



ESPECTROSCOPIA

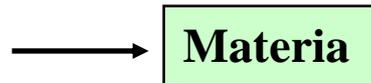
Profra. Silvia Mendoza A.

SEMESTRE 2014/2

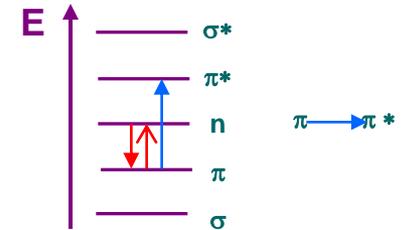
GENERALIDADES SOBRE ESPECTROSCOPIA

Espectroscopia es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia.

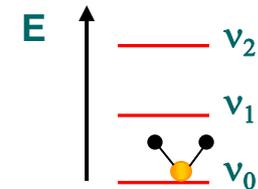
Radiación electromagnética
(UV, IR, RF, EM
1550 kcal)



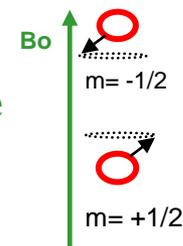
Transiciones electrónicas



Niveles vibracionales



Modificación de espín nuclear



Ionización y fragmentación de moléculas



Clasificación:

- **Espectroscopia ultravioleta-visible:** se efectúan transiciones electrónicas debidos a la absorción de la radiación por tipos específicos de enlace como:
 - a) Electrones covalentes de enlace sencillos (electrones σ sigma) ejemplo: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
 - b) Electrones no enlazantes de la capa externa (electrones n), como los de N, O, S y halógenos
 - c) Electrones en orbitales π (pi) como las dobles ligaduras $-\text{C}=\text{C}-$

Las transiciones más comunes son:

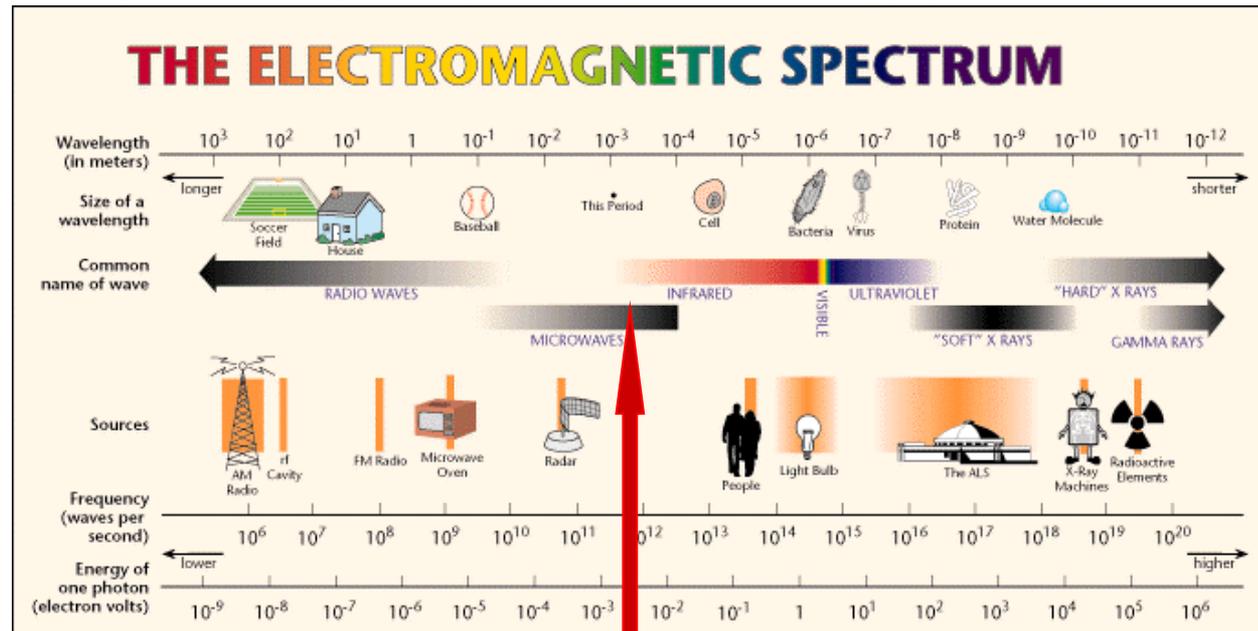


La probabilidad de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ es mayor que las transiciones $n \rightarrow \pi^*$, por lo que las intensidades de las bandas de absorción son mayores para las primeras con una absotividad molar (ϵ) de 1 000 a 100 000, en cambio las segunda son menores a 1 000

Las transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ se producen a longitudes menores a los 200 nm.

ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

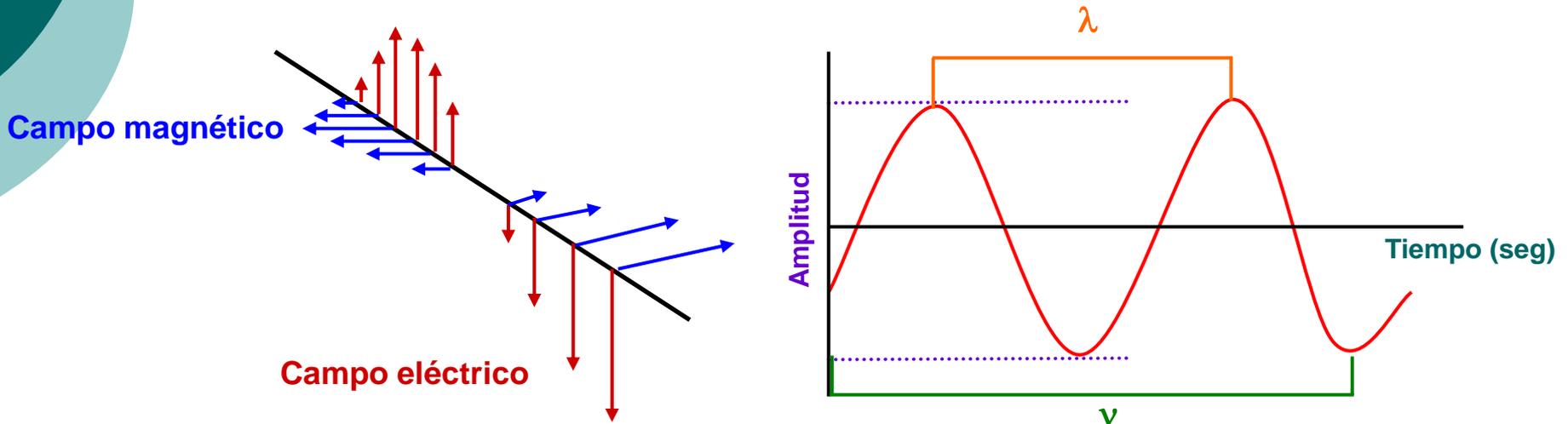
Es el conjunto de las diferentes formas de energía radiante que van desde radiaciones de muy baja energía a radiaciones de alta energía.



Radiación Infrarroja

RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

Se transmite a través del espacio en forma de **ondas mediante paquetes de energía** denominados **fotones o cuantos**.



λ = longitud de onda; es la distancia lineal entre dos máximos de ondas vecinas.

ν = frecuencia; es el número de oscilaciones del campo por segundos.

RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

La **energía** de la radiación es **inversamente** proporcional **a la λ** y **proporcional a la ν** .

$$E = h \nu$$

$$\nu = c/\lambda$$

$$E = hc/\lambda$$

$$E = \nu/\lambda$$

Donde:

E= energía que posee la radiación

h= constante de Planck (6.63×10^{-34} J s)

ν = frecuencia de la radiación

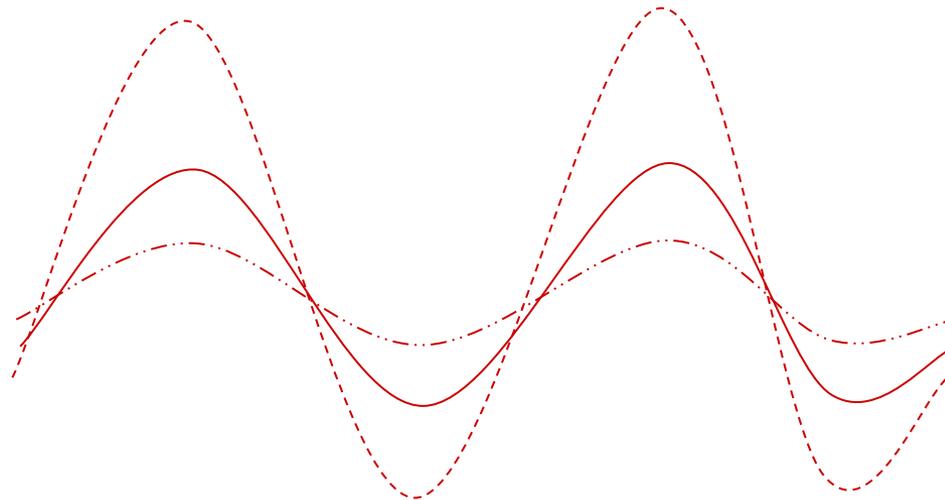
λ = longitud de onda

CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DE LA RADIACIÓN INFRARROJA

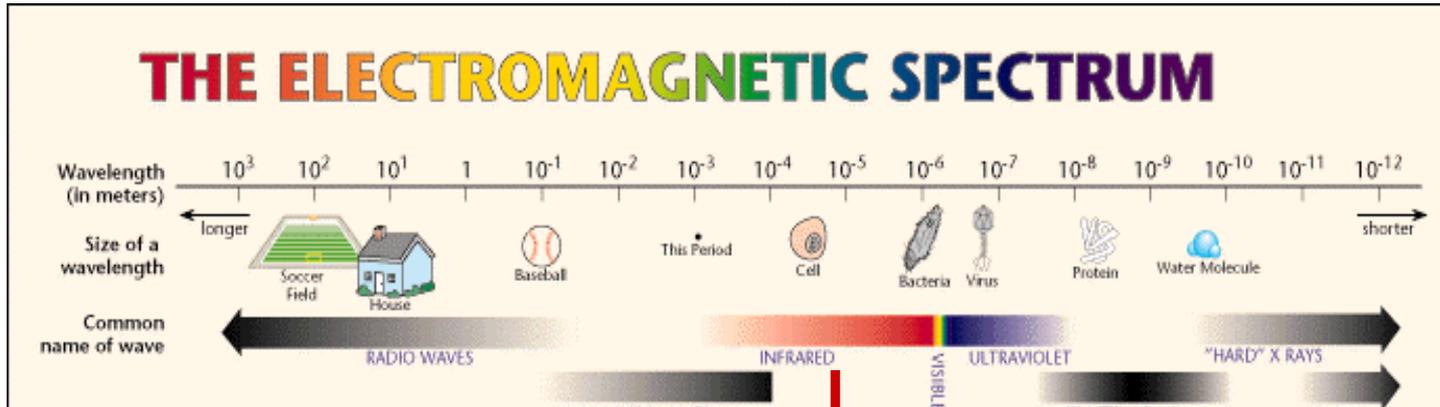
- Posee longitudes de onda grandes.
- Se extiende de **12,500 a 50 cm⁻¹**.
- Las **unidades** empleadas son el **número de onda** ($\bar{\nu}$ = cm⁻¹).

$$\bar{\nu} = 1 \text{ ciclo/cm} = \text{cm}^{-1} = 1/\lambda \text{ en cm}$$

- La **energía promedio** del infrarrojo es de **10 Kcal /mol**.
- La **frecuencia** de la radiación de 3×10^{14} Hz.



INTERVALO EN EL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO



IR
12,500-50 cm^{-1}

12,500 a 4,000 cm^{-1} IR cercano

4,000 a 400 cm^{-1} IR medio

400 a 50 cm^{-1} IR lejano

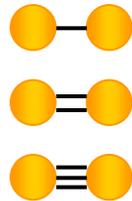
4,000 a 1,500 cm^{-1} es la región de las bandas fundamentales

1,500 a 200 cm^{-1} es la región de las huellas digitales

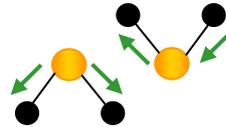
ENERGÍA Y MATERIA

La energía total que poseen las moléculas es la suma de la energía electrónica (E_e), la energía vibracional (E_v), energía rotacional (E_{rot}) y la energía de translación (E_{trans}).

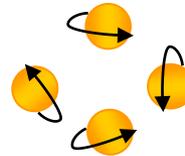
E total = E_e +



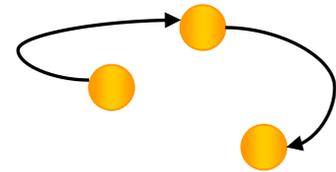
E_v +



E_{rot} +



E_{trans}



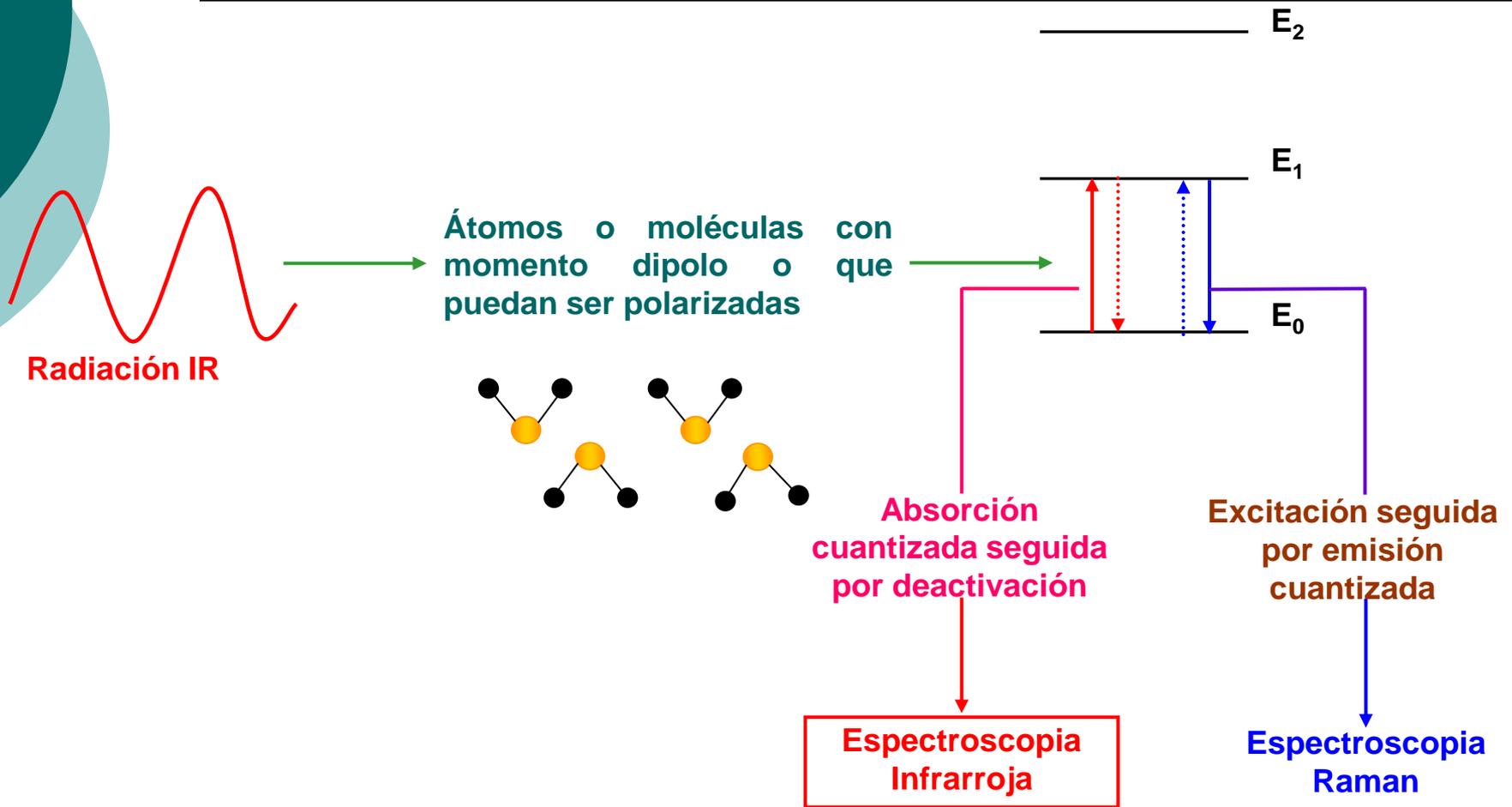
Energía electrónica: representa la energía de enlace o unión química.

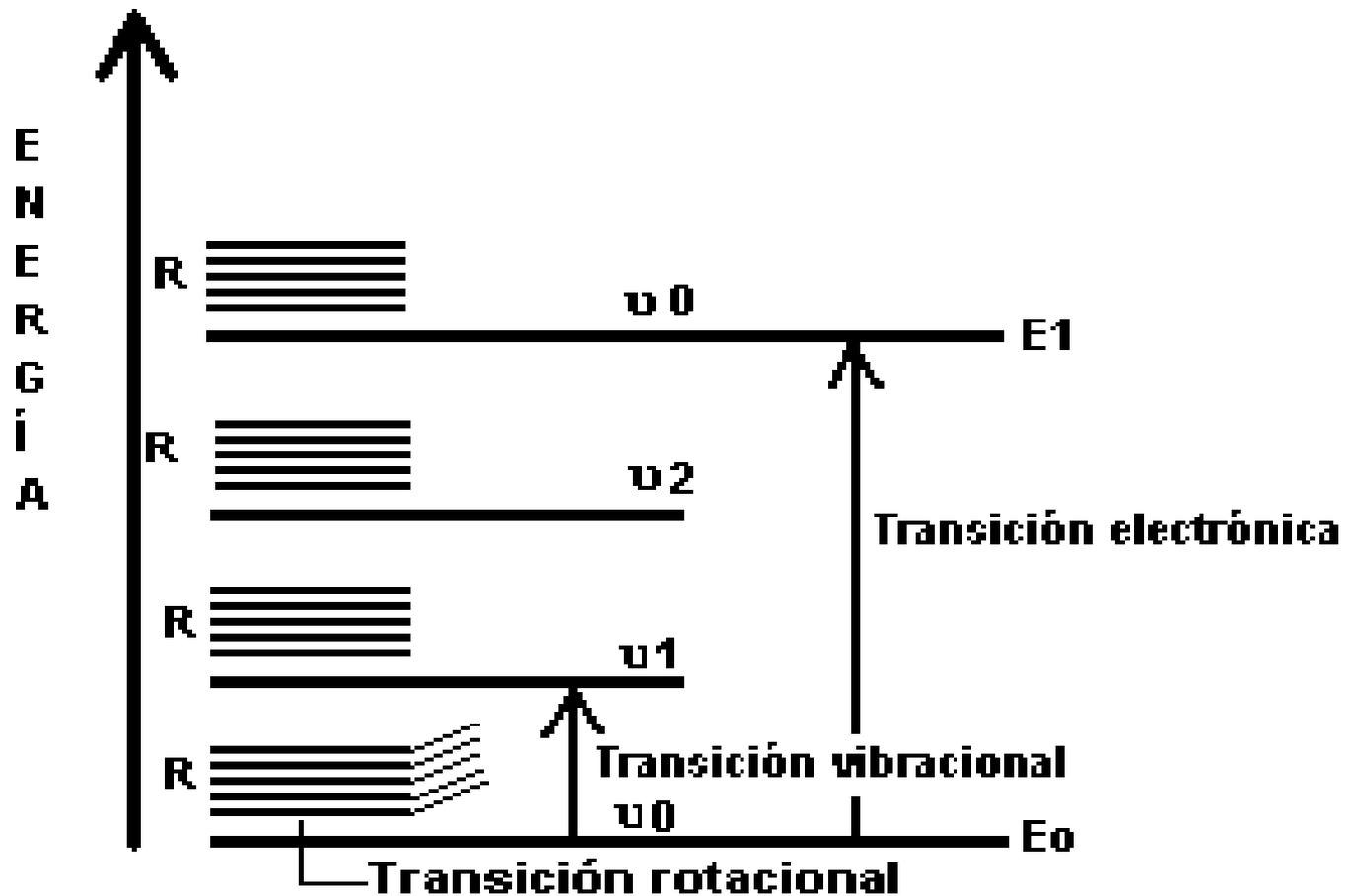
Energía vibracional: energía total asociada al número de vibraciones interatómicas que presentan las especies moleculares.

Energía rotacional: es la energía debida a los distintos movimientos de rotación sobre su centro de masa.

Energía translacional: que resulta de desplazarse a través del espacio.

INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN IR CON LA MATERIA





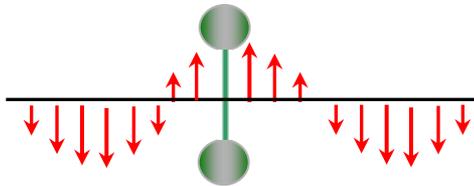
$\Delta E = 10 \text{ kcal} = \text{Energía de la radiación infrarroja}$

FENÓMENO DE ABSORCIÓN DE RADIACIÓN IR POR UNA UNIÓN QUÍMICA

Las uniones químicas que se encuentran parcialmente polarizadas, al vibrar generan un dipolo que oscila a la misma frecuencia de vibración de la unión.

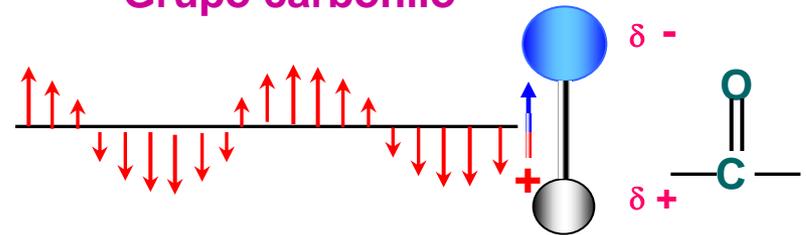
Al contacto con la radiación infrarrojo, el dipolo generado por la vibración interacciona con el cambio del dipolo de la radiación infrarroja y la absorbe.

Molécula de H₂



No hay diferencia de electronegatividad entre los átomos

Grupo carbonilo

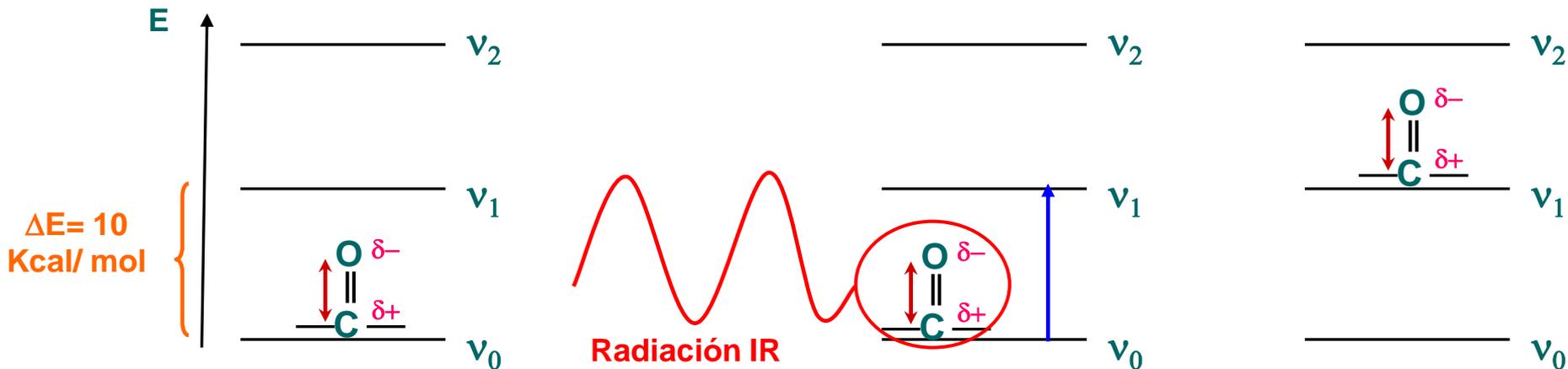


El oxígeno es más electronegativo que el carbono, se genera un momento dipolo

FUNDAMENTO

Todas las uniones químicas se encuentran vibrando en su nivel fundamental (ν_0), la diferencia de energía que existe entre un nivel vibracional y el siguiente corresponde a la energía que contiene la radiación IR, de tal modo que si al sistema (uniones químicas vibrando en el nivel ν_0) se le aplica radiación IR, las uniones químicas absorberán esta radiación y continuarán vibrando en el nivel vibracional 1.

Niveles vibracionales permitidos



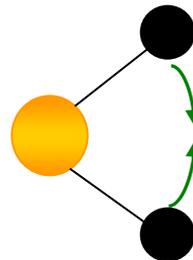
¿PERO COM VIBRAN LAS MOLÉCULAS?

TIPOS DE VIBRACIONES

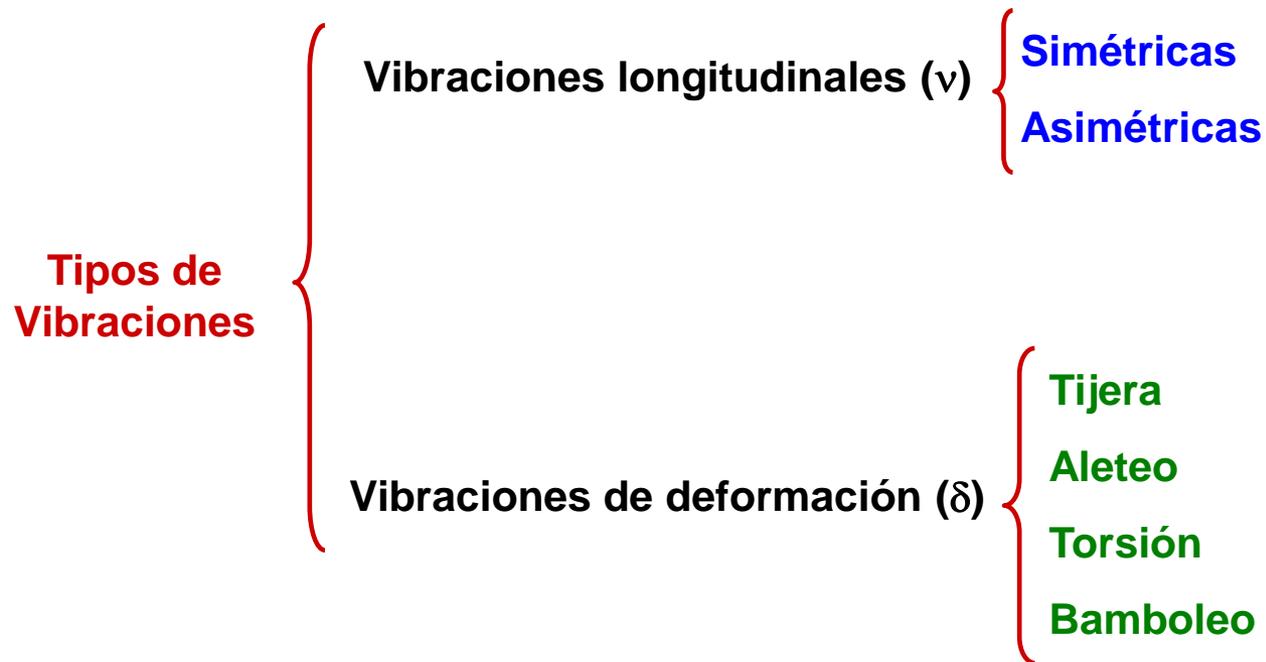
Vibraciones longitudinales o tensión (ν): donde la distancia entre los átomos que forman la unión es la que varía durante la vibración.



Vibraciones de deformación o flexión (δ): el ángulo formado entre los átomos el que se modifica al momento de la vibración.

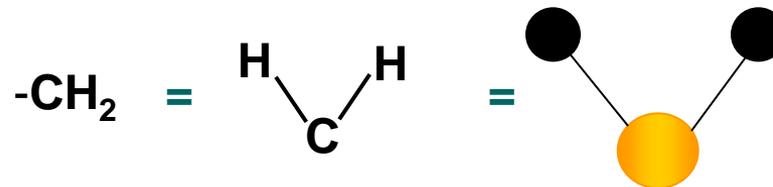


TIPOS DE VIBRACIONES

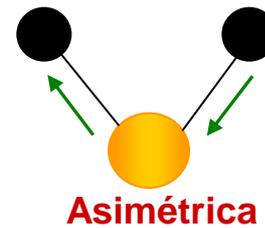
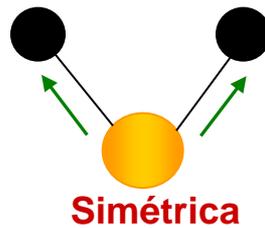


TIPOS DE VIBRACIONES LONGITUDINALES

Si tomamos como ejemplo un $-\text{CH}_2$



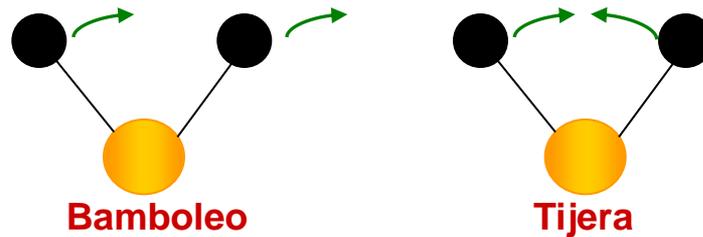
La vibración **simétrica** es cuando los dos hidrógenos se estiran y encogen al mismo tiempo, y una vibración **asimétrica** es cuando mientras un hidrógeno se estira, el otro se encoge:



TIPOS DE VIBRACIONES DE DEFORMACIÓN

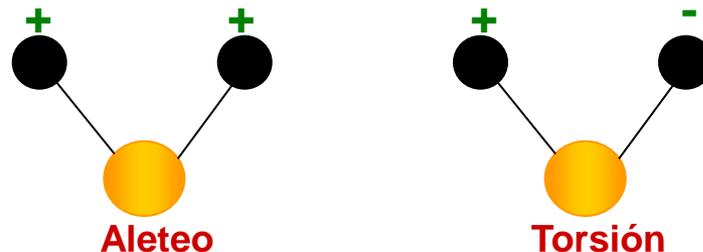
La vibración de **tijera** es cuando los dos hidrógenos se acercan y se alejan, **bamboleo** cuando los dos hidrógenos se mueven primero para un lado y luego para el otro:

En el plano



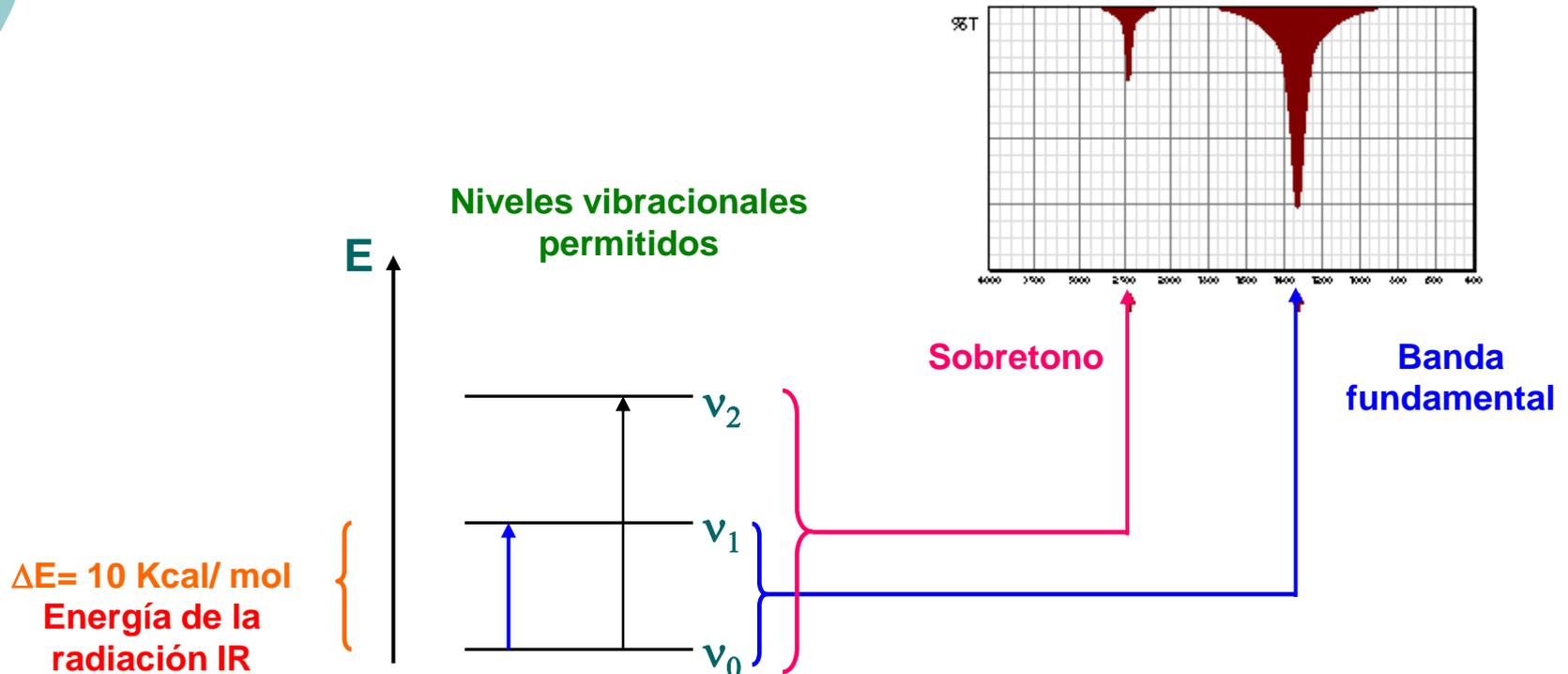
La vibración de **aleteo** es cuando los dos hidrógenos se separan de su posición original fuera del plano, de **torsión** cuando un hidrógeno va para adelante (+) y otro para atrás (-) del plano :

Fuera del plano



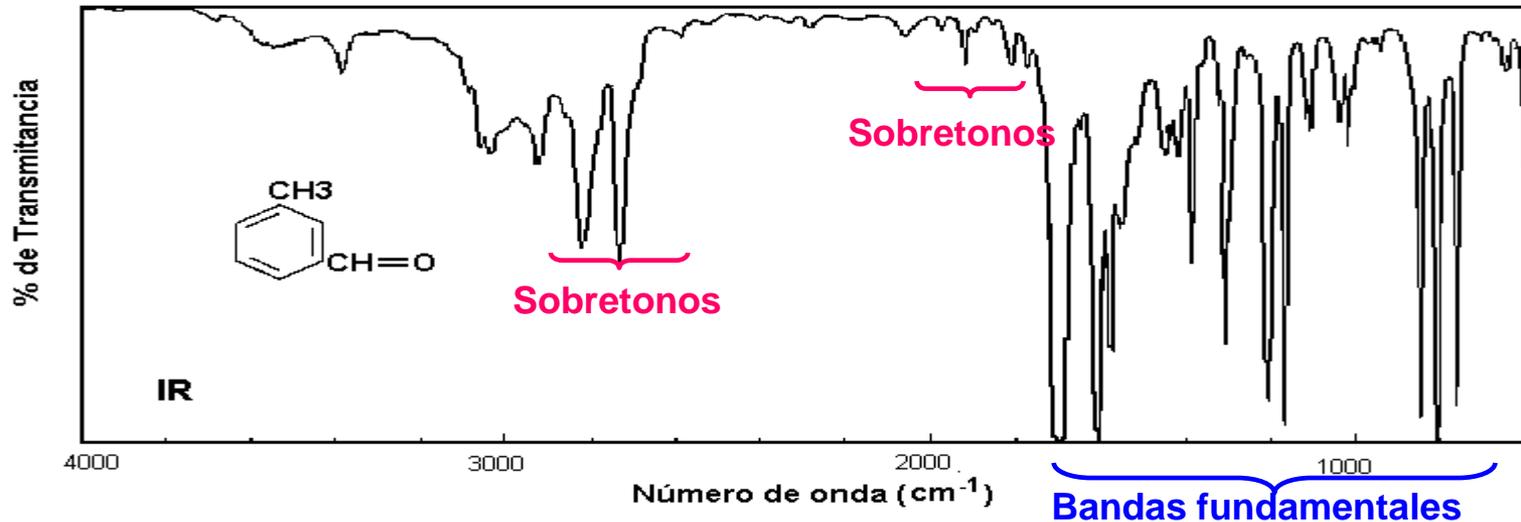
FUNDAMENTO

De acuerdo a la relación de Boltzman, existe un número muy pequeño de moléculas; que al contacto con la radiación infrarroja, sus uniones químicas absorben la energía necesaria para pasar al **nivel vibracional 2 (v_2)**, a estas bandas se les llama **sobretonos**.



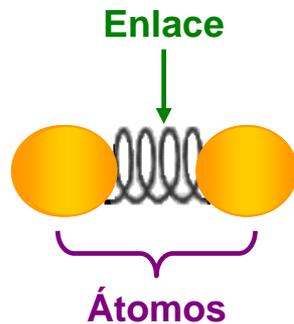
ESPECTRO DE INFRARROJO

Un **espectro de Infrarrojo** es un gráfico donde se registran las **frecuencias de las absorciones de energía de cada vibración que posea una molécula**, se pueden conocer los **grupos funcionales** que tiene cada compuesto.



MOVIMIENTO VIBRACIONAL DE UNA UNIÓN QUÍMICA

La expresión matemática que representa **el movimiento vibracional** de dos átomos que forman una unión química, se puede representar tomando como modelo la de un **movimiento armónico simple** (aunque estrictamente no es el mismo), y es:



$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_1+m_2)}{m_1m_2}}$$

Donde:

k = la fuerza de la unión química en dinas/cm

m_r = la masa reducida

$m_r = m_1m_2/m_1+m_2$

m_1 y m_2 = son las masas de los átomos involucrados en la unión

C = velocidad de la luz (3×10^{10} cm/seg)

FRECUENCIA DE VIBRACIÓN DE UNA UNIÓN QUÍMICA

De lo anterior se concluye que la frecuencia de una vibración de una unión química es proporcional a la fuerza de la unión química e inversamente a la masa de los átomos involucrados en la misma.

Enlaces múltiples tienen mayor fuerza de unión (K)



A mayor K, mayor frecuencia



2150 > 1650 > 1200

A mayor masa de los átomos, menor frecuencia



Resonancia Magnética Nuclear

- Comprende la zona de la radiofrecuencia alrededor de 4 a 900 MHz y son los núcleos de los átomos los que participan en la absorción. Para que se efectuó este fenómeno los núcleos deben estar en un intenso campo magnético, éstos están fuertemente afectados por el entorno químico, es decir por los núcleos y los electrones vecinos.
- El isótopo que mas se estudia es el ^1H por su abundancia, pero hay otros isótopos de interés.

NÚCLEO	No.PROTONES,Z	No. NEUTRONES,n	NÚMERO DE MASA Z+n = A	SPIN, I
Hidrógeno	1	0	1	½
Deuterio	1	1	2	1
Tritio	1	2	3	½
Boro	5	5	10	3
Boro	5	6	11	3/2
Carbono	6	6	12	0
Carbono	6	7	13	½
Nitrógeno	7	7	14	1
Oxígeno	8	8	16	0
Oxígeno	8	9	17	5/2
Fluor	9	10	19	½
Fósforo	15	16	31	½
Azufre	16	16	32	0

Propiedades de los núcleos

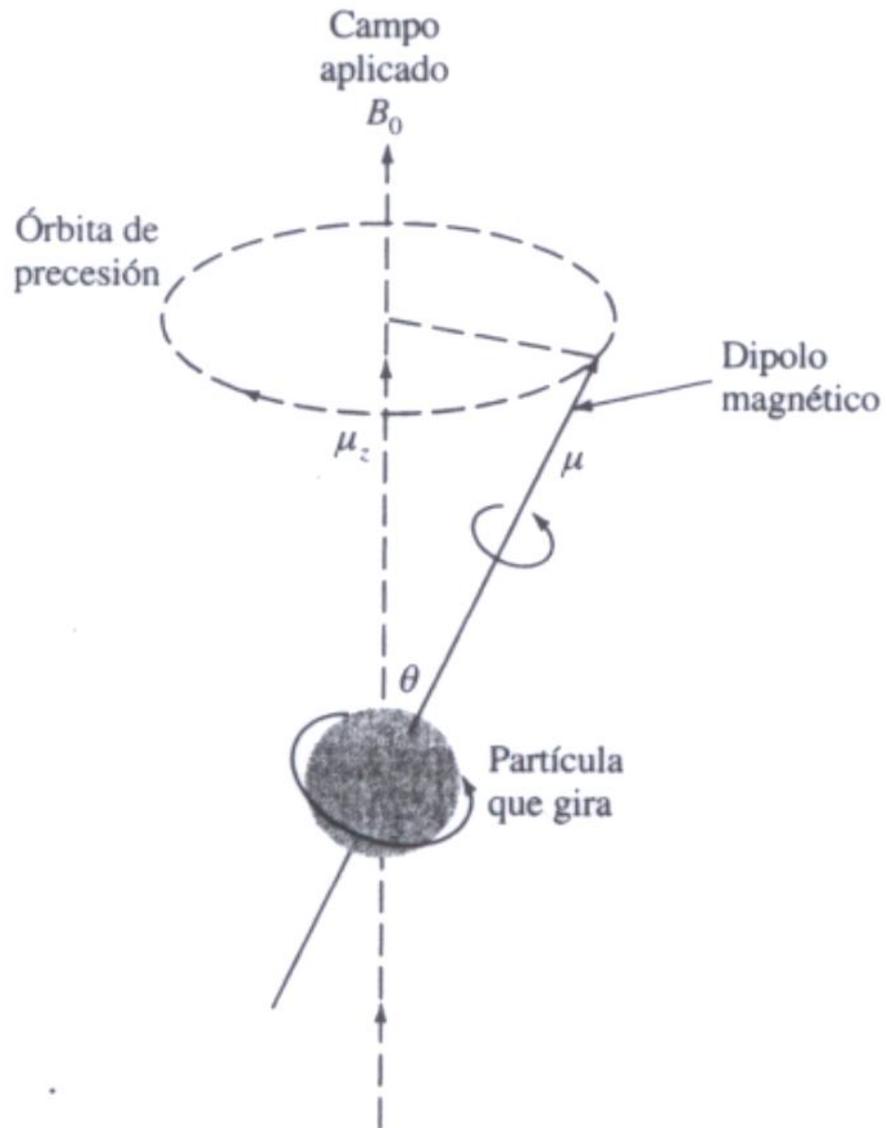
- Todos los núcleos tienen carga, ésta gira y se le llama "spin" y debido a esto va creando un dipolo magnético. El momento angular de la carga puede ser descrito en términos de número de spin **I** (0, 1/2, 1, 3/2, etc). Esta intrínseca magnitud generada por el dipolo es expresada en términos de momento magnético nuclear " μ " del spin. Cada protón y neutrón tiene su propio spin I
- Ej: ^{12}C y ^{16}O no presenta señal en RMN

Orientación de núcleos en un campo magnético

Isótopo	Spin	Num. De orientaciones	Valores
H^1	$1/2$	2	$-1/2, +1/2$
H^2	1	3	$-1, 0, +1$
B^{11}	$3/2$	4	$-3/2, -1/2, +1/2, +3/2$
O^{17}	$5/2$	6	$-5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2, +5/2$

- 
-
- El número de spin I determina en número de orientaciones del núcleo, si a éste lo colocamos en un campo magnético externo.
 - Se calcula sus orientaciones con la siguiente fórmula: $2I + 1$
 - Ej: ^1H , su spin es de $\frac{1}{2}$, por lo tanto tendrá 2 orientaciones

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$



-
- Al sentir el spin un campo magnético externo, la mayoría de los núcleos se orientaran a favor del campo (menor energía) y unos muy pocos se orientaran en contra del campo (mayor energía). Estos niveles de energía estan en función de la magnitud del momento magnético “ μ ” y de la fuerza del campo magnético externo aplicado H_0

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

- La constante giromagnética depende del spin y del momento magnético

-
- ¿Como hacer que los núcleos que están a favor del campo pasen a un estado de mayor energía, y así poder medir esa energía que entonces es absorbida?.
 - En el eje del pequeño imán (protón) expuesto al campo magnético externo esta girando es decir esta precesando. Este movimiento precesional tiene un ángulo y por eso se le dice velocidad precesional angular ω_0 , y es igual al producto de la constante giromagnética y a la fuerza del campo magnético aplicado.

$$\omega_0 = \gamma \cdot H_0$$

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

Sustituyendo: $\omega_0 = \gamma 2\pi$

- 
-
- Se debe igualar el movimiento precesional para que entre en resonancia y esto nos dará una señal en el espectro de resonancia magnética nuclear, dicho de otra forma se debe igualar la frecuencia para que este en resonancia con la frecuencia precesional y los núcleos que están en alta energía absorban la radiación electromagnética

En el espectro de resonancia se observara .

- 1) Desplazamiento químico
- 2) Integración
- 3) Multiplicidad
- 4) Intercambio con agua deuterada (D_2O)

Espectrometría de Masas

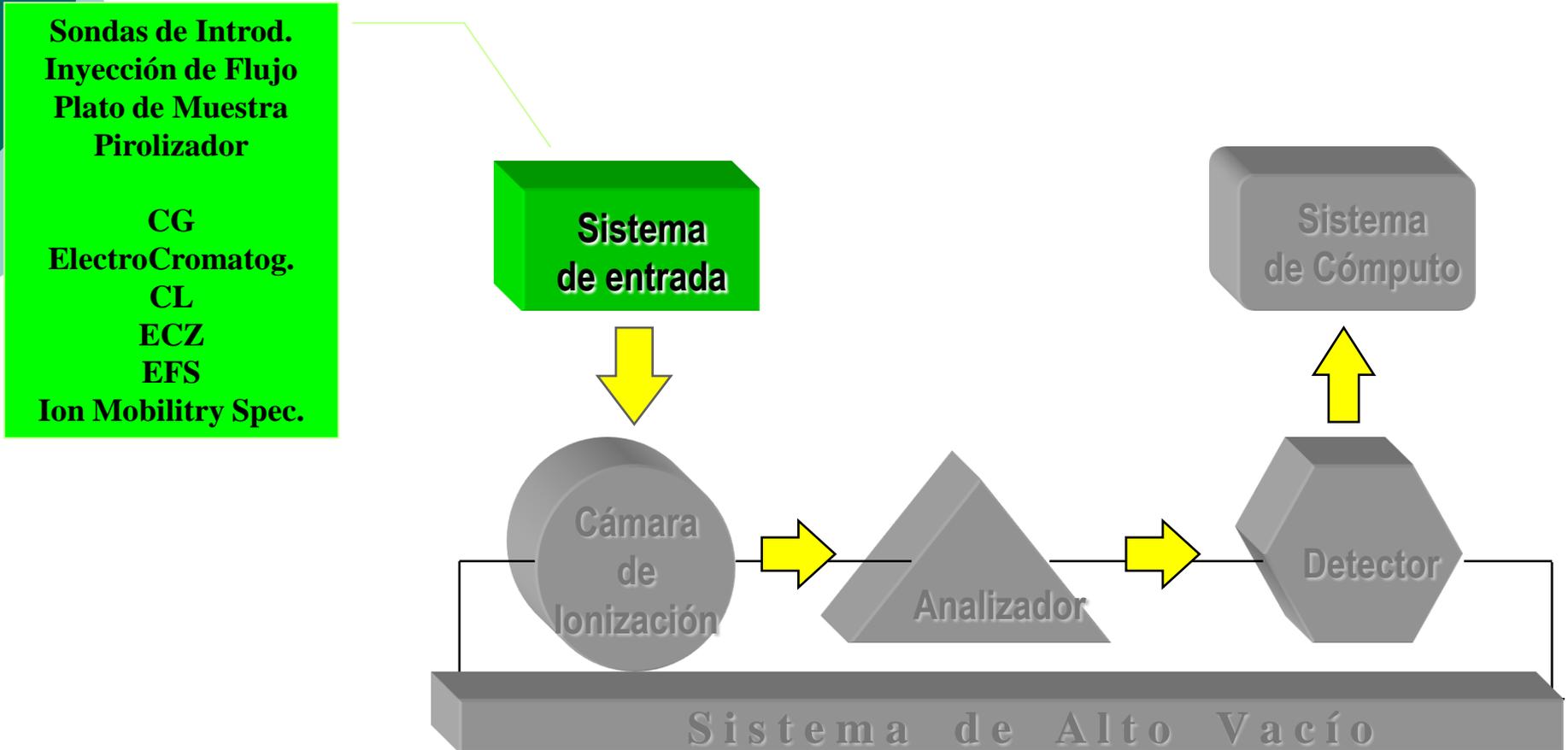
- Es un método de separación, identificación de una molécula y cuantificación.
- En un espectro de masas podemos obtener el peso molecular.
- Información isotópica.
- Información estructural, energías de enlace, cinética, fisicoquímica, etc

Componentes principales de un Espectrómetro de Masas

- » Sistema de bombeo
- » Sistema de entrada
- » Fuente de iones (Cámara de ionización)
- » Óptica Iónica
- » Analizador Másico
- » Detector
- » Línea de transferencia (CG_EM)

Sistema de Entrada:

Introducción de la muestra al espectrómetro de masas, de acuerdo a su naturaleza



Sistema de entrada

◆◆ Muestras puras

* Entrada directa

Sonda de introducción directa ((DIP). 300°

Sonda de Exposición Directa (DEP). 1000°

◆◆ Mezclas

Cromatografía de Gases

Cromatografía de Líquidos

Electrocromatografía

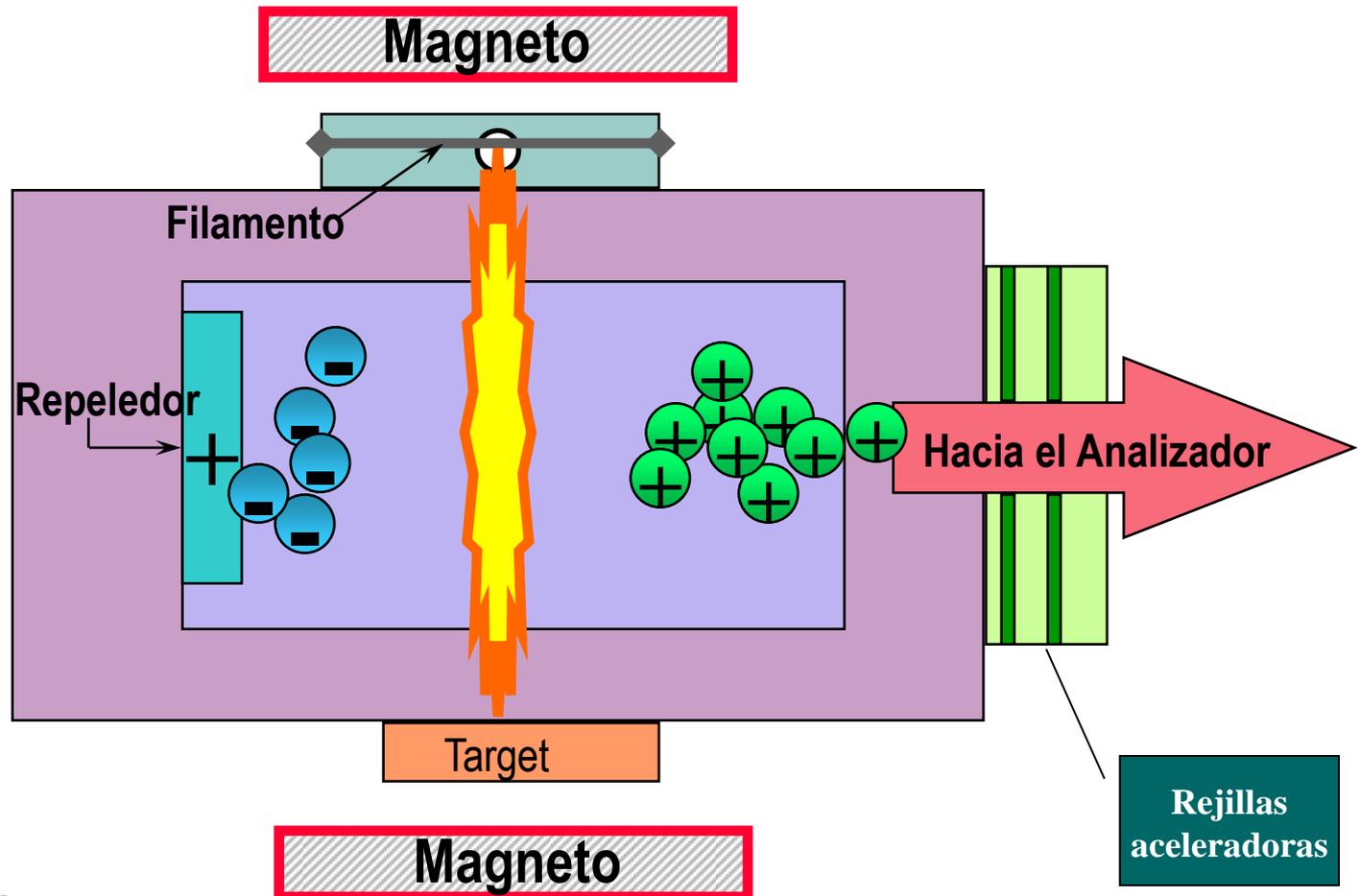
Electroforesis capilar

Extracción de Fluidos Supercríticos

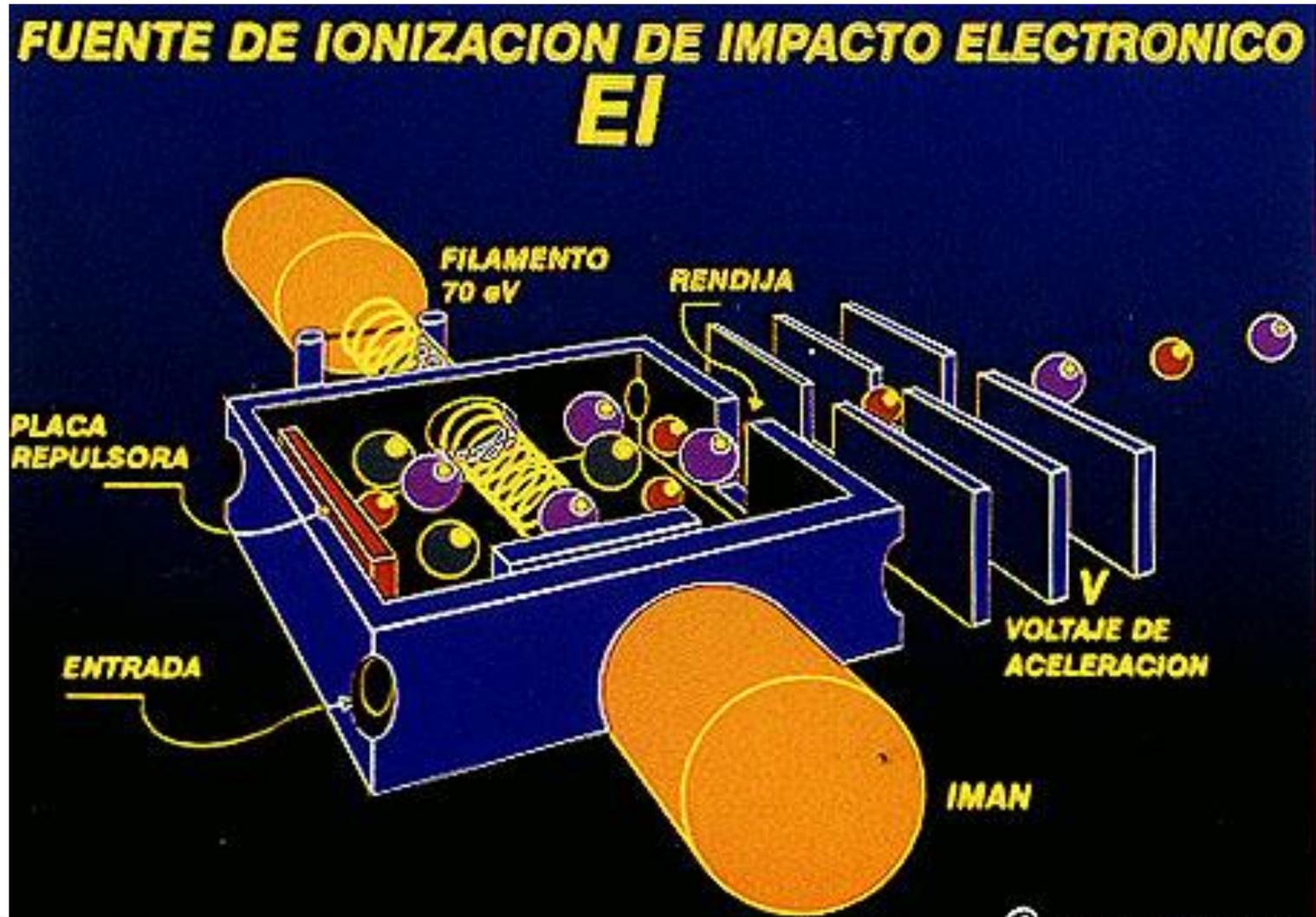
Técnicas de Ionización

- ✓ **Ionización en Fase Gaseosa:**
 - Electroionización (EI)
 - Ionización Química (CI)
- ✓ **Ionización y Desorción:**
 - Desorción de Campo (FD)
 - Ionización de Campo (FI)
- ✓ **Bombardeo de Partículas:**
 - Bombardeo de Átomos Rápidos (FAB)
 - Espectrometría de Ión Másico Secundario (SIMS)
- ✓ **Ionización a Presión Atmosférica:**
 - Electrospray (ESI)
 - Termospray
 - Ionización Química a Presión Atmosférica (APCI)
- ✓ **Desorción Lasser**
 - Ionización por desorción lasser en matriz asistida (MALDI)

Ionización Electrónica

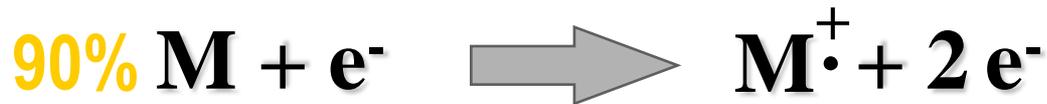


Ionización Electrónica (IE)



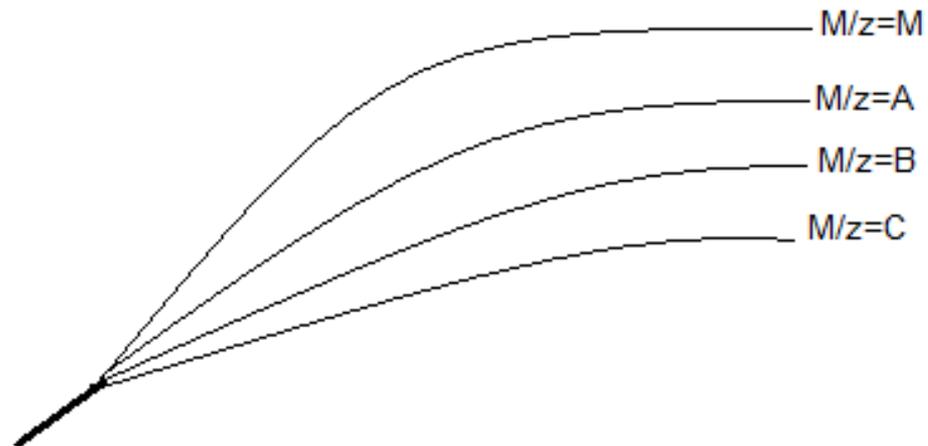
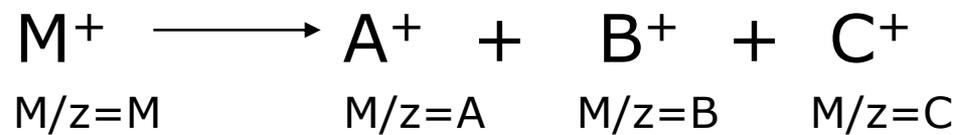
Ionización Electrónica (IE)

- Las moléculas de la muestra son ionizadas por un haz de electrones (70 eV)
- Los iones son expulsados de la cámara y dirigidos al analizador
- Se producen iones positivos y negativos:



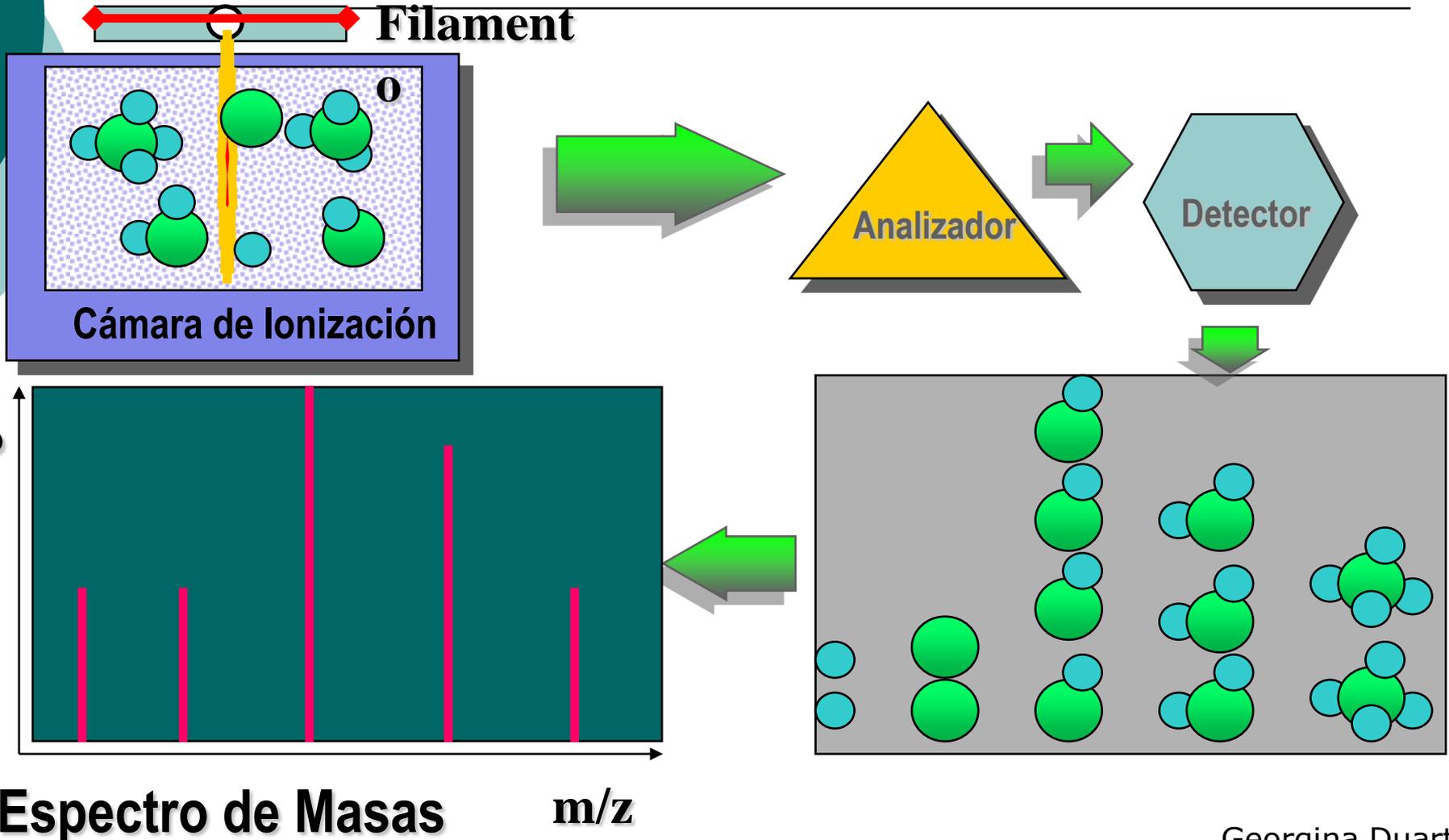
Ionización por impacto electrónico

70 eV



-
- Esto se logra por cátodos incandescentes como el de wolfranio o renio producen una descarga de 70 ev, favoreciendo la formación de iones cargados positivamente.
 - El primer paso en la separación de masas es siempre una aceleración de los iones por campos eléctricos, colimados por su relación de M/z (los que tienen el mismo fragmento de M/z).
 - Dependiendo de su M/z en el campo magnético son acelerados y saldrán primero los más ligeros.
 - El espectro de masas registra todos los iones formados y separados de modo que su medida de masa y abundancia sea precisa

¿Cómo se genera un espectro de masas por IE?



ANALIZADORES

El objetivo del analizador de masas es resolver los iones después de que fueron formados en la fuente de ionización.

- **La diferencia entre GC/MS y LC/MS son las técnicas de ionización utilizadas (no el analizador)**
- **Analizadores más utilizados:**

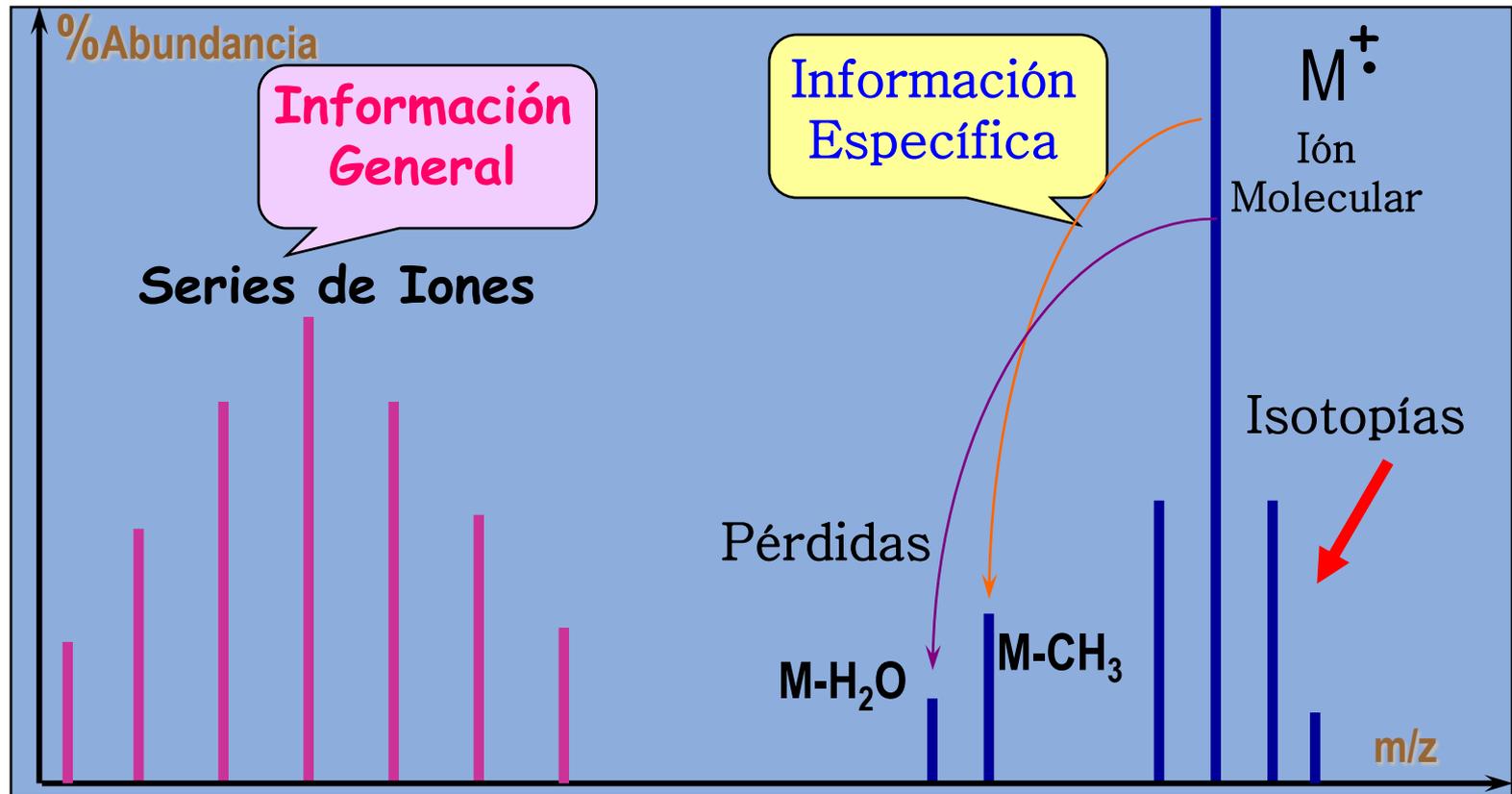
Sector Magnético

Cuadrupolo

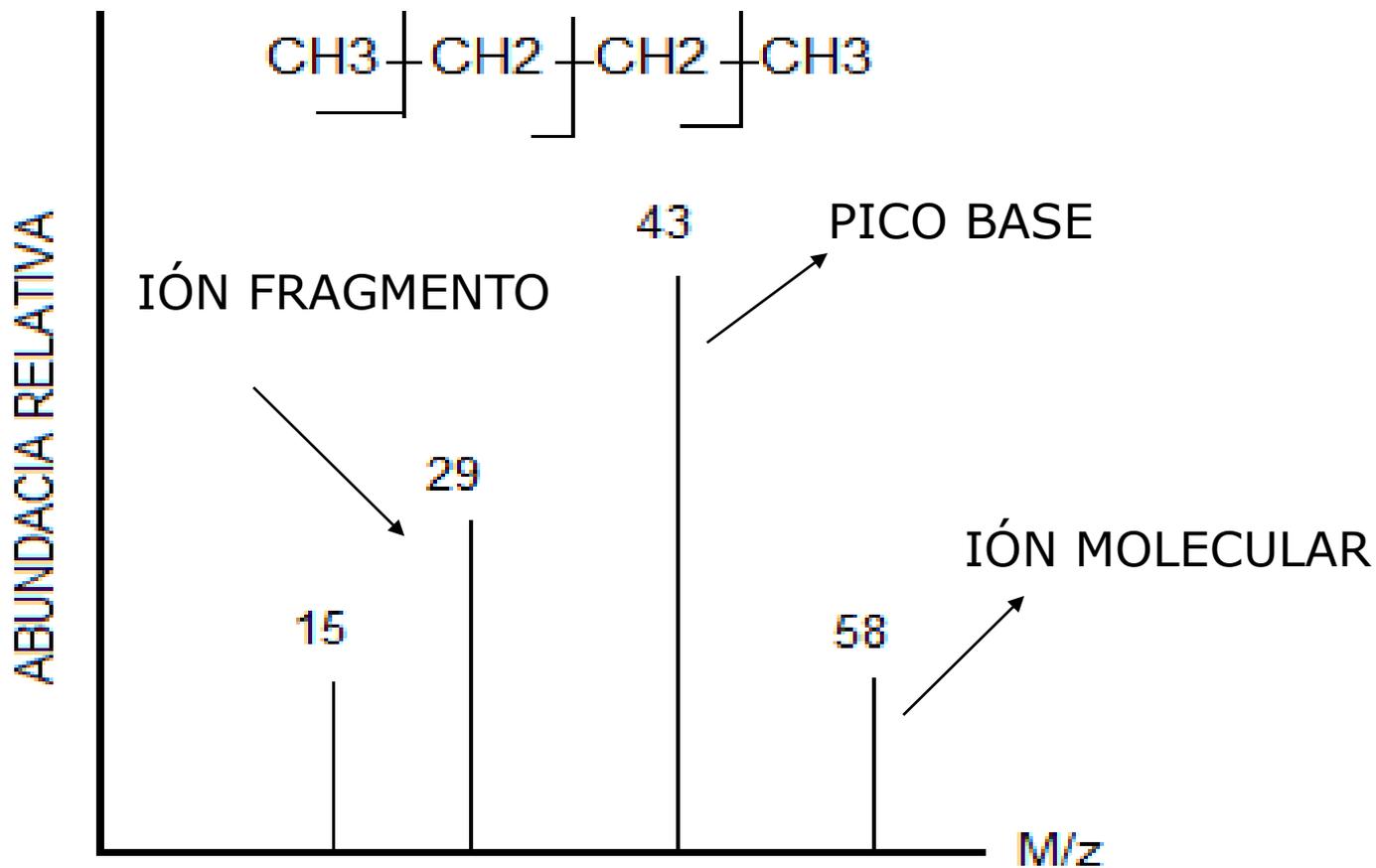
Trampa de Iones

Tiempo de Vuelo

INFORMACIÓN QUE DA UN ESPECTRO DE MASAS



ESPECTRO DE MASAS



- 
-
- Según el tipo de impacto puede expulsarse un electrón directamente con formación de un catión.
 - Los iones moleculares de compuestos orgánicos no son nunca señales únicas, puesto que en la mayoría de los elementos importantes aparecen en la naturaleza como mezcla de isótopos

ABUNDANCIA ISOTÓPICA

ISÓTOPOS	Abundancia %
^1H	100 %
^2H	0.05%
^{12}C	100%
^{13}C	1.12%
^{35}Cl	100%
^{37}Cl	32.398%
^{79}Br	100%
^{81}Br	97.94%

El ión molecular sirve de base para la determinación del peso molecular pero se debe cumplir una serie de condiciones:

- 1) M^+ es el ión con la mayor masa que un compuesto puede producir.
- 2) M^+ es par cuando el compuesto no contiene nitrógeno o contiene un número par de átomos de nitrógeno.
- 3) Las diferencias de masa entre los compuestos y el ión molecular deben ser lógicas desde el punto de vista químico
- 4) La intensidad es proporcional a la estabilidad del M^+