

1. La molécula de agua (H_2O) tiene tres modos normales de vibración que absorben la radiación Infrarroja dando lugar a tres bandas en el espectro. El agua deuterada (D_2O) tiene tres modos normales de vibración análogos, pero absorben luz infrarroja de distinta frecuencia.

- a) Las frecuencias de vibración de los modos normales de vibración del D_2O son: 2407cm^{-1} , 2476cm^{-1} y 1206cm^{-1} para el estiramiento simétrico, el estiramiento asimétrico y la flexión. Busca en la literatura los valores correspondientes para la molécula de H_2O , y dibújalos.
- b) Explicar qué causa de la diferencia entre lo obtenido para el H_2O y para el D_2O .

3.- La absorción en el IR para el enlace carbono-oxígeno en el metanol se da a 1116cm^{-1} , mientras que en la acetona, aparece a 1750cm^{-1} .

- a) ¿Cuál es la causa de esta diferencia?

4.- ¿Qué se podría proponer acerca de la diferencia en el enlace M-N entre el Mn y el Ni con la información que se muestra en la siguiente tabla?

Complejo	ν M-N (cm^{-1})
$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	302
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	335
$[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$	391
$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$	410

5.- Las bandas de vibración correspondientes a los enlaces carbono –oxígeno son mucho más intensas que para los enlaces carbono- carbono.

- a) ¿A qué se debe esta diferencia?

b) Con base en la respuesta a la pregunta anterior, seleccionar en cada una de las siguientes parejas, el enlace que dé lugar a una banda más intensa en el IR.

- (a) O-H vs C-H b) Ni- Cl vs Ni-P c) C=N vs C=C (d) Cu-F vs Cu-I

Espectroscopia IR: Fundamentos teóricos

Una vibración en una molécula es una variación periódica de algunas de sus longitudes o ángulos de enlace, más o menos 50,000,000,000,000 veces por segundo; pero hay que tener presente que todas las moléculas vibran todo el tiempo.

Todos los movimientos de vibración de una molécula son una combinación de lo que se conoce como MODOS NORMALES DE VIBRACIÓN, que son $3N-6$ para las moléculas no lineales y $3N-5$ para las moléculas lineales (donde N es el número de átomos en la molécula).

Por ejemplo, para la molécula de agua, $N=3$, se tienen tres normales de vibración. En la siguiente Figura se muestran éstos junto con sus frecuencias características en seg^{-1} . También se muestra aquí el valor del número de onda $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ ($c = \lambda\nu$), que es la manera en la que comúnmente se caracterizan a las vibraciones y a las ondas en la Espectroscopia Infrarroja.

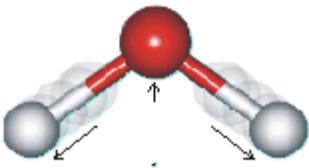
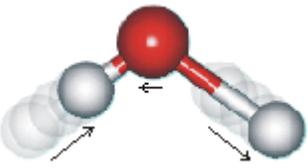
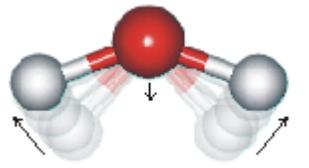
		
Estiramiento simétrico	Estiramiento asimétrico	Flexión
$\nu = 1.097 \times 10^{14} \text{ seg}^{-1}$	$\nu = 1.127 \times 10^{14} \text{ seg}^{-1}$	$\nu = 4.785 \times 10^{13} \text{ seg}^{-1}$
$\bar{\nu} = 3657 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu} = 3756 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu} = 1595 \text{ cm}^{-1}$

Figura 1.- Modos normales de vibración en la molécula de agua, su frecuencia y su número de onda.

De acuerdo con la Mecánica Cuántica, la energía de cada uno de estos modos normales de vibración está cuantizada, es decir su energía no puede tener cualquier valor, sino sólo puede tomar algunos valores permitidos. La diferencia de energías entre dos estados vibracionales está dada por la ecuación de Planck $\Delta E = h\nu$, donde ν es la frecuencia de un fotón en la región infrarroja del espectro electromagnético.

Cuando se irradia una molécula con luz infrarroja y la frecuencia de ésta coincide con la frecuencia de vibración de alguno de los modos normales, se produce una **ABSORCIÓN** de energía (que se registra como una banda en el espectro del compuesto). Esto provoca que ese modo normal de vibración pase de su estado basal a un estado excitado, en el que la amplitud y energía cinética de dicha vibración son mayores que en el estado basal, pero la frecuencia de la vibración se mantiene constante.

Momentos dipolares e intensidad de las bandas.

Debido a que la luz tiene una componente eléctrica, una vibración molecular puede absorber energía de la luz infrarroja, sólo si esta vibración provoca un cambio de momento dipolar en la molécula. Si es así, se dice que dicha vibración es *activa en el Infrarrojo*. Veamos algunos ejemplos:

Ejemplo 1.- H₂O. Como puede verse en la Figura 1, los tres modos normales de vibración generan algún cambio en el momento dipolar de la molécula de agua, por lo tanto, los tres son susceptibles de ser excitados por la luz infrarroja y cada una dará lugar a una banda de absorción en el espectro de IR.

Ejemplo 2.- CO₂. La molécula de CO₂, por ser una molécula triatómica lineal, tendrá 3(3)-5 modos normales de vibración, mismos que se muestran en la Figura 2, junto con el número de onda que corresponde a cada una de ellas. En esta molécula, donde no hay un momento dipolar neto, puede generarse un $\mu \neq 0$ durante las vibraciones de flexión del ángulo y la de estiramiento asimétrico. La vibración de estiramiento simétrico es *inactiva en IR*.

Estiramiento simétrico en el eje z	Flexión del ángulo en el plano xz	Flexión del ángulo en el plano yz	Estiramiento asimétrico en el eje z
1388 cm ⁻¹	667 cm ⁻¹ (degenerados)		2349 cm ⁻¹
Inactiva en IR	Activas en IR		Activa en IR

Figura 2. Modos normales de vibración de la molécula de dióxido de carbono y sus números de onda.

Ejemplo 3.- *Cis* y *trans* ML₂Cl₂. En la Figura 3 se muestran las dos formas isoméricas del diamino dicloro Paladio (II). Para cada una de estas moléculas existen 2 modos normales asociados a los enlaces N-M-N y otros 2 asociados a los enlaces Cl-M-Cl. En la Figura 4 se muestran estos modos normales, se indica su actividad o no actividad en el IR, y el número de onda al que se observan.

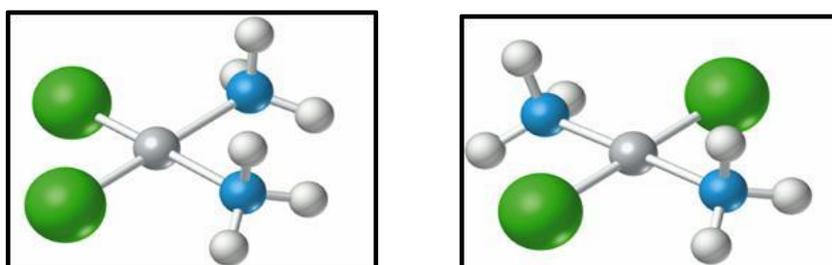


Figura 3. *cis*-Pd(NH₃)₂Cl₂ y *trans*-Pd(NH₃)₂Cl₂

Estiramiento simétrico y asimétrico	Estiramiento simétrico y asimétrico
= 306, 327cm ⁻¹	= 333cm ⁻¹
Ambas vibraciones son activas en IR	La vibración simétrica es inactiva en IR

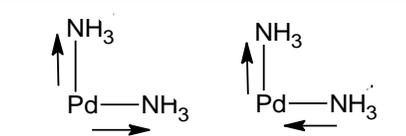
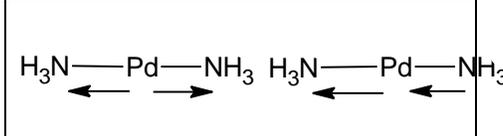
	
Estiramiento simétrico y asimétrico	Estiramiento simétrico y asimétrico
= 495, 476 cm ⁻¹	= 496 cm ⁻¹
Ambas vibraciones son activas en IR	La vibración simétrica es inactiva en IR

Figura 4. Modos normales de estiramiento Cl-Pd-Cl y N-Pd-N en Pd(NH₃)₂Cl₂
C.H.Perry, D.P.Athans, E.F.Young, J.R.Durig, B.R.Mitchel, *Spectrochim. Acta* **23A**, 1137, (1967)

Posición de las bandas:

La posición de una banda está directamente relacionada con la frecuencia de vibración característica de alguno de los modos normales de la molécula. Como ya se ha dicho, un fotón con el particular valor de frecuencia de alguno de los modos normales de vibración, es capaz de ser absorbido por la molécula y haciendo que ese modo normal en particular pase a un estado excitado.

Por otro lado, la frecuencia de cada modo normal de vibración depende principalmente de la fuerza del enlace y de la masa de los átomos involucrados en él. En el caso particular de las moléculas diatómicas es posible usar la ley de Hook como modelo para la única vibración de ésta, se tiene la siguiente expresión para el número de onda de dicha vibración, que corresponde a un alargamiento del enlace

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{y como } c = \lambda\nu \quad \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{donde } \mu \text{ es la masa reducida}$$

Sin embargo, aún en el restringido ejemplo de las moléculas diatómicas, es muy difícil poder analizar cada una de estas variables por separado, ya que una masa atómica distinta suele ir acompañada de un distinto número de electrones y por lo tanto una distinta capacidad para formar enlaces químicos que provocará una variación importante en la constante de fuerza. Esto se ilustra con varios ejemplos en la Tabla 1.

Tabla 1. Números de onda para la vibración de estiramiento de algunas moléculas diatómicas y sus correspondientes constantes de fuerza.

molécula	Masa reducida	$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ (cm ⁻¹)	k (N/m)
H ₂	0.5	4,149	5240
D ₂	1	2,990	5310

F ₂	9.5	892	8823
Cl ₂	17.75	557	4512
Br ₂	39.95	321	3219
I ₂	63.45	213	2407
CO	6.85	2143	1869
·NO	7.47	1876	1530

Para los compuestos de coordinación, una consecuencia de la relación que existe entre $\bar{\nu}$ y μ , es que los modos normales que involucran a los enlaces metal-ligante absorben en la región del infrarrojo lejano, es decir, en números de onda por debajo de 500 cm^{-1} .

En el caso de comparar diversos enlaces M-X para un mismo átomo donador, si para diferentes iones metálicos de la misma serie de transición (donde las diferencias de masa son pequeñas) se observan diferencias en la frecuencia observada correspondiente a la vibración M-X, es posible adjudicar estas diferencias a variaciones en la fuerza del enlace en cuestión.

En la Figura 5 se muestra en espectro de infrarrojo de la molécula de etanol que servirá para ilustrar algunos de los efectos mencionados, a saber, (a) las vibraciones de los grupos funcionales con átomos más ligeros aparecen a mayores números de onda que los de los átomos más pesados, y (b) los grupos funcionales que originan mayores cambios en el momento dipolar durante la vibración, dan lugar a bandas más intensas.

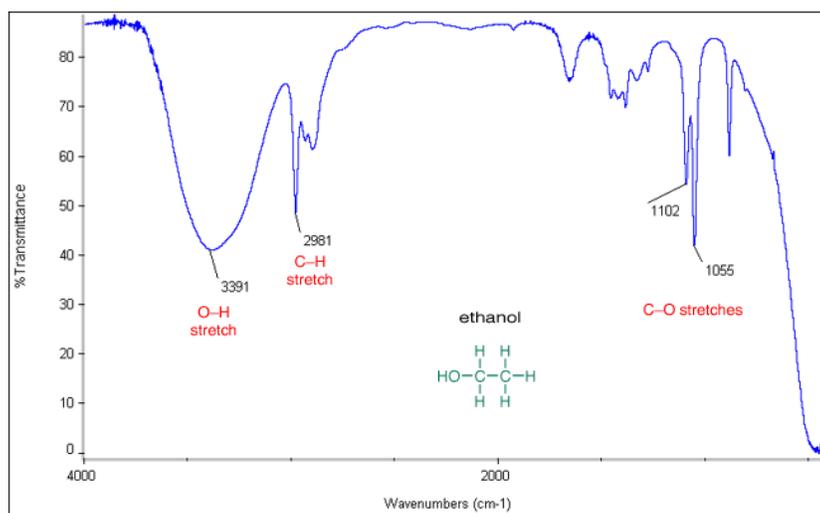


Figura 5. Espectro de IR del etanol.