

ÍNDICE

	Pág
UNIDAD DIDÁCTICA 1	
TEMA 1. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA Y VISIBLE I. CONCEPTOS BÁSICOS	
1. El espectro electromagnético.....	25
1.1. Ley de Lambert-Beer.....	28
2. Reglas de selección.....	29
3. Características específicas de la espectroscopía ultravioleta (UV) y visible (VI).....	31
4. Excitación electrónica	33
4.1. Grupos cromóforos y auxocromos.....	35
5. Absorción de energía.....	36
5.1. Tipos de transiciones electrónicas.....	38
6. Instrumentación.....	41
Ejercicios de autocomprobación.....	45
Solución a los ejercicios de autocomprobación.....	47

TEMA 2. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA Y VISIBLE II. ELUCIDACIÓN ESTRUCTURAL

1. Moléculas simples.....	55
1.1. Hidrocarburos saturados.....	55
1.2. Compuestos con grupos auxocromos.....	56
1.3. Compuestos con electrones π (cromóforos).....	59
1.3.1. Compuestos olefínicos.....	60
1.3.2. Compuestos carbonílicos.....	61
1.3.3. Compuestos con el cromóforo $-\text{N}=\text{O}$	63
1.3.4. Compuestos con el cromóforo $>\text{C}=\text{S}$	63
1.3.5. Compuestos con el cromóforo $>\text{S}=\text{O}$	64
1.3.6. Compuestos con el cromóforo $>\text{C}=\text{N}-$	64
1.3.7. Compuestos con el cromóforo $-\text{N}=\text{N}-$	65
1.3.8. Compuestos acetilénicos.....	65
2. Sistemas Conjugados.....	65
2.1. Dienes conjugados y polienos.....	66
2.2. Eninos y diinos.....	68
2.3. Compuestos carbonílicos α,β -insaturados.....	68
2.4. Compuestos 1,2-dicarbonílicos.....	70
2.5. Compuestos 1,3-dicarbonílicos.....	70
2.6. Cumulenos.....	71
2.7. Cromóforos aislados.....	71
3. Reglas de Woodward-Fieser.....	72
4. Compuestos aromáticos.....	75
4.1. Efecto de los sustituyentes.....	76

4.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	80
5. Compuestos heterocíclicos.....	81
5.1. Heterociclos pentagonales.....	81
5.2. Heterociclos hexagonales.....	81
5.3. Diazinas.....	83
Ejercicios de autocomprobación.....	85
Solución a los ejercicios de autocomprobación.....	89
 TEMA 3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA I. CONCEPTOS BÁSICOS	
1. Teoría de la absorción infrarroja.....	101
2. Absorción y tipos de vibraciones.....	106
2.1. Acoplamiento entre vibraciones.....	111
2.1.1. Resonancia de Fermi.....	112
3. Reglas de selección.....	113
4. Instrumentación.....	115
4.1. Preparación de muestras.....	119
Ejercicios de autocomprobación.....	121
Solución a los ejercicios de autocomprobación.....	123

TEMA 4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA II.

APLICACIÓN AL ANÁLISIS CUALITATIVO

1. Frecuencias características.....	131
1.1. Región de las vibraciones de tensión X—H.....	133
1.2. Región de las vibraciones de tensión del triple enlace....	135
1.3. Región de las vibraciones de tensión del doble enlace..	136
1.4. Región de la huella dactilar.....	137
2. Influencia del entorno químico y sustituyentes sobre las frecuencias de absorción.....	138
2.1. Efectos de los sustituyentes.....	138
2.2. Tensión de enlaces.....	145
2.3. Enlace por puente de hidrógeno.....	149
3. Información estructural y correlaciones empíricas.....	153
4. Identificación de grupos funcionales.....	155
4.1. Hidrocarburos saturados.....	155
4.2. Hidrocarburos no saturados.....	158
4.3. Derivados halogenados.....	165
4.4. Éteres y epóxidos.....	166
4.5. Alcoholes y fenoles.....	167
4.6. Aminas.....	169
4.7. Compuestos carbonílicos.....	171
4.8. Nitrocompuestos.....	181
4.9. Compuestos de azufre.....	182
Ejercicios de autocomprobación.....	183
Solución a los ejercicios de autocomprobación.....	189

UNIDAD DIDÁCTICA 2

TEMA 5. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) I

1. Introducción.....	205
2. El fenómeno de la resonancia magnética nuclear.....	206
2.1. Fundamentos físicos.....	206
2.2. Spin nuclear.....	208
2.3. Momento magnético.....	209
3. Tipos de espectrómetros de RMN.....	214
4. Procesos de relajación.....	216
5. Desplazamiento químico.....	220
5.1. Factores que afectan al desplazamiento químico.....	223
5.1.1. Efectos inductivos.....	223
5.1.2. Sustitución e hibridación.....	225
5.1.3. Enlaces por puentes de hidrógeno.....	227
6. Desplazamiento químico y estructura.	227
6.1. Correlaciones empíricas.....	232
7. Multiplicidad de las señales.....	235
8. Constante de acoplamiento.....	241
9. Registro del espectro.....	242

Ejercicios de autocomprobación.....	247
Solución a los ejercicios de autocomprobación.....	251
 TEMA 6. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR II. ACOPLAMIENTO DE SPINES	
1. Interacción spin-spin.....	263
2. Núcleos equivalentes.....	264
2.1. Equivalencia por desplazamiento químico.....	264
2.2. Equivalencia magnética.....	266
3. Espectros de primer orden.....	267
3.1. Incumplimiento de las reglas de primer orden.....	269
4. Sistemas de spines.....	271
4.1. Sistemas de dos spines.....	272
4.1.1. Sistemas A_2 , AX y AB.....	272
4.2. Sistemas de tres spines.....	275
4.2.1. Sistemas AB_2 y AX_2	275
4.2.2. Sistemas AMX, ABX y ABC.....	278
4.3. Sistemas de cuatro spines.....	282
Ejercicios de autocomprobación.....	285
Solución a los ejercicios de autocomprobación.....	289

TEMA 7. ESPECTROSCOPIA DE RMN III.

CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO

1. Acoplamiento a corta distancia y larga distancia.....	297
2. Magnitud y signo de la constante de acoplamiento.....	298
3. Constante de acoplamiento geminal 2J	300
4. Constante de acoplamiento vecinal 3J	302
5. Acoplamiento a larga distancia (4J y 5J).....	310
5.1. Sistemas saturados.....	310
5.2. Sistemas no saturados.....	312
5.2.1. Acoplamiento alílico.....	312
5.2.2. Acoplamiento homoalílico.....	313
5.2.3. Otros acoplamientos a larga distancia.....	314
Ejercicios de autocomprobación.....	317
Solución a los ejercicios de autocomprobación.....	319

TEMA 8. ESPECTROSCOPIA DE RMN IV.

TÉCNICA DE PULSOS

1. Metodología de pulsos y transformada de Fourier.....	327
1.1. Resonancia de una muestra macroscópica.....	328
1.2. Procesamiento de datos.....	331
2. Tiempos de relajación.....	332

2.1. Tiempo de relajación longitudinal.....	332
2.2. Mecanismos de relajación longitudinal.....	334
2.3. Tiempo de relajación transversal.....	335
3. Técnicas especiales de la RMN.....	337
3.1. Doble resonancia.....	337
3.1.1. Desacoplamiento de spines.....	337
3.1.2. Desacoplamiento selectivo.....	339
3.1.3. Efecto nuclear Overhauser (NOE).....	340
4. Aplicaciones de la RMN.....	342
5. Elucidación estructural.....	346
Ejercicios de autocomprobación.....	353
Solución a los ejercicios de autocomprobación.....	359

TEMA 9. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO-13

1. Introducción.....	371
2. Técnicas de registro.....	372
2.1. Técnica FID (free induction decay).....	372
2.2. Técnica CAT.....	373
2.3. Efecto NOE.....	373
3. Técnicas de desacoplamiento.....	374
3.1. Desacoplamiento de banda ancha o ruido (ND,	

noise decoupling).....	375
3.2. I.G.D. (invers gate decoupling) y G.D (gate decoupling).	375
3.3. Desacoplamiento parcial (off-resonance).....	376
4. Correlaciones desplazamiento-estructura.....	378
4.1. Alcanos.....	381
4.2. Compuestos alicíclicos.....	383
4.3. Alquenos, alquinos y alenos.....	384
4.4. Compuestos aromáticos.....	385
4.5. Compuestos carbonílicos.....	387
5. Constantes de acoplamiento ^{13}C - ^1H	390
6. Elucidación estructural.....	392
Ejercicios de autocomprobación.....	399
Solución a los ejercicios de autocomprobación.....	405

UNIDAD DIDÁCTICA 3

TEMA 10. ESPECTROMETRÍA DE MASAS

1. Introducción.....	419
2. Fundamentos y desarrollo histórico.....	420
3. Técnicas experimentales en espectrometría de masas.....	423
3.1. Introducción de muestras.....	423
3.1.1. Inyección indirecta.....	424

3.1.2. Inyección directa.....	425
3.2. Tipos de espectrómetros de masas.....	426
3.2.1. Fuentes iónicas.....	426
3.2.1.1. Fotoionización.....	426
3.2.1.2. Ionización a través de campo ionizante.....	426
3.2.1.3. Desorción por campo eléctrico.....	427
3.2.1.4. Ionización por bombardeo con átomos rápidos.....	428
3.2.1.5. Ionización por impacto electrónico.....	429
3.2.1.6. Ionización química.....	430
3.2.2. Aceleración de los iones.....	431
3.2.3. Analizadores.....	432
3.2.3.1. Analizador electrostático.....	432
3.2.3.2. Analizador de tiempo de vuelo.....	434
3.2.3.3. Analizador magnético.....	435
3.2.3.4. Analizador de doble enfoque, magnético y electrostático.....	439
3.2.3.5. Analizador cuadrupolar.....	440
4. Registro del espectro.....	442
5. Tipo de información que suministra el espectro de masas.....	443

TEMA 11. TIPOS DE FRAGMENTOS EN ESPECTROMETRÍA DE MASAS

1. Iones positivos y negativos.....	449
2. Reacciones ión-molécula.....	453

3. Iones moleculares.....	455
3.1. Características más importantes del ión molecular.....	457
4. Picos isotópicos.....	459
4.1. Cálculo de la distribución de isótopos.....	467
5. Determinación de pesos y fórmulas moleculares.....	469
6. Iones estables y metaestables.....	472
7. Fragmentos neutros.....	475
8. Tipos de reacciones de fragmentación.....	476
8.1. Roturas de enlaces C — C.....	478
8.2. Rotura de enlaces carbono-heteroátomo.....	480
8.3. Fragmentaciones concertadas.....	480
8.4. Fragmentaciones con transposición.....	481
Ejercicios de autocomprobación.....	483
Solución a los ejercicios de autocomprobación.....	487

TEMA 12. ELUCIDACIÓN ESTRUCTURAL POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS I

1. Análisis del espectro de masas.....	499
2. Sustancias con función $\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{Z} \\ \end{array}$	504

2.1. Fragmentación α	504
2.1.1. Alcoholes.....	505
2.1.2. Éteres.....	521
2.1.3. Tioles y tioéteres.....	529
2.1.4. Aminas.....	531
2.1.5. Derivados halogenados.....	540
Ejercicios de autocomprobación.....	547
Solución a los ejercicios de autocomprobación.....	551

TEMA 13. ELUCIDACIÓN ESTRUCTURAL POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS II

1. Sustancias con función $\begin{array}{c} \\ -C=Z \end{array}$	565
2. Fragmentaciones en β y de orden superior.....	565
2.1. Fragmentaciones β	565
2.1.1. Transposición de Mc. Lafferty.....	566
2.2. Fragmentaciones γ	567
3. Aldehídos y cetonas.....	568
3.1. Aldehídos alifáticos.....	569
3.2. Cetonas alifáticas.....	574
3.3. Cetonas alicíclicas.....	581
4. Ácidos carboxílicos y derivados.....	583
4.1. Ácidos carboxílicos.....	583
4.2. Anhídridos.....	587

4.3. Ésteres.....	589
4.3.1. Lactonas.....	596
4.4. Amidas.....	596
4.5. Nitrilos.....	601
5. Nitrocompuestos.....	602
Ejercicos de autocomprobación.....	605
Solución a los ejercicios de autocomprobación.....	609

TEMA 14. ELUCIDACIÓN ESTRUCTURAL POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS III

1. Hidrocarburos saturados.....	623
1.1. Alcanos lineales.....	623
1.2. Alcanos ramificados.....	627
2. Cicloalcanos.....	629
3. Alquenos.....	631
3.1. Cicloalquenos.....	634
4. Alquinos.....	636
5. Compuestos aromáticos	637
5.1. Hidrocarburos aromáticos.....	638
5.2. Fenoles y éteres aromáticos.....	645
5.3. Aminas aromáticas.....	649
5.4. Derivados halogenados aromáticos.....	653

5.5. Compuestos carbonílicos aromáticos.....	654
5.5.1. Efecto "orto".....	655
5.6. Nitrocompuestos aromáticos.....	660
6. Heterociclos aromáticos.....	661
6.1. Anillos de cinco eslabones.....	662
6.2. Anillos de seis eslabones.....	663
Ejercicios de autocomprobación.....	665
Solución a los ejercicios de autocomprobación.....	669
Problemas integrados.....	677
Solución a los problemas integrados.....	699
BIBLIOGRAFÍA.....	701

TEMA 1

ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA Y VISIBLE I.

CONCEPTOS BÁSICOS

ESQUEMA-RESUMEN

1. EL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

1.1. Ley de Lambert-Beer

2. REGLAS DE SELECCIÓN

3. CARACTERÍSTICAS ESPECÍFICAS DE LA ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA (UV) Y VISIBLE (VI)

4. EXCITACIÓN ELECTRÓNICA

4.1. Grupos cromóforos y auxocromos

5. ABSORCIÓN DE ENERGÍA

5.1. Tipos de transiciones electrónicas

6. INSTRUMENTACIÓN

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACIÓN

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACIÓN

TEMA 1

ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA Y VISIBLE I.

CONCEPTOS BÁSICOS

1. EL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

Los métodos físicos para la determinación de la estructura de los compuestos orgánicos, están basados en la correlación que existe entre ésta y las propiedades físicas de los mismos, o mejor aún, entre la estructura y la absorción de energía, o más concretamente de la radiación electromagnética. Estos métodos presentan la ventaja de que requieren pequeñas cantidades de muestra y además, en la mayoría de las técnicas, la muestra puede recuperarse.

La interacción de la luz con la materia puede tener lugar de tres formas distintas:

- 1) *Choque elástico*. Cuando no se produce intercambio energético, lo que tiene lugar es un cambio en la dirección del movimiento del fotón, es decir, una reflexión o difracción. Sólo tiene interés cuando la longitud de onda asociada al fotón, es del orden de magnitud de las distancias interatómicas de las moléculas, siempre que éstas se encuentren en una posición fija respecto al fotón. Éste es el fundamento de los Rayos X donde la longitud de onda (λ) = 0,5 - 10 Å ($1\text{Å} < 10^{-10}\text{ m}$).
- 2) *Choque inelástico*. En este tipo de interacción hay un pequeño

intercambio de energía entre la molécula o átomos y el fotón. Es el fundamento de la espectroscopía Raman.

3) *Absorción fotónica*. En este proceso, la interacción de la luz con la molécula da como resultado un aumento de la energía interna de la misma. Para que esto ocurra es necesario que la energía del fotón sea igual a la energía que separa dos niveles energéticos de la molécula.

La absorción de energía origina una excitación de la molécula, y dependiendo de la longitud de onda de la radiación la excitación puede ser:

- Electrónica
- Rotacional
- Vibracional
- Cambio de spin nuclear
- Ionización

Los niveles energéticos de una molécula dependen de su estructura, de ahí que los métodos físicos de análisis estén basados en la relación existente entre la absorción de energía por parte de la molécula y la estructura de la misma.

El tipo de excitación que puede experimentar una molécula depende de la diferencia de energía existente en el espectro electromagnético. Se denomina espectro electromagnético al conjunto de todas las longitudes de onda de la radiación electromagnética. En la tabla 1.1. se recogen las distintas zonas en las que se divide aquél, junto con el tipo de excitación que origina en la molécula.

TABLA 1.1.

Región	λ (m μ)	$E\left(\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}\right)=\frac{h c}{\lambda \text{ (m}\mu\text{)}}$	Excitación	
Rayos γ	< 100	> 286	Espectros	electróni-
Rayos X			cos puros	
UV	Lejano (FUV)	100-180	286-143	Excitación electrónica
	Normal (UV)	180-380	143-75	" "
Visible	380-750	75-38	"	"
IR	Próximo	750-2000	38-14,3	Armónicos de defor-
	IR	2000-16000	14,3-1,8	mación de enlaces
	Lejano	16000-30000	1,8-0,1	Deformación de enlaces
				Rotación molecular
Microondas	30000-10 ⁷	$\sim 10^{-4}$		
Radiofre- cuencias	10 ⁷ -10 ⁹	$\sim 10^{-6}$	Transiciones de spin nuclear y electrónico	

La relación entre la longitud de onda (λ), la frecuencia (ν) y la velocidad de la luz (c) viene dada por las ecuaciones:

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (1)$$

$$\nu = c / \lambda \quad (2)$$

1.1. Ley de Lambert-Beer

La luz absorbida por un medio transparente es independiente de la intensidad del rayo incidente y es proporcional al número de moléculas contenidas en dicho medio. Al logaritmo de la relación entre la intensidad del rayo incidente y el transmitido se denomina *absorbancia* y viene dada por la ley de Lambert-Beer.

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l \quad (3)$$

donde:

- ϵ coeficiente de extinción molar y tiene unidades de $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.
- I_0 intensidad de la radiación incidente.
- I intensidad de la radiación transmitida.
- c concentración molar.
- l longitud de la célula de medida expresada en cm.

Cuando ϵ es muy grande o se desconoce el peso molecular de la sustancia, en lugar del coeficiente de extinción molar se utiliza $E_{1\text{cm}}^{1\%}$, que equivale a la absorbancia que presenta una disolución al 1% de dicha sustancia en cubetas de 1 cm de espesor y su relación con ϵ viene dada por la expresión:

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = \frac{\epsilon \cdot 10}{P_m} \quad (4)$$

2. REGLAS DE SELECCIÓN

La irradiación de compuestos orgánicos puede o no dar lugar a una excitación de electrones de un orbital a otro. La intensidad de la absorción de una transición electrónica depende de la probabilidad de dicha transición y del tamaño de la molécula absorbente. El coeficiente de extinción molar puede expresarse por:

$$\epsilon = K P a \quad (5)$$

donde:

- K constante de proporcionalidad $\sim 10^{20}$.
- a sección de absorción que es proporcional al tamaño del orbital a partir del cual se verifica la excitación. A medida que a aumente, aumentará ϵ y por tanto la intensidad de la absorción.
- P probabilidad de la transición y presenta valores entre 0 y 1.

Según la mecánica cuántica P es igual a:

$$P = K / Q^2 \quad (6)$$

donde:

- K constante de proporcionalidad.
- Q momento de transición que viene dado por la expresión:

$$Q = \int \Psi_A \hat{p} \Psi_B d\tau \quad (7)$$

donde:

- Ψ_A y Ψ_B funciones de onda correspondientes a los estados inicial y final, respectivamente.
- $\hat{p}$ vector momento dipolar que es igual a la suma del producto de la carga de la partícula por las coordenadas de la misma ($p = \sum e r$).

El momento de transición es el máximo momento dipolar fluctuante (cambiante con la frecuencia) que adquiere la molécula cuando se produce el tránsito entre A y B. La interacción del momento dipolar fluctuante con la radiación electromagnética posibilita la transición. Para que ésta ocurra es necesario que las frecuencias de ambos sean iguales.

Por tanto, cuando el momento de transición es cero, la probabilidad de la transición es nula, se dice entonces que el salto entre ambos estados está prohibido. Las transiciones permitidas son aquellas que presentan valores de $\epsilon > 10^4$ y las prohibidas las que poseen un valor de $\epsilon < 10^3$.

Aunque las reglas de selección no son rigurosas, ya que dependen de numerosos factores, pueden generalizarse; así están prohibidas aquellas que:

- a) Tienen lugar entre orbitales ortogonales. Un ejemplo de ellas lo constituye la transición $n \rightarrow \pi^*$ en aldehídos y cetonas ($\epsilon \sim 10$) consistente en la excitación de un par aislado de electrones del oxígeno al orbital antienlazante π^* del grupo carbonilo.
- b) Los orbitales implicados poseen distinta multiplicidad de spin. Así, están prohibidas las transiciones singlete-triplete.
- c) Tienen lugar entre orbitales con la misma paridad. Por ejemplo, están prohibidas las transiciones entre estados gerade-gerade y ungerade-ungerade.

El hecho de que una transición sea prohibida no significa que ésta no tenga lugar. En muchas ocasiones pueden observarse aunque con una intensidad muy pequeña debido a perturbaciones inter o intramoleculares.