrarrojo	2-16 μm	14,3-1,8 Kcal/mol	deformación de enlace
Infrarrojo lejano	16-300 μm	1,8-0,1 Kcal/mol	deformación de enlace
Microondas	1 cm	10^{-4} Kcal/mol	rotacional
Radiofrecuencia	metros	10^{-6} Kcal/mol	Transiciones de spines nuclear y electrónico

TEMA 1C. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (RMN) Fundamento teórico.



Al igual que una aguja imantada se orienta en una brújula según el campo magnético terrestre, así lo hacen algunos núcleos en presencia de un campo magnético externo.



La diferencia energética entre los dos niveles que se generan es de 10^{-6} Kcal/mol (aprox); es la energía correspondiente al rango de radiofrecuencias. El nivel inferior está ligeramente más poblado; son los núcleos que absorben la radiación y se promueven al nivel superior.

La frecuencia (energía) de la radiación absorbida ha de ser exactamente igual a la frecuencia de algún movimiento periódico, inherente o **inducido**, de las partículas. Los niveles de spin no existen (como existen niveles vibracionales o electrónicos). Hay que generarlos (inducirlos), y eso se consigue sometiendo la muestra a un campo magnético externo intenso.

TEMA 1C. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (RMN) Fundamento teórico.

Ciertos tipos de núcleos (^1H , ^{13}C y otros) se comportan como imanes por estar girando con una carga asociada (a ese giro lo llamamos spin nuclear) generando un momento magnético (μ). Gracias a ello pueden interactuar con un campo magnético externo de intensidad H_0 . El momento magnético de un núcleo está relacionado con su spin nuclear (es decir, con su número cuántico magnético), con su razón giromagnética y con la constante de Planck según la expresión:

$\mu = \frac{\gamma I h}{2\pi}$	μ (erg/gauss)
	$m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$ nos indica en cuántos niveles de spin se desdoblaría un núcleo en presencia de un campo magnético externo ($2l+1$).
	γ (rad/gauss \cdot s; rad/tesla \cdot s) ($1\text{T}=10^4\text{G}$) es la razón giromagnética; nos indica lo sensible que es un núcleo a un campo magnético externo; se refleja en la magnitud de la separación de niveles que se provoca. Es una constante propia de cada núcleo.
	$h = 6.62 \times 10^{-34}$ J \cdot s constante de Planck

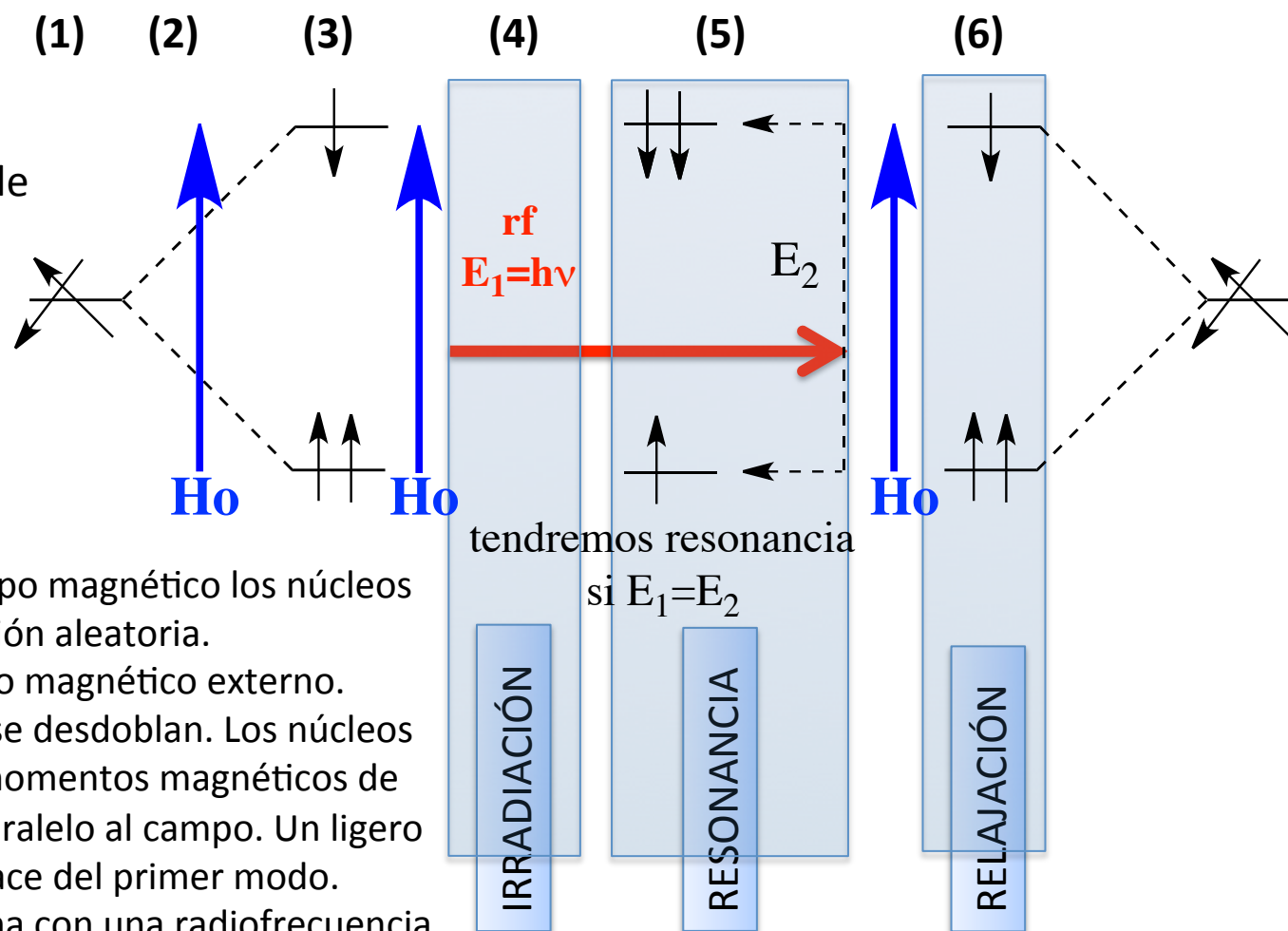
Z	A	I	ejemplos					
Par	Par	0	$^{12}_6\text{C}$	$^{16}_8\text{O}$	$^{32}_{16}\text{S}$			
Impar	Par	1, 2, 3, ...	^2_1H	$^{14}_7\text{N}$				
Par/impar	Impar	1/2, 3/2, 5/2, ...	(1/2) ^1_1H	$^{13}_6\text{C}$	$^{19}_9\text{F}$	$^{31}_{15}\text{P}$	$^{15}_7\text{N}$	
			(3/2) $^{35}_{18}\text{Cl}$	$^{37}_{18}\text{Cl}$	$^{79}_{35}\text{Br}$	$^{81}_{35}\text{Br}$		

Estos datos indican que los núcleos con $I=0$ no son observables en RMN porque en presencia de un campo magnético externo no se desdoblan en diferentes niveles energéticos de spin. Por el contrario, los núcleos con $I \neq 0$ sí lo son. Cuando $I=1/2$ decimos que tienen simetría de carga esférica, y dan lugar a espectros relativamente simples y fáciles de interpretar. Es el caso del protón y del carbono 13.

TEMA 1C. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (RMN)
Fundamento teórico.

Isótopo	Frecuencia (MHz) de RMN para un campo de 10 KG	Abundancia natural (%)	Sensibilidad relativa a campo constante	Número de spin (I)	Razón giromagnética (γ) en rad/G
¹ H	42, 576	99,9844	1	1/2	26,753
² H	6,5357	1,56x10 ⁻²	9,64x10 ⁻²	1	
³ H	45,414	-	1,21	1/2	
¹⁰ B	4,575	18,83	1,99x10 ⁻²	3	
¹¹ B	13,660	81,17	0,165	3/2	
¹² C	-	98,9	-	0	
¹³ C	10,705	1,108	1,59x10 ⁻²	1/2	6,728
¹⁴ N	3,076	99,635	1,01x10 ⁻³	1	
¹⁵ N	4,315	0,365	1,04x10 ⁻³	1/2	
¹⁶ O	-	99,76	-	0	
¹⁷ O	5,772	3,7x10 ⁻²	2,91x10 ⁻²	5/2	
¹⁹ F	40,055	100	0,834	1/2	
²⁸ Si	-	92,28	-	0	
²⁹ Si	8,458	4,70	7,85x10 ⁻²	1/2	
³⁰ Si	-	3,02	-	0	
³¹ P	17,236	100	6,64x10 ⁻²	1/2	
³² S	-	95,06	-	0	
³³ S	3,266	0,74	2,26x10 ⁻³	3/2	
³⁴ S	-	4,2	-	0	
³⁵ Cl	4,172	75,4	4,71x10 ⁻³	3/2	
³⁷ Cl	3,472	24,6	2,72x10 ⁻³	3/2	
⁷⁹ Br	10,667	50,57	7,86x10 ⁻²	3/2	
⁸¹ Br	11,499	49,43	9,84x10 ⁻²	3/2	
¹²⁷ I	8,519	100	9,35x10 ⁻²	5/2	

En la figura se describen las diferentes etapas de un proceso de resonancia.



(1) En ausencia de campo magnético los núcleos rotan con una orientación aleatoria.

(2) Aplicamos un campo magnético externo.

(3) Los niveles de spin se desdoblán. Los núcleos rotan orientando sus momentos magnéticos de modo paralelo o antiparalelo al campo. Un ligero exceso de núcleos lo hace del primer modo.

(4) Irradiamos el sistema con una radiofrecuencia.

(5) Si la energía de ésta es exactamente igual a la diferencia de energía entre los niveles de spin, el sistema absorbe. Se establece la resonancia.

(6) Interrumpimos la irradiación. El núcleo excitado vuelve a su nivel más estable y vuelve a estar disponible para ser, en su caso, nuevamente irradiado. Es la etapa de relajación.

Existe una relación proporcional entre la intensidad del campo magnético H_0 aplicado y la diferencia energética entre los niveles de spin que éste genera. En las expresiones de abajo E_1 es la energía de la radiofrecuencia con la que irradiamos el sistema y E_2 es la diferencia, en términos energéticos, entre los dos niveles de spin que el campo magnético genera.

$$E_1 = hv$$
$$E_2 = \frac{h \gamma H_0}{2\pi}$$

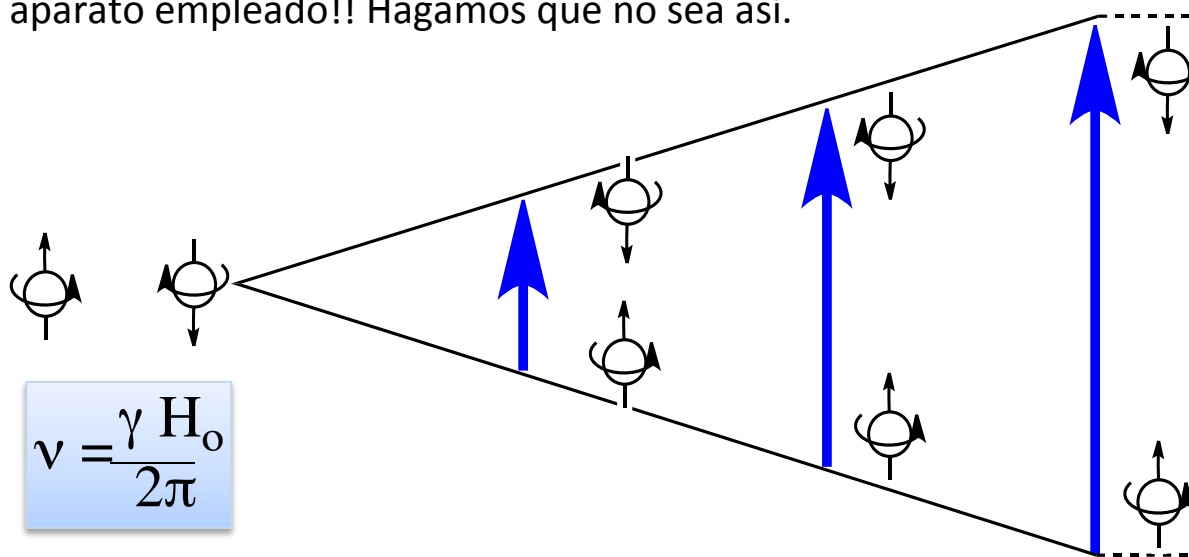
estas dos magnitudes energéticas se igualarán para cumplir la condición de resonancia

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad (\text{frecuencia de Larmor})$$

(KG) (MHz)

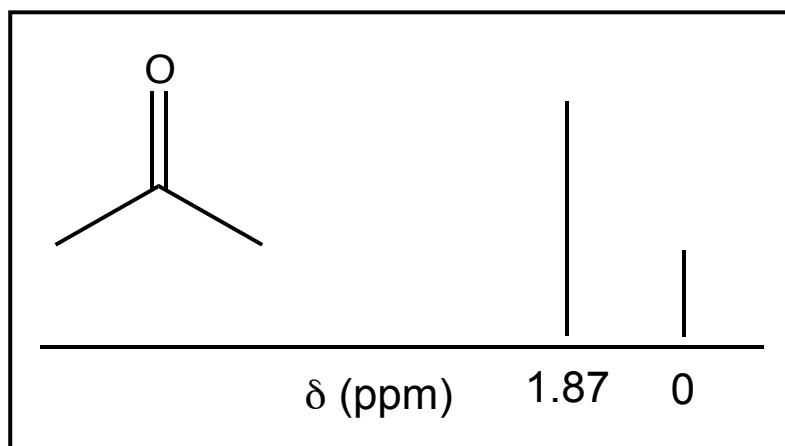
esta proporción nos indica que a mayor intensidad del campo aplicado, mayor desdoblamiento de niveles; y también que la magnitud del desdoblamiento depende del núcleo observado a través de su razón giromagnética

Es decir, para cumplir la condición de resonancia en un aparato que genere un campo magnético de 1.4 T (teslas) habrá que irradiar con una radiofrecuencia menor (con una proporcionalidad lineal, según la expresión de Larmor) que si empleamos un aparato que genere un campo de 2.35 T. Pero eso haría imposible una comparación de resultados: ¡¡el valor depende del aparato empleado!! Hagamos que no sea así.



Además, debemos referenciar esos valores con respecto a un valor arbitrario. El compuesto a cuyo valor de absorción damos un valor arbitrario lo llamamos referencia interna. Al tetrametilsilano, empleado muy habitualmente como referencia interna, le asignamos arbitrariamente un valor de absorción cero.

$$\delta \text{ (ppm)} = \frac{\nu \text{ (compuesto)} - \nu \text{ (referencia interna) en Hz}}{\nu \text{ (aparato) en MHz}} \times 10^6$$



el valor de absorciones se da en valores de frecuencia (Hz)

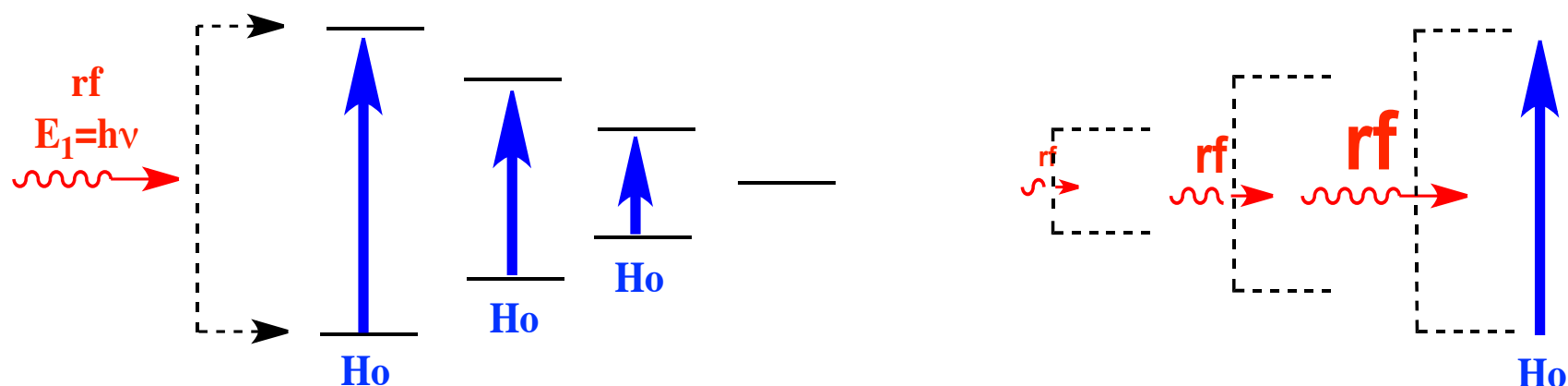
recordemos que frecuencia y campo están relacionados por un factor $\gamma/2\pi$.

Así, por ejemplo, los protones de la acetona absorben a 112.3 Hz en un aparato de 60 MHz y a 187.0 Hz en un aparato de 100 MHz. Si hacemos el cociente, como indica la expresión de **desplazamiento químico (δ)**, obtendremos un valor constante (independiente del aparato empleado) de 1.87 ppm.

Otra consecuencia de esta proporcionalidad nos indica que 1 ppm en un aparato de 250 MHz se corresponde con 250 Hz, y 1 ppm en un aparato de 800 MHz con 800 Hz. A eso lo llamamos **resolución**.

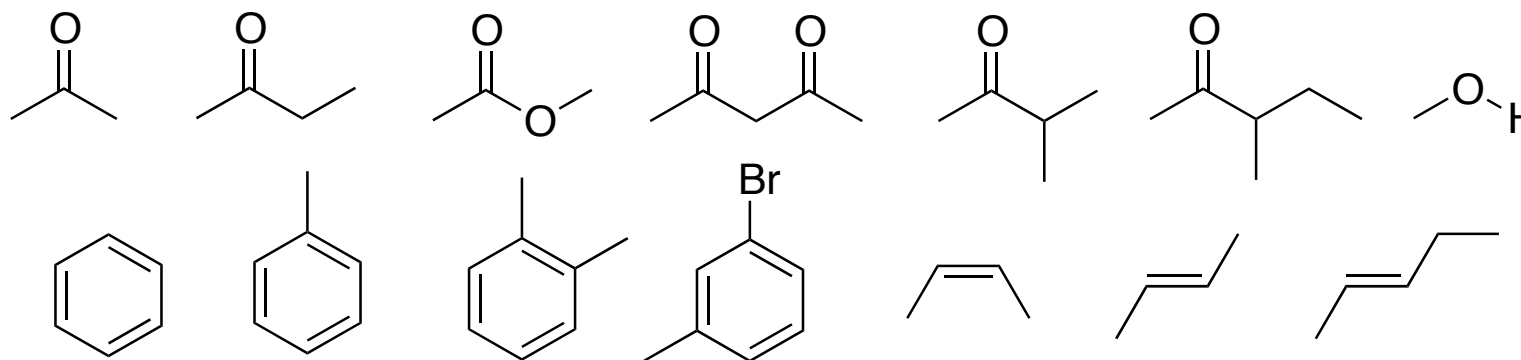
TEMA 1C. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (RMN) El desplazamiento químico (δ).

Desde el punto de vista instrumental, la condición esencial de resonancia, esto es, la igualdad entre diferencia de niveles de spin generada y la energía de la radiofrecuencia con la que irradiamos, puede lograrse de dos modos: (1) irradiando con una radiofrecuencia constante y haciendo ligeras modificaciones en el valor de la intensidad del campo hasta conseguir la condición de resonancia (izquierda, situación más habitual en la construcción de espectrofotómetros de RMN), o (2) manteniendo inalterado el valor de campo y haciendo ligeras modificaciones en el valor de energía de la radiofrecuencia con el mismo fin (derecha).

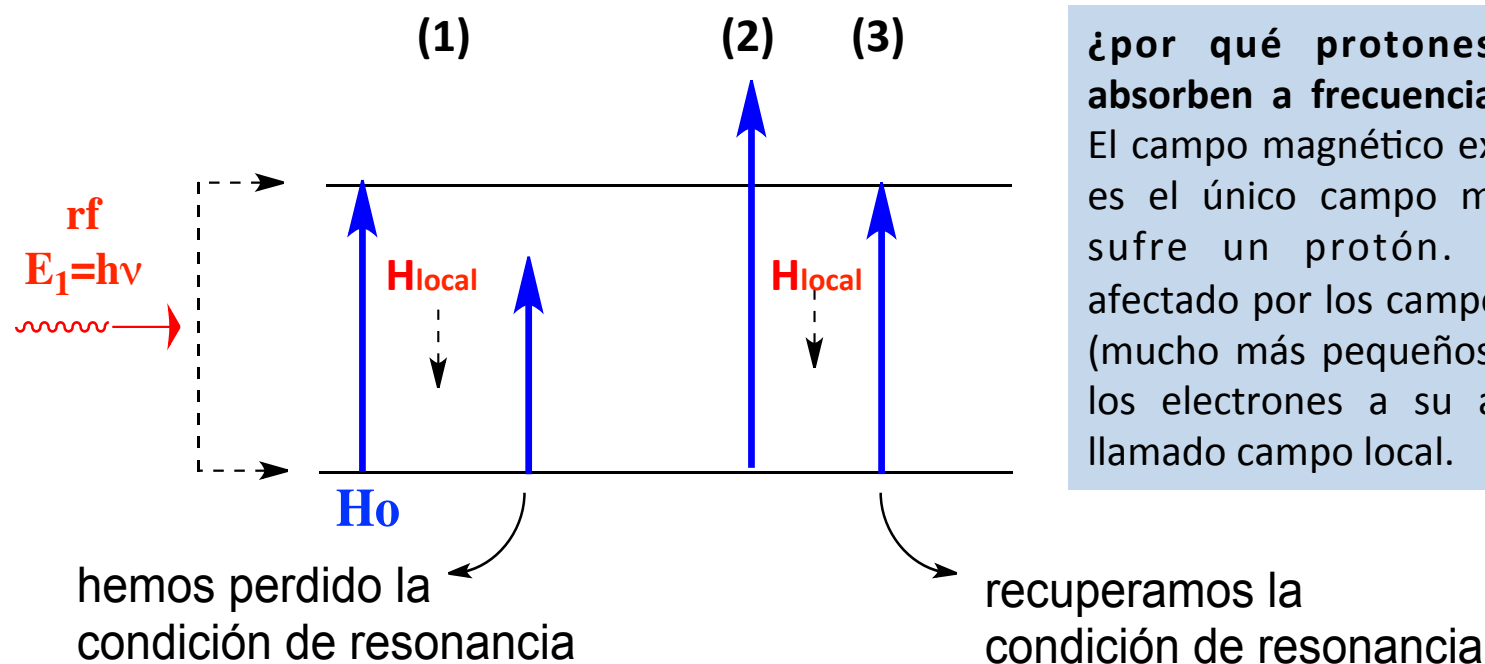


Los aparatos de 60 MHz (para protón) se construyen con imanes permanentes; los de 100 MHz, con electroimanes; y los de mayores valores (200-800 MHz) con imanes superconductores.

De todo lo dicho hasta ahora podría deducirse que cualquier protón de cualquier compuesto daría lugar a una señal, lo cual sería de nulo valor identificativo. Eso no es así. **Una molécula proporciona en RMN de ^1H o de ^{13}C tantas señales como hidrógenos o carbonos diferentes tenga.** Hay que aprender, por tanto, a distinguir protones magnéticamente equivalentes.



Se propone al alumno que practique con los ejemplos anteriores para aprender a identificar cuántos protones diferentes o cuántos carbonos diferentes tiene cada una de esas moléculas, es decir, cuántas señales diferentes producirían en sus espectros de RMN.



¿por qué protones diferentes absorben a frecuencias diferentes?
El campo magnético externo (H_0) no es el único campo magnético que sufre un protón. También es afectado por los campos magnéticos (mucho más pequeños) que ejercen los electrones a su alrededor (H_l) llamado campo local.

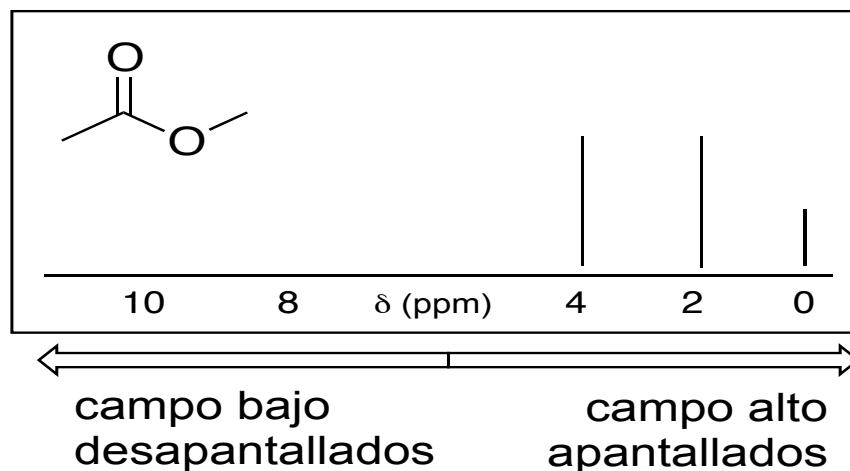
(1) Como cada núcleo diferente tiene un entorno electrónico diferente a su alrededor que provoca un campo local opuesto al externo, tendremos que **(2)** modificar para cada uno de ellos el valor de H_0 con el fin de que **(3)** todos ellos cumplan la condición de resonancia. En definitiva, diferentes núcleos absorberán (resonarán) con valores de campo ligeramente diferentes y generarán otras tantas señales ya que la corrección de H_0 que debemos hacer para cada protón es diferente.

TEMA 1C. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (RMN)

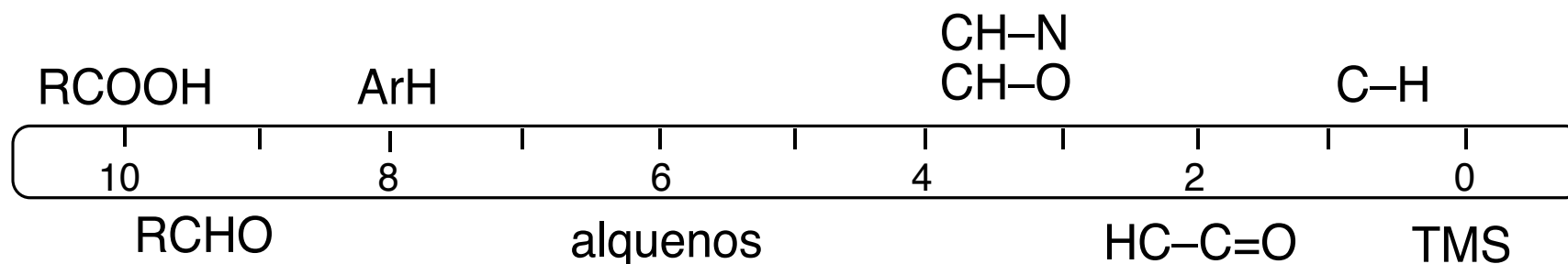
El desplazamiento químico (δ).

En virtud de la magnitud de esos campos locales y de la mayor o menor corrección que debemos hacer sobre el campo magnético externo, diferenciaremos dos zonas en el espectro. Abajo se resume esquemática y aproximadamente las regiones en la que absorben diferentes tipos de núcleos.

Los sustituyentes retiran carga del entorno del núcleo observado, lo desapantallan. El campo local es pequeño, luego hay que corregirlo poco (campo bajo).



Los sustituyentes no retiran carga del entorno del núcleo observado, está apantallado. El campo local es grande, luego hay que corregirlo mucho (campo alto).



TEMA 1C. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (RMN) El desplazamiento químico (δ).

Los protones de alcoholes, aminas y, en general, de cualquier compuesto capaz de establecer un puente de hidrógeno verá cómo sus valores de absorción aparecerán en un rango amplio. Si un puente de hidrógeno se establece por captación o cesión de carga, la densidad electrónica alrededor de los protones implicados, y el campo local, variará mucho, y, así, el desplazamiento químico de estos protones variará mucho con la concentración, disolvente y temperatura.

ROH (0.5-5.0 ppm)

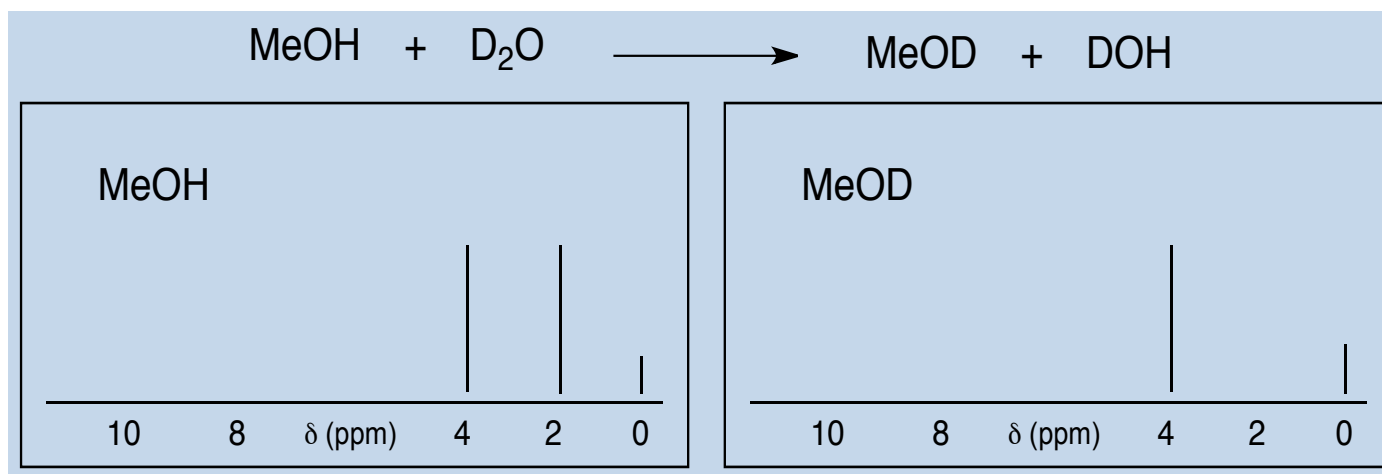
ArOH (5.0-8.0 ppm)

RCOOH (10.0-13.0 ppm)

RNH₂ (0.5-4.0 ppm)

ArNH₂ (2.5-5.0 ppm)

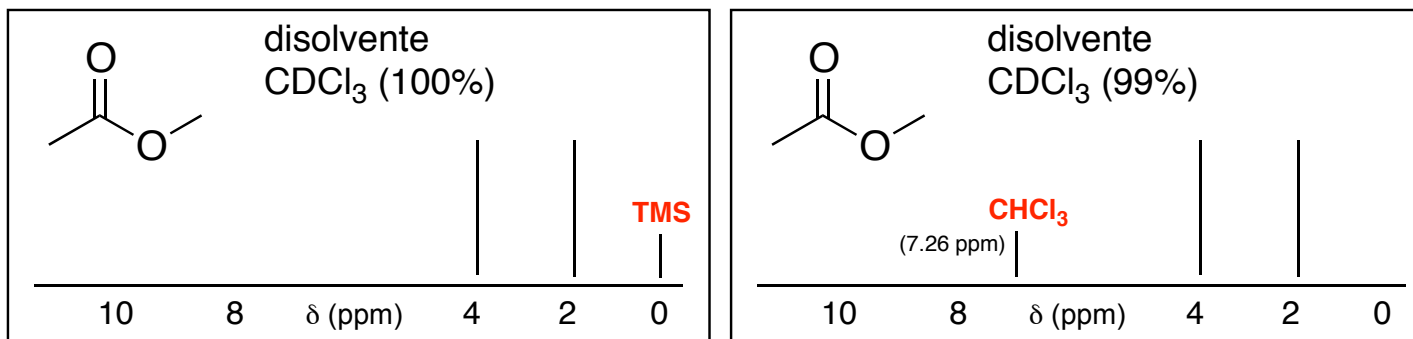
RCONH₂ (5.0-10.0 ppm)



Si sospechamos que este tipo de protones está presente en la molécula que estamos intentando identificar, debemos hacer un experimento de intercambio isotópico con agua deuterada. En el ejemplo de la figura, la señal a 2 ppm desaparece (“intercambia”) con agua deuterada. Se trata del hidrógeno correspondiente al grupo OH.

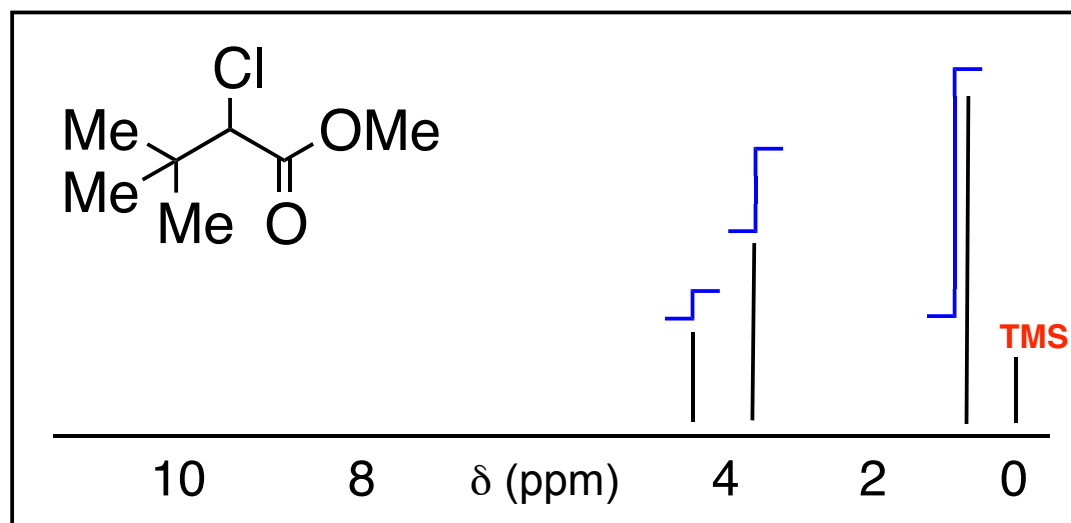
TEMA 1C. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (RMN) El disolvente.

Si los disolventes, que serán orgánicos, también tienen protones en su estructura, y si además están en una cantidad enormemente mayor que nuestro compuesto, ¿qué debemos hacer para ver señales de nuestro compuesto y no del disolvente? Fácil. Empleemos disolventes orgánicos sin protones, disolventes deuterados. Los más habituales son CDCl_3 , THF-d8, MeOD, MeCN-d3, DMSO-d6, ...



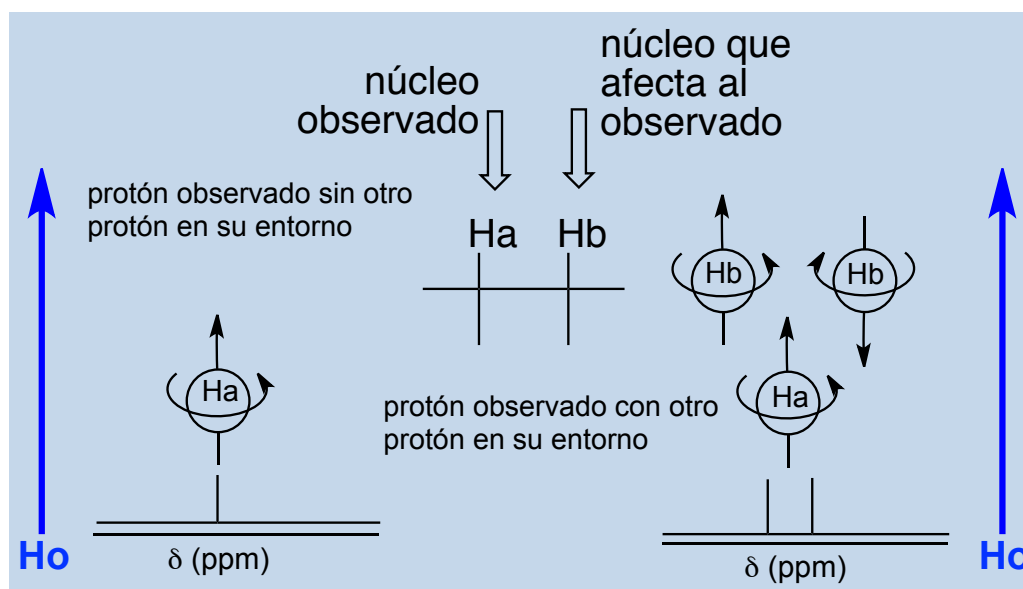
El grado de deuteración de estos disolventes es prácticamente del 100%. Pero no interesa que sea completa ya que si disponemos, digamos, de CDCl_3 deuterado al 99.8%, un 0.2% será CHCl_3 . Sabemos que el protón del cloroformo resuena a un valor constante de 7.26 ppm con respecto al TMS. En este caso podremos evitar el empleo de TMS porque la porción no deuterada del CDCl_3 actuará como referencia interna.

Como en cualquier otra espectroscopía de absorción, en la espectroscopía de RMN rige la ley de Lambert-Beer, de tal modo que **la intensidad de la absorción es proporcional a la concentración de quien produce esa absorción**. En este caso diremos que una señal será tanto más intensa cuantos más núcleos iguales la produce.



El 2-cloro-3,3-dimetilbutanoato de metilo producirá 3 señales en RMN de protón. Una de ellas será producida por 9 protones equivalentes; otra será producida por 3 protones equivalentes; y una tercera señal será producida por un único protón. Ello se reflejará en el área debajo de cada pico y el aparato lo expresará en forma de un escalón sobre la señal, de tal modo que la altura del escalón (**la integral**) es proporcional al número de protones que la produce.

Hemos dicho que los pequeños campos magnéticos generados por la circulación electrónica alrededor de un protón determinan la frecuencia a la que absorbe cada protón. Pero, ¿qué efecto causa sobre un protón el campo magnético generado por un protón vecino? Los protones son cargas en movimiento, luego también generan, al igual que hemos visto anteriormente con los electrones, pequeños campos magnéticos que se orientarán de modo paralelo o antiparalelo al campo magnético externo (o al núcleo observado). Por ello, para cada una de estas dos situaciones debemos corregir el campo aminorándolo o reforzándolo. ¡La señal se desdobra!



Acoplamiento (spin-spin): fenómeno por el cual una señal se desdobra en un espectro de RMN.

Constante de acoplamiento (J): distancia, medida en Hz, entre las líneas de una misma señal que se ha desdoblado. Al igual que el desplazamiento químico, es independiente de H_0 .

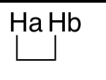
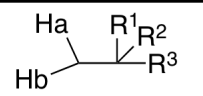
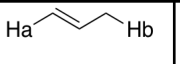
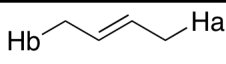
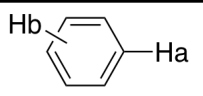
Multiplicidad: grado de desdoblamiento de una señal que sufre acoplamiento.

TEMA 1C. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (RMN)

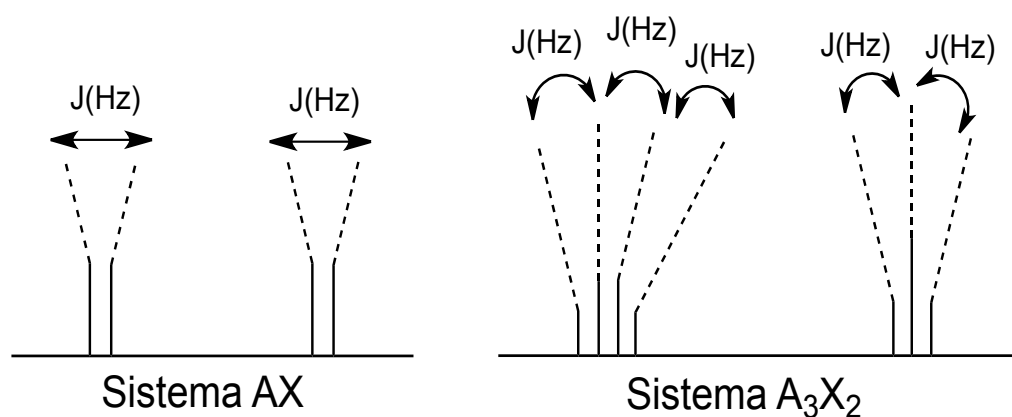
La multiplicidad de las señales.

A medida que el núcleo observado tiene en su entorno (a dos o tres enlaces de distancia principalmente, o más en sistemas conjugados) un mayor número de núcleos que lo afectan, su señal se hará más compleja. Pero esta complejidad no hay que entenderla como una dificultad adicional, sino que es beneficioso ya que nos da información estructural muy importante.

Protón observado	Número de protones vecinos equivalentes	Dirección de spin de los protones vecinos (Paralelo o Antiparalelo a Ho)	Multiplicidad intensidad
Ha	0	-	1 (singlete, s)
Ha	1	P A	2 (doblete, d)
Ha	2	PP PA AP AA	3 (triplete, t) 1:2:1
Ha	3	PPP PPA PAP APP AAP APA PPA AAA	4 (cuadruplete, c/q) 4 (tetraplete, c/q) 1:3:3:1

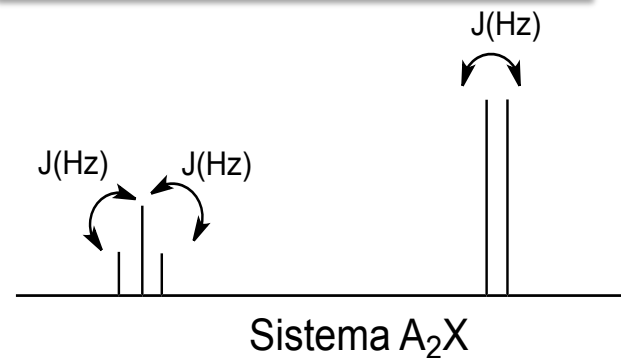
Tipo de subestructura					
acoplamiento	Vecinal	Geminal	Alílico	Homoalílico	Aromático

Dependiendo de la magnitud relativa entre el valor de la constante de acoplamiento entre dos señales acopladas y su separación, medida en hercios, podemos plantear estas dos situaciones:



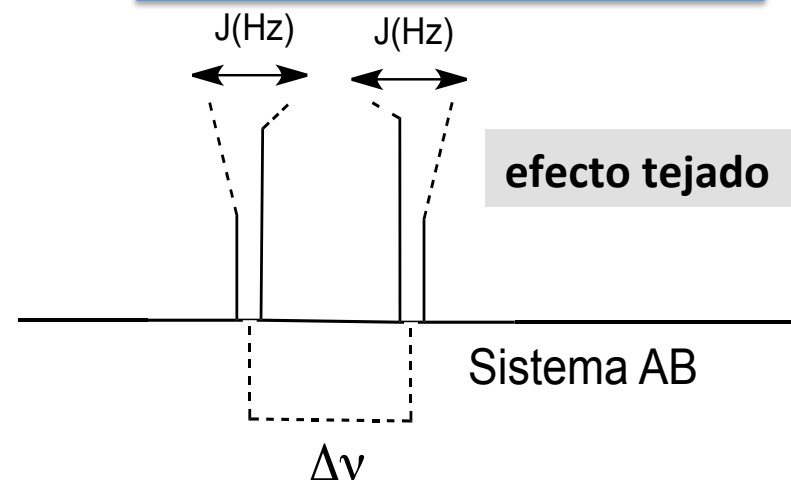
Acoplamiento de primer orden

$\Delta\nu/J > 10$



Acoplamiento de segundo orden

$\Delta\nu \approx J$



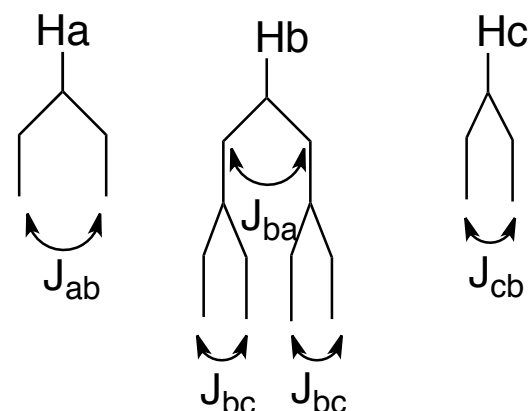
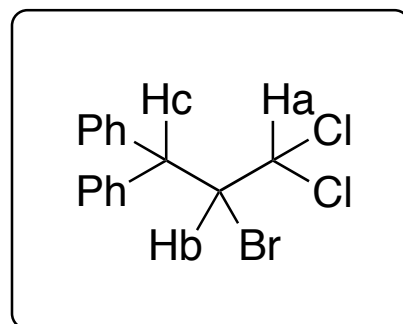
efecto tejado

En el acoplamiento de segundo orden, a medida que las señales acopladas se van aproximando (tienen desplazamiento químico similares), la intensidad de los brazos interiores del multiplete crecen a medida que decrece la intensidad de los exteriores. A este fenómeno lo denominamos "efecto tejado". Los llamamos sistemas A_nB_m .

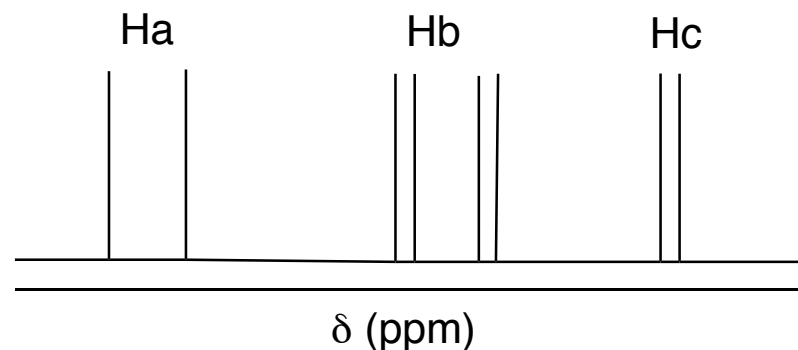
TEMA 1C. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (RMN)

La multiplicidad de las señales.

¿y si un protón sufre el efecto de varios protones diferentes entre ellos?



δ (ppm) 5.86 (d, J=8.2, 1H, Ha)
 δ (ppm) 4.82 (dd, J=8.2, 3.3, 1H, Hb)
 δ (ppm) 4.36 (d, J=3.3, 1H, Hc)



Estos valores se corresponden con el punto central del multiplete. Entre paréntesis se indica la multiplicidad de la señal, su constante de acoplamiento, su integración y la identificación del núcleo a quien corresponde la absorción. **dd** significa “doble doblete”

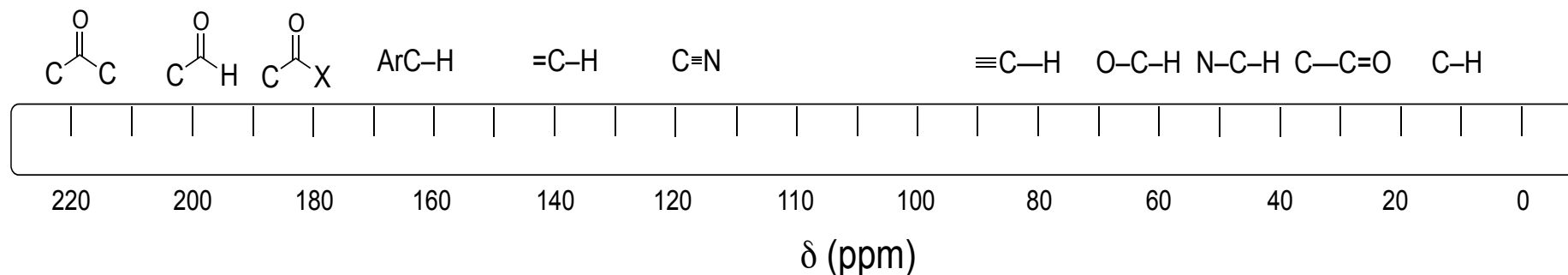
TEMA 1C. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (RMN)

RMN de carbono trece.

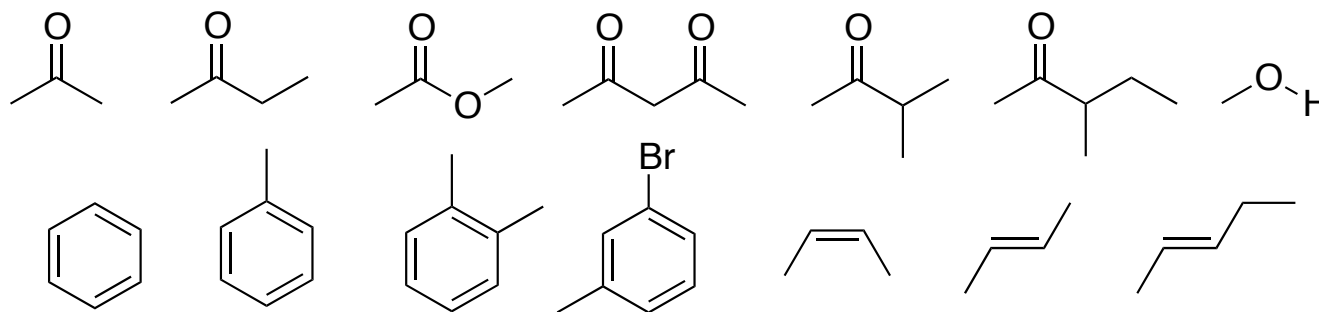
Todo lo referido a RMN de protón en figuras anteriores es de igual aplicación a cualquier otro núcleo activo. Para el caso de RMN de carbono trece tendremos las siguientes particularidades en relación al de protón:

Abundancia natural	¹ H ¹³ C	99,98% 1,11%	La relación señal/ruido es mucho más favorable en RMN de ¹ H que en RMN de ¹³ C.
Razón giromagnética (γ)	¹ H ¹³ C	26,753 6,728	La sensibilidad en RMN de ¹³ C es 4 veces menor.
Número de spin (I)	¹ H ¹³ C	1/2 1/2	El tipo y número de transiciones y, por lo tanto, de multiplicidad de las señales son iguales.
Frecuencia de resonancia en un aparato de 10 KG	¹ H ¹³ C	42,576 10,705	Cuando irradiamos con una radiofrecuencia de 42 MHz sólo excitamos (y vemos) ¹ H , y cuando lo hacemos con una de 10 MHz sólo excitamos (y vemos) núcleos de ¹³ C.
Integración	¹ H ¹³ C	Sí No	En condiciones habituales, el área bajo cada señal en ¹³ C no es proporcional al número de núcleos que la produce.
Desplazamiento químico	¹ H ¹³ C	0-10 0-220	También necesitamos referencia interna por las mismas razones que en RMN de ¹ H .

TEMA 1C. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (RMN)
RMN de carbono trece. Desplazamiento químico.



La situación más habitual que nos encontramos referida a la multiplicidad de las señales de carbono trece se corresponde con el acoplamiento con protones unidos a él. Se propone al alumno que practique con los ejemplos anteriores para aprender a identificar cuántos protones diferentes o cuántos carbonos diferentes tiene cada una de esas moléculas y, vista la información de la figura siguiente, que indique cuál sería la multiplicidad de esas señales.



En atención al fenómeno de la multiplicidad, la espectroscopía de RMN de carbono trece puede realizarse en varios modos:

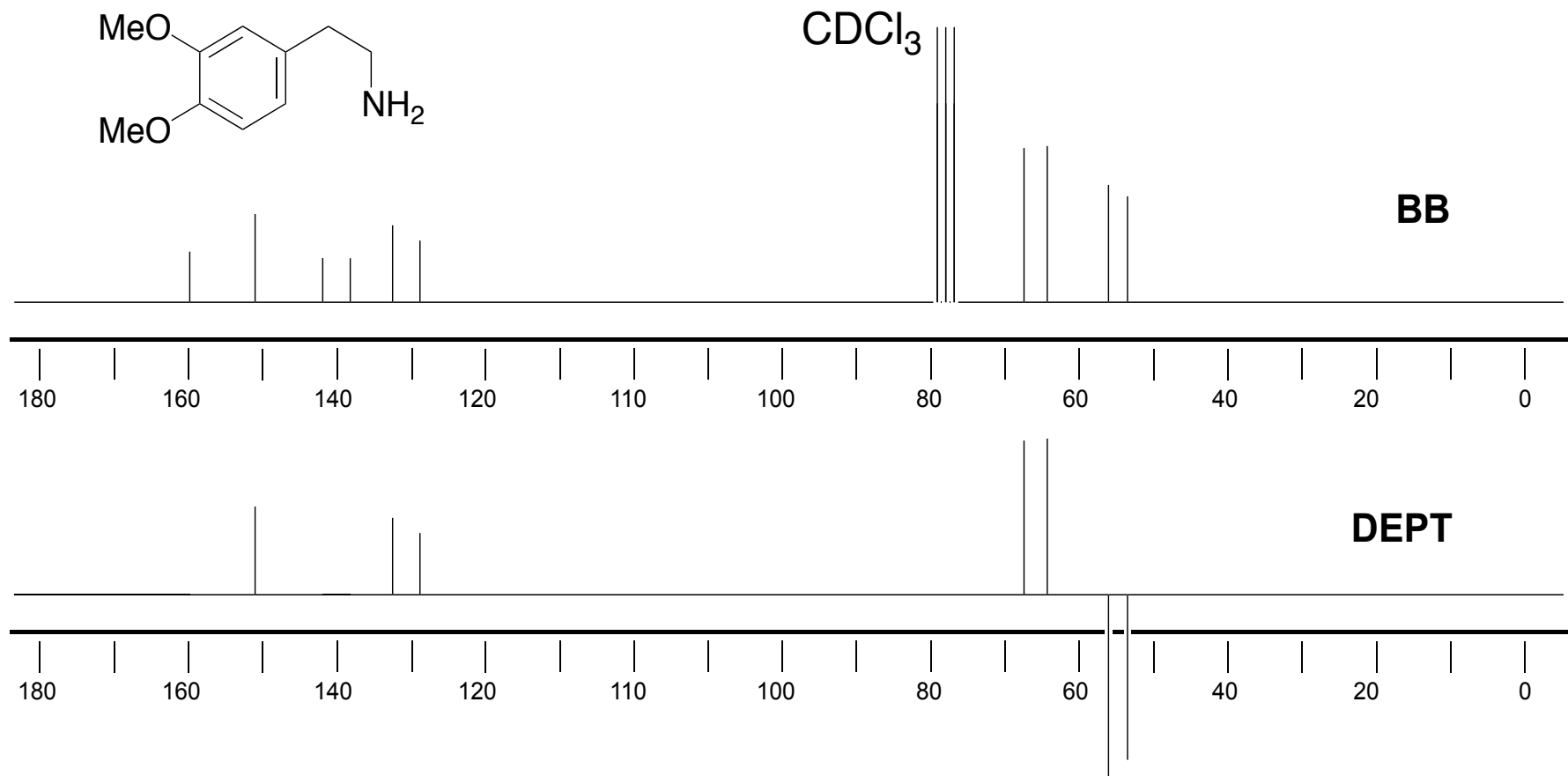
Sin desacoplamiento de protón: Los espectros que resultan son complicados de interpretar ya que en ellos están presentes todos los acoplamientos posibles con los núcleos de ^{13}C .

BB (broad band): Imposibilitamos todos los acoplamientos entre los núcleos de ^{13}C y los protones por lo que el espectro correspondiente mostrará tantos singletes como núcleos diferentes de ^{13}C tenga la molécula.

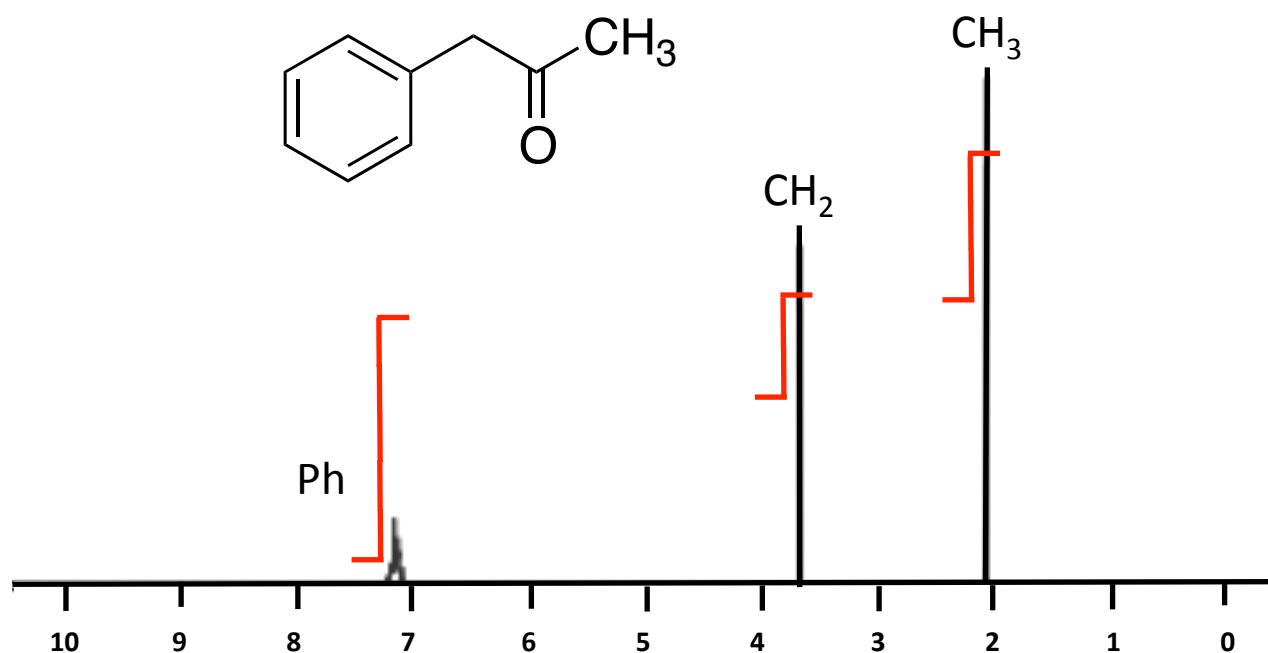
Off resonance: Se registra el espectro manteniendo los acoplamientos entre los núcleos de ^{13}C y los protones directamente unidos a ellos.

DEPT: El espectro registra únicamente singletes. Estos serán idénticos a los obtenidos en el modo BB para los carbonos de tipo CH y CH_3 . Las señales debidas a carbonos CH_2 se invierten y los carbonos cuaternarios no aparecen.

TEMA 1C. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (RMN)
RMN de carbono trece. Multiplicidad de las señales.

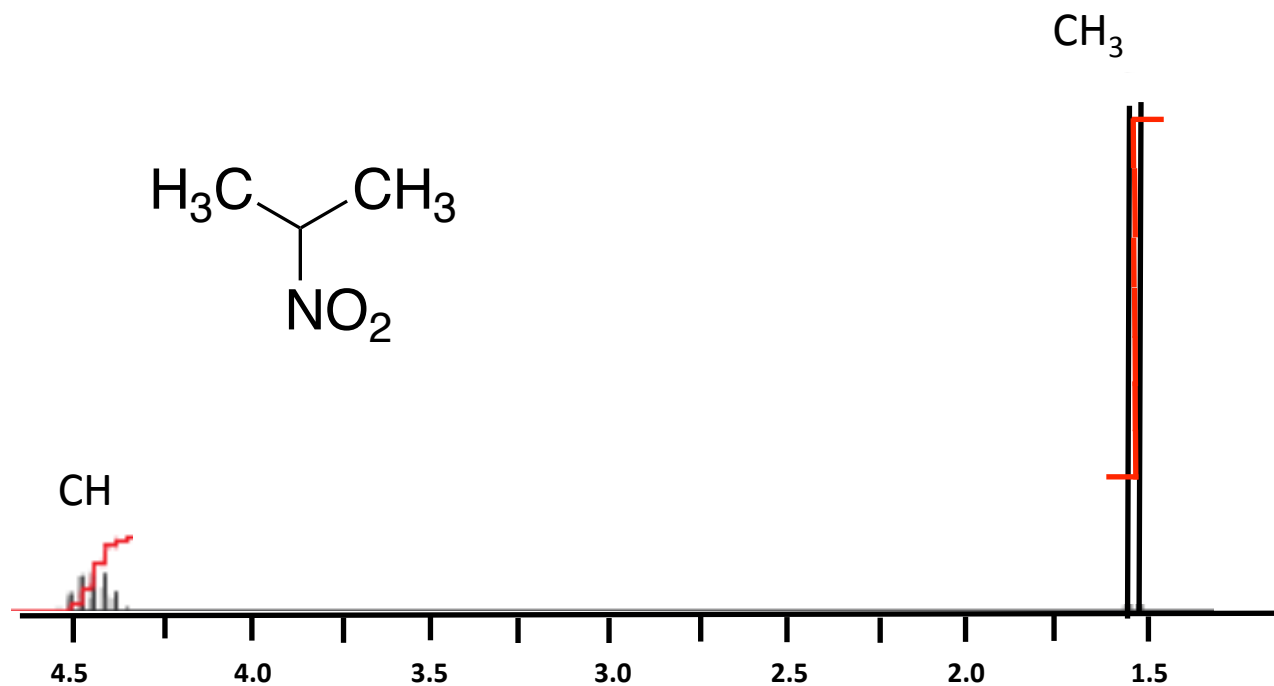


TEMA 1C. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (RMN)
Ejemplos.



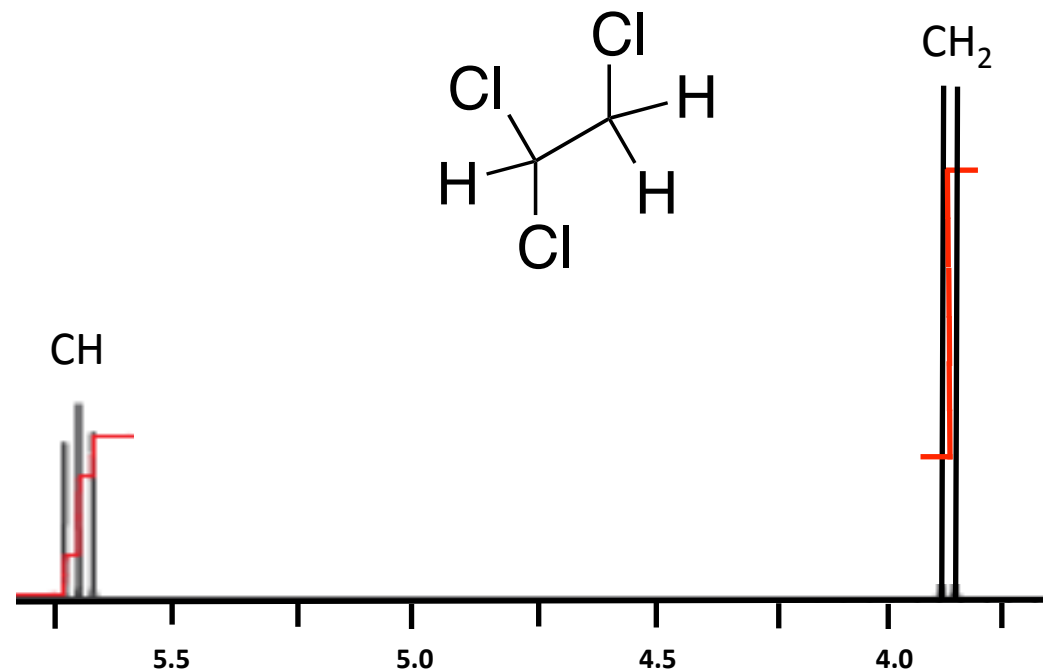
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)=7.22-7.02 (m, 5H, Ph), 3.52 (s, 2H, CH₂), 2.02 (s, 3H, CH₃).

TEMA 1C. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (RMN)
Ejemplos.



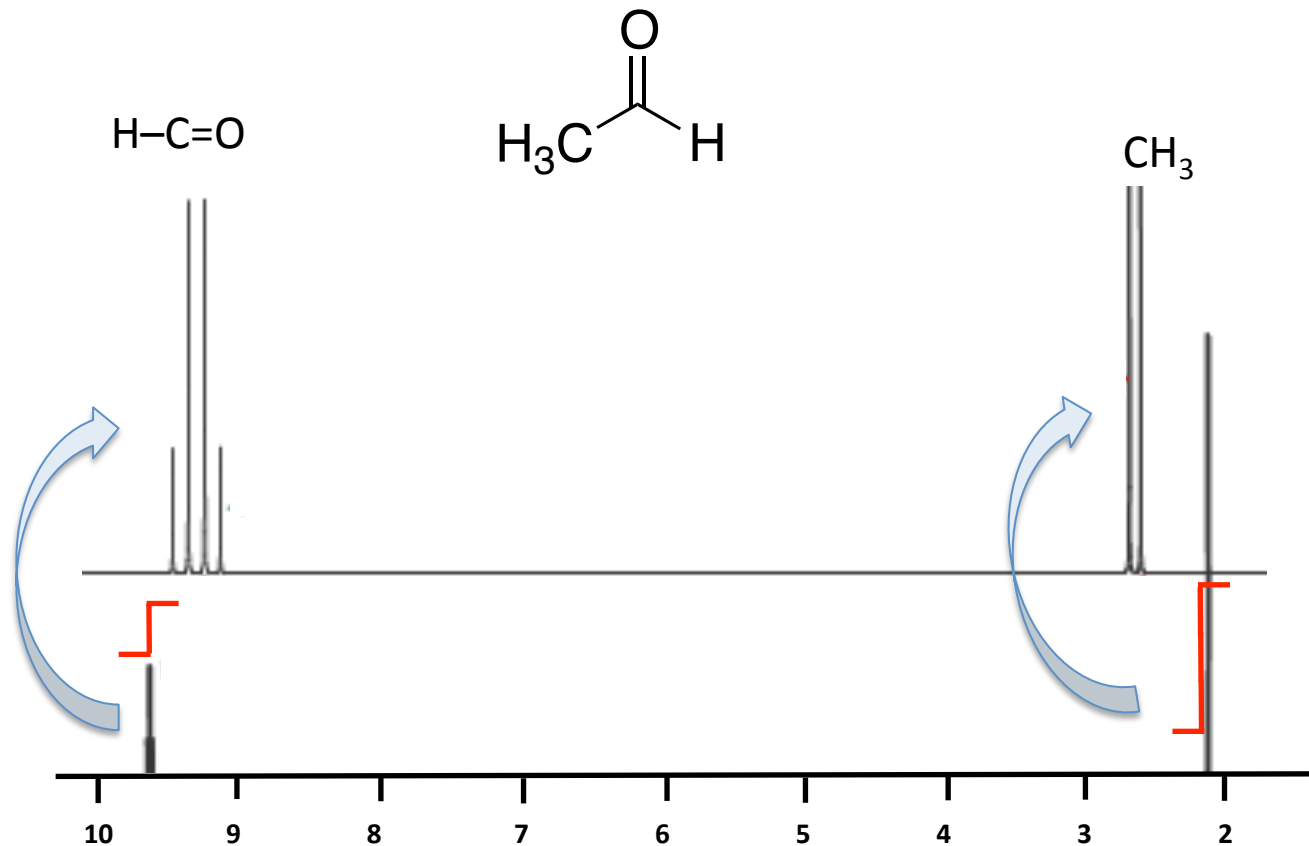
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm)=4.46 (hept, $J=6.7$, 1H, CH), 1.52 (d, $J=6.7$, 6H, $2\times\text{CH}_3$).

TEMA 1C. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (RMN)
Ejemplos.



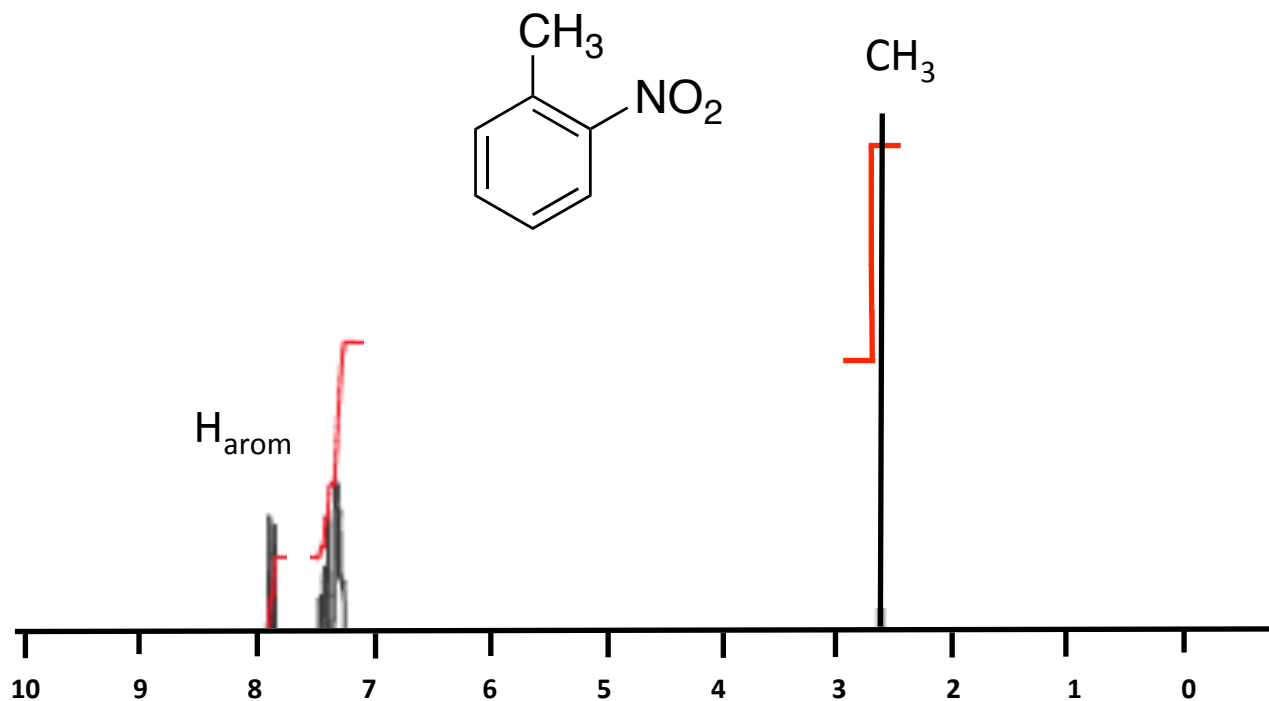
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm)=5.54 (t, $J=7.3$, 1H, CH), 3.83 (d, $J=7.3$, 2H, CH₂).

TEMA 1C. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (RMN)
Ejemplos.



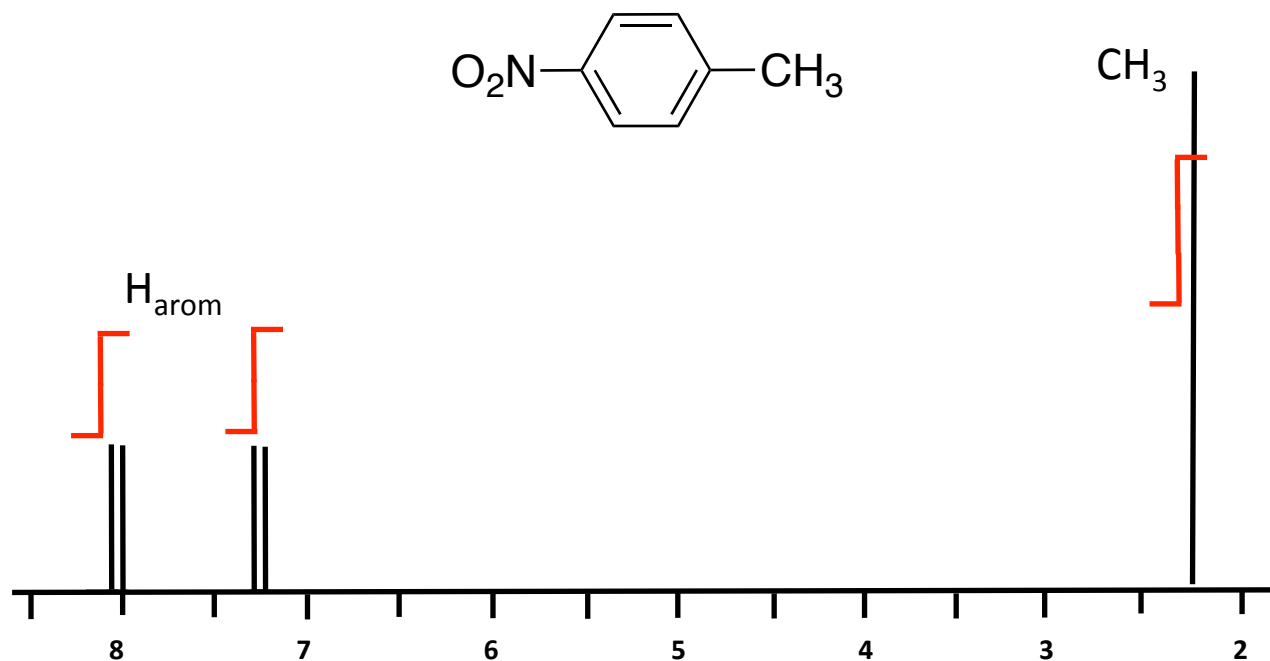
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm)=9.54 (q, $J=4.3$, 1H, CHO), 2.23 (d, $J=4.3$, 3H, CH_3).

TEMA 1C. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (RMN)
Ejemplos.



RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm)=7.91-7.87 (m, 1H, H_{arom}), 7.41-7.27 (m, 3H, H_{arom}), 2.56 (s, 3H, CH_3).

TEMA 1C. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (RMN)
Ejemplos.



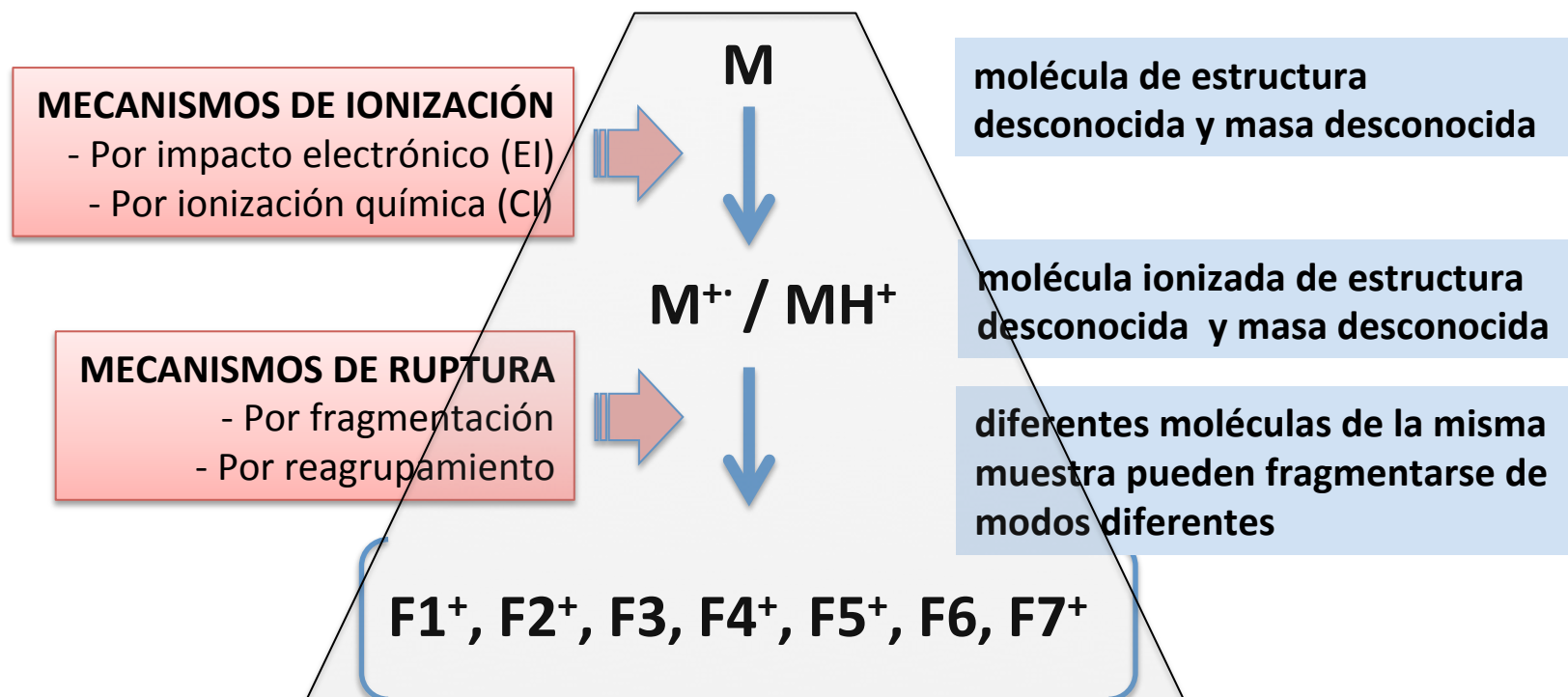
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm)=8.01-7.97 (d, $J=8.0$, 2H, H_{arom}), 7.33-7.27 (d, $J=8.0$, 2H, H_{arom}), 2.36 (s, 3H, CH_3).

Prof. Dr. Imanol Tellitu
University of the Basque Country
(UPV/EHU)

Química Orgánica

Espectroscopía y Reactividad

Tema 1D. Determinación estructural. Espectrometría de masas.



M⁺ (o MH⁺) es una especie ionizada de alta energía, generada a partir de nuestra molécula bajo estudio (M), que se descompone parcialmente en las especies F1-F7, fragmentos de la original. De entre ellas, sólo se detectan las que posean carga positiva. El aparato informa sobre la masa de esos fragmentos y nosotros proponemos su estructura. Establecida la estructura de los fragmentos, los recomponemos a modo de rompecabezas para asignar la estructura de la molécula original M.

1. La muestra se inyecta en el aparato en forma de disolución muy diluida (50 ppm, 0.05 mg/mL) en donde se vaporiza por la alta temperatura y alto vacío ($\approx 10^{-6}$ mmHg).
2. La molécula es bombardeada por un haz de electrones de alta energía (70 eV, 1600 Kcal/mol) extrayéndole un electrón de valencia y generando un catión-radical M^+ . ($M + e^- \longrightarrow M^+ + 2 e^-$). Este es el mecanismo de ionización por **impacto electrónico**.
3. El catión-radical es una especie de alta energía que tratará de liberarla descomponiéndose en fragmentos, algunos neutros y algunos cargados. A mayor energía suministrada, en mayor medida se fragmentará la molécula.
4. Las especies cargadas positivamente son aceleradas y dirigidas hacia un imán de sector curvo. Como cada fragmento tiene masa diferente, describirán una trayectoria curva de diferente radio. Se separan y se detectan independientemente. Así tenemos la masa de los fragmentos (sólo de los cargados positivamente).

El radio de la trayectoria curva de los fragmentos depende de su masa (m), de su velocidad (v), de su carga (z) y de la intensidad del campo magnético aplicado (B) según la expresión:

$$r = \frac{m v}{z B}$$

A su vez, la velocidad del fragmento depende de su masa, su carga y del potencial de aceleración (V) según la expresión:

$$v^2 = \frac{2 z V}{m}$$

Igualando las expresiones anteriores, considerando que B y U son valores constantes en el aparato, nos queda que:

$$\frac{m}{z} = \frac{r^2 B^2}{2V}$$

Es decir, la relación m/z es proporcional al cuadrado de r . Dicho de otro modo, el aparato no registra valores de m , sino de m/z ; pero por lo general, no siempre, z es igual a 1.

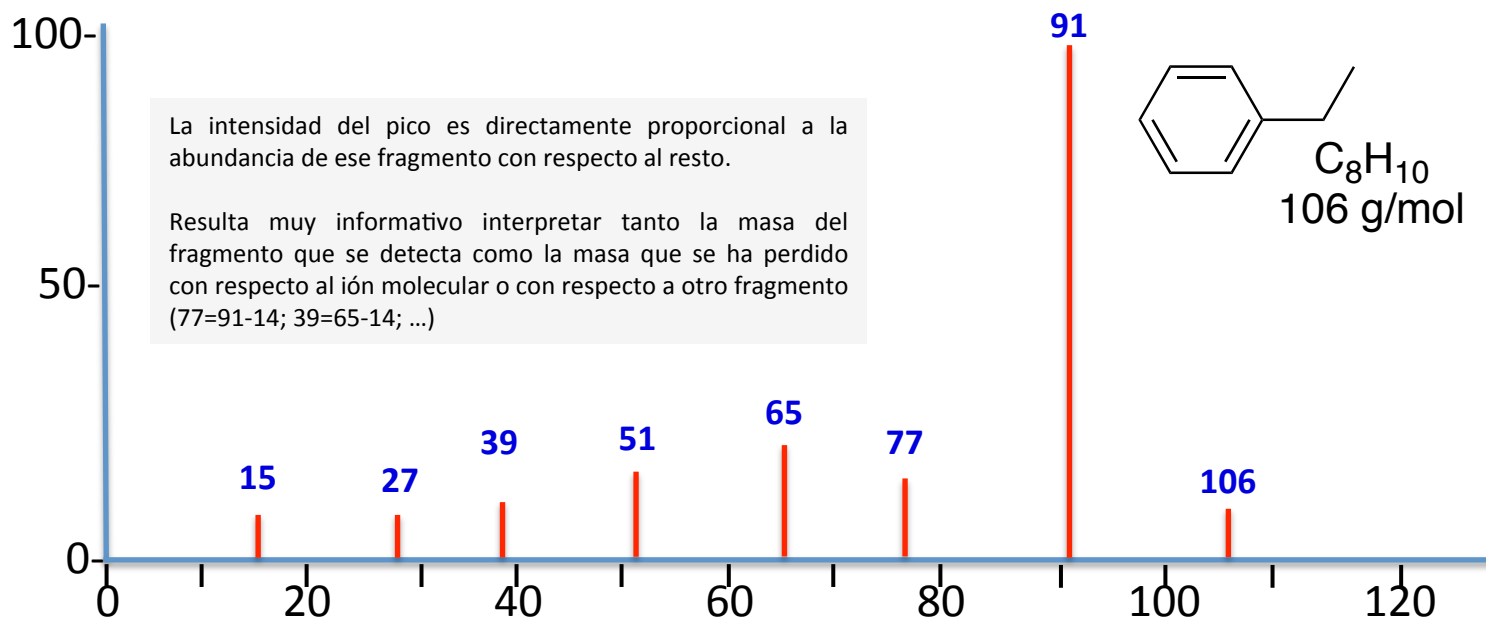
Además de la ionización por impacto electrónico existe un segundo método de ionización llamado de **ionización química**. En este caso, la muestra se somete a la acción de metano ionizado ($\text{CH}_5^+/\text{C}_2\text{H}_5^+$), llamado plasma, quien le transfiere un protón generándose la especie MH^+ .

La especie MH^+ es mucho más estable que el catión-radical generado por impacto electrónico por lo que se fragmentará mucho menos, obtendremos menos fragmentos. ¿eso es bueno o malo?

Malo porque cuantos menos fragmentos tengamos, de menos información estructural dispondremos. Y bueno porque si la molécula no se fragmenta la detectaremos íntegra y sabremos, al menos, su masa molecular.

TEMA 1D. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (EM)

El espectro de masas.



A la especie M^+ , que conserva toda la masa de la molécula, la llamaremos **ión molecular**. Presentará siempre masa par si la molécula no contiene nitrógeno, o si presenta un número par de átomos de nitrógeno; por el contrario, el ión molecular presentará masa impar si la molécula presenta un número impar de átomos de nitrógeno.

Al fragmento más abundante (100% relativo) lo llamaremos **pico base**. El ión molecular y el pico base coincidirán en los casos de poca fragmentación. En este caso el fragmento $m/z=91$ es el pico base porque se corresponde con una especie muy estable, el catión bencilio.

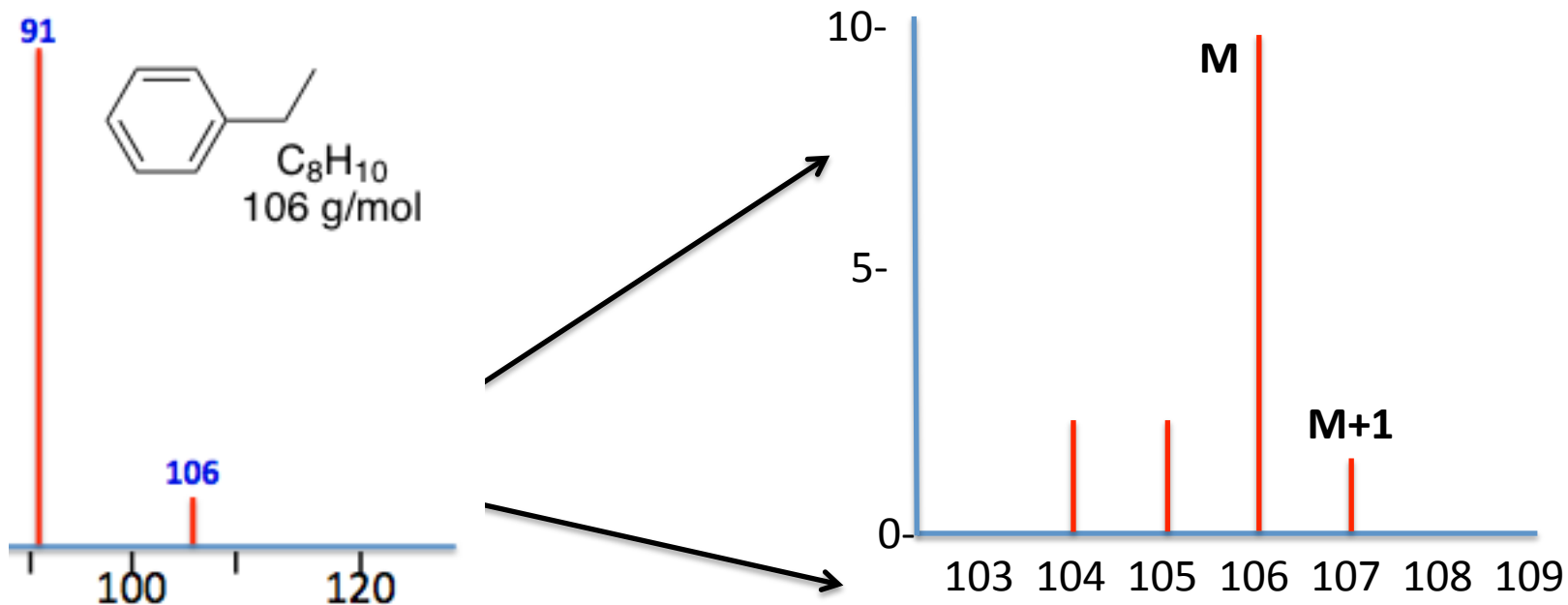
El espectro da información sobre qué fragmentos se detectan ($m/z=77$ es el correspondiente a benceno) y sobre qué fragmentos se pierden ($M-15$ es una pérdida de metilo, $M-29$ es una pérdida de etilo).

TEMA 1D. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (EM)
El espectro de masas.

Masa	Ión detectado	Ión producido y composición del fragmento neutro perdido	Comentario
15	CH_3^+	$[\text{M}-15]^+$ (CH_3)	Inespecífico; abundante en metil y N-etilaminas
17	OH^+ , NH_3^+	$[\text{M}-17]^+$ (OH) $[\text{M}-17]^+$ (NH_3)	RCOOH , $\text{RCH}=\text{NOH}$, R_3OH RNH_2
29	C_2H_5^+ , CHO^+	$[\text{M}-29]^+$ (C_2H_5) $[\text{M}-29]^+$ (CHO)	Inespecífico, abundante en etilfenoles, aldehídos
43	C_3H_7^+ , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$	$[\text{M}-43]^+$ (C_3H_7) $[\text{M}-43]^+$ (CH_3CO)	Inespecífico, grupo propilo metilcetonas
67	C_5H_7^+ , $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}^+$	$[\text{M}-67]^+$ ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$)	furilcetonas
76	C_6H_4^+		aromáticos

TEMA 1D. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (EM)

El espectro de masas. Pico M+1.



El espectro aporta más información. ¿Por qué aparece un pico a $m/z=107$ y con esa intensidad tan pequeña? No es etilbenceno protonado (como sería el caso de un EM por ionización química), sino de una molécula de etilbenceno que incluye un átomo de carbono ^{13}C . Si conocemos la intensidad del pico M y del pico $M+1$, y sabemos la proporción isotópica entre ^{12}C y ^{13}C , podremos estimar el número de átomos de carbono que tiene la molécula.

$$\frac{[M+1]}{M} = \frac{1.1}{100} \times n. \text{ át. C}$$

También podemos **determinar masa exacta**, si es que se aprecia el ión molecular. Algunos espectrómetros, los llamados de alta resolución (HRMS), permiten una exactitud de hasta 0.0001 una, lo cual permite distinguir entre dos fórmulas moleculares diferentes pero que tengan el mismo peso molecular. Por ejemplo, el pentano (C_5H_{12}) y el butiraldehído (C_4H_8O) tienen ambos un peso molecular de 72 g/mol. Sin embargo, la masa exacta del pentano es 72,0939 g/mol y la del butiraldehído 72,0575. Esa diferencia puede detectarla el aparato e informarnos de ello.

La diferencia entre ambas medidas, la exacta y la no exacta, proviene del hecho de que solemos asignar al carbono un peso atómico de 12 y, en base a él, dar el peso de los demás átomos. Pero el peso real del carbono, considerando su composición isotópica, es de 12,01115.

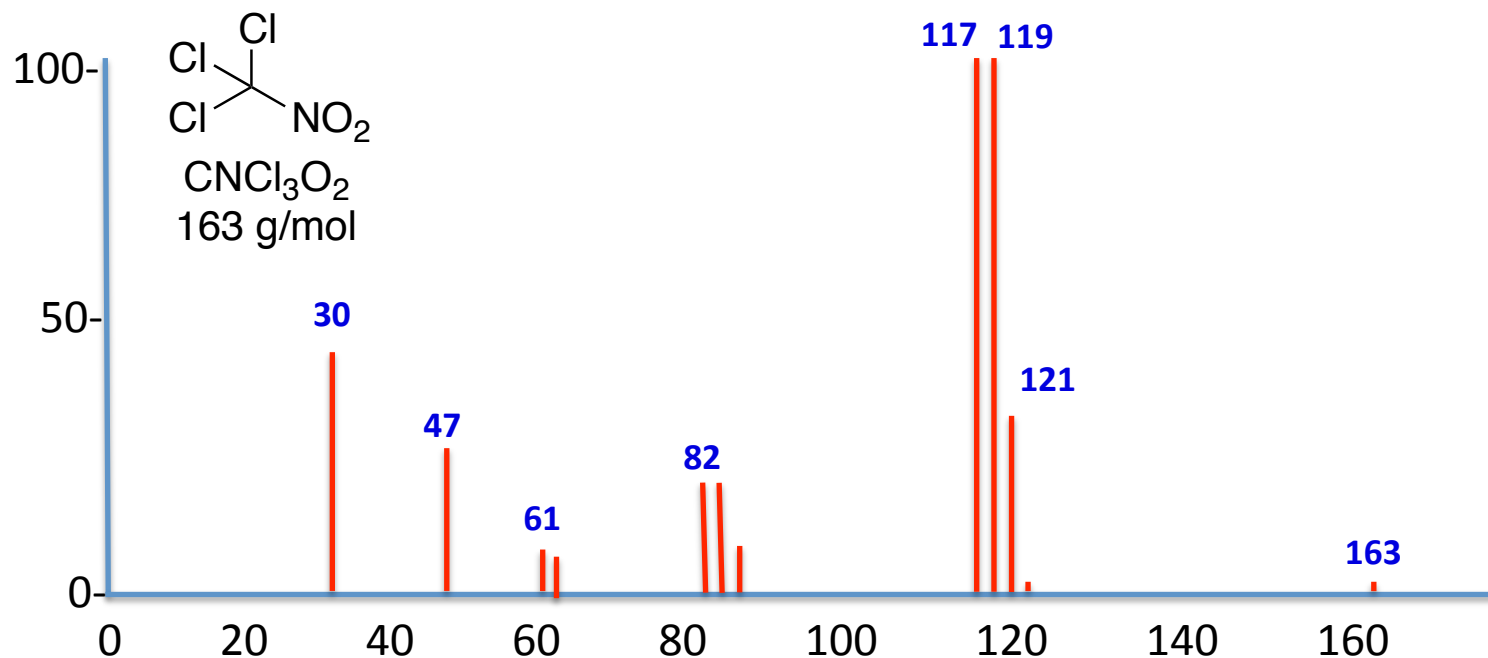
La biblioteca de datos del aparato nos informa de posibles fórmulas moleculares correspondientes a un peso molecular detectado, y nosotros seleccionaremos el adecuado.

En las siguientes figuras se detalla la composición isotópica natural de diferentes elementos y cómo ello se refleja en la masa del ión molecular o de los fragmentos que contienen esos elemento. Es una herramienta muy empleada para determinar la naturaleza y el número de átomos de halógeno en una molécula.

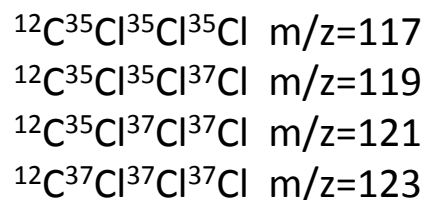
TEMA 1D. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (EM)
El espectro de masas. Detección de isótopos.

Isótopo	Masa	Abundancia relativa (%)	Isótopo	Masa	Abundancia relativa (%)
^1H	1,0078	100	^{31}P	30,9738	100
^2H	2,0141	0,015	^{32}S	31,9721	100
^{12}C	12,0000	100	^{33}S	32,9715	0,789
^{13}C	13,0034	1,120	^{34}S	33,9679	4,433
^{14}N	14,0031	100	^{36}S	35,9677	0,018
^{15}N	15,0001	0,366	^{35}Cl	34,9689	100
^{16}O	15,9949	100	^{37}Cl	36,9659	32,40
^{17}O	16,9991	0,037	^{79}Br	78,9183	100
^{18}O	17,9992	0,240	^{81}Br	80,9163	97,94
^{19}F	18,9984	100	^{127}I	126,9044	100
^{28}Si	27,9769	100			
^{29}Si	28,9765	5,110			
^{30}Si	29,9738	3,385			

TEMA 1D. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (EM)
El espectro de masas. Detección de isótopos.



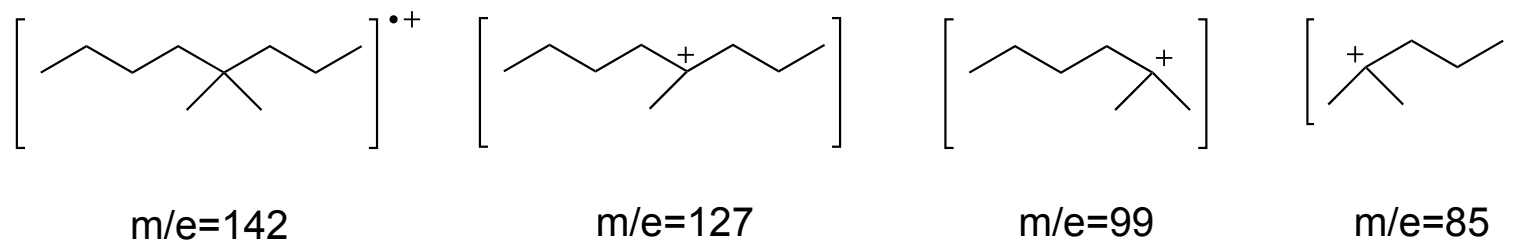
El ión molecular ($m/Z=163$) se muestra con una mínima abundancia; su grado de fragmentación aparenta ser muy elevado. Por su parte, el pico base parece estar cuadruplicado. En realidad se trata del fragmento que resulta de la pérdida del grupo NO_2 en el que, por la diferente distribución isotópica del cloro, podemos encontrar cuatro valores distintos.



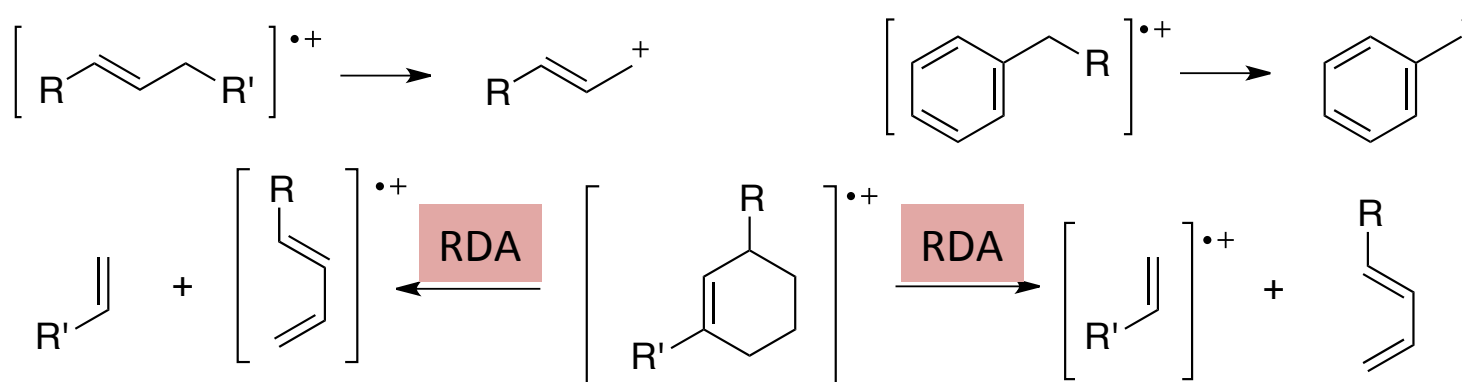
La diferente distribución natural de cada uno de los dos isótopos del cloro (35:37, 100/33) dicta la abundancia relativa de esos cuatro fragmentos.

1. Estimamos cuál va a ser el electrón que se pierde en la etapa de impacto para generar el ión molecular. Siempre serán electrones en orbitales no enlazantes o pi; si no existieran, proponemos la pérdida de un electrón de un orbital sigma.
2. A partir del ión molecular proponemos rupturas de enlace. Un fragmento quedará con un electrón desapareado (radical no detectado pero verificado como M-X) y una especie catiónica (que sí se detecta con valor $m/z=X$).
3. De entre varias posibilidades propondremos la generación de especies catiónicas en base a su mayor estabilidad. Cuanto más estable sea esa especie cargada positivamente, más intensa será su señal. Recordemos que las condiciones experimentales que estamos aplicando (vacío, temperatura, cesión de mucha energía en el bombardeo) no son las “normales”, luego los criterios que conocemos respecto a estabilidad de las especies puede que no sean de total aplicación.
4. Las fragmentaciones pueden ocurrir por ruptura sencilla de enlaces (normalmente uno, aunque pueden romperse varios en el mismo proceso), o por ruptura en combinación de transferencia interna de átomos, a lo que llamaremos reagrupamientos.

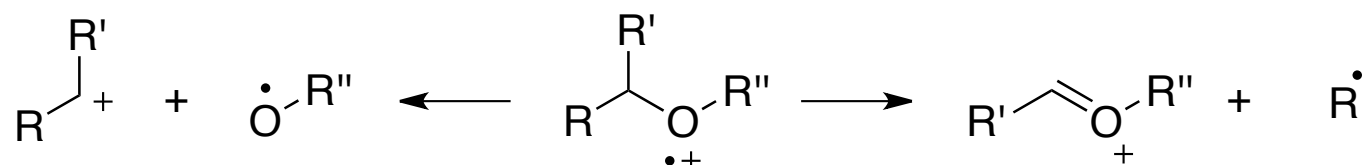
1.- (Regla referida a hidrocarburos alifáticos o a las partes alifáticas de la molécula). Los enlaces carbono-carbono de la molécula se rompen preferentemente junto a los centros de mayor ramificación:



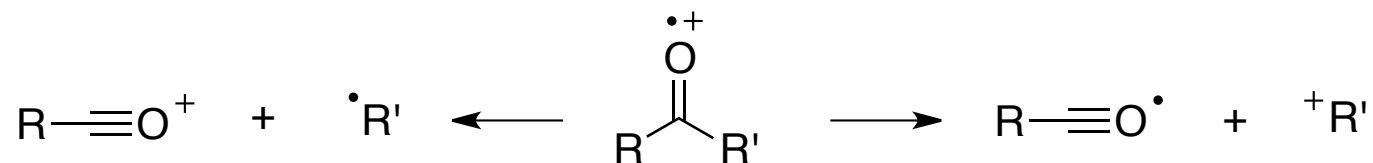
2.- (Regla referida a olefinas y sistemas con enlaces π). Los dobles enlaces favorecen la rotura de los enlaces en posición alílica o bencílica por ser la que conduce a especies más estables.



3.- Los heteroátomos favorecen la rotura de los enlaces del átomo de carbono al que están unidos. Si los heteroátomos están unidos al carbono por medio de un enlace sencillo (éteres, alcoholes, aminas, tioles, tioéteres, etc.), serán posibles dos tipos de fragmentaciones.

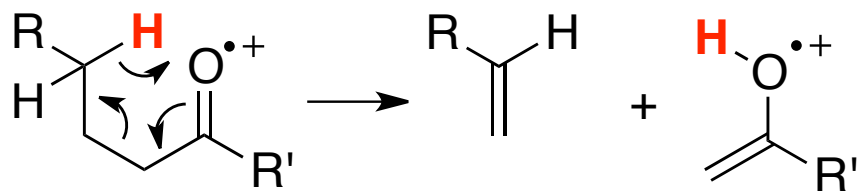


Cuando los heteroátomos se encuentran unidos por medio de un doble enlace (cetonas, ésteres, etc.) la rotura del doble enlace del heteroátomo resulta difícil. En el caso de una cetona, como en la figura, se podrá originar una rotura homolítica inducida por el centro radical (figura izquierda), o bien una rotura heterolítica inducida por la carga positiva (figura derecha).

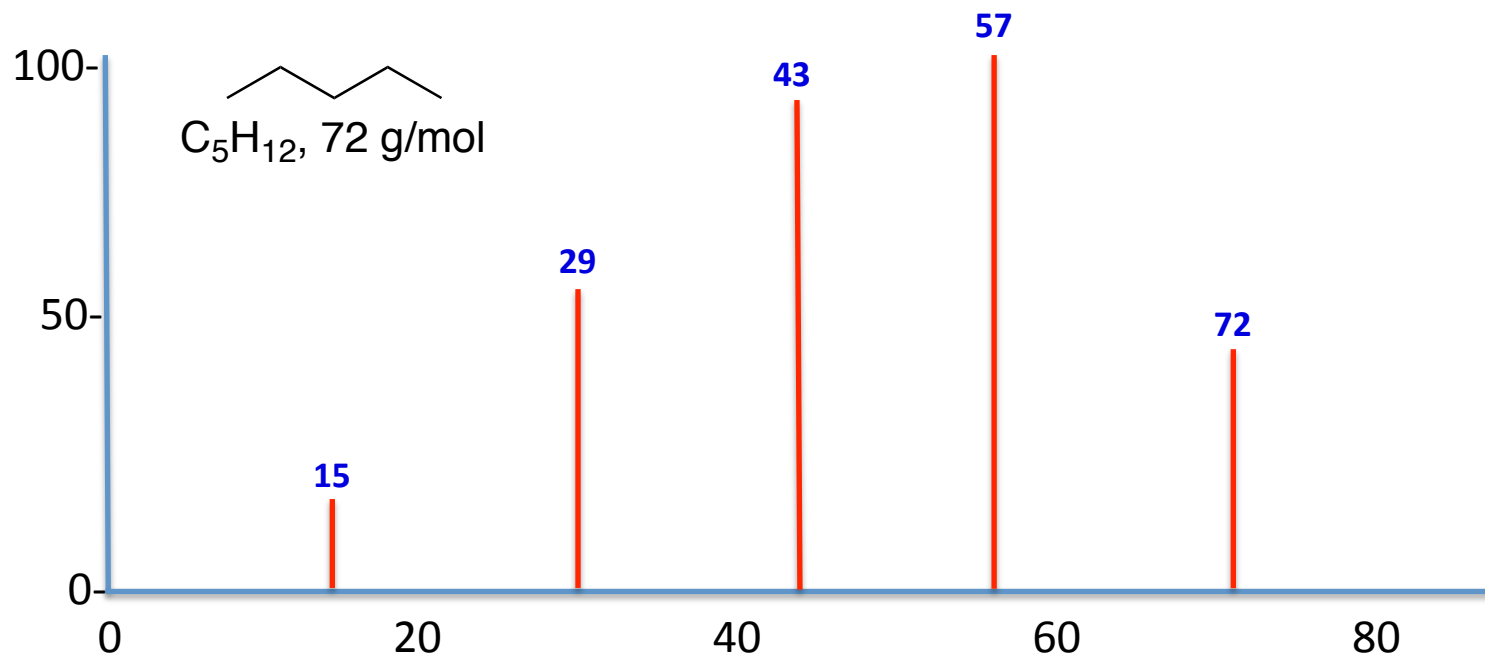


4.- *Los dobles enlaces y los heteroátomos favorecen las transposiciones de hidrógeno a través de estados de transición cíclicos, generalmente de seis miembros, en algunos casos de cuatro miembros, y excepcionalmente de otro número de miembros. Las transposiciones que se originan en el espectrómetro de masas son tan específicas que generalmente son de gran utilidad a la hora de determinar una estructura.*

La **transposición de McLafferty** la originan compuestos que presenten el grupo funcional C=X, y que además presenten hidrógenos en posición γ respecto a este grupo. En el caso de la cetona de la figura se detectarán iones de relación m/z $R'=Me$ ($m/z=58$); $R'=Et$ ($m/z=72$); $R'=Pr$ ($m/z=86$).



TEMA 1D. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (EM) Ejemplos.



MS [EI] m/z : 72 (22), 57 (25), 43 (100), 39 (40), 29 (50), 27 (44), 15 (20).

$m/z=72$ ión molecular

$m/z=57$ M-15

$m/z=43$ M-29

$m/z=29$ M-43

$m/z=15$ M-57

M^+

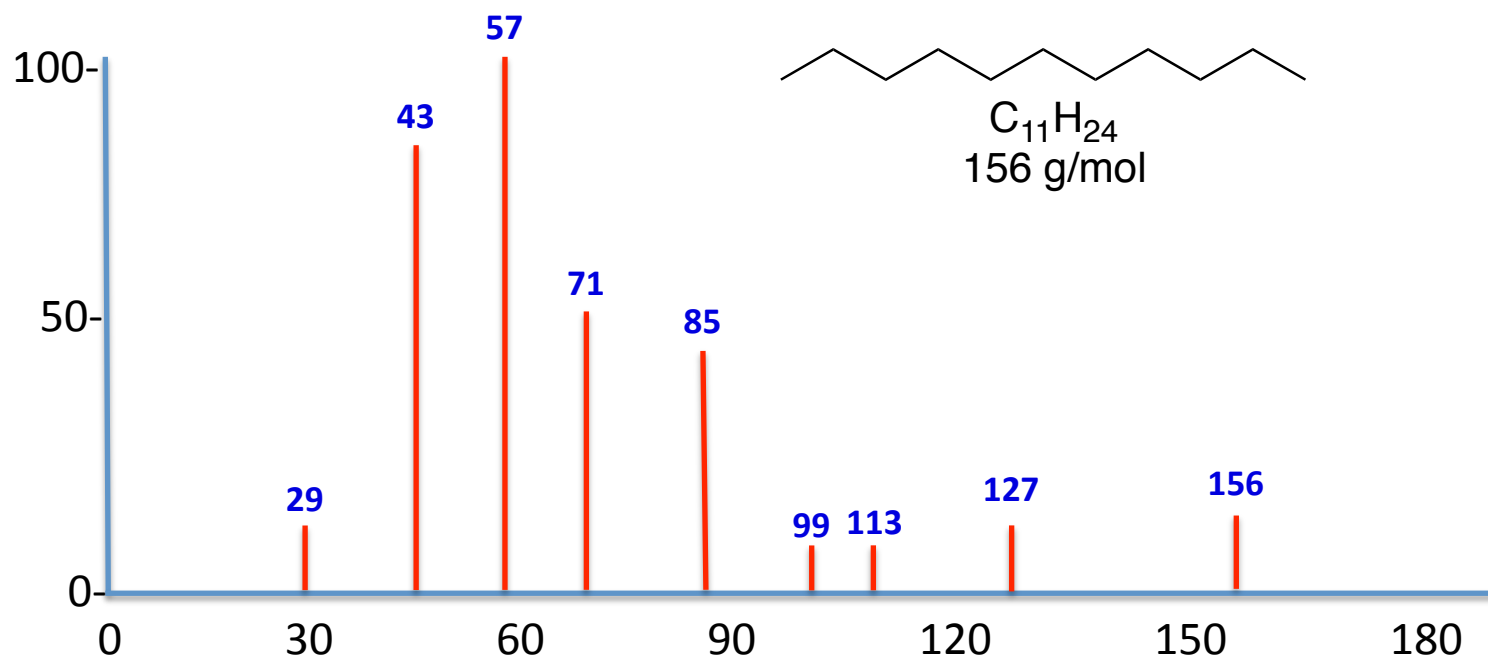
catión butilio, pérdida de metilo

catión propilio, pérdida de etilo

catión etilio, pérdida de propilo

catión metilio, pérdida de butilo

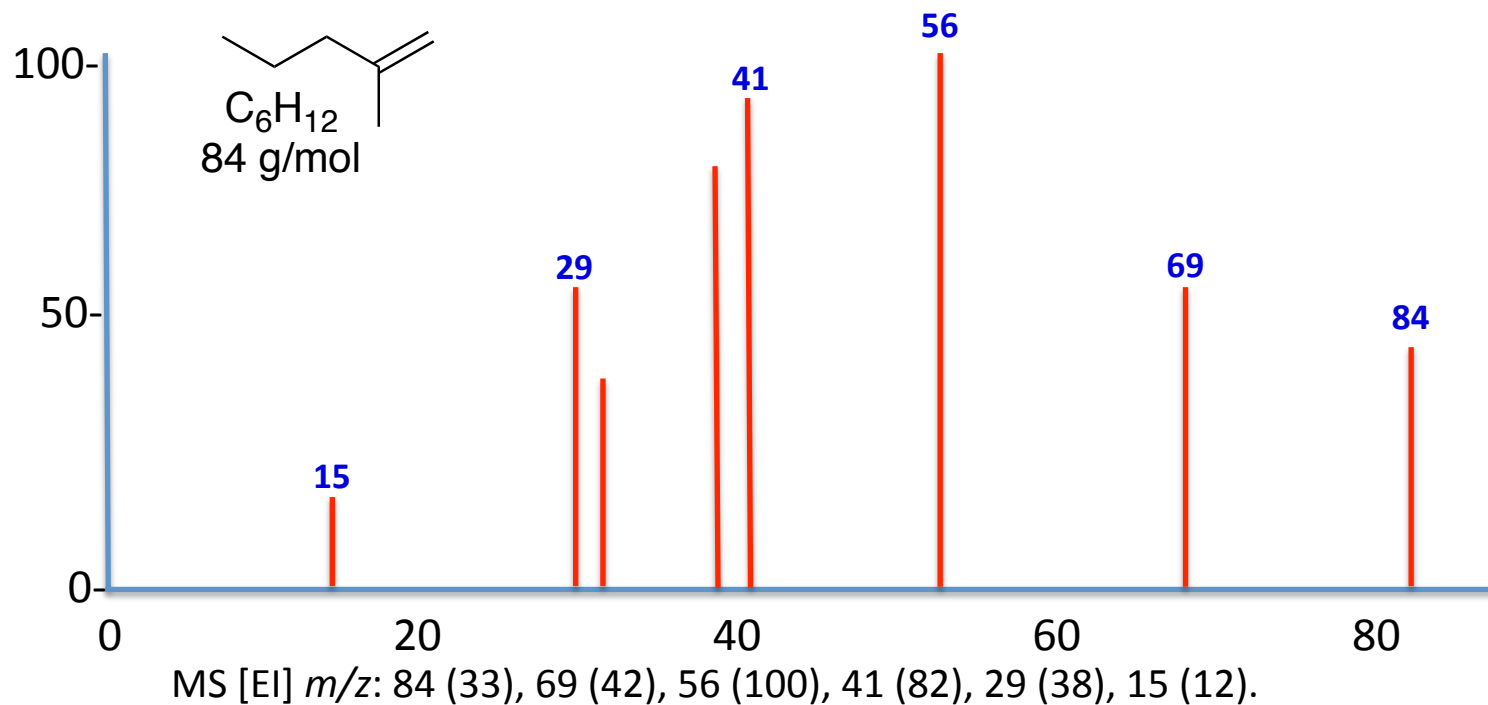
TEMA 1D. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (EM)
Ejemplos.



MS [EI] m/z : 156 (9), 127 (6), 113 (6), 99 (10), 85 (30), 71 (48), 57 (100), 43 (90), 29 (20).

$m/z=156$	ión molecular	M^+
$m/z=127$	M-29	catión nonilio, pérdida de etilo
$m/z=113$	M-43	catión octilio, pérdida de propilo
$m/z=99$	M-57	catión heptilio, pérdida de butilo
$m/z=85$	M-71	catión hexilio, pérdida de pentilo
$m/z=71$	M-85	catión pentilio, pérdida de hexilo
$m/z=57$	M-99	catión butilio, pérdida de heptilo
$m/z=43$	M-113	catión propilio, pérdida de octilo
$m/z=29$	M-127	catión etilio, pérdida de nonilo

TEMA 1D. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (EM) Ejemplos.



m/z=84 ión molecular

m/z=69 M-15

m/z=56 M-29

m/z=41 M-29-15

m/z=29 M-56

m/z=15 M-69

M⁺

pérdida de metilo

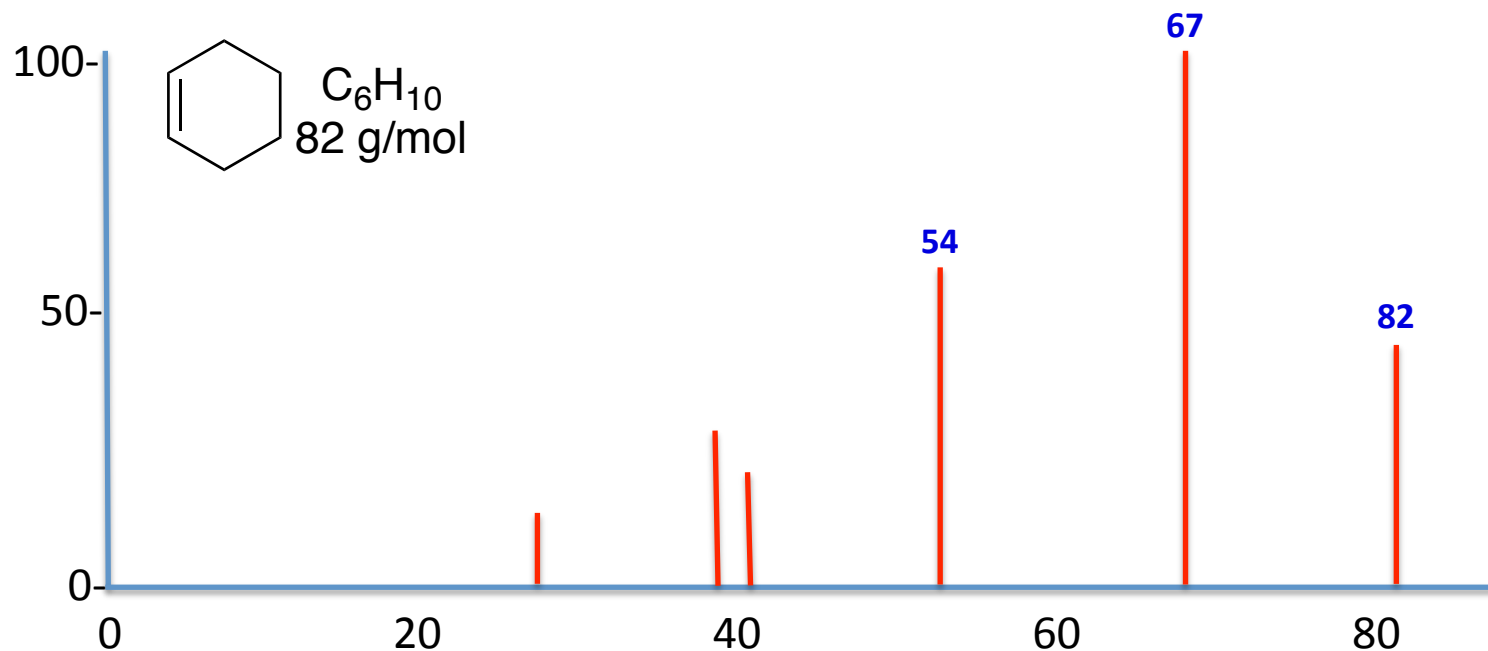
pérdida de etilo, catión alílico

pérdida de etilo y de metilo

catión etilo

catión metilo

TEMA 1D. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (EM) Ejemplos.



MS [EI] m/z : 82 (33), 67 (100), 54 (70), 41 (30), 39 (48), 27 (27).

$m/z=82$ ión molecular

$m/z=67$ M-15

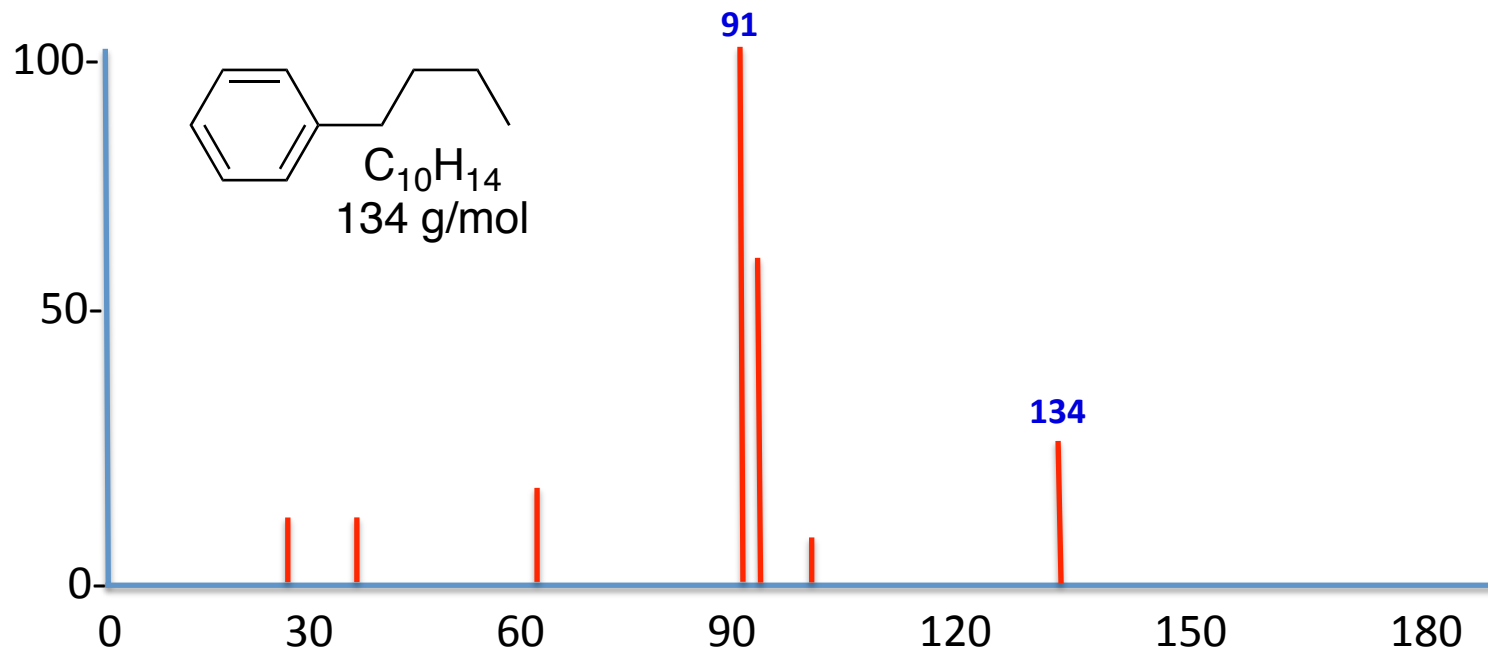
$m/z=54$ M-28

M^+

pérdida de metilo, catión pentadienilio

retro Diels-Alder

TEMA 1D. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (EM)
Ejemplos.

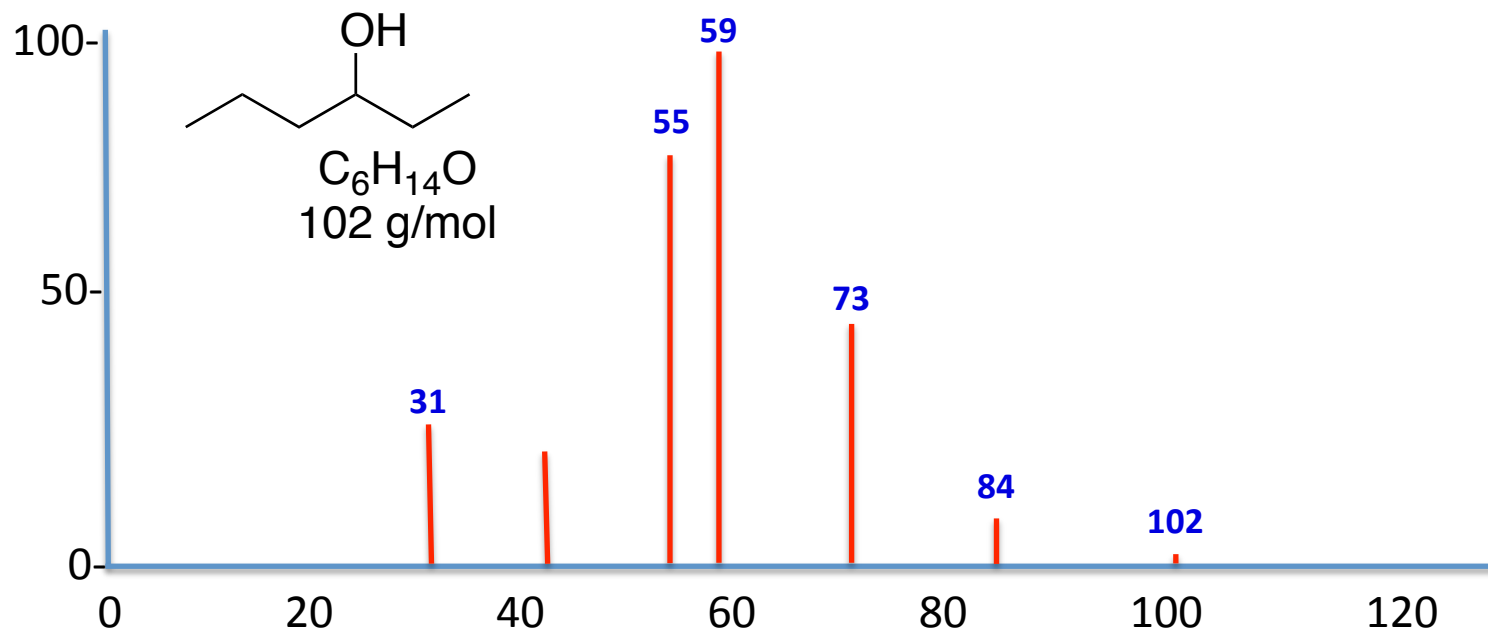


MS [EI] m/z : 134 (20), 91 (100).

$m/z=134$ ión molecular
 $m/z=91$ M-43

M^+
pérdida de propilo, catión bencilio

TEMA 1D. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (EM) Ejemplos.



MS [EI] m/z : 102 (1), 84 (3), 73 (55), 59 (100), 55 (82), 43 (30).

$m/z=102$ ión molecular

$m/z=84$ M-18

$m/z=73$ M-29

$m/z=59$ M-43

$m/z=55$ M-18-29

$m/z=31$ M-71

M^+

producto de deshidratación

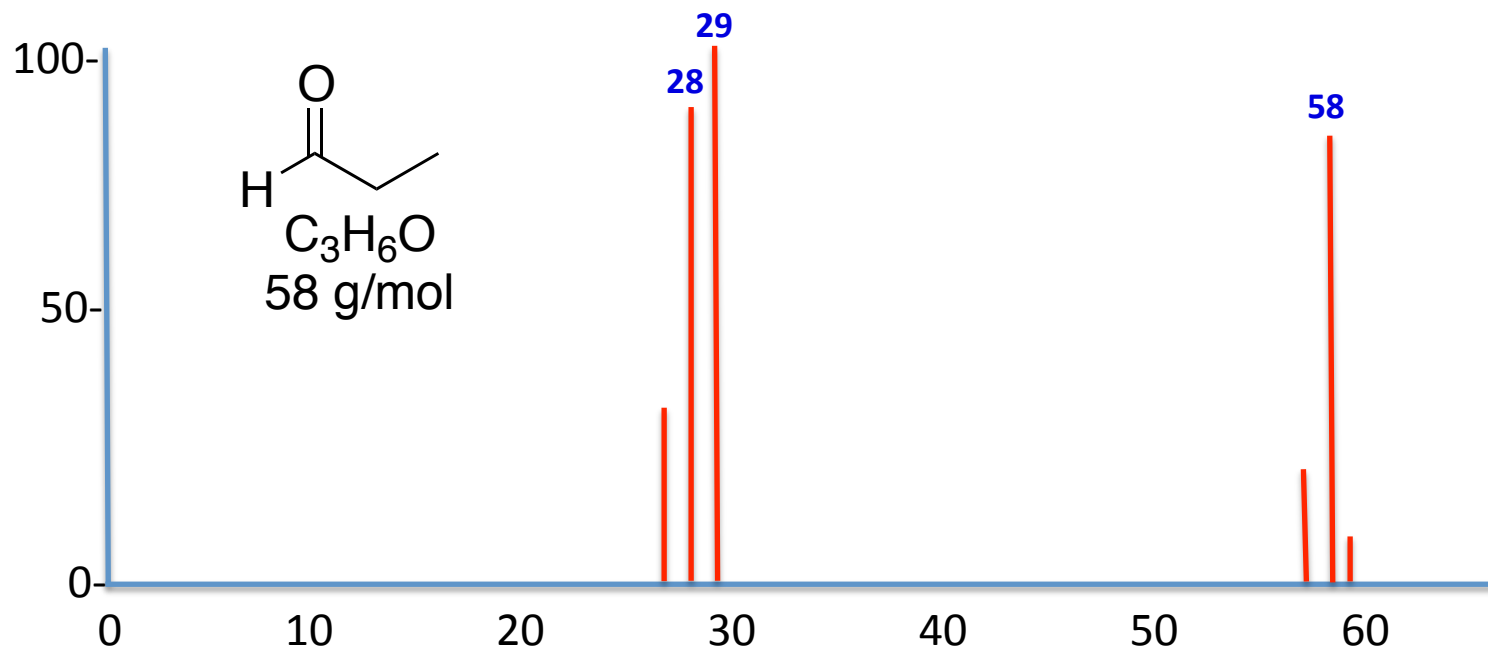
pérdida de etilo, catión $C_4H_9O^+$

pérdida de propilo, catión $C_3H_7O^+$

pérdida de agua y de etilo

$H_2C=OH^+$

TEMA 1D. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (EM)
Ejemplos.



MS [EI] m/z : 58 (85), 57 (23), 29 (100), 28 (76).

$m/z=58$ ión molecular

$m/z=29$ M-29

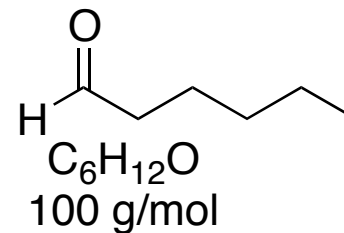
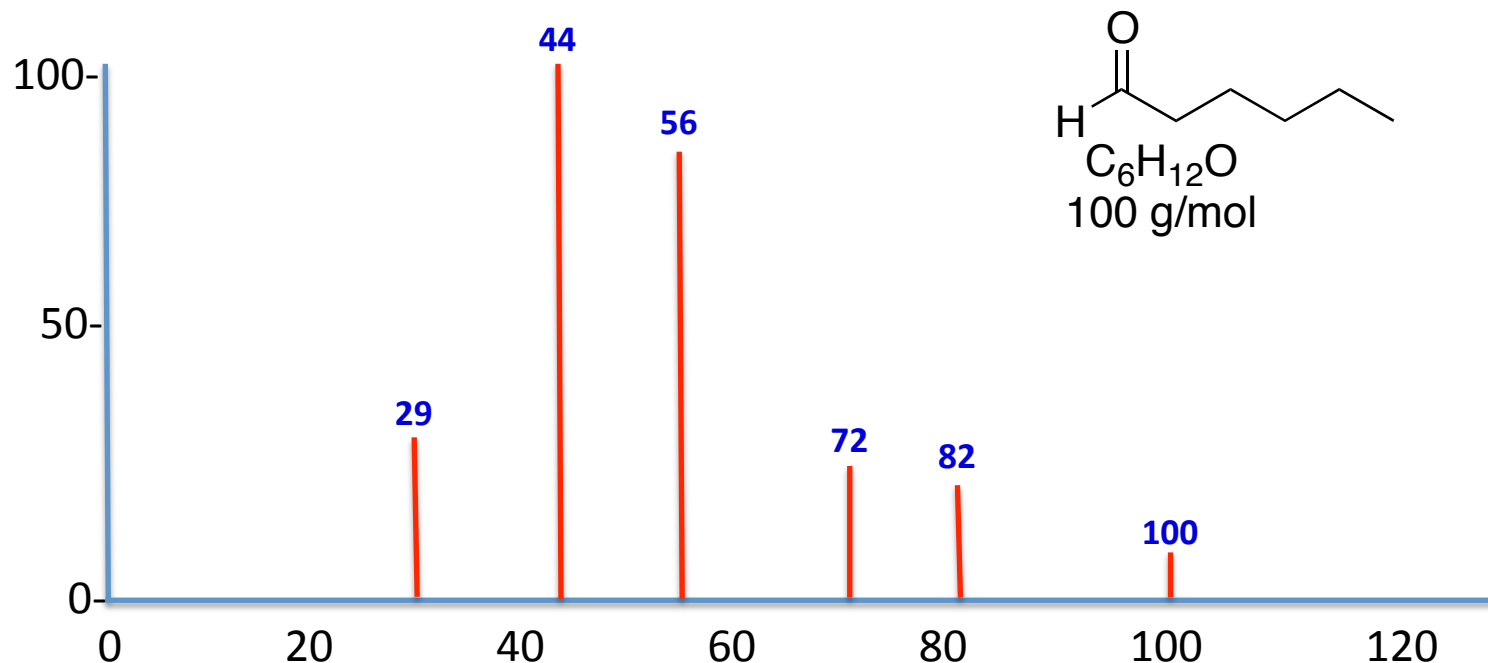
$m/z=28$ M-30

M^+

CHO^+ y/o $C_2H_5^+$

CO^+ y/o $C_2H_4^+$

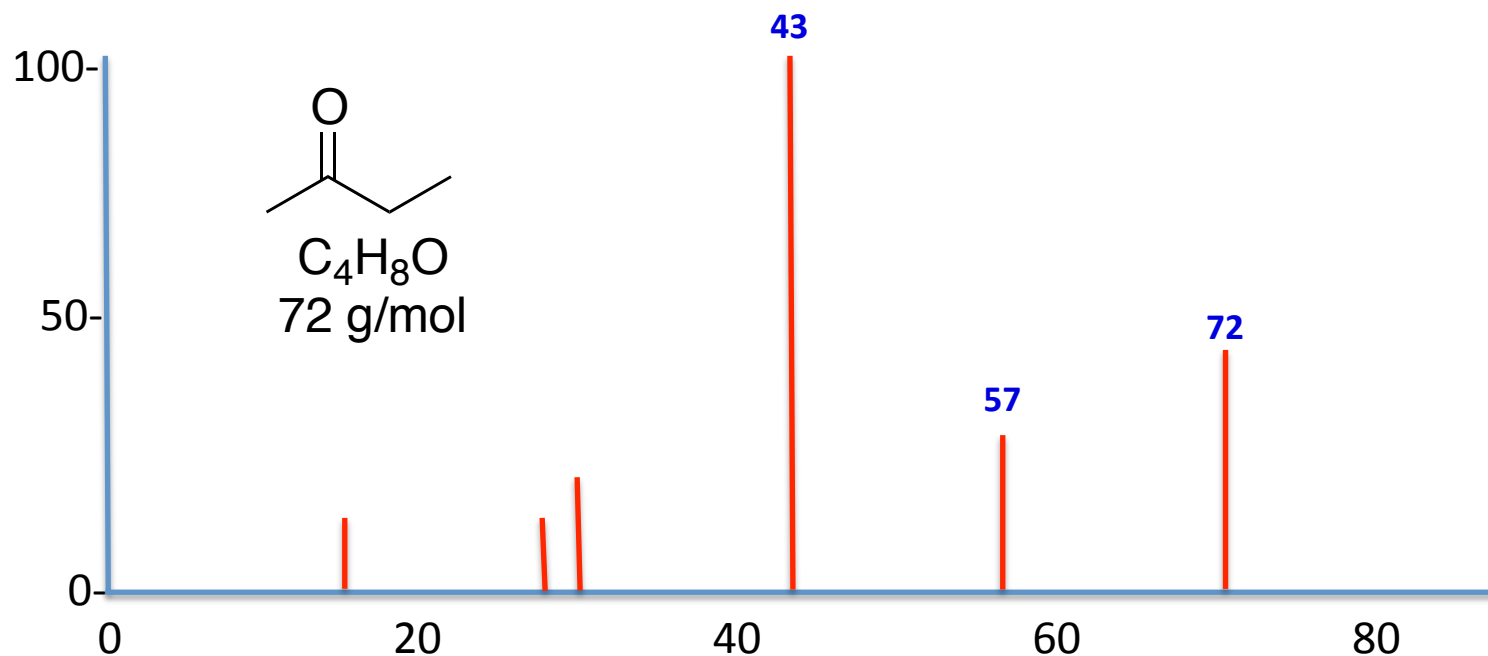
TEMA 1D. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (EM) Ejemplos.



MS [EI] *m/z*: 100 (1), 82 (16), 72 (20), 56 (82), 44 (100), 29 (42).

<i>m/z</i> =100	ión molecular	M ⁺
<i>m/z</i> =82	M-18	inespecífico, indica que la molécula tiene oxígeno
<i>m/z</i> =72	M-28	pérdida de CO
<i>m/z</i> =56	M-44	ruptura β, γ
<i>m/z</i> =44	M-56	McLafferty
<i>m/z</i> =29	M-71	CHO ⁺ y/o C ₂ H ₅ ⁺

TEMA 1D. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (EM)
Ejemplos.



MS [EI] m/z : 72 (27), 57 (12), 43 (100), 29 (18).

$m/z=72$ ión molecular

$m/z=57$ M-15

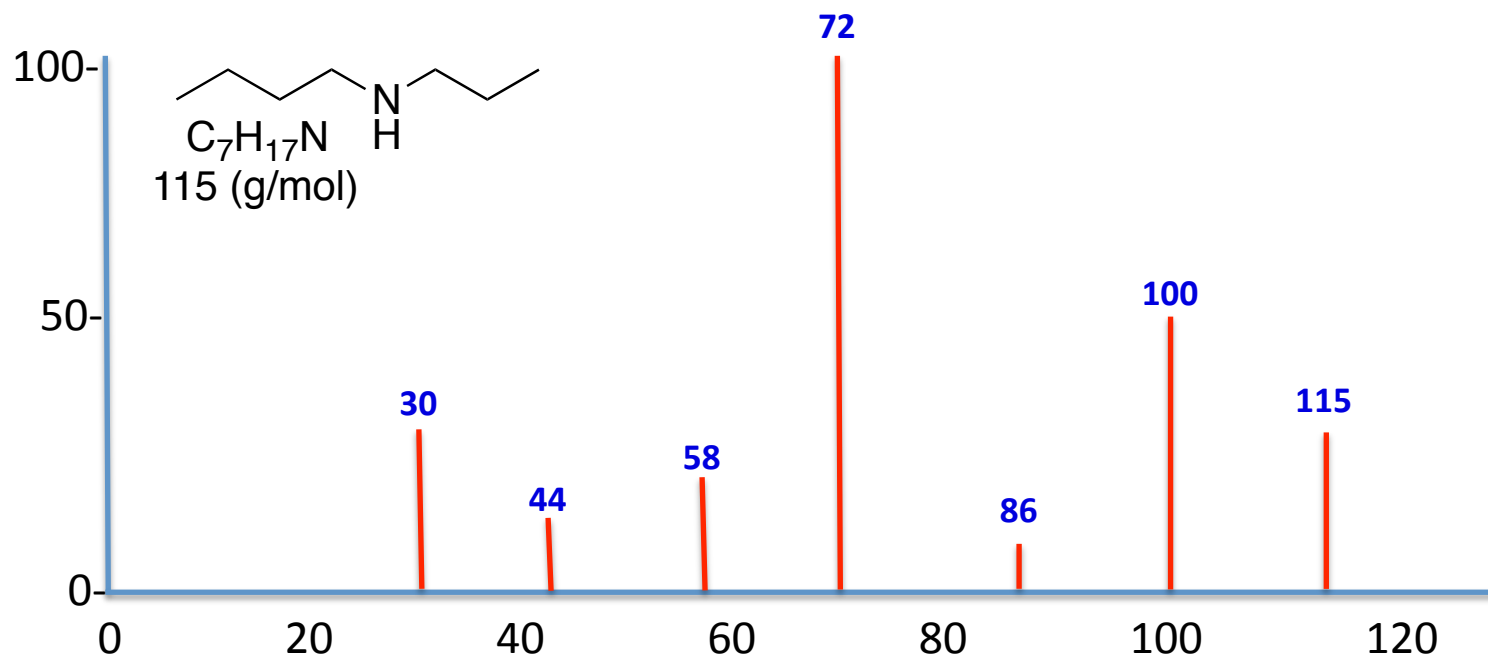
$m/z=43$ M-29

M^+

$CH_3CH_2CO^+$, $CH_3COCH_2^+$

CH_3CO^+

TEMA 1D. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (EM) Ejemplos.

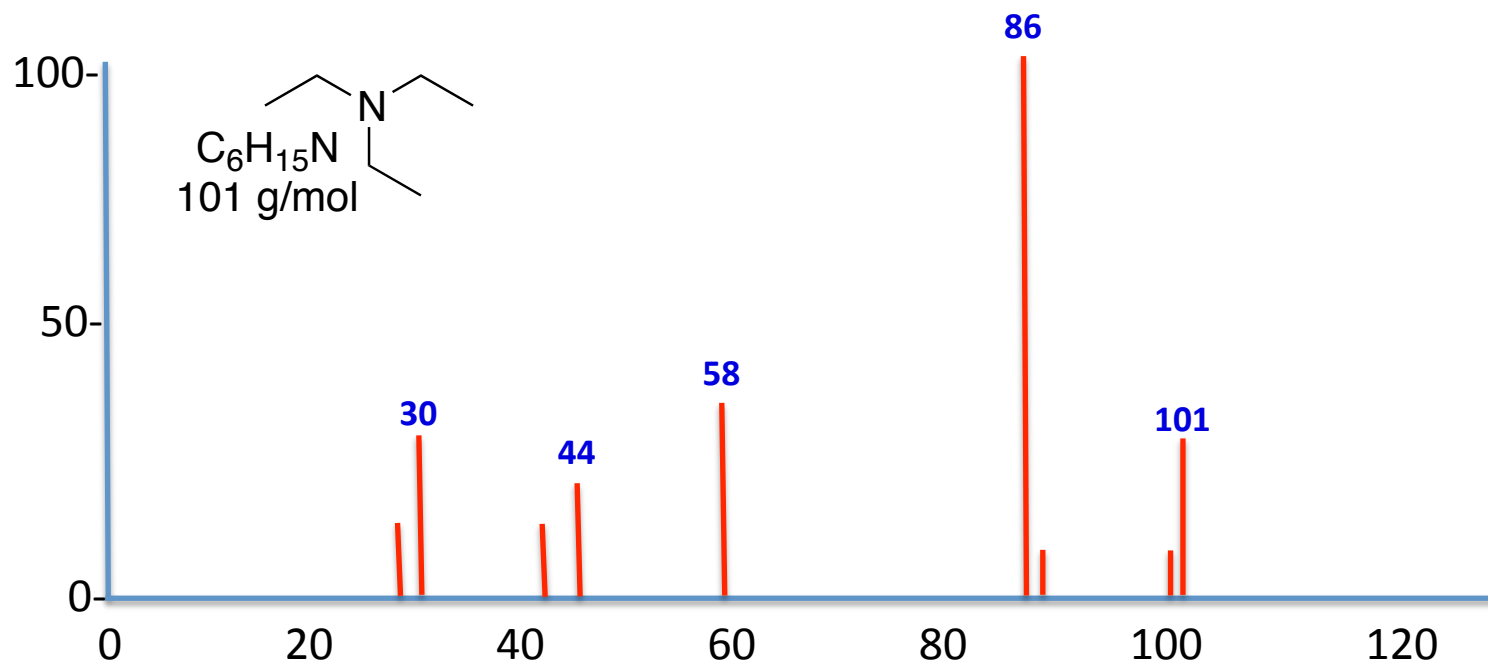


MS [EI] m/z : 115 (20), 100 (8), 86 (39), 72 (100), 58 (30), 44 (35), 30 (75).

$m/z=115$	ión molecular
$m/z=100$	M-15
$m/z=86$	M-29
$m/z=72$	M-43
$m/z=58$	M-57
$m/z=44$	M-71
$m/z=30$	M-85

M^+
pérdida de metilo
pérdida de etilo
pérdida de propilo
pérdida de butilo
$^+CH_2CH_2NH_2$
$CH_2=NH_2^+$

TEMA 1D. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL (EM) Ejemplos.



MS [EI] m/z : 101 (20), 86 (100), 58 (30), 44 (12), 30 (33).

$m/z=101$	ión molecular	M^+
$m/z=86$	M-15	pérdida de metilo
$m/z=58$	M-29	pérdida de etilo
$m/z=44$	M-57	$^+CH_2CH_2NH_2$
$m/z=30$	M-71	$CH_2=NH_2^+$