

La Mecánica Cuántica. La Espectroscopia Infrarroja

1. La Espectroscopia Infrarroja

La luz que ven nuestros ojos no es más que una parte del espectro electromagnético. La luz se puede considerar como un haz de fotones, partículas sin masa que se mueven de forma sinusoidal a la velocidad de la luz y cada fotón posee una energía dada. Las distintas radiaciones no son más que los mismos fotones oscilando a distintas frecuencias, por ello las radiaciones se agrupan en función de la energía que poseen. En la siguiente figura se muestran los distintos grupos de Radiaciones Electromagnéticas.

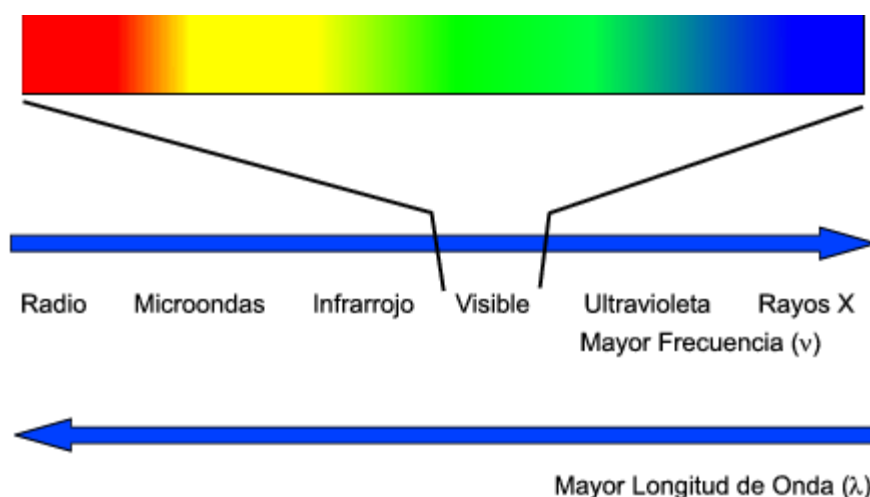


Figura 1. Radiación Electromagnética

Se distinguen:

- Ondas de Radio (de $5 \cdot 10^{-8}$ a $1.5 \cdot 10^{-4}$ Kcal/mol)
Utilizadas en las comunicaciones de Radio (AM, FM), Televisión (UHF, VHF) o Telefonía
- Radiación Microondas (de $1.5 \cdot 10^{-4}$ a $2 \cdot 10^{-3}$ Kcal/mol)
Aunque de muy baja energía son capaces de hacer rotar los enlaces que poseen libre giro
- Ondas Telemétricas (de $2 \cdot 10^{-3}$ a $3 \cdot 10^{-2}$ Kcal/mol)
- Radiación Infrarroja (de 10^{-2} a 38 Kcal/mol)

Esta radiación es capaz de hacer vibrar los enlaces

- Radiación Visible (de 38 a 70 Kcal/mol)

Es la detectada por el ojo humano, todo compuesto químico que posee color absorbe esta radiación. Desde un punto de vista químico implican la promoción electrónica a niveles de energía mayor. Es decir saltos electrónicos entre orbitales ocupados y vacíos pero no pueden producir procesos de ionización

- Radiación Ultravioleta (de 70 a 2600 Kcal/mol)

Es muy alta en energía y capaz de producir estados excitados de moléculas con alta energía que pueden evolucionar de forma fotoquímica a otros compuestos.

- Radiación de Rayos X (más de 2600 Kcal/mol)

2. Energía de una Radiación

De todas ellas, sólo la Radiación Visible puede ser detectada por el ojo humano, aunque es posible detectar todas las radiaciones utilizando sensores adecuados.

Cada Radiación Electromagnética tiene asociada una frecuencia de oscilación (ν expresada en s^{-1}) y una longitud de onda (λ) que se encuentran relacionadas por la velocidad de la luz ($c = 299792458 \text{ m/s}$)

$$c = \lambda \times \nu$$

Cualquiera de estos dos valores permite conocer la Energía asociada para una Radiación Electromagnética, ya que la Energía es proporcional a la frecuencia:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda$$

Donde h es la constante de Planck ($6.6260693 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) y E la Energía de la radiación expresada en Julios ($1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$).

3. La Radiación Infrarroja

La Radiación Infrarroja se encuentra energéticamente por debajo de la luz roja y su rango de Energía oscila entre $3 \cdot 10^{-2}$ y 38 Kcal/mol .

Energía (<i>Kcal/mol</i>)	ν (s^{-1})	λ (μm)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})
38.2	$4.00 \cdot 10^{14}$	0.75	13333
	NIR		
9.54	$1.00 \cdot 10^{14}$	3	3333
	MWIR		
1.18	$1.20 \cdot 10^{13}$	25	400
	FIR		
$2.86 \cdot 10^{-2}$	$3.00 \cdot 10^{11}$	1000	10

Tabla 1. Regiones del Infrarrojo.

Las distintas regiones del Infrarrojo (IR) se designan (Figura 2):

- Infrarrojo Cercano (Near InfraRed (NIR): $0,75-3 \mu m$) utilizado en los mandos a distancia, las gafas de visión nocturna o en telecomunicaciones por fibra óptica.
- Infrarrojo Medio (Mid Wavelength InfraRed: $3-25 \mu m$) utilizado en los visores térmicos, los termómetros de infrarrojo o los misiles guiados por infrarrojo. Este rango de frecuencias corresponde con la energía necesaria para que los enlaces de una molécula vibren.
- Infrarrojo Lejano (FIR Far InfraRed: $25-1000 \mu m$) esta zona es de utilidad muy limitada en la actualidad.

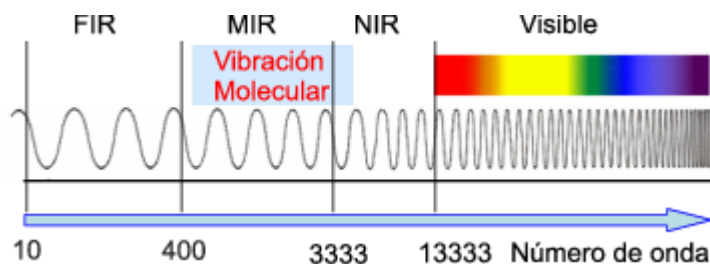


Figura 2. Rangos de la Región Infrarroja

Usualmente la espectroscopia infrarroja registra los espectros de las moléculas entre $2,5$ y $16 \mu m$ (4000 a 600 cm^{-1}). La unidad de medida más utilizada es el número de onda expresado en cm^{-1} que es equivalente a la inversa de la λ ($\tilde{\nu} = 1/\lambda = c \cdot \nu$).

4. Tipos de Vibraciones

La Radiación Electromagnética Infrarroja interacciona con la materia y produce vibraciones moleculares. Estas vibraciones pueden ser de dos tipos:

1. Vibraciones de Tensión ν_{A-B}
2. Vibraciones de Flexión δ_{ABC}

Las vibraciones de Tensión son el resultado de alargar o reducir la longitud de todos o

algunos de los enlaces presentes en la molécula.

Las vibraciones de Flexión corresponden con deformaciones donde participan al menos tres átomos y dan lugar a una modificación no sólo de los enlaces sino también de los ángulos que los átomos poseen.

Estas vibraciones tienen lugar a una frecuencia dada según el tipo de enlace de la molécula y por tanto interactúan sólo con determinadas Radiaciones de IR que posean la frecuencia apropiada.

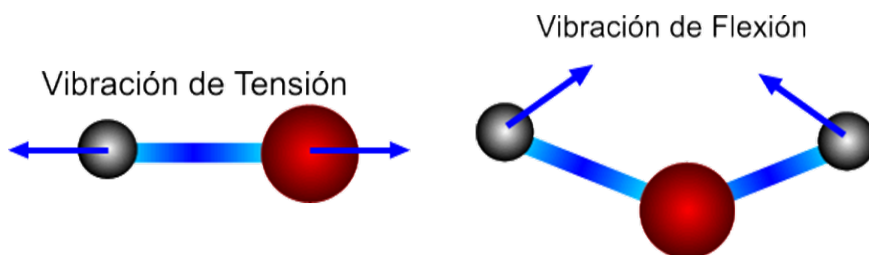


Figura 3. Vibraciones de Tensión y Flexión

5. El Espectro de Infrarrojo

El Espectro de Infrarrojo de una molécula orgánica se obtiene fácilmente colocando una muestra de la molécula orgánica frente a una lámpara de Infrarrojos que emita radiación a todas las longitudes de onda del Infrarrojo (Infrarrojo es calor por ello las lámparas de Infrarrojo no son más que resistencias calentadas a determinadas temperaturas). La molécula orgánica posee unos enlaces que pueden vibrar a determinadas frecuencias y cuando la radiación de la lámpara de Infrarrojos pasa a través de la muestra orgánica aquellas frecuencias que coinciden con las de vibración de la molécula son absorbidas por la muestra mientras que el resto de la luz Infrarroja no es absorbida (Figura 4).

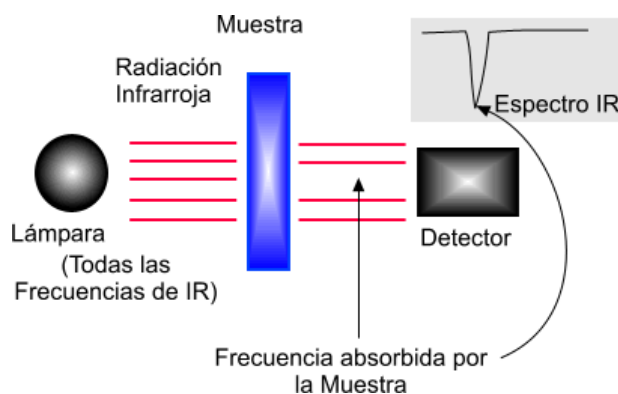


Figura 4. Esquema de un Espectrómetro IR

6. El Espectro del Metanol

El Espectro de IR del Metanol tiene la siguiente forma (Figura 5)

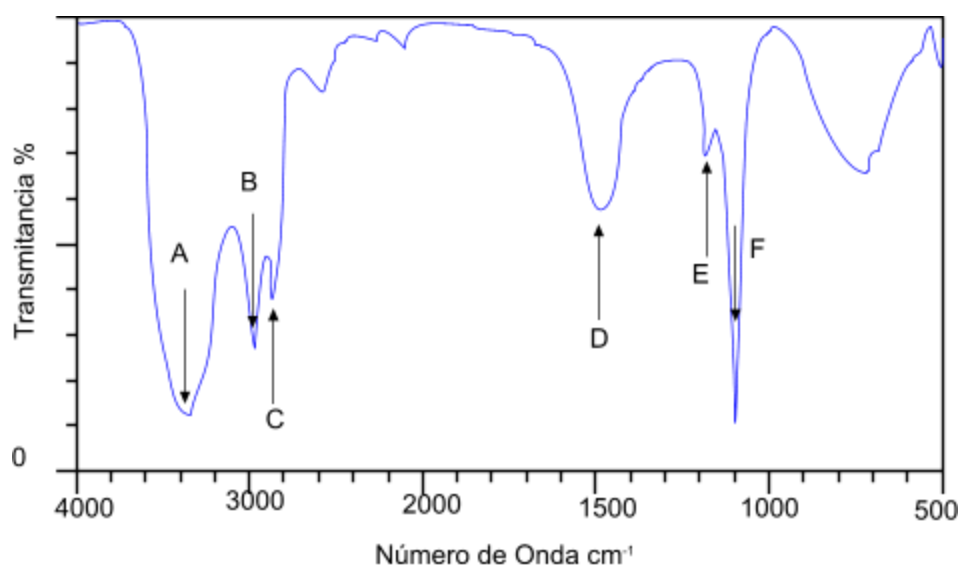


Figura 5. Espectro de IR del Metanol

Como podemos observar, a determinadas frecuencias o número de ondas observamos que la molécula absorbe la Radiación Infrarroja y por tanto el porcentaje de luz transmitida disminuye sustancialmente, son las bandas que se encuentran marcadas con una flecha en el Espectro.

Cada frecuencia observada debe corresponder con una vibración de la molécula, aunque generalmente las bandas son relativamente anchas ya que la frecuencia de vibración se modifica parcialmente debido a la interacción con su entorno cercano. También pueden aparecer ensanchadas por solapamiento de varias vibraciones.

7. Interpretación del Espectro de IR

El Químico Orgánico puede, en base al Espectro de IR de una molécula, reconocer determinados grupos funcionales. Esto se debe a que un determinado grupo funcional posee determinadas frecuencias de vibración que son características de él.

En realidad, la relación existente entre la frecuencia de vibración y la fortaleza de un enlace $X - Y$ puede explicarse pensando en los enlaces como muelles (recordad la Mecánica Molecular) y vendría dada por la Ecuación que describe la Frecuencia de Oscilación de un muelle unido a dos masas, m_X y m_Y .

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K_{X-Y}}{\mu}}$$

Donde:

- K_{X-Y} es la constante de fuerza del enlace
- μ es la masa reducida ($\mu = \frac{m_X \times m_Y}{m_X + m_Y}$)

De forma general el Químico Orgánico divide el espectro de IR en cuatro zonas distintas (figura 6).

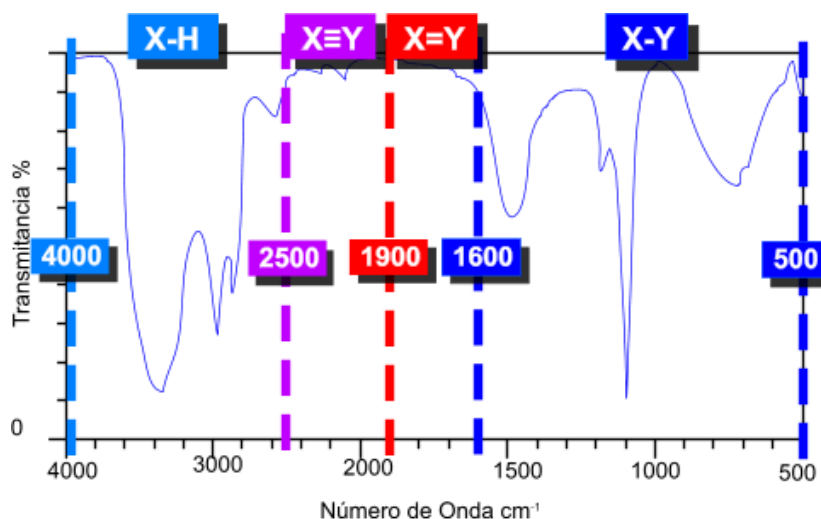


Figura 6. Zonas del IR

Estas zonas se corresponden con las frecuencias de vibración de tensión de distintos tipos de enlace:

- Vibraciones entre 500 y 1600 cm^{-1} : Esta zona corresponde con la frecuencia de vibración de tensión de enlaces simples entre dos átomos distintos de H
- Vibraciones entre 1600 y 1900 cm^{-1} : Es la zona del IR donde tienen lugar las vibraciones de tensión de enlaces dobles
- Vibraciones entre 1900 y 2500 cm^{-1} : Es la zona del IR donde tienen lugar las vibraciones de tensión de enlaces triples
- Vibraciones entre 2500 y 4000 cm^{-1} : Es la zona del IR donde tienen lugar las vibraciones de tensión de los enlaces con Hidrógeno.

Esta clasificación es lógica desde el punto de vista energético, la frecuencia es proporcional a la raíz cuadrada de la constante de fuerza, y por tanto a la fuerza del enlace. Así, como los enlaces simples son más débiles que los dobles y estos a su vez más que los triples es de esperar que $\tilde{\nu}(X - Y)$ sea menor que $\tilde{\nu}(X = Y)$ y este a su vez menor que el de un enlace $\tilde{\nu}(X \equiv Y)$.

En el caso de los enlaces $X - H$, al ser su masa reducida menor que la de cualquier enlace $X - Y$ da lugar a un incremento de su $\tilde{\nu}$, el número de onda es inversamente

proporcional a la raíz cuadrada de la masa reducida, y por ello aparecen a mayores frecuencias que los otros.

En la práctica, el Químico Orgánico asocia determinadas frecuencias a determinados grupos funcionales, de esta forma es posible mediante la Espectroscopía Infrarroja reconocer los grupos funcionales presentes en las moléculas.

En las Figuras 7, 8 y 9 mostramos las Frecuencias características de vibración de distintos tipos de enlaces que suelen ser fácilmente reconocibles por medio de la Espectroscopía Infrarroja. La zona entre 400 y 1500 cm^{-1} muestra sólo vibraciones de tensión y flexión que no son muy significativas para el Químico Orgánico.

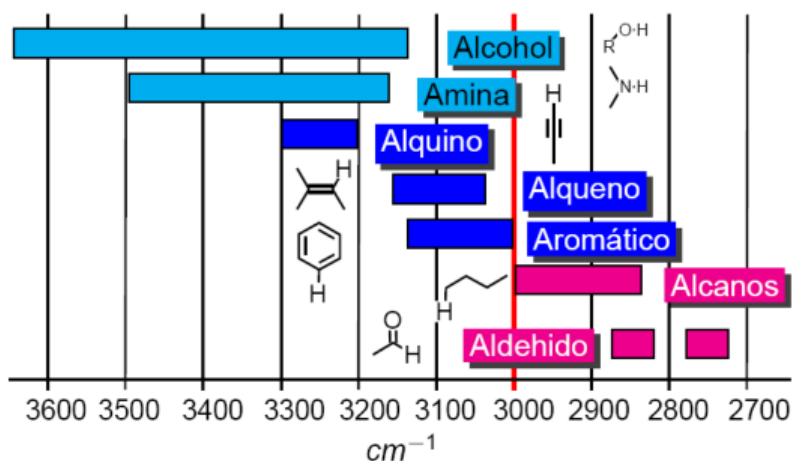


Figura 7. Frecuencias de Vibración de Enlaces X-H

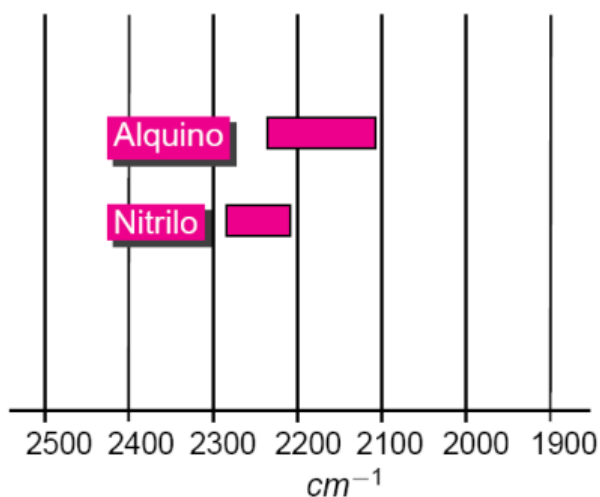


Figura 8. Frecuencias de Vibración de Enlaces Triples

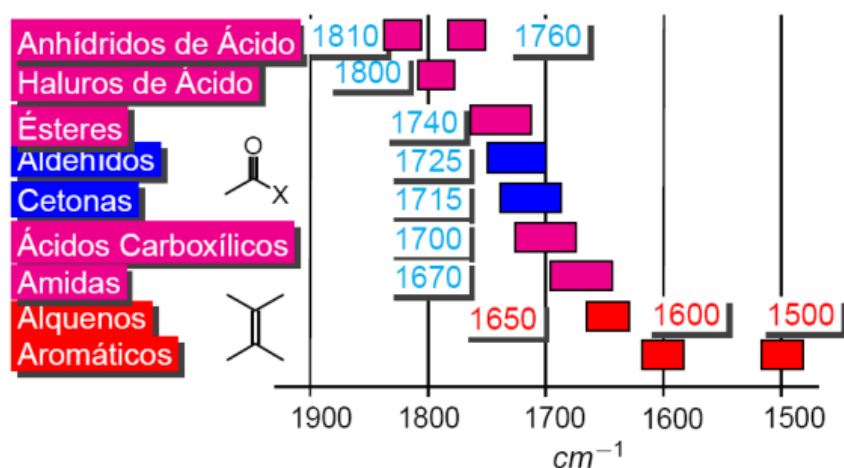


Figura 9. Frecuencias de Vibración de Enlaces Dobles

8. El Cálculo de las Vibraciones Moleculares

Es posible realizar el cálculo teórico de las vibraciones moleculares tanto por Mecánica Molecular como por métodos semiempíricos y *ab initio*.

Para un enlace cualquiera, si consideramos que cumple la Ley de Hooke, su energía será:

$$E_{\text{Enlace}AB} = \frac{1}{2} K_{AB} (x_{AB} - r_{ABeq})^2$$

Y la segunda derivada de la Energía respecto de la distancia de enlace será la Constante de Fuerza de ese enlace:

$$\frac{\partial^2 E_{\text{Enlace}AB}}{\partial x_{AB}^2} = K_{AB}$$

Conocida la constante de fuerza de un enlace y la masa reducida de los átomos que une es posible obtener la frecuencia de vibración en el Infrarrojo, aplicando la ecuación $\tilde{\nu} = 1303\sqrt{K_{X-Y}/\mu}$, y lo podemos ver claramente en la tabla 2.

Tal como muestra la tabla 2 las frecuencias vibracionales no se corresponden exactamente con las frecuencias de grupos determinadas de forma experimental.

Para obtener el espectro de IR teórico de una molécula sigue los pasos que se muestran en el tutorial: *Espectroscopía IR con BrandyMol*.

Enlace	Constante de Fuerza	Frecuencia	Número de Onda	Número de Onda
	MM3 ($m\text{dyn } \text{Å}^{-1}$)	μ (s^{-1})	$\tilde{\nu}_{Exp.}$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}_{Teo.}$ (cm^{-1})
$O - H$	7.63	0.94	3600-3200	3710
$N - H$	6.42	0.93	3500-3200	3417
$C_{sp} - H$	5.97	0.92	3350-3250	3314
$C_{sp2} - H$	5.15	0.92	3100-3000	3078
$C_{sp3} - H$	4.74	0.92	3000-2850	2953
$O = C_{sp2} - H$	4.37	0.92	2850-2750	2835
$C \equiv N$	17.73	6.46	2260-2215	2158
$C \equiv C$	15.25	6.00	2140-2100	2077
$C = O$	11.65	6.86	1800	1698
haluro de ácido				
$C = O$	10.10	6.86	1715	1581
cetona				
$C = O$	9.80	6.86	1700	1558
ácido carboxílico				
$C = C$	7.50	6.00	1650	1457

Tabla 2. Constantes de Fuerza y números de onda Experimentales y teóricos de algunos enlaces típicos

9. Interpretando las Vibraciones

Una vez las vibraciones teóricas son conocidas es posible realizar la asignación de las bandas más intensas del espectro experimental. Es necesario ser muy precavido en la asignación, ya que los errores que comete la Mecánica Molecular o MOPAC en algunos casos son muy grandes ($> 100 \text{ cm}^{-1}$).

En las Figuras 10, 11 y 12 se han interpretado las distintas vibraciones que se observan en el metanol según el movimiento observado en las vibraciones del cálculo de Mecánica Molecular, en general la parametrización de Mecánica Molecular es mejor para el cálculo de las vibraciones teóricas.

El número de frecuencias de vibración que pueden obtenerse para cualquier molécula es el resultado de combinar el movimiento en las tres direcciones del espacio para cada átomo. Por tanto, $3 \times N$ será el número total de combinaciones posibles de cada una de las coordenadas de todos los átomos. Tres de estas combinaciones, cuando todos los átomos se mueven en la misma dirección, corresponderán a las tres traslaciones de la molécula. De igual forma existirán 3 combinaciones de estos movimientos que corresponderán con las rotaciones y por tanto el Número de Vibraciones de un sistema molecular será siempre $(3 \times N) - 6$.

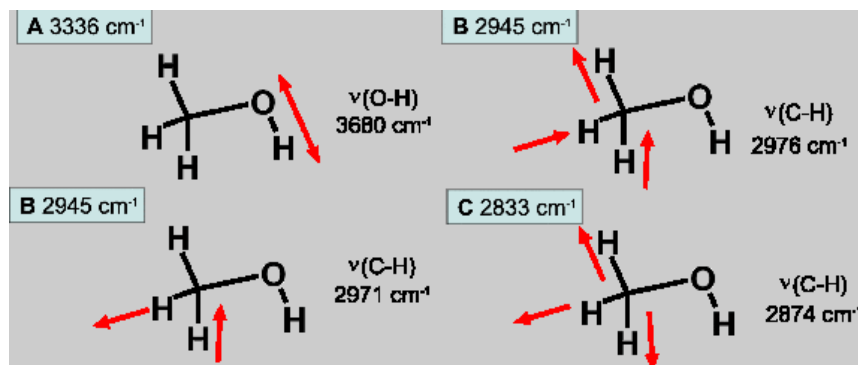


Figura 10. Interpretación de las Vibraciones de Tensión $C - H$ del Metanol

En la Figura 10 se muestran las vibraciones de tensión de los enlaces $X - H$ en el metanol. La vibración de mayor número de onda (Banda **A** en el espectro experimental) corresponde con la vibración de tensión del $O - H$ (ν_{O-H}) y las otras tres (**B** y **C** en el espectro experimental) corresponden con vibraciones de tensión $H - C$ (ν_{H-C}). La Banda **A** aparece muy ensanchada debido a que la formación de puentes de hidrógeno entre distintas moléculas de metanol hace que la tensión ν_{O-H} se modifique mucho en función del número de puentes de hidrógeno que unas moléculas forman con otras.

De forma general, cuando existen varios enlaces del mismo tipo en la molécula las vibraciones se combinan dando lugar a combinaciones de movimientos que en algunos casos pueden ser difíciles de representar. En nuestro caso, el metanol posee tres vibraciones de tensión (ν_{H-C}) las dos de más alta energía se dicen que son vibraciones de tensión asimétricas ya que cuando un enlace reduce su longitud otro u otros enlaces del mismo tipo se alargan, por ello estas vibraciones se designan como $\nu_{C-H \text{ asym}}$, y ambas se solapan en una sola banda que asignamos a la banda **B** del espectro experimental. La última de las vibraciones que se observa como una vibración separada en el espectro experimental (Banda **C**) corresponde con una vibración simétrica $\nu_{C-H \text{ sym}}$.

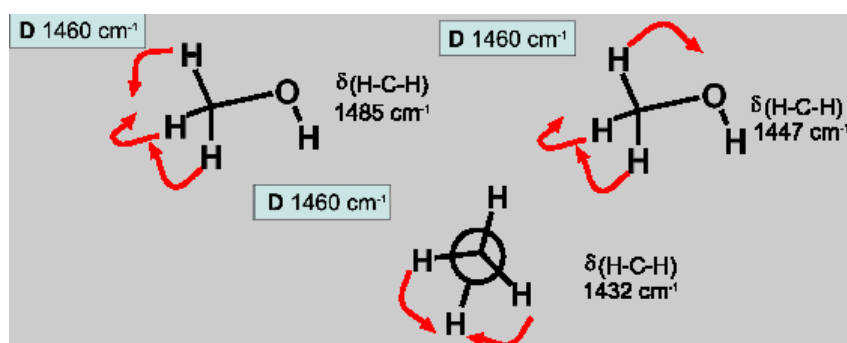


Figura 11. Interpretación de las Vibraciones de Flexión del $-CH_3$ en el Metanol

En la Figura 11 se muestran tres vibraciones de flexión que se encuentran en el rango de los 1400 cm^{-1} . En estas vibraciones no ocurre reducción de la longitud de enlace, sino modificación del ángulo que forman los Hidrógenos y el Carbono en el metilo de la

molécula. Por ello, estas vibraciones se designan como vibraciones de flexión (δ_{H-C-H}). Al igual que ocurría en las vibraciones de tensión, también las de flexión se combinan para dar lugar a procesos de flexión de varios ángulos que pueden ser simétricos o asimétricos, por ello existen distintos tipos de combinaciones de flexión. Las tres vibraciones mostradas en la Figura 11 poseen frecuencias de vibración muy parecidas y por ello en el espectro experimental se asignan a la misma Banda de absorción (**D**).

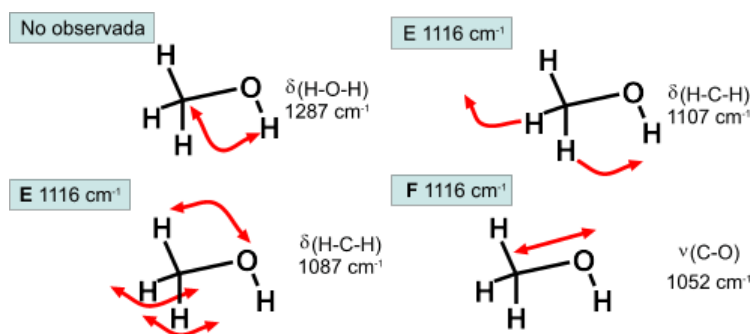


Figura 12. Interpretación de las Vibraciones de Flexión y Tensión del Metanol de baja frecuencia

En la Figura 12 se muestran vibraciones de flexión debidas a diversos ángulos y a la tensión $C-O$. Es importante destacar que la flexión δ_{H-O-C} no se observa en el espectro experimental, ya que esta banda sólo aparece cuando el espectro se registra en estado gaseoso y desaparece cuando la molécula está en disolución debido a los puentes de hidrógeno que forma el sistema.

Normalmente las vibraciones de tensión son las más intensas y por ello las vibraciones de flexión de δ_{H-C-H} se asignan a la banda de menor intensidad del espectro experimental (Banda **E**) mientras que la absorción de mayor intensidad (Banda **F**) se asigna a la vibración de tensión del enlace $C-O$ (ν_{C-O}).

En total hemos incluido para esta molécula un total de 11 vibraciones, en realidad el cálculo teórico dio lugar a 12 vibraciones pero la última de ellas, que se obtiene a 264.292 cm^{-1} , no aparecerá nunca en un espectro de Infrarrojo que se registra sólo hasta 600 cm^{-1} o 400 cm^{-1} .

Las vibraciones que aparecen en el metanol muy cercanas a cero corresponden con las traslaciones y las rotaciones.

10. Los Estados de Transición

Debemos recordar que las frecuencias de vibración están directamente relacionadas con la constante de fuerza utilizada en la Energía Potencial, definida en el campo de fuerzas.

$$E_{AB} = \frac{K_{AB}}{2} (X_{AB} - R_{eqAB})^2$$

$$\frac{\partial E_{AB}}{\partial x_{AB}} = K_{AB}(x_{AB} - r_{eqAB})$$

$$\frac{\partial^2 E_{AB}}{\partial^2 x_{AB}^2} = K_{AB}$$

En una situación de máximo de energía, la segunda derivada debe ser menor que cero y por tanto debe poseer una frecuencia negativa. Esto es lo que ocurre en un Estado de Transición, y para que esté totalmente caracterizado debe cumplir con tres puntos muy importantes:

- Debe conectar a los mínimos iniciales y finales de la molécula
- Debe poseer una única frecuencia de vibración negativa
- El valor absoluto de esta frecuencia de vibración negativa debe ser superior a 80 cm^{-1}