

El número de compuestos orgánicos posibles es ilimitado, cada uno de los cuales posee una estructura definida y diferente, por lo que la determinación de la estructura debe llevar a establecer dicha estructura única y diferenciada.

Para establecer la estructura deben conocerse:

El tipo y número de átomos que constituyen la molécula:

FORMULA MOLECULAR

La uniones entre los diferentes átomos:

CONSTITUCIÓN MOLECULAR (Esqueleto, Grupos funcionales, etc..)

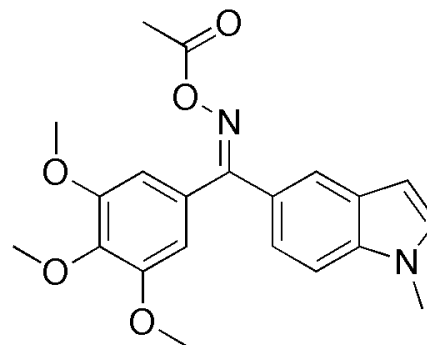
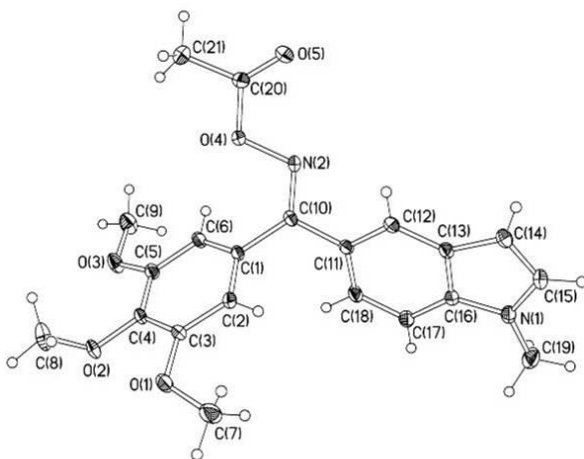
La disposición espacial de los átomos:

ESTEREOQUÍMICA

La estructura puede establecerse directamente mediante el empleo de la difracción de Rayos X, que da la situación espacial de los átomos de la molécula, pero es necesario disponer de un cristal adecuado para realizar la difracción

TEMA 1: DETERMINACIÓN DE LA FÓRMULA MOLECULAR Y DE LOS GRUPOS FUNCIONALES

Introducción



En ausencia de Rayos X la información puede obtenerse por diversos métodos, fundamentalmente técnicas espectroscópicas, que en líneas generales proporcionan la siguiente información:

Fórmula molecular: Análisis elemental, Espectrometría de masas

Grupos funcionales: Espectroscopía IR y espectroscopía UV

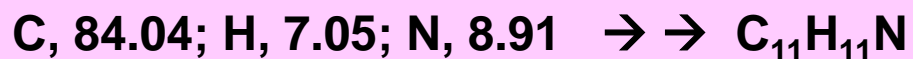
Constitución y estereoquímica: Espectroscopía de RMN

aunque existen otros métodos, estos son los más utilizados. Los métodos anteriores también proporcionan otro tipo de información, p.ej. La espectrometría de masas proporciona información sobre agrupaciones presentes en la molécula.

Indica las proporciones existentes entre los distintos tipos de átomos que constituyen la molécula, característica que necesariamente deben cumplir las propuestas estructurales de una sustancia desconocida.

Se utiliza como criterio de pureza

No debe olvidarse que el AE elemental indica las proporciones entre átomos de distinto tipo, nunca el número de átomos de cada tipo, ya que puede ser un múltiplo de dichos valores. Para conocer la fórmula molecular debe conocerse también el peso molecular.



$$84.04/12 = 7.00 \text{ C}$$

$$7.05/1 = 7.05 \text{ H}$$

$$8.91/14 = 0.64 \text{ N}$$

$$7.00/0.64 = 11 \text{ C}$$

$$7.05/0.64 = 11 \text{ H}$$

$$0.64/0.64 = 1 \text{ N}$$

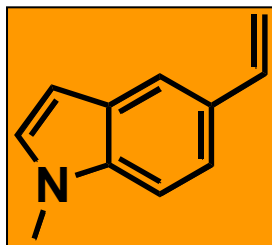
$$11 \text{ C}$$

$$11 \text{ H}$$

$$1 \text{ N}$$

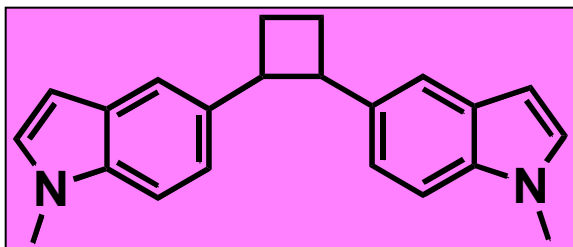
TEMA 1: DETERMINACIÓN DE LA FÓRMULA MOLECULAR Y DE LOS GRUPOS FUNCIONALES
Análisis elemental

C, 84.04; H, 7.05; N, 8.91 → → C₁₁H₁₁N



C₁₁H₁₁N
Peso Molecular: 157,21

C, 84.04; H, 7.05; N, 8.91 → → (C₁₁H₁₁N)_n



C₂₂H₂₂N₂
Peso Molecular: 314,42

TEMA 1: DETERMINACIÓN DE LA FÓRMULA MOLECULAR Y DE LOS GRUPOS FUNCIONALES

Espectrometría de masas

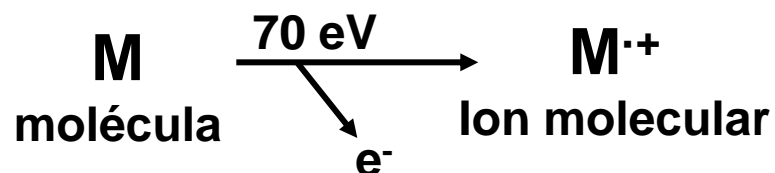
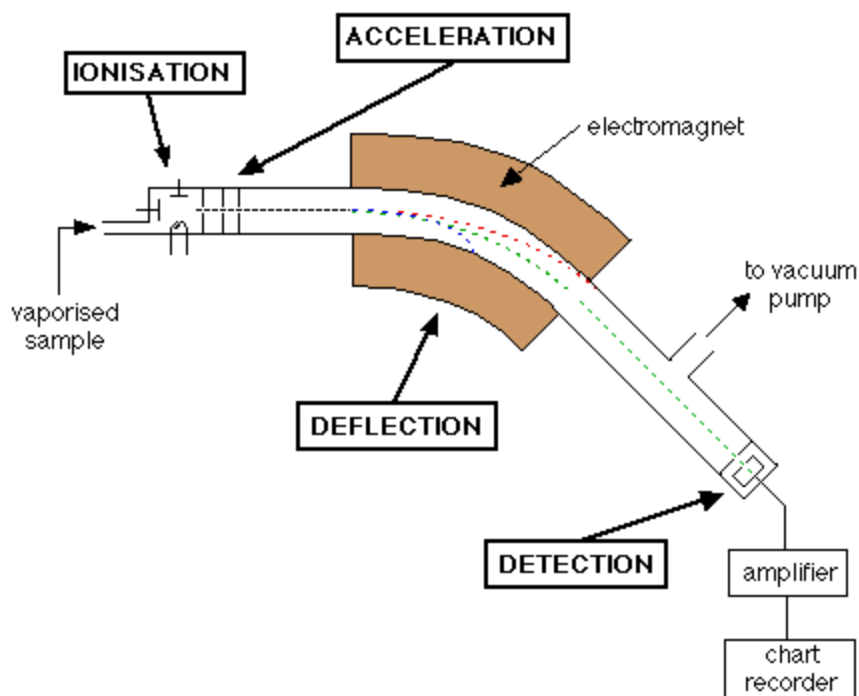
De forma resumida, un espectrómetro de masas se compone de:

Un sistema de ionización

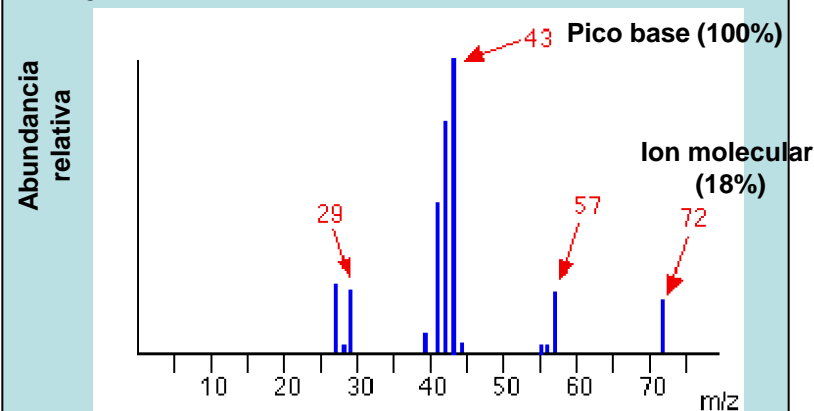
Un sistema de aceleración de moléculas-fragmentos cargados (+)

Un campo magnético que desvía moléculas-fragmentos cargados

Un detector que recoge el número relativo de fragmentos con una determinada relación m/z



Espectro de masas del pentano
C₅H₁₂ Peso molecular: 72



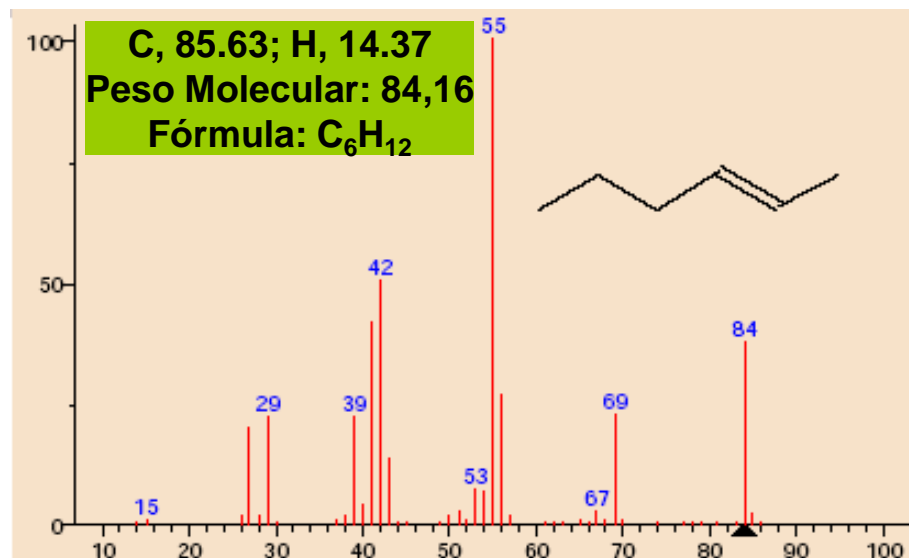
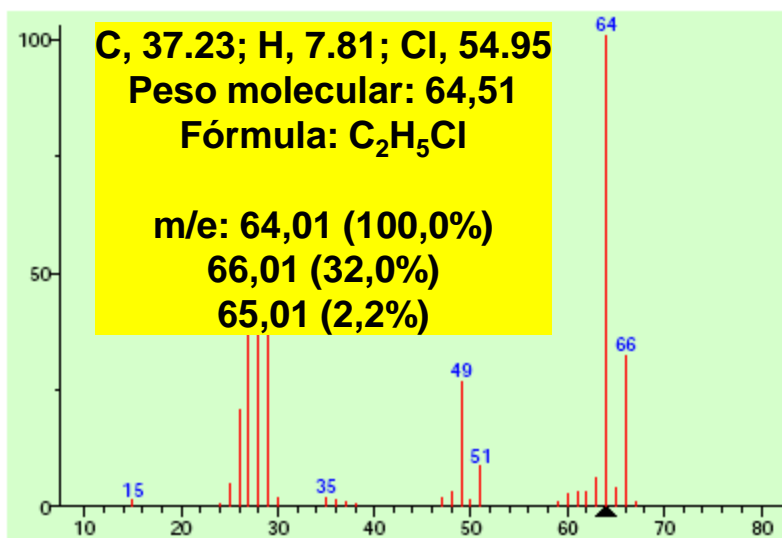
Información proporcionada por el espectro de masas:

Ion molecular --- masa molecular del compuesto

- Es la información más importante
- Junto con el Análisis Elemental proporciona la fórmula molecular
- Dependiendo del método de ionización, también puede ser el pico base
- Puede aparecer como $M^+ + 1$
- Varios iones moleculares reflejan la abundancia isotópica

Fragmentaciones --- ruptura del ion molecular

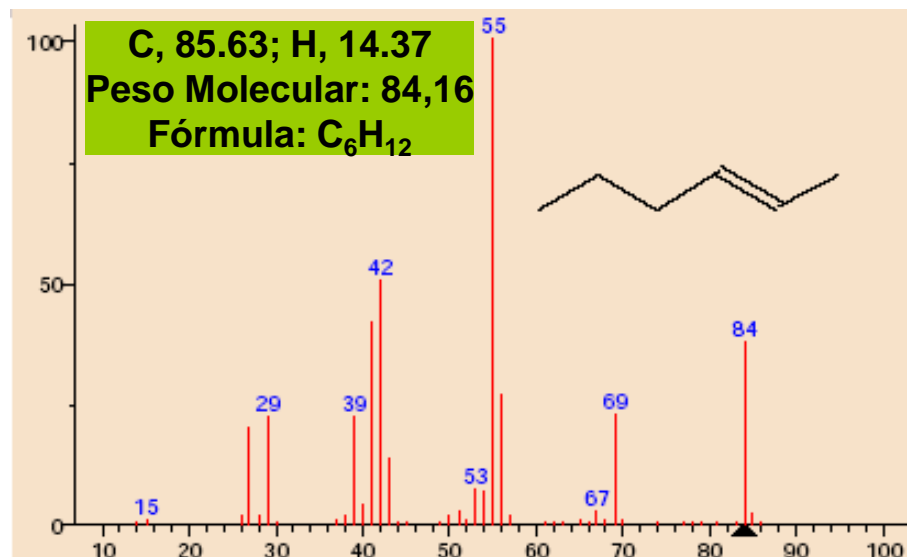
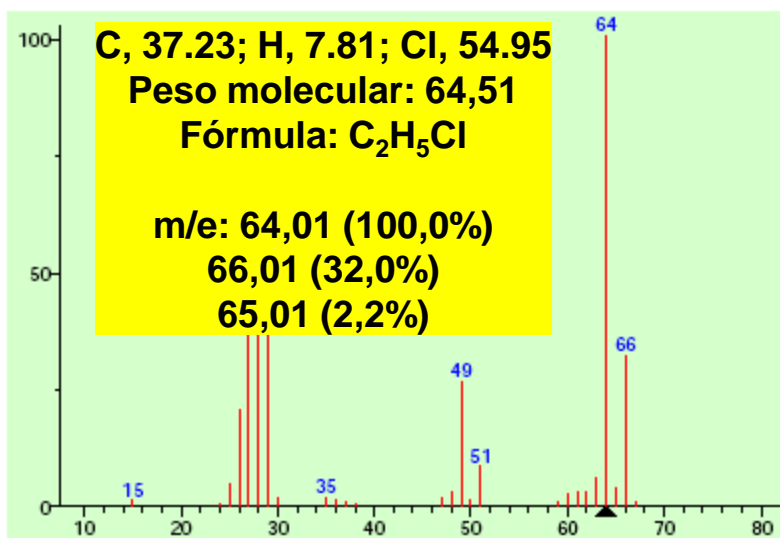
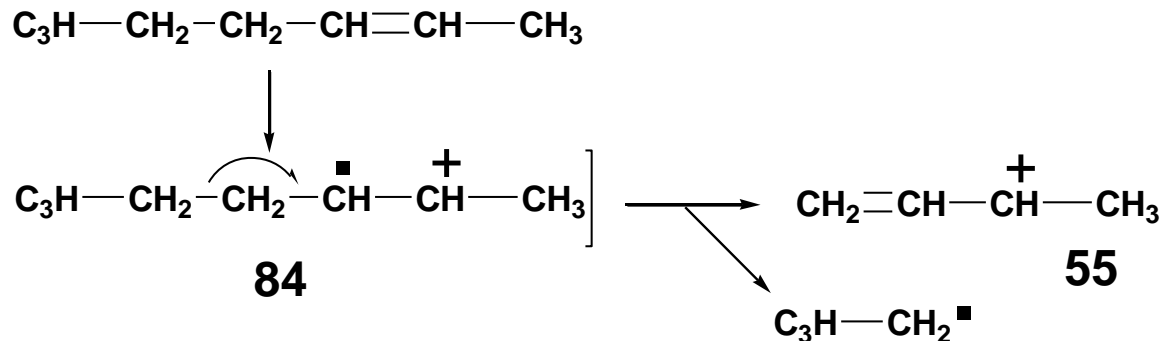
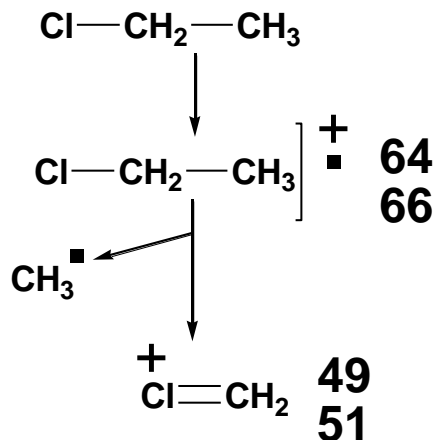
- Puede aportar información interesante, pero menos fiable
- Depende del sistema de ionización



TEMA 1: DETERMINACIÓN DE LA FÓRMULA MOLECULAR Y DE LOS GRUPOS FUNCIONALES

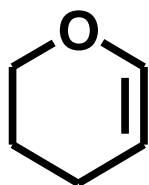
Espectrometría de masas. Ion molecular.

Fragmentaciones



En espectrómetros de alta resolución, el ion molecular también puede proporcionar directamente la fórmula molecular, ya que en estos casos indica:

- La masa exacta del ion molecular
- La proporción entre los átomos (e isótopos) que pueden contribuir a dicha masa. Sin embargo, el peso molecular, que incluye todos los isótopos y sus proporciones, es muy similar en todos los compuestos de igual peso molecular.

**C₅H₈O**

Masa exacta:

84,0575

Peso Molecular:

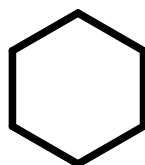
84,1164

Espectro masas:

M⁺ m/e: **84,0575**

A.E.: C, 71.39;

H, 9.59; O, 19.02

**C₆H₁₂**

Masa exacta:

84,0939

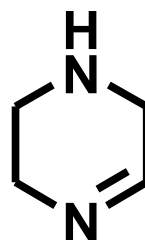
Peso Molecular:

84,1595**C₆H₁₂**

Masa exacta:

84,0939

Peso Molecular:

84,1595**C₄H₈N₂**

Masa exacta:

84,0687

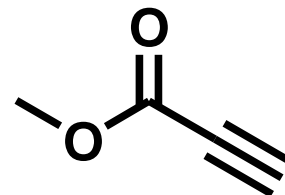
Peso Molecular:

84,1197**C₄H₈N₂**

Masa exacta:

84,0687

Peso Molecular:

84,1197**C₄H₄O₂**

Masa exacta:

84,0211

Peso Molecular:

84,0734**C₄H₄O₂**

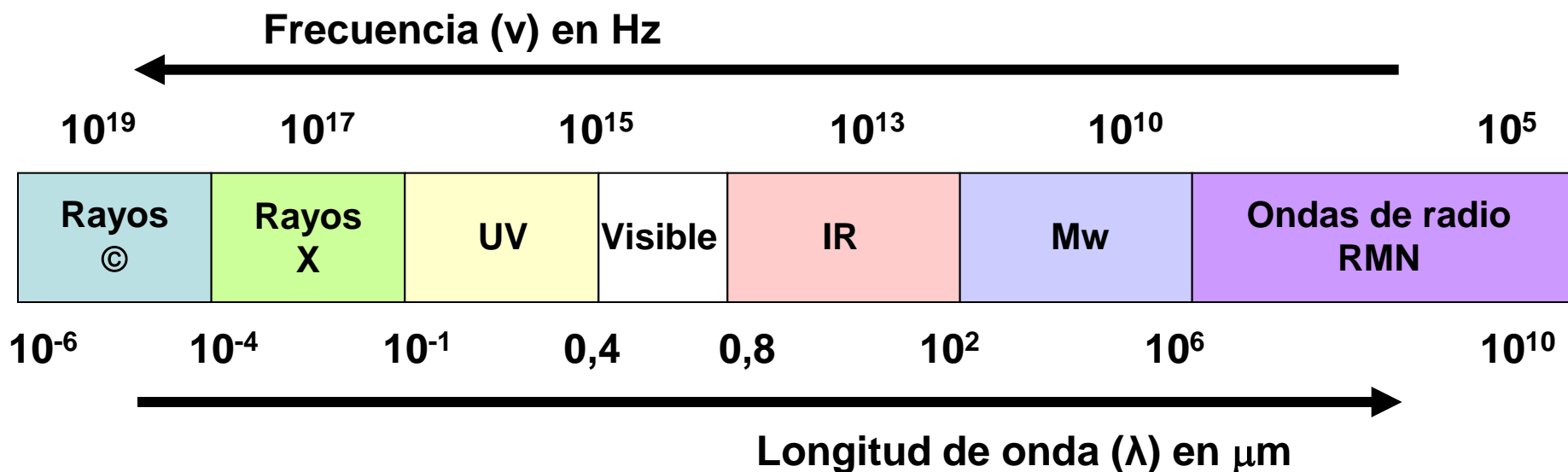
Masa exacta:

84,0211

Peso Molecular:

84,0734

Espectroscopía: estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Depende de la longitud de onda-energía de la radiación.



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

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

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

$C = 3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$; velocidad de la onda

ν = frecuencia (ciclos/s)

λ = longitud de onda

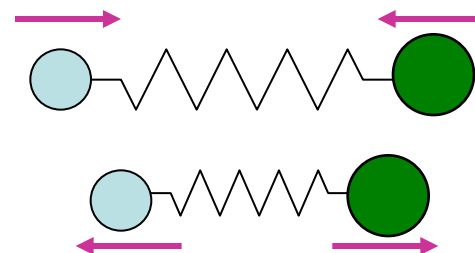
$\tilde{\nu}$ = número de onda

Los enlaces de las moléculas se encuentran vibrando continuamente, por lo que la longitud de enlace representa la media de las distancias a las que se encuentran los átomos del enlace.

Existen dos modos fundamentales de vibración:

VIBRACIÓN DE TENSIÓN

la que ocurre a lo largo del enlace implicado

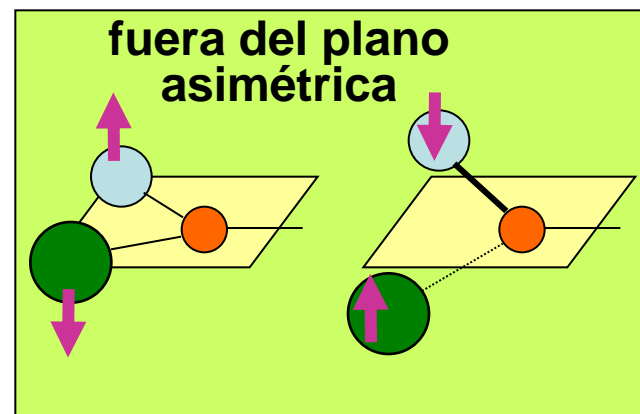
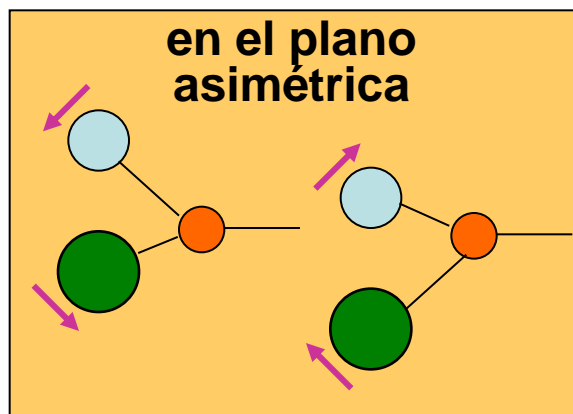
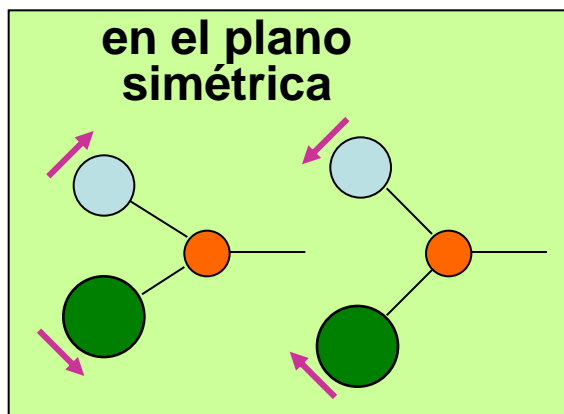


VIBRACIÓN DE FLEXIÓN

es la que ocurre fuera de la línea de unión de los átomos

existen varios modos: simétrico o asimétrico

en el plano o fuera del plano



Las frecuencias de vibración de los enlaces se sitúan en la zona infrarroja. Los enlaces que poseen los compuestos orgánicos se sitúan en la zona comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} .

Debido a que estirar un enlace requiere más energía la vibración de tensión aparece a 4000-1000 cm^{-1} , en la zona denominada región de los grupos funcionales.

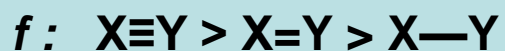
(Mayor número de onda $\bar{\nu}$ --- menor longitud λ --- mayor frecuencia ν --- mayor energía E)

La energía requerida para estirar un enlace se puede relacionar con las masas de los átomos enlazados mediante la ley de Hooke

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{m_R}}$$

$$m_R = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Como puede observarse, cuanto mayor es la fortaleza del enlace (constante de fuerza - f -) y menor la masa de los átomos enlazados (m_R menor), mayor es el número de onda y la Energía que corresponde a la vibración de tensión.



TEMA 1: DETERMINACIÓN DE LA FÓRMULA MOLECULAR Y DE LOS GRUPOS FUNCIONALES

Principales intervalos espectroscópicos

Efecto de la constante de fuerza - f -

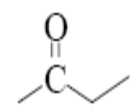
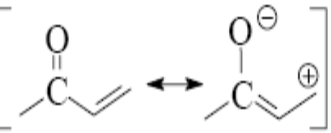
↑ estiramiento $\nu_{C-H} \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$
 ↓ deformación $\delta_{C-H} \sim 1340 \text{ cm}^{-1}$

↑ $C \equiv C \sim 2150 \text{ cm}^{-1}$
 $C = C \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ $C = O \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$
 $C - C \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ $C - O \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$

hibridación

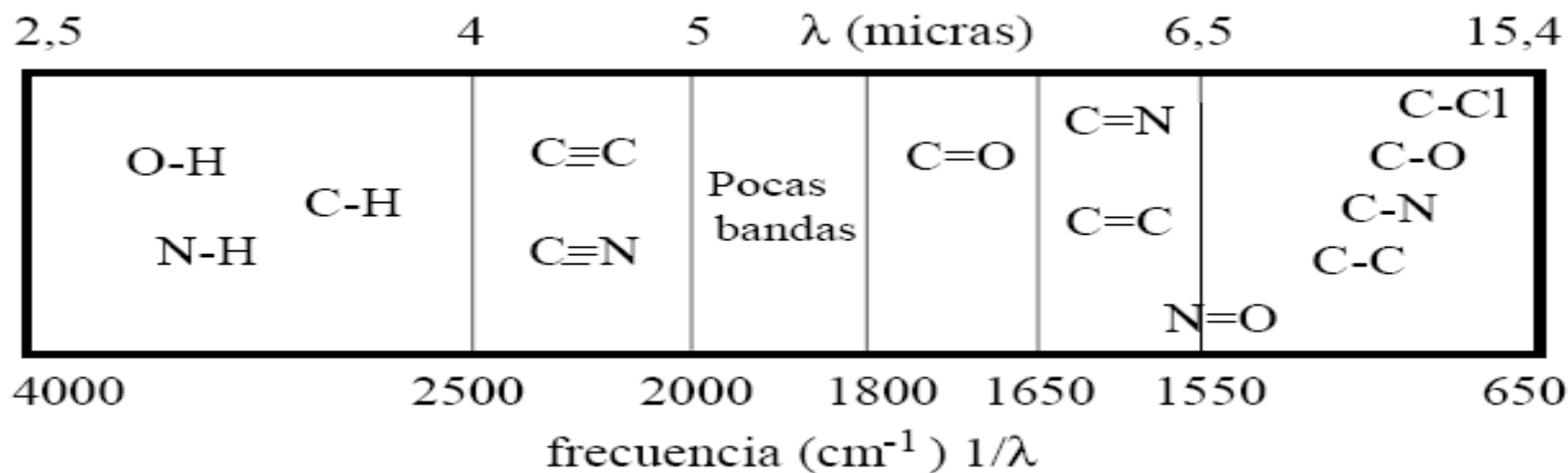
↑ $\equiv C-H \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$
 $= C-H \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$
 ↓ $- C-H \sim 2900 \text{ cm}^{-1}$

conjugación

$\sim 1715 \text{ cm}^{-1}$ 
 $\sim 1675 \text{ cm}^{-1}$ 

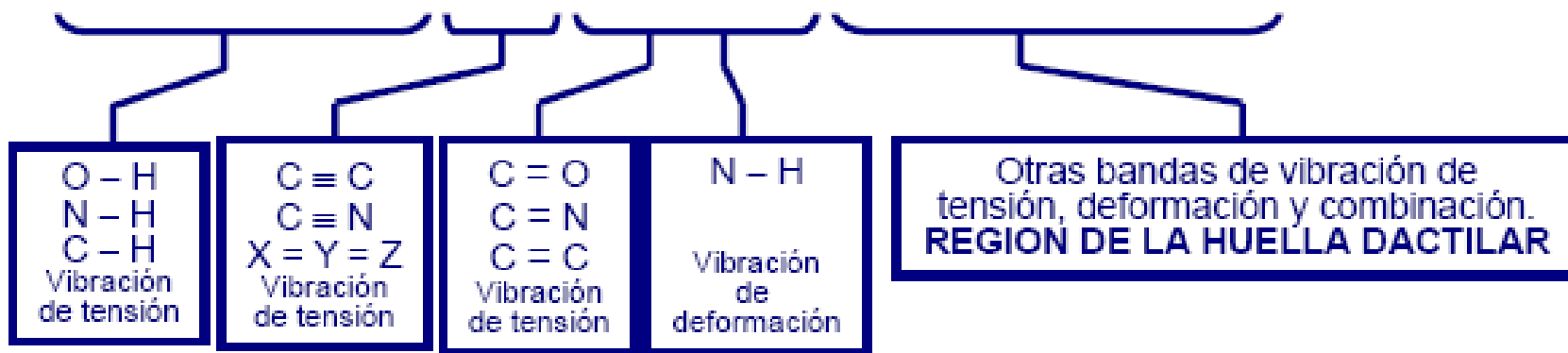
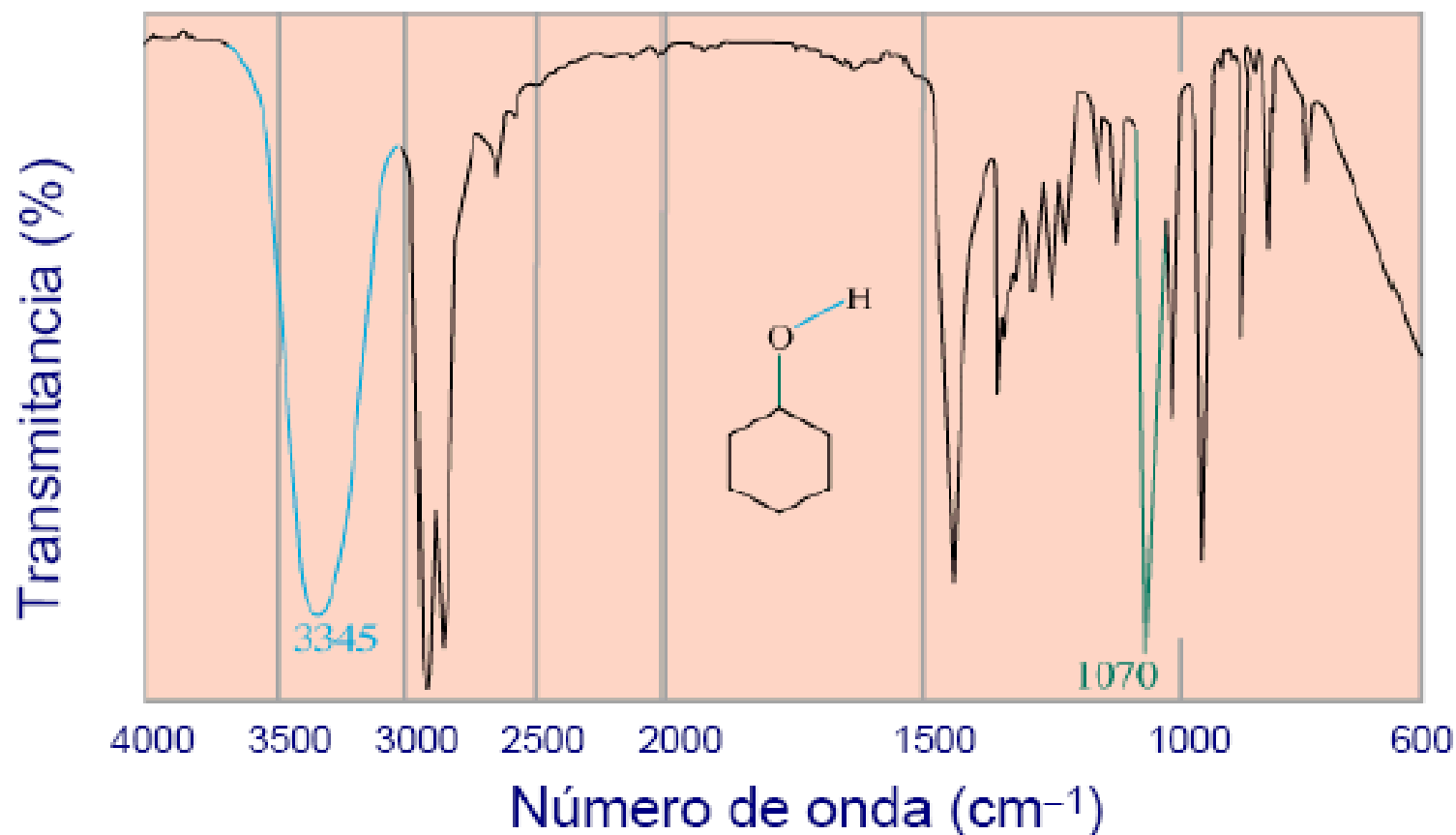
Efecto de la masa reducida m_R

↓ $C-H \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$
 $C-C \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$
 $C-O \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$
 $C-Cl \sim 750 \text{ cm}^{-1}$



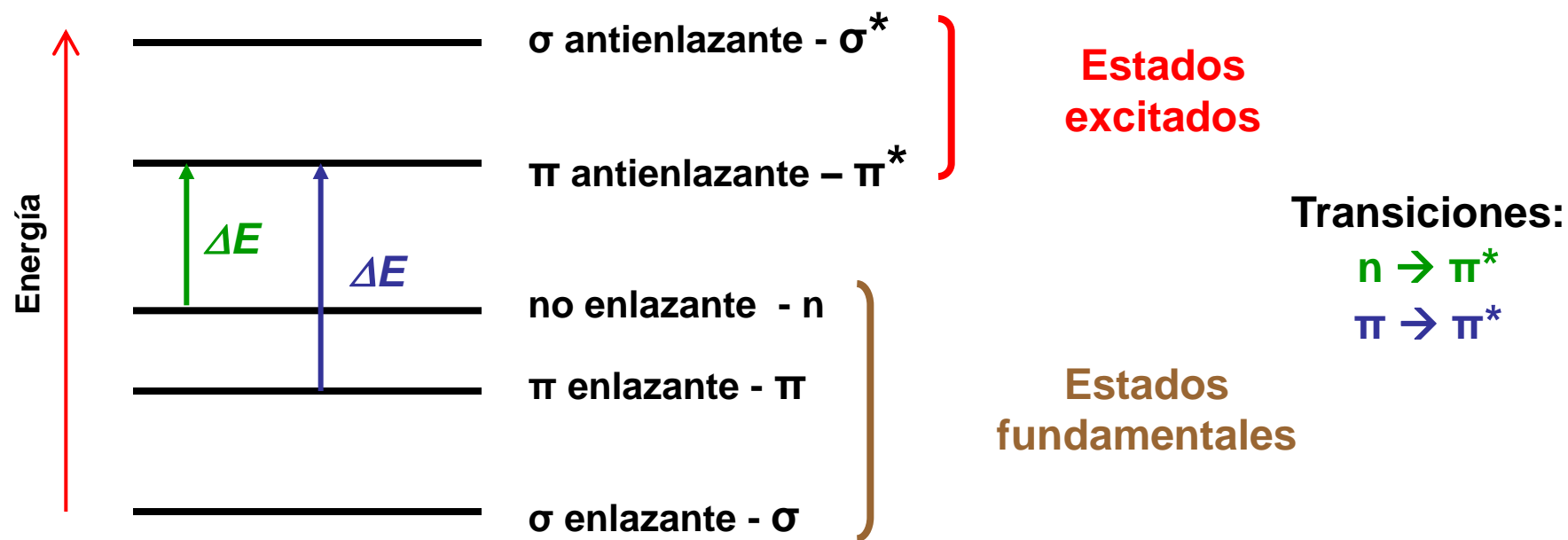
TEMA 1: DETERMINACIÓN DE LA FÓRMULA MOLECULAR Y DE LOS GRUPOS FUNCIONALES

Principales intervalos espectroscópicos



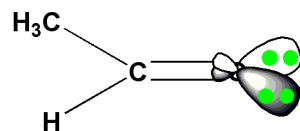
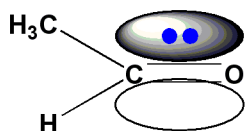
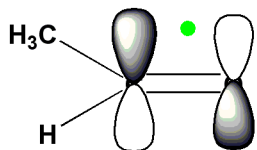
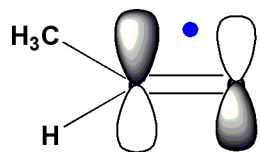
Cuando una molécula se encuentra en la configuración electrónica normal, los electrones ocupan los orbitales más estables (menor contenido en energía), lo que se conoce como estado fundamental.

Si la molécula absorbe luz de una determinada longitud de onda se puede producir la transición de los electrones en los orbitales ocupados, con menor contenido en energía, a los orbitales desocupados, con mayor contenido en energía. En este caso, la molécula pasa a estar en un estado excitado.



TEMA 1: DETERMINACIÓN DE LA FÓRMULA MOLECULAR Y DE LOS GRUPOS FUNCIONALES

Espectroscopía UV.

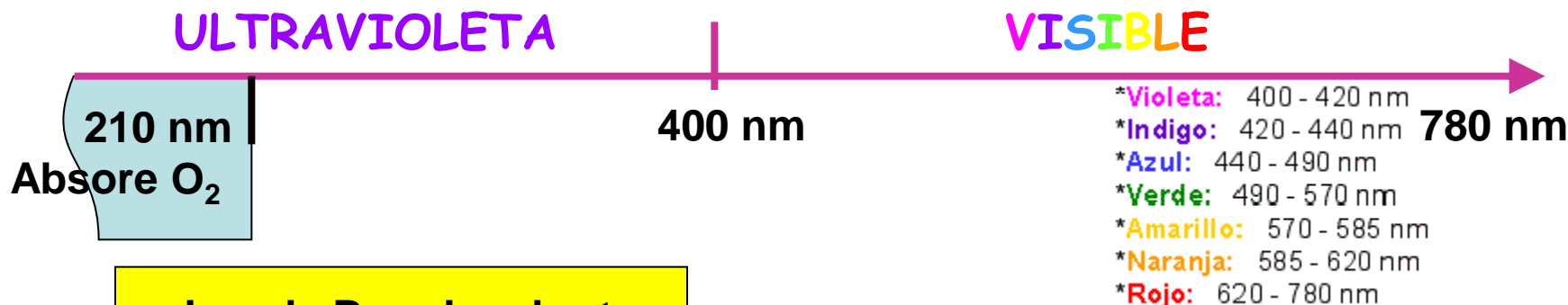


187 nm

270 nm

Las transiciones electrónicas indicadas anteriormente se producen a las longitudes de onda correspondientes a la luz ultravioleta-visible, dando lugar a la absorción de luz y obtención de los espectros UV-VIS.

Ambos tipos de espectroscopía tienen el mismo fundamento, diferenciándose únicamente en la zona del espectro en la que se observan.



Ley de Beer-Lambert

$$A = c/\epsilon$$

$$A = \text{absorbancia} = \log \frac{I_0}{I}$$

c = concentración moles/L

l = longitud en cm

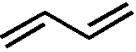
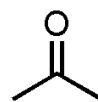


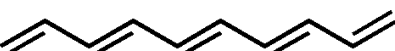
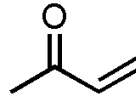

ϵ = absorptividad molar


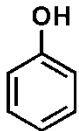
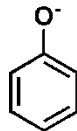
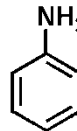
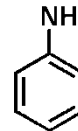
I = intensidad luz que atraviesa la muestra

I_0 = intensidad de la luz que incide en la muestra

TEMA 1: DETERMINACIÓN DE LA FÓRMULA MOLECULAR Y DE LOS GRUPOS FUNCIONALES

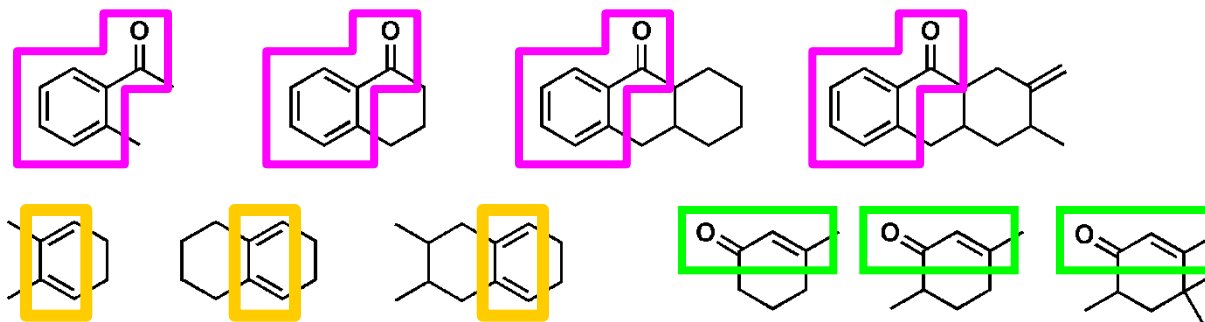
Cromóforos más importantes.

	λ_{\max}	ϵ		
	165 nm	15000		$n \rightarrow \pi^* \quad \lambda_{\max}=270 \text{ nm}$
	217 nm	21000		$\pi \rightarrow \pi^* \quad \lambda_{\max}=187 \text{ nm}$
	256 nm	50000		
	290 nm	85000		$n \rightarrow \pi^* \quad \lambda_{\max}=324 \text{ nm}$
	334 nm	125000		$\pi \rightarrow \pi^* \quad \lambda_{\max}=219 \text{ nm}$

				
benceno 255 nm	fenol 270 nm	fenóxido 287 nm	anilina 280 nm	ion anilinio 254 nm

CROMÓFORO: parte de la molécula responsable de la absorción UV-VIS. Para cromóforos iguales las moléculas presentan aproximadamente la misma λ_{\max}

CROMÓFOROS

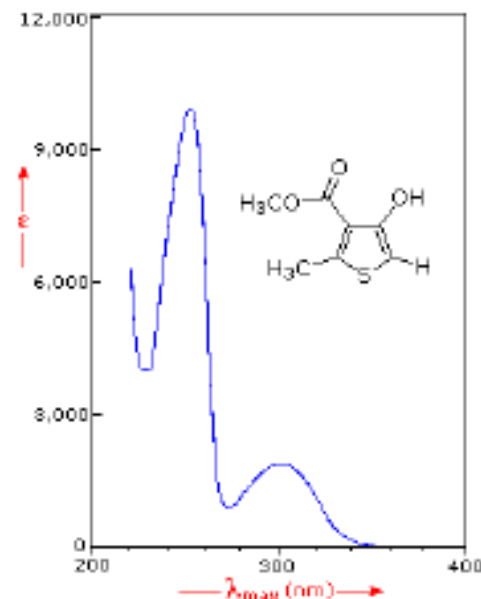
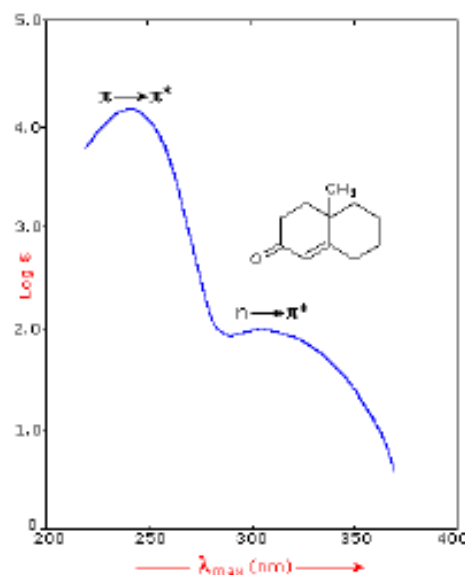
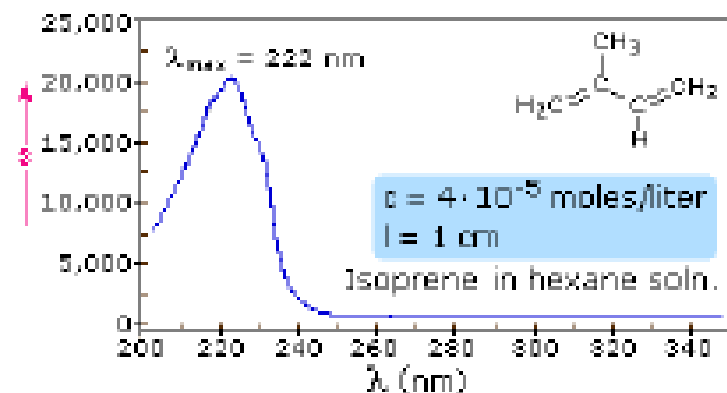


TEMA 1: DETERMINACIÓN DE LA FÓRMULA MOLECULAR Y DE LOS GRUPOS FUNCIONALES

Cromóforos más importantes.

Aunque se han establecido reglas de aditividad para reconocer la contribución de diversos sustituyentes sobre determinados cromóforos (dobles enlaces conjugados, cetonas conjugadas), ayudando a reconocer algunas agrupaciones, no son determinantes en el establecimiento de la estructura molecular.

Debido a la gran sensibilidad, tienen mucha aplicación en diversos métodos analíticos, pudiendo detectarse pequeñas cantidades de sustancia, por ejemplo: aparición de productos o desaparición de reactivos en el transcurso de reacciones, presencia de compuestos en pequeñas concentraciones (metabolitos, etc...), como método de detección en HPLC (cromatografía líquida de alta eficacia), etc.....



TEMA 1: DETERMINACIÓN DE LA FÓRMULA MOLECULAR Y DE LOS GRUPOS FUNCIONALES

Espectroscopía IR.

Espectrometría de masas:

http://staff.um.edu.mt/dsai1/Downloads/AGR1200_3.pdf

Espectroscopía infrarroja (IR):

www.unav.es/organica/docencia/espectroscopia_d/Infrarrojo/Infrarrojo.pdf

<http://www.dq.fct.unl.pt/qa/jas/ir.html>

<http://orgchem.colorado.edu/hndbksupport/irtutor/tutorial.html>

<http://www.umsl.edu/~orglab/documents/IR/IR2.html>

<http://www1.us.es/pautadatos/publico/asignaturas/26854/11888/Tema%2003%20Infrarrojo.pdf>

<http://wwwchem.csustan.edu/Tutorials/INFRARED.HTM>

<http://sis.bris.ac.uk/~sd9319/spec/IR.htm#irtop>

<http://www.800mainstreet.com/irsp/eir.html>

<http://www.montes.upm.es/Dptos/DptoIngForestal/OperacionesBasicas/Docencia/PDF/Temas/TEMA9.pdf>

Espectroscopia ultravioleta (UV)

<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.htm>

Ejemplos

<http://www.cem.msu.edu/~parrill/AIRS/>

Problemas:

<http://www.chem.uic.edu/web1/OCOL-II/WIN/SPEC/IR/FRAMES.HTM>

<http://www.nd.edu/~smithgrp/structure/workbook.html>

Varias técnicas:

<http://www.le.ac.uk/chemistry/pdf/teachersworkshops.pdf>

<http://www.800mainstreet.com/s/s.html>

http://www.agalano.com/Cursos/TIntOrb/P9-Interacc_OM.pdf

<http://www.ugr.es/~quiorred/espec/intro.htm>