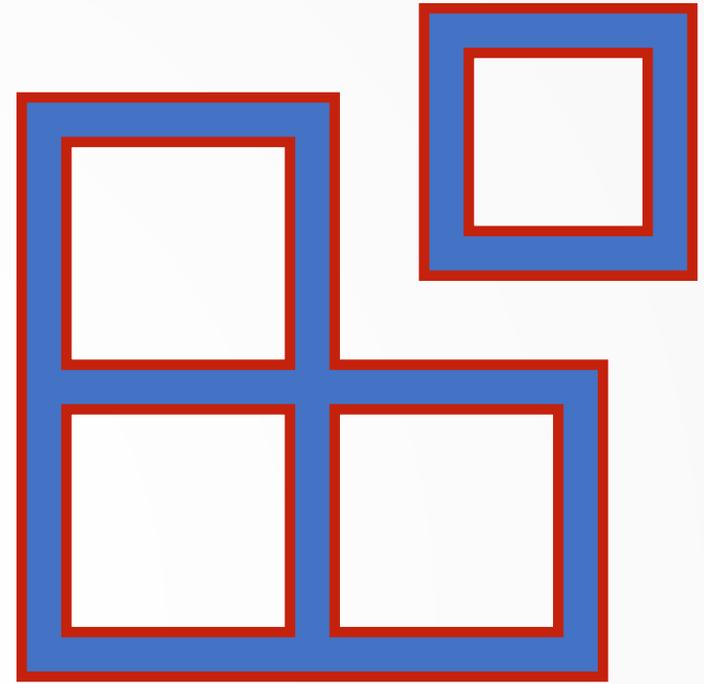


ESPECTROSCOPIA INFRARROJA



APLICACIONES

- ❑ Técnica empleada para obtener información estructural de compuestos orgánicos.

Identificación de grupos funcionales.

- ❑ Es un herramienta analítica que permite valorar la pureza del compuesto.

Identificar cualitativamente la formación de un producto.

- ❑ Técnica que nos permite realizar análisis cuantitativos.

Sigue la ley de Lamber y Beer.

Las muestras deben ser puras y pueden ser gaseosas, líquidas y sólidas.

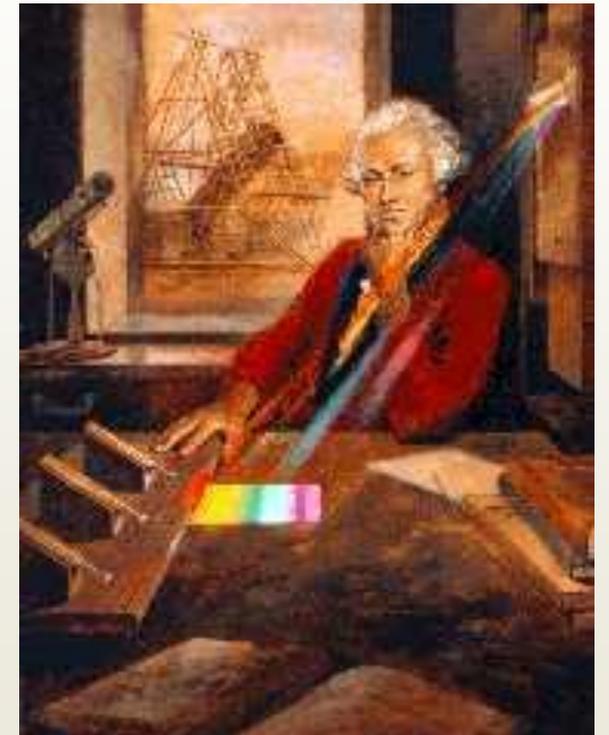
Descubrimiento de la radiación infrarroja

En 1800, Sir Frederick William Herschel.

Cuánto calor pasaba través de los filtros con los que observaba el sol.

La cantidad de calor que transmitían dependía del color.

Herschel hizo pasar luz solar a través de un prisma de cristal para generar un espectro: el *arco iris*, el cual se forma cuando la luz se divide en los colores que la componen. Luego midió la temperatura de cada color.



Descubrimiento de la radiación infrarroja

- Al medir las temperaturas, notó que cada color tenía una temperatura.
- Después de realizar ese experimento, Herschel decidió medir la temperatura en una zona ubicada un poco más allá de la luz roja del espectro, al parecer desprovista de luz.
- Descubrió que esta región tenía la temperatura más alta de todas.

- Encontró que eran reflejados, refractados, absorbidos y transmitidos igual que la luz visible.
- Descubrió una forma de luz o radiación ubicada más allá de la luz roja. “Rayos caloríficos”.
- El experimento de Herschel condujo al descubrimiento de los rayos infrarrojos, y fue la primera vez que se demostró que había formas de luz imposibles de percibir con nuestros propios ojos.

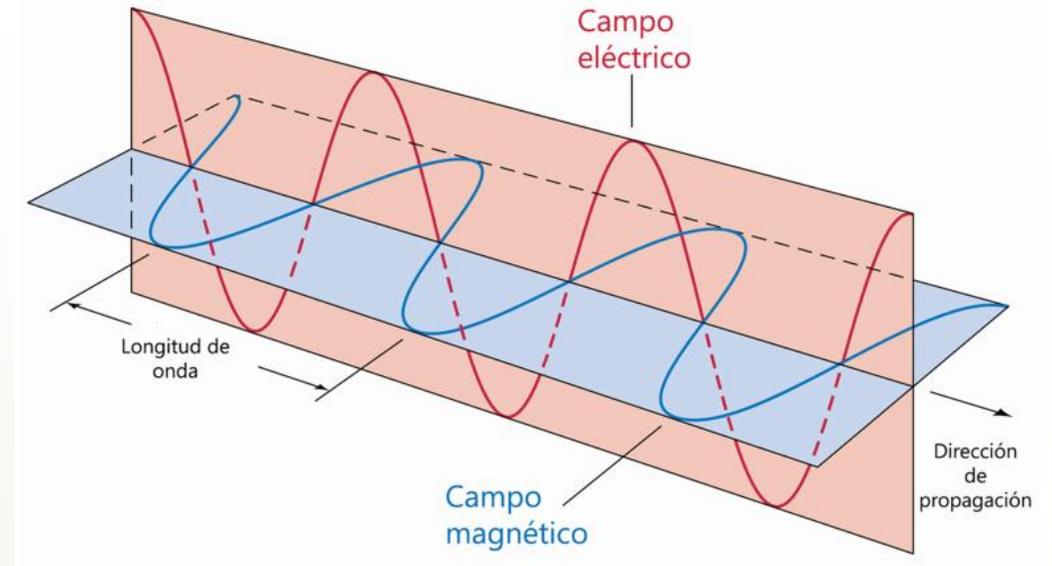
Generalidades

- ❑ La radiación infrarroja, como toda radiación electromagnética, es un movimiento ondulatorio, formado por un campo magnético oscilante.
- ❑ Puede caracterizarse por la frecuencia de oscilación ($\bar{\nu}$) y por la longitud de onda (λ)

Así la frecuencia y la longitud de onda están

vinculadas por la relación:

$$\bar{\nu}\lambda = c$$



$$\lambda = \mu\text{m o nm}$$

$$\bar{\nu} = \text{s}^{-1}(\text{número de ciclos por minuto}) = \text{Hz}$$

Para caracterizar la radiación infrarroja se utiliza el número de ondas (n), expresada en cm^{-1} :

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})}$$

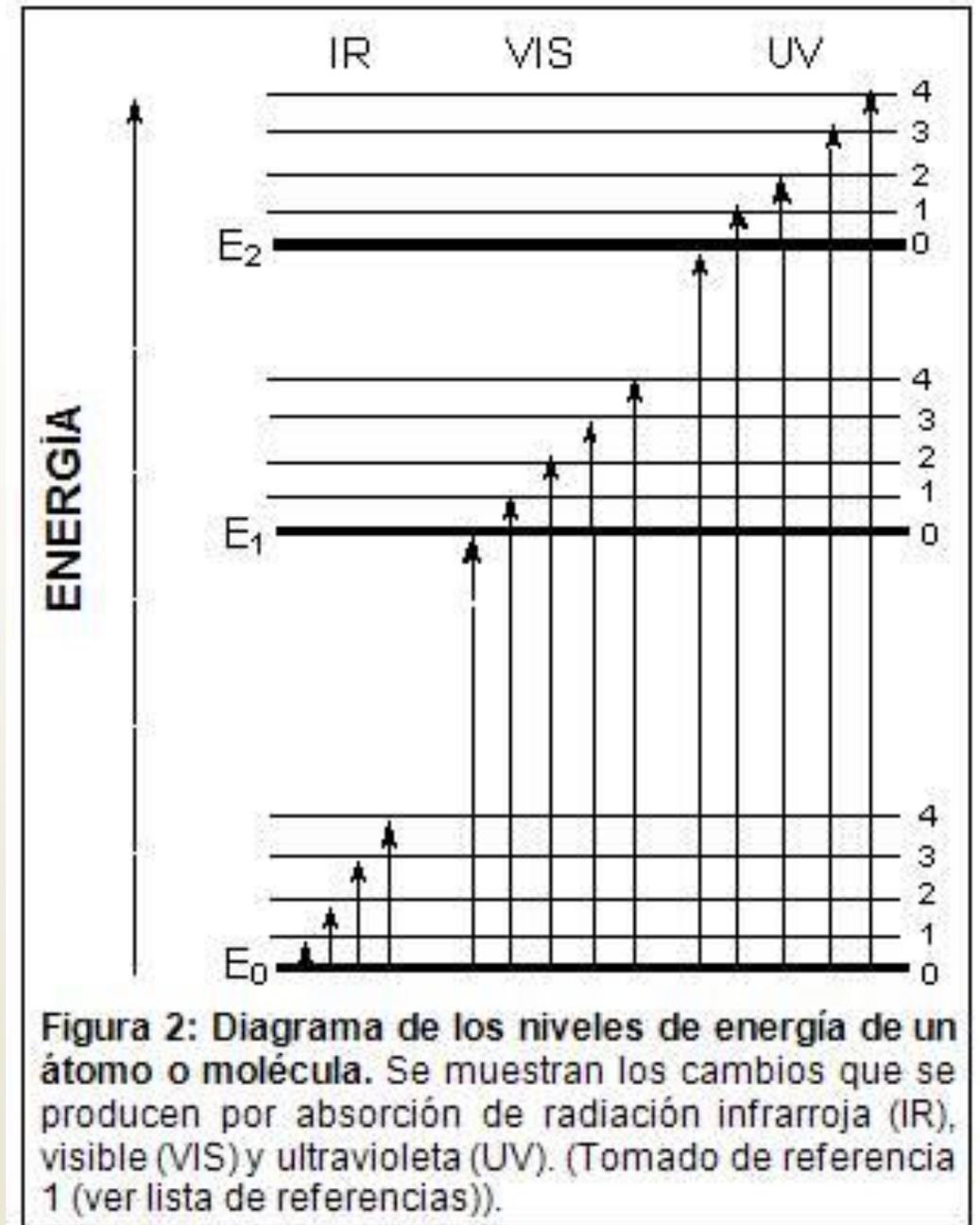
Generalidades

La transición entre un nivel de energía (E_1) a otro distinto de energía E_2 , da lugar a la absorción o emisión de la radiación.

De acuerdo a la relación de Planck-Bohr:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \bar{\nu} = hc\nu$$

La frecuencia o el número de ondas es directamente proporcional a la variación de la energía entre los dos niveles energéticos entre los que se da la transición.



Regiones del infrarrojo

La zona del infrarrojo está comprendida entre la longitud de onda de

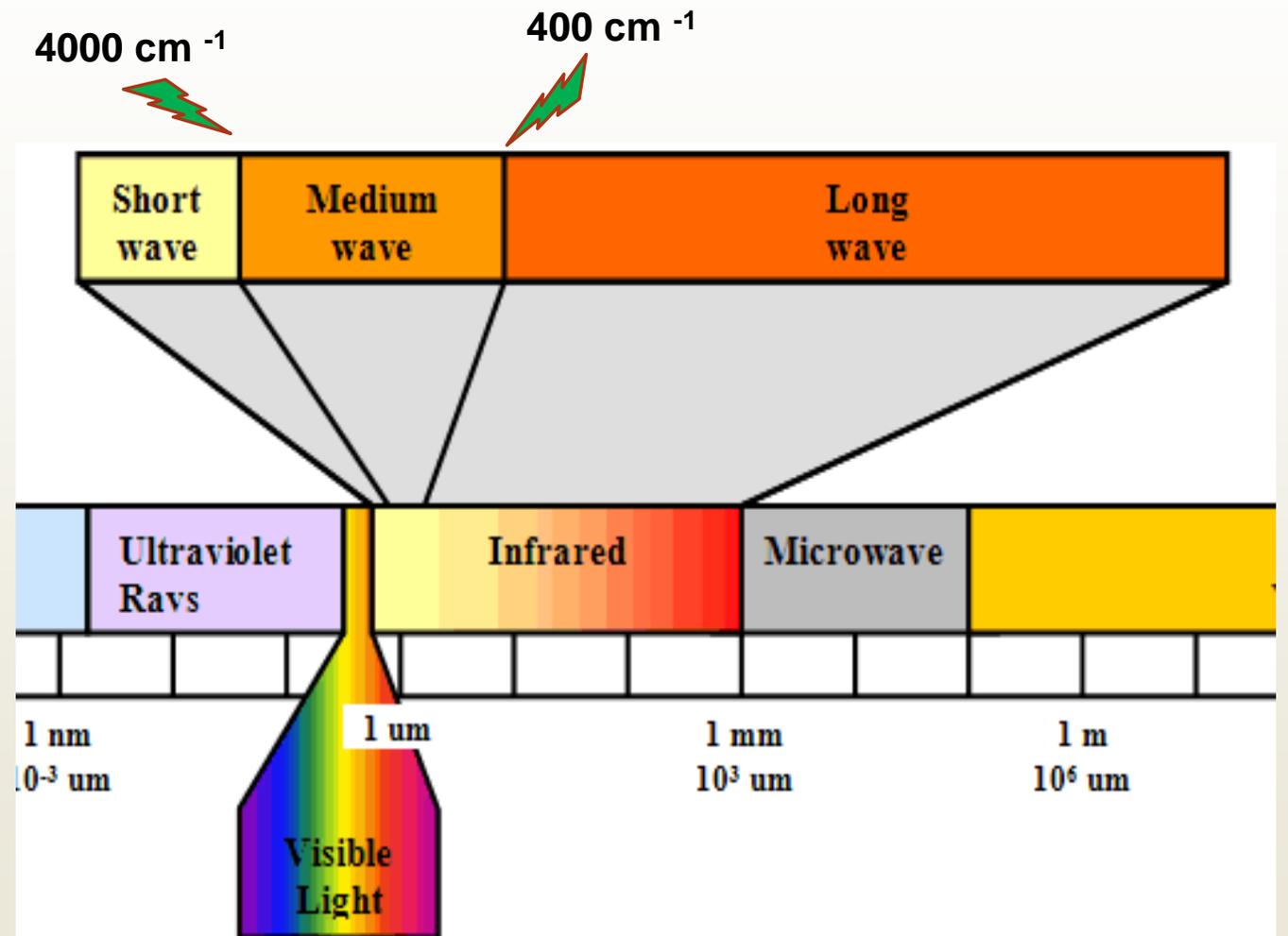
0.75 – 1000 μm ----- $>$ 14 000 - 10 cm^{-1}

Subdivisión

IR cercano: 14 000 - 4000 cm^{-1}

IR medio: 4000 - 400 cm^{-1}

IR lejano: 400 - 10 cm^{-1}



Aplicaciones del infrarrojo

IR Cercano (NIR)

- ❖ Alimentos
- ❖ Medicina

Los enlaces implicados, C-H, N-H y OH.

Determinación cuantitativa de agua, proteínas, hidrocarburos de bajo peso molecular y grasas.

Saturación de oxígeno y el índice de oxigenación en cualquier tejido.

IR medio (MIR)

Determinaciones estructurales de especies orgánicas y bioquímicas.

Contaminantes atmosféricos.

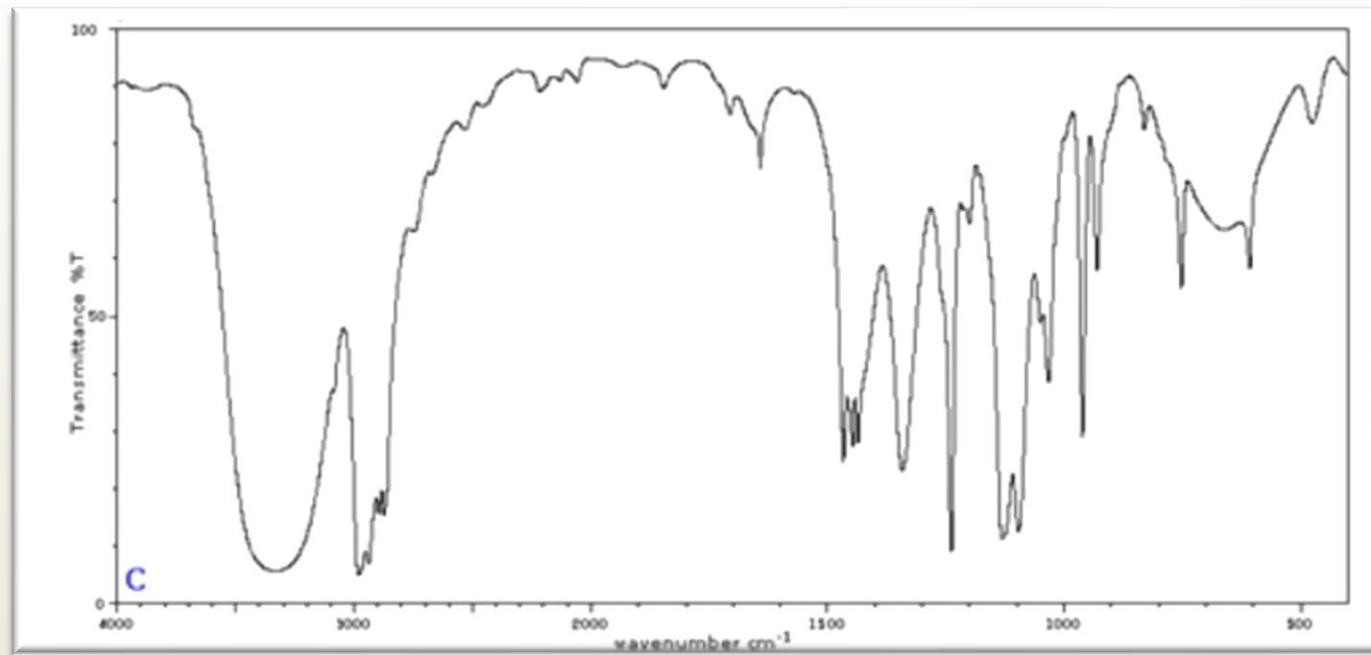
Polímeros

La región comúnmente empleada por la química orgánica.

IR lejano (FIR)

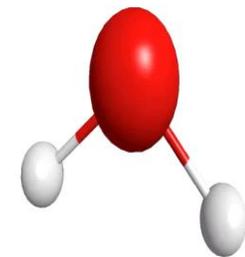
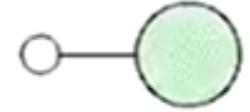
Compuestos inorgánicos y organometálicos.

Origen del espectro de infrarrojo

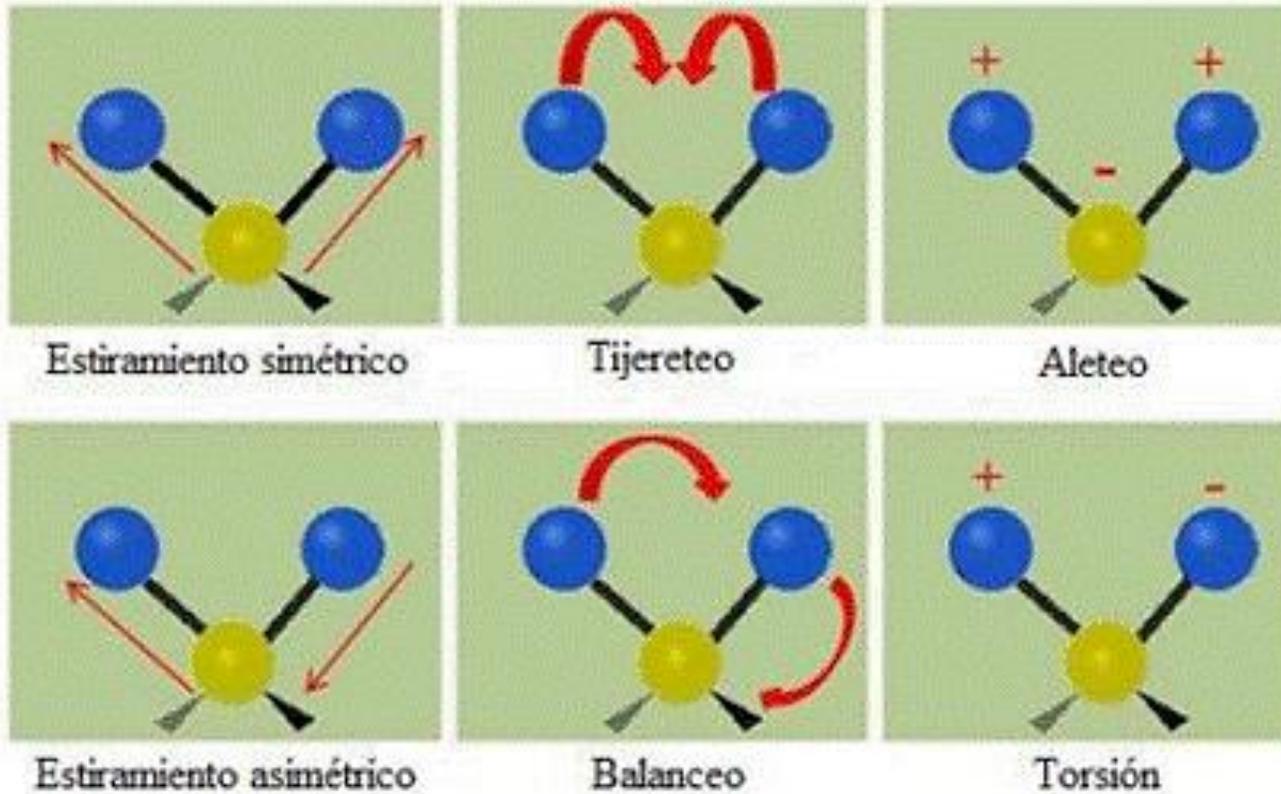


Origen del espectro de IR

- ❑ Las moléculas no son rígidas, los átomos que las conforman **oscilan o vibran alrededor de las posiciones de equilibrio.**
- ❑ La amplitud de las oscilaciones es pequeña, y su frecuencia de vibración es alta (10^{12} a 10^{14} Hz).
- ❑ Por lo que se espera que exista interacción de la radiación IR con las vibraciones atómicas de una molécula **(vibraciones moleculares).**



Tipo de vibraciones moleculares



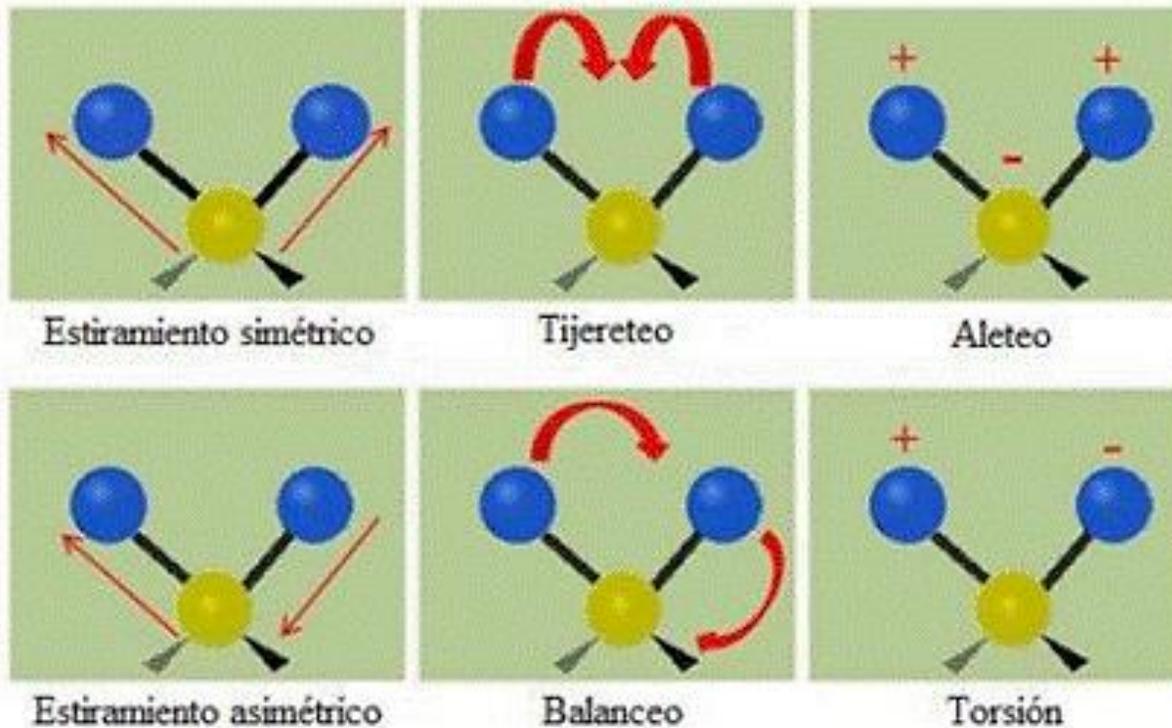
Estiramiento

Cambio de la distancia interatómica a lo largo del enlace entre dos átomos.

Flexión

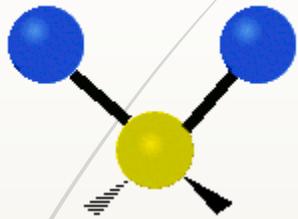
Se caracteriza por un cambio en el ángulo entre dos enlaces.

Tipo de vibraciones moleculares

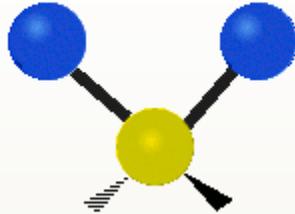


- ❖ El número de modos independientes de vibración en una molécula poliatómica se calcula de acuerdo con los grados de libertad.
- ❖ Cada modo de vibración tiene asignado una frecuencia que corresponde a una banda de absorción en el infrarrojo.

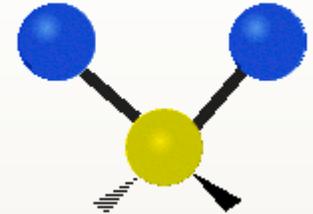
Tipo de vibraciones moleculares



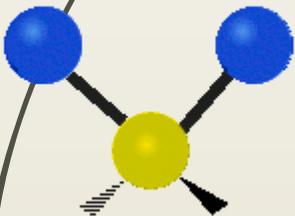
**Estiramiento
simétrico**



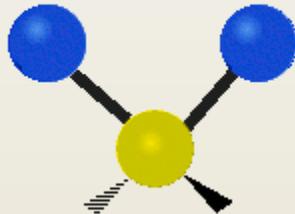
**Estiramiento
asimétrico**



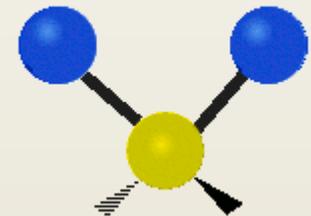
Aleteo



Balanceo



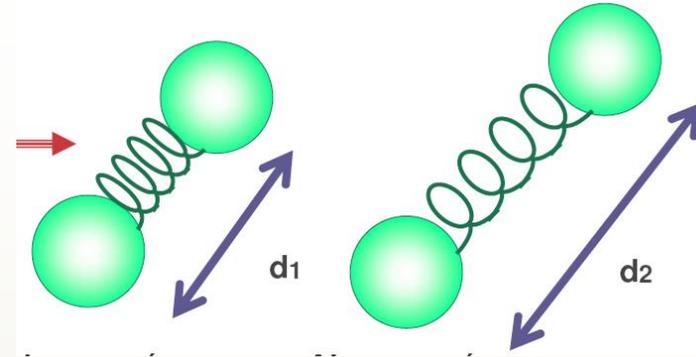
Tijera



Torsión

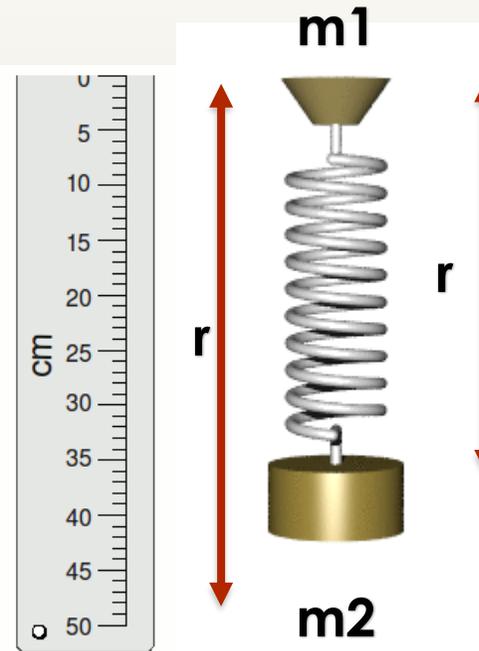
Vibraciones moleculares: Ley de Hooke

Al vibrar la molécula, los átomos se separan y acercan.

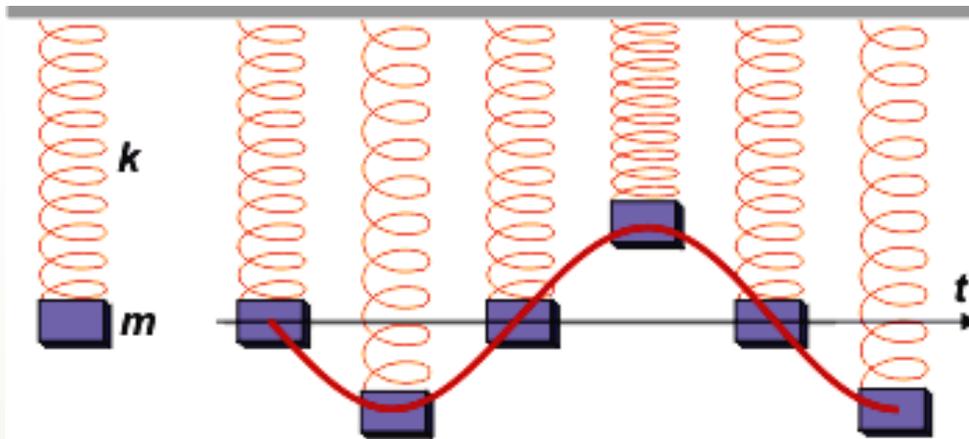


Considerando la Ley de Hooke y que en las vibraciones moleculares el centro de gravedad de la molécula permanece fijo, la ecuación del movimiento de vibración es:

$$-k(r - r_e) = \mu \frac{d^2(r - r_e)}{dt^2}, \text{ donde } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$



La frecuencia de vibración depende de la fuerza del enlace y las masas relativas de los átomos.



Modelo oscilador armónico

Considerando frecuencia de vibración o número de onda, de la vibración molecular, tenemos que:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

c = velocidad de la luz

k = constante de fuerza del enlace m_1 - m_2

μ = masa reducida de los átomos m_1 y m_2

Al estirarse se genera una fuerza de restauración que hace que los átomos regresen a la longitud de enlace de equilibrio.

Al comprimirse la fuerza de restauración provoca que los átomos se separen.

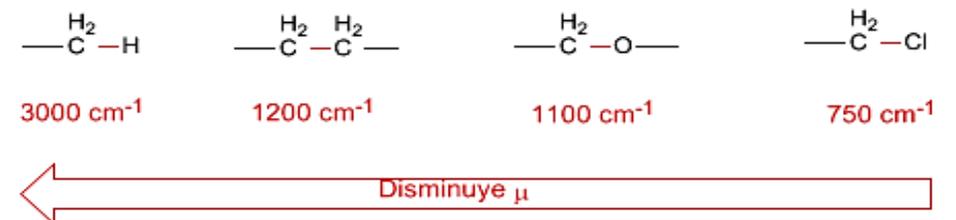
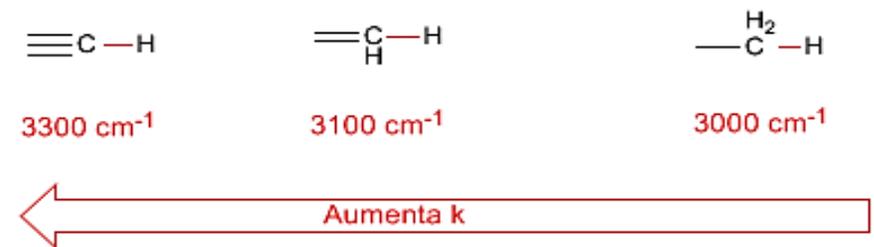
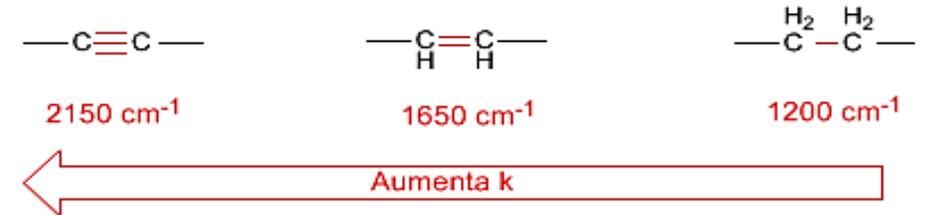
Después de estirarse o comprimirse los átomos vibran.

Absorción de IR

- Los átomos más pesados vibran lentamente, por lo tanto su frecuencia de vibración será más baja los átomos ligeros.
- La frecuencia de vibración disminuye al aumentar la masa atómica.
- La frecuencia aumenta con la Energía de enlace por tanto un doble enlace C = C tendrá una frecuencia más elevada que un enlace sencillo C-C.

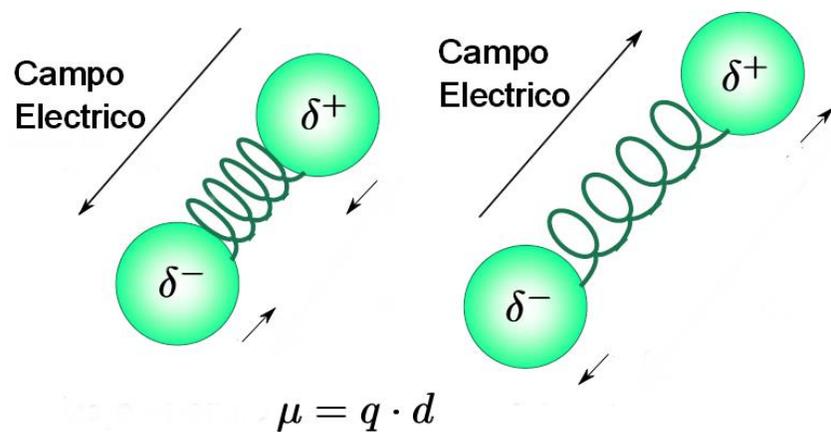
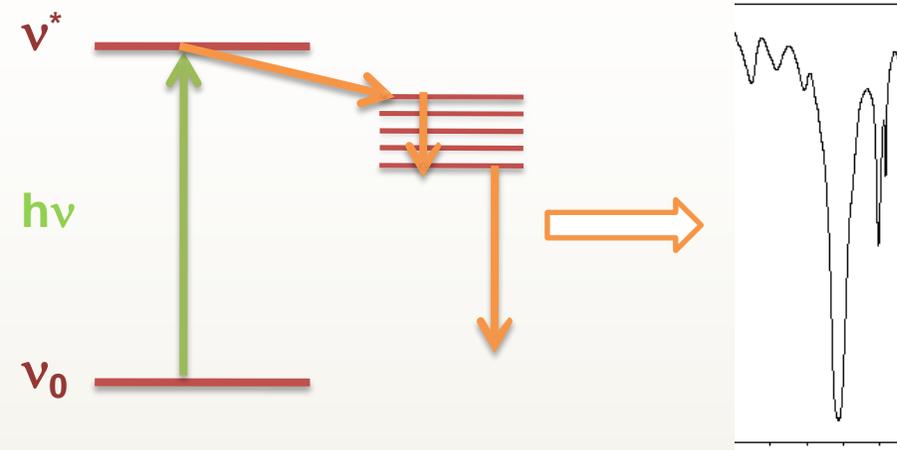
La frecuencia de la radiación que incida sobre un enlace vibrando, debe ser la adecuada para permitir la transición entre los estados vibracionales. Por tanto:

La absorción ocurre cuando la energía radiante iguala a la energía vibracional específica de los enlaces presentes en la molécula.



Absorción de radiación IR

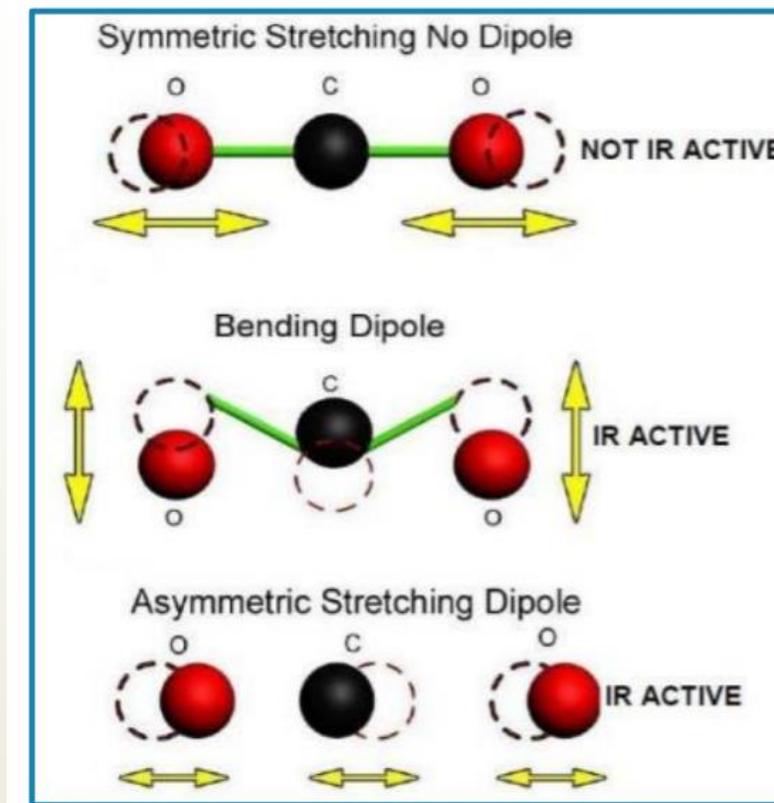
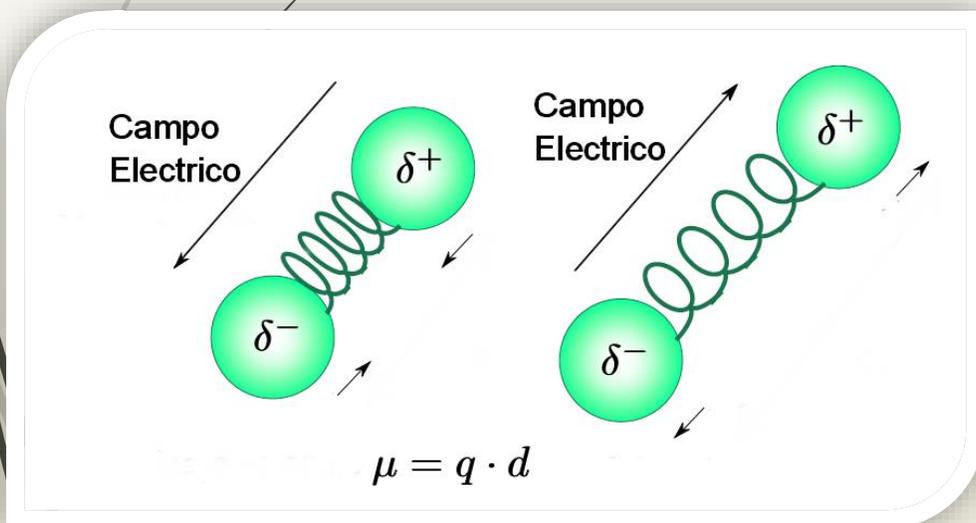
El fenómeno IR se limita a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los estados vibracionales y rotacionales.



La diferencia de las electronegatividades de los dos átomos que forman la molécula, provoca que los electrones no están distribuidos simétricamente, lo que da lugar a un momento dipolo (μ).

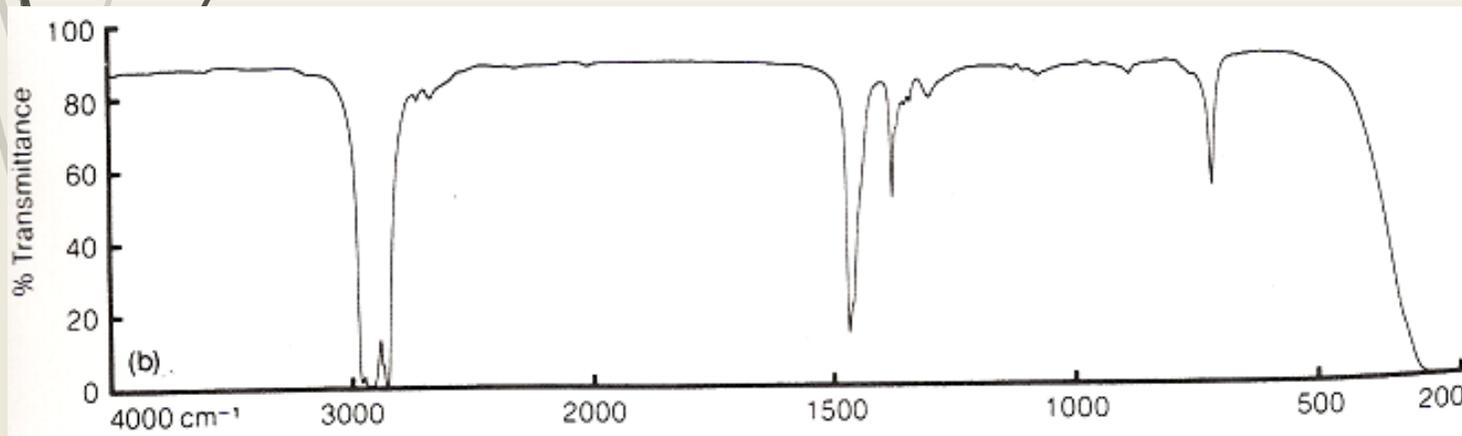
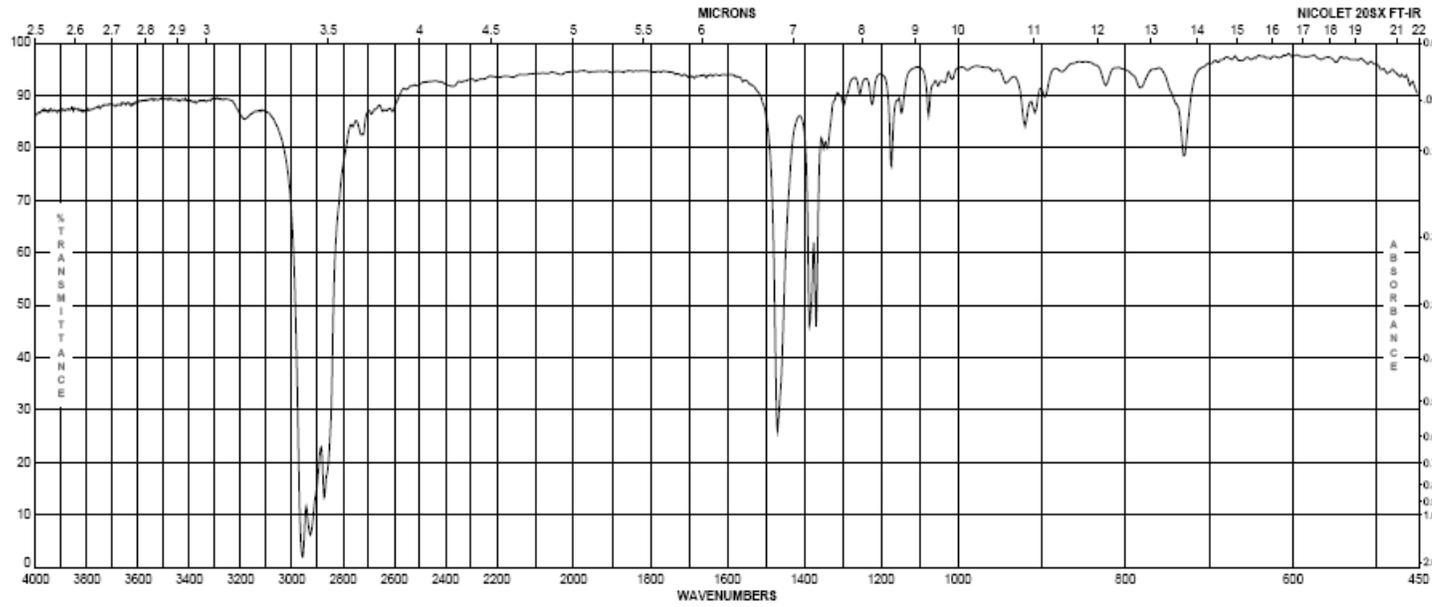
Absorción de radiación IR

La diferencia de las electronegatividades de los dos átomos que forman la molécula, provoca que los electrones no están distribuidos simétricamente, lo que da lugar a un momento dipolo (μ).



Cuanto mayor sea la variación del momento dipolar durante la vibración, más intensa es la banda de absorción en el espectro. Dan lugar a bandas intensas las vibraciones de enlaces C=O, O-H, N-H.

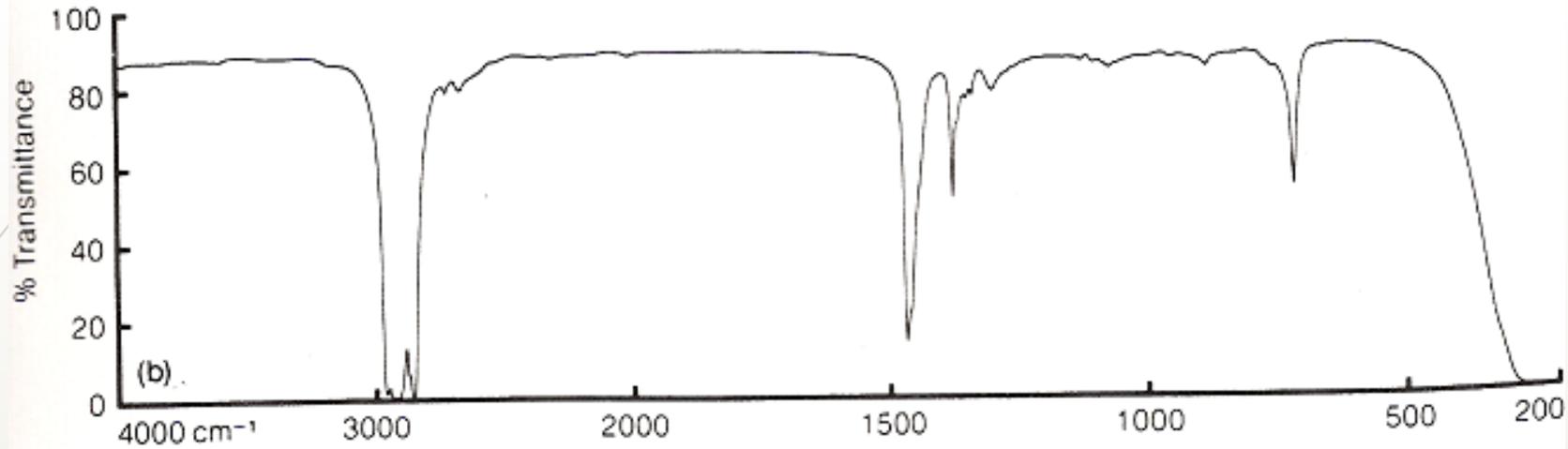
Espectro de IR



El registro gráfico del porcentaje de la radiación absorbida (o transmitida) por una molécula, en función de la λ o del $\tilde{\nu}$ de la radiación incidente.

La región del espectro en que aparece una absorción de la radiación se llama **banda de absorción**;

Bandas de absorción en un espectro de IR



Bandas fundamentales: son transiciones vibracionales desde el estado fundamental al primer estado excitado. Bandas de mayor intensidad.

Sobretonos: son transiciones vibracionales desde el estado fundamental a estados excitados superiores.

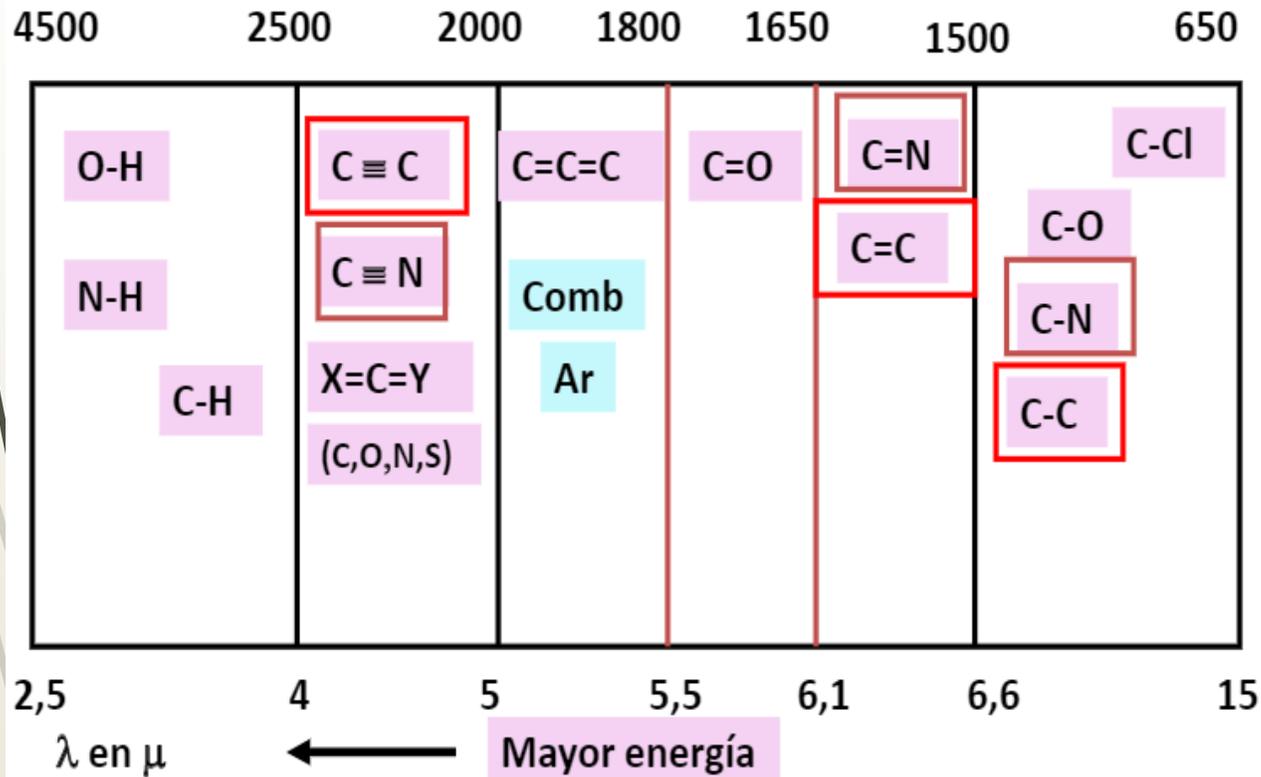
Resonancia de Fermi: resultan del acoplamiento de una banda de absorción fundamental con un sobretono o una banda de combinación.

Absorción de radiación IR

No todas las vibraciones de una molécula dan bandas de absorción de radiación electromagnética en el espectro, para que esto ocurra deben cumplirse las siguientes condiciones:

- ❖ Se debe presentar un cambio en el momento dipolar de la molécula durante la vibración, sólo en estas circunstancias el campo eléctrico de la radiación puede interaccionar con la molécula.
- ❖ El momento dipolar está determinado por la magnitud de la diferencia de cargas y por la distancia entre ambos centros de cargas.
- ❖ Las moléculas diatómicas en las que los dos átomos son iguales (O_2 , N_2) solo producen vibraciones simétricas y por tanto no son activas en el IR.
- ❖ Moléculas simétricas como CH_4 , CCl_4 , C_6H_6 , etc. no tienen momento dipolar permanente, pero se puede desarrollar durante la vibración y son capaces de absorber radiación infrarroja.

Absorción de radiación IR



IR Cercano (NIR)

Sobretonos y bandas de combinación de vibraciones moleculares

IR medio (MIR)

Vibraciones moleculares fundamentales.

IR lejano (FIR)

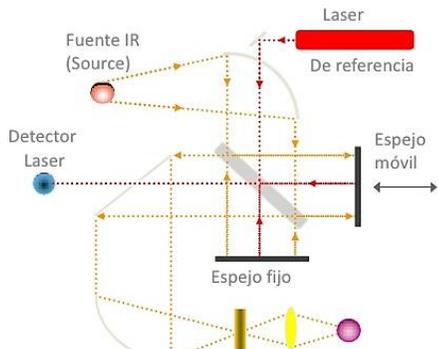
Rotaciones moleculares.



Esquema de un Espectrómetro FTIR

INTRACIENTÍFICO
INSTRUMENTOS, TÉCNICAS Y CONDICIONES
INDUSTRIAS Y INVESTIGACIÓN EXPERIMENTAL
www.intracientifico.com

Componentes y funcionamiento de la óptica FTIR



INSTRUMENTACIÓN

Espectrofotómetros



- **FT-IR (Transformada de Fourier)**
- **ATR (Reflectancia Total Atenuada)**



Instrumentación FT-IR

Fuentes de radiación

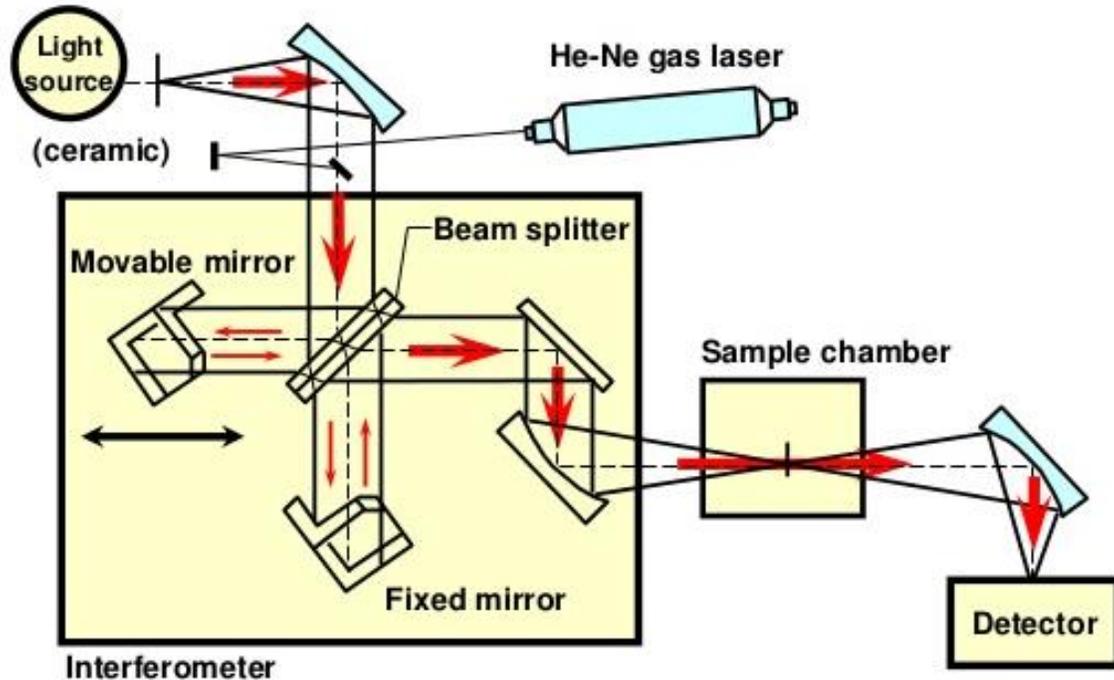
Arco de mercurio (IR-L), CO₂, carburo de silicio, filamento de tungsteno (NIR).

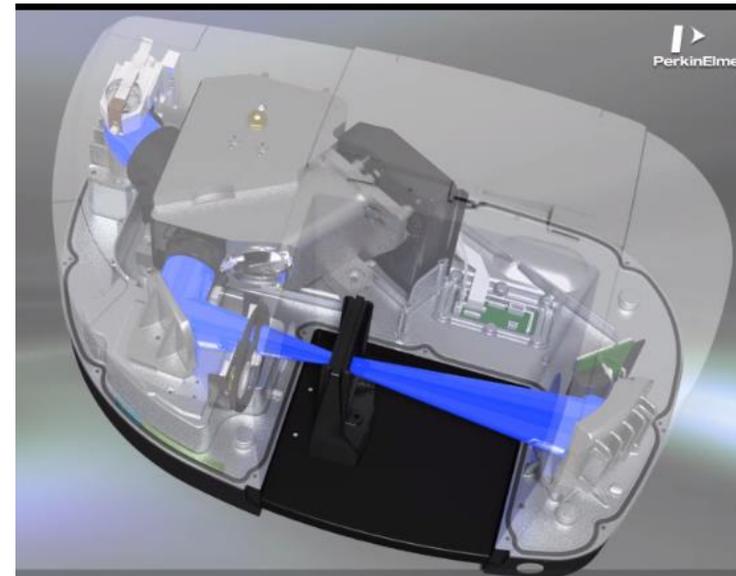
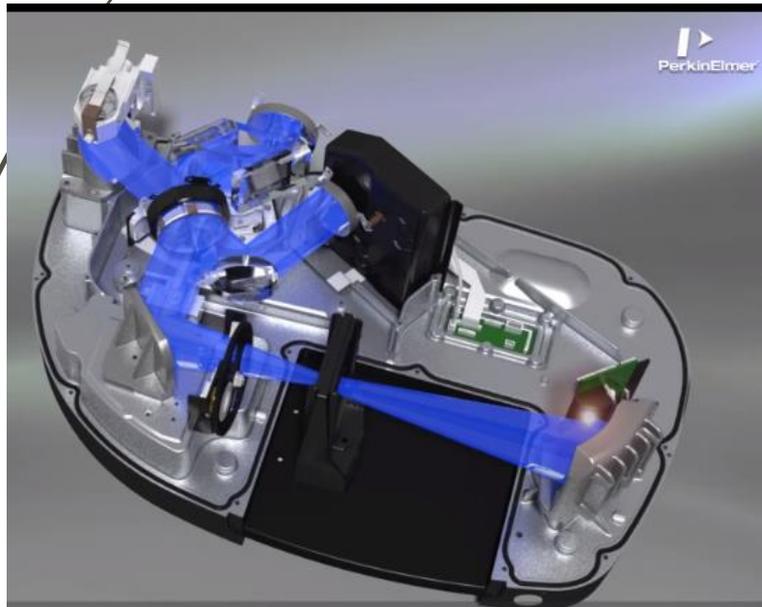
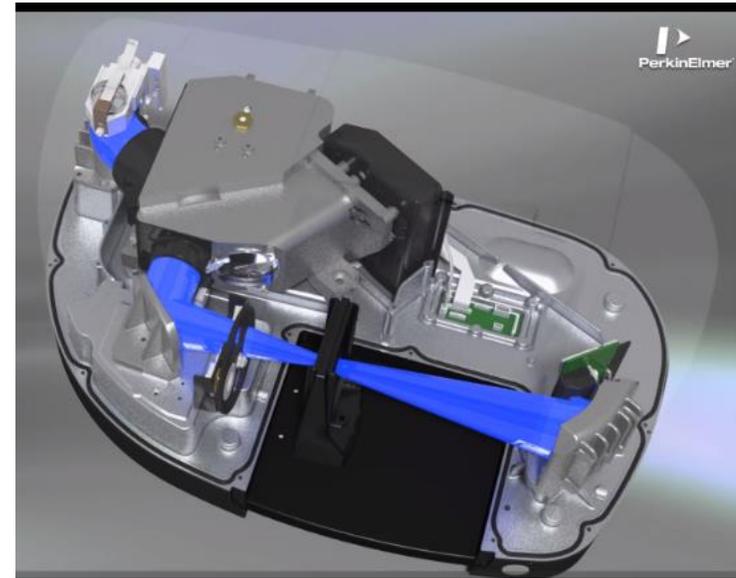
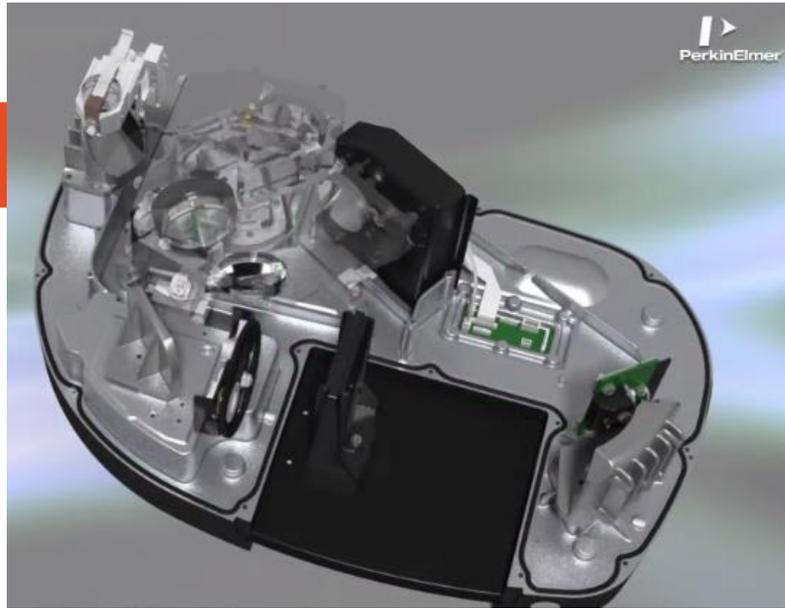
Interferómetro (Sistema dispersivo)

Divisores de haz, espejo móvil y espejo fijo.

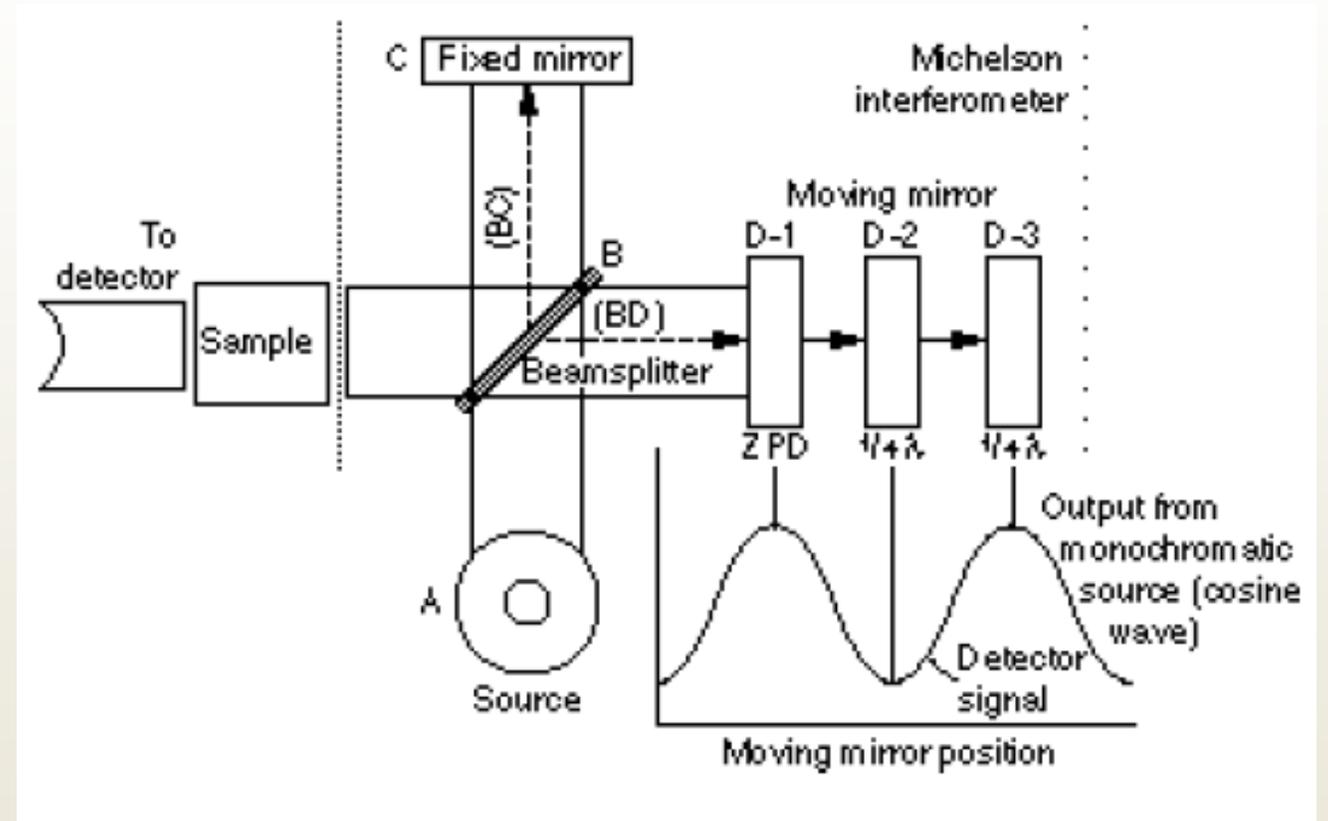
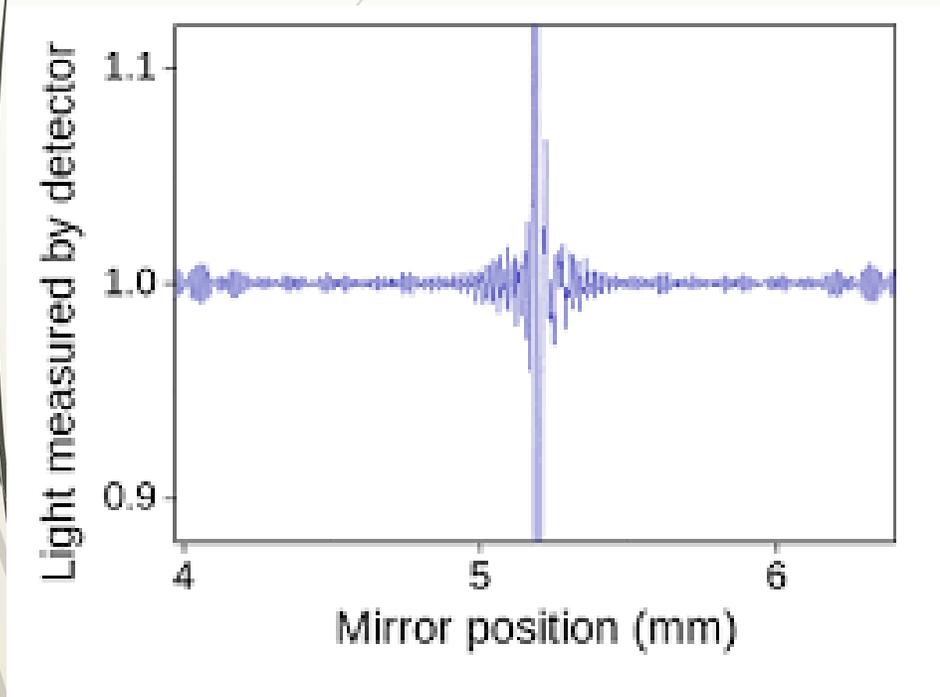
Detectores

Sulfato de triglicina-Deuterado (DTGS),
Mercurio-Cadmio-Telurio (MCT)
Tantalato de Litio (LitaO)

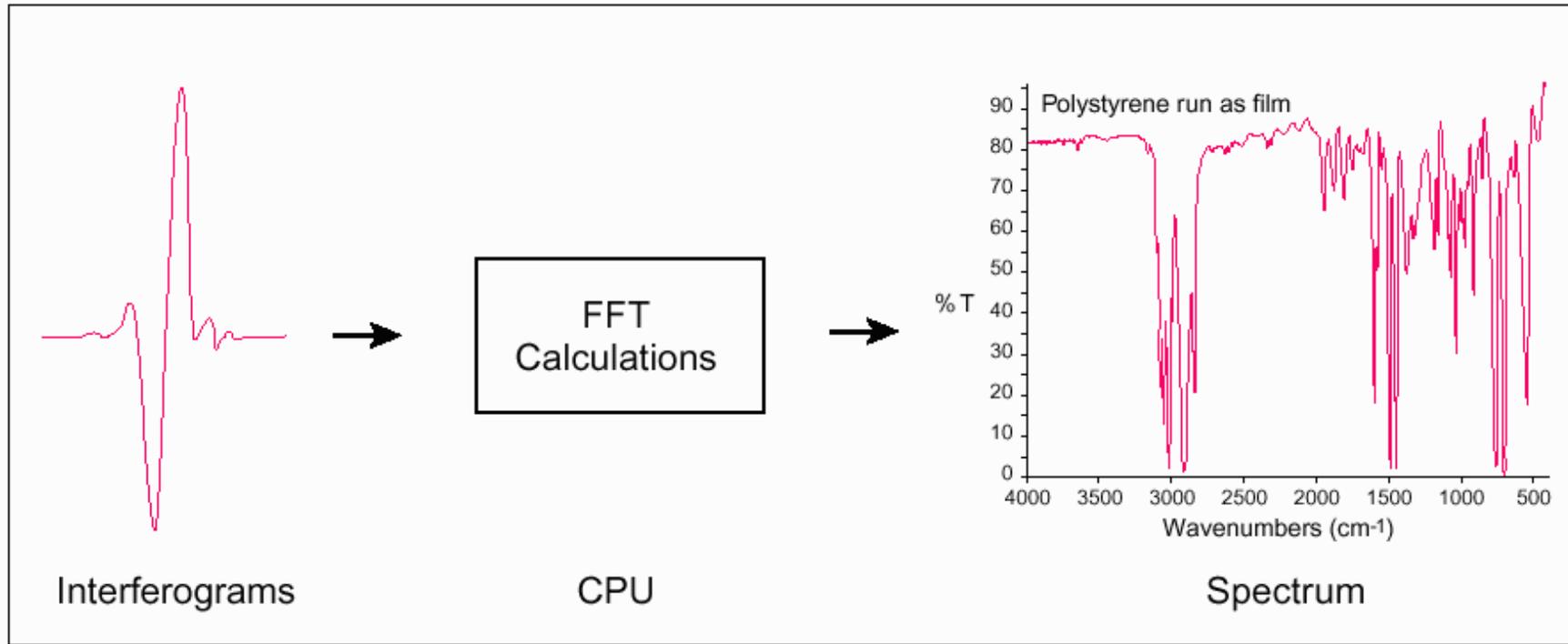




Interferómetro de Michelson



<https://youtu.be/UA1qG7Fjc2A>



$$W(x) \equiv \frac{2I(x) - I(0)}{\sqrt{2\pi}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} G(k) e^{ikx} dk$$

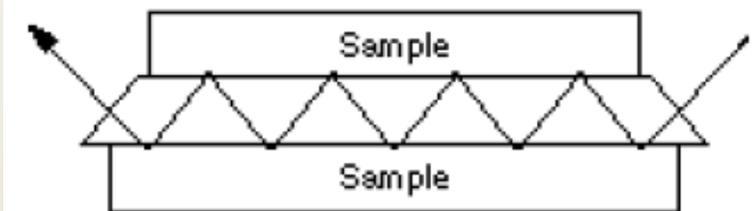
<https://youtu.be/KRoWMB3AR3s>

ATR

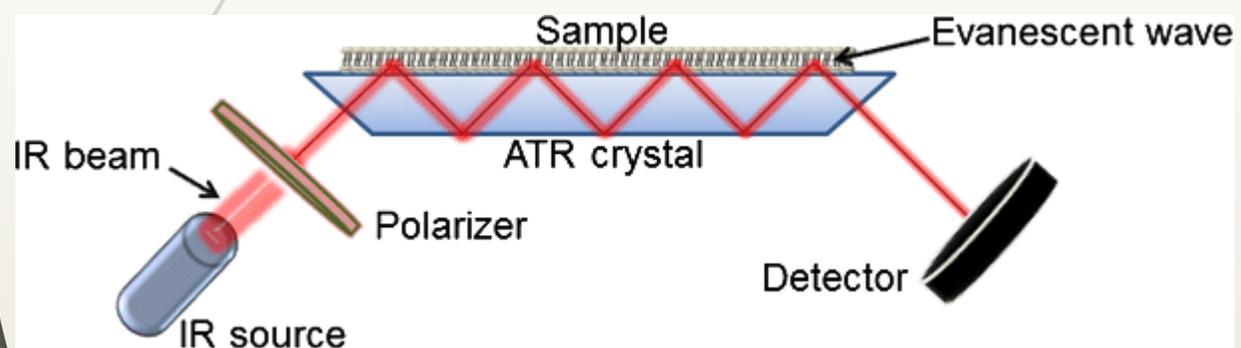
- La reflexión se produce cuando un haz de radiación pasa de un medio más denso a uno menos denso.
- El haz se comporta como si penetrase una cierta distancia en el medio menos denso antes de reflejarse.



Figure 15.11 Schematic representation of multiple internal reflection effect in Attenuated Total Reflectance (ATR). (Reprinted from 1988 Annual Book of ASTM Standards by permission of American Society for Testing and Materials.)



ATR



<https://youtu.be/q0evGXCK-sY>

ATR



<https://youtu.be/1h7bfY5E82I>

Uso