

TEMA 3. ESPECTROCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR UV/VIS



**Universidad
Europea**

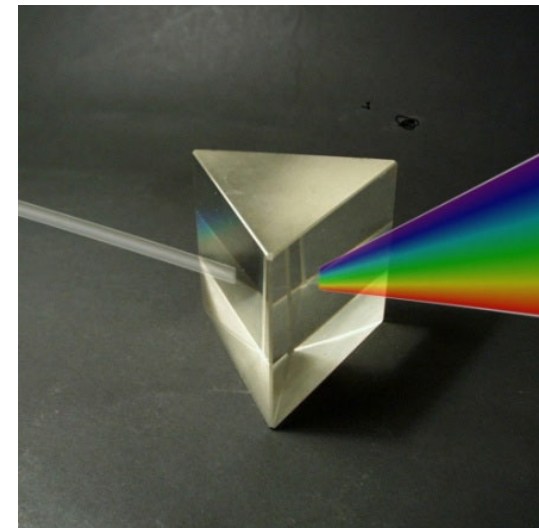
LAUREATE INTERNATIONAL UNIVERSITIES

REGIONES ESPECTRALES

- UV:
 - . a) λ 200-400 nm
 - . b) λ 100-200 nm: no se emplea con fines analíticos. Radiación que se absorbe por los componentes del aire. Para trabajar en esta región de la REM habría que hacerlo a vacío

- VIS: λ 400-700 nm

*UV y VIS producen transiciones en las que están implicadas los electrones de la **capa de valencia***



1. ESPECIES ABSORBENTES

. Los valores de absorptividad molar, ϵ , observados en espectroscopia de UV/VIS van desde 0 hasta 10^5

. La absorción de radiación UV y VIS es un proceso en dos etapas:

- a) Excitación electrónica
- b) Proceso de relajación

. La absorción de radiación UV y VIS proviene de la excitación de los electrones enlazantes y por tanto las λ de los picos de absorción en un espectro pueden correlacionarse con los enlaces presentes en la molécula

. Tipos de transiciones:

- a) Implican electrones σ , π y n
- b) Implican electrones d y f
- c) Implican electrones de transferencia de carga

1.1. ESPECIES ABSORBENTES QUE CONTIENEN ELECTRONES σ , π Y n

Los e^- que contribuyen a la absorción por parte de las moléculas orgánicas son:

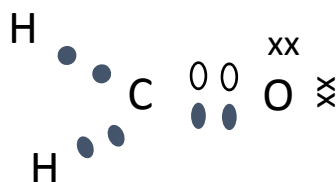
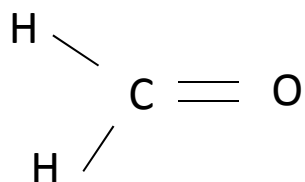
- aquellos e^- que contribuyen directamente a la formación de enlaces entre átomos y están asociados a más de un átomo
- los e^- no enlazantes que no participan en los enlaces y que están localizados alrededor de átomos como O, S, N, halógenos.

. Cuando se combinan dos orbitales atómicos aparece un orbital molecular enlazante de baja energía y un orbital molecular antienlazante de alta energía. En estado fundamental los e^- se sitúan en el orbital enlazante.

. Los orbitales moleculares asociados a enlaces sencillos son orbitales σ y los e^- correspondientes son los $e^- \sigma$.

. Un doble enlace en una molécula orgánica estará constituido por un orbital σ y un orbital molecular π .

. La energía de un $e^- n$ está entre los de los orbitales enlazantes y antienlazantes π y σ

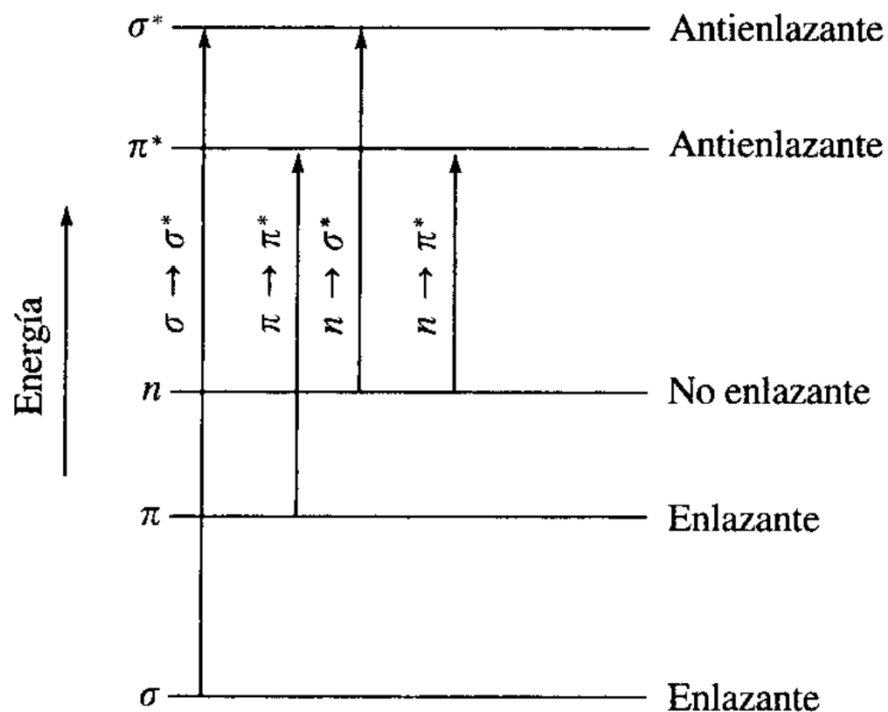


●	$6 e^- \sigma$
○	$2 e^- \pi$
x	$4 e^- n$

Para cualquier molécula:

- Todo enlace **simple** es un enlace **sigma**
- Todo enlace **doble** está formado por **un enlace sigma y un enlace pi**
- Todo enlace **triple** está formado por **un enlace sigma y dos enlaces pi**

Niveles de energía moleculares electrónicos y transiciones posibles



Transiciones posibles	λ
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	150-185
$n \rightarrow \sigma^*$	150-250
$\pi \rightarrow \pi^*$	185-200
$n \rightarrow \pi^*$	200-800

. Transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$

La energía necesaria para provocar estas transiciones deben ser elevada y corresponden a frecuencias de la región del UV de vacío. No podrán ser estudiadas por espectroscopia UV/VIS.

Alcanos y cicloalcanos (solo tienen enlaces sigma) serán transparentes a la radiación UV/VIS y podrán ser utilizados como disolventes.

. Transiciones $n \rightarrow \sigma^*$

Los compuestos saturados que contienen átomos con pares de e- no enlazantes pueden dar este tipo de transición, si bien los picos de absorción aparecen mayoritariamente por debajo de 200 nm.

Los alcoholes y los éteres se podrán usar como disolventes

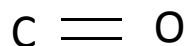
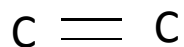
Algunos ejemplos de transiciones $n \rightarrow \sigma^*$

Compuesto	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{máx}}$
H ₂ O	167	1.480
CH ₃ OH	184	150
CH ₃ Cl	173	200
CH ₃ I	258	365
(CH ₃) ₂ S ^b	229	140
(CH ₃) ₂ O	184	2.520
CH ₃ NH ₂	215	600
(CH ₃) ₃ N	227	900

. Transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$

La mayoría de las aplicaciones de la espectroscopia de absorción a moléculas orgánicas se basan en transiciones de e^- n o π al estado excitado π^* . Dichas transiciones requieren de la presencia de un grupo funcional que suministre los orbitales π (cromóforo).

Cromóforo: centro absorbente insaturado.



Ejemplos de cromóforos

Auxocromo: átomo o grupo de átomos que por sí solos no absorben en una región espectral concreta, pero que al unirse a un cromóforo son capaces de modificar su absorción. Generalmente son heteroátomos con pares de e^- sin compartir: $-OH$, $-NH_2$, $-F$, $-Cl$, $-R$

Cromóforos comunes:

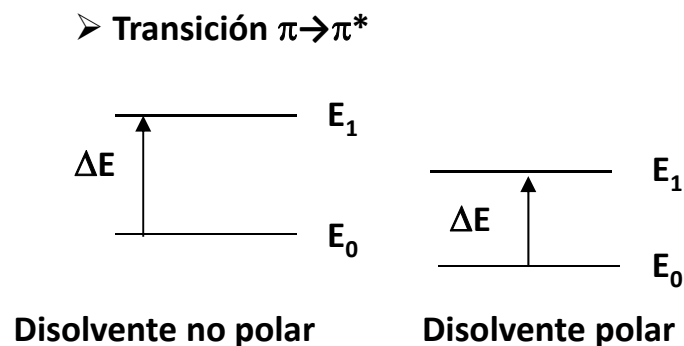
Cromóforo	Ejemplo	Disolvente	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{máx}}$	Tipo de transición
Alqueno	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	<i>n</i> -Heptano	177	13.000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alquino	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	<i>n</i> -Heptano	178	10.000	$\pi \rightarrow \pi^*$
			196	2.000	—
			225	160	—
Carbonilo	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	<i>n</i> -Hexano	186	1.000	$n \rightarrow \sigma^*$
			280	16	$n \rightarrow \pi^*$
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH} \end{array}$	<i>n</i> -Hexano	180	grande	$n \rightarrow \sigma^*$
			293	12	$n \rightarrow \pi^*$
Carboxilo	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{COH} \end{array}$	Etanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
Amido	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CNH}_2 \end{array}$	Agua	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
Azo	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	Etanol	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro	CH_3NO_2	Isooctano	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
Nitroso	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	Etil éter	300	100	—
			665	20	$n \rightarrow \pi^*$
Nitrato	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	Dioxano	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

EFFECTOS SOBRE LA ABSORCIÓN

a) Efecto del disolvente:

Los disolventes, aunque sean transparentes a la radiación UV/VIS, ejercen influencia sobre las longitudes de onda las que se presentan las bandas de absorción. Esta influencia depende del tipo de disolvente (polar o no polar) y del tipo de transición.

(Normalmente las moléculas en estado excitado son más polares que en estado fundamental)



Los disolventes polares solvatan a las moléculas. Cuanto más polares, mayor es la solvatación y mayor es la estabilización producida por este efecto. En un disolvente polar, E_0 rebaja su energía, pero E_1 se estabiliza todavía más y en consecuencia, $\Delta E_{np} > \Delta E_p$ y $\lambda_{np} < \lambda_p$ (desplazamiento hacia el rojo)

Desplazamiento hacia el rojo



Las fuerzas de polarización atractivas entre el disolvente y el absorbente tienden a disminuir los niveles de energía de ambos estados excitado y no excitado. El efecto sobre el estado excitado es mayor y por tanto, las diferencias de energía disminuyen al aumentar la polaridad del disolvente. Efecto pequeño, de orden de 5 nm.

Desplazamiento batocrómico

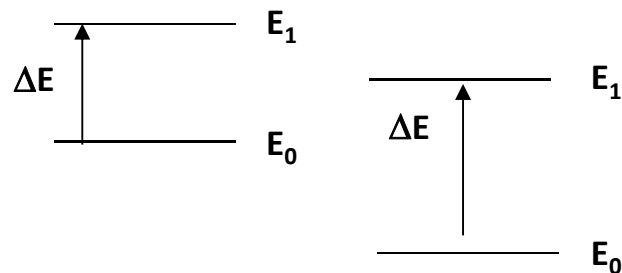
EFFECTOS SOBRE LA ABSORCIÓN

a) Efecto del disolvente:

Los disolventes, aunque sean transparentes a la radiación UV/VIS, ejercen influencia sobre las longitudes de onda en las que se presentan las bandas de absorción. Esta influencia depende del tipo de disolvente (polar o no polar) y del tipo de transición.

(Normalmente las moléculas en estado excitado son más polares que en estado fundamental)

► Transición $n \rightarrow \pi^*$



Disolvente no polar

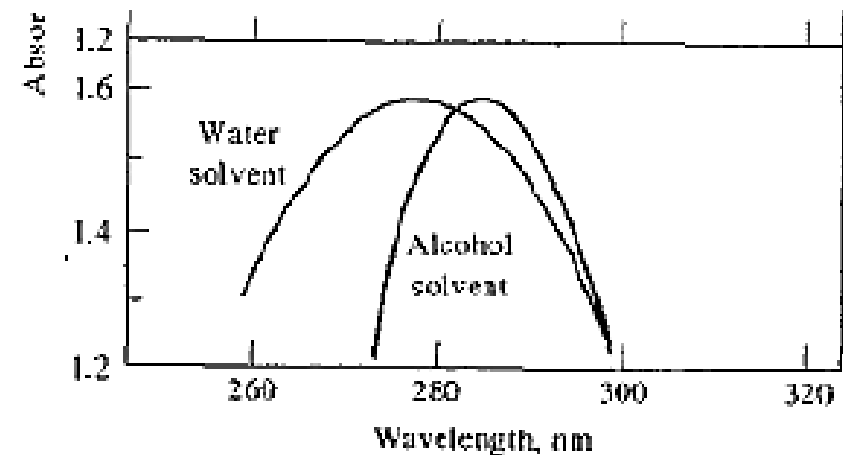
Disolvente polar

Desplazamiento hacia el azul



Desplazamiento hipsocrómico de 30 nm o incluso mayor

En disolvente polar estabiliza igualmente los estados E_0 y E_1 . No obstante, lo que aumenta considerablemente es la solvatación de los e- no enlazados (más accesibles), que rebajan la energía del orbital n. $\Delta E_{np} < \Delta E_p$ y $\lambda_{np} > \lambda_p$ (desplazamiento hacia el azul)



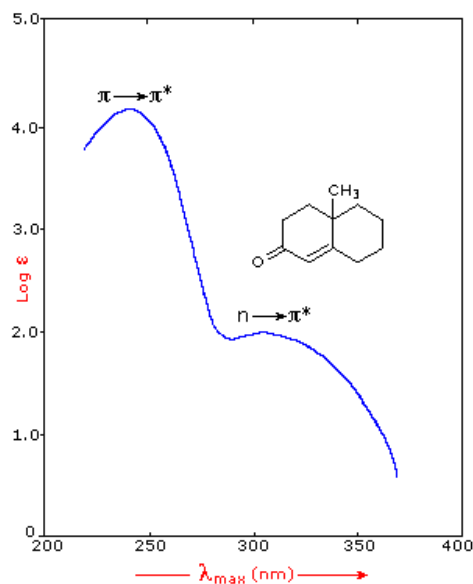
Absorption spectra of acetaldehyde solved in water and in alcohol

b) Efecto de la conjugación (cromóforos separados por un único enlace sencillo):

La conjugación rebaja el nivel de energía del orbital π^* , como consecuencia, los máximos de absorción se desplazan hacia longitudes de onda mayores.

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

Compuesto	Tipo	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{máx}}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Olefina	184	$\simeq 10.000$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Diolefina (no conjugada)	185	$\simeq 20.000$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	Diolefina (conjugada)	217	21.000



ejemplo de espectro de absorción UV

Absorción por aniones inorgánicos

Algunos aniones inorgánicos presentan picos de absorción UV que son consecuencia de transiciones $n \rightarrow \pi^*$

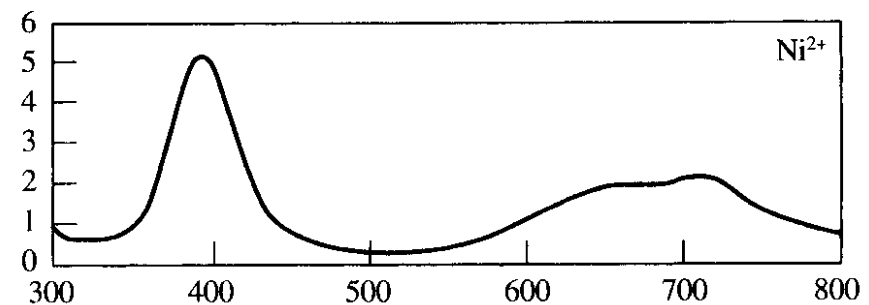
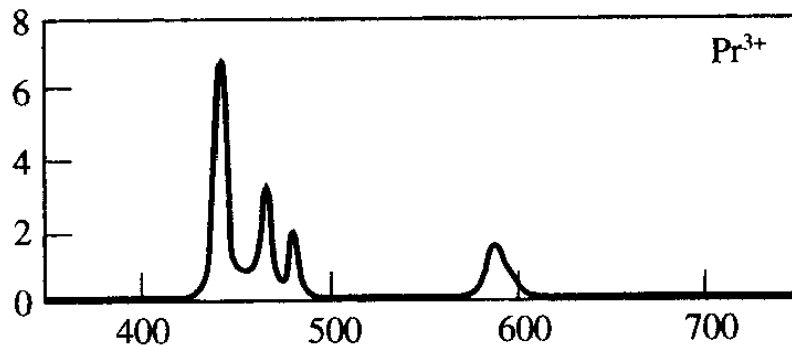
Nitrato: 313 nm

Carbonato: 217 nm

1.2. ABSORCIÓN QUE IMPLICA ELECTRONES d Y f

La mayoría de los iones y complejos de los metales de transición absorben en la región UV o Vis del espectro electromagnético

- . Lantánidos y actínidos: transiciones electrónicas de electrones 4f y 5f, respectivamente
- . Metales de la primera y segunda serie: transiciones de electrones 3d y 4d, respectivamente



1.3. ABSORCIÓN POR TRANSFERENCIA DE CARGA

Absortividades molares muy altas ($\epsilon > 10\ 000$)

Complejos inorgánicos de transferencia de carga

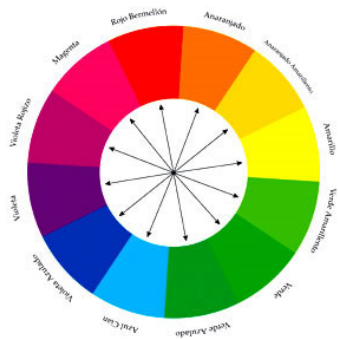
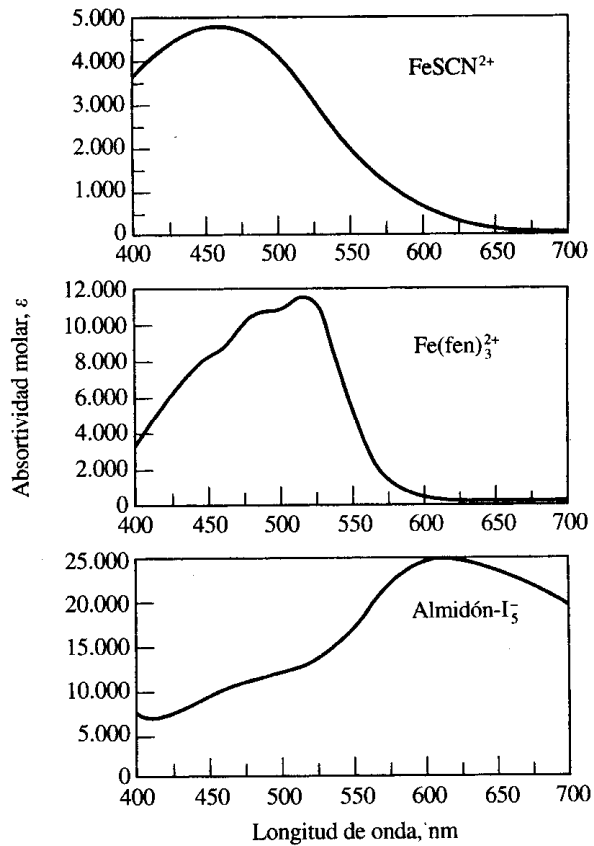


Un componente del complejo debe tener características de dador de electrones y el otro componente, de aceptor de electrones. El estado excitado es consecuencia de un proceso de oxidación-reducción interno.

Ejemplo: complejo Fe(III) / tiocianato. La absorción de un fotón produce la transferencia de un electrón del tiocinato al Fe (III). El producto es una especie excitada que implica al ión Fe (II) y a radical neutro SCN.

Normalmente, en los complejos de transferencia de carga que implican un ión metálico, el metal suele actuar como aceptor de electrones.

Ejemplos de espectros de transferencia de carga



Longitud de onda absorbida (nm)	Color absorbido	Color transmitido (complemento)
380-450	Violeta	Amarillo verdoso
450-495	Azul	Amarillo
495-570	Verde	Violeta
570-590	Amarillo	Azul
590-620	Naranja	Verde azulado
620-750	Rojo	Azul verdoso

Colores de las diferentes regiones de longitud de onda.

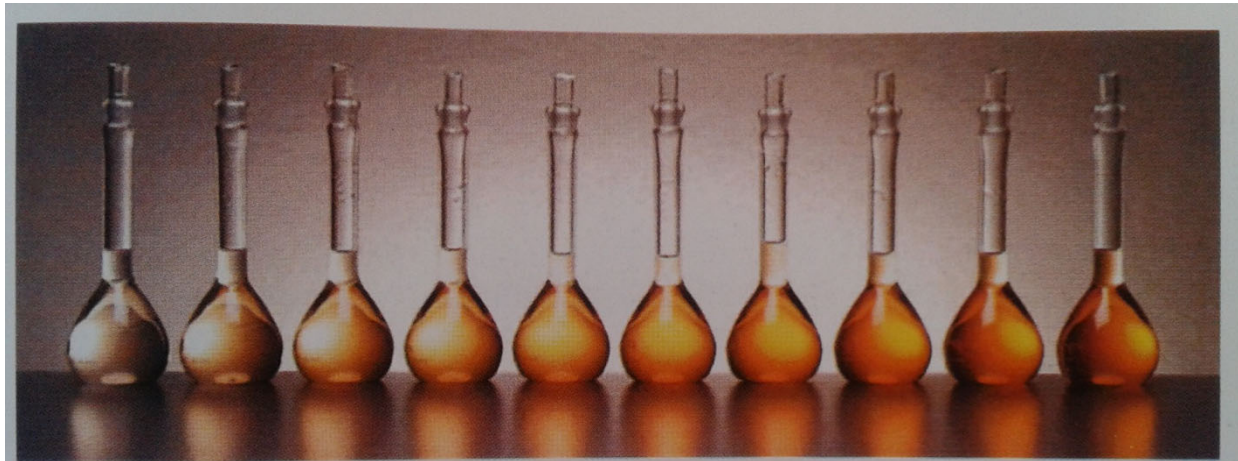
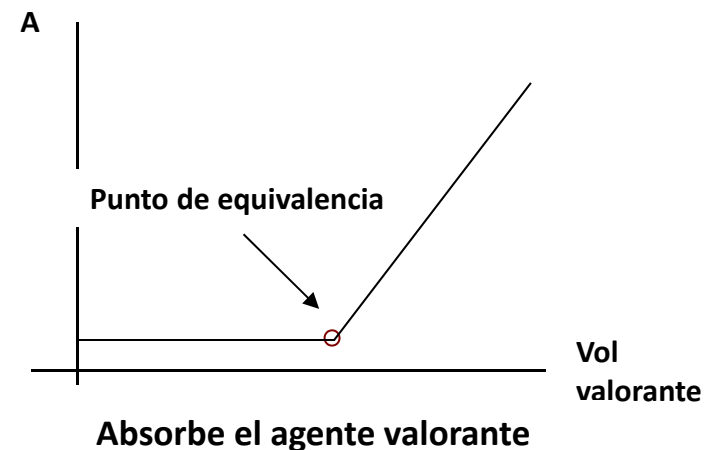
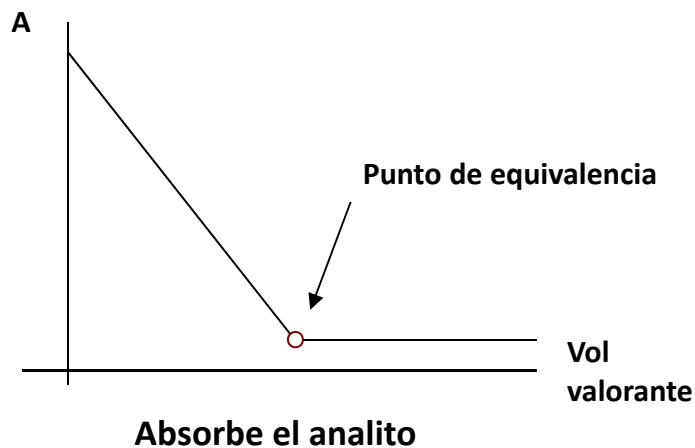


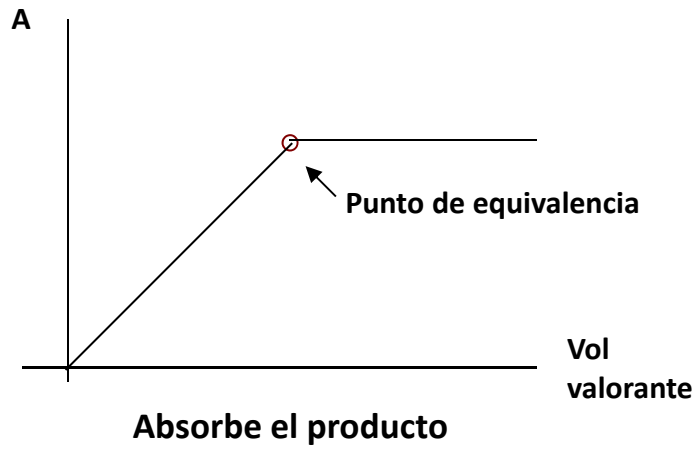
LÁMINA EN COLOR 15 Ley de Beer (apartado 18.2) Patrones de $\text{Fe}(\text{fen})_3^{2+}$ para un análisis espectrofotométrico. Los matraces aforados contienen $\text{Fe}(\text{fen})_3^{2+}$ con concentraciones de Fe desde 1 mg/L (izquierda) hasta 10 mg/L (derecha). La absorbancia, como se ve por la intensidad del color, es proporcional a la concentración de hierro.

2. APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN UV/VIS

- . **Análisis cualitativo:** aplicación limitada a la elucidación estructural. Ofrece información sobre grupos cromóforos presentes en la molécula, pero una identificación inequívoca suele ser imposible.
- . **Análisis cuantitativo:** permite determinar la cantidad de una sustancia presente en una muestra. Se trabaja con rectas de calibrado y a la longitud de onda máxima de absorción del compuesto. Igualmente, es importante comprobar que el grado de dilución de la muestra se ajusta a la ley de Beer.
- . **Seguimiento de valoraciones:** determinación del punto final de cualquier tipo de valoración, siempre y cuando alguna de las sustancias que intervienen sea absorbente.

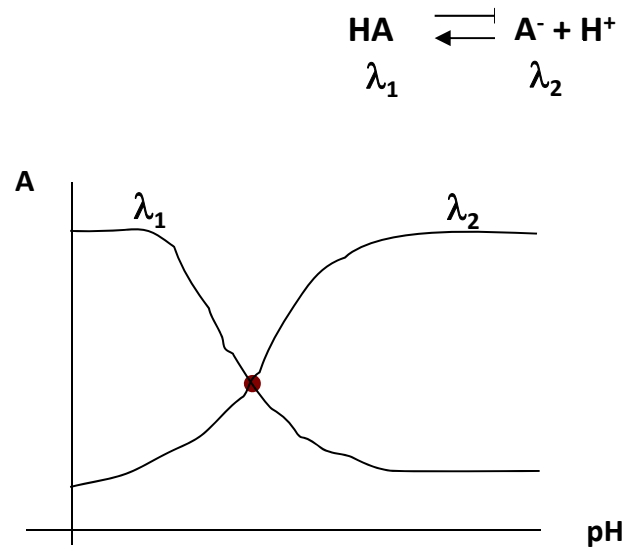
analito + Agente valorante \longrightarrow producto





. Seguimiento de cinéticas: se puede determinar la velocidad de una reacción calculando la concentraciones a diferentes tiempos.

. Determinación de constantes de disociación: hay sistemas que absorben a diferentes longitudes de onda según el pH.



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Punto de inflexión: $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$

$\text{pH} = \text{pK}_a$

3. INSTRUMENTACIÓN ESPECÍFICA

. FUENTE DE RADIACIÓN:

para las medidas de absorción molecular se necesita una fuente continua cuya potencia no varíe bruscamente en un intervalo considerable de longitudes de onda.

❖ Lámpara de filamento de tungsteno:

Lámpara de incandescencia. Ampolla de vidrio o cuarzo en cuyo interior se hace vacío y que está provista de un filamento de tungsteno. El filamento se pone incandescente al pasar una corriente eléctrica, pudiendo alcanzar una temperatura de trabajo de hasta 3000° K.

La lámpara proporciona radiaciones de λ 320-2500 nm, adecuadas para el VIS (e incluso IR cercano).

Inconveniente: la salida de energía de la lámpara varía con el voltaje. Para disponer de una fuente estable se suelen utilizar transformadores de voltaje constante o reguladores electrónicos de voltaje.

❖ Lámpara de descarga de H₂ o deuterio:

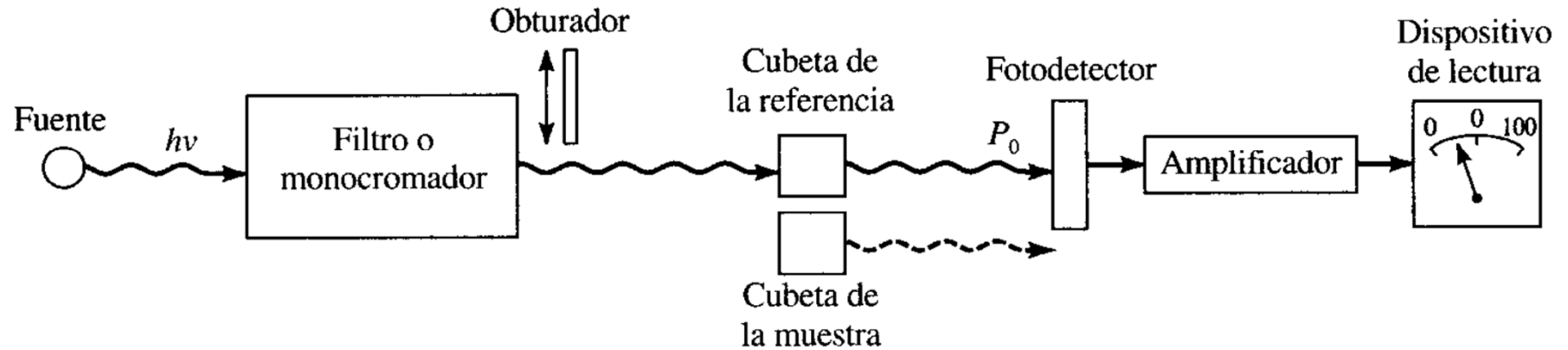
Ampolla de cuarzo que contiene H₂ o D₂ a baja presión y un par de electrodos. La descarga eléctrica que se induce entre los electrodos produce la excitación de las moléculas del gas, que, al volver al estado fundamental, emiten un espectro continuo en la región ultravioleta. Longitudes de onda de trabajo: λ 160-375 nm.

❖ Lámpara de arco de xenón:

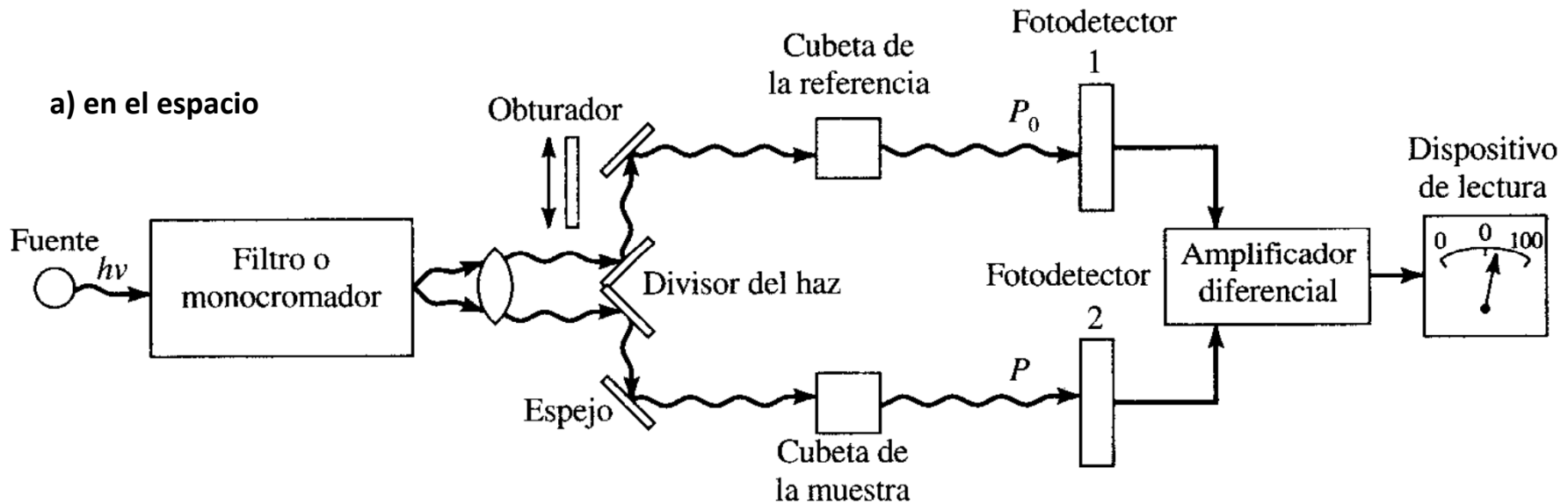
Diseño análogo a la lámpara de descarga de H₂ o D₂ pero conteniendo una atmósfera de gas Xe. Intervalo de trabajo: λ 250-600 nm (VIS).

. DISEÑOS:

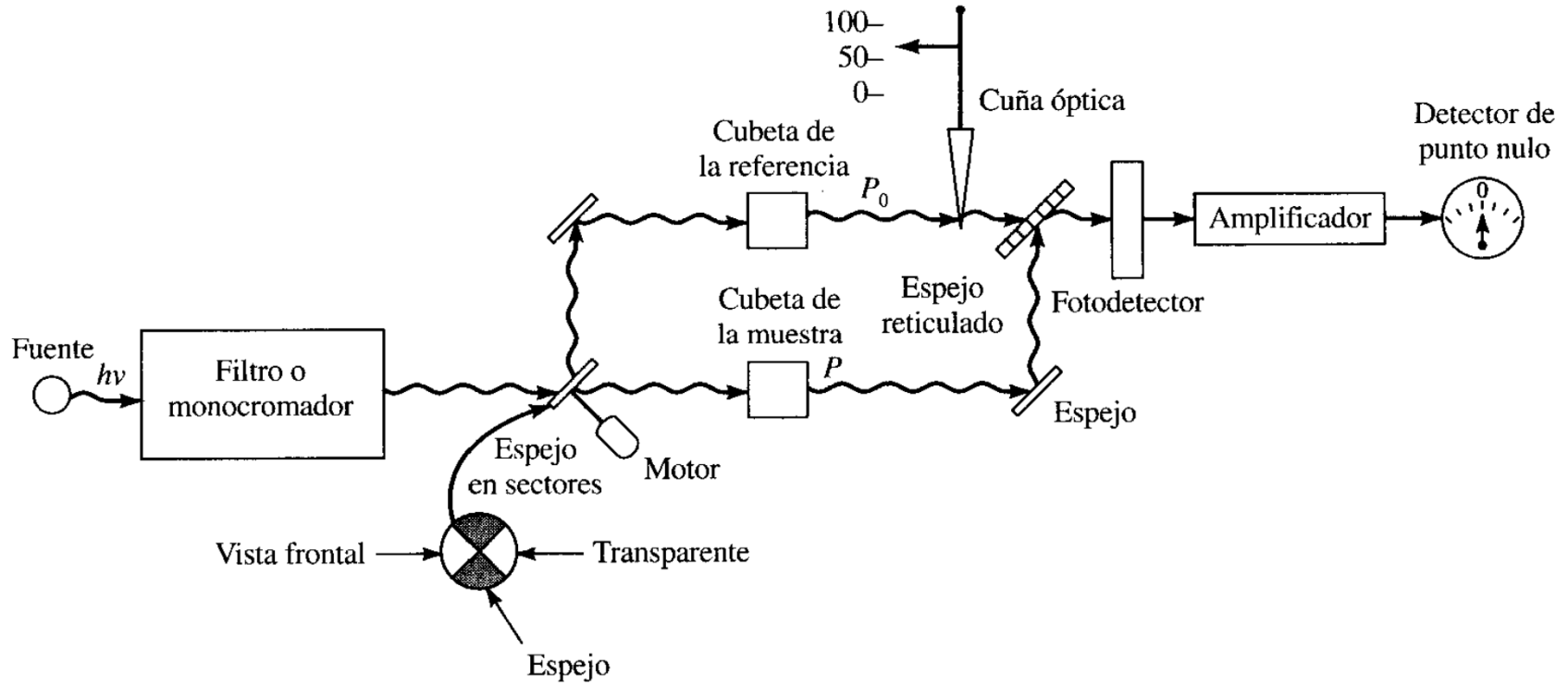
- Instrumentos de haz sencillo:



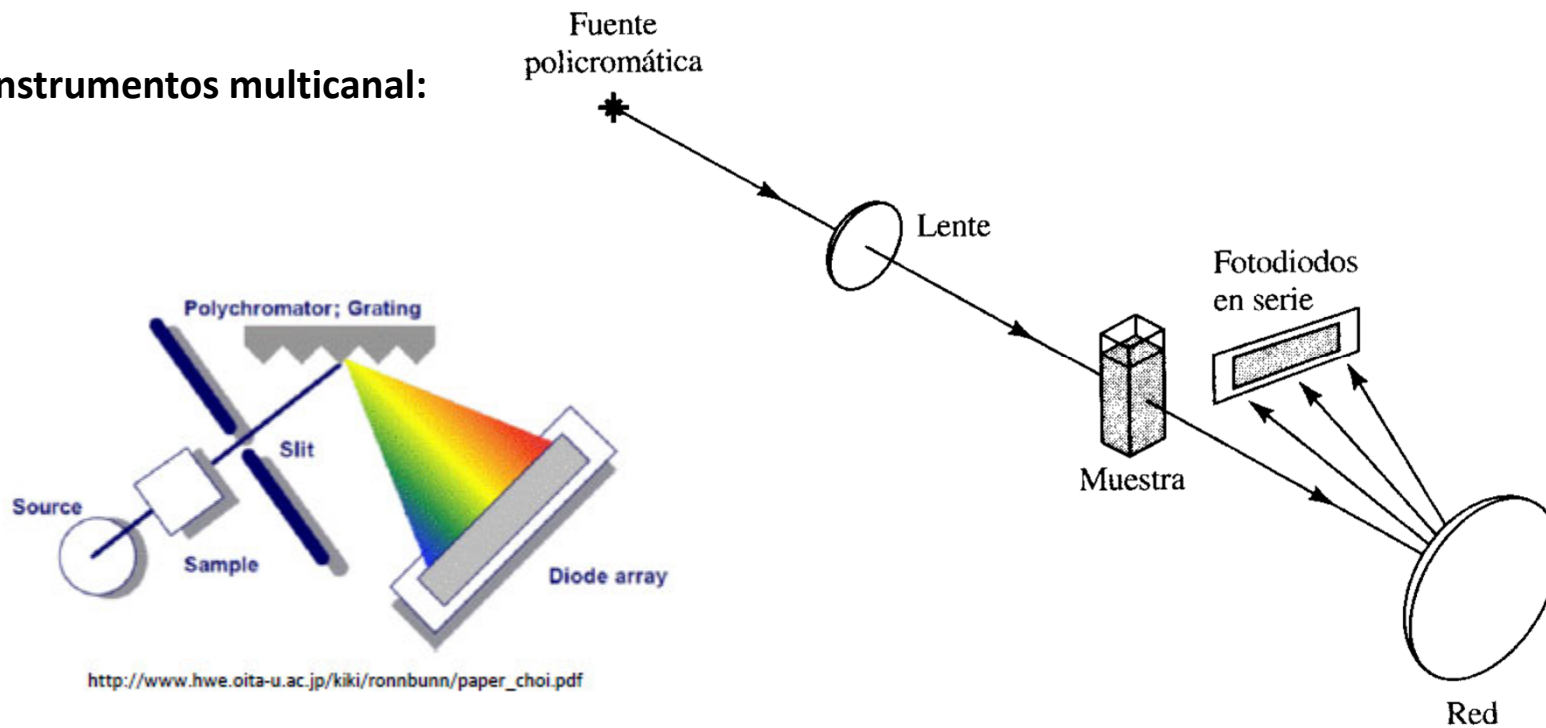
- Instrumentos de doble haz:



b) en el tiempo:



- Instrumentos multicanal:

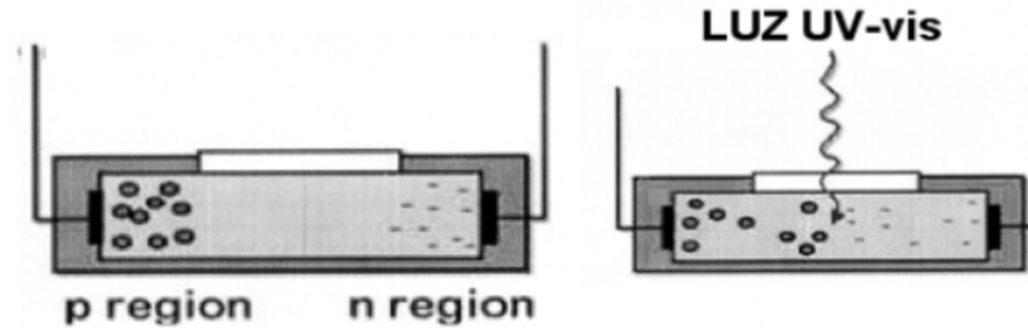


Los diseños de haz sencillo y de doble haz son aptos para fotómetros y espectrofotómetros.

Los instrumentos multicanal son los espectrofotómetros de diseño más reciente. Son equipos de haz sencillo en los que la radiación que procede de la lámpara se enfoca directamente sobre la cubeta de la muestra, pasando después por el sistema monocromador. La radiación dispersada incide en el detector de fotodiodos en serie, que consiste en una serie lineal de fotodiodos colocados a lo largo de un chip de silicio. El proceso de barrido de estos sistemas es muy rápido, ya que mide todas las longitudes de onda de forma simultánea (mayor rapidez en el análisis). Por ello, son especialmente recomendables para llevar a cabo estudios cinéticos o determinaciones cuantitativas o cualitativas acoplados a equipos de cromatografía (detectar compuestos que eluyen de una columna). No obstante son caros.

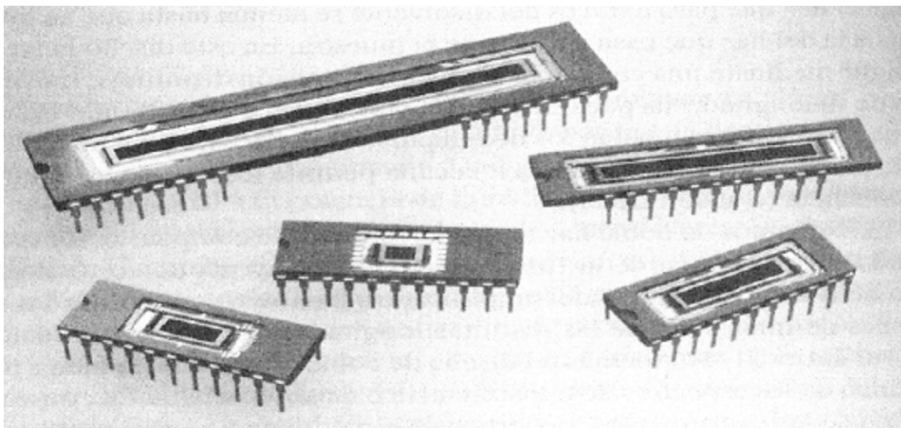
FOTODIODO

Consiste en un cristal de Si dopado al que se le aplica un potencial fijo, creando dos zonas: Una rica en e^- (zona n) y otra con defecto (zona p).

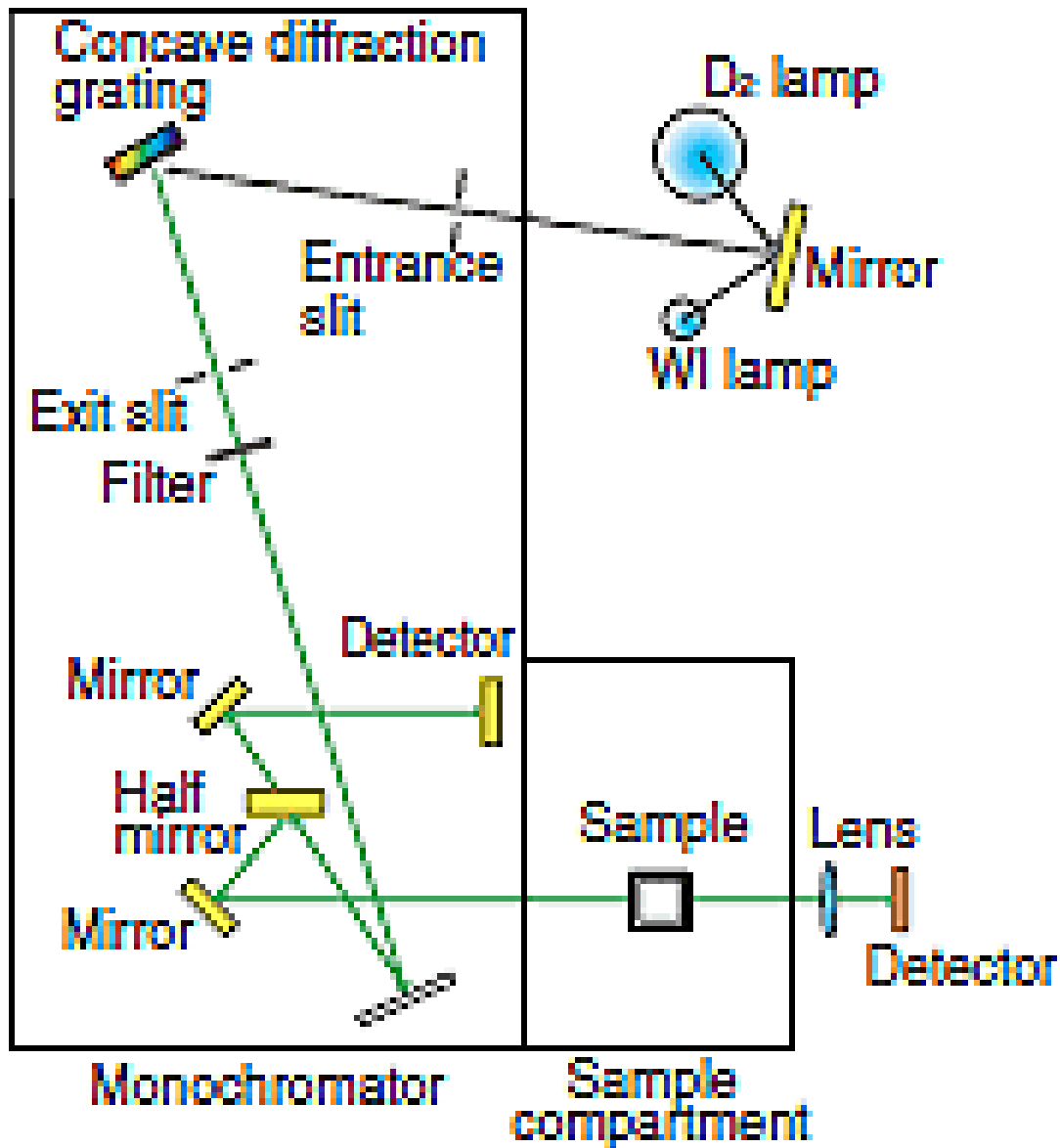


En presencia de luz, se produce una corriente eléctrica proporcional a la perturbación sufrida. Esta corriente es la que se analiza.

Se utiliza toda una matriz de fotodiodos (photodiode array) para detectar todo el intervalo de frecuencias a estudiar.



Ejemplo de un espectrofotómetro comercial para absorción molecular UV/Vis:



Hitachi U 1900