

LA ESPECTROFOTOMETRIA DE INFRARROJO EN LA IDENTIFICACION DE COMPUESTOS ORGANICOS.

1.- DEFINICIONES

ESPECTROSCOPIA.– Es el estudio de la absorción o emisión de radiación electromagnética efectuada por las distintas sustancias. La espectroscopia proporciona a los químicos toda una gama de técnicas de identificación de compuestos de acuerdo con sus características espectrales específicas. Hay varios tipos de espectroscopia, según las longitudes de onda del espectro electromagnético empleadas.

ESPECTROFOTOMETRIA.– La espectrofotometría o también llamada espectrometría es la medición de la absorción (se refiere a tomar algo) y emisión (significa desprender algo) de luz de distintas sustancias.

ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA.– Cada compuesto químico tiene asociado un espectro infrarrojo característico, donde los máximos de absorción corresponden a determinadas energías de vibración (tensión, flexión, etc.) de los enlaces químicos presentes. Por tanto, esta técnica permite detectar la presencia, en el material analizado, de diferentes impurezas, (p.e. átomos de hidrógeno formando enlaces, OH, NH, SiH....). Por último, es posible cuantificar el número de enlaces presentes en la muestra analizada, conociendo previamente la absorptividad asociada al tipo de enlace correspondiente.

2.- DESCRIPCION

ESPECTRO ELECTROMAGNETICO

Es una banda de longitudes de onda de la radiación electromagnética. Cubre (de las longitudes de onda cortas a largas) los rayos gamma, los rayos X, la radiación ultravioleta, la luz visible, la radiación infrarroja, las microondas y las de radio. Como la energía asociada a la radiación disminuye al aumentar la longitud de onda, los diferentes tipos de radiación actúan de distinta manera sobre las distintas sustancias.

En la **fig. A** (ver anexos) se describen cualitativamente sus principales divisiones. En esta representación se ha empleado una escala logarítmica; obsérvese que la porción que percibe el ojo humano es muy pequeña. También se muestra las regiones del espectro que se emplean para fines analíticos, y los nombres de los métodos espectroscópicos asociados con estas aplicaciones. Además se indican las transiciones moleculares o atómicas a las que se debe la absorción o emisión de radiación en cada región.

Ondas de radio: son vibraciones mutuas de campos eléctricos y magnéticos, perpendiculares entre sí. Las producen naturalmente algunas estrellas y sus emisiones pueden detectarse en los radiotelescopios, consistentes básicamente en enormes antenas receptoras.

Microondas: se parecen en muchos sentidos a las ondas de radio, pero son más difíciles de generar. Las microondas pueden concentrarse en forma de potentes rayos, sumamente direccionales, que, como penetran fácilmente la atmósfera terrestre, se emplean muchísimo en las comunicaciones por satélite. Son susceptibles de una codificación especial para poder llevar al mismo tiempo muchas transmisiones separadas (técnica llamada multiplexión).

Infrarroja: se debe a cambios de los estados de energía de los electrones exteriores de los átomos y a cambios de la energía vibratoria y rotatoria de las moléculas. Como los átomos y las moléculas, y sus electrones afines, se hallan en continuo movimiento y cambio de energía, todos los objetos emiten constantemente algunos rayos infrarrojos; exceptuando al cero absoluto (la temperatura más baja posible), en el que cesa teóricamente todo movimiento.

Visible: esta es la energía que podemos ver, como la desprendida por el fuego, una lámpara, un foco, la luz solar, etc.

Ultravioleta: su emisión es un resultado de los cambios de energía de los electrones orbitales de átomos de sustancias calientes en extremo. El sol es la principal fuente natural de esta radiación, emitiendo una amplia gama de frecuencias ultravioletas. La de alta frecuencia es peligrosa y no alcanza la superficie terrestre ya que es absorbida por la atmósfera superior; la de baja frecuencia penetra la atmósfera, ayuda a producir el bronceado y la vitamina D en la piel humana.

Rayos X: emitida por algunas estrellas y galaxias, detectados por medio de satélites artificiales, han revelado varias fuentes de rayos X, entre las cuales están las posibles ubicaciones de agujeros negros. En la tierra se producen artificialmente, mediante tubos termoiónicos al vacío, que funcionan a potenciales de hasta dos millones de voltios. Se sabe de cánceres provocados por los rayos X.

Rayos gamma: durante la desintegración radiactiva de los isótopos inestables de elementos como el uranio, el torio y el radio, hay emisión de rayos gamma. Estos rayos proceden de la excitación del núcleo atómico.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La región infrarroja abarca las regiones del espectro comprendidos entre los números de onda de 12800 a 10 cm^{-1} aproximadamente, lo que corresponde a las longitudes de onda de 0.78 a $1000\text{ }\mu\text{m}$. esta región se divide en 3 porciones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano. En la **tabla A** (ver anexos) se muestran estas regiones con sus intervalos de longitud de onda y frecuencia.

ESPECTROSCOPIA DEL INFRARROJO LEJANO.– las primeras aplicaciones químicas de esta técnica consistieron en estudios de absorción en el intervalo entre 400 y 10 cm^{-1} (25 y $1000\text{ }\mu\text{m}$). La ventaja energética del sistema interferométrico sobre el dispersivo da lugar por lo general a una significativa mejora en la calidad de los espectros.

La región del infrarrojo lejano es especialmente útil en los estudios inorgánicos ya que la absorción causada por las vibraciones de extensión y flexión de los enlaces entre átomos metálicos y ligandos inorgánicos u orgánicos, se produce por lo general a frecuencias menores de 600 cm^{-1} ($>17\text{ }\mu\text{m}$). Los estudios en el infrarrojo lejano de sólidos inorgánicos han proporcionado también información útil acerca de las energías de los retículos cristalinos y la energía de transición de los materiales semiconductores.

Las moléculas que solo contienen átomos livianos, absorben en la región del infrarrojo lejano y presentan modalidades de flexión estructural en la que participan más de dos átomos de hidrógeno distintos. Como ejemplos importantes, se pueden citar los derivados del benceno que por lo general muestran varios picos de absorción. En el infrarrojo lejano los gases presentan absorción rotatoria pura siempre que las moléculas tengan momentos bipolares permanentes.

ESPECTROSCOPIA DEL INFRARROJO MEDIO.– la aplicación de la espectroscopia basada en la transformada por Fourier al intervalo entre 650 y 4000 cm^{-1} se ha limitado principalmente a problemas particulares en los que existe algún tipo de limitación energética. Por ejemplo, ha resultado útil para el estudio de micromuestras cuando la absorción se reduce a una región muy limitada; de esta forma se puede obtener el espectro para partículas tan pequeñas como de $100\text{ }\mu\text{m}$.

Este método también se ha empleado para el estudio de especies transitorias que de otra forma requerirán un barrido de longitud de onda muy rápido. En este caso, la ventaja proviene del hecho de que se puede observar todo el espectro en forma simultánea.

La espectroscopia basada en la transformada de Fourier, y de un solo haz proporciona un método útil para el

estudio de las soluciones diluidas. En este caso, se obtienen los interferogramas para el disolvente y la muestra por separado.

EL ESPECTRO DE INFRARROJO CERCANO.– se caracteriza por presentar bandas o absorciones en la región de 400 nm a 2500 nm (2500 cm^{-1} a 400 cm^{-1}), las cuales son el resultado de armónicos o combinación de bandas originadas en la región del infrarrojo medio. Los espectros infrarrojos están constituidos por la representación gráfica de la energía absorbida en función de la longitud de onda (Figura 1.4). La espectroscopia NIR está prácticamente orientada a la determinación y cuantificación de compuestos orgánicos, los cuales se caracterizan por la presencia de grupos funcionales como $-\text{OH}$, $-\text{NH}$, $-\text{CO}$ y $-\text{CH}$ en las muestras que se analizan. En la espectroscopia de reflectancia cercana (NIR) la línea de base del espectro asciende con el incremento de la longitud de onda. Por tanto, a medida que el tamaño del particulado de muestras sólidas aumenta, la penetración del rayo infrarrojo es mayor que en materiales finos, lo cual causa problemas en la línea de base; por lo general el efecto podría ser cancelado mediante el empleo de derivadas (primera y segunda) del espectro básico, conversiones matemáticas que son posibles mediante el software que está incorporado en el programa de manejo de los equipos actuales.

3.- EQUIPOS (ESPECTROMETROS)



La espectroscopía IR es una técnica analítica sumamente simple y la persona en la fotografía, que está vestida con el apropiado atuendo de seguridad, incluyendo el guardapolvo de laboratorio más sucio del mundo, muestra lo fácil que es. Primero, necesita disponer el material a analizar de algún modo tal que pueda ser introducido en el espectrómetro infrarrojo. Esto se logra generalmente extendiendo un film sobre un disco de cloruro de sodio (sal de mesa) o pulverizando el material con bromuro de potasio, KBr, y haciendo luego una pastilla compacta. Se emplean estas sales porque son invisibles a la luz IR. Existen otras maneras de preparar la muestra, pero estas son las más comunes cuando se trata de polímeros. A continuación, se coloca la muestra dentro del espectrofotómetro donde la persona de la foto está señalando, se cierra la tapa, se esperan unos segundos para que en la cámara de la muestra se purgue el dióxido de carbono, se presiona la tecla "SCAN" en la computadora y ya está, en menos de un minuto, usted habrá tenido un espectro IR.

La línea de IR de PerkinElmer es completa, ya que cubre desde las necesidades de una simple rutina de análisis hasta las exigencias más complejas que necesita el investigador, además de tener un modelo portátil para aplicaciones de campo. A su vez, nuestros equipos de NIR, montados sobre la ya probada plataforma del IR, permiten operar con una gran cantidad de accesorios. Todos los equipos comparten el mismo software, lo que facilita la adaptación a los nuevos modelos. En los modelos Spectrum One FTIR y FTNIR, que han sido premiados en el 2001 con el Scientific Computing and Instrumentation's 2001 Readers' Choice awards como número uno en calidad, confiabilidad, facilidad de uso, soporte y valor, se ofrecen paquetes de cumplimiento con CFR 21 parte 11, lo que extiende las capacidades del sistema a los requerimientos de seguridad en firma electrónica.



spectrum gx

■ Especificaciones:

■ El interferómetro mejorado Michelson modelo Dynascan(TM) es inmune a errores dinámicos de alineamiento por inclinación o tilt o shear del haz infrarrojo.

■ El instrumento cuenta con alineación óptica interna automáticamente controlada por el procesador así como funciones de diagnostico de funcionamiento.

Capacidad de intercambiar la óptica para barrer todo el rango de IR.



Doble compartimiento de muestras.



Detector: DTGS (Sulfato de triglicina deuterada) MID- IR 15000 – 370cm⁻¹.



Fuente: MID – IR 10000 – 30 cm^{-1} .



Beamsplitter: KBr optimizado de mayor sensibilidad (7800 – 370 cm^{-1}).



Resolución: 0.15 cm^{-1} .



Relación señal ruido: 180.000 a 1 rms a 1 minuto, 45.000 a 1 rms a 5 segundos, 6.000 a 1 pico a pico en 5 segundos. Con 4 cm^{-1} con detector FR-DTGS y Beamsplitter.



Luz espurea: Menor al 0.1% en máximo de energía.



Velocidad OPD: 0.05 – 5.0 cm/s seleccionables entre dos figuras significativas.



Control de imagen: Intercambiable vía software de la apertura del iris permitiendo imágenes B-stop y J-stop.



APV (Automatic Precision Validation): Permite validar el instrumento utilizando material traceable y certificado NIST.

ACCESORIOS:



FT-IR MICROSCOPIO



INTERFASE GC-IR



INTERFASE TG-IR



CERCANO - IR FT RAMAN



SONDA PARA MUESTREO DE LÍQUIDOS



INCLUYE SOFTWARE SPECTRUM

Este software viene incluido en todos los modelos de IR de PerkinElmer, lo que garantiza al usuario de cualquier modelo que cuenta con todas las herramientas necesarias para cubrir sus necesidades de operación, análisis y procesamiento de datos.

Características Técnicas:



Software de manejo espectral que corre bajo Windows, que controla todas las operaciones del Espectrómetro FTIR.



Incluye iconos para las operaciones de barrido. Graficación, proceso y almacenamiento espectral; posición de los picos, deconvolución, derivadas, cálculo de áreas, métodos de análisis cuantitativo.



Transferencia de datos y gráficos u otras aplicaciones Windows.



Este software permite el comando de otras aplicaciones tales como: Spectrum Search for Windows o Quant +.



Permite la búsqueda y superposición a partir de librerías, utilizando 5 algoritmos diferentes y un sistema experto de interpretación espectral.



Obtiene listado de los grupos funcionales posibles de la estructura de la muestra.



Incluye la posibilidad de entrada de datos físicos y químicos de la muestra que pueden ser usados para eliminar dudas.



Obtiene las 28 aproximaciones a estructuras de una librería o grupo de librerías.



Incluye la librería Fluka de 1725 espectros.



Permite elaborar gráficos de barra y diversas divisiones de espectros en pantalla.

Existen otros software especiales para cubrir todo el espectro de análisis del usuario:



Quant +



Quant C



IR Expert



Search Plus

ESPECTROMETRO DE IMAGEN BIDIMENSIONAL



SD-200

- Obtención del espectro con todos los píxeles de una imagen, tomados simultáneamente con una cámara CCD.
- Tecnología de análisis por imagen de espectros fluorescentes indispensable para estudios genéticos e ingeniería celular de avanzada.

El SD-200 es una herramienta poderosa para aplicaciones como translocación de cromosomas humanos, diagnósticos genéticos, e investigación para el desarrollo de nuevas drogas.

Con esta tecnología se abren nuevos caminos en el desarrollo de la genética, histología celular y otros campos de investigación.

Accesorio de Espectrometría de Absorción de Reflexión RAS-8000 (Cat. No. 206-62302) El método de espectrometría de absorción de reflexión es usado solamente en FTIR. Cuando una luz polarizada verticalmente y una luz polarizada horizontalmente son puestos como incidente en el substrato de metal, las luces cambian en la respectiva fase. En el caso de la luz polarizada verticalmente, el cambio de fase es aproximadamente π respectivamente al ángulo incidente, y por lo tanto, los vectores de la luz reflejada interactúa destructivamente uno con otro; las ondas estacionarias producidas poseen casi cero de amplitud – ninguna absorción de la muestra es detectada. En el caso de la luz polarizada horizontalmente la cantidad de cambio de fase varía continuamente de cero (para ángulo incidente 0°) a π (para 90°). La amplitud de las ondas estacionarias producidas también cambia con el ángulo incidente; cuando un alto ángulo incidente es seleccionado, las ondas estacionarias tendrán una amplitud alta y la interacción del haz de luz y de la muestra será alta, resultando en la sensibilidad de dirección alta. Este método permite medición de alta sensibilidad de los films finos en los metales que tienen una reflectancia alta. Uso combinado del polarizador de red aumenta todavía más la sensibilidad. Polarizador de red (No. Cat. 206-61550) no está incluido en el contenido estándar del RAS-8000 y está disponible como opción.

Características

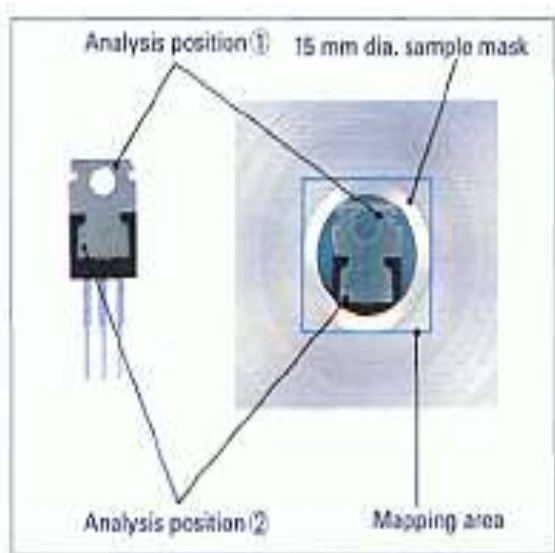
Fácil ajuste de muestra.

O ángulo incidente puede ser seleccionado entre 70° e 75° .

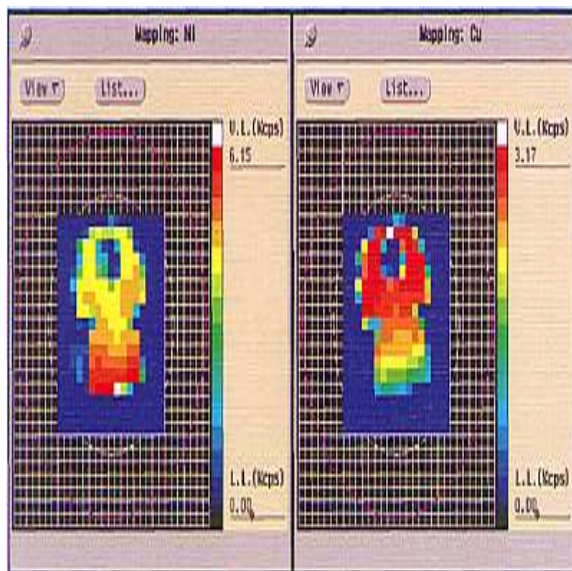


Mét Espectrómetro FT-IR Nicolet 550

- Rango de Trabajo: 200–6400 cm^{-1} .
- Detector DTGS–CsI.
- Diámetro de apertura variable.
- Interferómetro de sistema AutoTune (alineación dinámica).
- Purga continua de CO_2 .
- Accesorio interno de reflectancia total atenuada, dotado con cristal de ZnSe, que permite obtener espectros de infrarrojo de sólidos y líquidos en un rango de trabajo de 650–6400 cm^{-1} .
- Librería de espectros.



Mapeamento de cobre e níquel:



ESPECTROMETRO BECKMAN DU-2

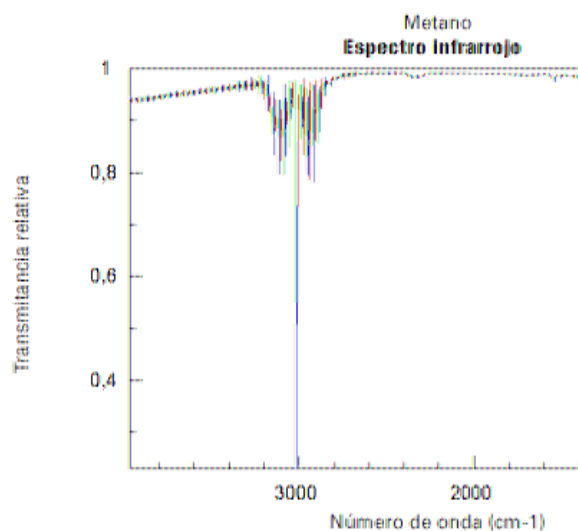
Este espectrómetro **fig. B** (ver anexos) fue el primero producido comercialmente, apareció en el mercado por primera vez en 1941, y fue el primer espectrómetro de ultravioleta y visible. Tiene óptica de cuarzo y puede ser operado en las regiones ultravioleta y visible del espectro. El instrumento posee fuentes de radiación intercambiables, incluyendo un tubo de descarga de deuterio o hidrogeno para las longitudes de onda mas bajas y una lámpara de filamento de tungsteno para la región visible. Un par de espejos reflejan la radiación, a través de un a ranura ajustable, hacia el compartimiento del monocromador. Después de atravesar toda la longitud del instrumento, la radiación se refleja en un prisma de Littrow; ajustando la posición del prisma, puede enfocarse en la ranura de luz de la longitud de onda deseada. Actualmente existen numerosos modelos de espectrofotómetros de doble haz **fig. C** (ver anexos) para operar en las regiones ultravioleta y visible del espectro. Por lo general estos aparatos son más caros que los de haz único.

4.- GRAFICAS DE CORRELACION

Con los años, se ha acumulado una masa de información empírica relativa a la gama de frecuencias con que puede esperarse que varios grupos funcionales absorban. Este registro de correlación proporciona un medio conciso para reunir esta información de modo que sea útil para fines de identificación, se han creado algunas graficas de correlación, una de las cuales se muestra en la **fig. D** (ver anexo). Las graficas de correlación sirven de punto de partida para la identificación.

5.- EJEMPLOS DE ESPECTROS INFRARROJOS

1.-

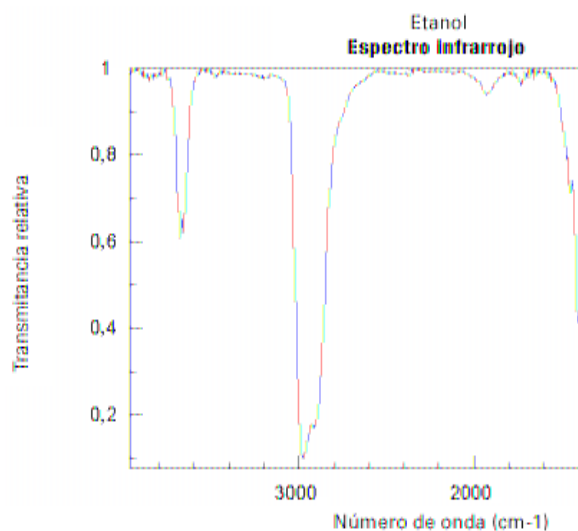


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

En esta imagen se muestra el espectro del metano (CH_4), un gas natural que se usa para cocinar y para la calefacción.

Cuando la línea roja se encuentra cerca de la parte superior del gráfico indica que el metano está transmitiendo energía en esa longitud de onda. Cuando hay un declive es porque la energía en esa longitud de onda está siendo absorbida y por lo tanto no se "ve."

2.-



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

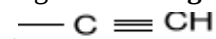
Éste es el espectro infrarrojo del etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), un tipo de alcohol. El patrón de la absorción es diferente al del metano. Si usamos instrumentos que reciben la radiación infrarroja transmitida por el metano y el etanol podríamos identificar estas sustancias a causa de sus patrones singulares de radiación infrarroja transmitida y absorbida.

3.- El espectro de la **fig. E** (ver anexos) se obtuvo para un líquido incoloro puro en una célula de .01 mm; el líquido hirvió a 190°C . sugiera una estructura para la muestra.

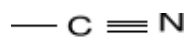
Los cuatro picos de absorción en la región de 1450 a 1600 cm^{-1} son característicos de un sistema aromático, y pronto se aprende a reconocer inmediatamente esta agrupación. El pico en 3100 cm^{-1} corresponde a una

vibración de extensión de hidrogeno, que para un sistema aromático, generalmente es superior a 3000 cm^{-1} para hidrógenos alifáticos este tipo de vibración causa absorción entre 3000 cm^{-1} o menos. Así, resultaría que estamos tratando de un sistema predominante o exclusivamente aromático.

Observemos entonces el agudo pico en 2250 cm^{-1} y recordamos que solo unos pocos grupos absorben en esta región. En la **fig. D** vemos que entre estos figuran $\text{—C}\equiv\text{C—}$

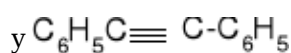


,



. El segundo de estos compuestos puede ser eliminado, porque tiene una frecuencia de 3250 cm^{-1} .

El par de fuertes picos entre 680 y 760 cm^{-1} sugiere que el anillo aromático puede estar sustituido, aunque el cuadro de picos en 1000 a 1300 cm^{-1} es confuso y puede hacer dudar de esta conclusión. Dos probables estructuras que concordarían con los datos infrarrojos serían $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N}$



, pero esta última es un sólido a la temperatura ordinaria; en contraste, hallamos que el benzonitrilo tiene un punto de ebullición (191°C) similar al de la muestra citada. De esta manera llegamos a la conclusión provisional de que el compuesto que se investiga es $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N}$

.

4.- Se halló que un líquido incoloro tiene la fórmula empírica $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$

y un punto de ebullición de 130°C . su espectro infrarrojo (líquido puro en una celda de $.025\text{ mm}$) se puede ver en la **fig. F** (ver anexos), sugerir una estructura.

La presencia de una estructura alifática sugiere en esa figura por la fuerte banda en el 3000 y la fórmula empírica. La intensa banda en 1720 y el oxígeno en la fórmula indican fuertemente la probabilidad de un aldehído o de una acetona. La banda en 2800 podría ser atribuida al desplazamiento de la vibración por extensión asociada con el hidrógeno unido directamente a un átomo de carbono del carbonilo; si esta interpretación es correcta, la sustancia es un aldehído. El pico 3450 es un enigma, pues la absorción en esta región suele ser resultado de una vibración de extensión del N—H u O—H ; debe considerarse, pues, la posibilidad de que la sustancia sea alcohol alifático. Sin embargo, la fórmula empírica es incompatible con una estructura que contiene un aldehído y un grupo hidroxilo. Podemos determinar que la sustancia es un aldehído alifático, no se puede determinar por el espectro la extensión de ramificación de la cadena; en realidad, el pico en 730 sugiere la presencia de cuatro o más grupos metilenos en una fila.

5.-El espectro mostrado en la **fig. G** (ver anexos) se obtuvo de una solución al $.05\%$ de una muestra de líquido en una célula de 0.5 mm . Para la región de 2 a $8\text{ }\mu\text{m}$, el disolvente fue CCl_4 y para las longitudes de onda superiores se empleó CS_2 . La fórmula empírica del compuesto se halló que era $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$. Sugiera una estructura probable.

La fórmula empírica indica que el compuesto es probablemente de naturaleza aromática, y esta suposición se debe al tipo característico de picos en la gama de 1450 a 1600 cm^{-1} pero las bandas de extensión C—H son algo inferiores en número de onda a las del sistema puramente aromático, lo cual sugiere también la existencia de algunos grupos alifáticos. La ancha banda de 3300 cm^{-1} es importante, e implica una vibración de extensión O—H o N—H . De la fórmula se deduce que la molécula debe contener un grupo fenolito o O—H alcohólico. El espectro en la región de 1100 a 1400 es compatible con el grupo O—H postulado, pero no es posible decidir de los datos espectrales si la muestra es un fenol o un alcohol. Los dos fuertes picos en 680 y

825 y el más débil en 865 concuerdan muy bien con el tipo de un benceno simétricamente trisustituido. Así, el 3, 5- dimetilfenol parece la elección más lógica. Pero se necesitan datos confirmatorios para establecer la identidad sin ninguna ambigüedad.

BIBLIOGRAFIA

ANALISIS INSTRUMENTAL

DOUGLAS A. SKOOG

INTERAMERICANA 2ª EDICION.

METODOS MODERNOS DE ANALISIS QUIMICO

ROBERT L. PECSOK

LIMUSA

QUIMICA ANALITICA CONTEMPORANEA

JUDITH F. ROBINSON, FENNETH A. ROBINSON

PEARSON EDUCACION.

QUIMICA elementos, moléculas, vida

MARTIN SHERWOOD

CIRCULO DE LECTORES, S.A.

FISICA materia, átomos, energías

NEIL ARDLEY, ROBERT MATTHEWS

CIRCULO DE LECTORES, S.A.

BUSQUEDA EN INTERNET (GOOGLE):

www.upct.es/~sait/sit/html/recursos_espectrofotometria.htm

www.jenck.com/bio-sd200.htm

www.anacomcientifica.com.br/productos/shimadzu/fotos.htm

www.shimadzu/epma_index/epma_index.htm

www.uv.mx/sara/reglasgc.html