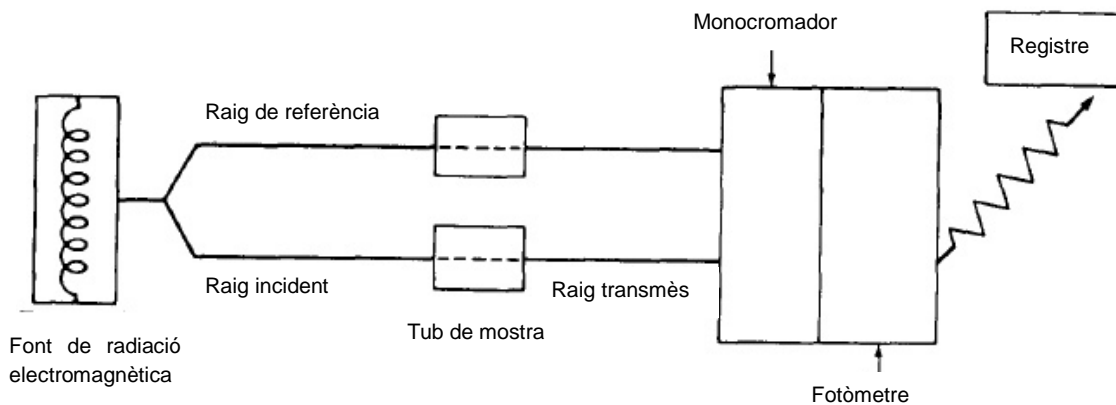


## ESPECTROSCOPIA D'INFRAROIG (IR)

Anomenem **vibracions moleculars** als moviments dels àtoms d'una molècula causats per la distorsió contínua dels enllaços químics. Les **vibracions de tensió** o "stretching" són aquelles vibracions moleculars que només produeixen canvis en les longituds dels enllaços. Altres vibracions es tradueixen en canvis en els angles d'enllaç i es denominen **vibracions de flexió** o "bending".

Els diferents estats vibracionals possibles d'una molècula es tradueixen en un conjunt de nivells d'energia. La separació entre aquests nivells d'energia cau dins de la **regió infraroja** de l'espectre electromagnètic ( $E = h \cdot c / \lambda$ ). Les transicions entre nivells vibracionals que són analitzats i estudiats són aquelles en què el valor del número d'ona,  $\tilde{\nu}$ , està comprès entre 4000 i  $600 \text{ cm}^{-1}$  ( $\tilde{\nu} = 1 / \lambda$ , amb  $\lambda$  en cm). L'espectroscòpia **d'infrarojos** dóna una idea de les **vibracions** que experimenten els àtoms de les molècules. Per a què un enllaç absorbeixi llum infraroja, també és necessari que la vibració molecular provoqui un canvi en el moment dipolar. Per tant, els enllaços altament polars (com O—H o C=O) tendeixen a donar bandes d'absorció més intenses, mentre que les dels enllaços apolars poden ser dèbils o inclòs inexistent.

Resumint, aquelles vibracions que condueixen a un canvi en el moment dipolar de la molècula donen lloc a absorcions de radiació que poden registrar-se en un **espectrofotòmetre**. Un **espectre** és un gràfic que representa l'absorció d'energia d'un determinat compost en funció de la longitud d'ona o de la freqüència de la radiació utilitzada.



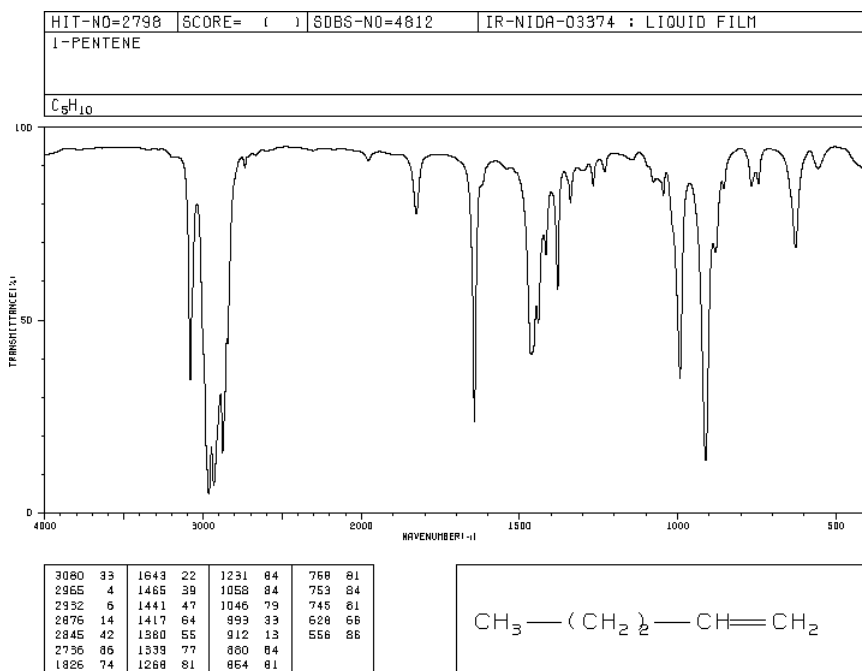
Espectròmetre.

Fins i tot la molècula més simple pot presentar un gran nombre de vibracions moleculars diferents. En conseqüència, els espectres d'infraroig contenen diverses **bandes d'absorció**. Com a norma general, les bandes a la meitat esquerra de l'espectre (per sobre de  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) identifiquen a **grups funcionals** mentre que les bandes de la meitat dreta (per sota de  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) són característiques d'un compost determinat i rep el nom de **empremta dactilar**. Aquesta regió resulta enormement útil per a la identificació de compostos i, malgrat que sigui més difícil d'assignar cadascuna de les bandes perquè depenen de l'estructura global de la molècula, és característica de cada substància en particular.

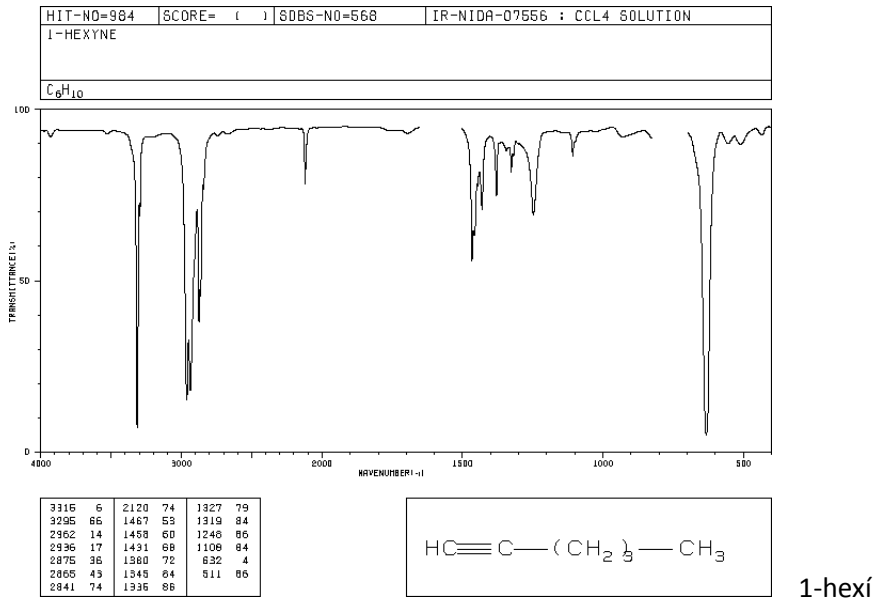
Algunes bandes d'absorció, o el que és equivalent, els nombres d'ona s'associen a grups particulars d'àtoms tals com un doble enllaç carboni-carboni, un grup carbonil o un grup hidroxil. Les freqüències típiques dels diferents grups d'àtoms estan agrupades en taules que poden consultar-se per a interpretar els espectres obtinguts. (Veure Taula 1 Freqüències Absorció IR).

En tots els espectres d'**hidrocarburs saturats** apareixen les bandes característiques dels enllaços entre un carboni i un hidrogen (C—H). Entre elles es troben les que estan situades al voltant de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , que corresponen a les vibracions de tensió, i les que apareixen cap a  $1400\text{ cm}^{-1}$ , que estan associades a les vibracions de flexió.

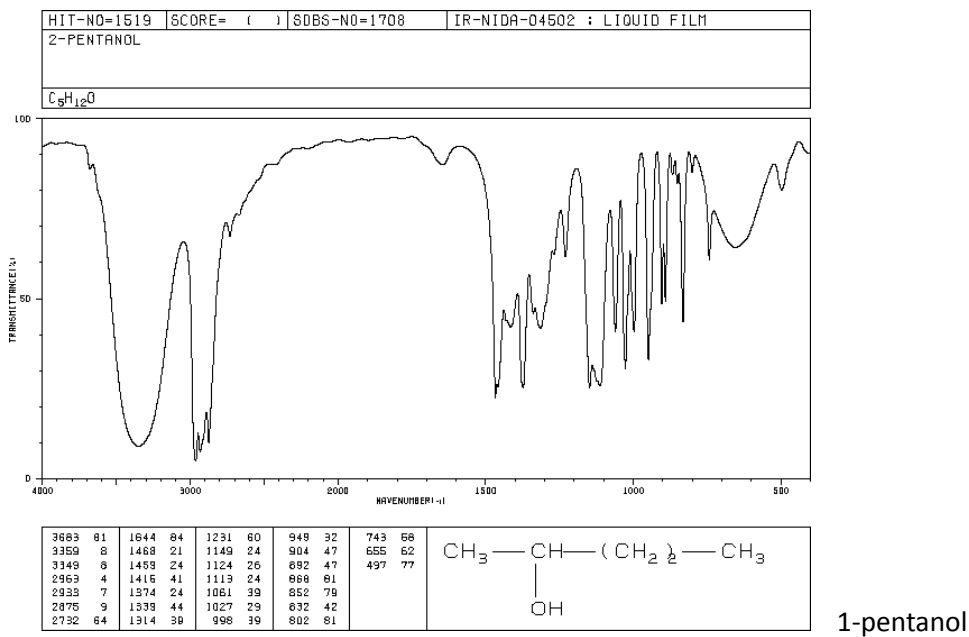
La banda important de l'espectre d'absorció d'un **alquè** és la que correspon a la vibració de tensió del doble enllaç carboni-carboni (C=C), que apareix en la zona característica esperada, entre  $1680$  i  $1640\text{ cm}^{-1}$ , i que no s'haurà de confondre amb la banda intensa del grup carbonil. A més, la banda d'absorció corresponent a la vibració de tensió dels hidrògens vinílics apareixen al voltant de  $3100\text{ cm}^{-1}$ .



Les freqüències d'absorció característiques d'un **alquí** terminal són les corresponents a les vibracions de tensió del triple enllaç ( $C\equiv C$ ), a la regió que va de  $2260$  a  $2100\text{ cm}^{-1}$ , i de l'enllaç carboni-hidrogen terminal, el pic intens a  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Aquestes dues bandes d'absorció, considerades conjuntament, constitueixen una prova de l'existència d'un triple enllaç terminal a la molècula. Aquestes bandes no estan presents a l'espectre d'absorció d'un alquí.

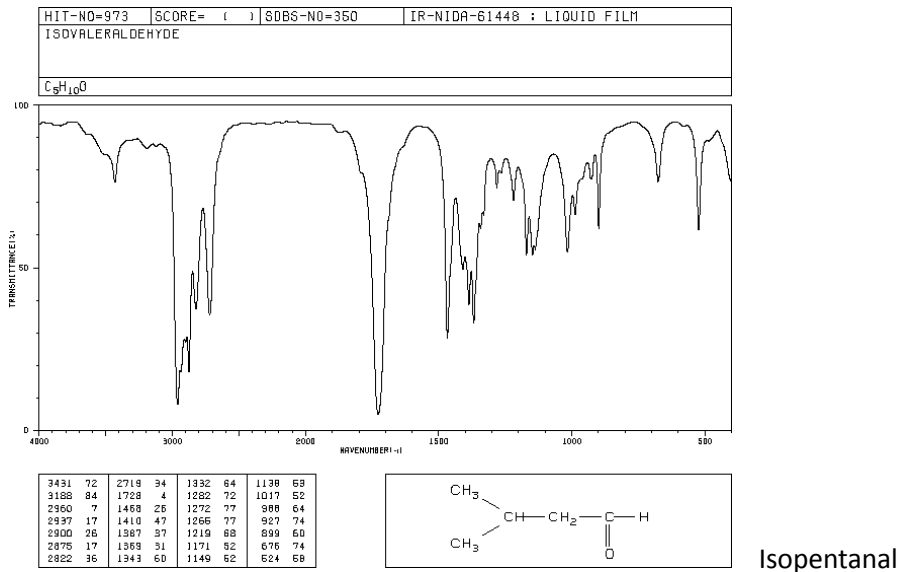


En l'espectre d'un **alcohol**, el senyal d'absorció més important correspon al de la tensió del grup hidroxil ( $O-H$ ). Aquesta banda, ampla i intensa, situada normalment entre  $3600$  i  $3200\text{ cm}^{-1}$  indica la presència de grups hidroxil enllaçats per ponts d'hidrogen. També s'observa una banda intensa al voltant de  $1100\text{ cm}^{-1}$  (és a dir la regió que va de  $1300$  a  $1080\text{ cm}^{-1}$ ) que poden atribuir-se a les vibracions de tensió dels enllaços senzills carboni-oxigen ( $C-O$ ).

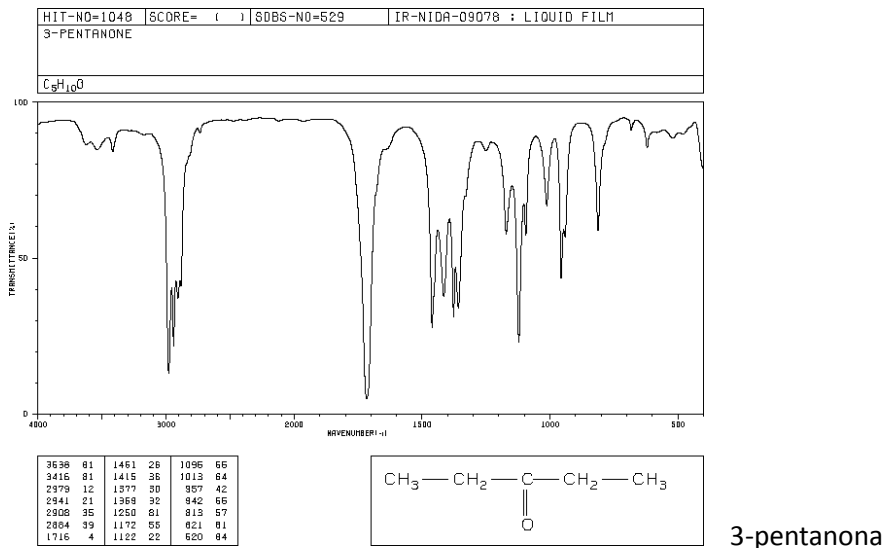


La banda corresponent al "stretching" del grup **carbonil** és una de les més fortes de l'espectre. A més, aquest grup funcional és sensible a l'entorn en què es troba. Per exemple, la banda d'absorció apareix a freqüències diferents depenent si el grup carbonil pertany a una cetona, a un èster o a un aldehyd. Aquestes variacions en les freqüències d'absorció són les que permeten utilitzar els espectres d'infraroig per a assignar les diferents estructures dels composts orgànics.

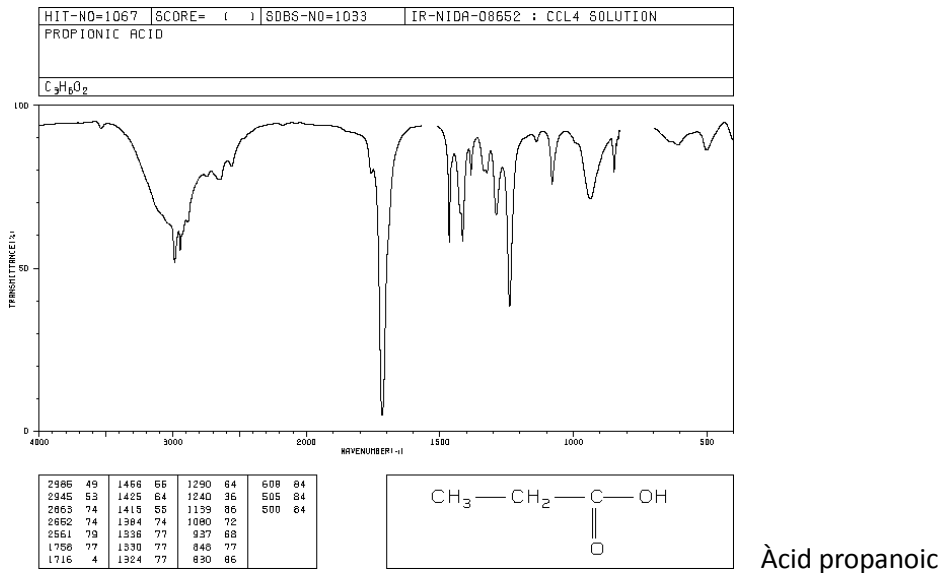
Per exemple, degut al grup carbonil, l'espectre d'un **aldehyd** presenta una forta absorció a  $1725\text{ cm}^{-1}$ . La freqüència de la vibració de tensió de l'enllaç carboni-hidrogen del grup aldehyd origina dues bandes d'absorció: una primera visible al voltant de  $2700\text{ cm}^{-1}$ , la segona està tapada per les bandes d'absorció corresponents als enllaços carboni-hidrogen de la cadena d'hidrocarbur que apareixen al voltant de  $2900\text{ cm}^{-1}$ .



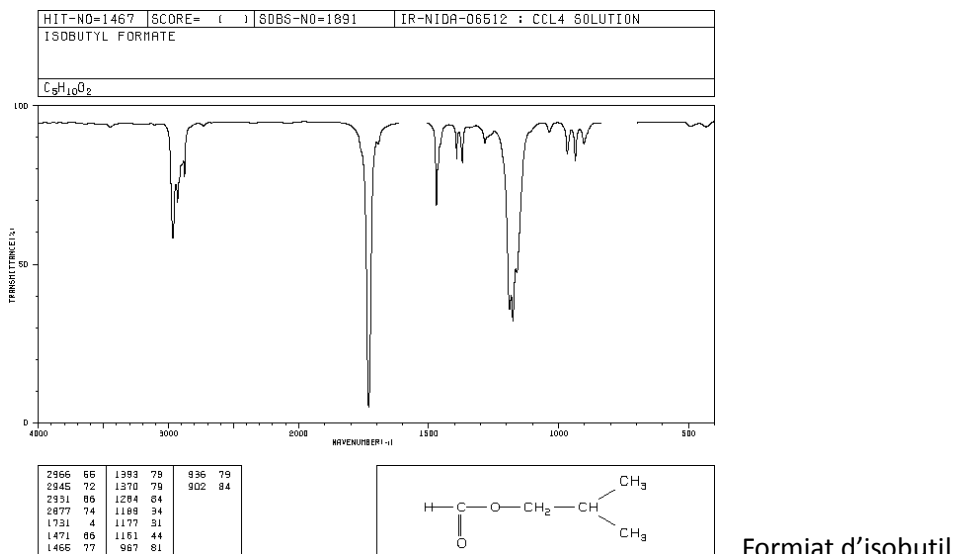
La banda intensa del carbonil de la **cetona** apareix a  $1710\text{ cm}^{-1}$ . Es diferencia de l'espectre de l'aldehyd perquè la banda situada a  $2700\text{ cm}^{-1}$ , corresponent a la tensió de l'enllaç carboni-hidrogen del grup funcional, no surt.



Els espectres d'infraroig dels **àcids carboxílics** exhibeixen dues característiques importants: En primer lloc, apareix una banda d'absorció, forta i ampla, des de 3300 fins a 2500  $\text{cm}^{-1}$ , semblant a la del grup hidroxil degut als forts enllaços per ponts d'hidrogen entre els grups carboxil. En segon lloc, les freqüències de tensió del grup carbonil d'un àcid carboxílic es situen a la regió que va de 1720-1680  $\text{cm}^{-1}$  en funció si el grup carbonil està enllaçat a un enllaç simple C—H o a un doble enllaç o una anella aromàtica.



En el cas dels **èsters**, les bandes d'absorció més útils per la seva anàlisi cauen a les regions corresponents a les vibracions de tensió del grup carbonil (C=O) i dels enllaços senzills carboni-oxigen (C-O). Les freqüències de tensió, en el cas dels èsters d'alquil, es situen al voltant de 1750-1735  $\text{cm}^{-1}$ . En qualsevol cas, tots els èsters presenten dues bandes d'absorció a la regió compresa entre 1300 i 1000  $\text{cm}^{-1}$ , la mateixa regió en què s'observen absorcions similars en el cas dels alcohols, i que correspon a la freqüència de tensió de l'enllaç senzill carboni-oxigen (C-O). Cal destacar que els espectres d'infraroig dels èsters no presenten cap banda corresponent a la freqüència de tensió dels grups hidroxil.

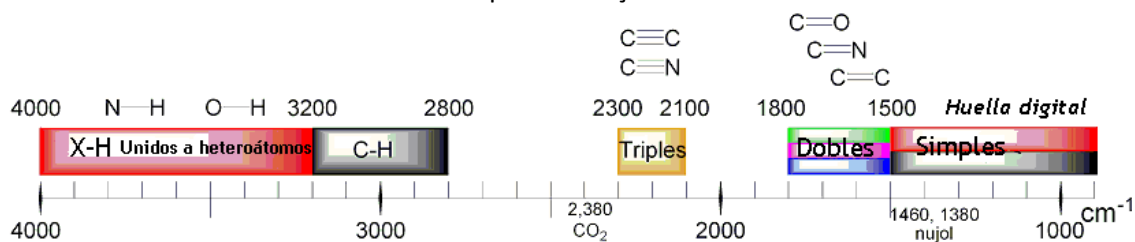


Taula 1

Enllaç	Tipus compost	Rang freqüències, $\text{cm}^{-1}$
C—H	Alcans	2960-2850(s) stretch
		1470-1350(v) scissoring and bending
C—H	Alquens	3080-3020(m) stretch
		1000-675(s) bend
C—H	Alquins	3333-3267(s) stretch
		700-610(b) bend
C=C	Alquens	1680-1640(m,w)) stretch
$\text{C}\equiv\text{C}$	Alquins	2260-2100(w,sh) stretch
C—O	Alcohols, àcids carboxílics, Esters	1260-1000(s) stretch
C=O	Aldehids, cetones, àcids carboxílics, Esters	1760-1670(s) stretch
O—H	Alcohols, Fenols (Monomèric)	3640-3160(s,br) stretch
	Alcohols, Fenols (amb ponts d'hidrogen)	3600-3200(b) stretch
	àcids carboxílics	3000-2500(b) stretch
		1390-1260(s) symmetrical stretch

Intensitat del senyal: v - variable, m - mitjà, s - fort, br - ample, w – dèbil

Intervals d'absorció en l'IR de diferents tipus d'enllaç:



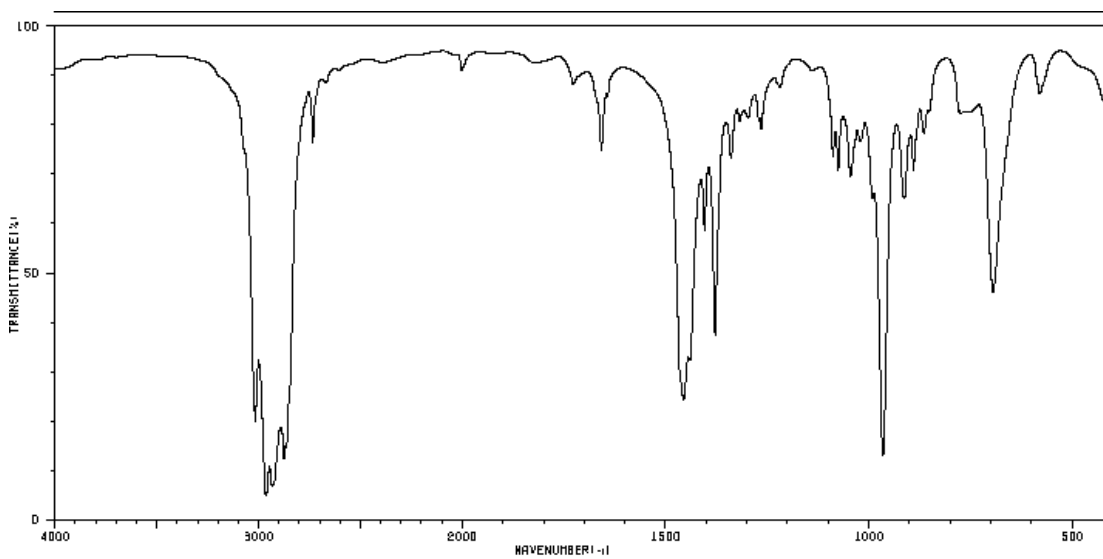
**ACTIVITATS**

1. Si un espectre d'infraroig típic abasta des de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  (mesurat en nombre d'ona), calcula els canvis energètics associats amb aquests valors extrems d'absorció.

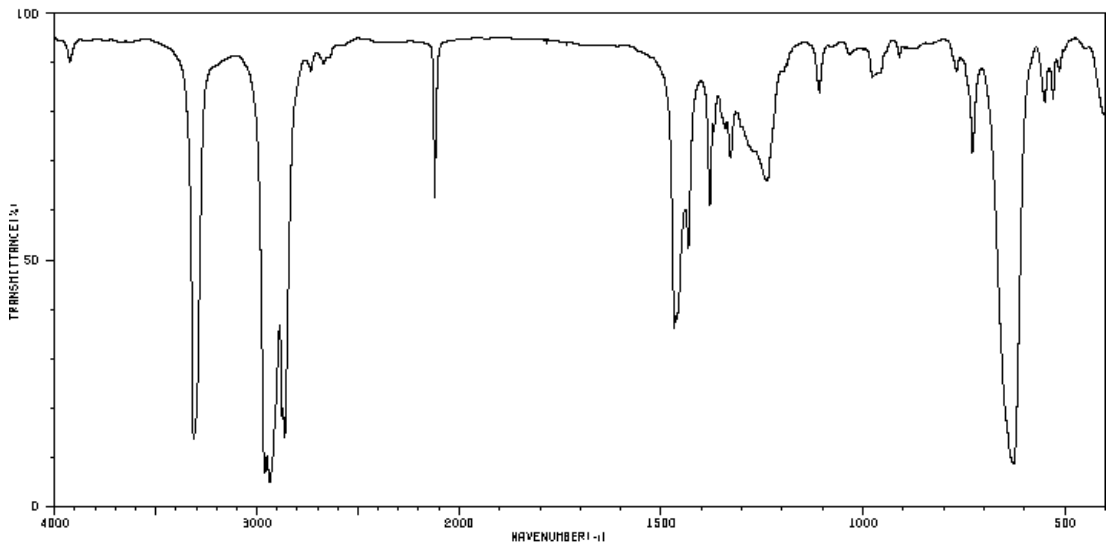
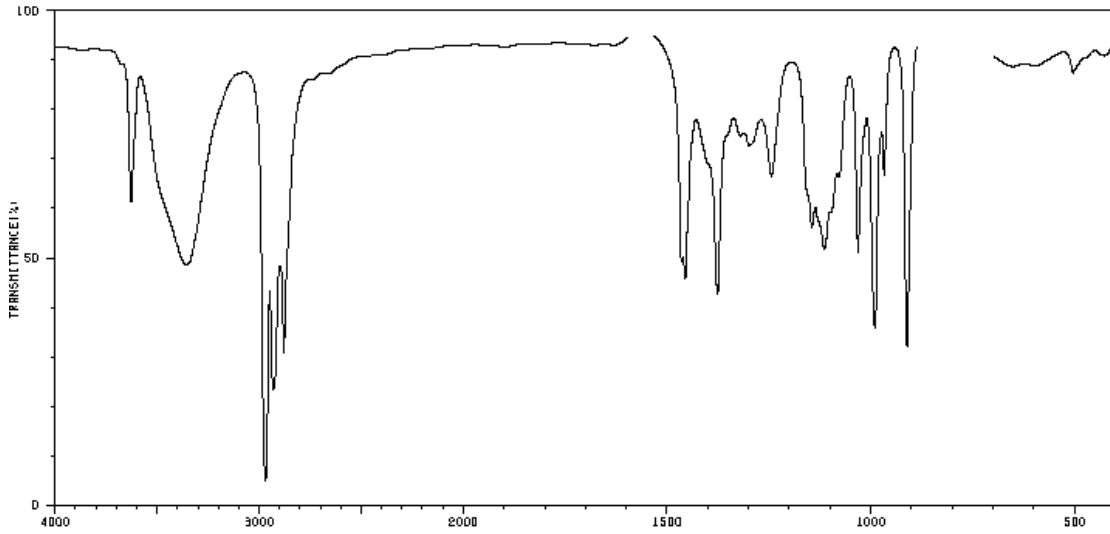
$$(h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})$$

2. Dibuixa esquemàticament un espectrofotòmetre d'infraroig, indicant les seves parts.

3. A continuació es mostra un espectre d'un hidrocarbur, indica si és un alcà, un alquè o un alquí. Justifica-ho per la presència de la banda d'absorció més representativa.

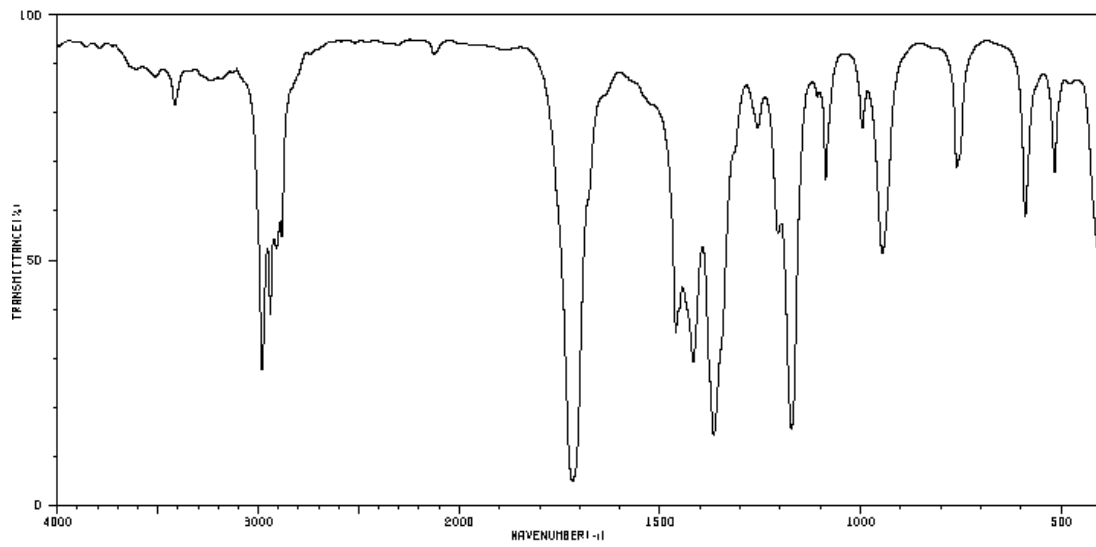
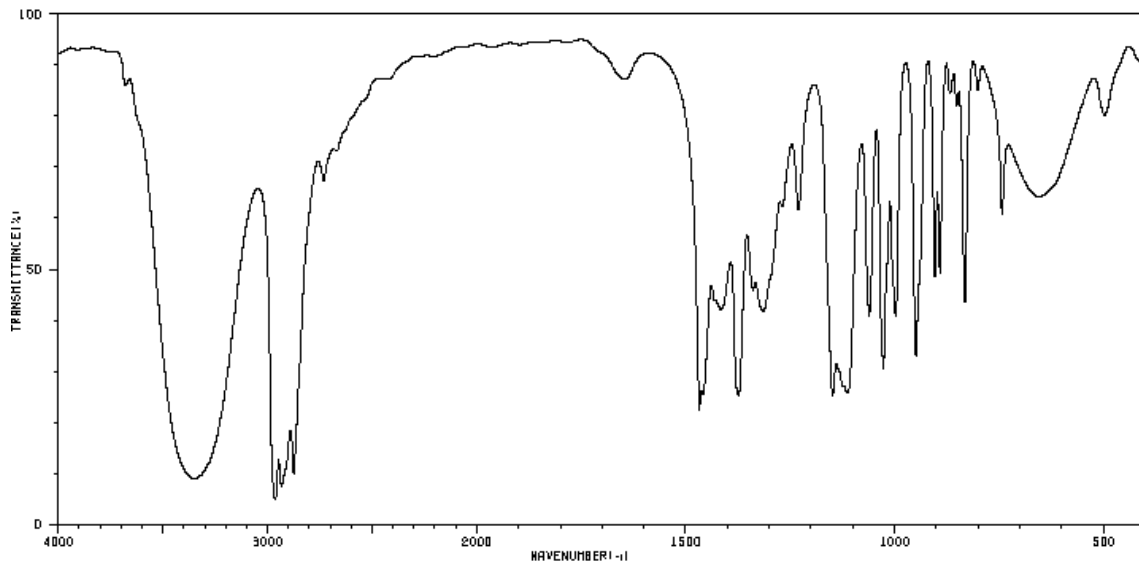


4. Digues quin gràfic correspon al compost que té l'oxigen. L'altre és un alquè o un alquí? El que té l'oxigen és una cetona o un alcohol? Per què? Indica les bandes d'absorció que les caracteritzen.

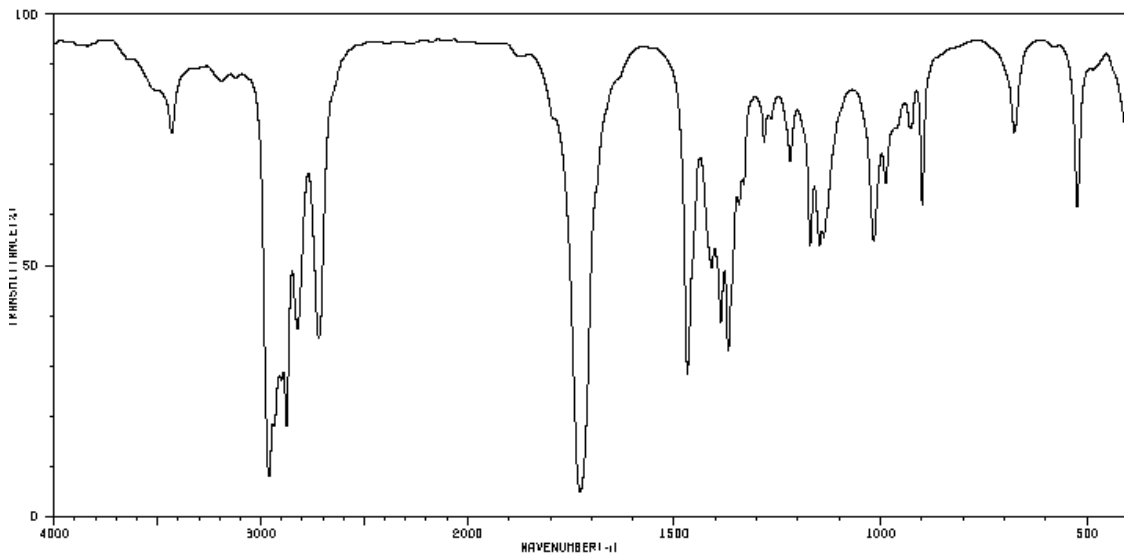
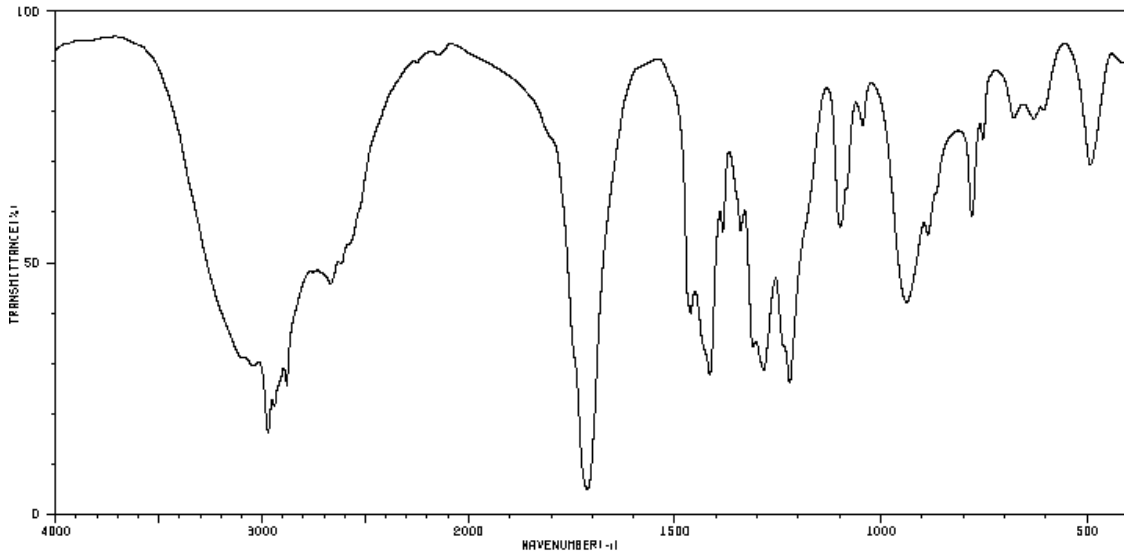




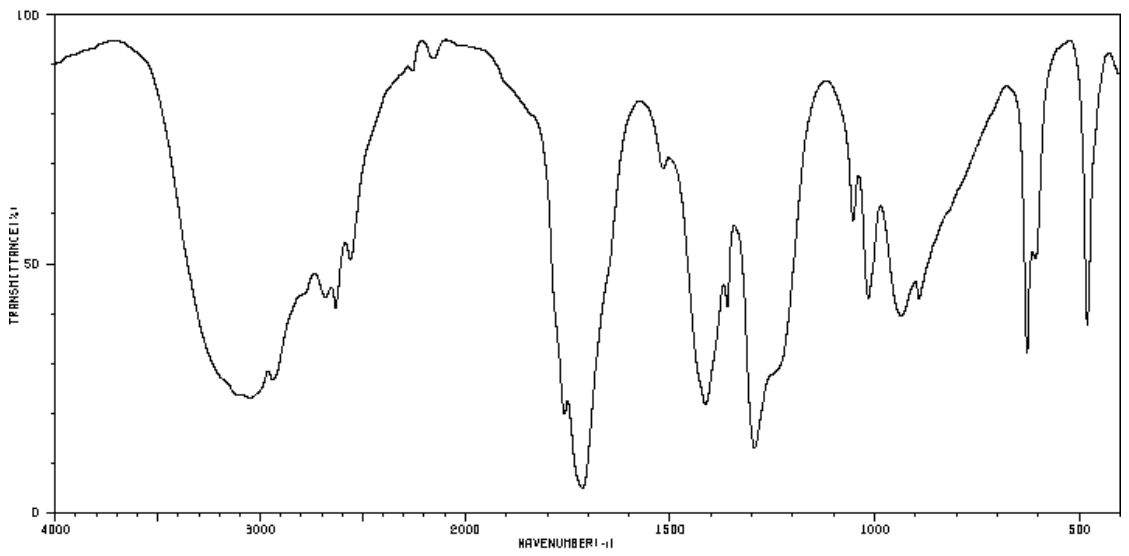
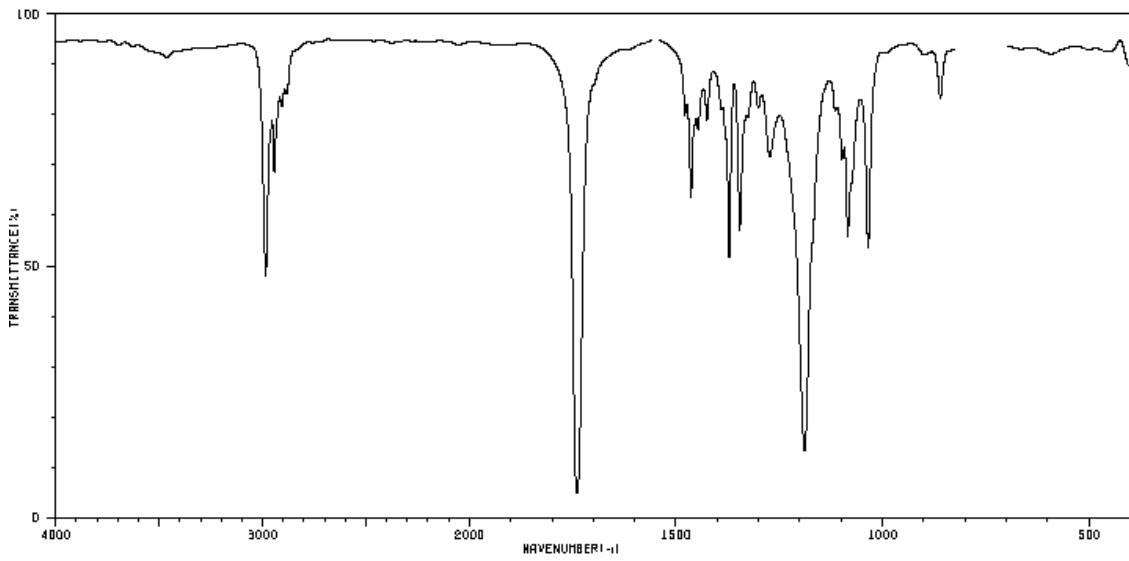
5. Els següents gràfics són de compostos amb un àtom d'oxigen, indica si és una cetona o un alcohol. Justifica-ho.



6. Els següents gràfics corresponen a compostos amb un grup carbonil, indica si és un àcid o un aldehyd. Indica les bandes d'absorció característica de cadascun d'ells. Què és el que els diferencia principalment?



7. Els següents gràfics corresponen a compostos amb un grup carbonil, indica si és un àcid o un èster. Indica les bandes d'absorció característica de cadascun d'ells. Què és el que els diferencia principalment?



8. A continuació es mostren els espectres d'absorció a l'infraroig de quatre compostos amb la corresponent fórmula empírica. Indica quin és el principal grup funcional i les corresponents bandes característiques associades.

