

Capítulo 1

1	Principios de los métodos de absorción UV visible y fluorescencia molecular	2
1.1	La radiación electromagnética	2
1.2	Principios básicos de la espectroscopia UV visible	4
1.2.1	Nivel electrónico de energía molecular	5
1.3	Espectros electrónicos de compuestos orgánicos	10
1.3.1	Transiciones posibles entre orbitales moleculares	10
1.3.2	Características generales de la absorción de compuestos orgánicos	14
1.3.2.1	Compuestos con enlaces simples	14
1.3.2.2	Compuestos insaturados. Efecto de la conjugación	15
1.3.2.3	Compuestos que contienen electrones n en heteroátomos	17
1.3.2.4	Influencia de un auxócromo en la señal $n-\pi^*$ del grupo carbonilo	18
1.3.2.5	Influencia de un grupo cromóforo en la banda $n-\pi^*$ del carbonilo	19
1.3.3	Compuestos aromáticos	20
1.3.3.1	Bencenos monosustituídos con grupos auxócromos	22
1.3.3.2	Bencenos monosustituídos con grupos cromóforos	23
1.3.3.3	Bencenos disustituídos	24
1.3.4	Hidrocarburos aromáticos policondensados	25
1.4	Efectos del solvente	26
1.4.1	Efecto en la banda $n-\pi^*$	26
1.4.2	Efecto en la banda $\pi-\pi^*$	27
1.5	Absorción de la luz. Ley de Lambert-Beer	28
1.5.1	Espectros de compuestos coloreados	30
1.5.2	Características de un espectro de UV visible	32
1.6	Estimación de la relación estequiométrica metal:ligando en compuestos complejos	33
1.6.1	Método de Job o de las variaciones continuas	33
1.6.2	Método de las relaciones molares	34

1 Principios de los métodos de absorción UV visible y fluorescencia molecular

1.1 La radiación electromagnética

Los métodos espectrofotométricos se basan en la interacción que ocurre entre la radiación electromagnética y la materia. Se pueden clasificar en métodos atómicos y moleculares, si la interacción de las ondas electromagnéticas ocurre con especies atómicas o moleculares respectivamente.

La radiación electromagnética es un tipo de energía que se transmite por el espacio a grandes velocidades. El modelo clásico de onda sinusoidal, falla al explicar los fenómenos de absorción o emisión de la energía radiante, por lo que el modelo corpuscular basado en un flujo de partículas discretas o paquetes ondulatorios de energía denominados fotones, que tiene en cuenta la naturaleza dual de la radiación electromagnética (onda-partícula) describe el fenómeno de manera satisfactoria.

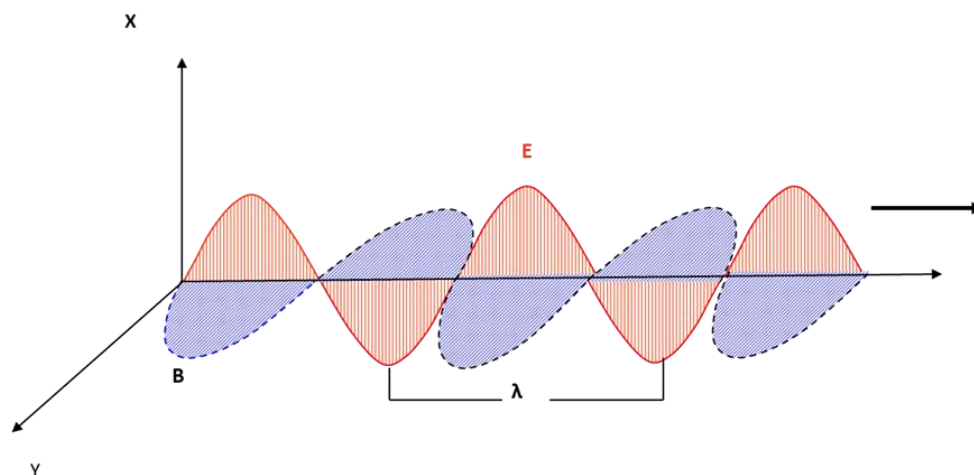
La radiación electromagnética se considera como una combinación de campos eléctricos y magnéticos alternos, que se desplazan en el espacio como una onda. Se puede representar como se muestra en la Figura 1.1, como dos campos (eléctrico y magnético) polarizados que oscilan en dos planos perpendiculares. Como tal puede describirse por los parámetros que caracterizan una onda electromagnética, como son la longitud de onda (λ) que es la distancia existente entre dos crestas o valles consecutivos de una onda o por la frecuencia (ν) que es el número de ciclos que se repite la onda en la unidad de tiempo y se expresan generalmente en nanómetros (nm) y en ciclos/segundo (s^{-1}) respectivamente. Estos parámetros se relacionan de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1.1)$$

donde c es la velocidad de la luz (3×10^8 m/s). La energía E en julios (J) de la radiación electromagnética se expresa como:

$$E = h\nu \quad (1.2)$$

Donde h es la constante de Planck (6.62×10^{-34} Js) y ν es la frecuencia (ν).



λ – Longitud de Onda

Figura 1.1. Radiación electromagnética polarizada en un plano.

Otros parámetros de las ondas electromagnéticas son la amplitud (A) que es la longitud del vector eléctrico en el máximo de la onda y el número de onda ($\bar{\nu}$) que es el número de veces que vibra una onda en una unidad de distancia y se expresa en ciclos/centímetro (cm^{-1}).

Cuando la radiación electromagnética interacciona con la materia, pueden ocurrir diferentes procesos como son reflexión, dispersión, absorción, fluorescencia/fosforescencia, etc. También en el proceso de absorción de la radiación electromagnética puede ocurrir una descomposición de la sustancia, con rompimientos de enlace. La interacción con la radiación electromagnética da lugar a diferentes transiciones en una molécula, que van desde variaciones en el espín nuclear, pasando por transiciones rotacionales, vibracionales y electrónicas hasta procesos donde se afectan los electrones de las capas internas de la molécula. Que ocurra un determinado proceso depende de la energía que incida sobre la molécula dando lugar a diferentes métodos analíticos.

En la Figura 1.2 se muestra un esquema de la radiación electromagnética donde se resumen las características de la radiación en cada zona del espectro y el método analítico que está asociada con la misma.

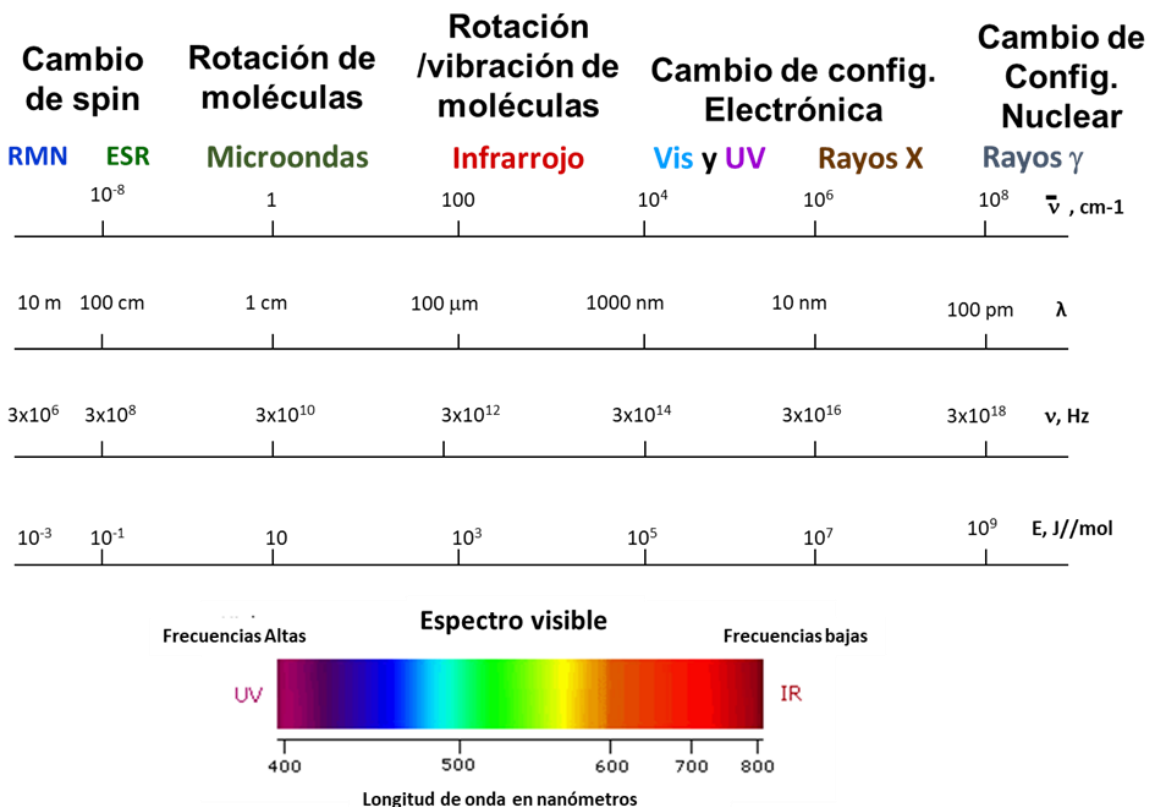


Figura 1.2. Zonas del espectro electromagnético y método analítico asociado.

1.2 Principios básicos de la espectroscopia UV visible

La espectroscopia UV visible se basa en la absorción de radiación UV o visible por moléculas, resultando en la producción de diferentes espectros. Cuando la molécula absorbe la luz, los electrones de la última capa de valencia (enlazantes o no enlazantes) se excitan, ocurriendo una transición de un orbital ocupado a un orbital no ocupado de mayor energía. La transición más probable ocurre del orbital de mayor energía ocupado (HOMO) al orbital de menor energía desocupado (LUMO), ambos denominados por sus siglas en inglés. La diferencia entre la energía del estado base y el estado excitado del electrón es igual a la cantidad de radiación UV o visible absorbida por este. La diferencia de energía entre niveles electrónicos en la mayoría de las moléculas se encuentra entre 125 a 650 kJ/mol.

Los espectros UV visible de los iones y moléculas están asociadas con las transiciones entre niveles electrónicos de energía de ciertos grupos funcionales y no caracterizan a

la molécula como un todo. El intervalo UV se extiende desde 100 a 400 nm, e involucra el UV lejano (100-190 nm) y el UV cercano (190 a 400 nm). El intervalo visible se extiende de 400 a 800 nm. La mayoría de los instrumentos comerciales van de 190 a 800 nm.

Las sustancias monoatómicas existen normalmente solo en estado gaseoso y absorben radiación solamente a través de un incremento en su energía electrónica. Estos niveles de energía están cuantizados y aparecen en varias subcapas. Para moléculas poliatómicas las transiciones involucran los orbitales moleculares y requieren de energía en la región UV. Las transiciones son más complejas, involucrando los niveles de energía rotacionales y vibracionales.

Para un sistema la energía total es la suma de todas las energías, electrónica, vibracional y rotacional.

$$E_{\text{total}} = E_{\text{elect}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (1.3)$$

1.2.1 Nivel electrónico de energía molecular

Como los átomos, los electrones en las moléculas también son excitados por la absorción de energía cuantizada en la región UV. Los niveles de energía se representan por las funciones de potencial de Morse en las cuales la energía potencial de cada estado electrónico se plotea en función de la distancia internuclear. Una curva de potencial se muestra en la Figura 1.3. Cuando se forma un enlace covalente entre dos átomos A y B a medida que estos se acercan ocurren cuatro fuerzas electrostáticas entre ellos. Las fuerzas atractivas núcleo A y electrón B, y núcleo B y electrón A y además dos fuerzas repulsivas que son núcleo A con núcleo B y electrón A con electrón B. A medida que los dos átomos se acercan la energía potencial eléctrica disminuye gradualmente, ya que la energía potencial se convierte en energía cinética. Finalmente, se alcanza una distancia internuclear de equilibrio cuando la energía potencial es un mínimo. En esas condiciones se forma un enlace estable. Aquí hay balance entre la fuerzas atractivas y repulsivas. Con el subsiguiente decrecimiento de la distancia, las fuerzas repulsivas predominan y la energía se eleva abruptamente. Para la molécula de H₂ la distancia internuclear del equilibrio es de 0.74 Å (0.074 nm), la molécula adquiere la máxima estabilidad perdiendo 4.74 eV (435 kJ/mol) de energía. A temperatura ambiente los dos átomos en la molécula

oscilan entre ellos como un oscilador armónico. La vibración molecular cambia con la energía potencial con el cambio de la longitud del enlace. De ahí la formación de un enlace covalente se explica por la disminución de la energía potencial resultado de la densidad electrónica incrementada en el espacio internuclear. La formación del enlace se debe al hecho que los electrones enlazantes deben tener espines antiparalelos que minimizan la repulsión electrón-electrón. Si la distancia de enlace cae por debajo de 0.74 Å, las fuerzas repulsivas predominan y el enlace se rompe.

El espectro electrónico que exhibe una molécula se debe a transiciones entre los estados electrónicos y son más complejos que los espectros atómicos, los cuales se deben a transiciones electrónicas entre los estados electrónicos de los átomos y muestran señales estrechas de líneas atómicas. Las energías de las transiciones electrónicas en el UV visible son mayores que las energías de la zona IR asociadas a transiciones vibracionales y a las energías de la zona de las microondas que están asociadas a transiciones rotacionales. De tal manera que los espectros electrónicos presentan mayor complejidad ya que están asociados a un número grande de transiciones vibracionales y rotacionales, que dan lugar a muchas líneas espectrales produciendo una banda ancha que representa el promedio de todas estas transiciones.

Las transiciones electrónicas son muy rápidas (10^{-15} s), en este tiempo no ocurre un movimiento significativo del núcleo. Estas transiciones se producen sin cambio en la distancia internuclear, lo cual se conoce como el principio de Franck-Condon. La probabilidad de que un electrón participe en una transición viene dada por la función de onda al cuadrado y al menos los niveles vibracionales de menor energía se aproximan a al modelo del oscilador armónico cuántico.

Es posible obtener información importante de los diagramas de niveles de energía de la molécula. En la Figura 1.3 se observa que el centro del estado base para $v=0$ tiene la misma distancia internuclear que el estado electrónico excitado $v=1$ desplazado del centro. La transición $v=0$ del estado vibracional del estado base tiene la mayor probabilidad al estado vibracional $v=1$ del primer estado electrónico excitado, que está a la misma distancia internuclear. Así esta transición resulta la de mayor probabilidad y de

mayor intensidad en el espectro. Otras transiciones, donde están involucrados otros estados vibracionales, son de menor probabilidad y por ende de menor intensidad.

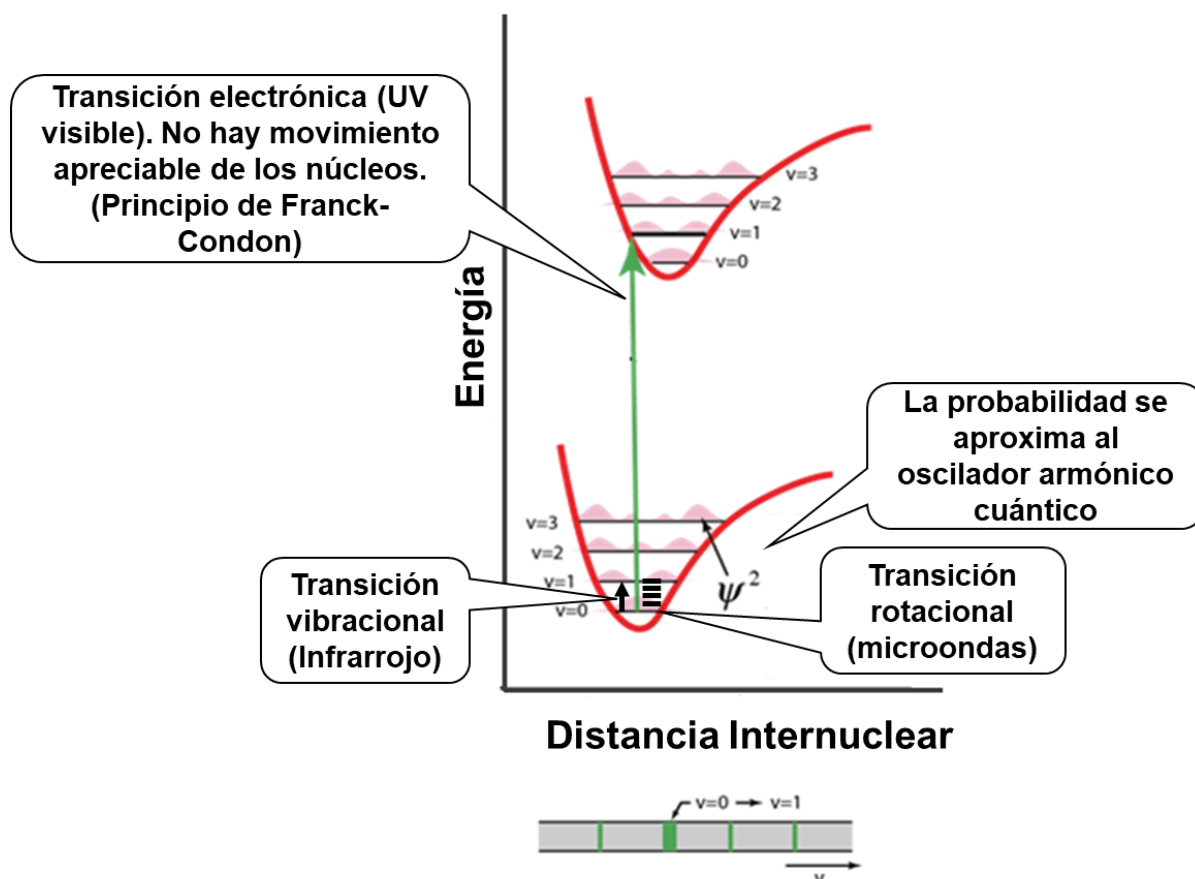


Figura 1.3. Curvas de energía potencial típicas de una molécula en el estado excitado y en el estado base en función de la distancia internuclear. Tipo de transiciones.

Es posible analizar de forma cualitativa los espectros electrónicos utilizando los diagramas de potencial y tomando en consideración el principio de Franck-Condon, así como la naturaleza de los niveles de energía del oscilador armónico cuántico. El diagrama de la Figura 1.4 muestra cómo puede ocurrir la fluorescencia molecular. La absorción se produce desde el nivel vibracional más probable del estado base a una localización de mayor probabilidad del estado vibracional del estado electrónico excitado ($v=4$). La relajación vibracional lleva al electrón al estado vibracional base del estado electrónico excitado y de ahí pasa a un nivel vibracional probable del estado base ($v=2$). Este proceso puede ocurrir rápidamente, por lo que la molécula puede absorber un fotón

de alta energía y emitir rápidamente un fotón de menor energía cuántica. A este proceso se le denomina fluorescencia.

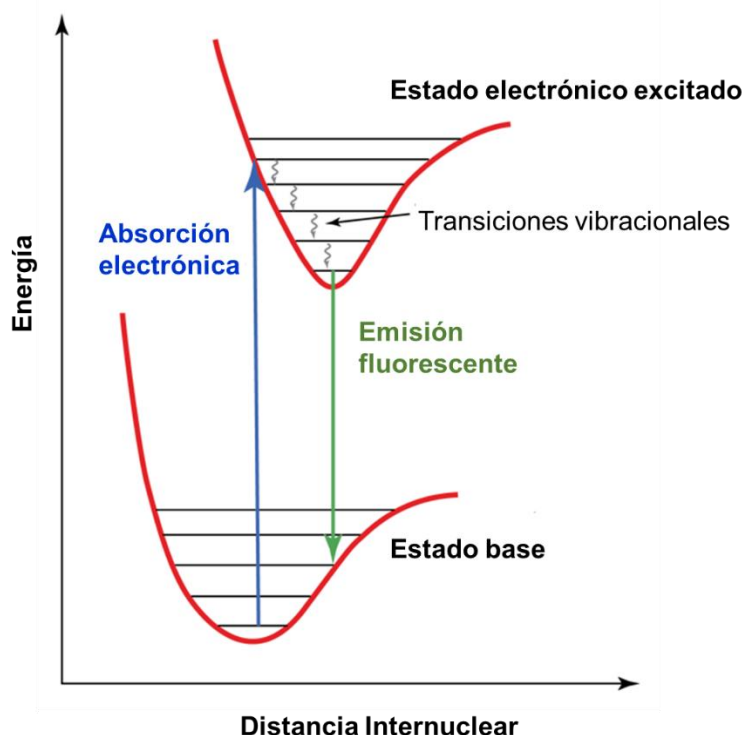


Figura 1.4. Curvas de energía potencial en función de la distancia internuclear que muestran la absorción electrónica y la emisión de fluorescencia.

De igual forma se puede explicar el fenómeno de la fosforescencia molecular. Después que ocurre la absorción electrónica, la relajación vibracional puede hacer que el electrón descienda a estados vibracionales más bajos, pero en este caso también hay un estado electrónico excitado triplete (Figura 1.5). Los niveles vibracionales del estado singulete excitado y el estado triplete excitado se superponen y puede ocurrir una transición desde el estado vibracional $v=2$, al estado triplete, quedando "atrapado" en el estado triplete debido a que la transición al estado base singulete está prohibida. El diagrama de la Figura 1.5 muestra como el electrón sigue una trayectoria probable desde el estado vibracional base del triplete excitado al nivel vibracional correspondiente ($v=3$) del estado singulete base (de acuerdo al principio de Franck-Condon). El término "prohibido" por las reglas de selección no quiere decir que no ocurra, sino que es una transición de baja probabilidad. Esto se refleja en los rendimientos cuánticos de fosforescencia que son

muy bajos en condiciones normales. Tales transiciones tienen una vida media muy larga y la radiación fosforescente de energía cuántica más baja puede emitirse minutos o incluso horas después de la absorción inicial.

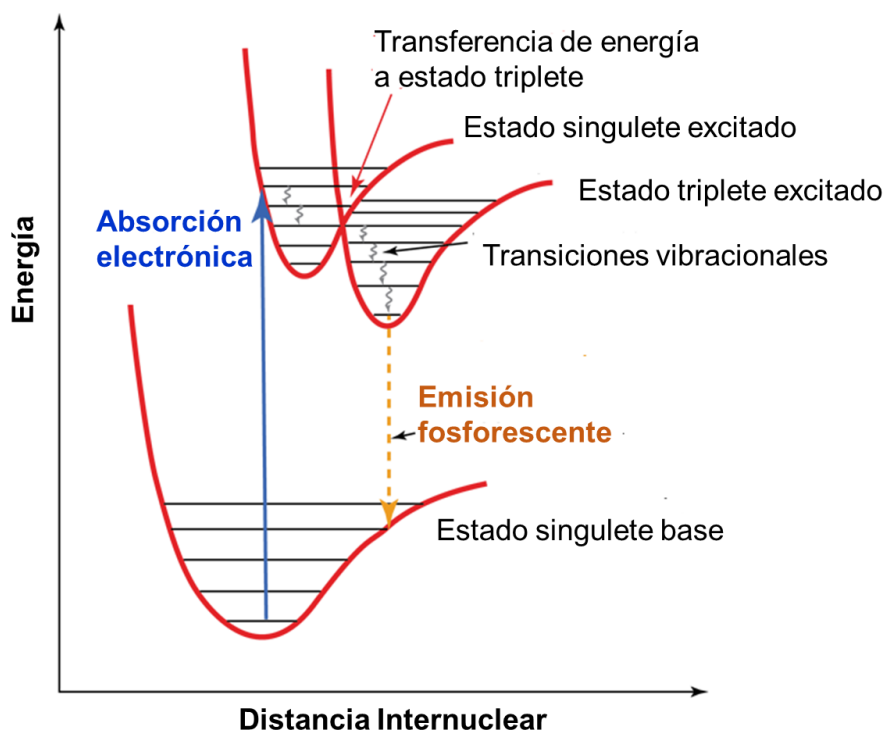


Figura 1.5. Curvas de energía potencial en función de la distancia internuclear que muestran la absorción electrónica y la emisión de fosforescencia.

Si un par de electrones ocupa el estado electrónico base de una molécula, los estados de espín de estos dos electrones deben ser opuestos según el principio de exclusión de Pauli. Este estado con momento angular de espín nulo neto no se dividirá mediante la aplicación de un campo magnético (efecto Zeeman) y se denomina "estado singulete". Si un electrón se eleva a un estado excitado, los dos electrones pueden estar emparejados (singulete) o no emparejados con ambos electrones orientados en la misma dirección. El estado de espín no apareado tiene un espín $s=1$ y tiene tres posibles orientaciones con respecto a un campo magnético aplicado. Se llama "estado triplete". En la Figura 1.6 se muestra una representación esquemática de los estados singuletes y tripletes en una molécula.

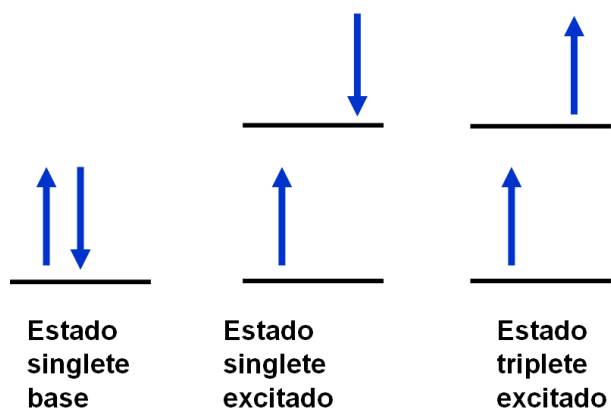


Figura 1.6. Estados singletes y tripletes en una molécula.

1.3 Espectros electrónicos de compuestos orgánicos

1.3.1 Transiciones posibles entre orbitales moleculares

Los electrones de valencia que contribuyen a la absorción son los que participan directamente en la formación del enlace entre átomos (electrones σ y π) y los electrones no enlazantes o externos o que no participan en el enlace (n). En la Figura 1.7 se muestran los tipos de electrones presentes en la molécula de formaldehído.

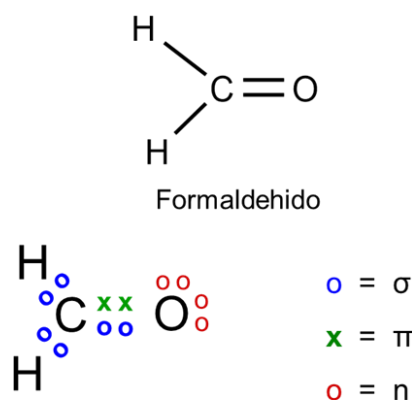


Figura 1.7. Tipos de electrones en la molécula de formaldehído.

El doble enlace contiene un orbital sigma (σ) correspondiente a un par de electrones enlazantes y un orbital molecular pi (π) asociado a otro par.

Las zonas entre átomos que están ocupadas por electrones enlazantes, se encuentran en los orbitales moleculares, que se forman de la superposición de dos orbitales

atómicos. Cuando dos átomos reaccionan para formar un compuesto, los electrones de ambos átomos participan en el enlace y ocupan un nuevo orbital molecular donde los electrones están asociados con la molécula como un todo. Este es llamado orbital enlazante y representa el nivel de más baja energía. Simultáneamente se forma también el orbital antienlazante correspondiente el cual se encuentra vacante en el estado no excitado o estado base. Así un enlace covalente se puede formar por la combinación de orbitales s o p. Estos se designan como enlaces σ o π . Los electrones de valencia que no participan en el enlace químico se denominan como electrones no enlazantes. En moléculas orgánicas los electrones no enlazantes están localizados en los orbitales atómicos de los átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre y de los halógenos.

Para muchas moléculas el nivel de energía más bajo de un orbital molecular ocupado corresponde a los orbitales σ . Los orbitales π se encuentran a un nivel de energía un poco más alto y los orbitales no enlazantes n que se encuentran a un nivel de energía un poco mayor que tienen electrones no compartidos o sea electrones que no participan en el enlace. Los orbitales no ocupados u orbitales antienlazantes (π^* y σ^*) son los orbitales de mayor energía. En la Figura 1.8 se muestra un diagrama de los niveles electrónicos correspondiente de las transiciones posibles.

Es evidente que la energía necesaria para que ocurra la transición de un electrón en el nivel de mayor energía ocupado (HOMO) en el estado base a un orbital desocupado de menor energía (LUMO) es menor que la energía requerida para transiciones desde un nivel de energía ocupado más bajo. Así en la Figura 1.8 se aprecia que la transición $n \rightarrow \pi^*$ es de menor energía que la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. En general para muchos objetivos, la transición de más baja energía es la más importante. Sin embargo, se debe señalar que no todas las transiciones son posibles, pues existen las llamadas reglas de selección, que establecen cuales transiciones son prohibidas. Por ejemplo, las transiciones que involucran un cambio en el número cuántico de espín de un electrón durante la transición no están permitidas. Otra regla se relaciona con el número de electrones que pueden ser excitados de una sola vez, con las propiedades de simetría de la molécula y de los estados electrónicos, y con otros factores que no serán discutidos aquí. Las transiciones prohibidas generalmente no se observan, sin embargo, en ciertos casos si es posible,

aunque la intensidad de la absorción es baja. La transición $n \rightarrow \pi^*$ es un ejemplo de una transición prohibida.

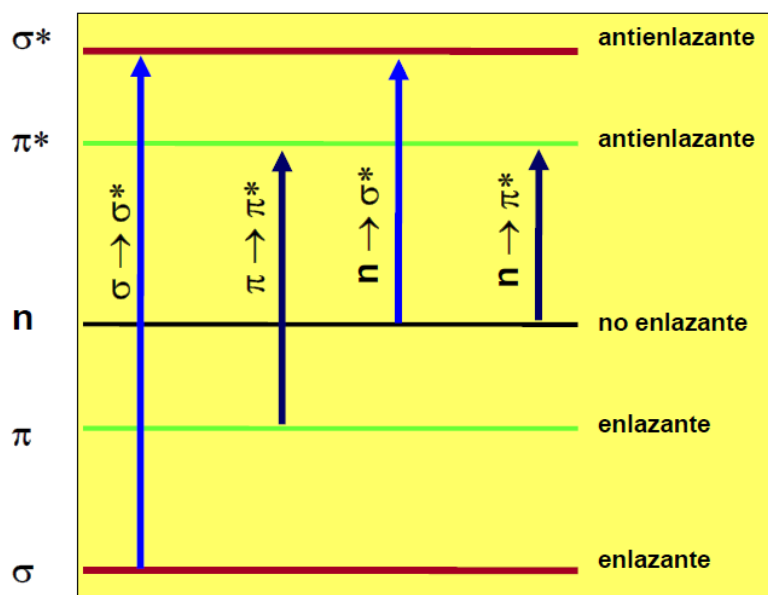


Figura 1.8. Diagrama de los niveles de energía de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas posibles.

Como se ha explicado con anterioridad, la energía característica correspondiente a una transición electrónica, corresponde a un grupo de átomos. Los grupos responsables de esta absorción, son los grupos cromóforos, los cuales se definen como aquellos grupos en los cuales existe una insaturación. Aunque la definición de cromóforo ha estado asociada en sus inicios con los grupos que le confieren color a una molécula, la realidad es que una definición química más actual los señala como los grupos de átomos en una molécula donde se ubica una transición electrónica responsable de una determinada banda espectral. El grupo de átomos que producen tal absorción se llama cromóforo. A medida que se producen cambios estructurales en un cromóforo, se espera que la energía y la intensidad exactas de la absorción cambien en consecuencia. A menudo, es extremadamente difícil predecir a partir de la teoría cómo cambiará la absorción a medida que la estructura del cromóforo se modifica y es necesario aplicar guías de trabajo empírico para predecir tales relaciones. Ejemplo de grupos cromóforos son: sistemas aromáticos, $C=O$, $C=C$, $C \equiv C$, imino ($C=N$), diazo ($N=N$), nitro, etc. Otro tipo de grupo

importante son los auxóchromos, que son un grupo de átomos que no muestra un pico característico por arriba de 200 nm, pero cuando está unido a un grupo cromóforo causa un desplazamiento de la banda $\pi\text{-}\pi^*$ a mayores longitudes de onda. Ejemplos de grupos auxóchromos son: -OH , -NH_2 , -SH , halógenos, etc. Los grupos auxóchromos, no presentan insaturaciones y contienen un heteroátomo con electrones n.

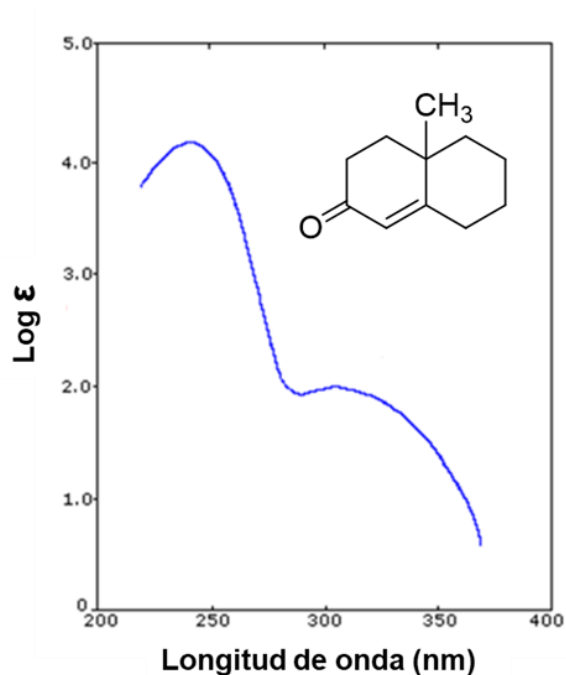


Figura 1.9. Espectro UV visible de la metil hexahidronaftaleno ona.

En la Figura 1.9 se muestra el espectro de UV de una cetona conjugada. Se puede apreciar que la transición $\pi\text{-}\pi^*$ al estar conjugada con el doble enlace del grupo carbonilo aparece a longitudes de onda mayores (240 nm). La banda de menor intensidad a 320 nm corresponde a la transición $n\text{-}\pi^*$.

A continuación, se muestra un resumen de las bandas características en UV visible:

Transición $\sigma\text{-}\sigma^*$. Se presenta en todos los compuestos orgánicos. Son de alta energía e intensidad (UV de vacío).

Transición $\pi\text{-}\pi^*$. Se presenta en los compuestos insaturados. Si no hay conjugación aparecen en la zona UV de vacío. Son de alta intensidad ($\epsilon > 1000$).

Transición $n-\sigma^*$. Se presenta en grupos con heteroátomos en la región cercana a 200 nm. Son de intensidad variable.

Transición $n-\pi^*$. Se presenta en grupos insaturados con heteroátomos (grupos carbonilo, nitro, azo, etc.). Dan lugar a bandas débiles ($\epsilon < 100$) usualmente en la región del UV cercano.

1.3.2 Características generales de la absorción de compuestos orgánicos

La variación en los espectros de UV visible, correspondientes a los desplazamientos en los espectros y el cambio en las intensidades de absorbancia se denominan como se señala a continuación:

- Cuando las bandas se desplazan a mayores longitudes de onda se dice que ocurrió un desplazamiento batocrómico o desplazamiento al rojo.
- Cuando las bandas se desplazan a menores longitudes de onda se dice que ocurrió un desplazamiento hipsocrómico o desplazamiento al azul.
- Si la banda presenta mayor intensidad (mayor ϵ_{max}), se le denomina efecto hipsocrómico.
- Si la banda presenta menor intensidad (menor ϵ_{max}) se le denomina efecto hipocrómico.

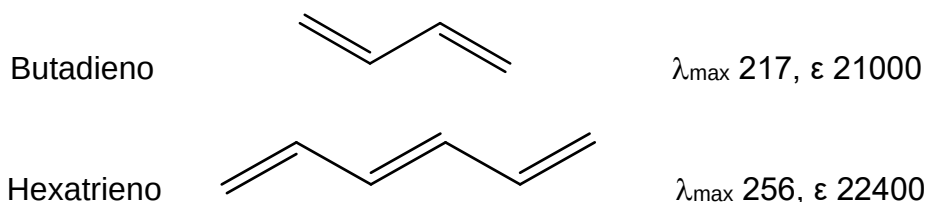
Las características generales de la absorción UV visible de diferentes tipos de compuestos orgánicos se enumeran a continuación:

1.3.2.1 Compuestos con enlaces simples

Los hidrocarburos saturados, los grupos alquílicos, alcoholes y otros grupos no absorben entre 200 y 1000 nm. La regla general es: si todos los electrones de valencia están involucrados en la formación de enlaces simples, solamente se esperan transiciones $\sigma-\sigma^*$. Debido a la alta energía que se requiere para este tipo de transiciones, las bandas correspondientes aparecen a longitudes de onda inferiores a 150 nm, no observables en los espectrofotómetros convencionales. Esta característica permite utilizarlos como disolventes de la muestra a analizar, ya que no interfieren con sus señales.

1.3.2.2 Compuestos insaturados. Efecto de la conjugación

Alquenos y alquinos. Presentan bandas de absorción debidas a las transiciones $\pi-\pi^*$ del doble o triple enlace. Esta transición es de menor energía que en el caso de los alcanos y aparece a longitudes de onda mayores (alquenos: 175 nm; alquinos: 170 nm). El doble y triple enlace son los grupos cromóforos de estas moléculas. Los compuestos que contienen solamente enlaces σ y π como los dienos y polienos muestran transiciones $\pi-\pi^*$. Por ejemplo:



En la Figura 1.10 se muestran los espectros de tres polienos con diferente grado de conjugación. Puede observarse el desplazamiento del espectro UV visible hacia mayores longitudes de onda, así como un ligero aumento en la ϵ máxima.

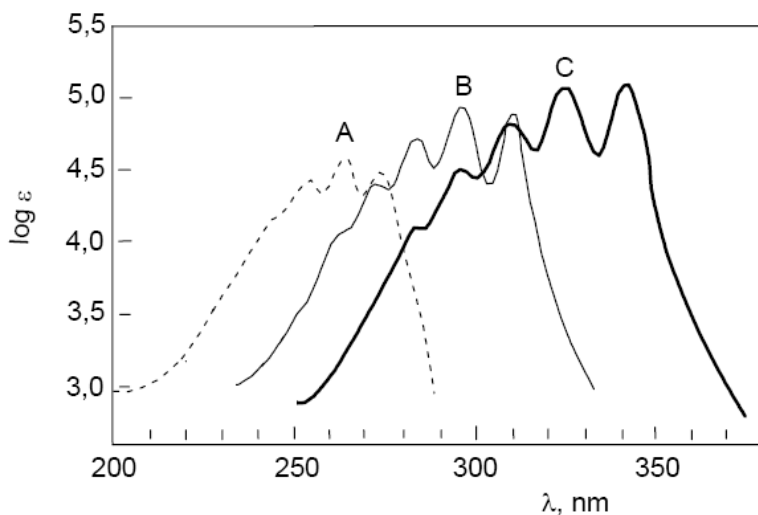


Figura 1.10. Espectros UV visible de tres polienos con fórmula $\text{CH}_3 - (\text{CH}=\text{CH})_n - \text{CH}_3$ siendo $n=3$ en A; $n=4$ en B y $n=5$ en C.

A medida que aumenta la conjugación, ocurre un desdoblamiento de los orbitales moleculares, tal como se muestra en la Figura 1.11. Los sistemas conjugados absorben a mayores longitudes de onda que los no conjugados. A medida que la conjugación aumenta decrece la diferencia energética entre HOMO y LUMO y la radiación necesaria para producir la transición $\pi-\pi^*$ disminuye su longitud de onda.

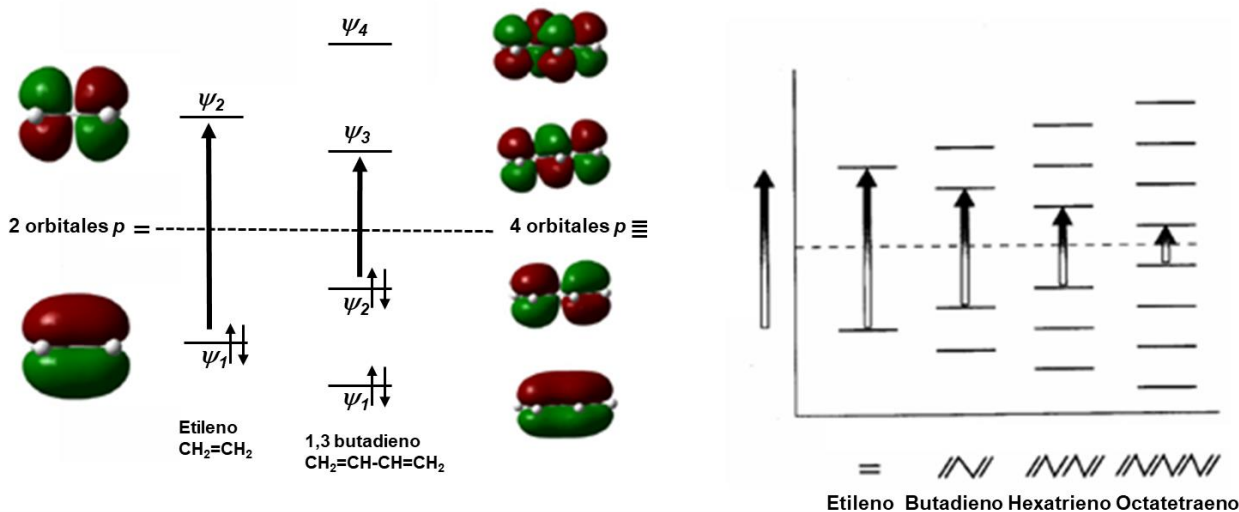
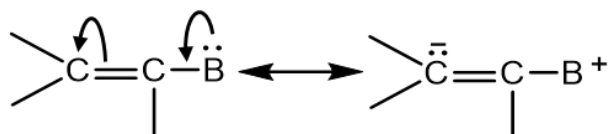


Figura 1.11. Orbitales moleculares en sistemas conjugados.

El desplazamiento de la longitud de onda de máxima absorción en sistemas conjugados, puede ser explicado por la teoría de los orbitales moleculares (MO por sus siglas en inglés). De acuerdo a la teoría de MO, los orbitales p en cada átomo de carbono se combinan para formar los orbitales moleculares π . En el caso del etileno, hay dos orbitales atómicos p , que se denominan ϕ_1 y ϕ_2 . De estos dos orbitales se forman dos orbitales moleculares denominados, ψ_1 (orbital enlazante) y ψ_2^* (orbital antienlazante), por combinación lineal. El nuevo orbital molecular tiene una energía menor que la de los orbitales p originales; asimismo, el orbital antienlazante tiene una energía elevada. En la Figura 1.11 se ilustra este comportamiento en un diagrama.

Observe que dos orbitales atómicos se combinaron para construir los orbitales moleculares y, como resultado, se formaron dos orbitales moleculares. También había dos electrones, uno en cada uno de los orbitales atómicos p . Como resultado de la combinación, el nuevo sistema p contiene dos electrones. Ya que llenamos los orbitales de menor energía primero, estos electrones terminan en ψ_1 el orbital enlazante y ellos constituyen un nuevo enlace π . La transición electrónica en este sistema es π - π^* del orbital ψ_1 a ψ_2^* . Consideremos ahora el 1,3 butadieno, el cual tiene cuatro orbitales atómicos p con dos enlaces dobles conjugados. De estos cuatro orbitales atómicos se forman cuatro orbitales moleculares. Observe que la transición de más baja energía en el 1,3 butadieno ψ_2 a ψ_3^* , es una transición π - π^* . Este resultado es general. A medida

que aumentamos el número de orbitales p que forman el sistema conjugado, la transición desde el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) al orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) tiene progresivamente menor energía. La brecha de energía que divide los orbitales enlazantes y antienlazantes se vuelve progresivamente más pequeña con el aumento de la conjugación. La Figura 1.11 muestra los niveles de energía de los orbitales moleculares de varios polienos conjugados de longitud de cadena creciente en una escala de energía común. Las flechas indican las transiciones HOMO – LUMO. El aumento de la conjugación cambia la longitud de onda de absorción a valores más altos. De manera cualitativamente similar, muchos auxóchromos ejercen desplazamientos batocrómicos al aumentar la extensión del sistema conjugado. Los auxóchromos más fuertes invariablemente poseen un par de electrones no compartidos en el átomo unido al sistema de doble enlace. La interacción de resonancia de este par solitario con los dobles enlaces aumenta la extensión del sistema conjugado.



1.3.2.3 Compuestos que contienen electrones n en heteroátomos

Los heteroátomos son nitrógeno, oxígeno, azufre y halógenos. Estos compuestos muestran transiciones $n-\sigma^*$ en la región del UV. Por ejemplo, CH_3OH (183 nm, $\epsilon \sim 150$), cloruro de metilo (173 nm, $\epsilon \sim 100$).

La regla es: A mayor electronegatividad del heteroátomo, la banda $n-\sigma^*$ aparece a menor longitud de onda. Este comportamiento se deduce de la mayor atracción de los electrones n por los heteroátomos de mayor electronegatividad, requiriendo mayor energía para que ocurra la transición $n-\sigma^*$ correspondiente.

En la Tabla 1.1 se muestra la posición de la banda $n-\sigma^*$ para distintos grupos y la electronegatividad de los heteroátomos involucrados.

Tabla 1.1. Posición de la banda $n-\sigma^*$ y electronegatividad de los heteroátomos involucrados.

Grupo	$\lambda_{\max}$	Elemento	Electronegatividad
ClCH_3	173	Cl	3.0
CH_3OH	167	O	3.5
BrCH_3	202	Br	2.8
CH_3NH_2	174	N	3.0
ICH_3	257	I	2.5

1.3.2.4 Influencia de un auxócromo en la señal $n-\pi^*$ del grupo carbonilo

En el grupo carbonilo están presentes transiciones $n-\sigma^*$, $\pi-\pi^*$ y la señal prohibida $n-\pi^*$. De estas solo la señal $n-\pi^*$ es observada en un espectrofotómetro convencional. La longitud de onda de máxima absorción y la intensidad de las mismas se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Longitudes de onda de máxima absorción e intensidades de máxima absorción del grupo carbonilo.

Banda	$\lambda_{\max}$ (nm)	Intensidad
$\pi-\pi^*$	150-160	Elevada
$n-\sigma^*$	170-190	Media
$n-\pi^*$	260-300	Débil ($\epsilon < 100$)

La interacción de un grupo auxócromo con los electrones n de un grupo carbonilo desplaza la banda $\pi-\pi^*$ del carbonilo hacia mayores longitudes de onda (batocrómico) debido a la interacción resonante del par libre del auxócromo sobre los orbitales π (similar al etileno) y desplaza la señal $n-\pi^*$ hacia menores longitudes de onda (hipsocrómico) debido al efecto inductivo del heteroátomo del auxócromo (átomos de oxígeno, nitrógeno, o halógeno). Estos átomos atraen los electrones del C del grupo carbonilo, causando que el par de electrones libres en el oxígeno se mantenga más firmemente unido de lo que estaría en ausencia del efecto inductivo. El desplazamiento de la banda $n-\pi^*$

depende de la electronegatividad del heteroátomo en el grupo auxócrono. En la Tabla 1.3 se muestra el desplazamiento que causa la presencia de un auxócrono en la señal $n-\pi^*$ de varios compuestos con grupo carbonilo.

Tabla 1.3. Influencia de un auxócrono en la banda $n-\pi^*$ en compuestos carbonílicos.

Compuesto	$\lambda_{\max}$	ϵ	Solvente
Formaldehído	305	5	Isopentano
Acetaldehído	290	17	Hexano
Propionaldehído	290	18	Hexano
Acetona	275	14	Ciclohexano
Butanona	278	17	Isooctano
Ácido fórmico	205	45	-
Ácido acético	204	45	-
Formamida	205	30	-
Acetamida	205	160	Metanol
Formiato de metilo	215	71	Isooctano
Acetato de metilo	210	57	Isooctano
Anhidrido acético	217	56	-
Cloruro de acetilo	235	53	Hexano

1.3.2.5 Influencia de un grupo cromóforo en la banda $n-\pi^*$ del carbonilo

La interacción del grupo carbonilo con un cromóforo como el etileno, se muestra en el siguiente diagrama de correlación de orbitales de la Figura 1.12.

En este caso como el grupo carbonilo es parte del sistema conjugado de dobles enlaces, ambas señales $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ se desplazan a mayores longitudes de onda debido a que aumenta la conjugación del sistema. La energía de la transición $n-\pi^*$ no decrece tan rápidamente como la señal $\pi-\pi^*$, por lo que en sistemas donde la conjugación es aún mayor, la señal $n-\pi^*$ es “sumergida” por la señal $\pi-\pi^*$ la cual es más intensa.

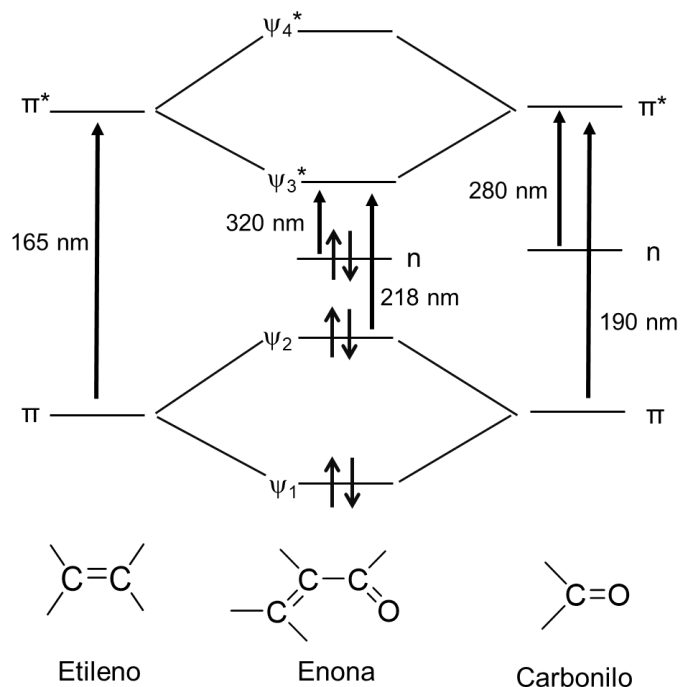


Figura 1.12. Los orbitales de una enona y su comparación con los cromóforos carbonilo y etileno.

1.3.3 Compuestos aromáticos

Una simple inspección de la molécula de benceno, indicaría que en esta molécula se produce una sola banda correspondiente a la transición $\pi\text{-}\pi^*$ en el sistema conjugado del anillo aromático. Sin embargo, existen varios fenómenos que hacen que esto no se comporte de manera tan simple. Las transiciones en el anillo bencénico son mucho más complejas, las cuales dan lugar a tres bandas de absorción. Este comportamiento es debido a repulsiones electrón-electrón y a consideraciones derivadas de la simetría.

En el anillo aromático tienen lugar tres tipos de transiciones, que dan lugar a las bandas primarias a 184 y a 202 nm, y a la banda secundaria (estructura fina) a 255 nm. Estas bandas también son denominadas por α , p y β (Figura 1.13). La banda a 184 nm tiene una absorptividad molar de 47,000 y corresponde a una transición permitida. Esta banda cae en el UV de vacío y no se observa normalmente en la mayoría de los equipos comerciales. La banda a 202 nm es menos intensa, tiene una absorptividad molar de 7400 y corresponde a una transición prohibida. Y por último está la banda secundaria, que es la menos intensa entre 230 y 270 nm. Estas bandas de estructura fina están relacionadas

con transiciones vibracionales y son susceptibles a efectos del solvente tales como alcoholes. Esta estructura fina se pierde en espectros del benceno en solventes polares o si ocurre una sustitución en el anillo aromático. En esos casos la banda secundaria aparece como una banda ancha.

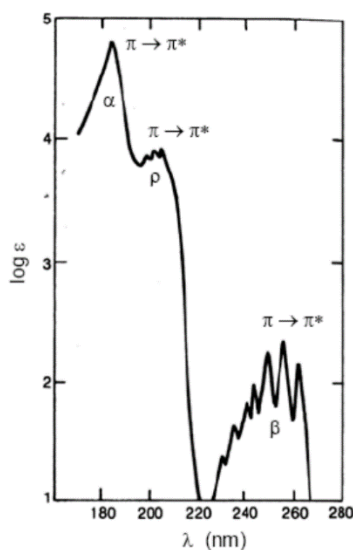
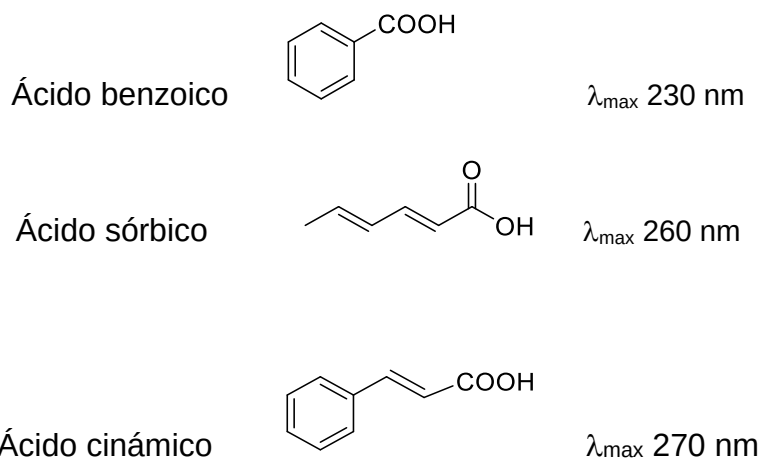


Figura 1.13. Espectro UV del benceno.

Las sustituciones en el anillo aromático pueden causar desplazamientos batocrómicos e hiperocrómicos de las bandas del anillo aromático. Aunque es difícil de establecer reglas empíricas, se puede realizar un análisis de la influencia de los sustituyentes en el anillo aromático, clasificando los sustituyentes en grupos.

Un sustituyente que aumente la conjugación desplaza las bandas a mayor longitud de onda, por ejemplo: (Figura 1.14).



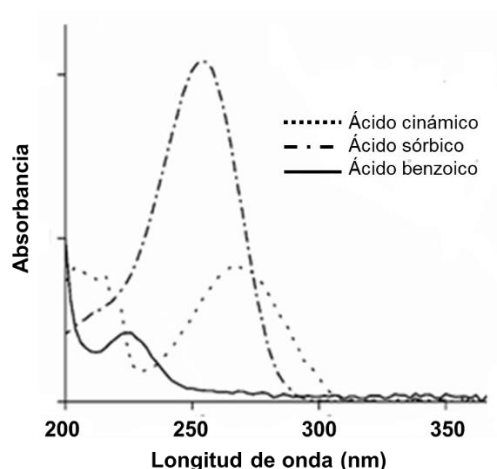


Figura 1.14. Espectros UV visible de diferentes ácidos.

Analicemos la influencia de diferentes grupos mono y disustituídos en el benceno

1.3.3.1 Bencenos monosustituídos con grupos auxóchromos

La sustitución de un hidrógeno en el benceno por un grupo auxóchromo produce desplazamientos batocrómicos de todas las bandas, siendo observables en UV cercano tanto la banda primaria a 202 nm como la banda secundaria a 255 nm. El sustituyente auxóchromo interactúa con el sistema π del anillo aromático reduciendo la simetría e intensificando la banda secundaria. El desplazamiento de la banda primaria hacia mayores longitudes de onda es proporcional al carácter donador del sustituyente. Los fenoles y las aminas aromáticas experimentan cambios sustanciales en función del pH. Cuando se aumenta el pH el fenol pasa a fenóxido y aumenta su carácter de donador, y las bandas de absorción se desplazan a mayores longitudes de onda. Para los derivados de anilina, una disminución del pH da lugar a los iones anilinio, y por ende se suprime la interacción del par de electrones del nitrógeno con el sistema π del anillo aromático (se anula la resonancia con el anillo). En estas condiciones los espectros de absorción se desplazan en medio ácido a menores longitudes de onda. Prácticamente se obtienen espectros de UV similares del benceno no sustituido y del ion anilinio.

Tabla 1.4. Influencia de la sustitución de un auxócrono en el anillo aromático en las bandas π - π^* .

Sustituyente	Banda Primaria		Banda Secundaria		Solvente
	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	
H	204	8800	254	250	Hexano
Cl	210	7500	257	170	Etanol
SH	236	10000	269	700	Hexano
OCH ₃	217	6400	269	700	Metanol
OH	210	6200	270	1450	Agua
O ⁻	235	9400	287	2600	Agua pH 13
NH ₂	230	8600	280	14300	Agua
NH ₃ ⁺	203	7500	254	160	Agua pH 1

1.3.3.2 Bencenos monosustituídos con grupos cromóforos

La sustitución de un hidrógeno en el benceno por grupos cromóforos produce desplazamientos batocrómicos en todas las bandas, especialmente en la banda primaria cuya mayor intensidad puede llegar a sumergir a la banda secundaria en el caso de sistemas de extensa conjugación. La banda primaria adopta un acentuado carácter de transferencia de carga. En la Tabla 1.5 se muestran las características de las bandas π - π^* de un benceno monosustituído con diferentes grupos cromóforos.

Tabla 1.5. Influencia de la sustitución de un cromóforo en el anillo aromático en las bandas π - π^* y n - π^* .

Sustituyente	Banda Primaria		Banda Secundaria		Solvente
	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	
H	204	8800	254	250	Hexano
-CH=CH ₂	244	12000	282	450	Etanol
-CH $\equiv$ CH	236	12500	278	650	Hexano
-CHO	244	15000	280	1500	Etanol
-COCH ₃	240	13000	278	1100	Etanol
NO ₂	252	10000	280	1000	Hexano
-COOH	230	10000	270	800	Agua
-C $\equiv$ N	224	13000	271	1000	Agua
-Ph	246	20000	-	-	Etanol

1.3.3.3 Bencenos disustituidos

Los bencenos disustituidos, presentan los fenómenos de desplazamiento de las bandas asociados al carácter de los sustituyentes, y la posición de estos. A continuación, se exponen algunas generalizaciones del comportamiento de los bencenos disustituidos.

1- La disustitución por grupos complementarios (donador y aceptor) proporciona un desplazamiento batocrómico mayor que si los sustituyentes tuvieran efectos análogos. De hecho, si los sustituyentes fueran semejantes el espectro resultante es semejante al derivado monosustituido.

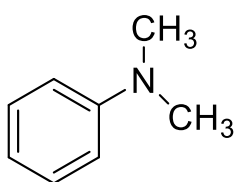
2- La disustitución del benceno por grupos complementarios en posición *para* da lugar a desplazamientos batocrómicos mayores que la disustitución en posición *orto* y *meta*.

3- Los grupos alquílicos desplazan las bandas a mayores longitudes de onda (efecto batocrómico). La adición de un segundo grupo alquílico en posición *para* produce un efecto batocrómico con aumento de la absorptividad molar ϵ . El isómero *orto* desplaza la banda a menor longitud de onda con disminución de la absorptividad molar ϵ .

4- La disustitución en posición *orto* por grupos voluminosos da lugar a la pérdida de la coplanaridad debido a efectos estéricos, lo que impide la interacción del sustituyente con la nube π del benceno reduciendo la resonancia y por consiguiente el desplazamiento batocrómico.

Un efecto estérico típico es el que se presenta en las anilinas disustituidas por grupos voluminosos en posición *orto*. En la Figura 1.15 se muestra el efecto en la posición de las bandas de los espectros UV de la NN-dimetilanilina *orto* sustituida. Para el caso de la N,N-dimetilanilina, ocurre la interacción resonante del par de electrones libres en el nitrógeno con el sistema π del anillo aromático, dando lugar a un desplazamiento de la banda primaria de gran intensidad a mayores longitudes de onda, la cual “sumerge” a la banda secundaria de menor intensidad. Para el caso de la N,N,2,6-tetrametilnilina disustituida en posición *orto*, como no existe planaridad entre el anillo aromático y el grupo amino debido al efecto estérico, no ocurre la resonancia entre el par de electrones del nitrógeno y el sistema π del anillo aromático, y por lo tanto no hay desplazamiento

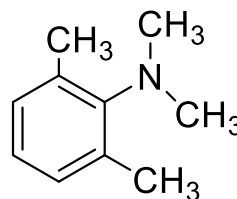
de la banda primaria a mayores longitudes de onda. En tal caso si se aprecia la banda secundaria a 262 nm.



N,N-dimetilanilina

Banda Primaria: 251 nm ($\epsilon_{\text{max}}=15500$)

Banda secundaria sumergida



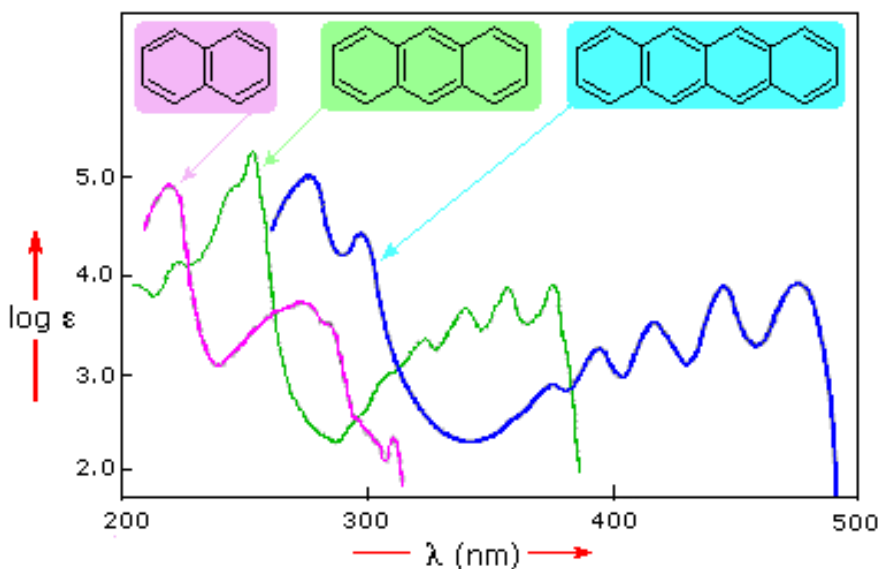
N,N,2,6-tetrametilanilina

Banda Secundaria: 262 nm ($\epsilon_{\text{max}}=2240$)

Figura 1.15. Efecto estérico en la *N,N,2,6*-tetrametilanilina *orto* sustituida.

1.3.4 Hidrocarburos aromáticos policondensados

La condensación desplaza las bandas de absorción del benceno a mayores longitudes de onda, siendo este efecto más marcado en la serie lineal (antracénica) que en la serie angular (fenantrénica). La Figura 1.16 muestra el desplazamiento de las bandas en la serie lineal benceno, antraceno, tetraceno.



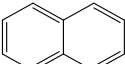
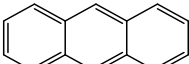
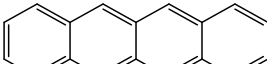
Bandas	 Benceno	 Naftaleno	 Antraceno	 Tetraceno
α	184	221	256	270
ρ	202	286		
β	256	312	375	480

Figura 1.16. Desplazamiento de las bandas π - π^* en hidrocarburos aromáticos policondensados.

1.4 Efectos del solvente

1.4.1 Efecto en la banda n- π^*

Los solventes polares influyen en la banda n- π^* de los grupos carbonilo. El par de electrones no enlazantes del átomo de oxígeno del grupo carbonilo forma enlaces de hidrógeno con los grupos hidroxilo de solventes polares tales como el agua, el metanol, etc. El solvente se coloca alrededor del soluto formando las conformaciones que favorezcan esta interacción, dando lugar a un estado base de menor energía. La estabilización del estado base del sistema ocurre de forma proporcional a la fortaleza del enlace de hidrógeno formado. La excitación electrónica ocurre en un lapso de tiempo tan corto que el sistema no puede readaptarse a la nueva distribución electrónica del estado excitado (Principio de Frank-Condon). La transición n- π^* es de baja probabilidad ($\epsilon < 100$), por lo que el estado excitado está pobremente poblado por lo que no se produce la estabilización del estado excitado por enlace de hidrógeno. El resultado neto es un desplazamiento hipsocrómico de las bandas n- π^* al aumentar la polaridad del solvente. Esto se muestra en la Figura 1.17.

Este comportamiento se observa claramente en la transición n- π^* de la acetona en diferentes solventes ($\lambda_{\max}/\text{nm}$: hexano: 279, cloroformo: 277, etanol: 272, metanol: 270, agua: 264).

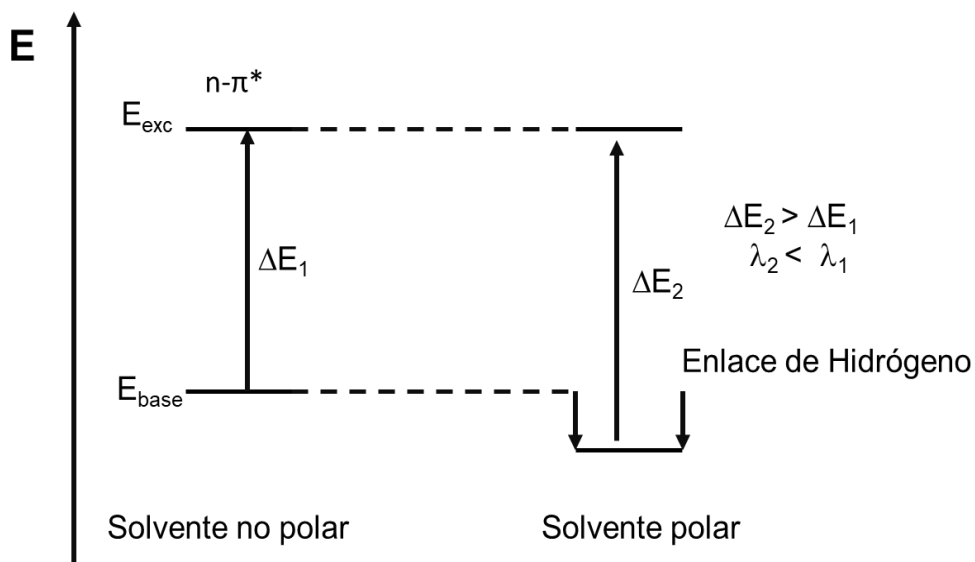


Figura 1.17. Efecto de la polaridad del solvente en la banda $n-\pi^*$.

1.4.2 Efecto en la banda $\pi-\pi^*$

La influencia de la polaridad del solvente en la transición $\pi-\pi^*$ depende de la naturaleza del compuesto. Por ejemplo, para compuestos de baja polaridad como los hidrocarburos, cuando incrementa la polaridad del solvente, no experimentan desplazamientos apreciables de las bandas de absorción correspondientes a la transición $\pi-\pi^*$. Es decir que el máximo de absorción de un compuesto no polar es el mismo en etanol (polar) que en hexano (no polar). Sin embargo, para un compuesto polar se aprecia un desplazamiento de la banda de absorción a mayores longitudes de onda a medida que aumenta la polaridad del solvente. Esto se debe a que en el estado excitado aumenta la polaridad del compuesto y se produce un efecto de estabilización de la energía del estado electrónico excitado por efecto de la solvatación que es mayor que en el estado base. En el diagrama de la Figura 1.18 se puede apreciar este comportamiento.

En resumen, las bandas de origen $\pi-\pi^*$ de compuestos poco polares son poco sensibles al cambio en la polaridad del solvente, mientras que para los compuestos polares estas bandas se desplazan batocrómicamente al aumentar la polaridad del solvente.

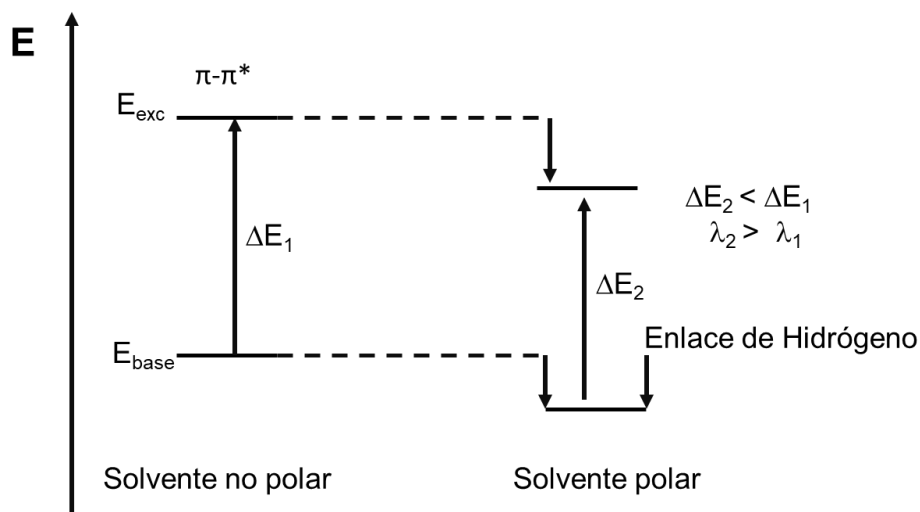


Figura 1.18. Efecto de la polaridad del solvente en la banda $\pi-\pi^*$.

1.5 Absorción de la luz. Ley de Lambert-Beer

Un aspecto fundamental de la espectroscopia de UV visible es la medición de la absorción de luz. A pesar de que la teoría de la absorción de la luz es bien conocida, existen una serie de factores que pueden dar lugar a mediciones engañosas de la absorción de luz. Primeramente, se obtendrá la Ley de Beer-Lambert, y luego describiremos las razones que dan lugar a desviaciones de esta ley. Consideremos una porción delgada de solución de espesor dx que contiene n moléculas absorbentes de luz/cm³ (Figura 1.19).

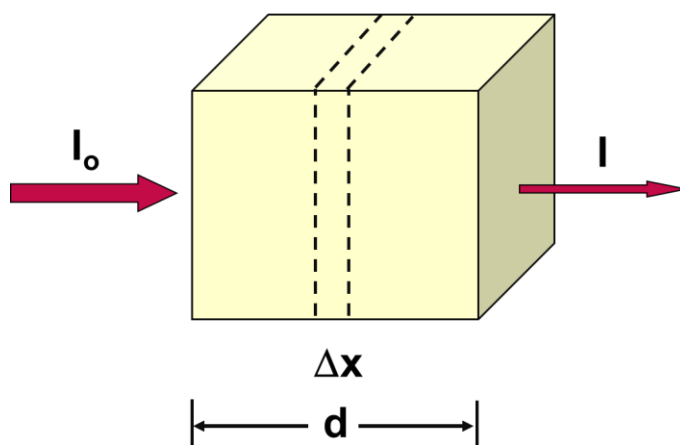


Figura 1.19. Absorción de la luz.

Consideremos que σ es la sección eficaz para la absorción en cm^2 . La intensidad de luz dI absorbida por el espesor dx es proporcional a la intensidad de la luz incidente I y por ambos σ y n , donde n es el número de moléculas por cm^3 :

$$\frac{dI}{dx} = -I\sigma n \quad (1.4)$$

Reordenando e integrando, para $I=I_0$ a $x=0$, se obtiene que:

$$\frac{\ln I_0}{I} = \sigma n d \quad (1.5)$$

Donde d es el espesor de la muestra. Esta es la Ley de Lambert-Beer la cual se utiliza en la forma alternativa:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon c d \quad (1.6)$$

En esta forma de la ley $\log \frac{I_0}{I}$ es la densidad óptica, también llamada absorbancia, ϵ es la absortividad molar en $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ y c es la concentración en moles por litro. La combinación de las ecuaciones 1.5 y 1.6 conduce a la relación entre la absortividad molar y la sección transversal de la absorción de la luz:

$$\sigma = 2.303 \frac{\epsilon c}{n} \quad (1.7)$$

Ya que $n = Nc/10^3$ (donde N es el número de Avogadro), se obtiene:

$$\sigma = 3.82 \times 10^{-21} \text{ (en cm}^2\text{)} \quad (1.8)$$

La Ley de Lambert-Beer predice que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de las especies absorbentes. Las desviaciones de la ley de Lambert-Beer pueden resultar tanto de instrumentos como de causas intrínsecas. Las muestras biológicas son frecuentemente turbias debido a macromoléculas u otros agregados grandes que dispersan la luz. La absorbancia resultante de la dispersión será proporcional a $1/\lambda^4$ (dispersión de Rayleigh), y puede reconocerse fácilmente como una absorción de fondo que aumenta rápidamente con la disminución de la longitud de onda. Si la absorbancia de la muestra es alta, y si la especie absorbente es fluorescente, la luz emitida no puede llegar al detector. Este efecto produce desviaciones de la Ley de Lambert-Beer que son cóncavas hacia el eje de la concentración. La fluorescencia es omnidireccional, mientras que la luz incidente es colimada a lo largo de un eje. Por lo tanto, este efecto se puede minimizar manteniendo el detector alejado de la muestra, y disminuyendo así la eficiencia con la que la emisión de fluorescencia es colectada. Si la

especie absorbente es sólo parcialmente soluble, pueden formarse agregados en solución a altas concentraciones. Los espectros de absorción de los agregados pueden ser distintos de los monómeros. Un ejemplo es el colorante común bromofenol azul, que en concentraciones alrededor de 10 mg/mL aparece como una solución roja, mientras que a concentraciones más bajas aparece azul. Dependiendo de la longitud de onda elegida para la observación, las desviaciones de la ley de Beer pueden ser positivas o negativas.

Los factores descritos anteriormente se deben a propiedades intrínsecas de la muestra. Los artefactos instrumentales también pueden producir absorbancias que no son lineales con la concentración. Esto es particularmente cierto a valores altos de la absorbancia. Por ejemplo, considere una solución de indol con una absorbancia de 5 a una longitud de onda de 280 nm. Para medir con precisión esta absorbancia, el espectrofotómetro necesita cuantificar con precisión la intensidad de I_0 e I , el último de los cuales es 10^{-5} menos intenso que la luz incidente I_0 . En general, la luz extraviada que pasa por el monocromador, a longitudes de onda donde el compuesto no absorbe, es mayor que este valor. Como resultado, no se pueden medir de forma fiable absorbancias tan altas a menos que se tomen precauciones considerables para minimizar la luz extraviada.

1.5.1 Espectros de compuestos coloreados

La porción del espectro electromagnético que se encuentra entre 400 y 750 nm es la zona visible del espectro electromagnético. Las ondas de luz con longitudes de onda entre estos límites aparecen coloreadas para el ojo humano. El extremo del espectro visible es violeta y el otro es rojo. La luz con longitudes de onda cercanas a los 400 nm es violeta, mientras que la luz que tiene longitudes de onda cercanas a los 750 nm es roja. Los compuestos que absorben luz en la región visible del espectro no poseen el color correspondiente a la longitud de onda de la luz absorbida. Más bien, hay una relación inversa entre el color observado y el color absorbido. Cuando observamos la luz emitida por una fuente, como una lámpara o un espectro de emisión, observamos el color correspondiente a la longitud de onda de la luz que se emite. Una fuente de luz que emite la luz violeta emite luz en el extremo de alta energía del espectro visible. Una fuente de luz que emite luz roja emite luz en el extremo de baja energía del espectro. Sin embargo,

cuando observamos el color de un objeto o sustancia en particular, no observamos que ese objeto o sustancia esté emitiendo luz. Más bien, se observa la luz que se refleja. El color que percibe nuestro ojo no es el color correspondiente a la longitud de onda de la luz absorbida sino su color complementario.

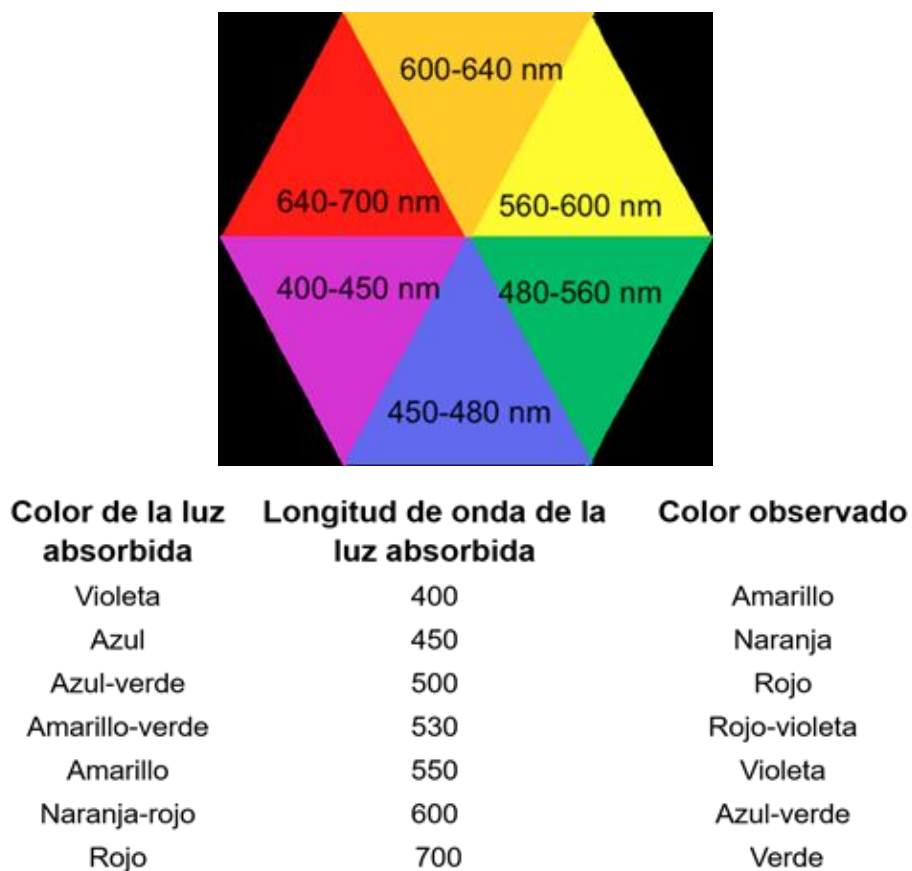


Figura 1.20. Relación entre la luz absorbida y el color observado.

Cuando la luz blanca cae sobre un objeto, la luz de una determinada longitud de onda es absorbida, el resto de la luz se refleja. El ojo y el cerebro registran toda la luz reflejada como el color complementario al color que fue absorbido.

En el caso de objetos o soluciones transparentes, el ojo recibe la luz que se transmite. Nuevamente, la luz de una longitud de onda particular se absorbe y la luz restante pasa para alcanzar el ojo. Como antes, el ojo registra esta luz transmitida como el color complementario al color que fue absorbido. La Figura 1.20 muestra la relación entre la longitud de onda de la luz absorbida por una sustancia y el color percibido por un observador.

Algunos compuestos familiares pueden servir para subrayar estas relaciones entre el espectro de absorción y el color observado. A continuación, se muestra la estructura del β caroteno la cual presenta un sistema conjugado de electrones muy extenso (Figura 1.21). Esta conjugación tan extensa hace que su espectro electrónico aparezca a longitudes de onda tan largas que absorben la luz visible y aparecen coloreados.

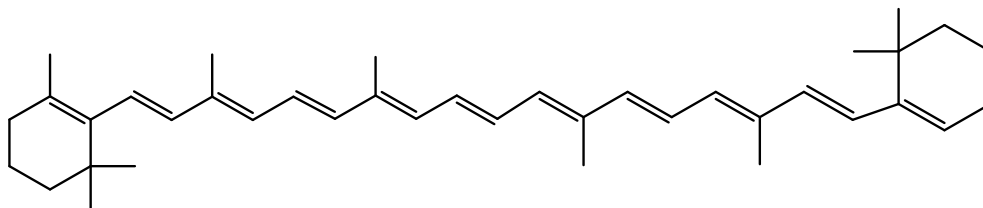


Figura 1.21. Estructura del β caroteno ($\lambda_{\text{max}} = 452 \text{ nm}$) presente en las zanahorias.

1.5.2 Características de un espectro de UV visible

Aunque el espectro UV visible ofrece una limitada información de la estructura de un compuesto orgánico, es posible hacer algunas generalizaciones cuando se analiza un espectro de esta naturaleza.

1. Una banda simple de intensidad baja a media ($\epsilon = 100$ a 10000) a longitudes de onda menor que 220 nm generalmente indica una transición $n-\sigma^*$.
2. Una simple banda de baja intensidad ($\epsilon = 10$ a 100) en la región de 250 a 360 nm , sin absorción importante a longitudes de onda más cortas (200 a 250 nm) generalmente indica una transición $n-\pi^*$.
3. Dos bandas de intensidad media ($\epsilon = 1000$ a 10000), ambas con λ_{max} por encima de 200 nm , generalmente indica la presencia de un sistema aromático.
4. Las bandas de alta intensidad ($\epsilon = 10000$ a 20000) que aparecen por encima de 210 nm generalmente representan ya sea una cetona α,β -insaturada (verificar el espectro infrarrojo), un dieno o un polieno.
5. Cetonas simples, ácidos, ésteres, amidas y otros compuestos que contienen tanto sistemas π como pares de electrones no compartidos muestran dos absorciones: una transición $n-\pi^*$ a longitudes de onda más largas ($>300 \text{ nm}$, baja intensidad) y una transición $\pi-\pi^*$ a longitudes de onda más cortas ($<250 \text{ nm}$, alta intensidad).

6. Los compuestos que son muy coloreados (tienen absorción en la región visible) es probable que contengan un sistema conjugado de cadena larga o un cromóforo aromático policíclico. Los compuestos bencenoides pueden estar coloreados si tienen suficientes sustituyentes conjugados. Para sistemas no aromáticos, por lo general se requiere un mínimo de cuatro a cinco cromóforos conjugados para producir la absorción en la región visible.

1.6 Estimación de la relación estequiométrica metal:ligando en compuestos complejos

La espectrofotometría es una técnica muy útil para determinar la composición de complejos metálicos en solución. Los dos métodos más usados con este fin son:

1. Método de Job o de las variaciones continuas
2. Método de las relaciones molares

1.6.1 Método de Job o de las variaciones continuas

El equilibrio de una reacción complejométrica entre un metal y un ligando puede representarse por:



La estequiometría del complejo ML_n se puede determinar si conocemos el valor de n . En este método se preparan una serie de soluciones del ion metálico y del ligando manteniendo en cada una constante el número total de moles del metal (n_M) más los moles del ligando (n_L). Entonces se mide la absorbancia de cada una de las soluciones a una longitud de onda apropiada donde solo absorba el complejo metal-ligando.

$$X_L = \frac{n_L}{n_L + n_M} = \text{fracción molar del ligando}$$

En el gráfico se plotea la absorbancia vs fracción molar de ligando. Se obtienen dos líneas rectas, el punto de intersección representa la composición estequiométrica del complejo metálico.

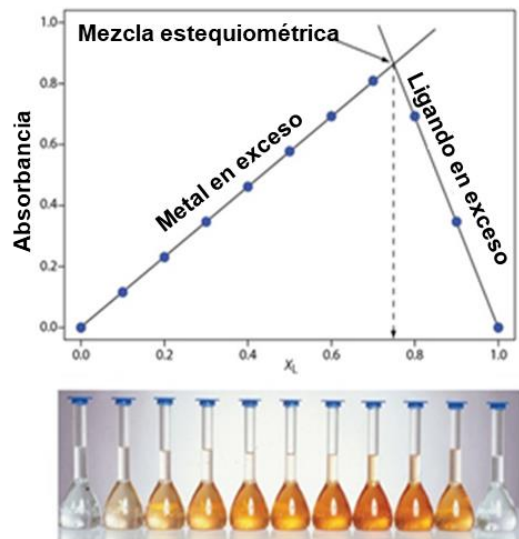


Figura 1.22. Gráfico de Job.

Por ejemplo, el ploteo de Job para la reacción complejométrica entre el Fe^{2+} y la ortofenantrolina se muestra en la Figura 1.22. Ambos Fe^{2+} y la o-fenantrolina no absorben a la longitud de onda de máxima absorción del complejo. En el gráfico el punto de intersección de las dos rectas da un valor de la fracción molar de 0.75, por lo que la relación ligando:metal es de $0.75/0.25=3$

1.6.2 Método de las relaciones molares

Este es un método alternativo para la determinación de la estequiometría del complejo metal-ligando. Las soluciones de la muestra se preparan manteniendo los moles de metal constante y la cantidad del ligando se varía. Se mide la absorbancia a una longitud de onda donde solo absorbe el complejo metálico. Se obtiene un gráfico de la variación de la absorbancia con la relación molar ligando:metal (n_L/n_M).

La absorbancia de la solución aumenta a medida que aumenta la concentración del complejo metal-ligando, hasta que se alcanza la máxima absorbancia. A partir de esa concentración del ligando la absorbancia se mantiene constante. El punto de intersección después de la extrapolación de las líneas representa la composición. En este caso la relación estequiométrica del complejo es de 1:1

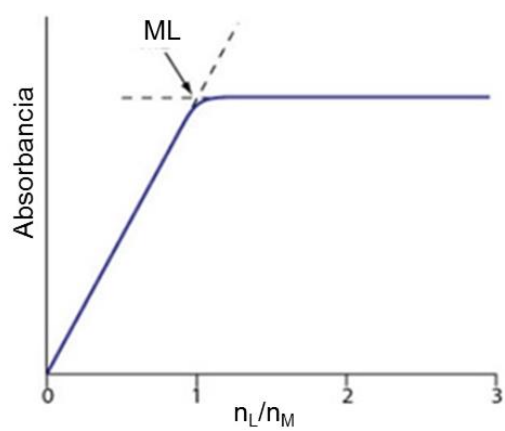


Figura 1.23. Gráfico de relaciones molares.

Bibliografía

- D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman "Principios de Análisis Instrumental" 5a ed. Editorial McGraw-Hill, 1992.
- D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, J. R. Vyvyan "*Introduction to spectroscopy*" 5th Edition, Editorial Cengage Learning, USA, 2014.
- J. R. Lakowicz "Principles of Fluorescence Spectroscopy" 3rd Edition, Editorial Springer, New York, 2006.

Recursos web

- hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/molecule/molelect.html
- www.fq.uh.cu/dpto/qf/docencia/pregrado/estruc_2/uv/descargas/uv_3.pdf
- www.yolanda-rios.net/materiales/UVTeoria.pdf