



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO.

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

MANUAL DE ESPECTROSCOPIA,
FUNDAMENTOS y RESOLUCIÓN DE ESPECTROS
DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE E INFRARROJO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL

PRESENTA:

EDMUNDO PAULINO SALGADO.

ASESORES: ENRIQUE R. ANGELES ANGUIANO.

ANA MARIA VELÁZQUEZ SÁNCHEZ.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A G R A D E C I M I E N T O S

“Que el sabio comprenda estas cosas, que el inteligente las entienda, porque los caminos del señor son rectos; por ellos caminarán los justos, mas los injustos tropezarán en ellos”

Gracias a Dios por la vida que me ha dado, con las personas que he convivido y por nacer de un familia con muchas virtudes.

Mi apoyo en los momentos alegres y difíciles, a ellos les debo mi más grande respeto que con su esfuerzo me han apoyado, demostrado su cariño y enseñanzas; a ti papá y mamá les dedico esta tesis que comparto con ustedes, gracias por soportar este tiempo; no me olvido de ustedes Rosa y Agustín, mis hermanos que alguna vez se pasaron la noche en vela junto conmigo y también a mi querida sobrina Carolina que con sus distracciones hizo resetear la computadora y debido a esto surgió una nueva idea, ya después que crezcas cuidarás a tus primos.

A ti querida Tania Karina que en estos momentos te acercas a mi para ver lo que escribo; te doy las gracias por tu apoyo, comprensión, así como tus comentarios y sobre todo tu amor. T. A.

Agradezco a mi asesor el **Dr. Enrique Angeles**, que me ayudó con el terminó de la tesis y por soportar mis idas y venidas.

A mi coasesora la Maestra **Ana María Velásquez**, quien a pesar de su lejanía en estos momentos ha estado pendiente de mi trabajo con el contacto de otros profesores. Mil gracias a ambos.

A G R A D E C I M I E N T O S

Un especial agradecimiento a la Coordinadora Victoria Palacios Hernández, que con su ayuda hizo que el presente trabajo tuviera un mejor sentido. Gracias...!

Doris[†] donde quiera que te encuentres gracias por todos aquellos momentos que junto con el grupo de la chicas y los komikos industriales, Bety, Eliza, Maricela, Leo, Joel con sus metáforas de la vida, a Mascorro por darme alojamiento en su casa después de cada fiesta, Griselda por tu amistad incondicional, karl y sus buenos chistes, a todos ellos los recordare por aquellos momentos en que me brindaron de su compañerismo. También a todos aquellos que hicieron mi estancia agradable en la facultad.

Por cierto, me acuerdo muy bien del nombre de las “Diablas”; y les agradezco que cuando entrenaban también yo hacia ejercicio.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	I
OBJETIVOS	III
CAPITULO 1: Radiaciones Electromagnéticas	
1.1. Propiedades de una Onda	1
CAPITULO 2: Historia de la Espectroscopia	
2.1. Antecedentes Históricos	3
CAPITULO 3: Introducción a la Espectroscopia	
3.1. Definición de Espectroscopia	5
3.2. Clasificación de los Espectros	6
CAPITULO 4: Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-VIS)	
4.1. Fundamentos	10
4.2. Instrumentación	11
4.3. Ley de Beer-Lambert	12
4.4. Orbitales Moleculares	14
4.5. Tipo de transición Electrónica	15
4.5.1. Fundamento de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$	17
4.5.2. Sistema Heteroanular y Homoanular	18
4.5.3. Reglas de Woodward y Fieser	19
• Dienes y Polienos	19
• Compuestos Carbonílicos α , β -insaturados	20
• Absorción de UV de Carbonílicos Aromáticos	21
• Absorción de UV de Aromáticos Di sustituidos	22
4.6. Desarrollo Metodológico de Ejercicios	23
4.7. Disolventes	33
4.8. Compuestos Inorgánicos	34

4.8.1. Geometría	34
4.8.2. Número de Coordinación	35
4.9. Ejercicios Propuestos	37
CAPITULO 5: Espectroscopia de Infrarrojo	
5.1. Fundamentos	40
5.2. Teoría Vibracional	42
5.3. Grados de Libertad	47
5.4. Acoplamiento Vibracional	50
5.5. Cálculos Teóricos	52
5.5.1. Determinación de Número de Onda de la luz para diferentes tipos de enlaces químicos	52
5.5.2. Determinación de Grado de Insaturación	53
5.6. Instrumentación	55
5.7. Disolventes	56
5.8. Interpretación de espectros de Infrarrojo	57
5.8.1. Intervalos de frecuencia en IR para grupos Funcionales	58
5.8.2. Frecuencias de IR para Compuestos Orgánicos	59
5.8.3. Bandas en Espectros de IR de Grupos Funcionales	61
5.9. Ejercicios Propuestos	74
5.10. Compuestos Inorgánicos	90
5.10.1. Frecuencias de IR para Compuestos Inorgánicos	91
5.11. Ejercicios Resueltos	92
6. Conclusiones	95
7. Referencias Bibliográficas	96

La identificación de compuestos a través de la espectroscopia es de importancia para el área Química, por ello es necesario el estudio de la espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS) y la espectroscopia de infrarrojo (IR). Este tipo de temas se estudia a nivel licenciatura en la asignatura de espectroscopia aplicada en las carreras de Química y Química Industrial en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán; FESC.

El presente trabajo de tesis pretende conjuntar los conceptos de espectroscopia ultravioleta visible e infrarrojo, siendo el principal objetivo desarrollar un manual y un programa multimedia que sirvan como una herramientas auxiliares en el estudio de la espectroscopia. El programa creado ha sido denominado “espectroscopia ultravioleta visible e infrarrojo, fundamentos y resolución de espectros”; incluye un programa multimedia en un compact disk.

En esta forma, el estudiante adquiere la habilidad en la interpretación de espectros UV-VIS e IR; por lo tanto se prepara para los problemas que se le presenten proporcionándole conocimientos sólidos.

La espectroscopia estudia la interacción de la radiación sobre la materia, en lo particular en las moléculas.

El trabajo presenta antecedentes históricos del estudio de estas técnicas, definiciones conceptuales tales como las leyes en que se basan la absorción y emisión, clasificación de espectros y dentro de los cuales el espectro característico de cada técnica, cada capítulo contiene información fundamental de la espectroscopia estudiada en el presente trabajo, tanto los componentes principales en el espectrofotómetro utilizado en el análisis de las moléculas para obtener un máximo de absorción el cual es de suma importancia para determinar la concentración de un compuesto orgánico, los tipos de disolventes frecuentemente utilizados, de manera teórica se explica como obtener un valor aproximado de la longitud de onda a partir de las reglas de Woodward y Fieser, , se propone un desarrollo metodológico para la aplicación de

las reglas mediante ejercicios, se menciona como es la geometría en los compuestos inorgánicos y finalmente se presentan ejercicios para que el estudiante desarrolle lo aprendido.

Así, en la espectroscopia de infrarrojo se presenta una propiedad característica de una molécula como una huella digital para la comparación e identificación de un compuesto desconocido con un espectro de referencia, este principio se basa en los rasgos estructurales de la molécula, ellos son los grupos funcionales adjuntos; esta información indica si hay uniones en la estructura y, en este caso, si la estructura consiste de ramificaciones o de cadenas de ramificaciones, donde los modos de vibración se discuten en lo que se refiere a la teoría de grupo y se observan los valores de las vibraciones fundamentales en una molécula, donde se usan modelos matemáticos para comparar esta teoría. Es posible determinar la insaturación en la estructura, con ejemplos prácticos incluidos para ayudar al lector a través del elemento esencial de los conceptos de interpretación espectral.

Debe entenderse que este trabajo se dirige a la interpretación de un problema espectral en perspectiva de conocer las técnicas, no es un tratado detallado en la teoría de espectroscopia de UV-VIS e IR, por esta razón, una cantidad mínima de teoría que proporciona un elemento esencial entendiéndose de por qué el espectro existe, cómo está formado y qué factores contribuyen a la complejidad de los espectros observados.

Se parte del supuesto que el lector tenga ya un conocimiento fundamental de teoría molecular, que haya una comprensión en sistemas conjugados y la estructura de una molécula, el espectro es rico en información y este trabajo de tesis se pensó para ayudar al lector a extraer al máximo los datos necesarios de la muestra y de los datos espectrales adquiridos.

OBJETIVO GENERAL:

- Elaborar un manual de Espectroscopia Ultravioleta-Visible e Infrarrojo, que incluya fundamentos y resolución de espectros a través de una recopilación bibliográfica y un programa multimedia en compact disk para una mayor comprensión de estas dos técnicas espectroscópicas.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- Realizar una investigación bibliográfica para la elaboración del trabajo de tesis.
- Describir los aspectos teóricos fundamentales para cada técnica espectroscópica.
- Proponer ejemplos y ejercicios para cada tema de espectroscopia.
- Utilizar el programa Flash 5[®] para presentar el manual con un formato multimedia final.

CAPÍTULO 1:
RADIACIONES ELECTROMÁGNETICAS

1.1. Propiedades de una Onda

Un haz de luz es una onda electromagnética que tiene asociados un campo eléctrico y un campo magnético oscilantes. Figura 1.

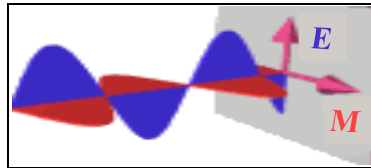


Figura 1. Vectores de campo para una onda electromagnética; E es el vector del campo eléctrico y M es el vector del campo magnético.

Las propiedades empleadas para caracterizar un haz de luz, son: frecuencia, longitud de onda, número de onda y energía.

La frecuencia es la propiedad fundamental del haz de luz, el número de oscilaciones de los vectores de campo por segundo y es independiente del medio por el cual pasa el haz de luz; el símbolo usual para la frecuencia es la letra griega ν , ν y la unidad es el Hertz; $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$.

La longitud de onda es la distancia recorrida por la onda en el tiempo requerido por los vectores de campo eléctrico o magnético para completar la oscilación. Figura 2.

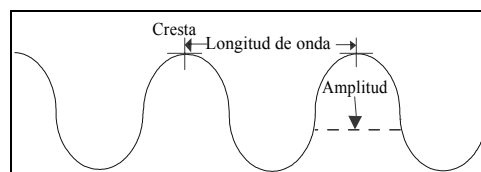


Figura 2. λ , se define como cualquier par de puntos en una curva.

Su símbolo es la letra griega *lambda*, λ , esta depende del medio a través del cual se propaga el haz y está relacionado con la frecuencia por la ecuación:

$$\lambda \nu = c$$

donde c = es la velocidad de la luz en el medio

El número de onda es el inverso de la longitud de onda; el símbolo empleado es $\tilde{\nu}$, *nu con tilde*. El número de onda es el número de oscilaciones de cualquier vector de campo en la unidad de distancia, la unidad básica esta dada en cm^{-1} . Entonces:

$$\tilde{\nu} \equiv \frac{1}{\lambda} \quad \text{y} \quad \tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$$

Algunas propiedades de la luz, tal como el efecto fotoeléctrico se explican en función de un modelo corpuscular. Este modelo describe a la luz que se encuentra constituida por “paquetes” discretos de energía; y está dada por la relación:

$$E = h\nu, \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \therefore E = \frac{hc}{\lambda}$$

donde: h = Constante de Planck, cuyo valor es de 6.63×10^{-24} Js.

C = es la velocidad de la luz

ν = Frecuencia de radiación

cuando la materia absorbe radiación y aumenta su energía, este incremento es igual a la energía del fotón de radiación que se absorbe y se expresa:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

La luz solar está compuesta por radiaciones electromagnéticas como rayos gamma, rayos x, ultravioleta, visible, infrarrojo, microondas, y ondas de radio; las cuales forman un espectro electromagnético y se consideran como ondas en movimiento las cuales viajan a una velocidad aproximada de 299, 274 km/s en el aire y 299, 273.956 km/s en el vacío. Figura 3. ^{4, 8, 15}

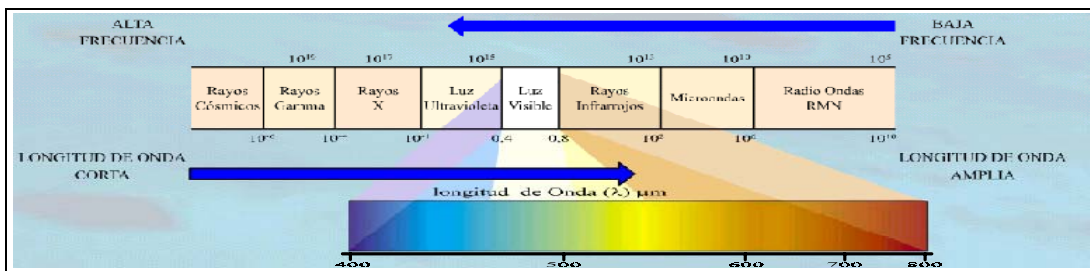


Figura 3. Espectro electromagnético.

CAPÍTULO 2:
HISTORIA DE LA ESPECTROSCOPIA

2.1. Antecedentes Históricos

En 1855, Maxwell fue el primero en señalar que la luz visible es una forma de ondas electromagnéticas. El primer avance se produjo en el año 1900, cuando Planck en el estudio de la radiación del cuerpo negro, encontró que las leyes de radiación de energía no podían explicarse apoyándose en la termodinámica; lo que le indujo a la hipótesis de que la absorción y la emisión de energía radiante por la materia no tiene lugar continuamente, sino en cuantos finitos de energía. ^{1,3}

Planck postuló que la luz está formada por fotones y constituye un concepto corpuscular de la naturaleza. Por otra parte, los fenómenos de difracción e interferencia pueden explicarse solamente en términos de la teoría ondulatoria. Así, es razonable pensar que la luz posee propiedades tanto ondulatorias como corpusculares; la teoría de Maxwell describe la propagación de la luz y la teoría cuántica describe la interacción de la luz con la materia. ^{2,4}

En el año 1913 Bohr, dio un gran paso al aplicar la teoría cuántica al estudio de los espectros atómicos. Se encontró que el espectro de emisión del átomo de hidrógeno estaba compuesto de líneas, cuya separación podía ajustarse a una serie matemática. Para explicar el hecho de que el átomo de hidrógeno emite y absorbe energía sólo a ciertas frecuencias, Bohr postuló que en los átomos los electrones ocupan estados o niveles energéticos determinados. La emisión de luz es causada por un electrón que cae de un nivel de energía elevado E_a a uno más bajo E_b . Figura 4. ^{1,4}

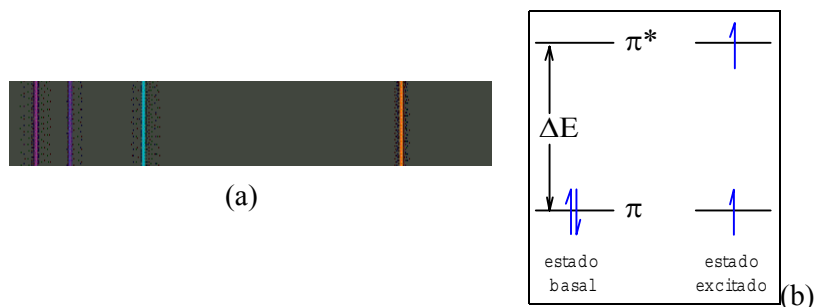


Figura 4. Líneas espectrales del átomo de hidrógeno. (a) espectro de emisión del hidrógeno (b) niveles energéticos.

En el año 1905 la idea de cuantización de la energía fue adoptada por Einstein para explicar el efecto fotoeléctrico. Y observó que cuando una luz de determinada longitud de onda incidía sobre una superficie metálica en el vacío la superficie se cargaba positivamente y emitían electrones. Figura 5. Así, para una luz de longitud de onda mayor de un cierto valor no se observa este efecto. El número de electrones emitidos depende solamente de la frecuencia de la luz y no de su intensidad. Einstein sugirió que la luz está compuesta por cantidades discretas de energía llamados fotones, los cuales viajan a la velocidad de la luz. ³

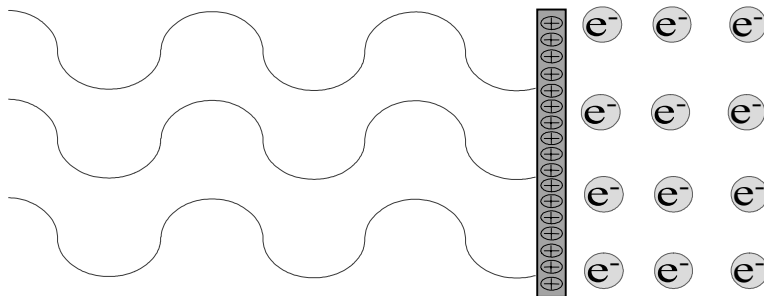


Figura 5. Incidencia de radiación que emite electrones.

En el año 1924 De Broglie, sugirió que la propiedad corpuscular de la materia, esto es la cantidad de movimiento (p), está relacionada con la longitud de onda por medio de la constante de Planck. ²

$$p = (\text{masa}) \times (\text{velocidad}) = h/\lambda$$

En el año 1927, Heisenberg formuló un postulado importante para la mecánica cuántica, que dice: es imposible determinar con precisión dos variables conjugadas de un sistema físico al mismo tiempo. Como son la energía y el tiempo, la posición y la cantidad de movimiento. ²

CAPÍTULO 3:
INTRODUCCIÓN A LA ESPECTROSCOPIA

3.1. Definición de Espectroscopia

Es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia, es decir; el estudio de los espectros atómicos y moleculares donde se obtiene información sobre la estructura de las moléculas (simetría molecular, distancia de enlace y ángulos de enlaces) y propiedades químicas (distribución electrónica, fuerzas de enlace, procesos intra e intermoleculares).^{1, 13}

Estas interacciones fueron estudiadas en el año 1895 por los científicos alemanes Gustav R. Kirchhoff y Robert Whilhelm Bunsen.

Ellos desarrollaron el primer equipo de Espectroscopia. Figura 6.

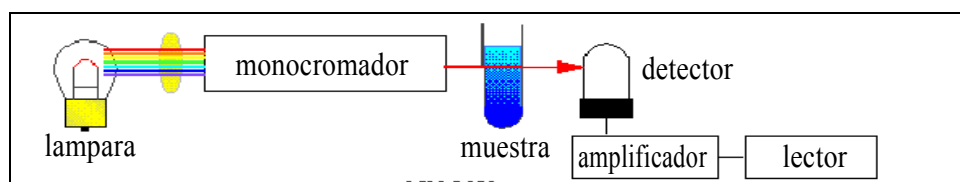


Figura 6. Espectrofotómetro.

Un estudio espectroscópico, da como resultado una gráfica denominada espectro. Figura 7.

2, 5

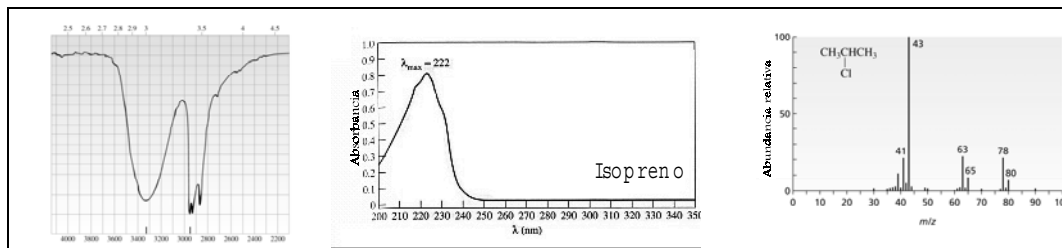


Figura 7. Espectros: (a) Espectro de infrarrojo, (b) Espectro ultravioleta visible (c) Espectro de Resonancia Magnética Nuclear.

3.2. Clasificación de los Espectros

Los espectros pueden ser de varias clases:

Los espectros lineales producidos por gases y vapores incandescentes.

Los espectros continuos producidos por sólidos y líquidos incandescentes.

- Espectro de emisión: Cuando los átomos o moléculas son sometidos a un intenso calor o a una descarga eléctrica, absorben energía y se “excitan”; al regresar a su estado basal emiten radiación. Tal emisión es el resultado de una transición en el átomo o molécula de una alta energía o estado excitado a una baja energía, la energía perdida en la transición es emitida en forma de luz.⁵
- Espectro de absorción: Cuando una radiación continua (luz de todas longitudes de onda) pasa a través de un material transparente, una porción de la radiación es absorbida y la radiación residual atraviesa el prisma dando así un espectro llamado espectro de absorción; durante el proceso de absorción los átomos o moléculas pasan de un estado de baja energía (estado basal) a uno de alta energía (estado excitado).⁵

La aplicación de las leyes de la mecánica clásica lleva a la conclusión que la energía puede ser absorbida en una cantidad arbitraria y consecuentemente las sustancias podrían presentar un espectro continuo. Sin embargo, la evidencia experimental es contraria a esta predicción y la teoría de Bohr se desarrolló a partir del factor que produce el cambio de energía debido a la absorción de luz en cantidades discretas de energía llamados *quantum*, que es una característica de las especies absorbentes.⁵

En ambos espectros de emisión y absorción, la relación entre los cambios de energía en la molécula y la frecuencia de la luz emitida o absorbida sigue un principio:

$$h\nu = E_f - E_i$$

donde:

h = Constante de Planck

ν = Frecuencia

E_f = Energía final

E_i = Energía inicial

Cuando $E_f < E_i$ corresponde a una emisión, cuando $E_f > E_i$ ocurre una absorción de luz. Aunque los cambios “internos” o la energía potencial de una molécula está cuantizada, la energía cinética “externa” se manifiesta por un movimiento molecular traslacional que no está cuantizado en unidades tan pequeñas.⁵

El espectro de absorción puede ser clasificado en tres tipos:

- Espectro de rotación
 - Espectro de rotación-vibración
 - Espectro electrónico
- Espectro de rotación de una molécula, esta asociado a los cambios de una molécula que ocurren en los estados de rotación de la molécula, sin cambios simultáneos en los estados vibracionales y electrónicos, debido a la frecuencia de la luz necesaria para el cambio de los niveles de rotación es muy pequeño y la longitud de onda es muy grande; estos espectros de absorción se observan en regiones como el lejano infrarrojo y las microondas.⁵

- Espectro de rotación-vibración: Esta asociado con las transiciones en las cuales los estados vibracionales de la molécula se alteran y son acompañados por cambios en los estados rotacionales, ya que la diferencia de energía entre el estado vibracional inicial y final de una molécula es mayor que entre el estado rotacional, la absorción ocurre a frecuencias mayores o a longitudes de onda menores. Por lo tanto, los espectros de rotación y vibración aparecen en regiones del infrarrojo medio.⁵
- Espectro electrónico: Surgen de las transiciones entre niveles electrónicos y están acompañados por cambios en los estados vibracionales y rotacionales. La diferencia de energía involucrada es relativamente grande ($E_f - E_i$) ya que la absorción ocurre a frecuencias mayores y a longitudes de onda cortas. Todas las transiciones electrónicas aparecen en la región ultravioleta-visible.⁵

Existen muchos niveles que representan la energía vibracional/rotacional, el electrón se acomoda en un solo nivel de energía disponible; este número grande de niveles de energía produce bandas anchas, en vez de crestas estrechas en el espectro. Figura 8.

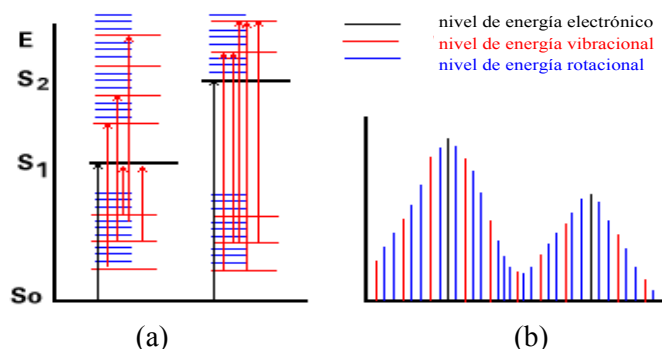


Figura 8. (a) Energía traslacional, (b) Niveles energéticos en espectros.

Durante el proceso de absorción los electrones de los átomos o moléculas pasan de un estado de baja energía (estado inicial) a un estado de más alta energía (estado excitado).^{13, 16, 21}

La energía total de una molécula está dada por:

$$E_T = E_e + E_v + E_r + E_t$$

donde:

E_e = electrónica

E_v = vibracional

E_r = rotacional

E_t = traslacional

las energías se relacionan con la estructura química de la siguiente manera:

e = electrones

v = enlaces

r = spín

de tal manera que cuando se altera el estado basal de:

electrones = Se obtiene el espectro electrónico (UV-VIS)

enlaces = Se obtiene el espectro de vibracional (IR)

spín nuclear = Se obtiene el espectro de resonancia magnética nuclear (RMN)

Una molécula está constituida por átomos con enlaces covalentes, estos enlaces tienen diversos movimientos vibracionales y rotacionales; a los cuales les corresponde una energía. Si esta molécula se irradia con luz infrarroja, ocurre una transición energética correspondiente al movimiento vibracional de sus enlaces. Si la transición se da entre niveles de energía vibracional la técnica es conocida como Espectroscopia de Infrarrojo. Si la transición altera la configuración de los electrones de valencia en la molécula, la técnica se llama Espectroscopia de Absorción Ultravioleta-Visible. Figura 9. ⁵

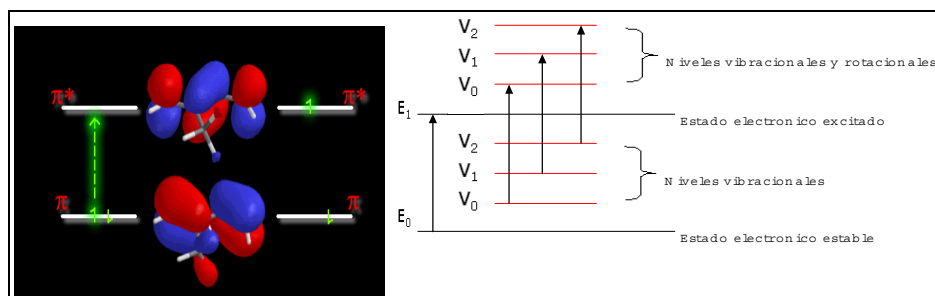


Figura 9. Energía de transición.

CAPÍTULO 4:
ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS)

4.1. Fundamentos

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV= 200 - 400 nm, VIS= 400 - 800 nm) corresponde a las transiciones electrónicas de los niveles de energía entre los orbitales moleculares en los sistemas. Estas transiciones involucran orbitales π de enlace y π^* de antienlace para la fácil identificación de sistemas conjugados debido a que sus absorciones son mayores. Figura 10. La transición de energía más baja es la que está entre el orbital molecular más alto ocupado (HOMO = highest occupied molecular orbital) y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO = lowest unoccupied molecular orbital); la absorción de la energía de radiación excita a un electrón de LUMO, que es más favorable en sistemas conjugados. El color que se observa en tintas, flores, etc., se debe a que las moléculas tienen enlaces conjugados. La parte de la molécula que es responsable de la absorción se llama cromóforo.^{4,8}

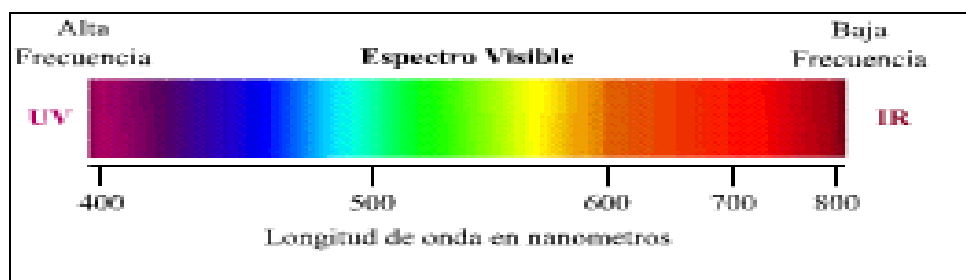


Figura 10. Intervalo del espectro electromagnético, correspondiente a la luz visible.

Un electrón en la región UV-visible puede excitarse un electrón a un orbital de mayor energía. La energía que absorbe la molécula se relaciona con la cantidad de energía necesaria (ΔE) para promover dicha transición. Generalmente, a mayor conjugación de enlaces en una molécula, es menor la energía para excitar a un electrón, esto es porque el espacio que hay entre un orbital lleno a uno vacío es menor, y por lo tanto, no se necesita mayor cantidad de energía para excitar al electrón al siguiente orbital molecular.^{2,3,15}

4.2. Instrumentación

Un diagrama de los componentes de un espectrómetro típico se muestra en la figura 11. El funcionamiento de este instrumento es relativamente simple, un haz de luz visible y/o UV se separa en sus longitudes de onda por un prisma o rejilla de difracción; un monocromo (una sola longitud de onda) emite a su vez un haz que es hendido en dos haz de luz de intensidad igual por un dispositivo de espejos. Un haz de intensidad I , pasa a través de la celda transparente conteniendo una solución del compuesto a estudiar en un solvente; otro haz de luz de incidencia I_0 pasa a través de la celda de referencia, que contiene sólo el solvente. Las intensidades de estas son medidas por los dispositivos electrónicos y se comparan. La intensidad de la luz de la referencia que debe de haber sufrido pequeño o ninguna absorción de la luz, la intensidad de la luz en la muestra se define cuando I . En un periodo corto de tiempo, el espectrómetro examina todas las longitudes de onda en que el componente absorbe luz. Así, la región del ultravioleta examinada normalmente es de 200 a 400 nm, y la porción visible es de 400 a 800 nm.^{13,15}

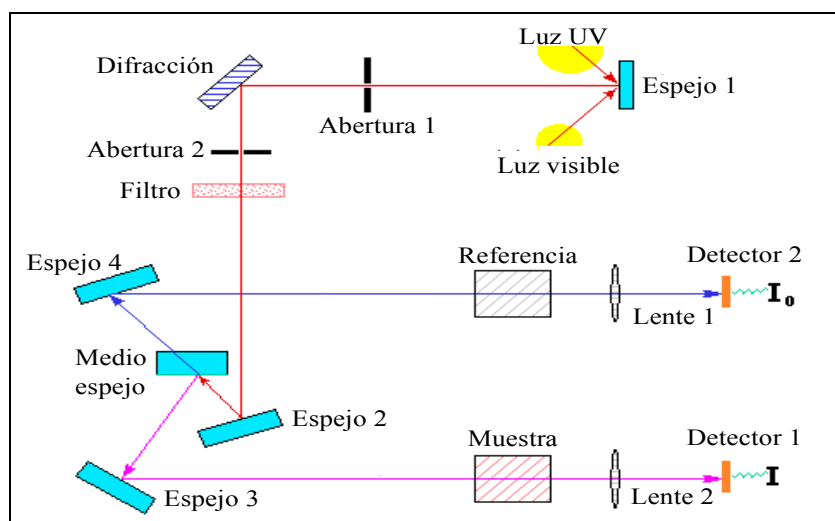


Figura 11. Componentes en el equipo de ultravioleta-visible.

4.3. Ley de Beer-Lambert.

Hay dos principales leyes de absorción de luz de interés en la espectroscopia. La primera de estas es la Ley de Lambert, la cual menciona que los estados que la proporción de luz que se absorbe por un medio transparente es independiente de la intensidad de la luz incidente y que cada capa sucesiva del medio absorbe una fracción igual de la luz incidente. Por ejemplo, si la intensidad de luz incidente sobre cualquier medio transparente es la unidad, y la fracción de la luz incidente absorbida por cada unidad de espesor del medio es igual a un décimo de fracción, la intensidad de la luz disminuirá consecutivamente a los valores siguientes: 1, 0.9, 0.81, 0.729, 0.6561, etc.^{1, 2, 3,}

Estos números son valores que siguen una secuencia: $(0.9)^0$, $(0.9)^1$, $(0.9)^2$, $(0.9)^3$, $(0.9)^4$. La relación puede generalizarse en la siguiente expresión:

$$I = (I_0)x(e^{-\alpha b}) \quad \text{y} \quad \log_e \frac{I_0}{I} = \alpha b$$

donde: I = Intensidad de la luz transmitida

I_0 = Intensidad de incidencia de la luz

b = Espesor de la celda (cm)

α = Coeficiente de absorción característico del medio

e = Base del logaritmo natural

Cuando el logaritmo de base 10 es usado, α es convertido en el coeficiente de extinción, entonces $\log_{10} \frac{I_0}{I} = Kb$, donde K es una constante dependiente del medio examinado y es igual a

$\frac{\left(\log I_0 / I \right)}{b}$. Los coeficientes de absorción α y K no contienen factores de concentración y es aplicable a materiales puros.^{4, 6, 8}

La segunda ley es la Ley de Beer, que trata con el factor de concentración; un fotón de luz puede absorberse por una molécula solo si choca con esta molécula. La probabilidad de que tal colisión ocurra es directamente proporcional al número de moléculas absorbentes en el paso de la luz.^{11, 12}

De acuerdo a lo anterior, la ley de Beer establece que la cantidad de luz absorbida es proporcional al número de moléculas absorbentes a través de las cuales pasa la luz. Si la sustancia está disuelta en un medio transparente la absorción de la sustancia es proporcional a su concentración; la concentración puede ser incorporada en la siguiente expresión:

$$I = I_0 10^{-abc} \equiv \log \frac{I_0}{I} = abc$$

donde:

a = absorptividad es una propiedad molecular e independiente de la concentración

c = Concentración

b = Tamaño de la celda.

Ambas expresiones o su equivalente en transmitancia, describen las leyes de absorción:

$$\log \frac{1}{T} = abc, \text{ donde: } T = \text{transmitancia.}$$

La medición que se realiza frecuentemente en un espectrofotómetro se llama Absorbancia,

A. Se relaciona con las expresiones discutidas anteriormente por:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = abc$$

Cuando la concentración se expresa en mol por litro y la longitud de la celda b en centímetros, la absorptividad a , se llama absorptividad molar y se denota por ϵ y se expresa a continuación:

$$\epsilon = \frac{A}{b(\text{cm})c(\text{mol / litro})} = \frac{A}{bc} \times \frac{1000 \text{ cm}^2}{\text{mol}}$$

ϵ se expresa sin unidades, aun como se indica en la expresión anterior y también se llama coeficiente de extinción.

4.4. Orbitales Moleculares

La radiación ultravioleta visible tiene la propiedad de causar transiciones de electrones entre orbitales, las moléculas tienen niveles de energía electrónica semejante a los de los átomos llamados orbitales moleculares y se originan de las interacciones de orbitales atómicos cuando dos átomos se combinan para formar una molécula; un ejemplo es el hidrógeno que presenta una configuración $1s^2$; los electrones de estos dos orbitales moleculares ocupan el orbital de más baja energía conocido como orbital de enlace y el orbital desocupado es el de más alta energía conocido como orbital de antienlace. Figura 12.^{13, 14, 15}

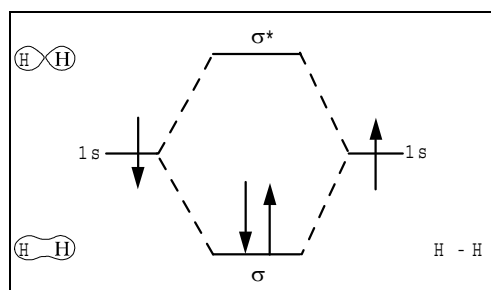


Figura 12. Orbital molecular del Hidrógeno.

Para átomos con orbital P, la interacción entre orbitales p para formar uniones π es menor que entre orbitales p para formar enlaces σ . Mientras mayor sea la interacción entre los orbitales mayor será la diferencia de energía entre el orbital molecular de enlace y antienlace; existen orbitales atómicos que no interactúan con otros núcleos y que contienen electrones apareados de no enlace (η). El espectro electrónico de una molécula es el resultado de una transición entre 2 niveles energéticos electrónicos diferentes. Los tipos de transición que se pueden presentar son los siguientes:

$$\sigma \rightarrow \sigma^* = (\text{Sigma de enlace} \rightarrow \text{Sigma de antienlace})$$

$$\pi \rightarrow \pi^* = (\text{Pi de enlace} \rightarrow \text{Pi de antienlace})$$

$$\eta \rightarrow \sigma^* = (\text{n de enlace} \rightarrow \text{Sigma de antienlace})$$

$$\eta \rightarrow \pi^* = (\text{n de enlace} \rightarrow \text{Pi de antienlace})$$

4.5. Tipo de Transición Electrónica

Transición $\sigma \rightarrow \sigma^*$: Alcanos. Figura 13.

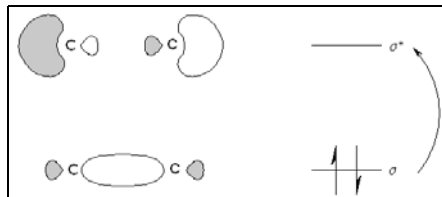


Figura 13. Alcanos, $\lambda_{\text{máx.}} = 150$

Transición $\pi \rightarrow \pi^*$: Alquenos, Alquinos, Carbonilos, Compuestos Azo. Figura 14.

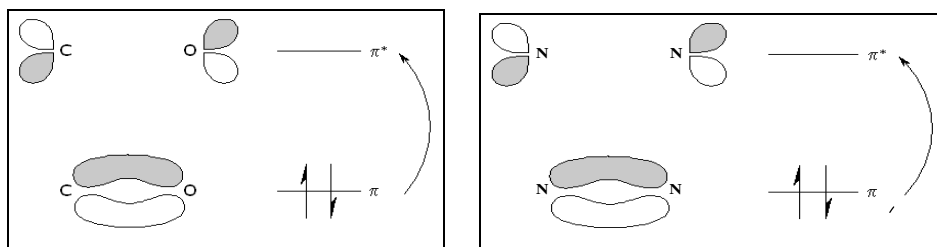


Figura 14. Alquenos, $\lambda_{\text{máx.}} = 175$
 Alquinos, $\lambda_{\text{máx.}} = \sim 170$
 Carbonilos, $\lambda_{\text{máx.}} = \sim 188$
 Compuestos Azo, $\lambda_{\text{máx.}} = \sim 340$

Para un Carbonilo:

Transición $n \rightarrow \pi^*$: Carbonilo. Figura 15.

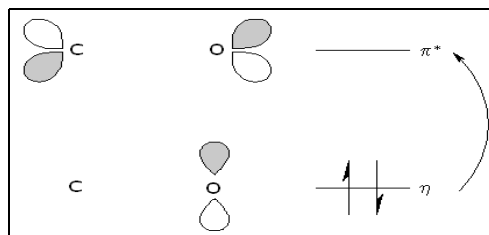


Figura 15. Carbonilos, $\lambda_{\text{máx.}} = \sim 285$

Transición $\eta \rightarrow \sigma^*$: Alcoholes, Éteres, Aminas, Compuestos Azufrados y Compuestos Halogenados. Figura 16.

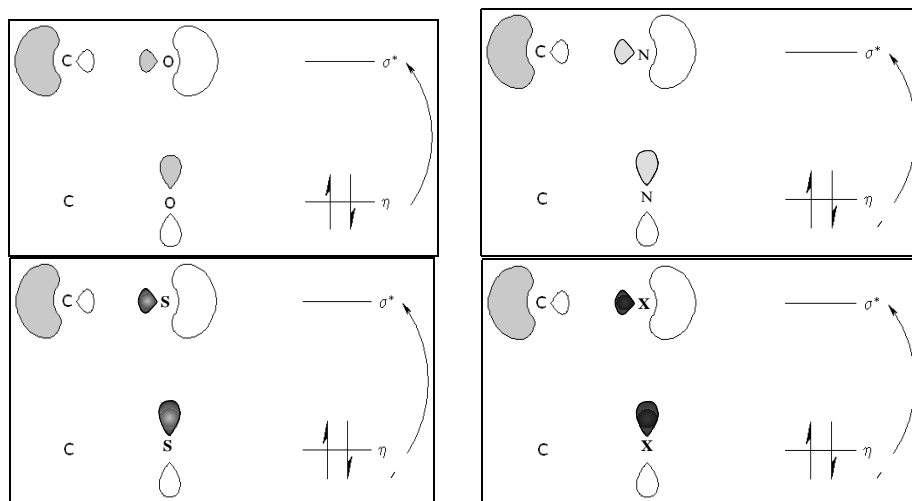
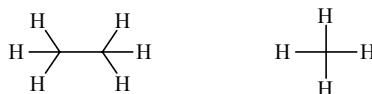
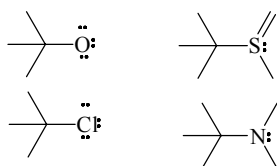


Figura 16. Alcoholes, Éteres, $\lambda_{\text{máx.}} = \sim 185$
 Aminas, $\lambda_{\text{máx.}} = \sim 195$
 Derivados de azufre, $\lambda_{\text{máx.}} = \sim 195$

Las transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ocurren en cromóforos que solo contienen enlaces como los compuestos saturados:



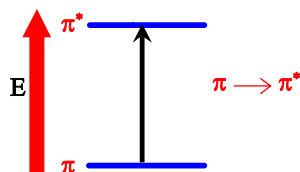
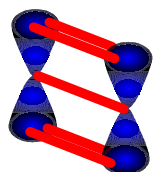
Las transiciones $\eta \rightarrow \sigma^*$ ocurren en grupos que contienen electrones de no enlace:



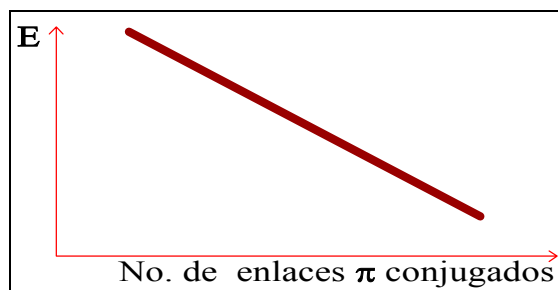
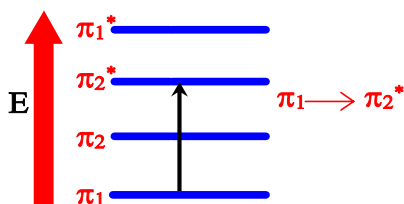
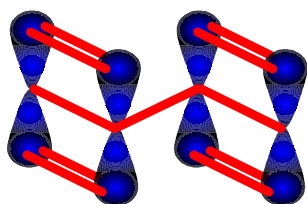
No todas las transiciones son posibles, debido a su alta energía; las transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ y $\eta \rightarrow \sigma^*$ están prohibidas desde el punto de vista energético; sin embargo, pueden observarse estas transiciones, pero no son muy intensas; las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $\eta \rightarrow \pi^*$ son energéticamente permitidas. ^{12, 13}

4.5.1. Fundamento de la Transición $\pi \rightarrow \pi^*$

Caso Etileno: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$

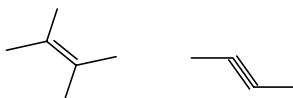


Caso Dieno (1, 3- Butadieno): $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$



Gráfica 1. A mayor número de enlaces conjugados menor es la energía requerida para una transición.

Las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ suceden en aquellos cromóforos con electrones π .



Diferentes ambientes electrónicos dentro de una molécula afectan el grado de interacción entre los orbitales, estas diferencias de energía entre niveles electrónicos similares en dos moléculas no serán idénticos; ejemplo: Figura 17.

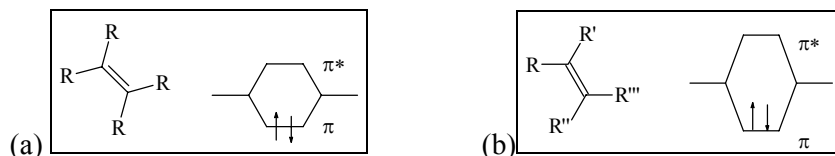
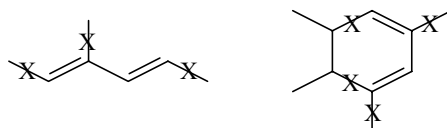


Figura 17. (a) Interacción menor entre orbitales, (b) Interacción mayor entre orbitales.

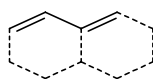
4.5.2. Sistema Heteroanular y Homoanular

Antes de dar uso a las reglas de Woodward y Fieser, se definirán los siguientes puntos:

Sustituyente alquilo o residuo de anillo, será cualquier grupo alquilo que se encuentre unido directamente al sistema conjugado:



Sistema Heteroanular: Es aquel en que dobles ligaduras forman el dieno y no están incluidas en un mismo anillo.



Sistema Homoanular: Es aquel en el cual las dos dobles ligaduras del dieno están incluidas dentro de un mismo anillo.



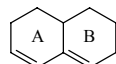
Enlace exocíclico: Es aquel en el cual dos carbonos que la forman es parte de un anillo y el otro no lo es.



Enlace Endocíclico y no contribuye



Enlace Exocíclico y contribuye



Enlace de B, exocíclico de A
Enlace de A, endocíclico de B

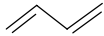
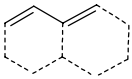

4.5.3. Reglas de Woodward y Fieser

Para este tipo de compuestos se ha establecido una serie de relaciones estructura-espectro. Así, Woodward y Fieser establecieron reglas que permiten calcular la posición del máximo de absorción para Compuestos Orgánicos:

• **Dienos y Polienos:**

Transición $\pi \rightarrow \pi^*$

Sistema básico:

	Acíclico (o sistema de anillos no condensados)	217 nm
	Heteroanular	214 nm
	Homocíclico	253 nm

Incrementos:

por cada nuevo doble enlace conjugado	+ 30 nm
por cada doble enlace en posición exocíclica	+ 5 nm



por cada sustituyente:	C-sustituyente	+ 5 nm
	O C O C H ₃	0 nm
	O -alquilo	+ 6 nm
	S-alquilo	+ 30 nm
	Cl, Br	+ 5 nm
	N (alquilo) ₂	+ 60 nm

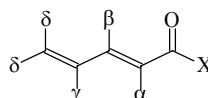
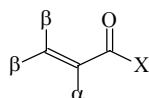
Incrementos debidos al disolvente (corrección de disolvente): ~ 0 nm

En el caso de los compuestos carbonílicos es importante considerar que los residuos de anillos o sustituyentes alteran de manera diferente al espectro según su posición en el sistema.

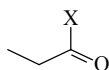
• Compuestos Carbonílicos α , β -insaturados ¹⁶

Transición

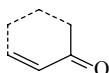
$\pi \rightarrow \pi^*$



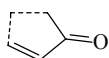
Sistema básico:



X alquilo 215 nm
 X : H 207 nm
 X : OH, O -alquilo 193 nm



215 nm



202 nm

Incrementos: por cada nuevo enlace conjugado (C=C) + 30 nm
 por cada doble enlace en posición exocíclica



+ 5 nm

por disposición homocíclica de un componente diénico
 (disposición homocíclica de dobles enlaces)



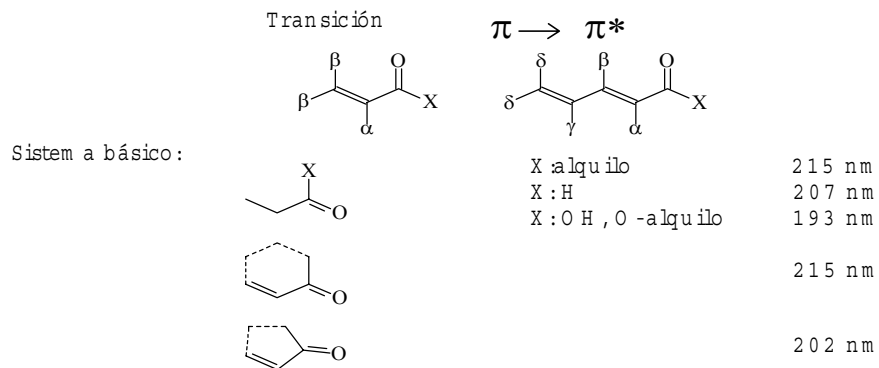
+ 39 nm

por cada sustituyente en el sistema de electrones π	Incremento en nm				
	α	β	γ	δ	otras posiciones
C-sustituyente	10	12	18	18	18
OH	35	30		50	50
O CO CH ₃	6	6	6	6	6
O -alquilo	35	30	17	31	31
S -alquilo			85		
Cl	15	12			
Br	25	30			
N (alquilo) ₂		95			

Corrección por Disolvente:

Agua	+8 nm
Etanol	0 nm
Cloroformo	-1 nm
Dioxano	-5 nm
Éter	-7 nm
Hexano, Ciclohexano	-11 nm

• Absorción de UV de Carbonílicos Aromáticos¹⁶

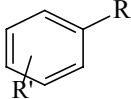


Incrementos (en nm) por cada sustituyente en posición:

Sustituyente:	orto	meta	para
Alquilo, alicíclico	3	3	10
OH, O -alquilo	7	7	25
O ⁻	11	20	78
Cl	0	0	10
Br	2	2	15
NH ₂	13	13	58
NHCOCH ₃	20	20	45
N(CH ₃) ₂	20	20	85
NHCH ₃	*	*	73

• Absorción de UV de Aromáticos Di sustituidos ¹⁶

Transición $\pi \rightarrow \pi^*$



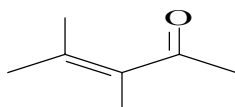
Sustituyente:		Orientación	K		B	
R	R'		$\lambda_{\text{máx}}$	$\epsilon_{\text{máx}}$	$\lambda_{\text{máx}}$	$\epsilon_{\text{máx}}$
-O H	-O H	-orto	214	6000	278	2630
-O R	-C H O	-orto	253	11000	319	4000
-N H ₂	-N O ₂	-orto	229	16000	275	5000
-O H	-O H	-m eta	277	2200	*	*
-O R	-C H O	-m eta	252	8300	314	2800
-N H ₂	-N O ₂	-m eta	235	16000	373	1500
-O H	-O H	-para	225	5100	293	2700
-O R	-C H O	-para	277	14800	*	*
-N H ₂	-N O ₂	-para	229	5000	375	16000
-Fen ilo	-Fen ilo	-m eta	251	44000	*	*
-Fen ilo	-Fen ilo	-para	280	25000	*	*

4.6. Desarrollo Metodológico de Ejercicios

Observe al mismo tiempo los ejercicios en la sección de ultravioleta visible del cd, para una mayor comprensión de las posiciones en la estructura molecular de cada ejemplo.

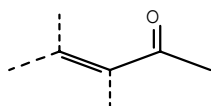
Ejemplo #1. Cálculo de la posición de la banda del siguiente compuesto:

3, 4-dimetil-3-penten-2-ona



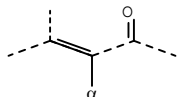
Pasos a seguir:

- I. Ver Reglas de Woodward para Compuestos Carbonílicos α , β -insaturados. Pág. 19.
- II. Identificar y sumar la $\lambda_{\text{máx}}$ del sistema básico con un valor de 215 nm.



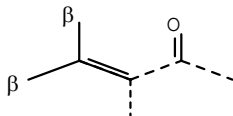
- III. Se identifica el sustituyente en la posición α y se suma el valor de 10 nm.

- Carbono sustituyente en α :



- IV. Se identifica los sustituyentes en la posición β y se suma el valor de 12 nm multiplicado por los dos sustituyentes encontrados.

- Carbono sustituyente en β :

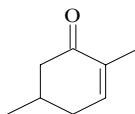


Por lo consiguiente la suma quedaría como sigue:

Base (α , β -insaturados):	215 nm
C – Sustituyente en α :	10 nm
C – Sustituyente en β : 2 x 12	24 nm
Valor Calculado = 249 nm	

Ejemplo #2. Cálculo de la posición de las banda del siguiente compuesto:

2, 5-dimetil-2-ciclohexenona



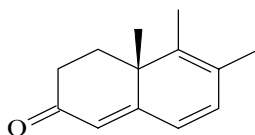
Pasos a seguir:

- I. Ver Reglas de Woodward para Compuestos Carbonílicos α , β -insaturados.
- II. Sumar la $\lambda_{\text{máx}}$ de los siguientes puntos.
- III. Identificar el sistema básico.
- IV. Identificar las posiciones de cada sustituyente.

Base (α , β -insaturados):	215 nm
C – Sustituyente en α :	10 nm
C – Sustituyente en β :	12 nm
Valor Calculado = 249 nm	

Ejemplo #3. Cálculo de la posición de la banda del siguiente compuesto:

5, 6-dimetil-4, 4a-dihidro-2-naftalenona



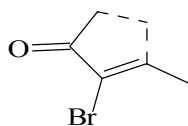
Pasos a seguir:

- I. Ver Reglas de Woodward para Compuestos Carbonílicos α , β -insaturados.
- II. Sumar la $\lambda_{\text{máx}}$ de los siguientes puntos.
- III. Identificar el sistema básico.
- IV. Identificar los dos enlaces extraconjugados.
- V. Identificar el enlace exocíclico.
- VI. Identificar el componente homoanular.
- VII. Identificar las posiciones de cada sustituyente.

Base (α , β -insaturados):	215 nm
2 – Dobles enlaces extra conjugados:	10 nm
Enlace exocíclico:	5 nm
Componente Homoanular:	39 nm
C – Sustituyente en β :	12 nm
3- C – Sustituyente en otros:	54 nm
Valor Calculado = 335 nm	

Ejemplo #4. Cálculo de la posición de la banda del siguiente compuesto:

2-Bromo-3-metil-2-ciclopentenona



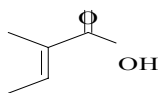
Pasos a seguir:

- I. Ver Reglas de Woodward para Compuestos Carbonílicos α , β -insaturados.
- II. Sumar la $\lambda_{\text{máx}}$ de los siguientes puntos.
- III. Identificar el sistema básico.
- IV. Identificar las posiciones de cada sustituyente.

Base (α , β -insaturados):	202 nm
Br en α :	25 nm
C – Sustituyente en β : 2 x 12	24 nm
Valor Calculado = 239 nm	

Ejemplo # 5: Cálculo de la posición de la banda del siguiente compuesto:

Ácido 2-metil-2-butenoico



Pasos a seguir:

- I. Ver Reglas de Woodward para Compuestos Carbonílicos α , β -insaturados.
- II. Sumar la $\lambda_{\text{máx}}$ de los siguientes puntos.

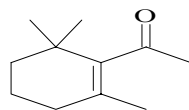
III. Identificar el sistema básico.

IV. Identificar las posiciones de cada sustituyente.

Base (α , β -insaturados):	193 nm
C – Sustituyente en α :	10 nm
C – Sustituyente en β : 2 x 12	24 nm
<hr/>	
Valor Calculado = 215 nm	

Ejemplo #6. Cálculo de la posición de la banda del siguiente compuesto:

1-(2, 6, 6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)etanona



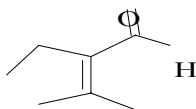
Pasos a seguir:

- I. Ver Reglas de Woodward para Compuestos Carbonílicos α , β -insaturados.
- II. Sumar la $\lambda_{\text{máx}}$ de los siguientes puntos.
- III. Identificar el sistema básico.
- IV. Identificar las posiciones de cada sustituyente.

Base (α , β -insaturados):	215 nm
C – Sustituyente en α :	10 nm
C – Sustituyente en β : 2 x 12	24 nm
<hr/>	
Valor Calculado = 249 nm	

Ejemplo #7. Cálculo de la posición de la banda del siguiente compuesto:

2-etil-3-metil-2-butenol



Pasos a seguir:

- I. Ver Reglas de Woodward para Compuestos Carbonílicos α , β -insaturados.
- II. Sumar la $\lambda_{\text{máx}}$ de los siguientes puntos.

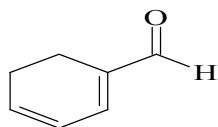
III. Identificar el sistema básico.

IV. Identificar las posiciones de cada sustituyente.

Base (α , β -insaturados):	207 nm
C – Sustituyente en α :	10 nm
C – Sustituyente en β : 2 x 12	24 nm
<hr/>	
Valor Calculado = 241 nm	

Ejemplo #8. Cálculo de la posición de la banda del siguiente compuesto:

1, 3-ciclohexadien-1-carbaldehído



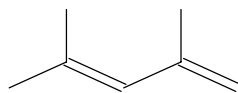
Pasos a seguir:

- I. Ver Reglas de Woodward para Compuestos Carbonílicos α , β -insaturados.
- II. Sumar la $\lambda_{\text{máx}}$ de los siguientes puntos.
- III. Identificar el sistema básico.
- IV. Identificar el doble enlace extraconjugado.
- V. Identificar las posiciones de cada sustituyente.

Base (α , β -insaturados):	207 nm
Doble enlace extra conjugado	30 nm
C – Sustituyente en α :	10 nm
C – Sustituyente en δ :	18 nm
<hr/>	
Valor Calculado = 265 nm	

Ejemplo #9. Cálculo de la posición de la banda del siguiente compuesto:

2, 4-dimetil-1, 3-pentadieno



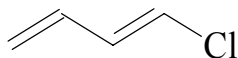
Pasos a seguir:

- I. Ver Reglas de Woodward para Dienes y Polienos.
- II. Sumar la $\lambda_{\text{máx}}$ de los siguientes puntos.
- III. Identificar el sistema básico.
- IV. Identificar las posiciones de cada sustituyente.

$$\begin{array}{r} \text{Base Dienes:} \quad 217 \text{ nm} \\ \text{C - Sustituyente: } 3 \times 5 \quad 15 \text{ nm} \\ \hline \text{Valor Calculado} = 232 \text{ nm} \end{array}$$

Ejemplo #10. Cálculo de la posición de la posición del siguiente compuesto:

1-cloro-1, 3-butadieno



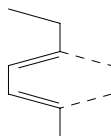
Pasos a seguir:

- I. Ver Reglas de Woodward para Dienes y Polienos.
- II. Sumar la $\lambda_{\text{máx}}$ de los siguientes puntos.
- III. Identificar el sistema básico.
- IV. Identificar las posiciones de cada sustituyente.

$$\begin{array}{r} \text{Base Dienes:} \quad 217 \text{ nm} \\ \text{Cl - Sustituyente:} \quad 5 \text{ nm} \\ \hline \text{Valor Calculado} = 222 \text{ nm} \end{array}$$

Ejemplo #11. Cálculo de la posición de la banda del siguiente compuesto:

1-etil-4-metil-1, 3-ciclohexadieno



Pasos a seguir:

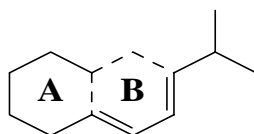
- I. Ver Reglas de Woodward para Dienes y Polienos.

- II. Sumar la $\lambda_{\text{máx.}}$ de los siguientes puntos.
- III. Identificar el sistema básico.
- IV. Identificar las posiciones de cada sustituyente.

$$\begin{array}{r} \text{Base Homoanular (Dienos): } 253 \text{ nm} \\ \text{C – Sustituyente: } 4 \times 5 \quad 20 \text{ nm} \\ \hline \text{Valor Calculado} = 273 \text{ nm} \end{array}$$

Ejemplo #12. Cálculo de la posición de la banda del siguiente compuesto:

6-isopropil-1, 2, 3, 4, 4a, 5-hexahidronaftaleno



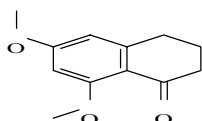
Pasos a seguir:

- I. Ver Reglas de Woodward para Dienos y Polienos.
- II. Sumar la $\lambda_{\text{máx.}}$ de los siguientes puntos.
- III. Identificar el sistema básico.
- IV. Identificar el doble enlace exocíclico de A.
- V. Identificar las posiciones de cada sustituyente.

$$\begin{array}{r} \text{Base (Sistema Homoanular): } 253 \text{ nm} \\ \text{C – Sustituyente: } 4 \times 5 \quad 20 \text{ nm} \\ \text{Doble enlace exocíclico de A: } 5 \text{ nm} \\ \hline \text{Valor Calculado} = 278 \text{ nm} \end{array}$$

Ejemplo #13. Cálculo de la posición de la banda del siguiente compuesto:

6, 8-dimetoxy-3, 4-dihidro-1-naftalenona



Pasos a seguir:

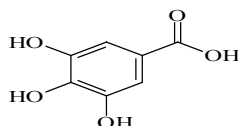
- I. Ver Absorción de UV de Carbonílicos Aromáticos.

- II. Sumar la $\lambda_{\text{máx}}$ de los siguientes puntos.
- III. Identificar el sistema básico.
- IV. Identificar las posiciones de cada sustituyente.

Base Ar - COR:	246 nm
<i>o</i> - Alquilo:	3 nm
<i>o</i> - Metoxy:	7 nm
<i>p</i> - Metoxy:	25 nm
Valor Calculado = 281 nm	

Ejemplo #14. Cálculo de la posición de la banda del siguiente compuesto:

Ácido 3, 4, 5-trihidroxybenzoico



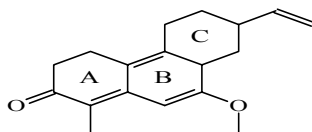
Pasos a seguir:

- I. Ver Absorción de UV de Carbonílicos Aromáticos.
- II. Sumar la $\lambda_{\text{máx}}$ de los siguientes puntos.
- III. Identificar el sistema básico.
- IV. Identificar las posiciones de cada sustituyente.

Base Ar - COR:	230 nm
<i>m</i> - OH: 2 x 7	14 nm
<i>p</i> - OH:	25 nm
Valor Calculado = 269 nm	

Ejemplo #15. Cálculo de la posición de la banda del siguiente compuesto:

9-metoxy-7-eten-4, 5, 6, 7, 8, 8a-hexahidro-2-fenantrenona



Pasos a seguir:

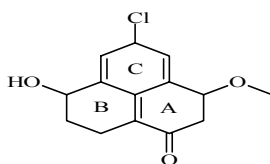
- I. Ver Absorción de UV de Carbonílicos Aromáticos.

- II. Sumar la $\lambda_{\text{máx}}$ de los siguientes puntos.
- III. Identificar el sistema básico.
- IV. Identificar los dos dobles enlaces extraconjugados.
- V. Identificar el enlace exocíclico de A.
- VI. Identificar el enlace exocíclico de B.
- VII. Identificar el enlace exocíclico de C.
- VIII. Identificar las posiciones de cada sustituyente.

Base (α , β -insaturados):	215 nm
2 - Dobles enlace extra conjugados: 2 x 30	60 nm
1 - Enlace exocíclico de A:	5 nm
1 - Enlace exocíclico de B:	5 nm
1 - Enlace exocíclico de C:	5 nm
C - Sustituyente en α :	10 nm
C - Sustituyente en δ :	18 nm
C - Sustituyente en γ :	18 nm
C - Sustituyente en δ' : 2 x 18	16 nm
<u>metoxy- en δ:</u>	<u>6 nm</u>
Valor Calculado =	396 nm

Ejemplo #16. Cálculo de la posición de la banda del siguiente compuesto:

7-hidroxy-3-metoxy-2, 3, 5, 7, 8, 9-hexahidro-1-fenalenona



Pasos a seguir:

- I. Ver Absorción de UV de Carbonílicos Aromáticos.
- I. Sumar la $\lambda_{\text{máx}}$ de los siguientes puntos.
- II. Identificar el sistema básico.
- III. Identificar los dos dobles enlaces extraconjugados.
- IV. Identificar el enlace exocíclico de A.

- V. Identificar el enlace exocíclico de B.
- VI. Identificar el enlace exocíclico de C.
- VII. Identificar las posiciones de cada sustituyente.

Base (α , β -insaturados):	215 nm
2 - Dobles enlace extra conjugados: 2 x 30	60 nm
1 - Enlace exocíclico de A:	5 nm
1 - Enlace exocíclico de B:	5 nm
1 - Enlace exocíclico de C:	5 nm
C - Sustituyente en α :	10 nm
C - Sustituyente en γ :	18 nm
C - Sustituyente en δ :	18 nm
C - Sustituyente en δ' :	18 nm
Valor Calculado =	354 nm

4.7. Disolventes

En sistemas conjugados los orbitales de cada doble enlace interaccionan para formar un nuevo grupo de orbitales de enlace y antienlace, en el cual las diferencias de energía entre los orbitales de enlace y antienlace es menor que en un sistema aislado.

Existen interacciones polares de los disolventes con las moléculas y esto da un abatimiento de los niveles de energía. Se sabe que los niveles de energía excitados π^* son los más polares que en los niveles basales y, los estados excitados se estabilizan más en disolventes polares que los correspondientes estados basales. Tabla 1.

Para el caso de una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ el estado excitado π^* es más polar y por tanto la transición será de menor energía en el disolvente polar. Un cambio de disolvente no polar a uno polar traerá un desplazamiento batocrómico (efecto de desplazar la $\lambda_{\text{máx}}$ a longitudes mayores) cuando la transición sea $\pi \rightarrow \pi^*$.

Para la transición $\eta \rightarrow \pi^*$ los electrones η interaccionan más con un disolvente polar en el estado basal que en el excitado por lo que aquel se estabiliza más que este en un disolvente polar, por lo que un cambio de disolvente no polar a uno polar traerá un cambio hipsocrómico (efecto de desplazar la $\lambda_{\text{máx}}$ a longitudes de onda menores) para las transiciones.

Tabla 1. Disolventes utilizados en Ultravioleta-visible.

Disolvente	Longitud de onda máxima (λ)
Acetonitrilo	190
Agua	191
Ciclohexano	195
Hexano	195
Metanol	201
Etanol	204
Éter	215
Cloruro de metilo	220
Cloroformo	237
Tetracloruro de carbono	257

4.8. Compuestos Inorgánicos

Muchas soluciones de iones de metales de transición, presentan color como resultado de su nivel d incompleto que permite el cambio de un electrón a un estado excitado; debido a la absorción de energía de luz visible. Las bandas del espectro de los metales de transición son anchas y fuertes, influenciadas por el ambiente químico, debido a la forma espacial y a la operación de los orbitales d .

Muy rara vez las bandas son intensas, por lo que no pueden usarse en el análisis cuantitativo. La sensibilidad del análisis aumenta dependiendo del complejo del ión metálico con algún agente quelatante orgánico. Este tipo de compuesto de coordinación tiene mayor absorptividad molar arriba de $1000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Hay diversos agentes quelatantes disponibles que pueden formar o no, un complejo selectivo donde haya uno o más de un tipo de ión metal presente. Figura 18.^{19, 21, 23}

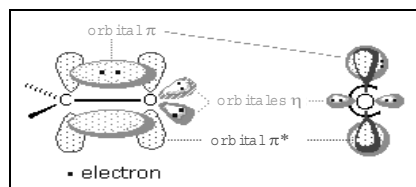


Figura 18. Orbitales de enlace.

4.8.1. Geometría

Los compuestos de coordinación presentan una estructura que puede describirse geoméricamente.

La geometría más común adoptada para los compuestos de coordinación es el octaedro. Los ligantes (L) generalmente ocupan los seis vértices del octaedro lo que les permite minimizar la distancia de enlace entre el metal y el ligante (M-L). Esta disposición a su vez aumenta la distancia de no enlace entre (L-L). Figura 19.^{19, 22, 23}

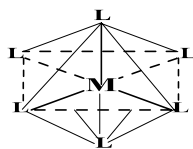


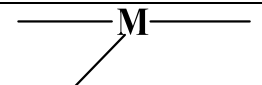
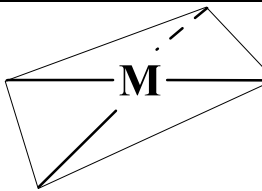
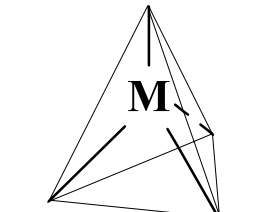
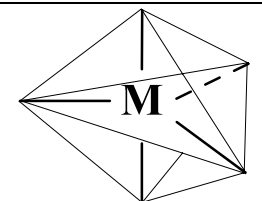
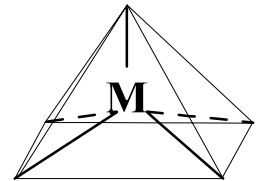


Figura 19. Orientación de vértices

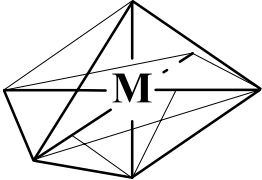
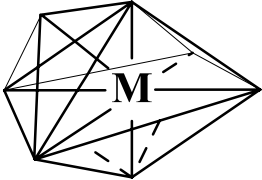
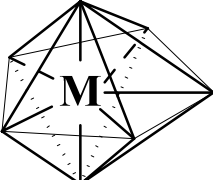
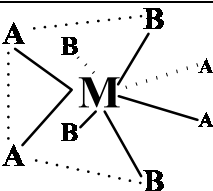
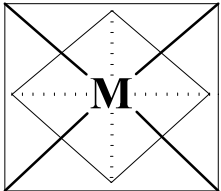
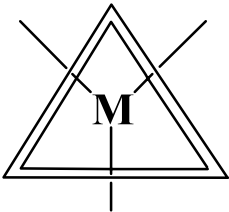
4.8.2. Número de Coordinación

El número de coordinación es definido como el número de ligantes que presenta un complejo. Los números de coordinación no pueden exceder de 9 para los metales de transición; esto es porque el metal solo tiene 9 orbitales de valencia y cada ligante necesita uno propio, en otros casos el número de coordinación es menor a 9 y algunos de los orbitales forman pares con el metal.
Tabla 2. ¹⁹

Tabla 2. Geometría y número de coordinación de compuestos inorgánicos

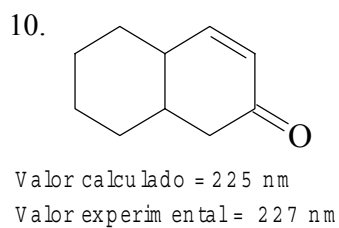
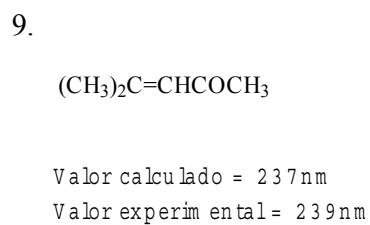
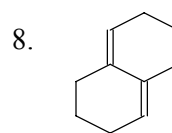
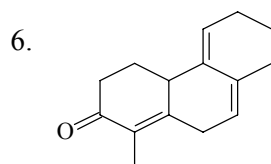
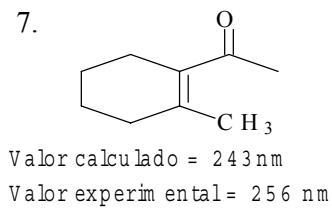
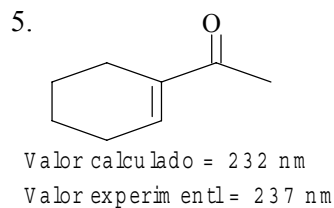
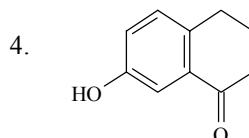
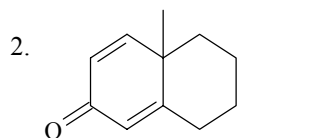
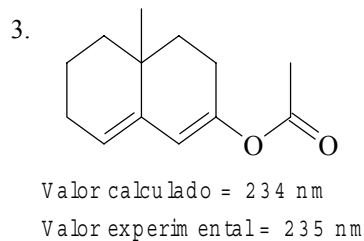
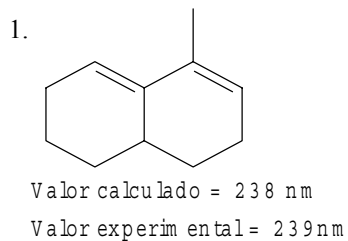
No de coord.	Estructura	Ejemplo	Geometría
2	Linear	(MeSiCH ₂) ₂ Mn	
3	Trigonal	Al(mesityl)	
3	Formación en T	Rh(PPh ₃) ₃ ⁺	
4	Cuadrada Plana	RhCl(CO)(PPh ₃) ₂	
4	Tetraédrica	Ni(CO) ₄	
5	Bipiramide Trigonal	Fe(CO) ₅	
5	Piramide Cuadrada	Co(CNPh) ₅ ²⁺	

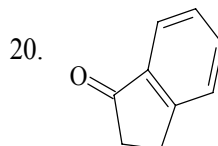
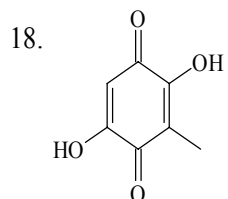
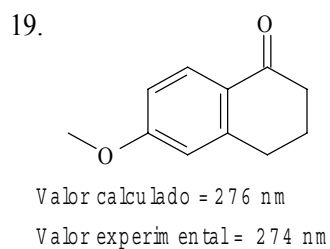
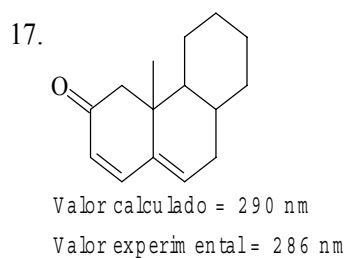
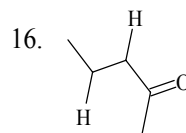
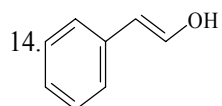
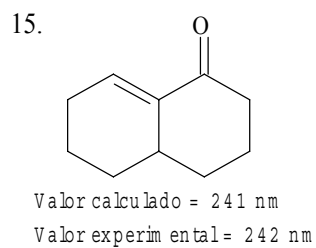
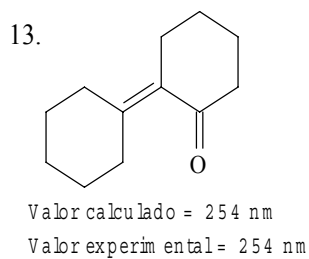
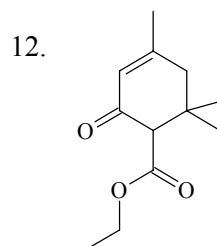
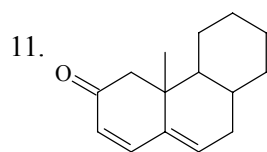
ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

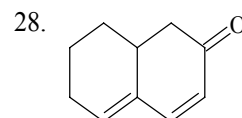
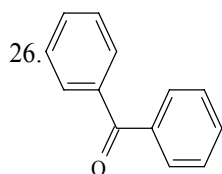
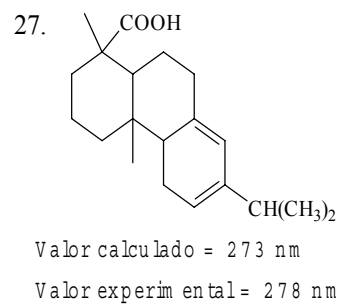
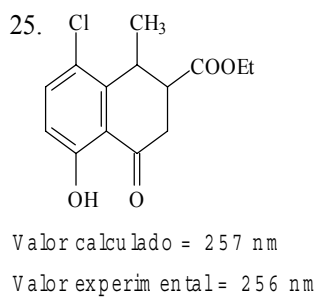
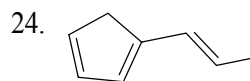
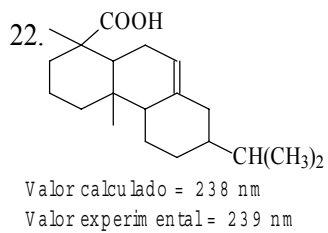
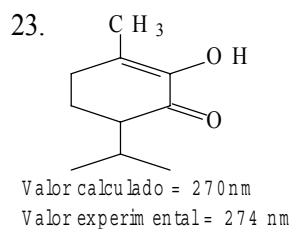
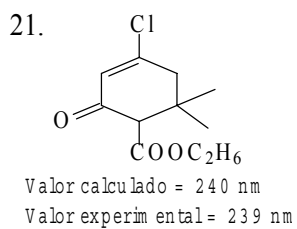
No de coord.	Estructura	Ejemplo	Geometría
6	Octaedro	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	
7	Octaedro Piramidal	$\text{ReH}(\text{PR}_3)_3(\text{MeCN})_3^+$	
7	Bipiramide Pentagonal	$\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2$	
8	Dodecaedro	$\text{MoH}_4(\text{PR}_3)_4$	
8	Antiprisma Cuadrado	TaF_8^{3-}	
9	Trigonal Tricapa	ReH_9^{2-}	

4.9. Ejercicios Propuestos

Con la misma metodología para resolver los ejemplos anteriores, calcular la posición de la banda para cada uno de los ejercicios que se proponen:







CAPÍTULO 5:
ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR)

5.1. Fundamentos

Para que una molécula absorba luz en la longitud de onda infrarroja, las vibraciones o rotaciones dentro de la misma deben causar un cambio en su momento dipolar. El campo eléctrico alterno de la radiación (radiación electromagnética que consiste en un campo eléctrico oscilante y un campo magnético oscilante), actúa recíprocamente con las fluctuaciones en el momento dipolar de la molécula. Si la frecuencia de la radiación alcanza el mismo nivel que la frecuencia vibracional de la molécula entonces la radiación se absorberá, causando un cambio en la amplitud de vibración molecular. Figura 20.^{8, 9, 10, 11}

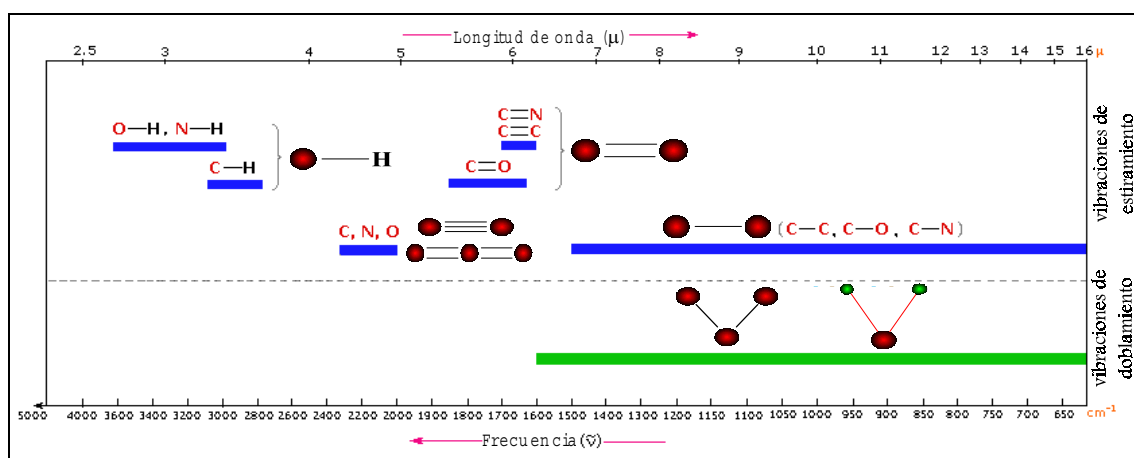


Figura 20. Región del infrarrojo.

La energía es proporcional a la frecuencia, a proporcionalidad que existe entre la energía y la frecuencia es directa.

El termino infrarrojo, se refiere a la parte del espectro electromagnético que abarca desde la región visible y hasta la región de las microondas: 0.78 – 1000 nm; y en un espectro de IR, generalmente se expresa en número de onda (cm⁻¹).¹⁸

$$\text{Número de onda} = \frac{l}{\lambda}$$

El intervalo del infrarrojo está dividido en tres regiones: Cercano, Mediano y Lejano, el más utilizado es el IR medio, que va de 4000 a 400 cm^{-1} ; la razón por la que se ha escogido esta parte, se debe a las vibraciones de la mayoría de grupos funcionales que aparecen. El efecto de IR no es provocar vibración sino incrementar la vibración existente.^{10, 11, 12}

Todas aquellas moléculas cuya vibración no produzca cambio en el momento dipolar, van a ser IR no activas; estos cambios fuertes ó débiles en el momento dipolar son de utilidad en el IR, puesto que entre más grande sea el cambio de momento dipolar más intensa es la absorción de energía, esto se ve representado en el espectro de IR, como una banda muy fuerte; sí la posición de la banda depende del tipo de vibración y está posición da la información de los tipos de enlace que se encuentran presentes.^{12, 17}

El uso que puede tener el infrarrojo medio, considerando que las vibraciones de estiramiento (stretching) tienen mayor contenido de energía y las de doblamiento (bending) menor contenido de energía, es que la posición de las diferentes absorciones y la forma, nos dan toda la información necesaria para poder deducir que tipo de grupos funcionales tiene el compuesto que se analizan.

Si un grupo funcional existe va a estar vibrando, solamente al absorber energía pasa de su estado basal a él primer nivel excitado y para esto la molécula absorbe una cantidad de energía como en UV-VIS; esto es espectroscopia de absorción, y lo que se mide es la luz que emite.

Sin embargo, si se trata de un compuesto totalmente desconocido el infrarrojo no es útil al 100%, por lo que es necesario utilizar cualquiera de las demás técnicas espectroscópicas.¹⁸

5.2. Teoría Vibracional

Para poder explicar que sucede cuando interacciona la luz infrarroja con las moléculas, es necesario hacer uso de un modelo físico.

En el estado basal antes de la interacción con la energía, el resorte se encuentra en posición inicial ($D = 0$); cuando se le da energía para llevar la bola a una posición negativa, se necesitará una cantidad de energía, esta cierta cantidad de energía va a depender de la fuerza del resorte, si este es muy fuerte, es mayor la cantidad de energía que necesita para llegar a la misma distancia, si la fuerza del resorte es muy débil, la cantidad de energía que necesita para llegar a esa distancia es pequeña; esta energía, es energía potencial y está en función de la fuerza del resorte. Figura 21.

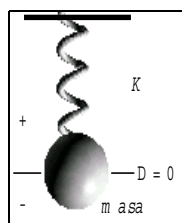


Figura 21. Modelo de una simple molécula.

La masa de la bola va a estar en función de la energía cinética. Si se lleva la bola a la posición $-D$ y se suelta va a tender a regresar a su estado basal, pero como contiene energía la bola sube una distancia $+D$, vuelve a bajar a $-D$ y empieza un movimiento de vibración. Si la fuerza en el resorte es fuerte el movimiento vibracional va a ser grande; sin embargo, si la fuerza del resorte es débil tendrá movimientos de vibración lentos. Si se varía la masa, la vibración va a ser muy rápida en el tiempo y el movimiento vibracional va a ser bastante grande; si con el mismo resorte se coloca ahora una bola más grande y se lleva a la misma distancia, al soltarse va a ser más lento el movimiento de vibración y en el tiempo la frecuencia de vibración de una bola grande va a ser muy lenta, costará más trabajo al resorte provocar el movimiento, la frecuencia de vibración va a tener una relación con la masa, pero esta relación va a ser inversa.

Matemáticamente esta relación se expresa:

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

donde:

k = Constante de fuerza

m = Masa

La frecuencia de vibración está relacionada a la fuerza de la constante k y a la masa m , así una constante de fuerza más grande da como resultado una frecuencia mayor y una constante de fuerza menor, da como resultado una frecuencia menor; también cuando la masa es grande la frecuencia es baja, pero la curva de energía potencial no cambia. Figura 22. ^{12, 14, 17}

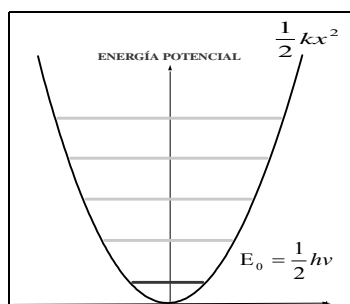


Figura 22. Desplazamiento (x).

Cuando se aplica una cierta cantidad de energía, el resorte se estira; éste vibra con una energía total igual a $\frac{1}{2} kx_{máx}^2$; el modelo predice que una molécula puede vibrar a cualquier energía total, esto puede ser verdad con una pelota y un resorte, pero no con una molécula.

Por lo anterior debe usarse un modelo más exacto de la mecánica cuántica para predecir la conducta de las moléculas. Este modelo menciona las mismas relaciones entre la frecuencia de vibración, la constante de fuerza y la masa; sin embargo la mecánica cuántica predice que la molécula puede vibrar solo a niveles de energía de acuerdo con la fórmula:

$$E^n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad n = 0, 1, 2, 3$$

h = constante de Planck, ν = frecuencia

En este modelo una molécula puede absorber o emitir luz de igual energía entre el espacio de dos niveles. Tratado como un oscilador armónico, estas transiciones pueden ocurrir en un nivel superior o un nivel bajo. Cuando una molécula se expone al IR, absorbe frecuencias específicas de radiación; las frecuencias que se absorban, son dependientes de los grupos funcionales que están dentro de la molécula y de su simetría molecular. La radiación de IR solo puede absorberse por los enlaces dentro de la molécula si la radiación es igual a la energía de transición. ^{10, 11, 12, 17}

Debido a esto, una molécula puede absorber luz de igual energía a $h\nu$, por lo que el espectro de infrarrojo de esta molécula debe presentar solo una banda a la frecuencia que le corresponde esta energía. Figura 23. Además de identificar la molécula en el IR, la fuerza de los enlaces se puede estimar comparando su frecuencia de estiramiento, así como su vibración, una frecuencia de vibración grande corresponde a un enlace largo; una vibración débil y una frecuencia pequeña corresponde a un enlace corto. ^{8, 9, 10, 11}

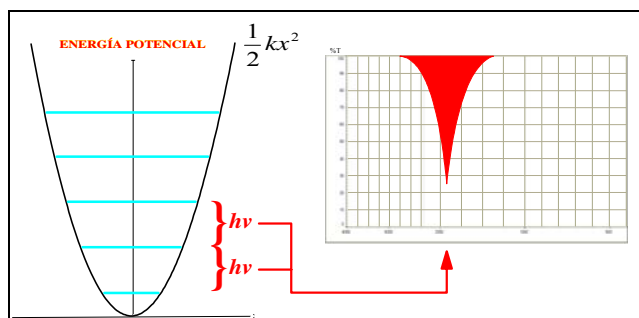


Figura 23. Banda de igual energía a $h\nu$.

A una frecuencia más alta (debida a una fuerza constante más grande o a una masa más pequeña) el resultado es un espacio más grande entre los niveles y a una frecuencia más baja el resultado es un espacio más pequeño entre los niveles. Figura 24.

Por consiguiente, entre más grande sea el hueco de energía entre los niveles; más alta será la frecuencia (ν) y más pequeña la longitud de onda (λ) debido a la radiación absorbida. Figura 25.

^{12, 14, 17}

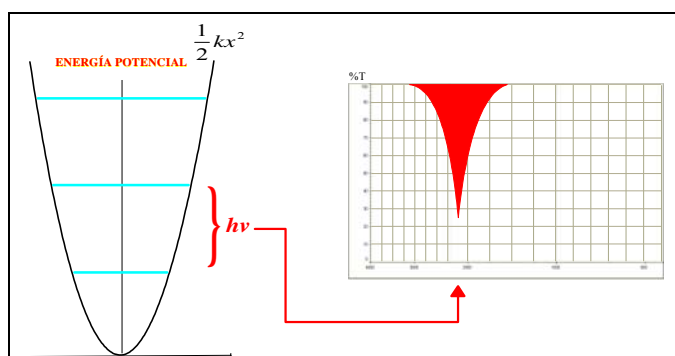


Figura 24. Espacio entre niveles energéticos.

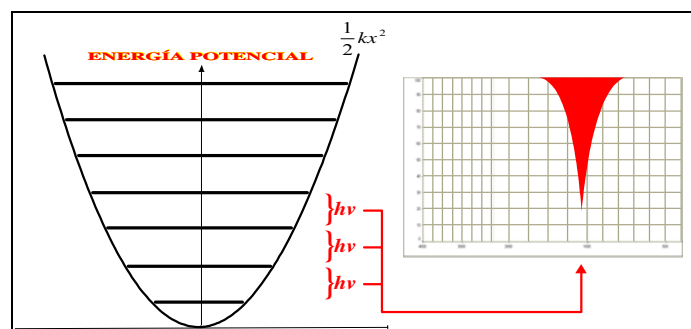


Figura 25. Frecuencia baja corresponde a niveles pequeños.

Un espectro actual es más complicado, primero; una molécula real no presenta un modelo de oscilador armónico, cuando los ambos átomos son atraídos, ellos se repelen más fuerte que un resorte; cuando se rechazan lo suficiente, los enlaces se rompen; y este se puede modelar con un potencial no-armónico. Figura 26.^{17, 18, 20}

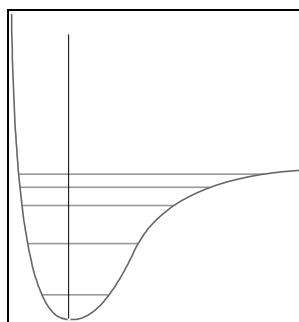


Figura 26. Potencial no-armónico.

En este modelo más realista, los niveles de energía son de un espacio igual en la región que se forma el potencial armónico.

El traslape de la banda de doble frecuencia ($\sim 2h\nu$) aparece un poco antes que la banda principal de frecuencia y antes del número de onda, y es menos intensa. A menudo la banda sobrepuesta es tan pequeña que no se puede encontrar. Figura 27.^{12, 14, 16}

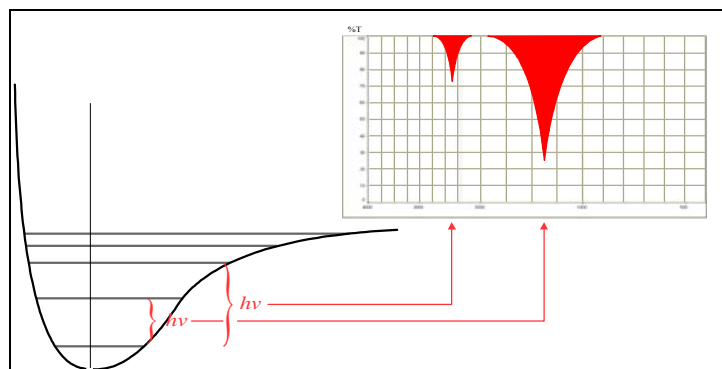


Figura 27. Sobreposición de la banda.

En las moléculas donde existen interacciones entre materia y luz IR, se puede observar que cada variación en fuerza de enlace o masa de los átomos provocará cambios en la energía que necesita para vibrar, lo que está sucediendo, es que la diferencia de los modelos físicos de resortes y bolas entre las moléculas es que éstas presentan cambios energéticos, es decir; que no toda la energía que absorbe el enlace provocará vibraciones, sino que necesita la energía necesaria para pasar de su nivel basal al primer nivel excitado; esta cuantización es el punto importante en el Infrarrojo.

Esta pequeña diferencia en cuanto al modelo de bolas y resortes y enlaces químicos, es la que hace que las posiciones de los grupos funcionales más característicos en una molécula se observen en el espectro de infrarrojo.

5.3. Grados de Libertad

Se ha dicho que las radiaciones IR, provocan vibraciones o cambios de niveles vibracionales y la libertad de movimiento que tienen las moléculas, va a depender en cuanto a posición en un eje de coordenadas imaginario. Esta libertad que tiene para moverse se conoce como grado de libertad.

Hay tres grados de libertad, uno es el movimiento traslacional, movimiento en donde el centro de gravedad de la molécula es un eje de coordenadas imaginario; el segundo va a ser el movimiento rotacional en donde un eje imaginario a través del centro de gravedad de la molécula provoca rotaciones; el tercero es el movimiento de vibración. Este tipo de vibración puede ser para un átomo, dos, tres, etc; siempre y cuando se encuentren enlazados de tal manera, que si son 3 los grados de libertad para un átomo, para “n” átomos serán $3n$ grados de libertad; de esos $3n$ grados de libertad, 3 son de traslación.

En el caso de rotación, si la molécula es lineal, tiene 2 grados de libertad, si la molécula no es lineal serán 3 grados de libertad.

En una molécula no lineal; la rotación en cualquiera de los ejes, que pasen por el centro de gravedad va a provocar cambios en la posición relativa de los átomos en el espacio, por lo tanto 3 son movimientos rotacionales permitidos, o 3 grados de libertad rotacional.

La diferencia de $3n - 5$ en el caso de lineales y $3n - 6$ en el caso de no lineales, van a ser los grados de libertad vibracionales, o sea, los modos de vibración que va a tener una molécula.

Un ejemplo es la molécula de H_2O que tiene vibraciones más complicadas que las anteriores moléculas diatómicas:

Esta vibración se divide en tres movimientos conocidos como modos: doblamiento (bend), estiramiento (stretch) simétrico, stretch asimétrico. Figura 28.

Cuando una molécula de agua absorbe luz IR, cada átomo tiene un cambio de dipolo; apareciendo tres bandas en el espectro, se presenta un traslape de dos vibraciones stretching. El número de modos normales de vibración para una molécula, puede determinarse con la siguiente ecuación:

$$\text{Número de modos normales} = 3N - 6 \quad (\text{No lineal})$$

$$\text{Número de modos normales} = 3N - 5 \quad (\text{Lineal})$$

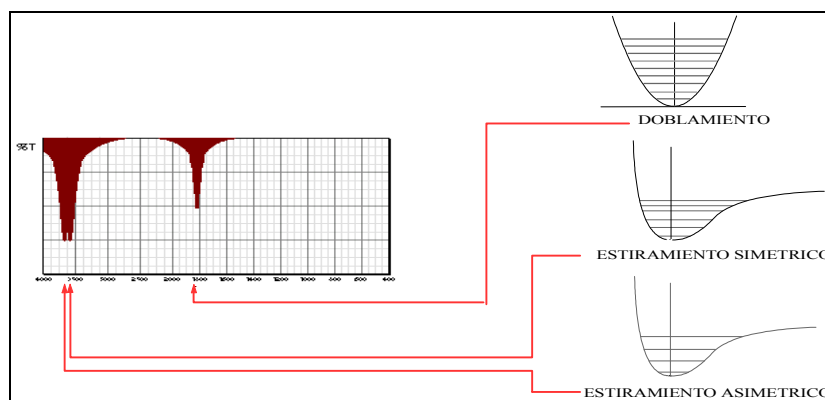


Figura 28. Modos de vibración.

Como un ejemplo, la molécula lineal de CO₂ tiene 4 tipos de vibraciones (modos): doblamiento en el plano, doblamiento fuera del plano, estiramiento simétrico y estiramiento asimétrico. Figura 29.

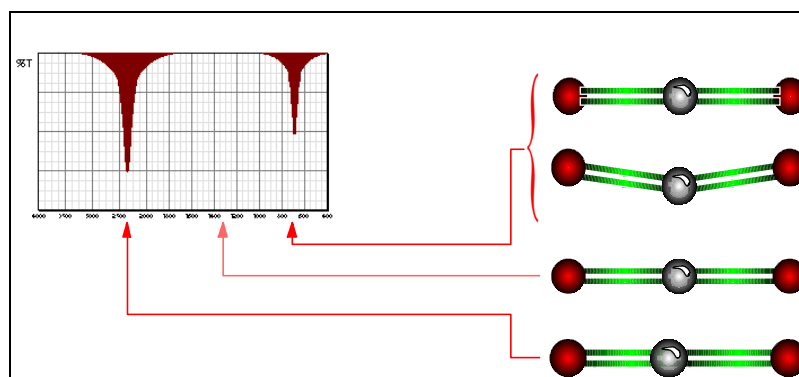


Figura 29. Vibraciones del CO₂.

Sólo dos bandas aparecen en el espectro para CO₂, porque el "stretching simétrico" no tiene un cambio de dipolo y las dos bandas son exactamente de la misma frecuencia (Se dice que son degeneradas).

El pentano (C_5H_{12}) tiene 17 átomos y $3(17) - 6 = 45$ tipos de vibraciones, se puede asumir que cada grupo funcional de la molécula puede tratarse independientemente; y solo se mostrara el grupo metilo (CH_3), que presenta el mismo tipo de vibración no importando donde se encuentre unido. Figura 30.

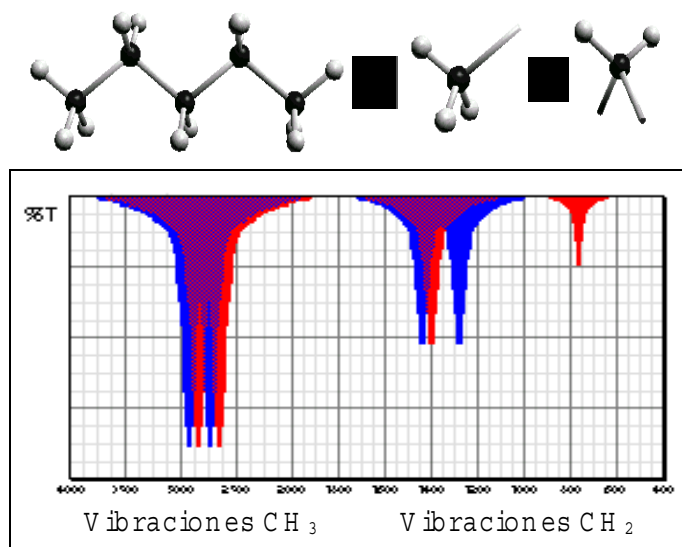


Figura 30. Vibraciones del metilo.

A las bandas por debajo de 1400 cm^{-1} , se les conoce como región de huellas digitales. Muchas de estas bandas son dependientes en la estructura molecular global, de acuerdo a los grupos funcionales presentes. La representación de estas bandas es característica para cada compuesto y se puede comparar para identificar compuestos isómeros. Figura 31.^{5, 6, 7, 8}

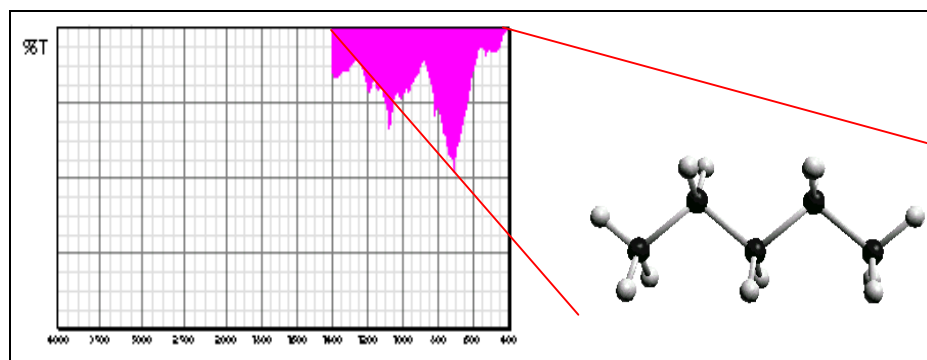


Figura 31. Región de huellas digitales (Fingerprint).

5.4. Acoplamiento Vibracional

Anteriormente se mencionó que cuando una molécula absorbe luz infrarroja hay un cambio en la amplitud de la vibración molecular, esto se debe a que las posiciones de un átomo en la molécula no son fijas y están sujetas a varias vibraciones diferentes, cada una con cierta frecuencia. Las vibraciones son de dos tipos: Stretching (estiramiento). Figura 32; y Bending (doblamiento). Figura 33.

- La vibración por Estiramiento, consiste en un cambio en la distancia inter-atómica a lo largo del eje de enlace.
- En la vibración por Doblamiento, existe un cambio de longitud entre los enlaces.

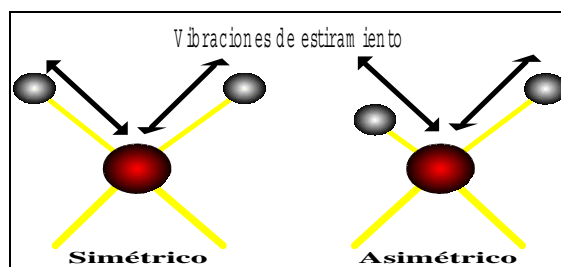


Figura 32. Vibraciones de Estiramiento.

Hay cuatro tipos de bending (doblamiento):

Rocking (meciendo), Scissoring (tijera), Wagging (meneando), Twisting (torcimiento). Figura 33.

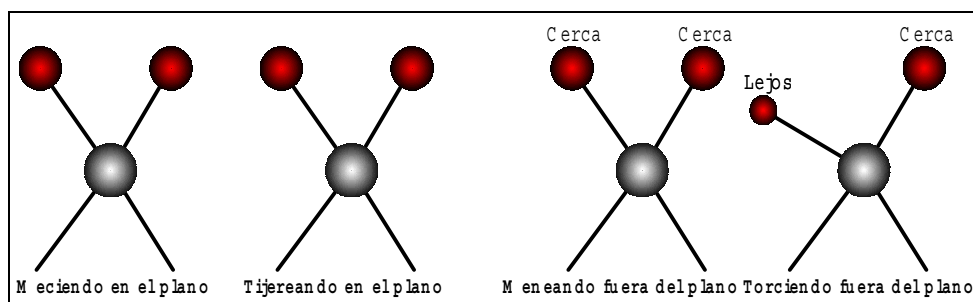


Figura 33. Vibraciones de Doblamiento.

El acoplamiento se refiere a la interacción entre las vibraciones que pueden ocurrir si los enlaces vibrantes se unen a un solo átomo central y es influenciado por varios factores como son:

- El acoplamiento vibracional de estiramiento, que ocurre cuando hay un átomo común entre dos enlaces vibrantes.
- El acoplamiento vibracional de torcimiento, el cual ocurre cuando hay un grupo en común entre los grupos vibrantes.
- El acoplamiento entre una vibración de estiramiento y una vibración de torcimiento, ocurre sí el enlace de estiramiento varía por una vibración de doblamiento.
- El acoplamiento es mayor cuando los grupos acoplados tienen energía aproximadamente igual.
- El no-acoplamiento se observa entre los grupos separados por dos ó más enlaces.

5.5. Cálculos Teóricos

5.5.1. Determinación de Número de Onda de la luz para diferentes tipos de enlaces químicos.

La Ley de Hook puede emplearse para determinar el número de onda de la luz en el que existe absorción debida a los diferentes tipos de enlaces químicos, con la siguiente expresión se calcula el número de onda de manera teórica: ²⁰

$$\nu = 4.12 * (k/\mu)^{1/2}$$

Donde:

ν = Número de onda

k = constante de fuerza (dinas/cm)

$\mu = [(M_1 + M_2) / (M_1 + M_2)]$

M_1 y M_2 = Masa molecular de los átomos involucrados en el enlace.

Cuando hay diferente tipo de enlace la constante k toma los siguientes valores:

Enlace sencillo: $k = 5 \times 10^5$

Enlace doble: $k = 10 \times 10^5$

Enlace triple: $k = 15 \times 10^5$

Ejemplo: C=C

$$\nu = 4.12 \left(10 \times 10^5 / [12 \times 12 / (12 + 12)] \right)^{1/2} = 1682 \text{ cm}^{-1} \text{ Calculado}$$

$$\text{Valor experimental} = 1650 \text{ cm}^{-1}$$

Ejemplo: C—H

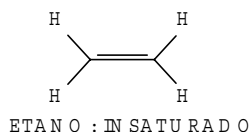
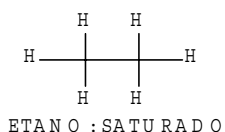
$$\nu = 4.12 \left(5 \times 10^5 / [12 \times 1 / (12 + 1)] \right)^{1/2} = 3032 \text{ cm}^{-1} \text{ Calculado}$$

$$\text{Valor experimental} = 2900 \text{ cm}^{-1}$$

5.5.2. Determinación de Grado de insaturación

Debido a que el doble enlace que hay en un alqueno tiene menos hidrógenos que en un alcano con la misma cantidad de carbonos, es al alqueno al que se le llama insaturado.

Por ejemplo, el etileno tiene la fórmula molecular C_2H_4 , mientras que la fórmula molecular del etano es C_2H_6 .^{20, 21, 22}



Así, cada anillo o doble enlace en una molécula corresponde a una pérdida de dos hidrógenos respecto a la fórmula de su alcano, C_nH_{2n+2} .

Ejemplo: Calculemos el grado de insaturación del Etileno C_2H_4

C_nH_{2n+2} ← Sustituimos de acuerdo a la fórmula de alcanos y nos queda de esta manera:

$C_2H_{(2 \times 2) + 2} = C_2H_6$ después se restan los Hidrógenos calculados menos los Hidrógenos de la fórmula problema.

$$\begin{array}{r}
 6 \text{ H calculado} \\
 - 4 \text{ H del problema} \\
 \hline
 2 \text{ H}
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 \text{Divididos entre dos para obtener} \\
 \text{el grado de insaturación}
 \end{array}
 \quad
 G.I. = 2/2 = 1$$

Caso 1: Cuando hay solo el porcentaje de cada uno de los componentes de la fórmula y peso Molecular.

$$C = 75 \%, H = 10.2 \%, P.M. = 98$$

Obsérvese que la suma de los porcentajes no es el 100%, por lo que si no hay alguna notación, el resto corresponde a Oxígeno; es decir; $O = 16.3 \%$

Ahora un método sencillo para calcular el número de cada elemento que está presente es el siguiente:

$$C, H, O \text{ (Porcentaje } \times \text{ P.M.)} / 100 \% = \text{Valor} / \text{(Peso atómico del carbono)}$$

$$C \quad (73.5 \% \times 98) / 100 \% = 72.03 / 12 = 6 \text{ Carbonos}$$

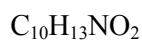
$$H \quad (10.2 \% \times 98) / 100 \% = 9.996 / 1 = 10 \text{ Hidrógenos}$$

$$O \quad (16.3 \% \times 98) / 100 \% = 15.97 / 16 = 0.9983 = 1 \text{ Oxígeno}$$

Por lo tanto, la fórmula molecular será C_6H_{10} , se omite la presencia de oxígeno y se calcula el grado de insaturación aplicando la fórmula C_nH_{2n+2} .

$$\begin{array}{r} 14 \text{ H calculado} \\ - 6 \text{ H del problema} \\ \hline 4 \text{ H} / 2 = 2 \end{array} \quad G . I . = 2$$

Caso 2: Cuando hay nitrógeno presente se resta un hidrógeno de la fórmula del problema para calcular el grado de insaturación.



Se omite el oxígeno y se aplica la fórmula C_nH_{2n+2} , y nos queda la fórmula: $C_{10}H_{22}$

$$\begin{array}{r} 22 \text{ H calculado} \\ - 12 \text{ H del problema} \\ \hline 10 \text{ H} / 2 = 5 \end{array} \quad G . I . = 5$$

Caso 3: Cuando hay halógenos presentes, se suma 1 H por cada halógeno para calcular el grado de insaturación.



Se omite el halógeno y se aplica la fórmula C_nH_{2n+2} y queda: C_4H_{10}

$$\begin{array}{r} 10 \text{ H calculado} \\ - 8 \text{ H del problema} \\ \hline 2 \text{ H} / 2 = 1 \end{array} \quad G . I . = 1$$

5.6. Instrumentación

Un espectrofotómetro de infrarrojo es un dispositivo que examina a través de la parte infrarroja del espectro electromagnético y mide la cantidad de radiación absorbida por la muestra a cada frecuencia, esta radiación a veces se genera por un filamento llamado Nerst en honor a su descubridor; está compuesto por una fuente de luz infrarroja que esta a su vez se convierte en energía térmica cuando un compuesto orgánico absorbe la radiación infrarroja debido a que aumenta la amplitud de las vibraciones moleculares; la radiación atraviesa la muestra y la referencia hacia un prisma o rejilla de difracción montado en una plataforma para que las frecuencias diferentes de la radiación infrarroja sean recibidas por un detector, la señal del detector se amplifica y pasa hacia un registrador que imprime el espectro obtenido. Figura 34.

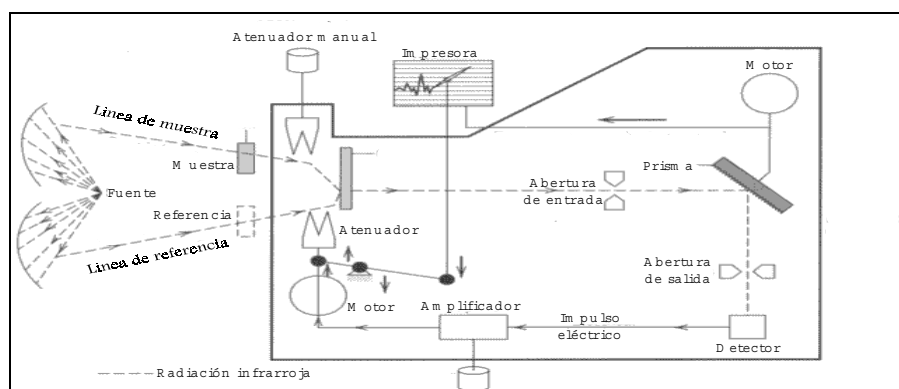


Figura 34. Equipo de Infrarrojo.

Cada modelo y marca de espectrofotómetro reciente (año 1990) cuenta con la emisión de un rayo láser, el cual optimiza la radiación infrarroja; ya que disminuye su reflexión, refracción y difracción. ^{5, 8, 9, 18}

5.7. Disolventes

Los disolventes seleccionados para trabajar en infrarrojo deben estar puros y tener una transparencia razonable en la región de interés. Cuando el espectro entero es de interés, el disolvente más empleado es el tetracloruro de carbono y el bisulfito de carbono. Figura 35.^{8, 18, 20}

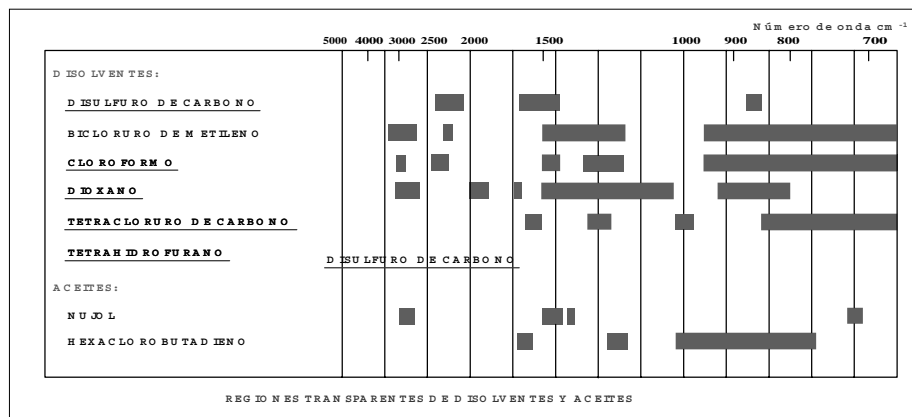


Figura 35. Regiones transparentes de Disolventes y Aceites.

En términos generales, se puede decir, que todas aquellas moléculas cuya vibración no produzca cambios fuertes o débiles en el momento dipolar van a ser IR no activas, puesto que entre más grande sea el cambio de momento dipolar, más intensa es la absorción de energía representándose en el espectro de IR como una banda muy fuerte, si la posición de la banda depende del tipo de vibración y ésta posición da la información de los tipos de enlaces que se encuentran presentes, además de la posición de la banda indica que cambio tiene en el momento dipolar.

Si se trata de un compuesto totalmente desconocido, el IR no es útil al 100% y es necesario utilizar otra técnica de la espectroscopia. Si se trata de un compuesto conocido, basta con comparar los espectros de IR, para saber si se trata del mismo compuesto, del mismo compuesto con algunas impurezas, ó de un compuesto diferente.

5.8. Interpretación de espectros de Infrarrojo

A este punto, los principios de interpretación tienden a ser discutidos de los conceptos más básicos de infrarrojo en absorción por una especie molecular y el impacto de la funcionalidad química en el espectro resultante. En muchas maneras, esta discusión ha tratado a la molécula como especies menos aisladas, sin considerar el estado físico de la muestra real o el ambiente en que la molécula existe. El estado físico, el molecular y el químico tienen un profundo efecto en el espectro infrarrojo. Como resultado, es importante entender e interpretar estos efectos como es realizar la interpretación fundamental de los grupos funcionales. Esta sección particular es la más importante para muchos, porque refleja toda la información disponible en la muestra y en el espectro o espectros que se obtuvieron. Figura 36.

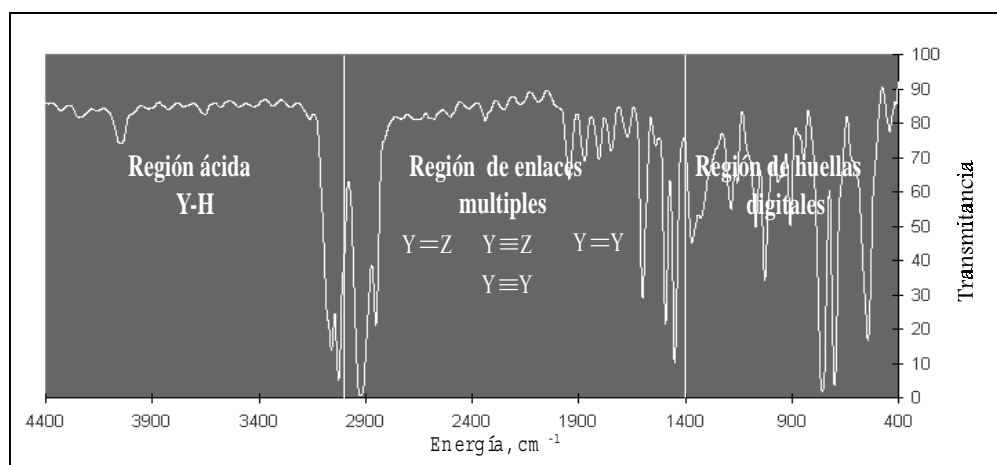


Figura 36. División de IR correspondiente al tipo de enlace.

La interpretación del espectro de infrarrojo involucra la correlación de absorción de las bandas en el espectro de un compuesto desconocido con las frecuencias de absorción conocidas por los tipos de enlace que existen.

Un espectro de IR generalmente se despliega como un plano de energía de radiación infrarroja (expresado en micras o número de onda) versus el porcentaje de luz transmitida por el compuesto.^{5,16,17,18}

5.8.1. Intervalos de Frecuencia en IR para Grupos Funcionales

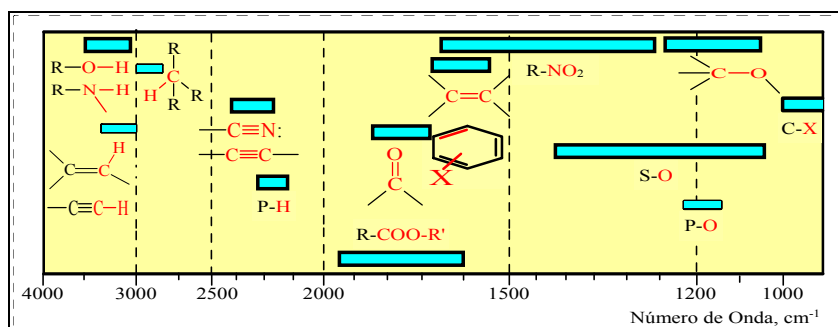


Figura 37. Intervalos de Frecuencia.

- Los alcoholes y aminas despliegan bandas de O-H y N-H anchas y fuertes, muy definidas en la región de $3400\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$. Las bandas se ensanchan debido al hidrógeno enlazado y a un no enlace de otro átomo, la banda puede verse alrededor de los 3400 cm^{-1} . Figura 37.
- Los Alquenos y alquinos C-H enlazados despliegan absorciones en la región de $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$; las bandas son de intensidad media y usualmente se enmascaran por otra absorbancia en esa región, como por ejemplo por la vibración de un grupo -OH. Figura 37.
- En el Triple enlace las absorciones ocurren en la región de $2400\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$, las absorciones de nitrilos son de intensidad media y se definen claramente. Los alquinos absorben débilmente en esta región sí son asimétricos y los alquinos simétricos no presentan bandas de absorción. Figura 37.
- En el doble enlace del Carbonilo, C=O enlazados; las bandas se muestran en la región $1800\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, las bandas son fuertes y anchas. Los compuestos carbonilos son los más reactivos en la reacción de adición nucleofílica como los haluros de acilo. Los ésteres generalmente están a mayor número de onda que las cetonas simples y los aldehídos, por lo que las amidas están mas abajo, absorbiendo en la región de $1700\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$. Figura 37.
- El doble enlace Carbono – Carbono C=C, absorbe en la región de $1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$, las bandas son afiladas y de intensidad media. Los compuestos aromáticos se observan comúnmente por una serie de bandas afiladas en esta región. Figura 37.
- El enlace Carbono – Oxígeno C-O, el enlace simple presenta bandas en la región de $1200\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, las bandas son generalmente fuertes y anchas. Debiendo notar que en esta región otros grupos funcionales tienen bandas similares. Figura 37.^{12, 14, 16, 18, 20}

5.8.2. Frecuencias de IR para Compuestos Orgánicos

Tabla 3.^{10, 11, 12, 14, 16}

Tabla 3. Frecuencias de absorción para compuestos orgánicos

Tipo de enlace	Característica	
C-H	Csp ³ -H	2840-3000
	Csp ² -H	3095-3075
	Csp-H	3300-3100
	Alcanos	1420-1290 Scissor y bend
	CH ₃	1395-800 (m-w) Doblete, Isopropilo, t-butil
	Alquenos	3090-3010 (m) Strecht
	Alquinos	1600 (s,b) Strecht y bend
	Anillo aromático	3080-3030 (m) Strecht
	Fenil-sustituido	200-1600 (s) Bend
	NH ₂	3500-3300 (w)
NH	3500-3100	
Vibraciones fuera del plano Bending		
C-C, C=C C≡C	C-C	1150-1250
	C=C	1690-1635 (m,w) Strecht
	C=C=C	1950-1930
	C=C Aromático	1625-1577 (w) Strecht
	C≡C	2260-2100 (w, s) Strecht
	RCH=CH ₂	990-890
	R ₂ C=CH ₂	990-890
	<i>trans</i> -RCH=CHR	970
	<i>cis</i> -RCH=CHR	725, 675
C-N, C-O C≡N	R ₂ C=CHR	900-800
	C-N	1030-1340 (m) Strecht
	C=N	1690-1580
	C≡N	2260-2240 (v) Strecht
	C-O	1765-1645 (s) Strecht
	C=O	1775-1650 (s) Strecht
	C=C=O	2155-2130
	RN=C=O	2275-2275
	RN=N=N	2250-2080
	R ₂ C=O	1775-1650
	C=C-C=O	1675
	Ar-C=O	1690
	Ciclo de 4 miembros	1775
	Ciclo de 5 miembros	1750
Ciclo de 6 miembros	1715	
NO ₂	NO ₂	1660-1500 (s) Asimétrico Strecht
		1390-1260 (s) simétrico Strecht

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

	RNO ₂	1660-1490, 1390-1260
	RONO ₂	1620-1640, 1270-1285
	RN=O	1680-1450
	RO-N=O	1680-1625, 1625-1610
	C=N-OH	930-960
	R ₃ N-O ⁺	950-970
	RCONH ₂	1690 (libre) 1650 (asociado)
	RCONR' ₂	1650
OH COO-R'	OH	3650-3200 (s, br) Strecht
	Ar. C-OH	1260-1180
	R-OH	3650-3200
	Aldehídos	2900-2680
	RCHO	1765-1730, 1670-1645
	C=C-CHO	1685
	Ar-CHO	1705
Ac. Carboxílicos	RCOOH	3550-2500
	C=C-COOH	3550-2500
	RCO ₂ ⁻	1820-1630
Esteres	RCOOR'	1790-1650
	C=C-COOR	
Amidas	RCONH	1630-1510
	RCONH ₂	1650
	RCONR ₂	1690-1650
S-O, S=O	R ₂ SO	870-690
	R ₂ S(=O)O	1225-980 Stretch
	R-S(=O) ₂ -OR'	1420-100
	S=O	1225-980 Strecht
C-X	C-F	1400-1000
	C-Cl	830- <600
	C-Br	<700
	C-I	<600
P-H	P-H	2440-2275 Strecht
	P-H	1090-910 Bend
P=O	P=O	1300-960
Aromático	<i>mono-</i>	900-800, 730-675
	<i>orto-</i>	
	<i>meta-</i>	
	<i>para-</i>	
	1, 2, 3-	
	1, 3, 5-	
	1, 2, 4-	
	1, 2, 3, 4-	
	1, 2, 4, 5-	
<i>penta-</i>		

v-variable, m-medio, s-fuerte, br-ancho, w-débil

5.8.3. Bandas en Espectros de IR de Grupos Funcionales
10, 11, 12, 14, 16

De manera general, un grupo funcional en una molécula presentara bandas a diferentes frecuencias, correspondientes a su tipo de enlace con otros átomos.

A continuación se muestran diversos espectros de grupos funcionales en los cuales usted observara bandas que representan las vibraciones efectuadas a un número de onda determinado.

Espectro característico de alcanos. Figura 38.

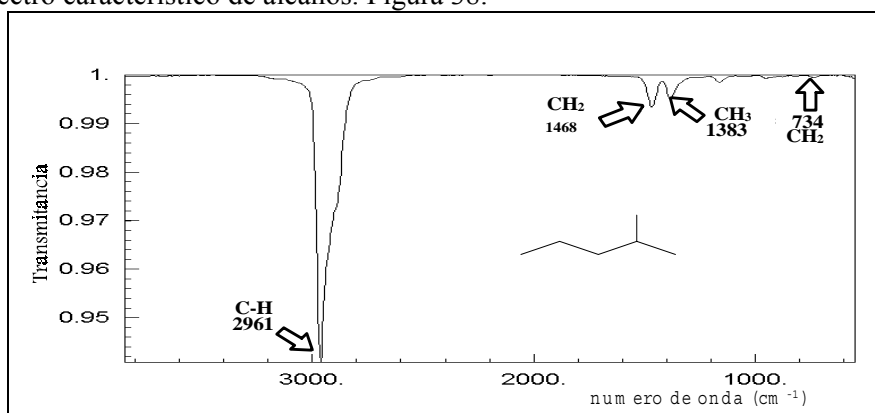


Figura 38.

Espectro característico de alqueno terminal. Figura 39.

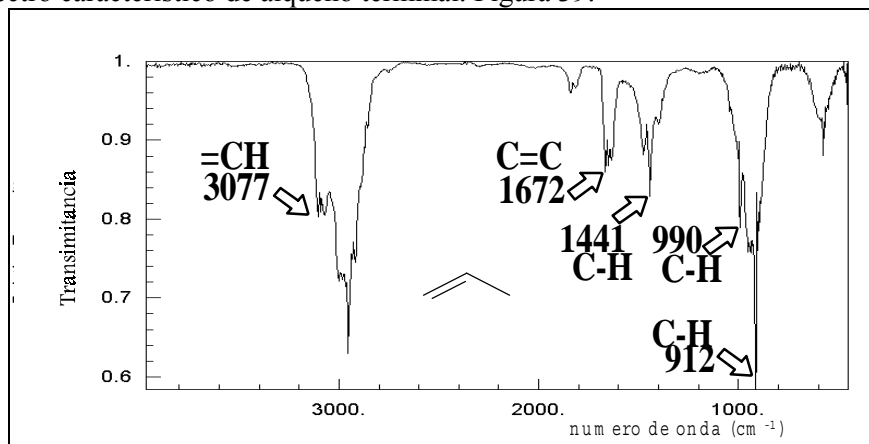


Figura 39.

Espectro característico de *cis*-alqueno. Figura 40.

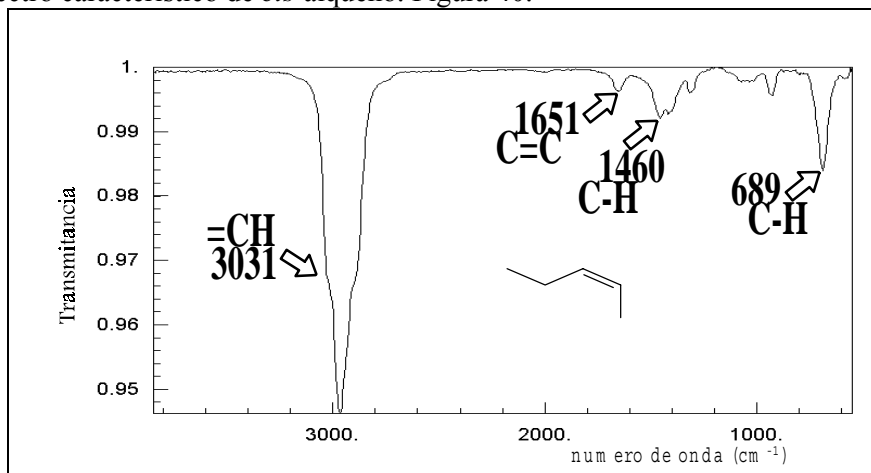


Figura 40.

Espectro característico de alqueno trisustituido. Figura 41.

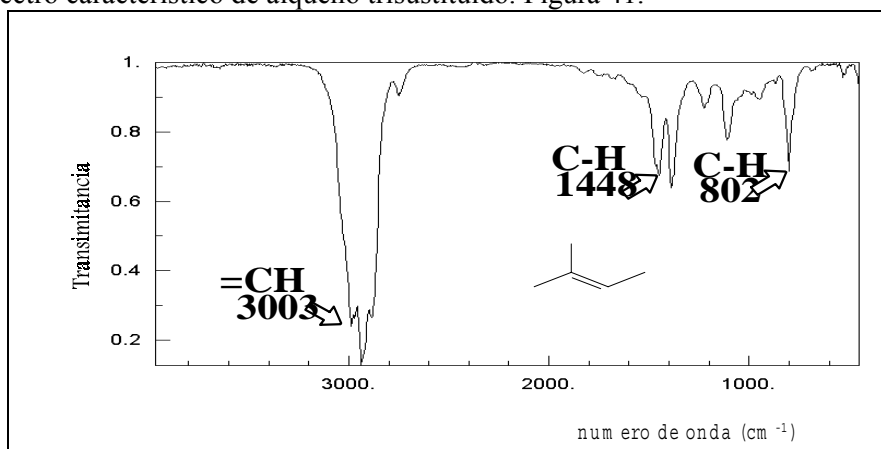


Figura 41.

Espectro característico de alquino terminal. Figura 42.

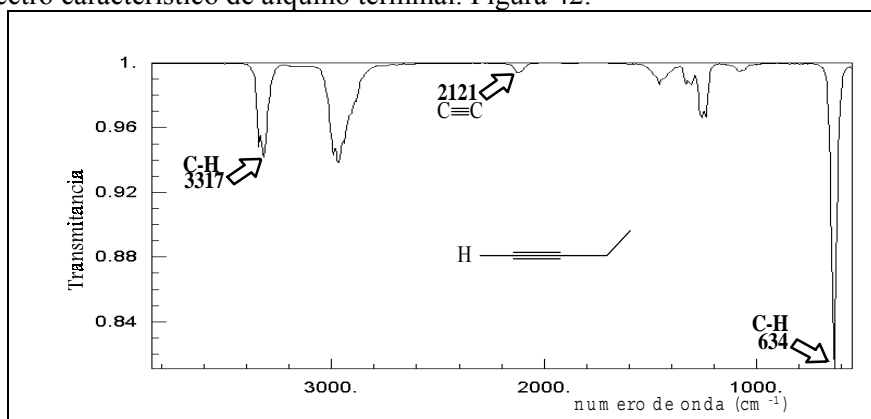


Figura 42.

Espectro característico de alquino interno. Figura 43.

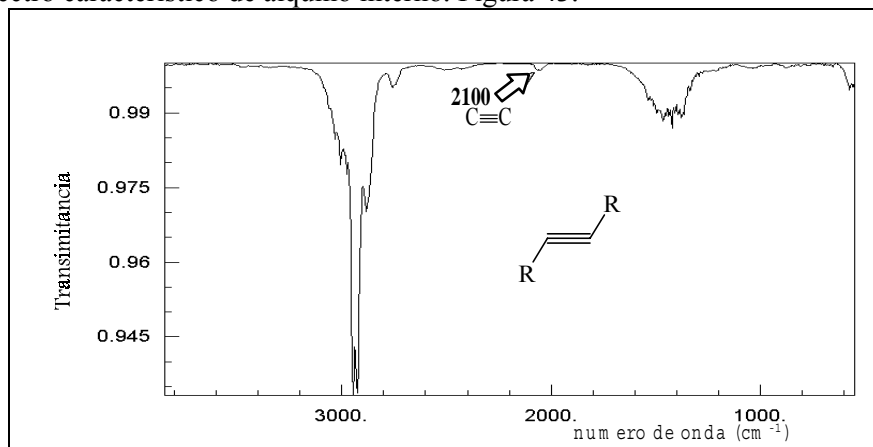


Figura 43.

Espectro característico de aromáticos mono-sustituídos. Figura 44.

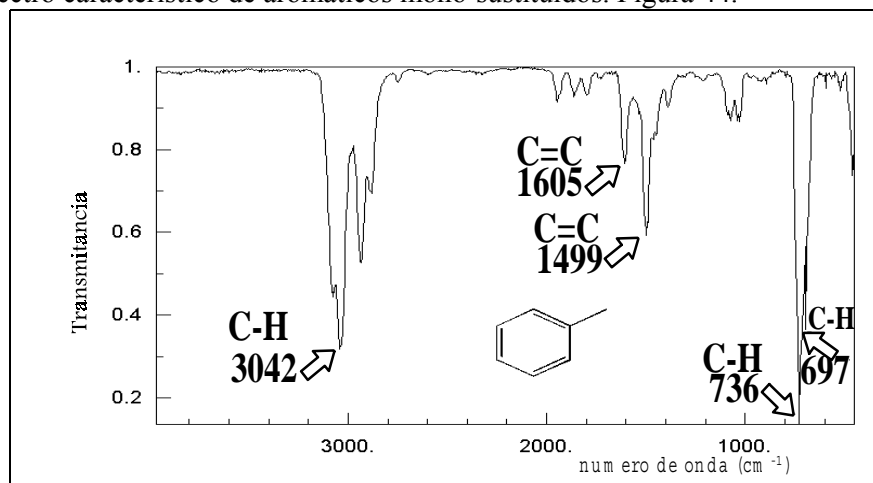


Figura 44.

Espectro característico de aromáticos *orto*-sustituídos. Figura 45.

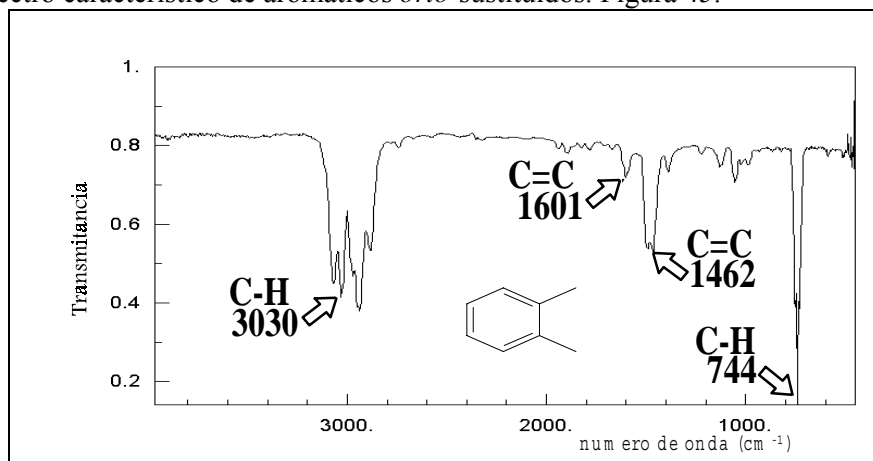


Figura 45.

Espectro característico de aromáticos *meta*-sustituidos. Figura 46.

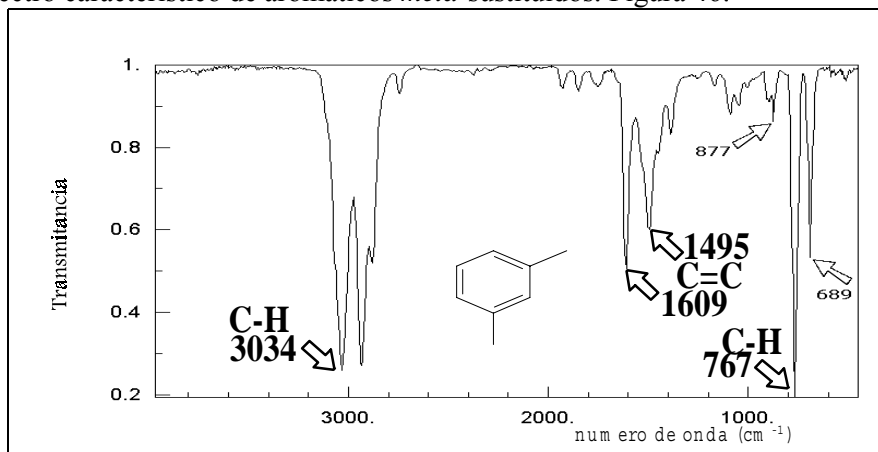


Figura 46.

Espectro característico de aromáticos *para*-sustituidos. Figura 47.

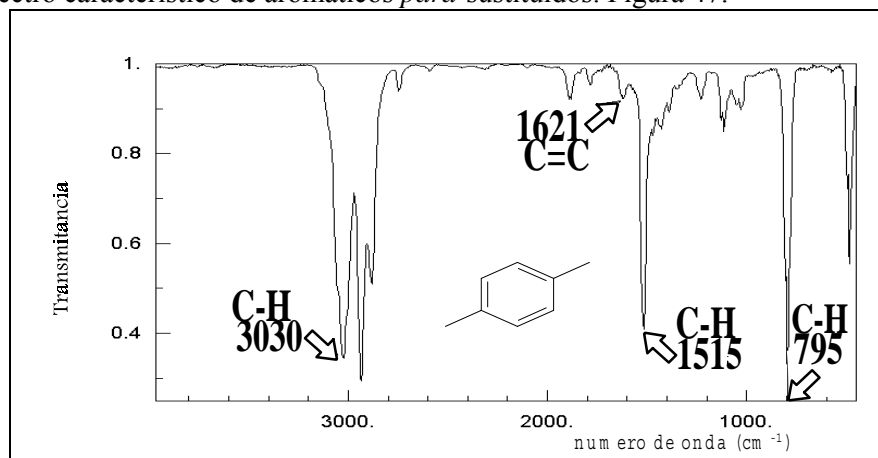


Figura 47.

Espectro característico de alcoholes. Figura 48.

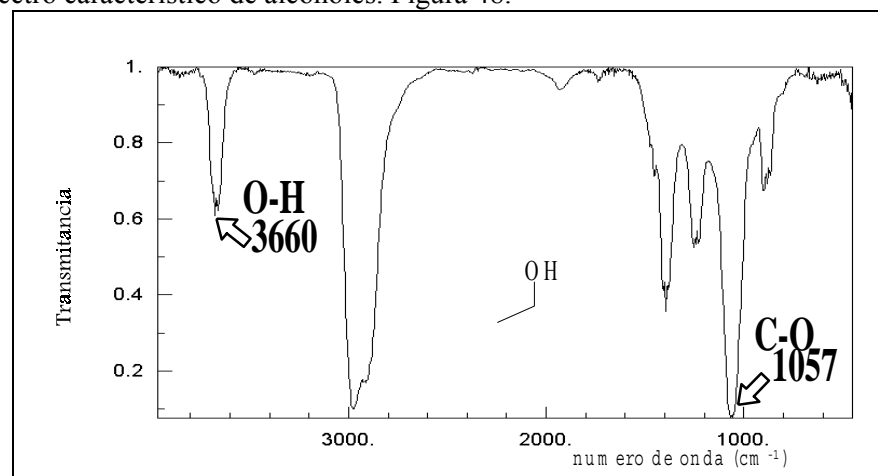


Figura 48.

Espectro característico de éteres. Figura 49.

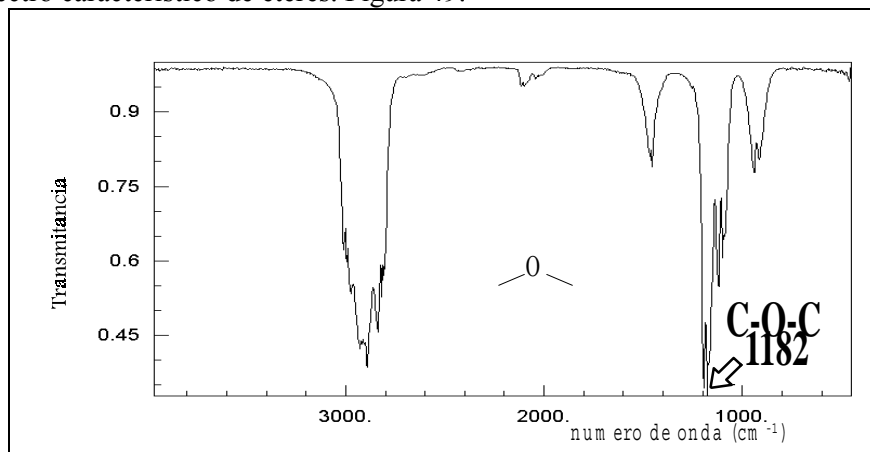


Figura 49.

Espectro característico de aldehidos. Figura 50.

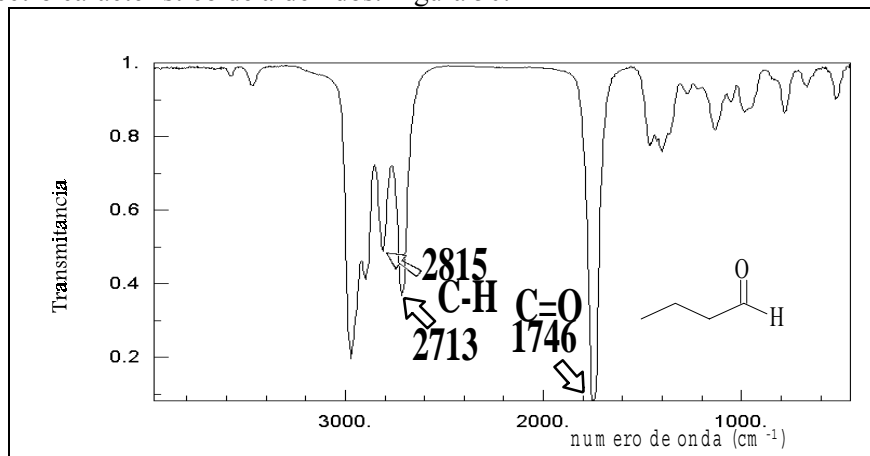


Figura 50.

Espectro característico de cetonas. Figura 51.

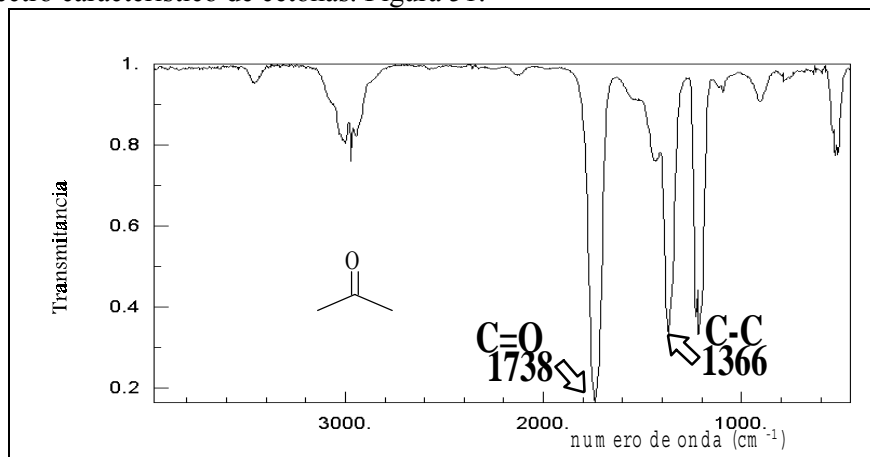


Figura 51.

Espectro característico de ácidos carboxílicos. Figura 52.

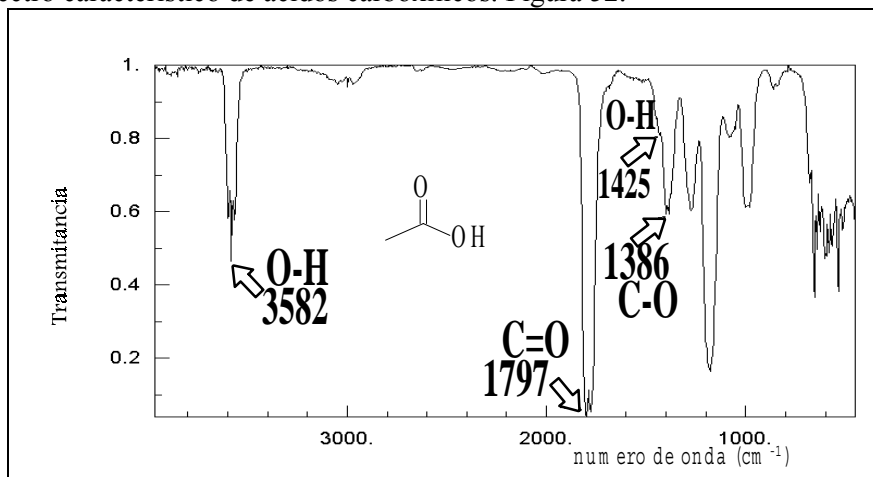


Figura 52.

Espectro característico de ésteres. Figura 53.

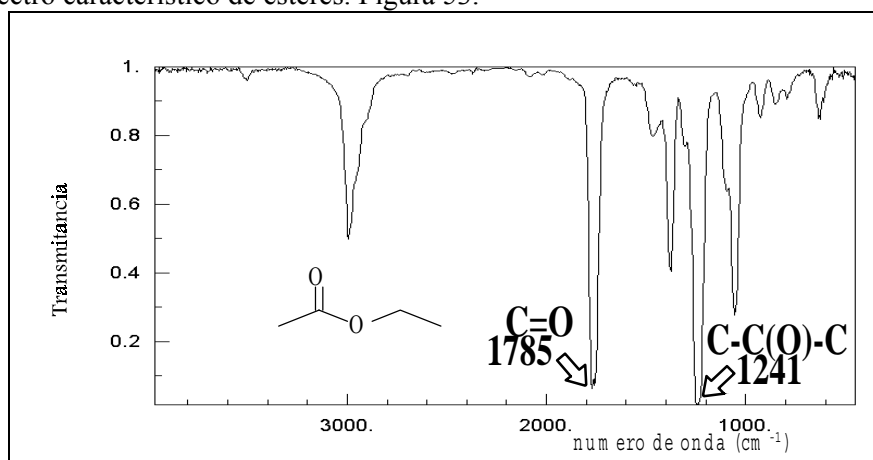


Figura 53.

Espectro característico de cloruros de ácido. Figura 54.

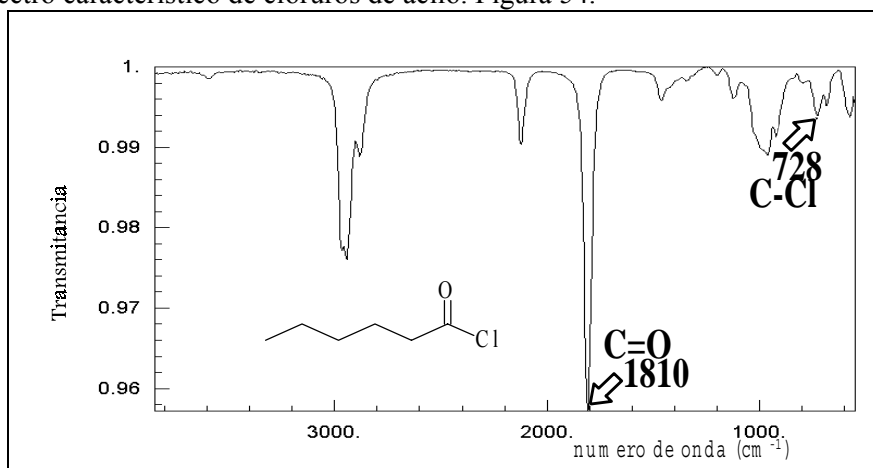


Figura 54.

Espectro característico de anhídridos. Figura 55.

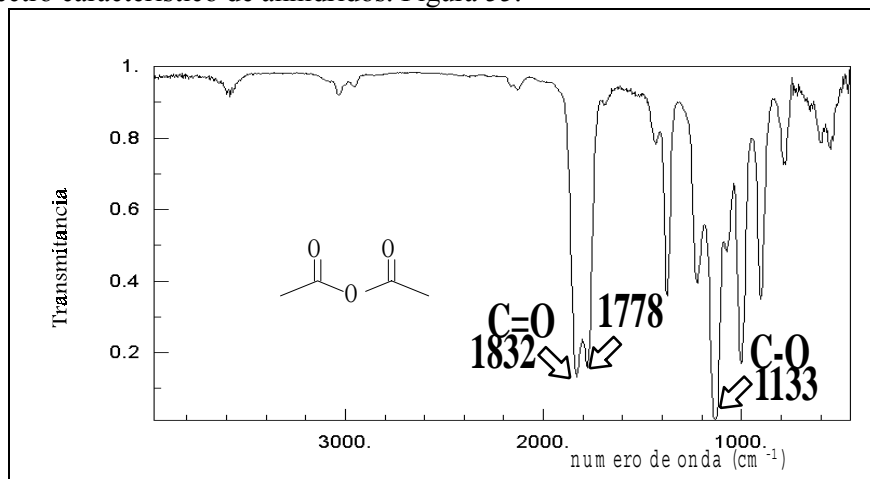


Figura 55.

Espectro característico de una amina primaria. Figura 56.

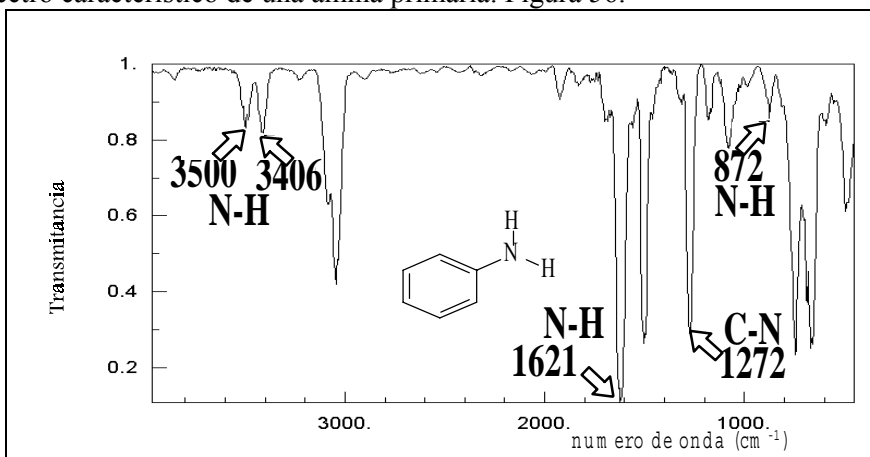


Figura 56.

Espectro característico de una amina secundaria. Figura 57.

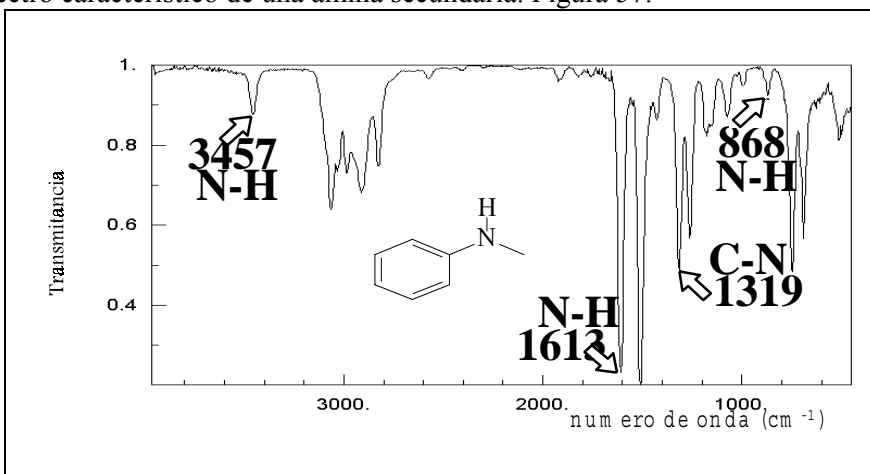


Figura 57.

Espectro característico de una amina terciaria. Figura 58.

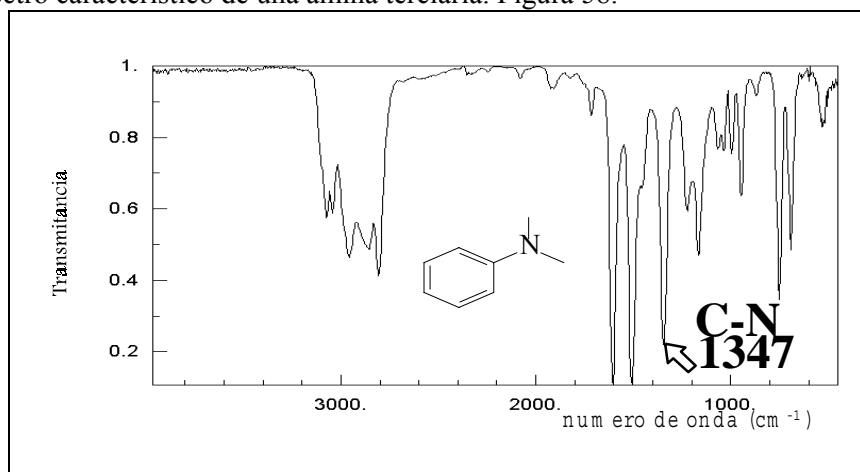


Figura 58.

Espectro característico de una amida primaria. Figura 59.

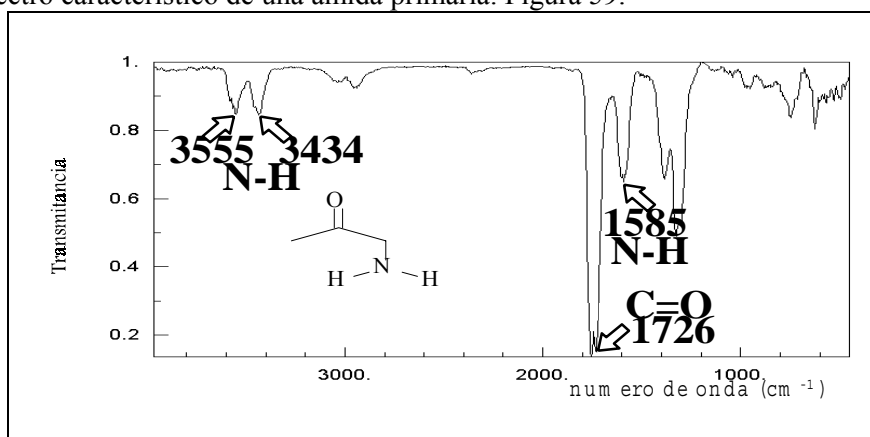


Figura 59.

Espectro característico de amida secundaria. Figura 60.

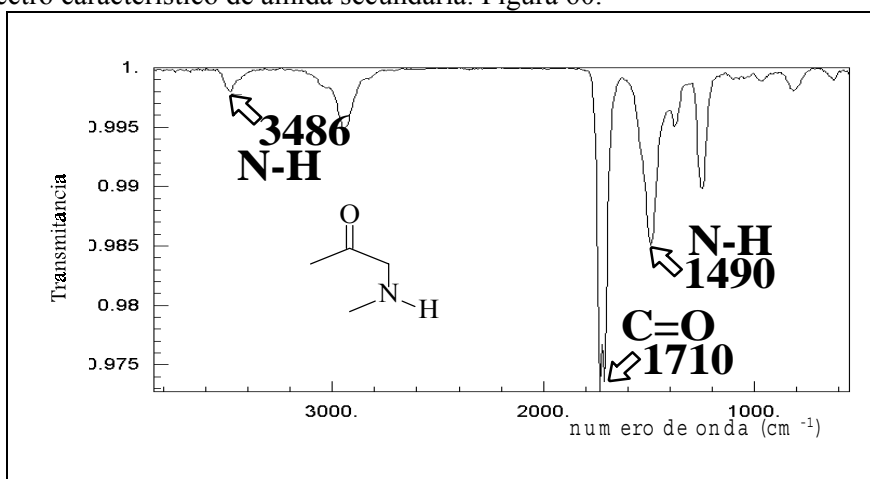


Figura 60.

Espectro característico de amida terciaria. Figura 61.

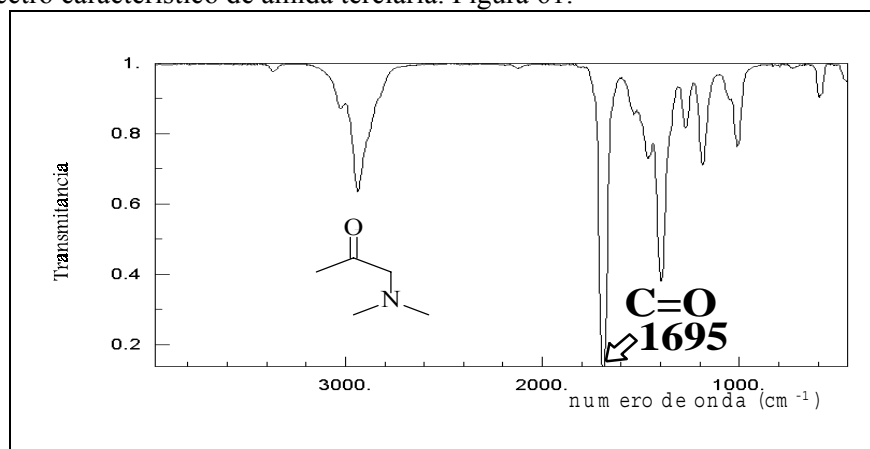


Figura 61.

Espectro característico de fluoruro de alquilo. Figura 62.

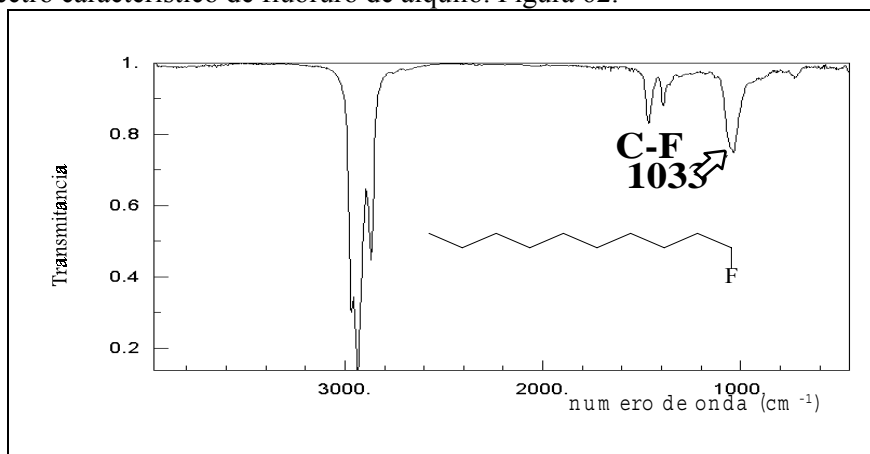


Figura 62.

Espectro característico de cloruro de alquilo. Figura 63.

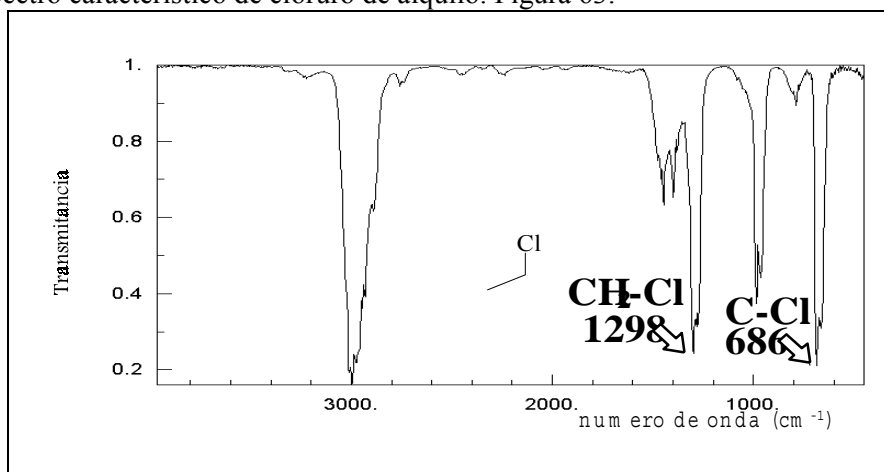


Figura 63.

Espectro característico de bromuro de alquilo. Figura 64.

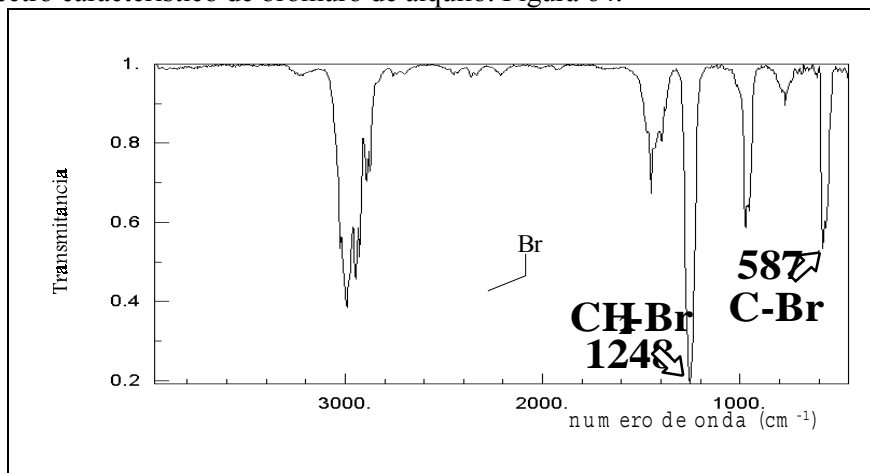


Figura 64.

Espectro característico de yoduro de alquilo. Figura 65.

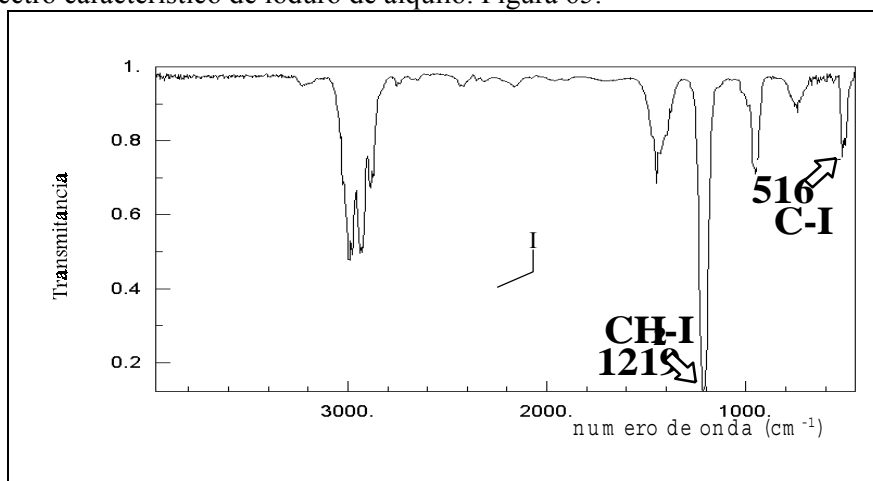


Figura 65.

Espectro característico de nitrilos. Figura 66.

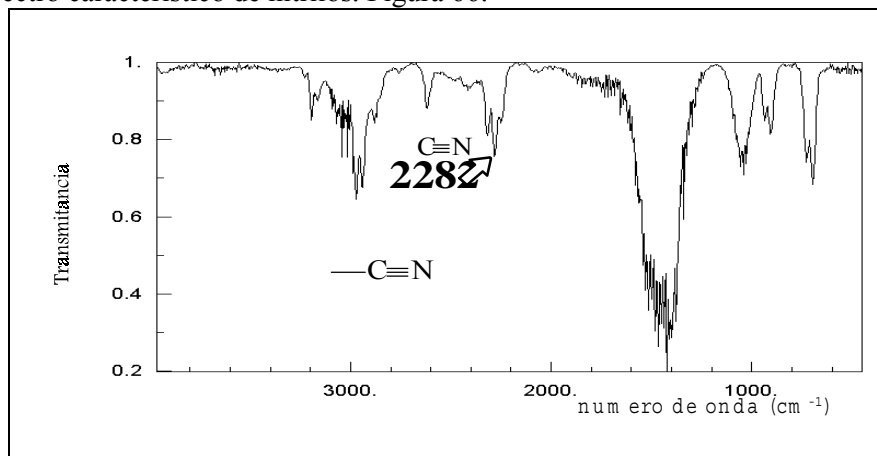


Figura 66.

Espectro característico de isocianatos. Figura 67.

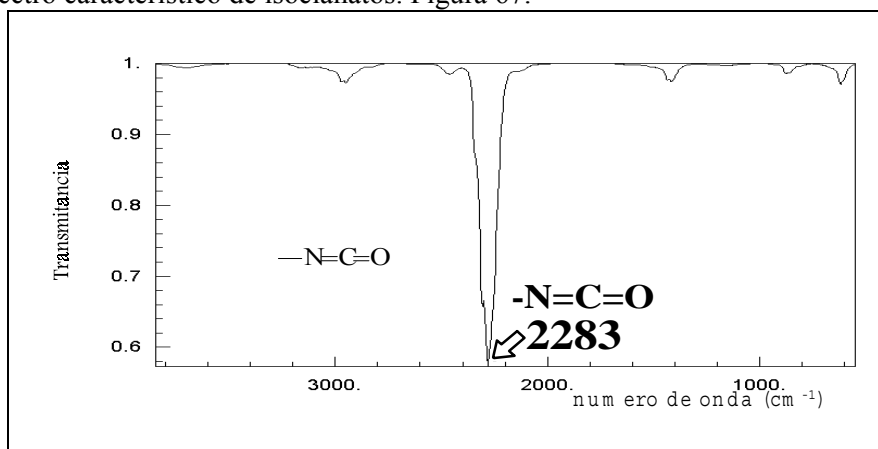


Figura 67.

Espectro característico de isotiocianatos. Figura 68.

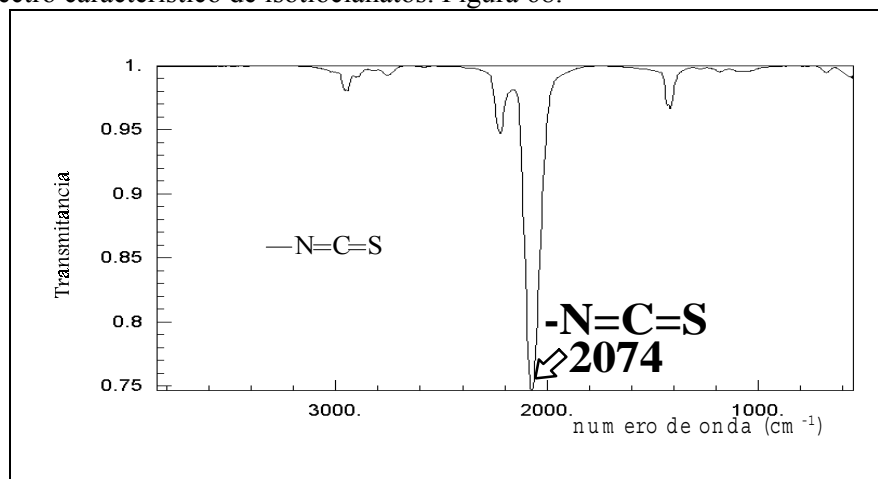


Figura 68.

Espectro característico de compuestos nitro alifáticos. Figura 69.

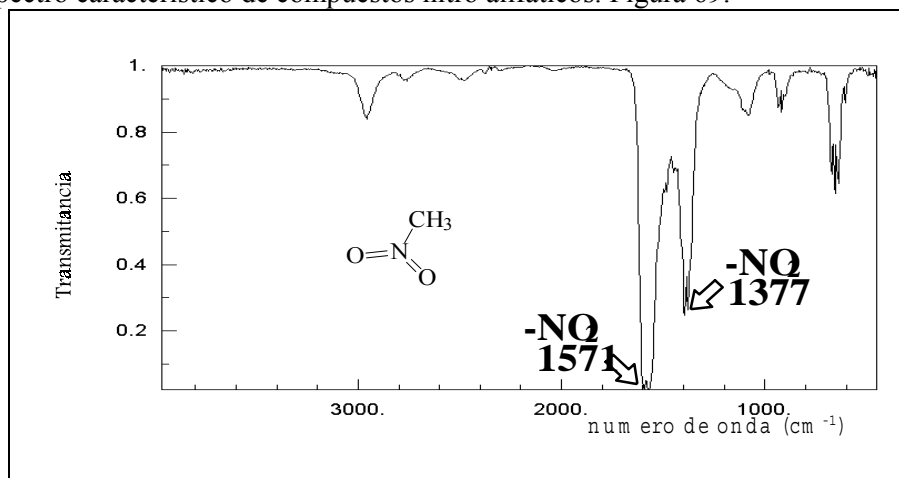


Figura 69.

Espectro característico de mercaptanos. Figura 70.

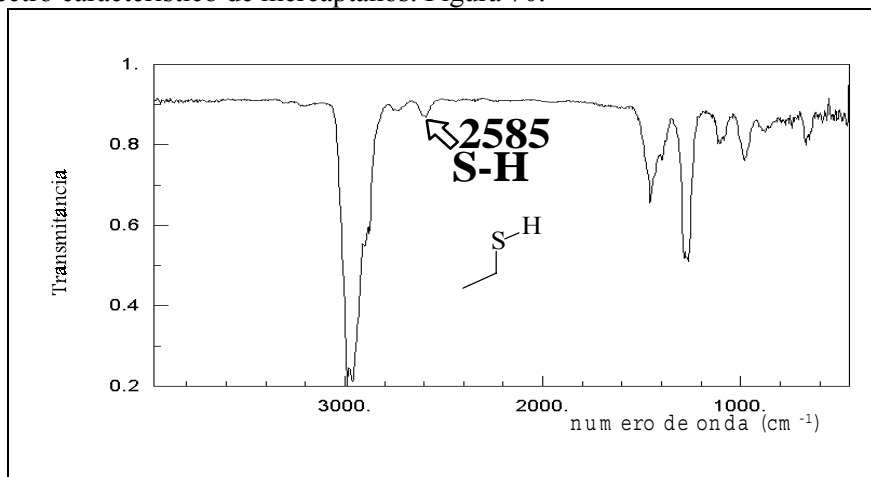


Figura 70.

Espectro característico de sulfoxidos. Figura 71.

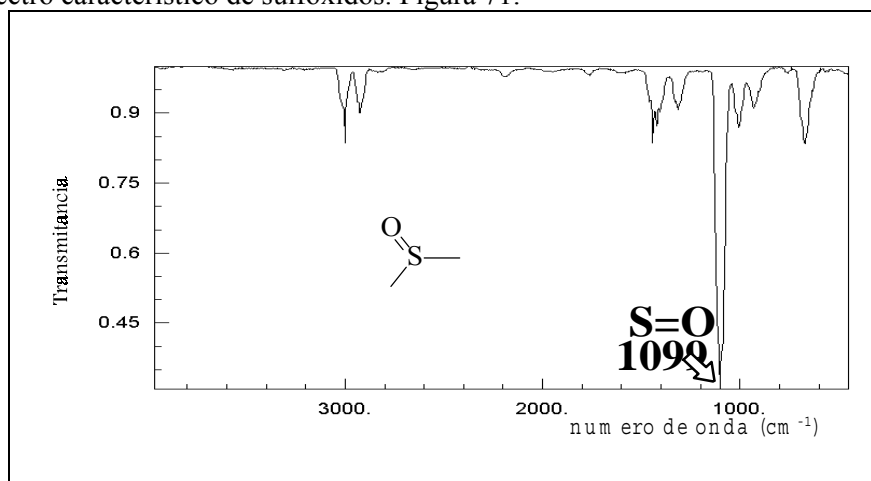


Figura 71.

Espectro característico de sulfonas. Figura 72.

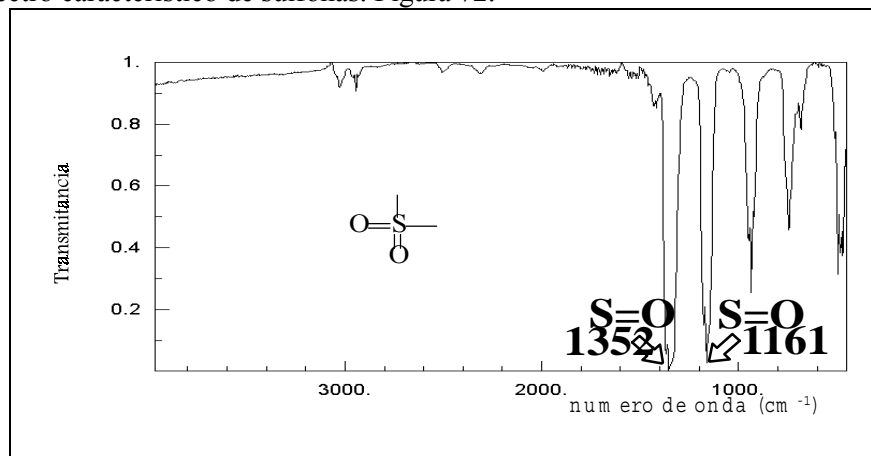


Figura 72.

Espectro característico de sulfatos. Figura 73.

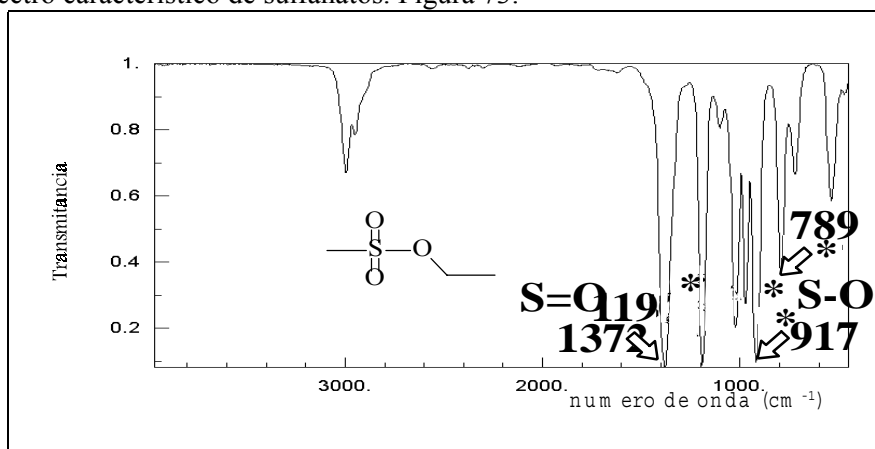


Figura 73.

Espectro característico de fosfinas. Figura 74.

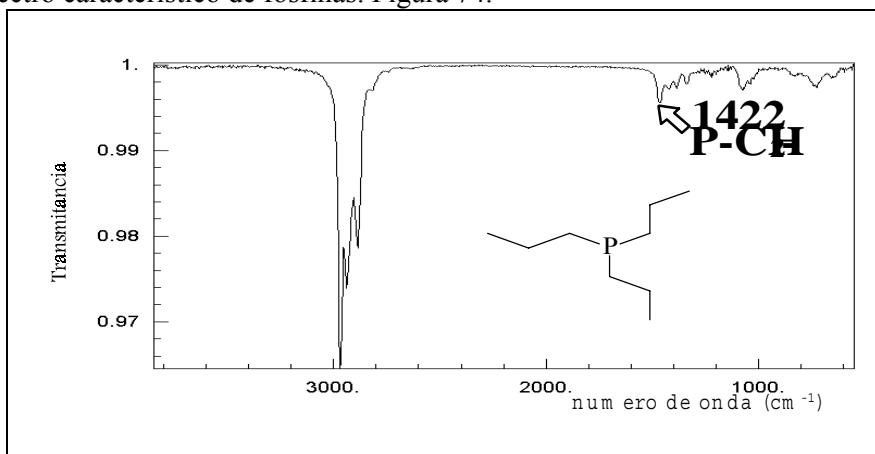


Figura 74.

Espectro característico de óxidos de fosfinas. Figura 75.

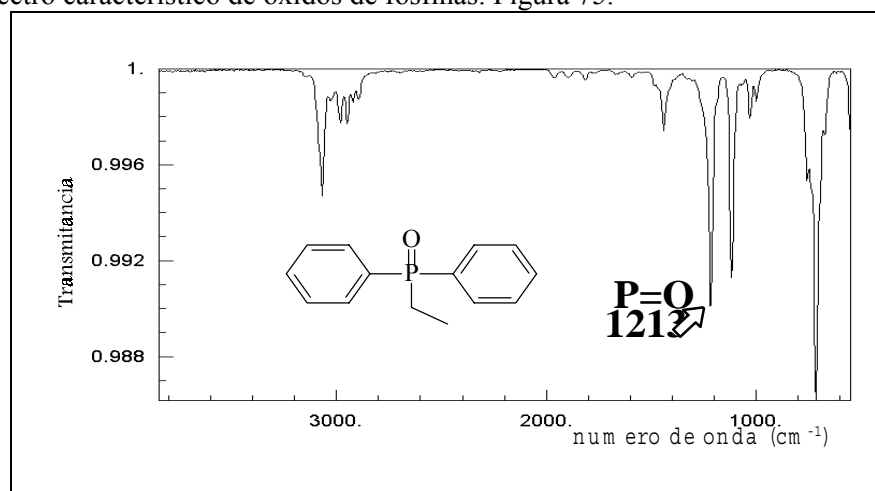
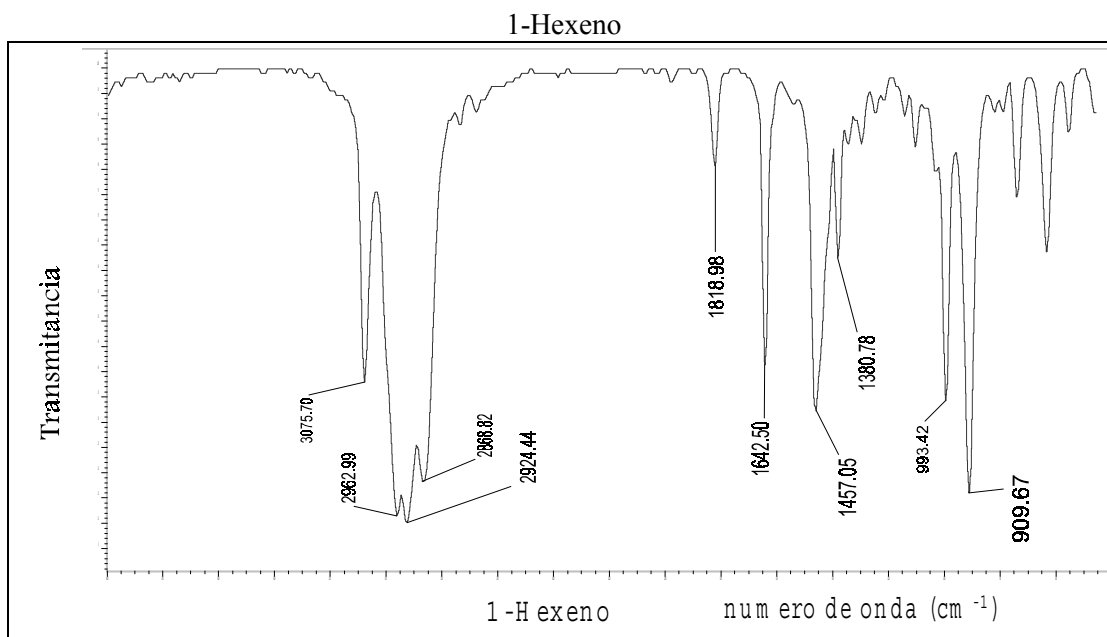


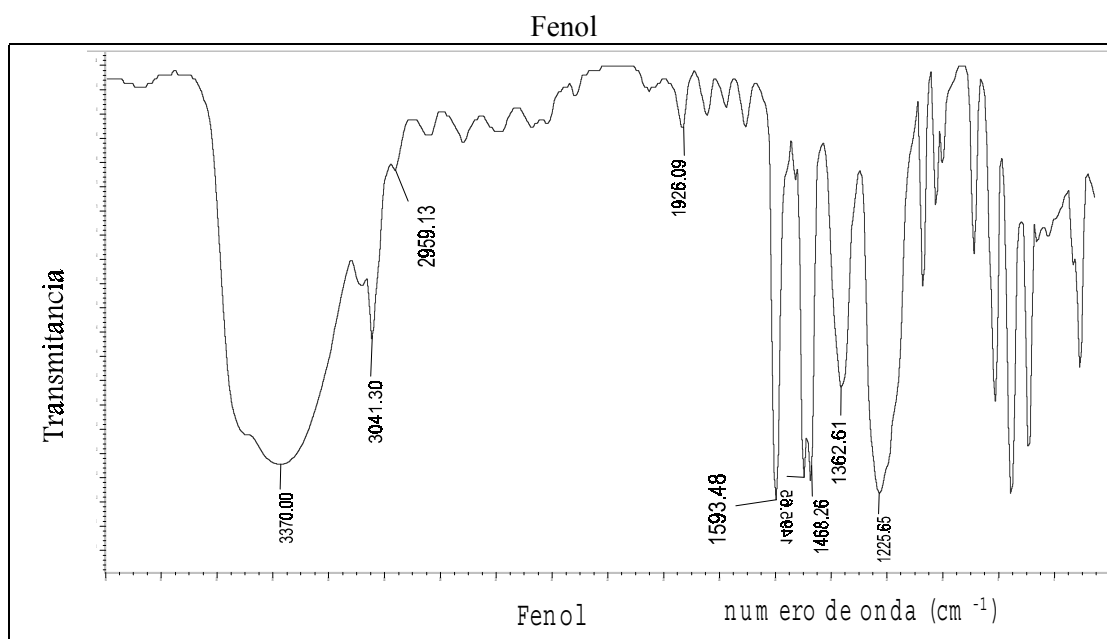
Figura 75.

5.9. Ejercicios Propuestos

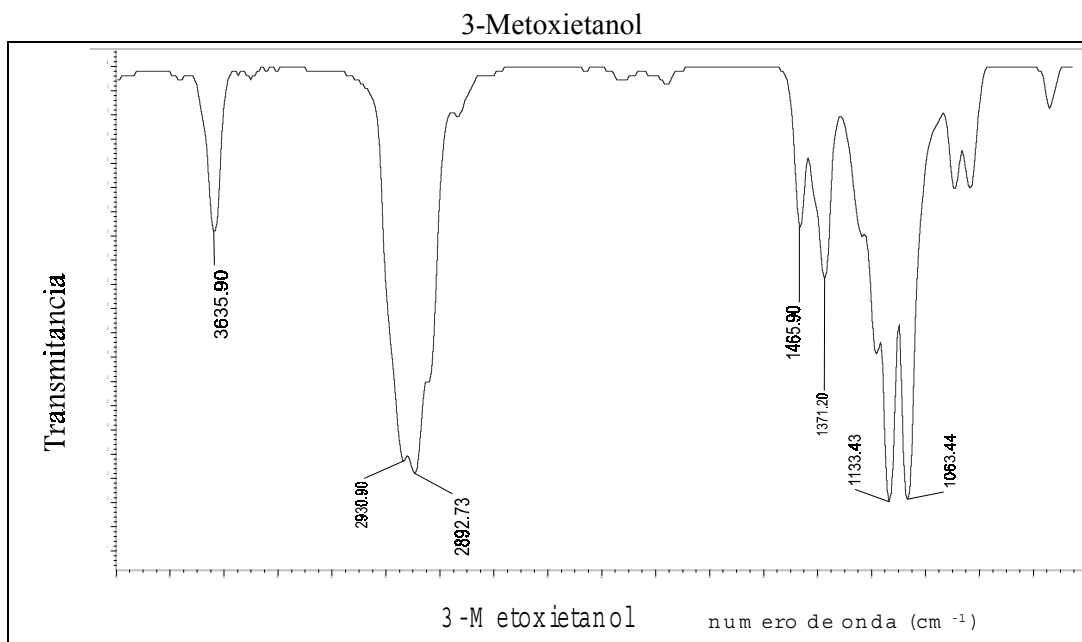
En los siguientes espectros de IR asignar los grupos funcionales que corresponde a cada banda de absorción:



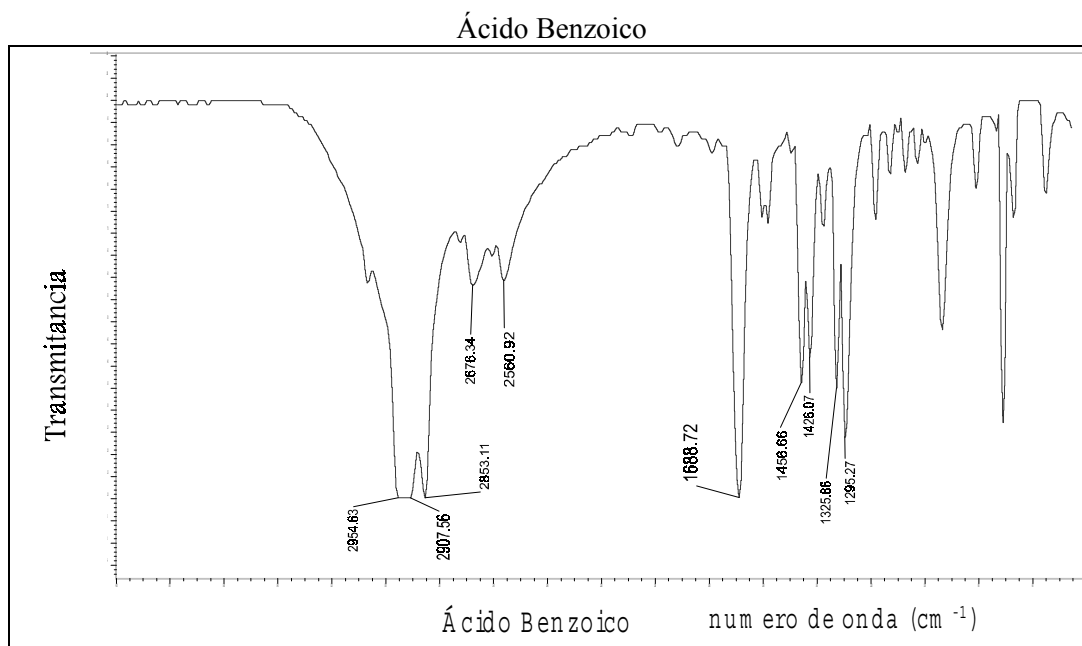
Ejercicio #1



Ejercicio #2

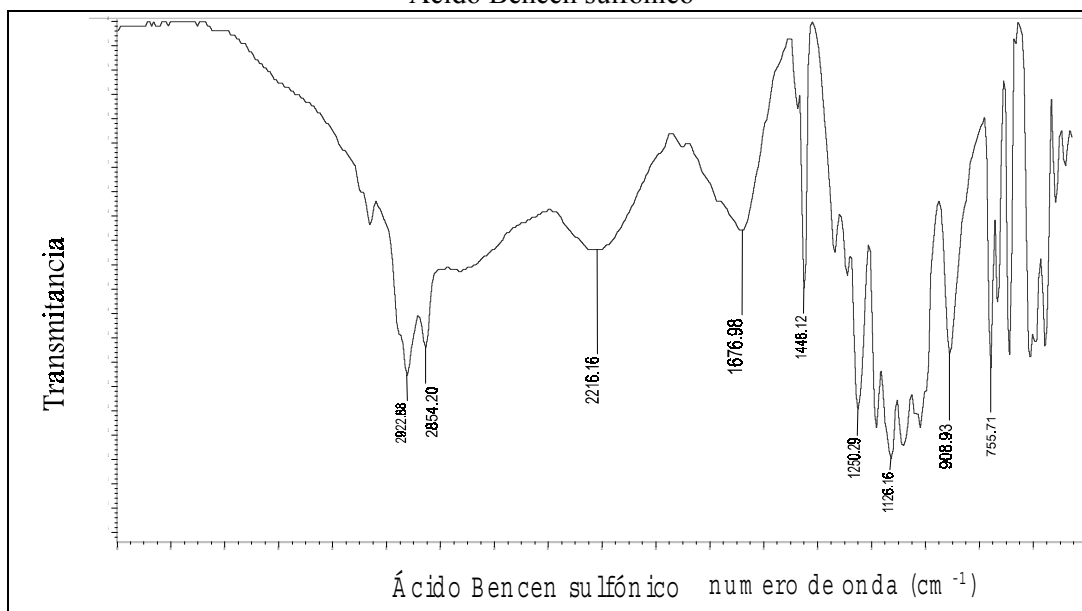


Ejercicio #3



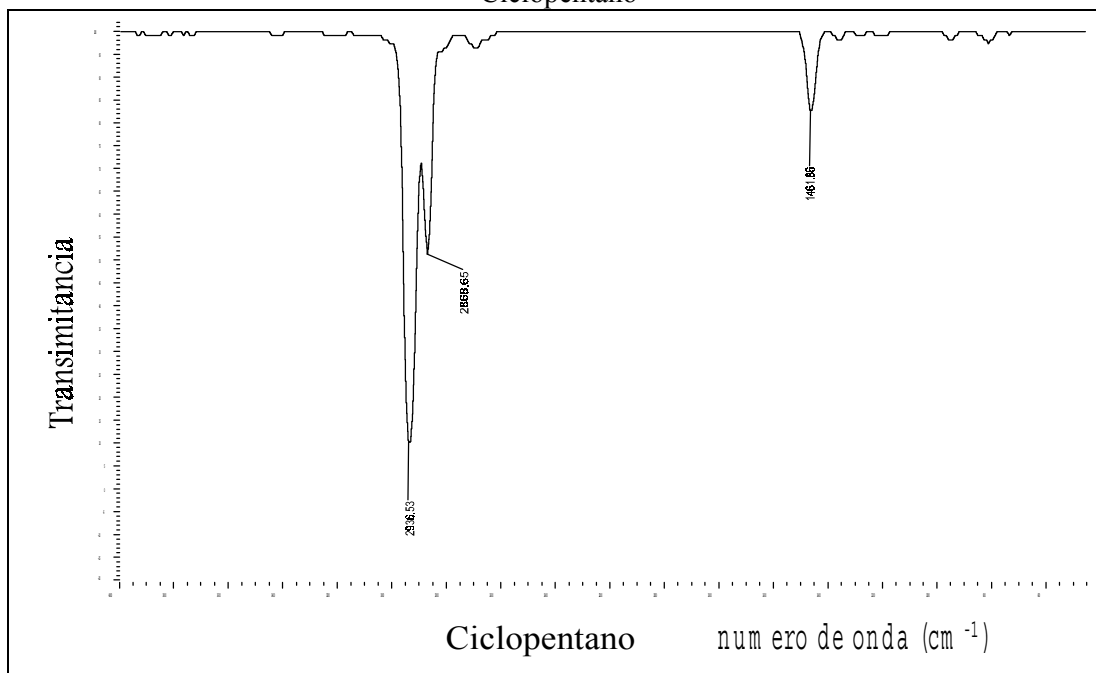
Ejercicio #4

Ácido Benzen sulfónico

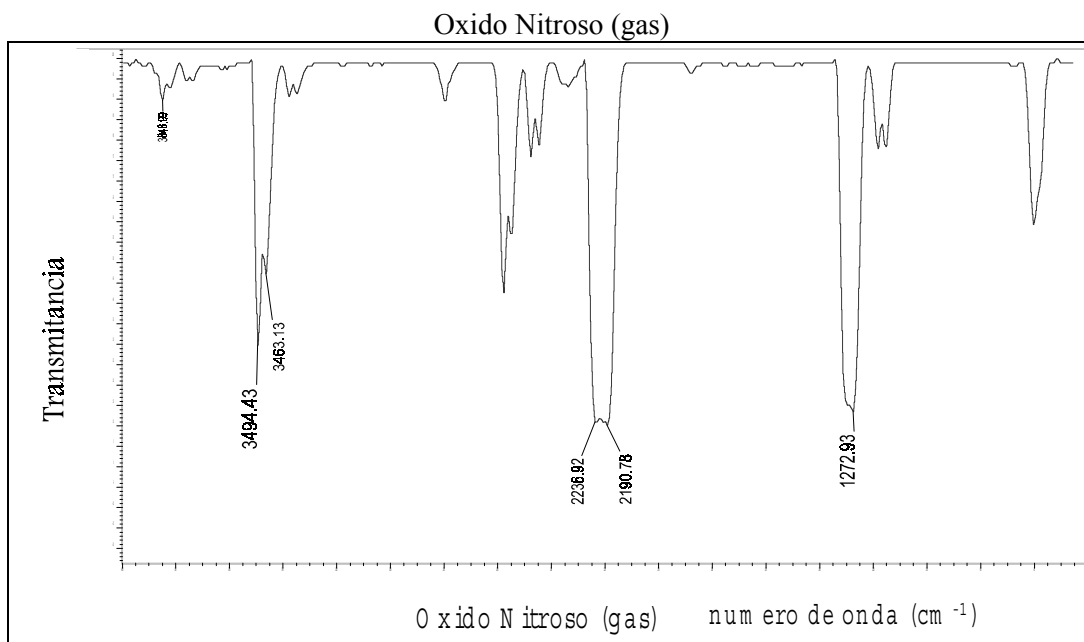


Ejercicio #5

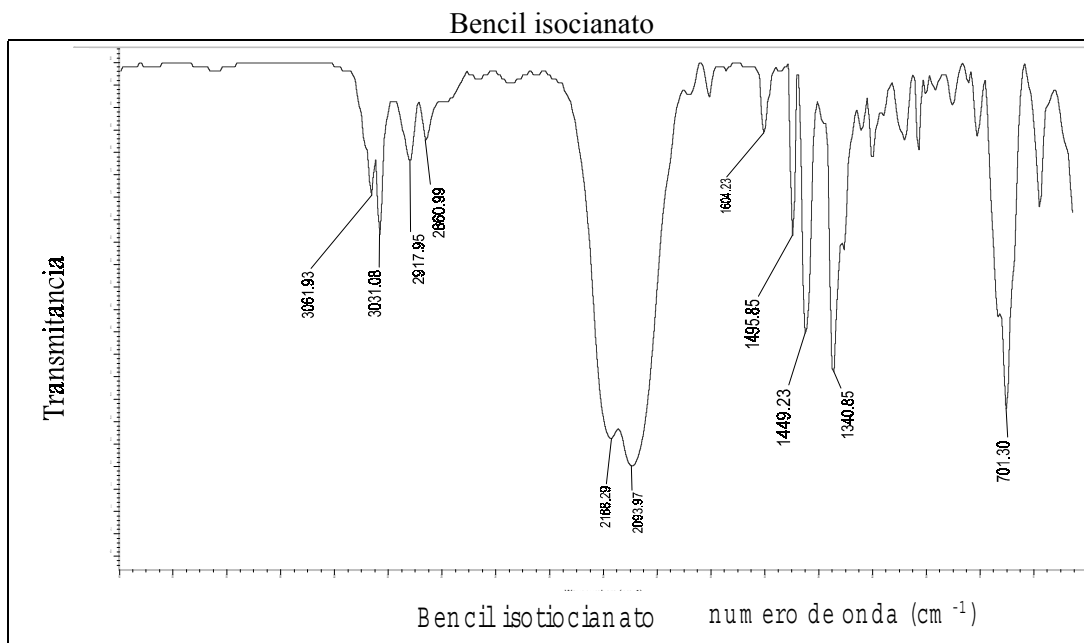
Ciclopentano



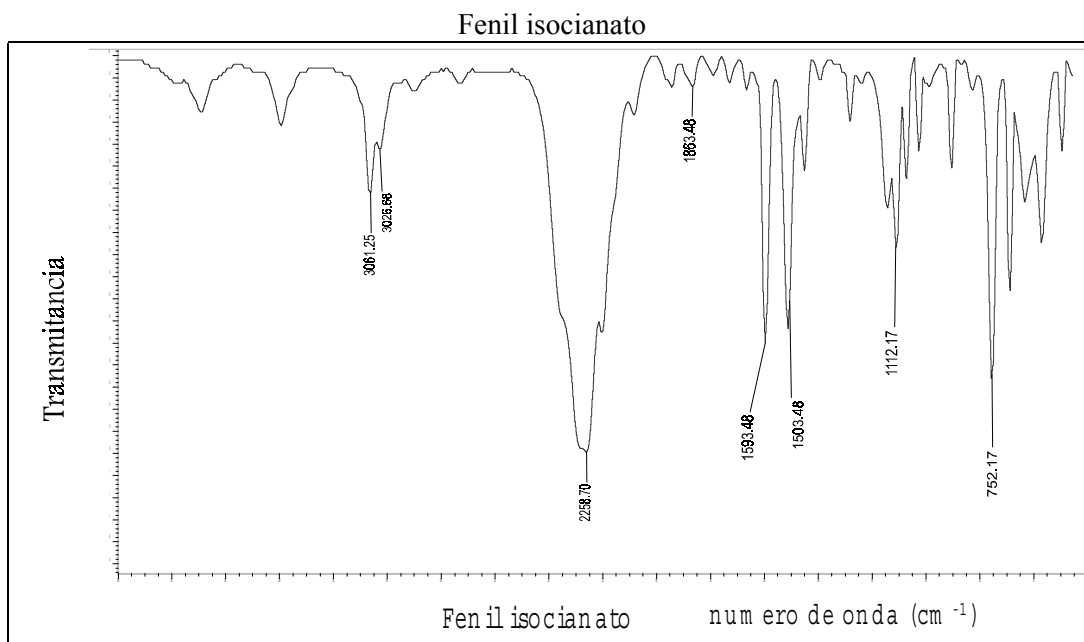
Ejercicio #6



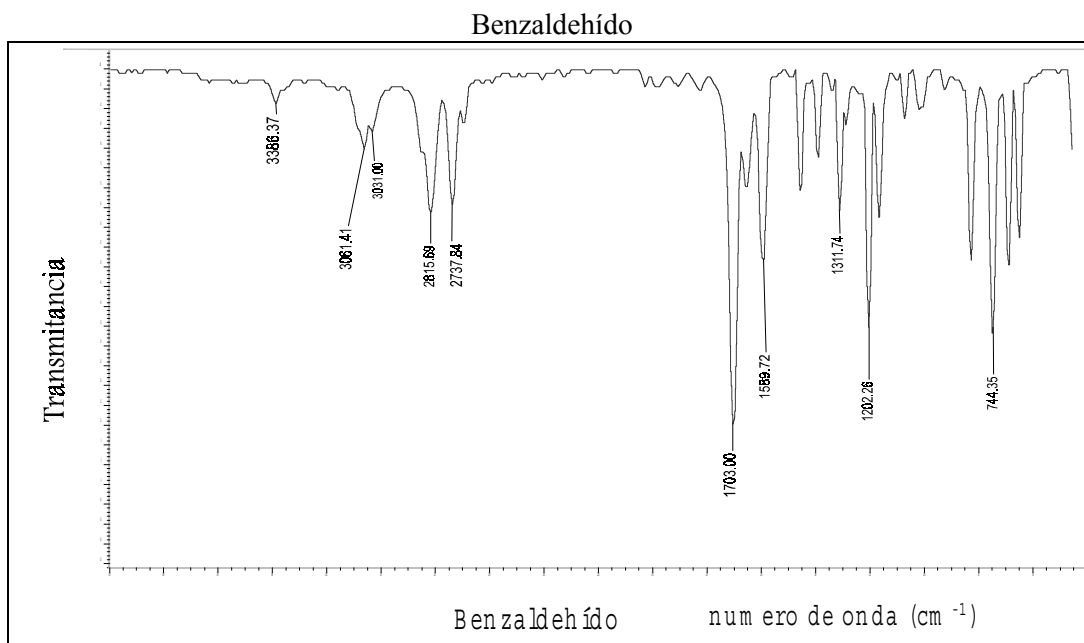
Ejercicio #7



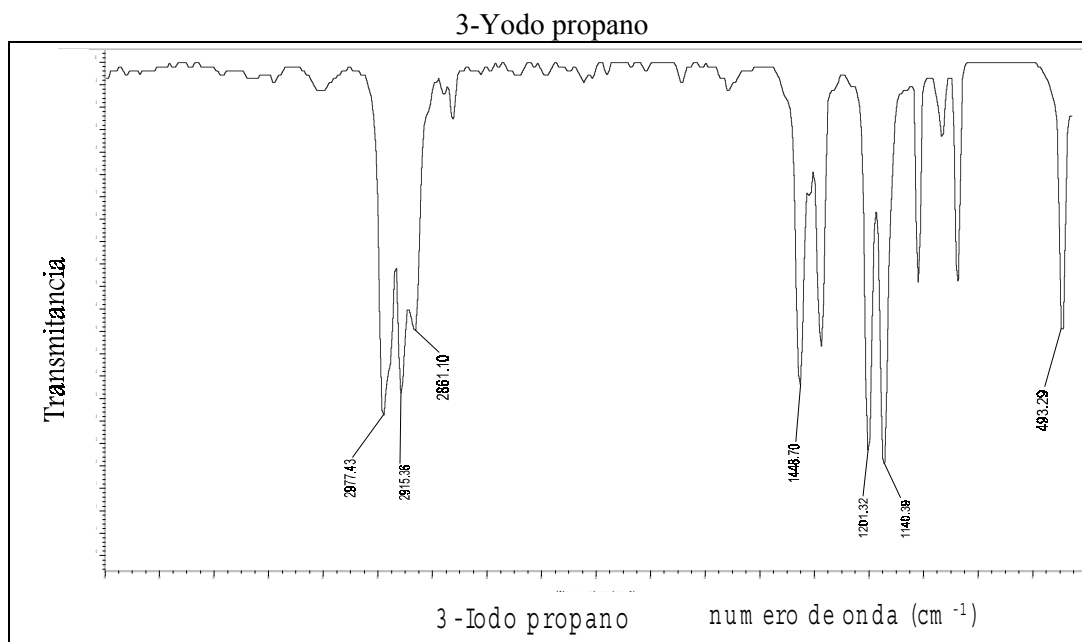
Ejercicio #8



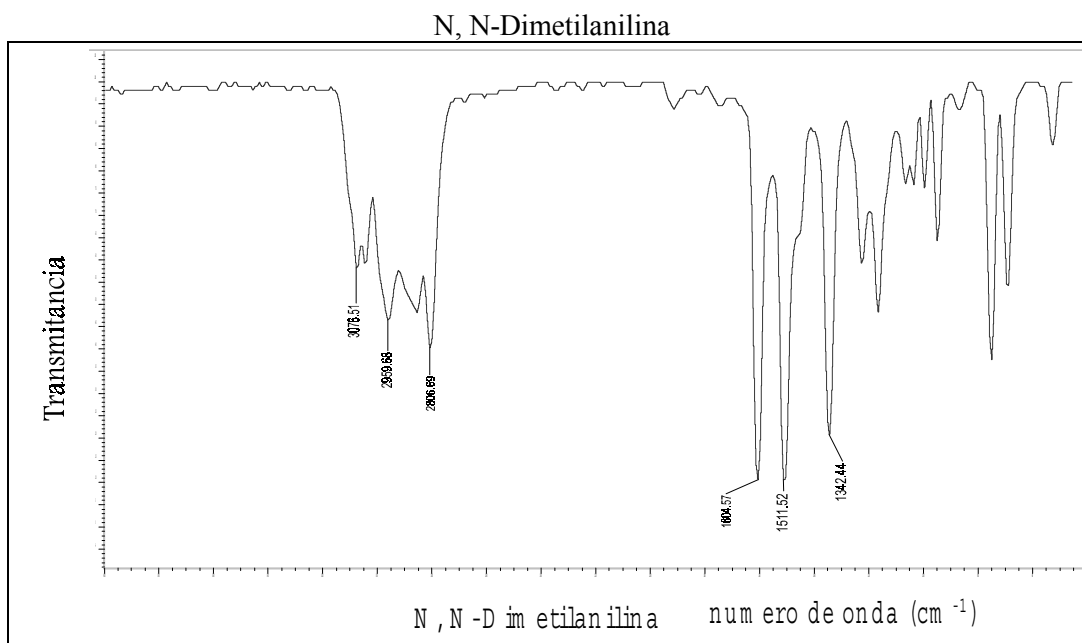
Ejercicio #9



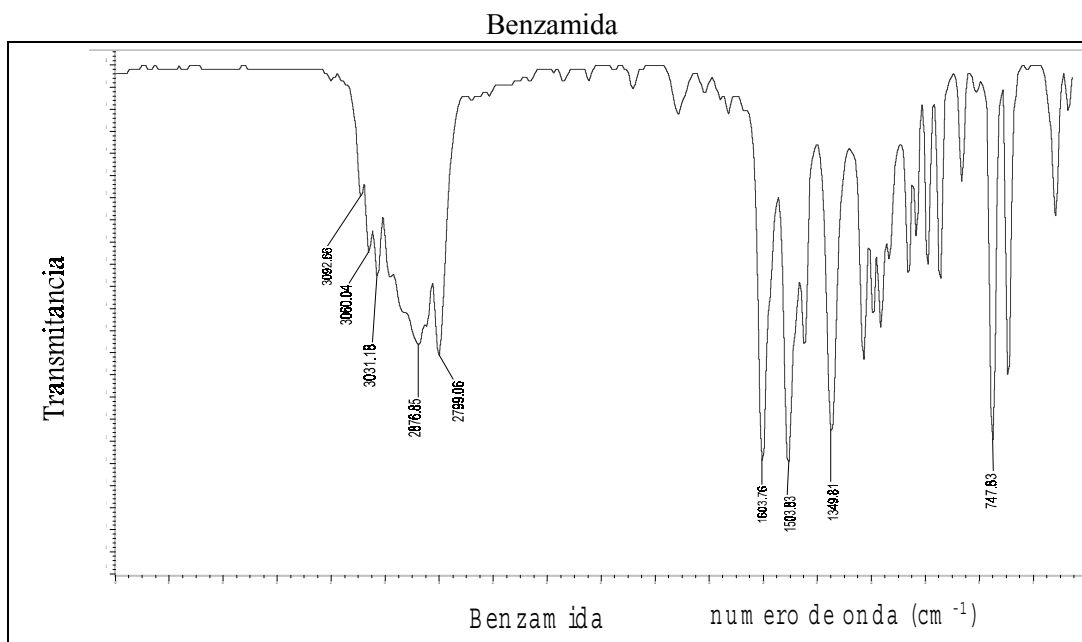
Ejercicio #10



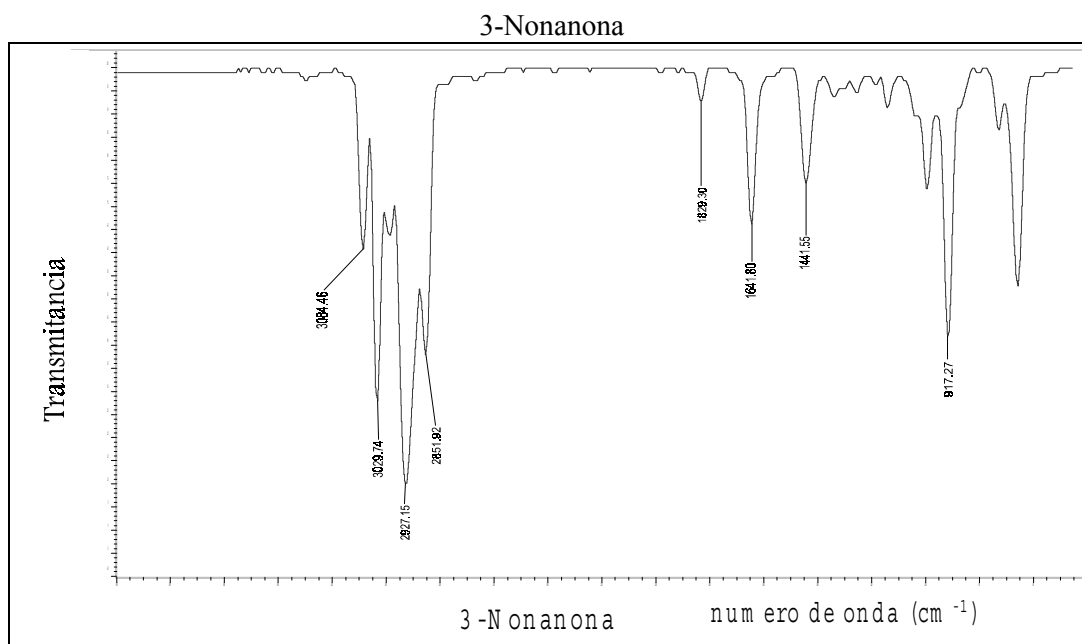
Ejercicio # 11



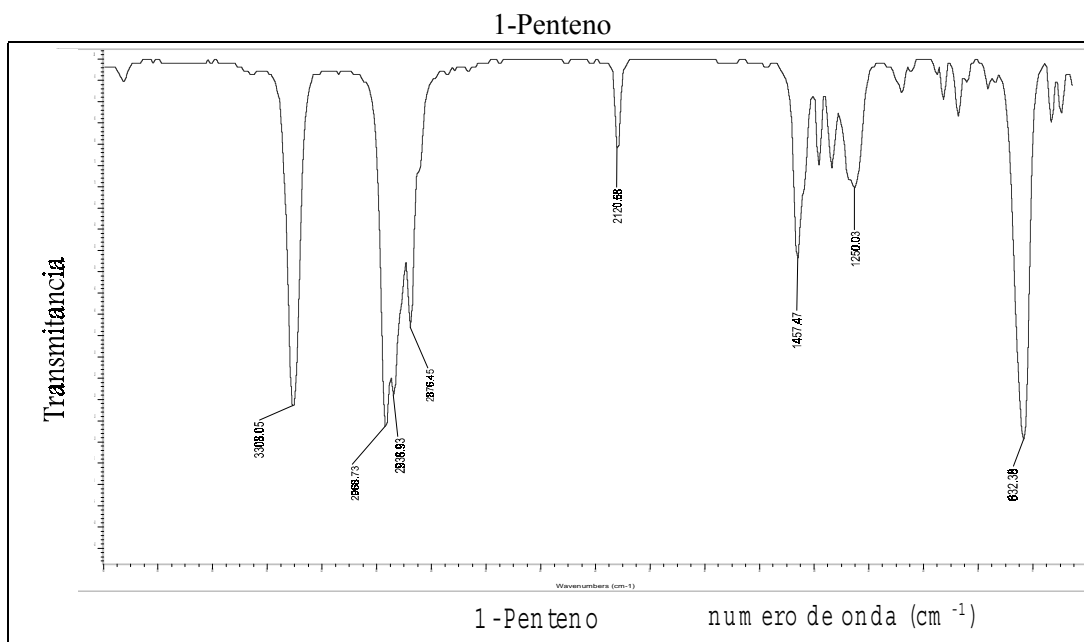
Ejercicio #12



Ejercicio #13

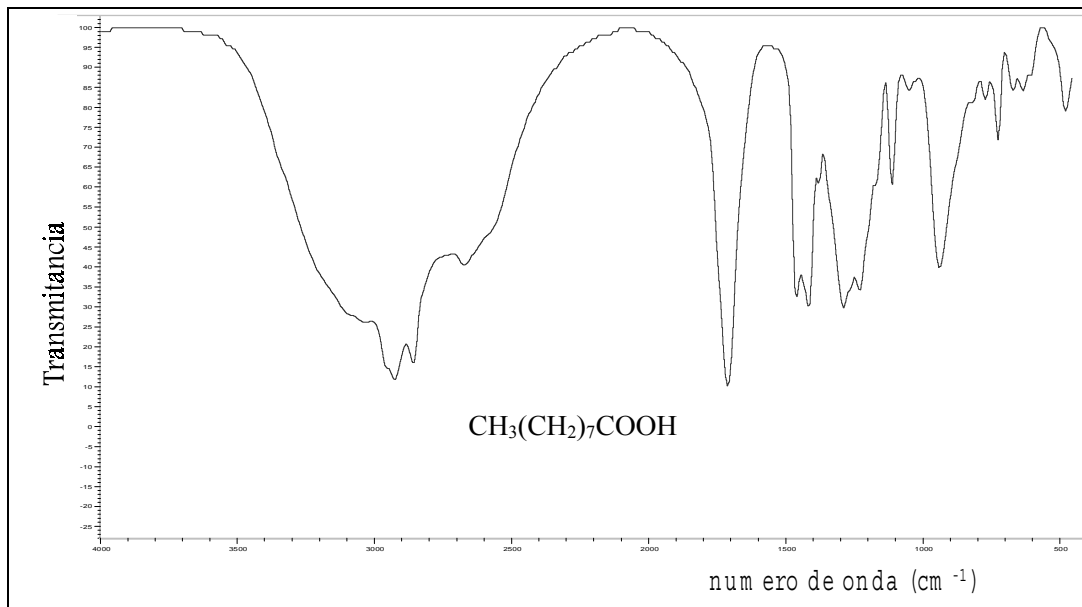


Ejercicio #14

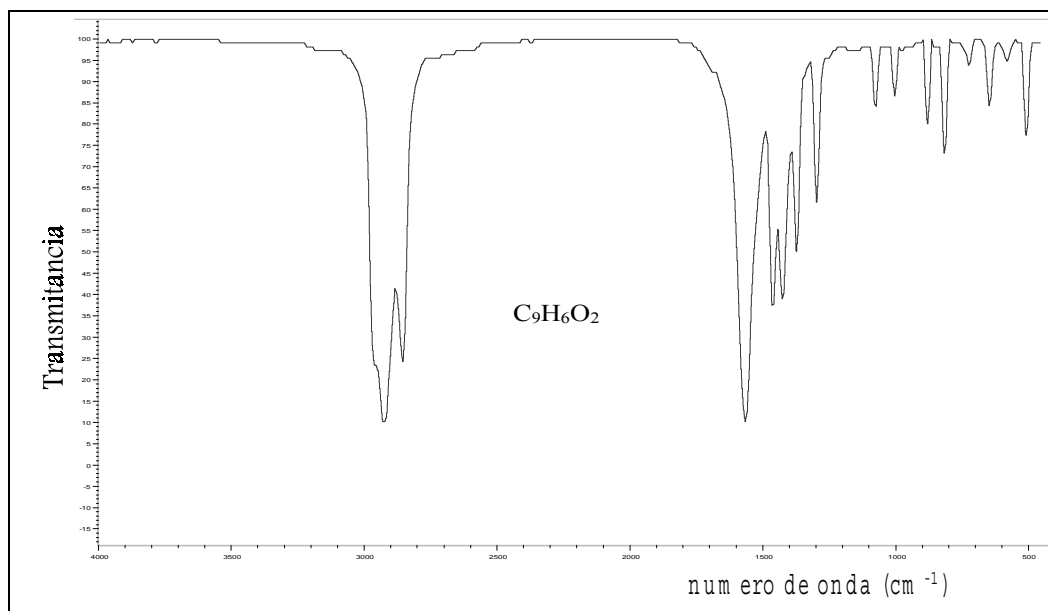


Ejercicio #15

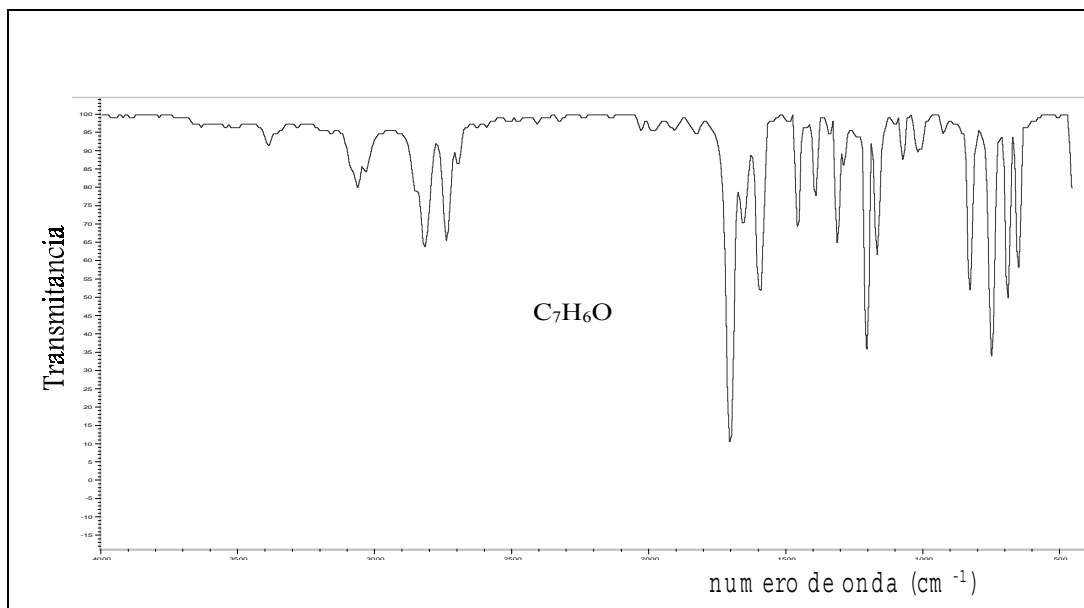
Asignar en los siguientes espectros de IR, los grupos funcionales que correspondan a la siguiente fórmula molecular y calcule el grado de insaturación.



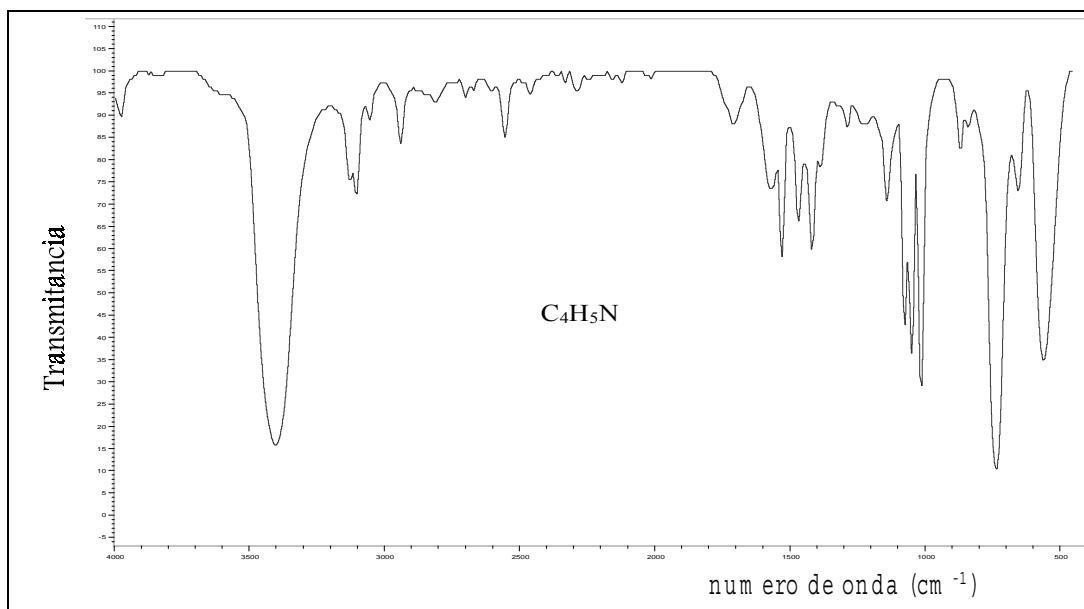
Ejercicio #16



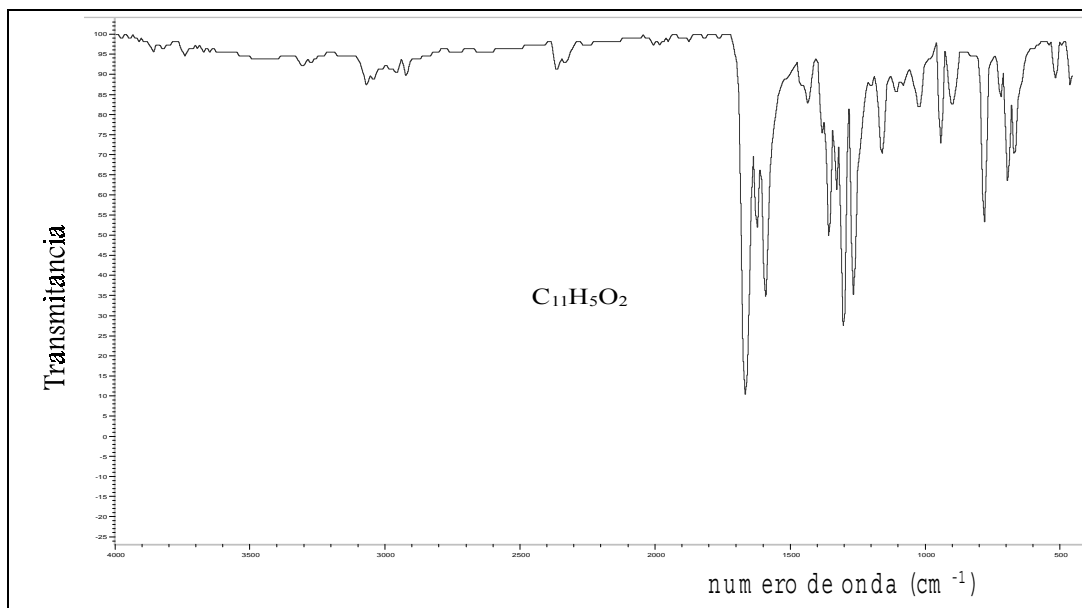
Ejercicio #17



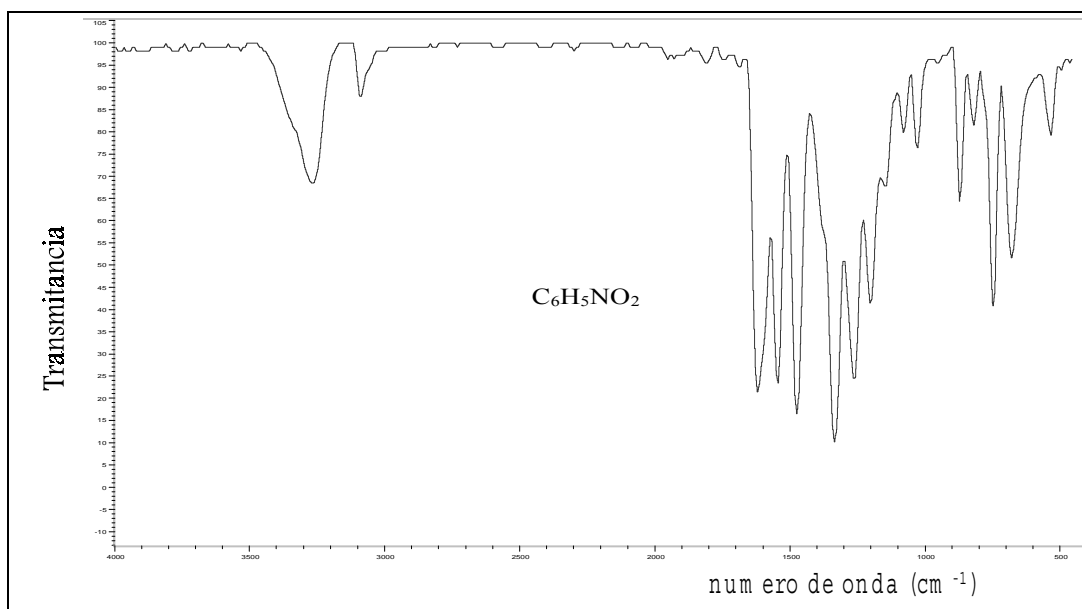
Ejercicio #18



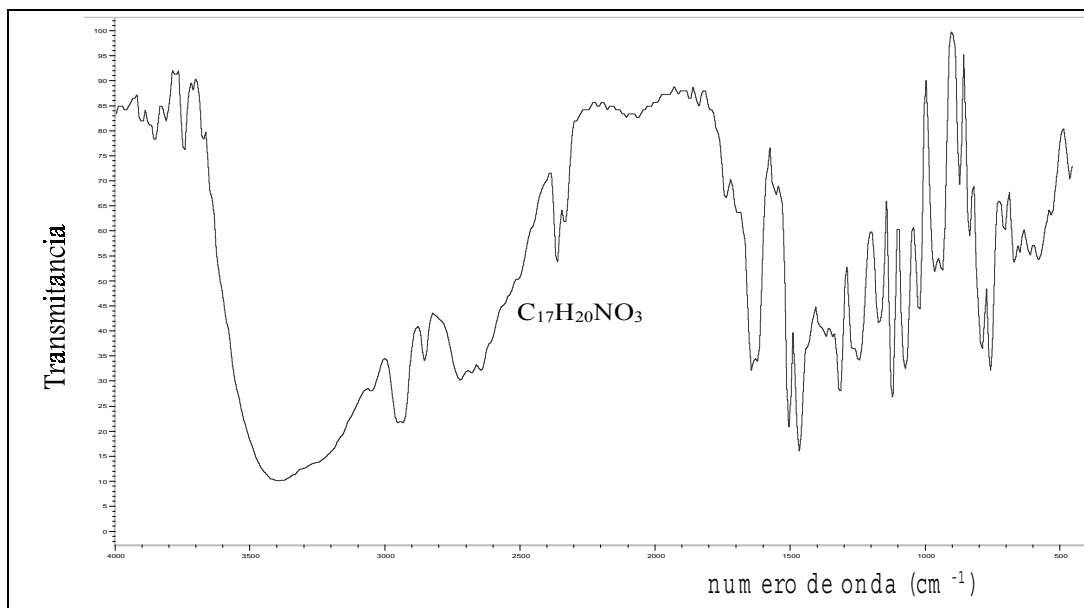
Ejercicio #19



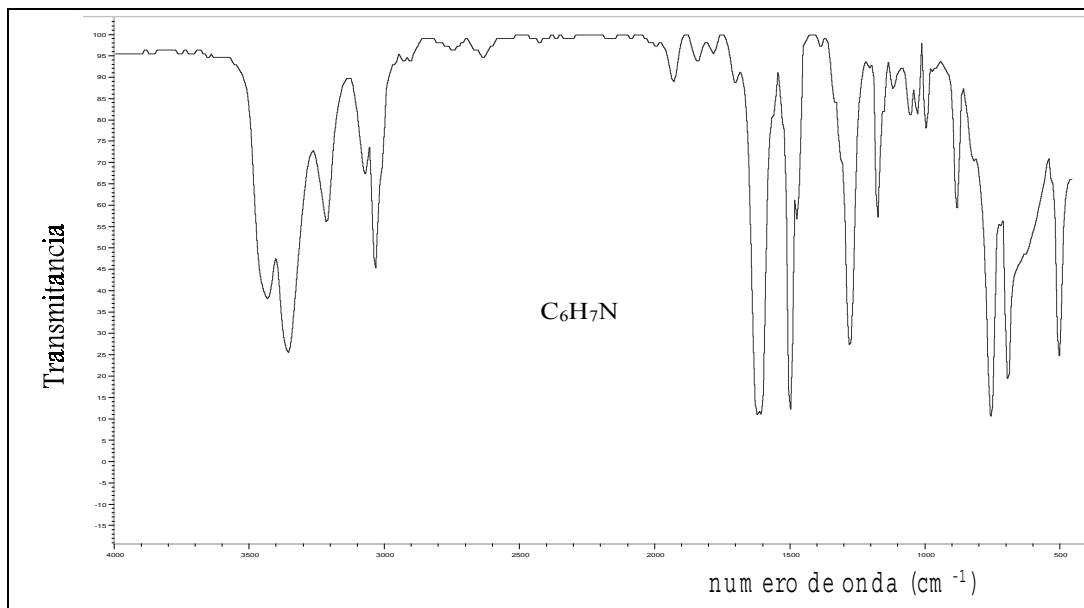
Ejercicio #20



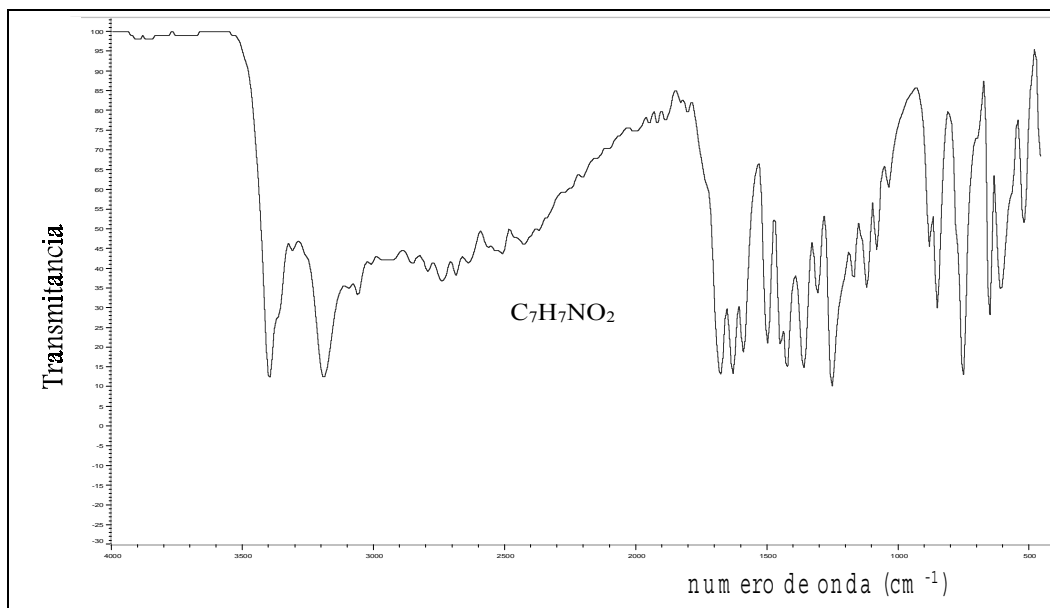
Ejercicio #21



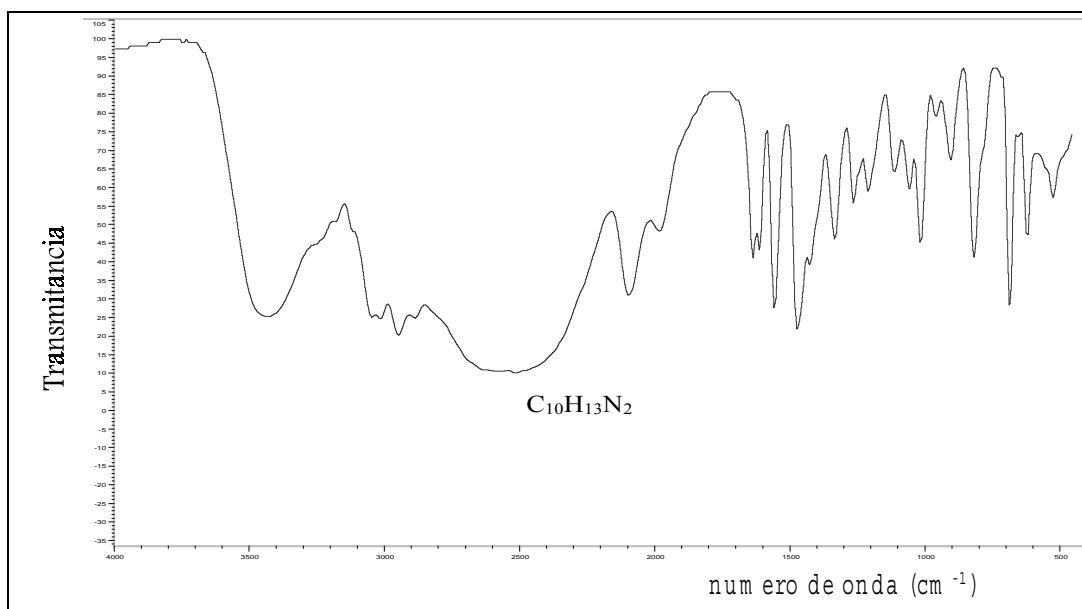
Ejercicio #22



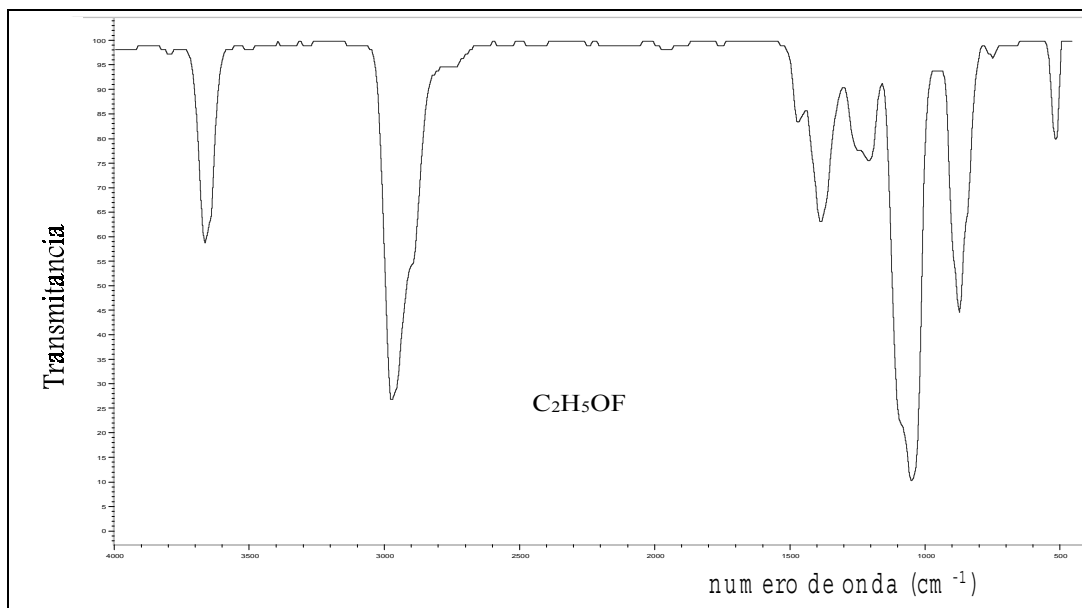
Ejercicio # 23



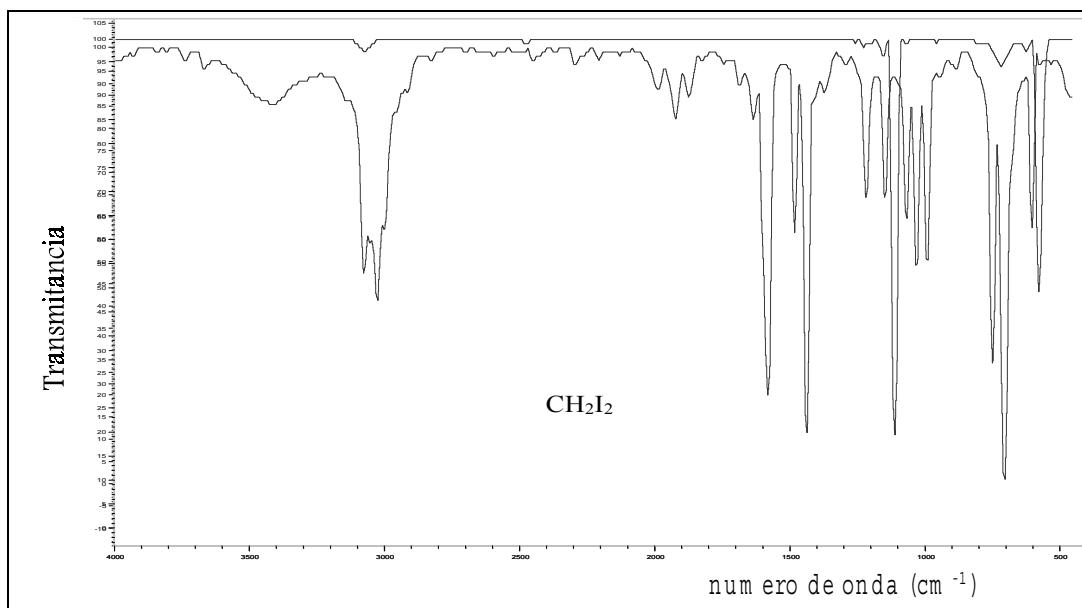
Ejercicio #24



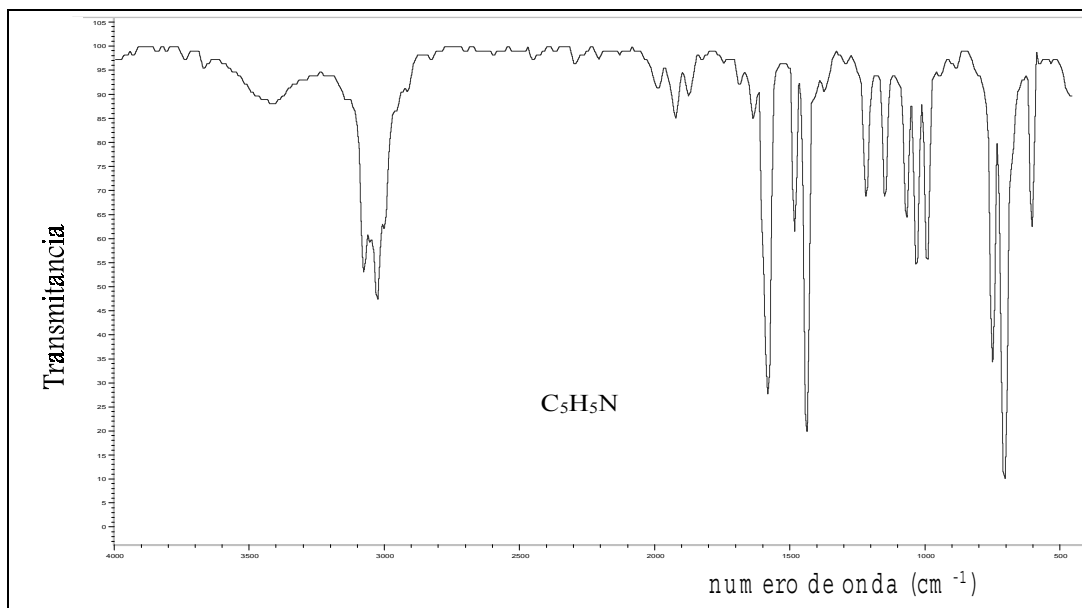
Ejercicio #25



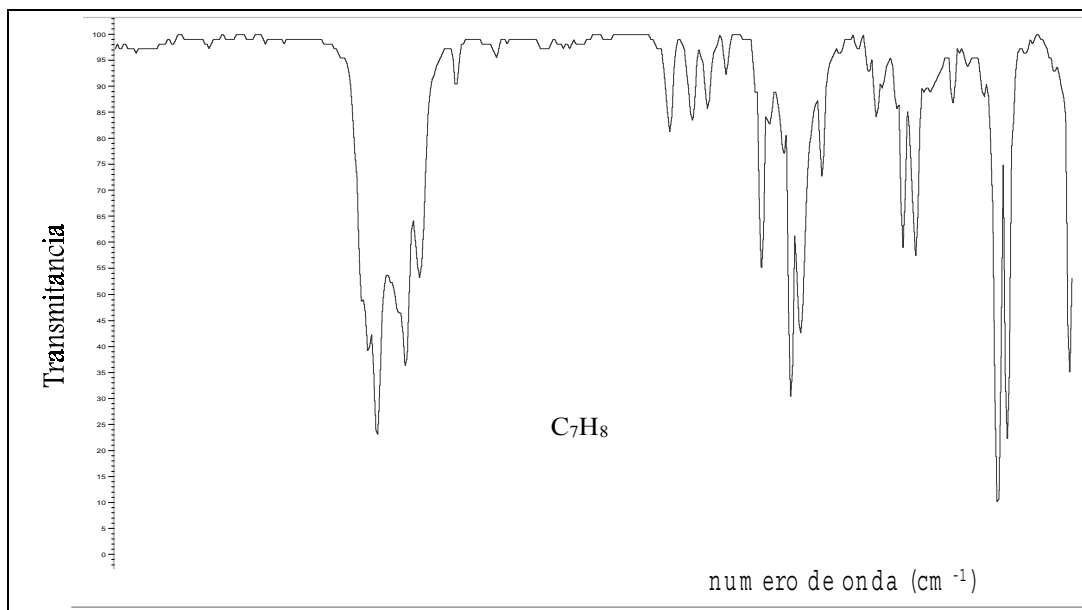
Ejercicio #26



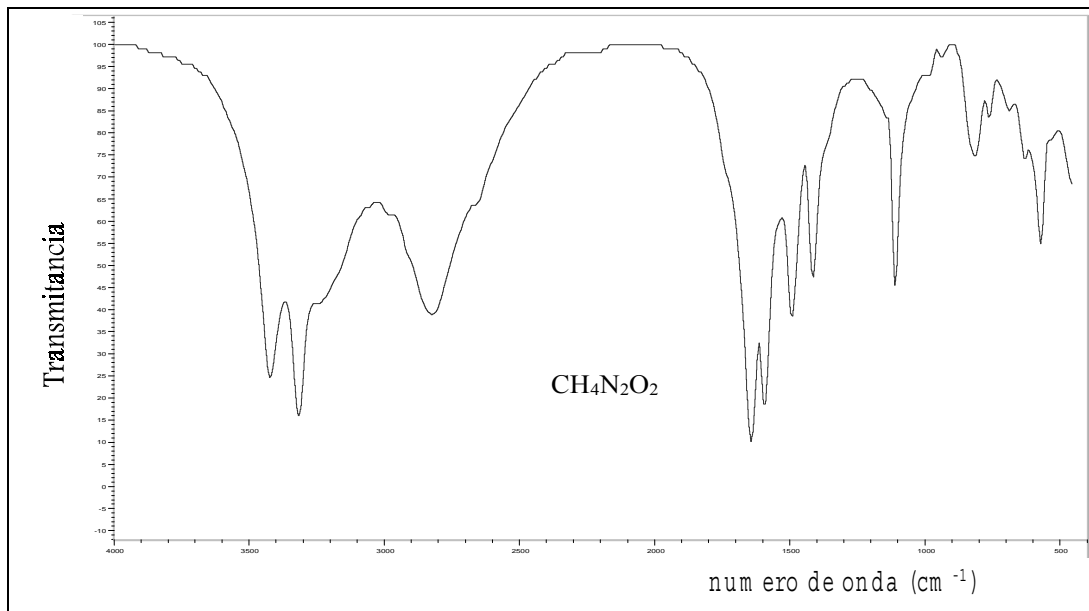
Ejercicio #27



Ejercicio #28



Ejercicio #29



Ejercicio #30

5.10. Compuestos Inorgánicos

Al igual que los compuestos orgánicos, un compuesto inorgánico o un organometálico irradia en luz infrarroja obteniendo una respuesta de absorción; por ello se extiende en su apreciación la utilidad de la espectroscopia de IR para sistemas inorgánicos. Figura 76.

20, 21, 22

Por ejemplo:

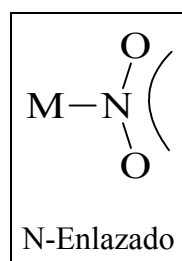


Figura 76. El ión nitrilo funciona como ligante

Se encontró que en los complejos en los cuales el oxígeno del NO_2^- forma el enlace de coordinación las frecuencias de absorción aparece en los intervalos de $1500 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ para $\text{N}=\text{O}$ y $1100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ para $\text{NO}-\text{O}$. En los complejos en los que el N del NO_2^- forma enlaces con el Oxígeno y presenta frecuencias de absorción similares que aparecen en los intervalos de $1340 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ y $1430 - 1360 \text{ cm}^{-1}$. Figura 77. ^{20, 21, 22}

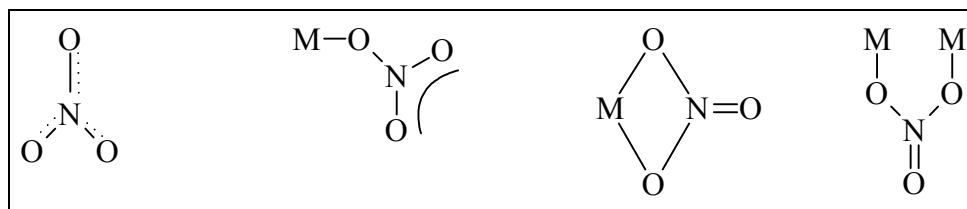


Figura 77. El ión nitrito se coordina por Nitrógeno ó por Oxígeno.

5.10.1. Frecuencias de IR para Compuestos Inorgánicos

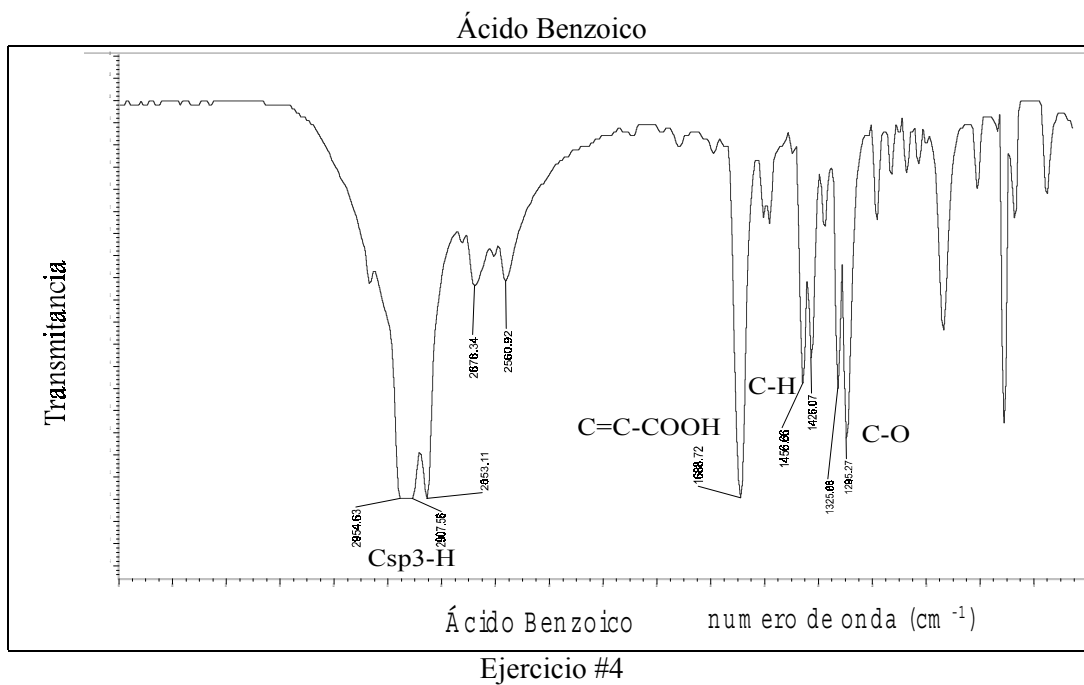
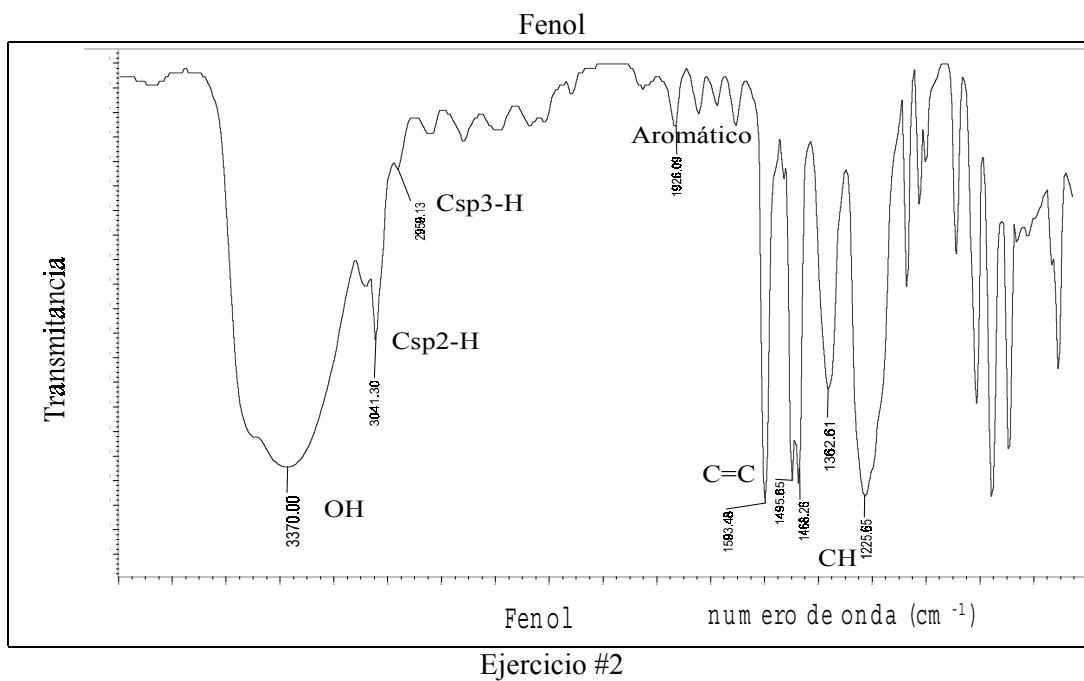
De manera general se puede decir que un metal enlazado a un ligante, puede presentar algún tipo de frecuencia de absorción en el espectro de IR, debido a que el ligante es un compuesto orgánico que puede observarse en el infrarrojo, a continuación se mencionarán algunos complejos y su frecuencia de absorción en el Infrarrojo. Tabla 4.^{20, 21, 22}

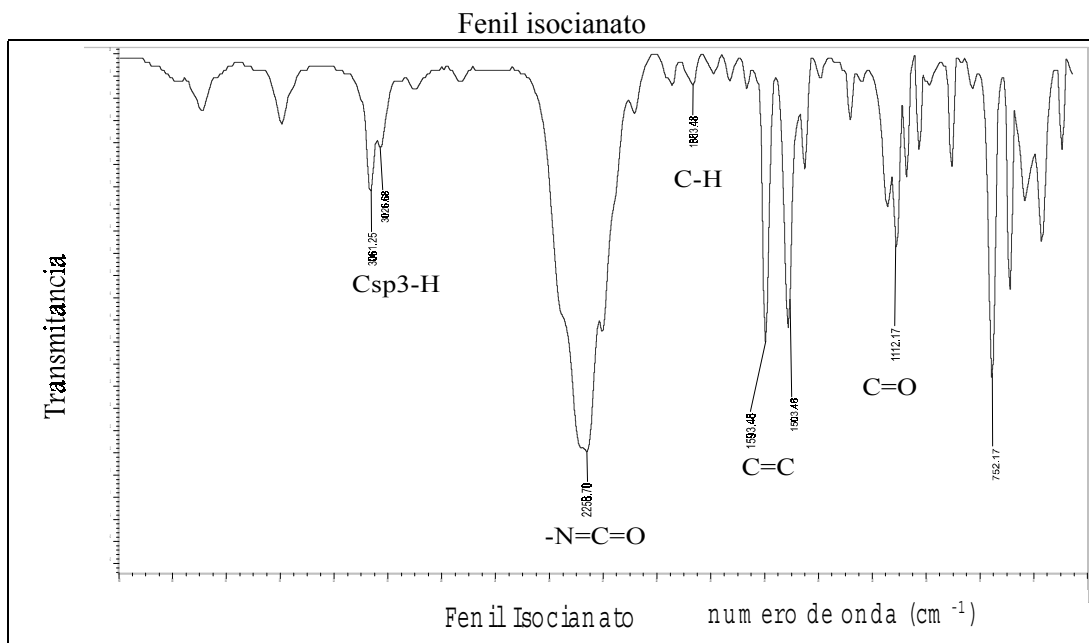
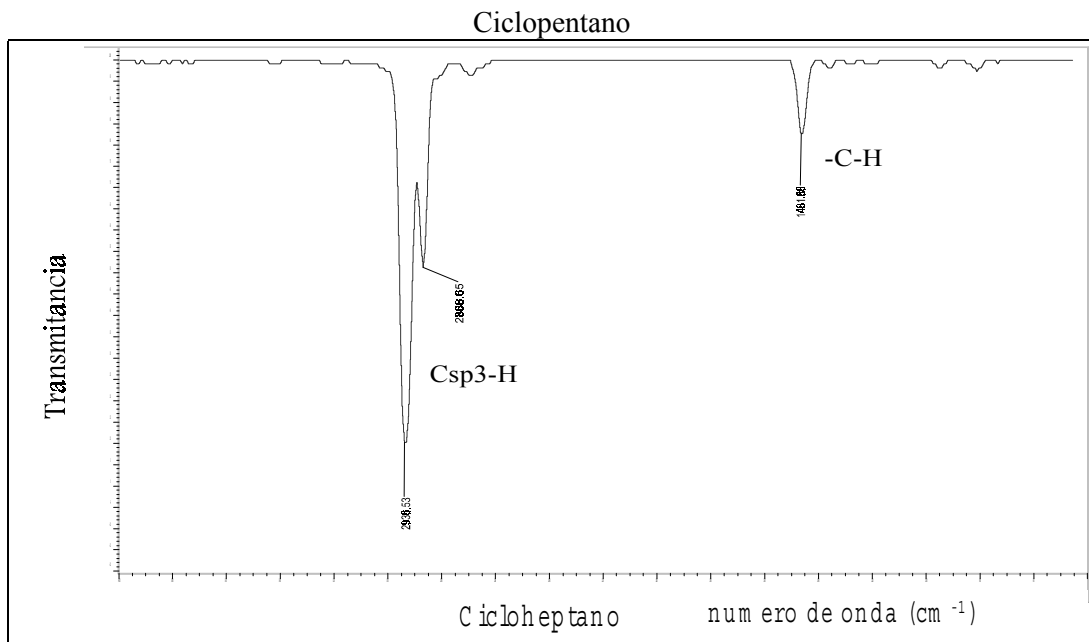
Tabla 4. Frecuencias de absorción para compuestos inorgánicos.

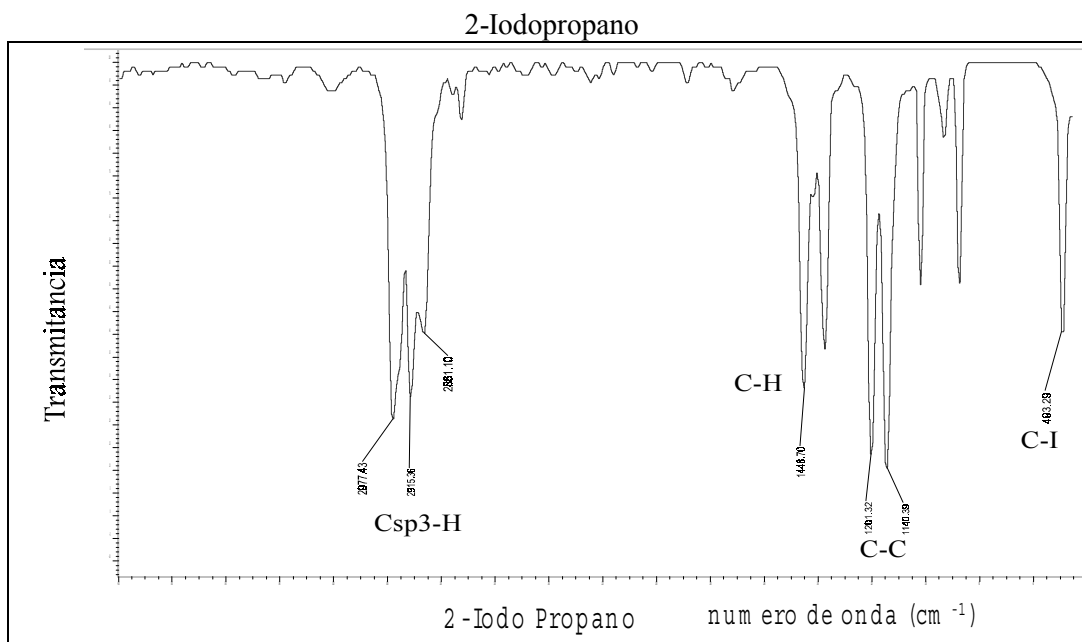
SAL	cm ⁻¹
NaSCN	758 débil 940 variable, débil, ancho 1620 medio 2020 Stretch 3330 medio
KSCN	746 medio 945 variable débil, variable ancho 1630 medio 2020 Stretch 3400 medio
NaNO ₂	836 medio fuerte 1358 variable fuerte 1790 variable débil 2428 variable débil
Na ₂ SO ₄	645 débil 1110 variable fuerte
K ₂ SO ₄	1110 variable fuerte
NaClO ₃	935 fuerte 965-990 variable fuerte
KClO ₃	938 débil 962 variable fuerte
NaClO ₄ *H ₂ O	1110 variable fuerte, ancho 1630 (H ₂ O) fuerte 2030 variable débil
KClO ₄	627 débil
KClO ₄	940 variable débil
	1075 fuerte
	1140 fuerte
NaBrO ₃	1990 variable débil
	807 variable fuerte
KBrO ₃	790 variable fuerte
NaIO ₃	767-775 variable fuerte 800 medio

EJERCICIOS RESUELTOS

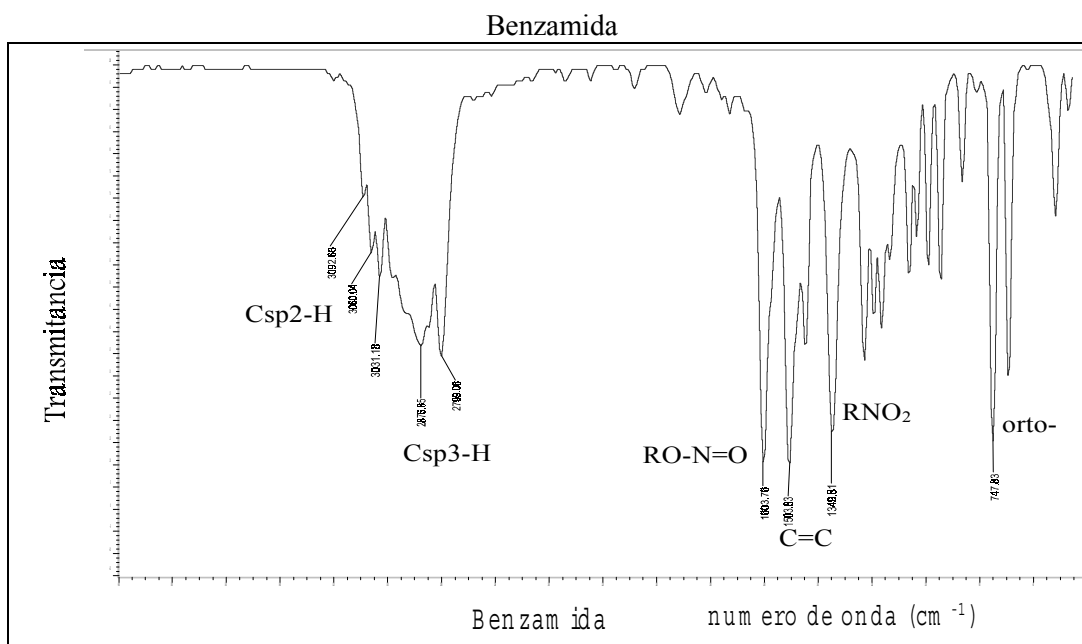
5.11. Ejercicios Resueltos







Ejercicio #11



Ejercicio #13

6. Conclusiones

- ⇒ Se elaboró un manual y un programa multimedia llamado **ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE E INFRARROJO, FUNDAMENTOS Y RESOLUCIÓN DE ESPECTROS**, dicho programa está incluido en un compact disk ejecutable en cualquier computadora personal compatible con IBM.
- ⇒ Se realizó una recopilación bibliográfica, así como un método sistemático para el estudio de los compuestos químicos de acuerdo a los componentes que contienen y de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas.
- ⇒ Se revisaron los conceptos teóricos más importantes de la espectroscopia ultravioleta-visible e infrarrojo y sus fundamentos, tanto sus diferencias como sus semejanzas.
- ⇒ Se propusieron una serie de ejercicios y sin resolver para cada una de las técnicas espectroscópicas.
- ⇒ El programa multimedia fue realizado en Macromedia Flash 5[®] utilizando los estándares actuales de programación, con la finalidad de garantizar su compatibilidad a largo plazo.
- ⇒ El programa multimedia en conjunto con el trabajo escrito son una herramienta didáctica que proporcionará a los estudiantes elementos necesarios para la comprensión de los dos tipos de espectroscopias mencionadas, así como la interpretación de los espectros correspondientes.

7. Referencias Bibliográficas

1. Barrow G. M. *Introduction to molecular spectroscopy*. McGraw-Hill. USA. (1962).
2. Levine Iran N. *Molecular spectroscopy*. Wiley - Intersciencie. USA. (1975).
3. Condon E. U. and Shortley G. H. *The theory of atomic spectra*. Cambridge University Press. UK. (1970).
4. Splitter Janet S. *Applications of mass spectroscopy to organic stereochemistry*. VCH Publishers, Inc. NY, USA. (1994).
5. Colthup Norman B., Daly Lawrence H. and Stephen E. Wiberly. *Introduction to infrared and raman spectroscopy*. 3^a. Academic Press. USA. (1990).
6. Whitaker David. *Interpreting organic spectra*. Royal Society of Chemistry. Cambridge, UK. (2000).
7. Struvewalter S. *Fundamentals of molecular spectroscopy*. Wiley - Intersciencie. USA. (1989).
8. Silvertin Robert M., Webster Francis X. *Spectrometric identification of organic compounds*. 6^a. John Wiley & Sons. Inc. USA. (1997).
9. Roegers Noel P. G. *A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structure*. John Wiley & Sons. USA. (1994).

-
10. Harwood Lawrence M. and Clardge Timothy D. W. *Introduction to organic spectroscopy*. Zeneca, USA. (1997).
 11. Sterhell S. and Kalman JR. *Organic structures from spectro*. John Wiley & Sons. Inc. USA. (1986).
 12. Siesler H. W., Ozaki Y., Kwata S., Heise H. M. *Near-Infrared spectroscopy: Principles, instruments, applications*. Wiley, Germany. (2002).
 13. Thomas J. K. Michael. *Ultraviolet and visible spectroscopy*. John Wiley & Sons. NY,USA. (1997).
 14. Nyquist Richard A. and Kagil Ronald O. *Spectra of inorganic compounds (3800-45 cm⁻¹)*. Press San Diego. USA. (1971).
 15. Jaffé H. H. and Milton Orchin. *Theory and applications of ultraviolet spectroscopy*. John Wiley and Sons, Inc. USA. (1996).
 16. Prestch Erno, Seibl Joseph and Wilhem Simon. *Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*. Springer – Verlag Ibérica. Barcelona. (1998).
 17. Dyer, J. R. *Applications of absorption spectroscopy of organic compounds*. Pretince Hall, Inc. USA. (1965).
 18. Nakanishi Koji, Philipa H. Solomon. *Infrared absorption spectroscopy-practical*. 2^a. Emerson Adams Pr, Inc. USA. (2000).

-
19. Crabtree Robert H. *The organometallic chemistry of the transition metals*. 3^a. Wiley - Intersciencie. USA. (2000).
20. Nakamoto Kazuo. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Vol. Two. 5^a. John Wiley & Sons. NY, USA. (1997).
21. Angelici R. J. *Synthesis and technique in inorganic chemistry*. 2^a. University Books. USA. (2000).
22. Jolly William L. *The synthesis and characterization of inorganic compounds*. **Chapt. 21**. Waveland Press. USA. (1991).
23. Concise J. D. Lee. *Inorganic chemistry*. 5^a. Champman and Hall. USA. (1996).