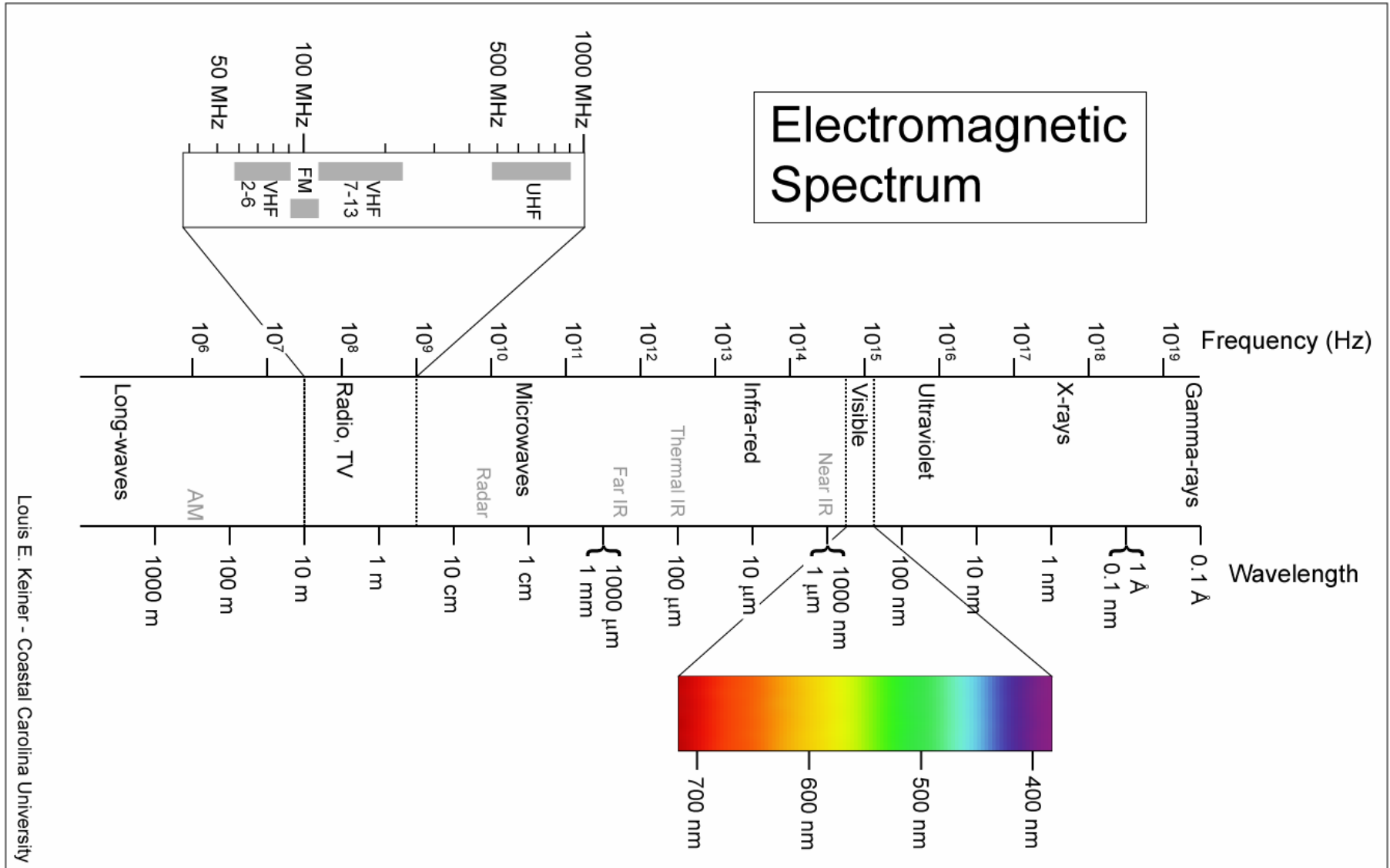


Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)



Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

Tabla 1. El espectro electromagnético

Región	Longitud de onda	Energía de excitación	Tipo de excitación
Rayos x, rayos cósmicos	<100 nm	> 286 (Kcal/mol)	
Ultravioleta	100 - 350 nm	286 -82 Kcal	Electrónica
Visible	350 - 800 nm	82 - 36 Kcal	Electrónica
Infrarrojo próximo	0,8 - 2,0 μm	36 - 14,3 Kcal	Deformaciones de enlace
Infrarrojo	2 - 16 μm	14,3 - 1,8 Kcal	Deformaciones de enlace
Infrarrojo lejano	16 - 300 μm	1,8 - 0,1 Kcal	Deformaciones de enlace
Microondas	1 cm	10^{-4} Kcal	Rotacional
Radiofrecuencia	metros	10^{-6} Kcal	Transiciones de spin nuclear yelectrónico

Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

1.- Introducción

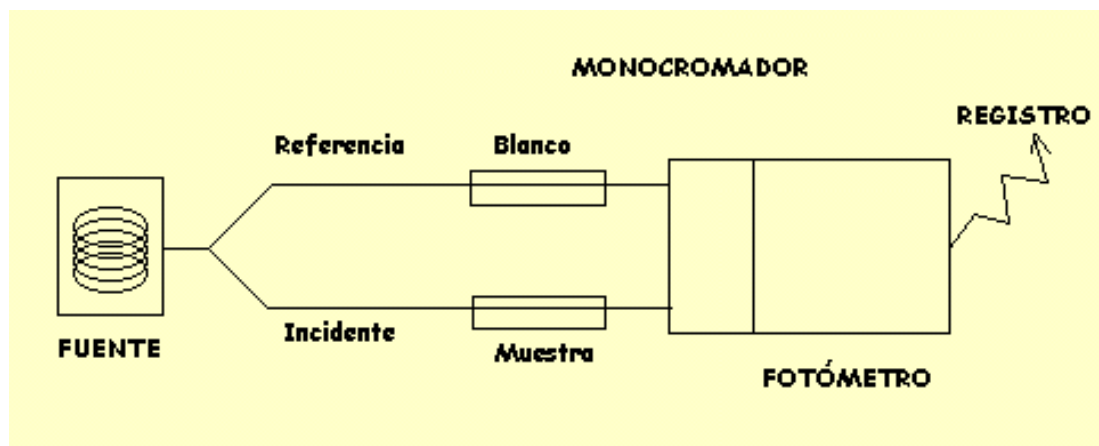
- La zona espectral conocida como 'Infrarrojo' comprende desde $100-5000\text{ cm}^{-1}$
- En esta zona se producen excitaciones vibracionales y rotacionales
- Se puede realizar espectros IR de muestras sólidas y líquidas

Existen dos tipos de espectroscopia vibracional:

Infrarrojo (IR): más utilizada en la actualidad
Raman: muy utilizada antes de 1950

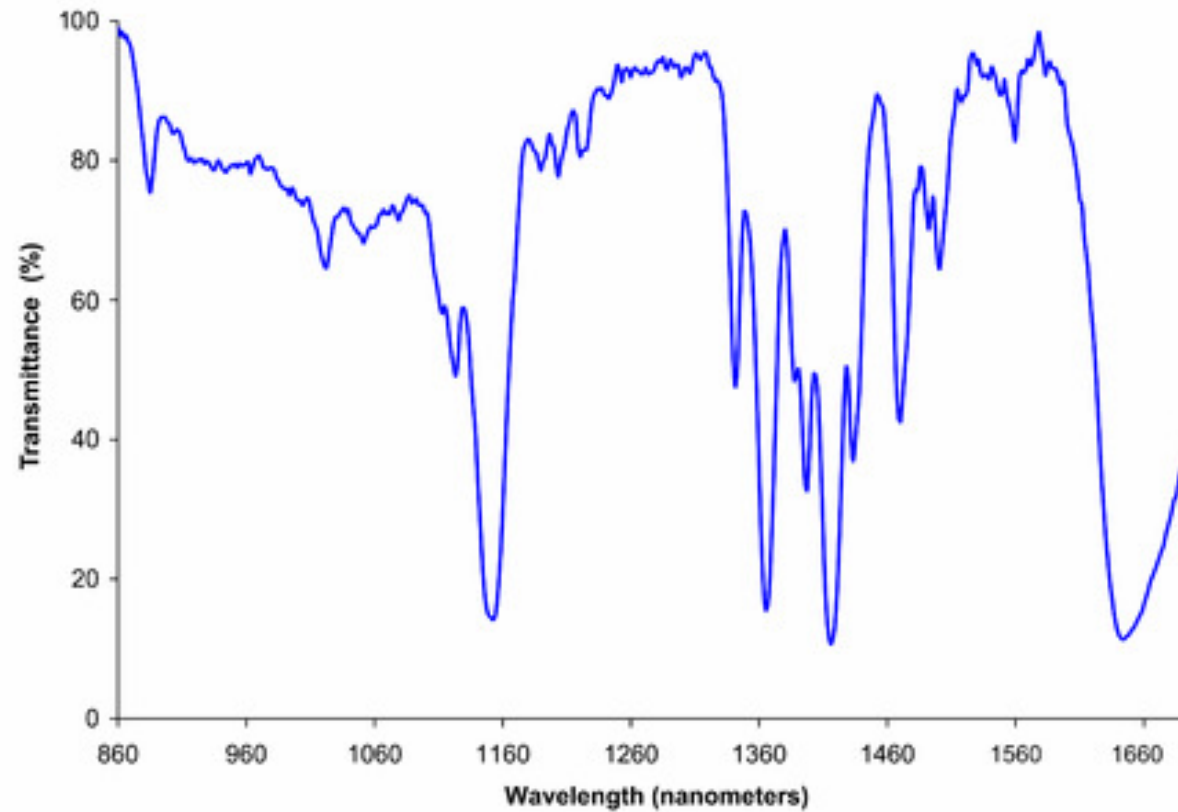
} Son complementarias

Esquema espectrofotómetro IR



Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

Espectro IR del CH₂Cl₂



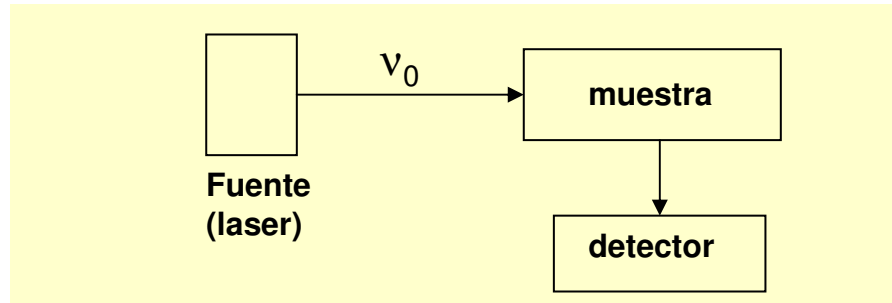
$$\text{Transmitancia} = I_r/I_s$$

I_r = intensidad muestra

I_s = intensidad referencia

Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

Esquema espectrofotómetro IR



-Mide luz dispersada por efecto Rayleigh

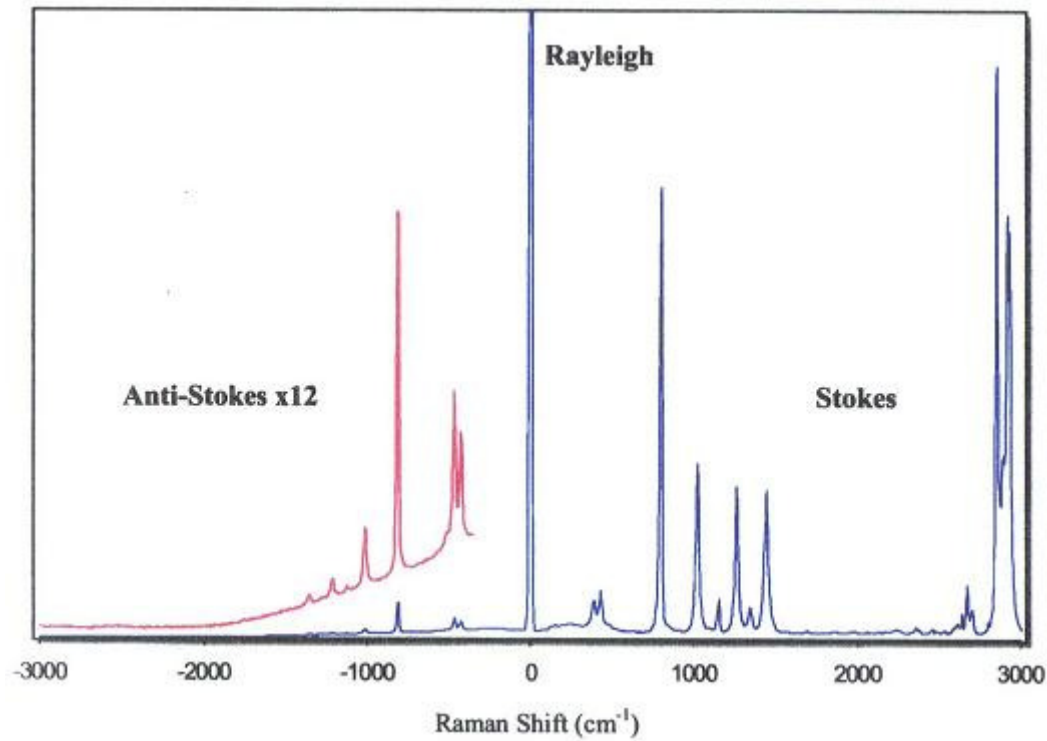
-Parte de la luz dispersada modifica su frecuencia:

$$\Delta E = h(\underbrace{\nu_0 - \nu_i}_{\text{Zona IR}}) \longrightarrow \text{energía absorbida por la muestra}$$

$\nu_i > \nu_0 \longrightarrow$ Radiación de stokes

$\nu_i < \nu_0 \longrightarrow$ Radiación de anti-stokes

Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)



Espectro raman del ciclohexano

$\nu_i > \nu_0$ \longrightarrow Radiación de stokes

$\nu_i < \nu_0$ \longrightarrow Radiación de anti-stokes

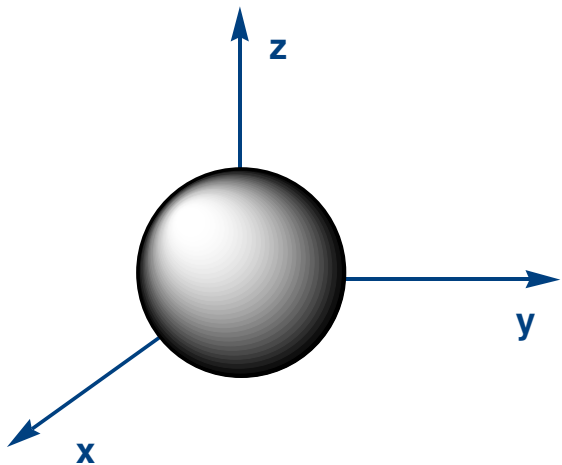
Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

2.- Modos de vibración normales en moléculas poliatómicas

- Molécula diatómica:** molécula más simple. Tiene un único modo de vibración.
- Molécula poliatómica:** todos sus movimientos se pueden resolver por la superposición de los *modos de vibración normales*.

Grados de libertad y modos de vibración:

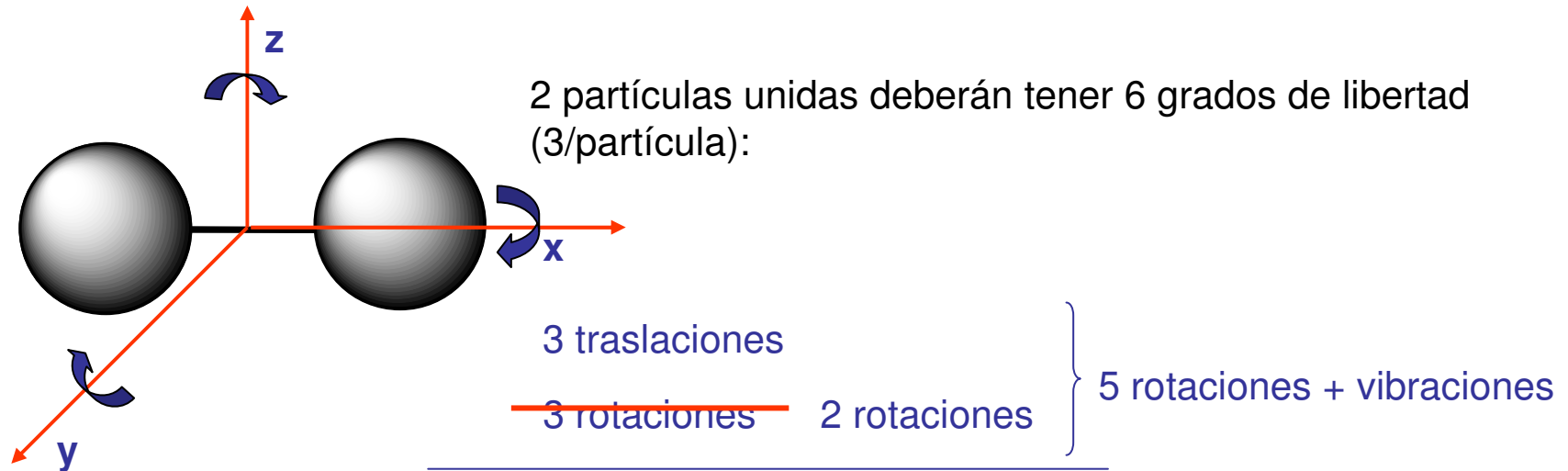
- Consideremos una partícula sencilla:



La partícula tiene tres grados de libertad: movimientos a lo largo de x,y,z

Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

2.- Modos de vibración normales en moléculas poliatómicas



$$6 \text{ grados de libertad} - 5 \text{ (traslaciones + rotaciones)} = 1 \text{ modo de vibración}$$

-En general, para toda molécula no lineal:

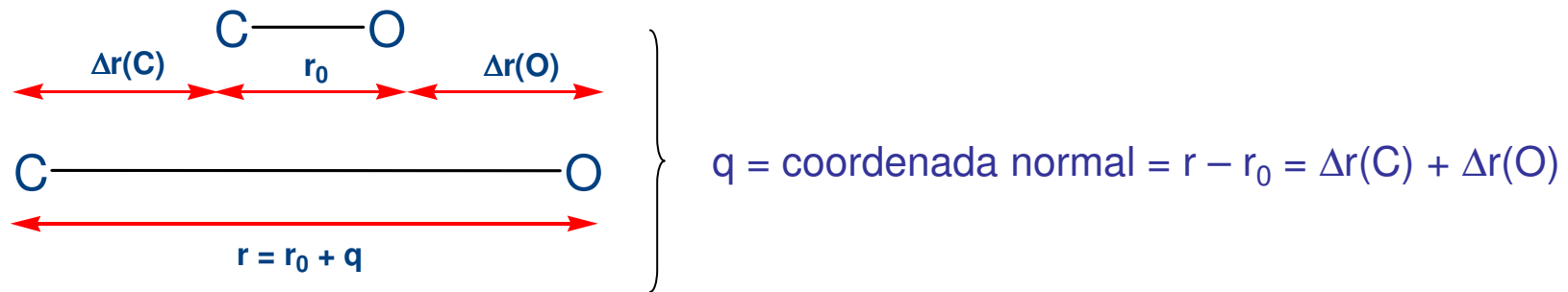
$$\text{n}^\circ \text{ de modos de vibración} = 3n - 6$$

$$n = \text{n}^\circ \text{ de átomos}$$

Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

2.- Modos de vibración normales en moléculas poliatómicas

Modo de vibración en una molécula de CO:



Puesto que la vibración NO produce traslación de la molécula:

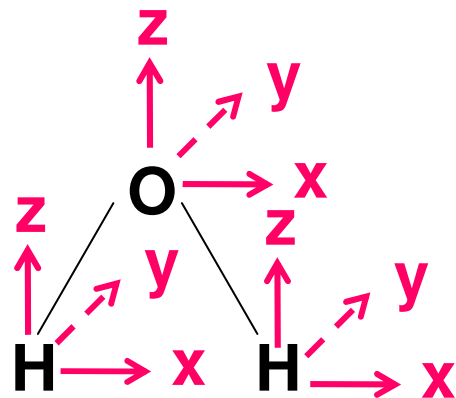
$$M_{\text{C}}\Delta r(\text{C}) = M_{\text{O}}\Delta r(\text{O}) \quad \longrightarrow \quad \Delta r(\text{C})/\Delta r(\text{O}) = m_{\text{O}}/m_{\text{C}} = 15.995/12.000$$

Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

2.- Modos de vibración normales en moléculas poliatómicas

Cada modo de vibración normal constituye la base de una representación irreducible del grupo puntual de la molécula

-Supongamos la molécula H₂O:



3 x 3 = 9 grados de libertad representados por 9 vectores

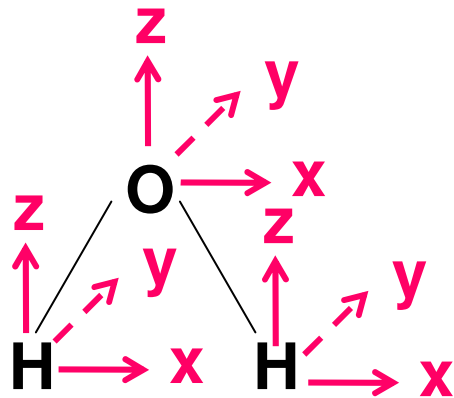
Si aplicamos las operaciones del grupo C_{2v} al sistema de los 9 vectores tendríamos una representación reducible:

	E	C ₂	σ _{xz}	σ _{yz}
Γ _{tot} =	9	-1	1	3

Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

2.- Modos de vibración normales en moléculas poliatómicas

Podemos llegar a la misma representación de un modo más sencillo:



	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ_{xyz}	3	-1	1	1
Átomos no movidos	3	1	1	3
$\Gamma_{tot} =$	9	-1	1	3

Podemos descomponer Γ_{tot} :

$$\Gamma_{tot} = 3 a_1 + a_2 + 3b_1 + 2b_2$$

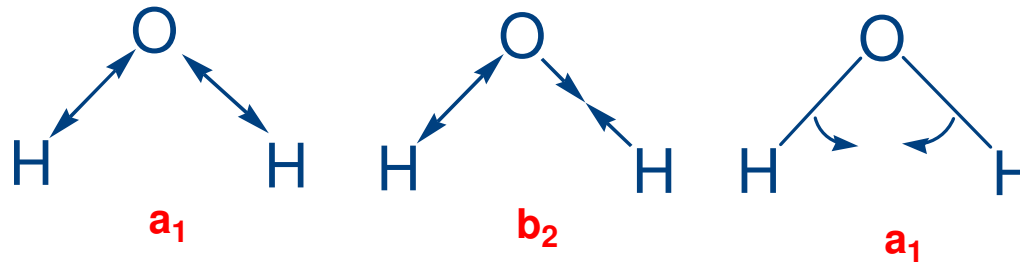
Los modos vibracionales serán:

$$\Gamma_{vib} = \Gamma_{tot} - \Gamma_{tras} - \Gamma_{rot} = (3 a_1 + a_2 + 3b_1 + 2b_2) - \underbrace{(a_1 + b_1 + b_2)}_{(x, y, z)} - \underbrace{(a_2 + b_1 + b_2)}_{(R_x, R_y, R_z)} = 2a_1 + b_1$$

C_{2v}^a	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

2.- Modos de vibración normales en moléculas poliatómicas



2 vibraciones de tensión (stretching)

1 vibración de torsión (bending)

En general: $\nu(\text{stretching}) > \nu(\text{bending})$

-Bandas activas en IR \longrightarrow cambio de momento dipolar durante la vibración

Transiciones activas si coinciden con x, y z

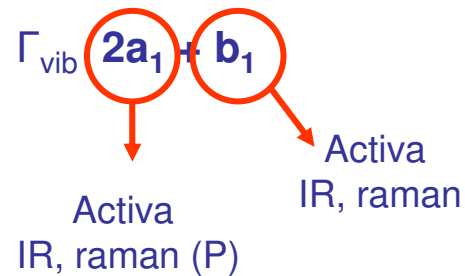
-Bandas activas en Raman \longrightarrow cambio de polarizabilidad durante la vibración

Transiciones activas si coinciden con funciones cuadráticas

Bandas polarizables = modos completamente simétricos

Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

2.- Modos de vibración normales en moléculas poliatómicas



C_{2v}^a	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

-Bandas activas en IR → cambio de momento dipolar durante la vibración
 Transiciones activas si coinciden con x, y z

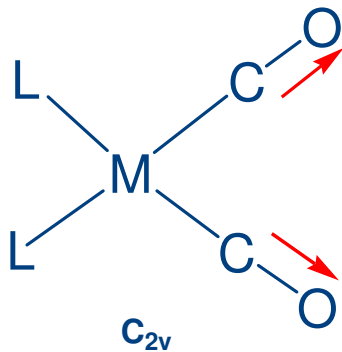
-Bandas activas en Raman → cambio de polarizabilidad durante la vibración
 Transiciones activas si coinciden con funciones cuadráticas
 Bandas polarizables = modos completamente simétricos

Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

3.- Espectroscopia vibracional y determinación estructural

-En muchos casos la espectroscopia IR nos ayuda a determinar geometrías de moléculas

-P. ej.: cis/trans $[ML_2(CO)_2]$



Nos fijamos sólo en las vibraciones C-O

	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ_{CO}	2	0	2	0
a_1	1	1	1	1
b_1	1	-1	1	-1

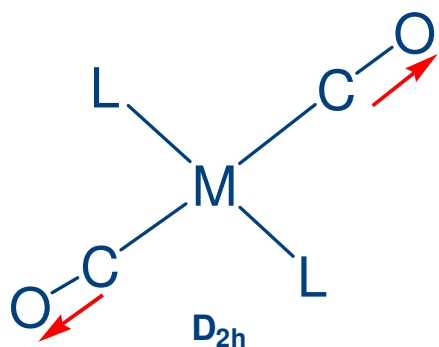
$$\Gamma_{CO} = a_1 + b_1$$

ambas son activas en IR

Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

3.- Espectroscopia vibracional y determinación estructural

-P. ej.: cis/trans $[ML_2(CO)_2]$



D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ_{CO}	2	0	0	2	0	2	2	0

a_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2 (inactiva)
b_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x (activa)

Así pues:

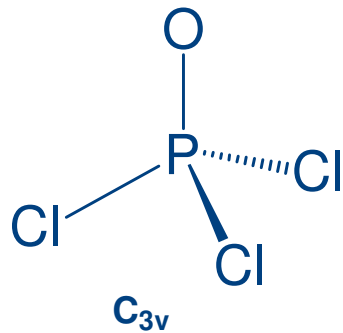
cis- $[ML_2(CO)_2]$ → 2 bandas activas en IR

trans- $[ML_2(CO)_2]$ → 1 banda activa en IR

Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

3.- Espectroscopia vibracional y determinación estructural

-Determinación de los modos de vibración de OPCl_3 :



En este caso determinaremos todas las bandas activas (tensión y torsión)

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$			
Γ_z	1	1	1	}	3	0
Γ_{xy}	2	-1	0			
Átomos sin mover	5	2	3			
Γ_{tot}	15	0	3			

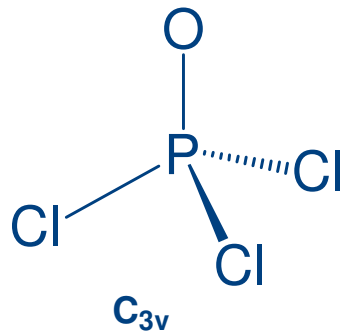
$$C_3 \begin{pmatrix} X \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \text{sen}\theta \\ -\text{sen}\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x\cos\theta + y\text{sen}\theta \\ -x\text{sen}\theta + y\cos\theta \end{pmatrix}$$

$$\text{carácter} = 2\cos\theta = [\theta = 2\pi/3] = -1$$

Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

3.- Espectroscopia vibracional y determinación estructural

-Determinación de los modos de vibración de OPCl_3 :



En este caso determinaremos todas las bandas activas (tensión y torsión)

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$			
Γ_z	1	1	1	}	3	0
Γ_{xy}	2	-1	0			
Átomos sin mover	5	2	3			1
Γ_{tot}	15	0	3			

$$\Gamma_{\text{tot}} = 4a_1 + a_2 + 5e$$

$$\Gamma_{\text{vib}} = (4a_1 + a_2 + 5e) - \underbrace{(e + a_1)}_{\text{tras.}} - \underbrace{(e + a_2)}_{\text{rot.}} = \underbrace{3a_1 + 3e}_{\text{activas en IR y raman}}$$

tras.

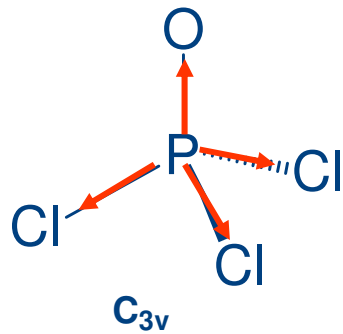
rot.

activas en IR y raman

Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

3.- Espectroscopia vibracional y determinación estructural

-Determinación de los modos de vibración de OPCl_3 :



Tensiones:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
P-O	1	1	1	a_1
P-Cl	3	0	1	$a_1 + e$

6 vibraciones = 4 tensiones + 2 torsiones

$$\Gamma_{\text{ben}} = (3a_1 + 3e) - (2a_1 + e) = a_1 + 2e$$

$$\Gamma_{\text{tot}} = 4a_1 + a_2 + 5e$$

$$\Gamma_{\text{vib}} = (4a_1 + a_2 + 5e) - \underbrace{(e + a_1)}_{\text{tras.}} - \underbrace{(e + a_2)}_{\text{rot.}} = \underbrace{3a_1 + 3e}_{\text{activas en IR y raman}}$$

tras.

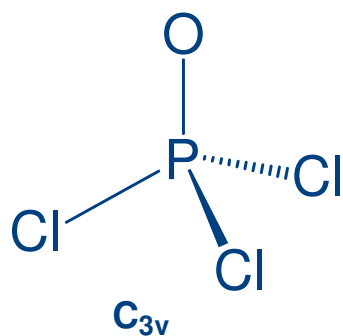
rot.

activas en IR y raman

Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

3.- Espectroscopia vibracional y determinación estructural

-Determinación de los modos de vibración de OPCl_3 :



Espectro vibracional OPCl_3 :

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})		
1292	1290 (pol.)	a_1 (P=O)	} tensiones
580	581	e (P-Cl)	
487	486 (pol.)	a_1 (P-Cl)	
340	337		} torsiones
267	267 (pol.)	a_1	
	193		

Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

3.- Espectroscopia vibracional y determinación estructural

-Caso especial: molécula lineal, CO₂

Determinamos la simetría de todos los grados de libertad:



D_{∞h}

D _{∞h}	E	2C _∞	∞σ _v	i	2S _∞	∞C ₂
Γ _{xyz}	3	1+2cosθ	1	-3	-1+2cosθ	-1
Átomos sin mover	3	3	3	1	1	1
Γ _{tot}	9	3+6cosθ	3	-3	-1+2cosθ	-1

En este caso las representaciones irreducibles se obtienen por 'tanteo':

$$\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma_{\text{tot}} - \Gamma_{\text{xyz}} - \Gamma_{\text{rot}}$$

Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

3.- Espectroscopia vibracional y determinación estructural

-Caso especial: molécula lineal, CO₂

Determinamos la simetría de todos los grados de libertad:



D_{∞h}

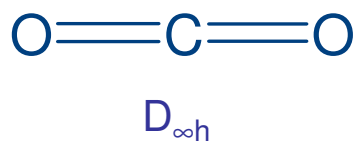
	D _{∞h}	E	2C _∞	∞σ _v	i	2S _∞	∞C ₂
Γ _{tot}	9	3+6cosθ	3	-3	-1+2cosθ	-1	
Γ _{xyz}	3	1+2cosθ	1	-3	-1+2cosθ	-1	
Γ _{rot}	2	2cosθ	0	2	-2cosθ	0	
Γ _{vib} = Γ _{tot} - Γ _{xyz} - Γ _{rot}	4	2+2cosθ	2	-2	2cosθ	0	
Π _u	2	2cosθ	0	-2	2cosθ	0	
Γ _{vib} - Π _u	2	2	2	0	0	0	

σ_g⁺ + σ_u⁺

Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

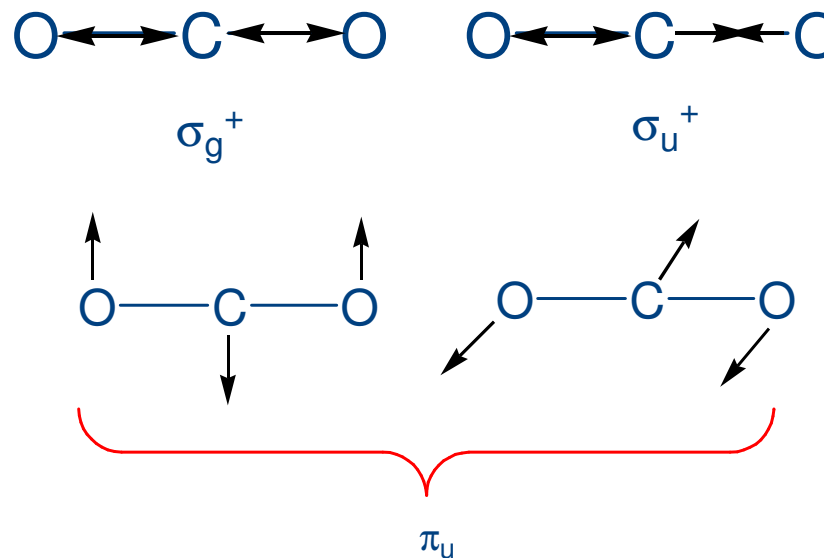
3.- Espectroscopia vibracional y determinación estructural

-Caso especial: molécula lineal, CO₂



$$\Gamma_{\text{vib}} = \pi_u + \sigma_g^+ + \sigma_u^+$$

2 tensiones + 2 torsiones



Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

4.- Frecuencias de vibración típicas de ligandos

La frecuencia de vibración de tensión depende de la fortaleza del enlace, según la ley de Hook:

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \text{masa reducida} = (m_1 m_2) / (m_1 + m_2)$$

Tipos de ligandos habituales en química de coordinación:

M-C=O bandas muy intensas. 1700-2100 cm^{-1}

M-H Intensidades bajas. 1700-2000 cm^{-1}

M=O bandas intensas. 500-1000 cm^{-1}

M-(H₂) bandas débiles. 2300-2700 cm^{-1}

M-X (X= halógeno) IR lejano. 200-450 cm^{-1}

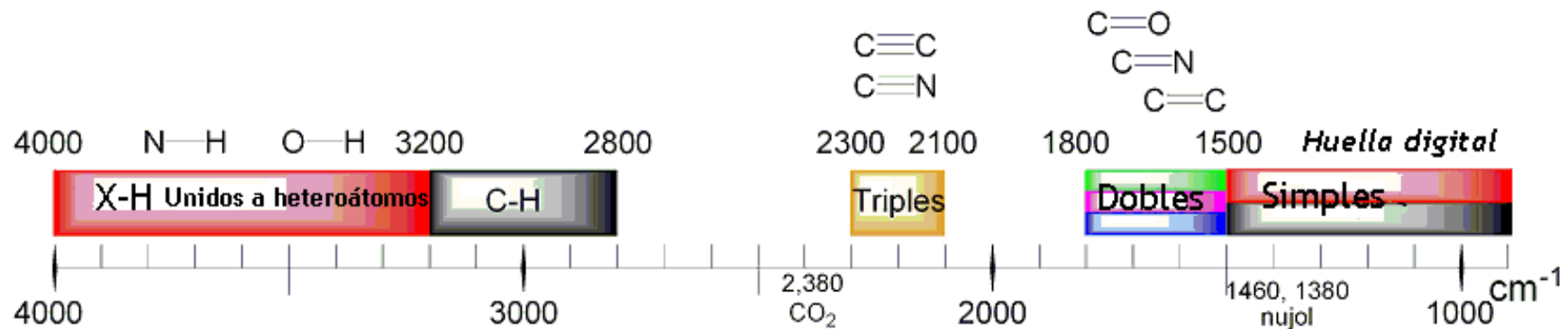
Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

4.- Frecuencias de vibración típicas de ligandos

La frecuencia de vibración de tensión depende de la fortaleza del enlace, según la ley de Hook:

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

μ = masa reducida = $(m_1 m_2) / (m_1 + m_2)$



Cuestión: La molécula XL₃ (X = P ó B) presenta tres bandas activas en el IR. Determina si X = P, o B.

Tema 7: Espectroscopia Vibracional (IR)

Tabla 3. Frecuencias características de absorción IR de grupos funcionales

Grupo	Clase de compuesto	Región (cm ⁻¹)	Intensidad
C - H	Alcano	2965-2850	fuerte
	Alqueno	3095-3010 (tensión)	media
	Alquinos	3300 (tensión)	fuerte
	Aromático	3050-3150 (tensión)	fuerte
	Aldehidos	2900-2820 2775-2700	debil debil
C - C	Alcano	700-1200 (sin utilidad)	debil
	Alqueno	1680 -1620	variable
	Alquinos	2260-2100	variable
C = O	Cetonas	1725-1705	fuerte
	Aldehidos	1740-1720	fuerte
	Acidos carboxilicos	1725-1700	fuerte
	Esteres	1750-1730	fuerte
	Amidas	1700-1630	fuerte
	Anhidridos	1850-1800	fuerte
C -O	Alcoholes,esteres, ac. carboxílicos. eteres	300-1000	fuerte
-O-H	Alcoholes	3400-3200	fuerte y ancha
	Ac. carboxílicos	3300-2500	fuerte y ancha
-N-H	Aminas y amidas primarias y secundarias	3500	variable y ancha
C≡N	Nitrilos	2260-2240	media
C - X	Fluoruros	1400-1000	fuerte
	Cloruros	800-600	fuerte
	Bromuros	600-500	fuerte
	Yoduros	500	fuerte