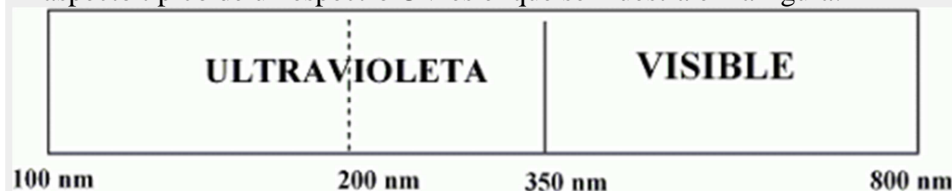


## Elucidación estructural: espectroscopía ultravioleta-visible

Utiliza la radiación del espectro electromagnético cuya longitud de onda está comprendida entre los 100 y los 800 nm (energía comprendida entre las 286 y 36 Kcal/mol) y su efecto sobre la materia orgánica, como se indicó con anterioridad, es producir transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y/o moleculares de la sustancia.

El aspecto típico de un espectro UV es el que se muestra en la figura:



Los máximos de absorción se deben a la presencia de cromóforos en la molécula, en este caso existen dos absorciones a 190 y 270 nm, pero para caracterizar dichas absorciones además de la longitud de onda máxima para cada absorción debemos recordar la ley de Lambert-Beer, según la cual:

Dependiendo del tipo de enlace que consideremos como cromóforo la excitación electrónica que puede observarse es:

$$\text{Absorbancia} = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

Donde:

$\varepsilon$  = Coeficiente de extinción molar, es una constante relacionada con el área de incidencia del cromóforo y la probabilidad de que produzca la absorción.

$l$  = recorrido en cm de la radiación a través de la muestra

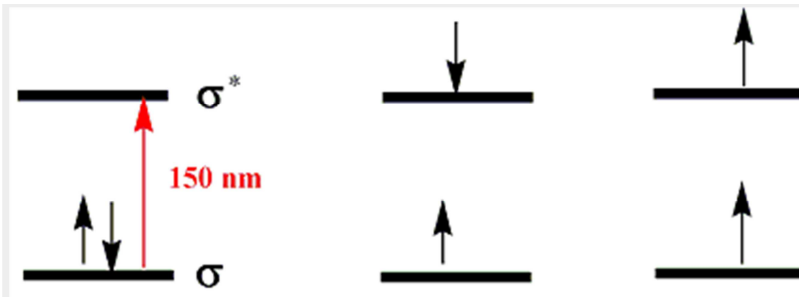
$c$  = concentración de la muestra en moles/litro

Consideraremos que cuando  $\varepsilon$  es inferior a 10000 esa absorción se debe a una transición electrónica prohibida por las reglas de selección.

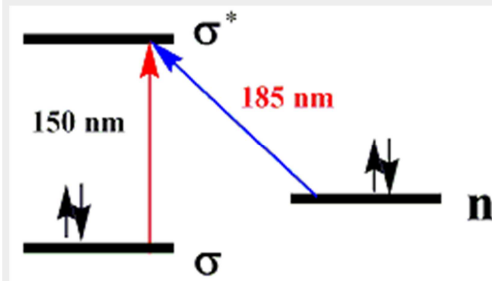
### MODOS DE EXCITACIÓN ELECTRÓNICA.

Dependiendo del tipo de enlace que consideremos como cromóforo la excitación electrónica que puede observarse es:

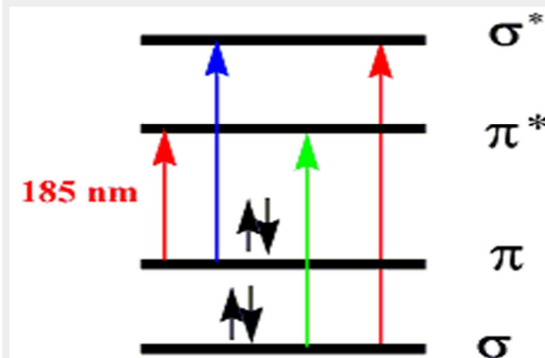
Enlace sencillo:



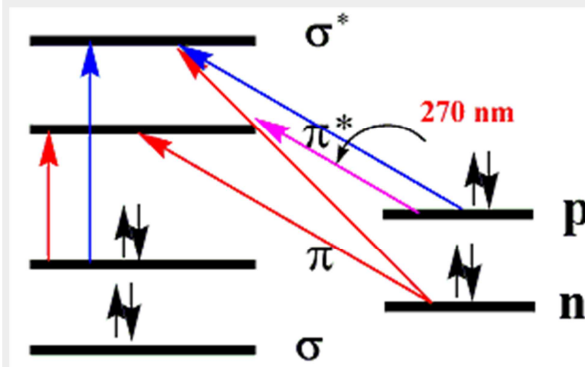
Enlace sencillo con pares de electrones no compartidos:



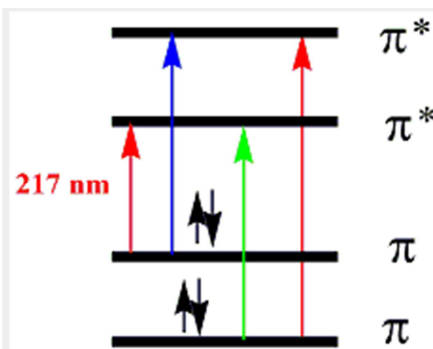
Enlace doble:



Grupo carbonilo:



-dienos:



Es necesario aclarar que aunque en dichas figuras se subraya solo la transición con mayor longitud de onda, ello no implica que las demás transiciones no se produzcan e incluso que dichas transiciones aunque de menor longitud de onda sean de mayor absorción que la indicada.

Cuando la radiación incide sobre una sustancia no toda ella se ve afectada por la misma; al átomo o conjunto de átomos que absorben radiación se le denominaba  **Cromóforo**. En las moléculas existen también átomos o grupos de átomos que no absorben radiación, pero hacen que se modifique alguna de las características de la absorción del cromóforo, se denominaban a tales grupos **auxocromos**.

De acuerdo con los anteriores modos de excitación tendremos los siguientes cromóforos simples en la espectroscopía UV:

Electrones implicados	Enlace	transición	$\lambda_{\max}$ (nm)
Electrones $\sigma$	C-C, C-H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	150
	-O-	$n \rightarrow \sigma^*$	185
	-N-	$n \rightarrow \sigma^*$	195
Electrones n	-S-	$n \rightarrow \sigma^*$	195
	C=O	$n \rightarrow \pi^*$	290
Electrones $\pi$	C=O	$n \rightarrow \sigma^*$	190
	C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	190

Ejemplos:

Cromóforo	Sustancia	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$
C=C	Etileno	170 nm	15800
	t-2-Hexeno	184	10000
	Ciclohexeno	182	7600
C=C	1,3-Butadieno	214	20000
	1-Octino	185	2000
C=O	Acetaldehído	222	126
		277	8 (H <sub>2</sub> O)
		290	16 (Hexano)

	Acetona	279	15
	Ácido acético	204	60
C=NOH	Acetoxima	190	5000
NO <sub>2</sub>	Nitrometano	271	19
S=O	Ciclohexil metil sulfóxido	210	1500

Debemos tener en cuenta que la obtención de un espectro UV supone en primer lugar disolver la sustancia en un disolvente adecuado, que también absorbería en el UV, por lo que en la práctica la espectroscopia UV se ve limitada a longitudes de onda superiores a 200-220 nm. Debido a ello, como podemos imaginar, no son muchos los grupos funcionales que podremos determinar con la espectroscopia UV, siendo de destacar que todos ellos deben poseer al menos un enlace doble.

La existencia de un segundo doble enlace conjugado con el anterior o la presencia de un grupo **auxocromo** hace que aumente la  $\lambda_{\max}$  de la absorción (**efecto batocrómico**) (también la absorbancia y  $\epsilon$ , (**efecto hiperacrómico**)). En caso de producirse por cualquier circunstancia una disminución de la  $\lambda_{\max}$  sería un **efecto ipsocrómico**, o una disminución de la absorbancia (**efecto hipocrómico**).

En la siguiente Tabla se indican las características de algunos cromóforos en la espectroscopia UV:

<b>GRUPO FUNCIONAL</b>	<b><math>\lambda_{\max}</math> (nm)</b>	<b><math>\epsilon</math></b>
Acetilenos	170-175	4500
Diacetilenos	225-235	200
Eninos	220-225	~10000
Alenos	175-185	~10000
Cumulenos (Butatrieno)	241	20300
Nitrilos	~340	120
Nitroderivados	~210	~16000
	270-280	~200
Nitratos	260-270	150
Nitritos	~350	~150
Azo derivados	350	bajo
Diazo derivados	~400	~3
Sulfóxidos	210-215	~1600
Sulfonas	$\lambda < 208$	
Vinilsulfonas	~210	~300

Un caso aparte son los hidrocarburos aromáticos que poseen dos absorciones características conocidas como banda E (etilénica) y banda B (bencenoide) que se ven modificadas por la presencia de dobles enlaces conjugados (E  $\rightarrow$  K (conjugación)) y la presencia de elementos con pares de electrones sin compartir: banda R (radicalaria)

BANDA	TRANSICIÓN	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$
E	$\pi \rightarrow \pi^*$	180-220	2000-6000
K	$\pi \rightarrow \pi^*$	220-250	10000-30000
B	$\pi \rightarrow \pi^*$	250-290	100-1000
R	$n \rightarrow \pi^*$	275-330	10-100

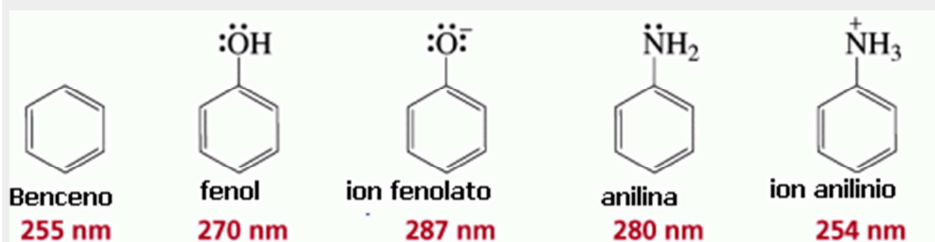
Así por ejemplo:

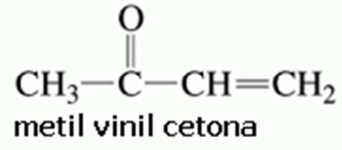
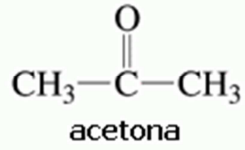
COMPUESTO	BANDA E	BANDA K	BANDA B	BANDA R
Benceno	184 (47000) 204 (7400)*	-	254 (204)	-
t-Butilbenceno	208 (7800)	-	257 (170)	-
Estireno	-	244 (12000)	282 (450)	-
Acetofenona	-	240 (13000)	278 (1100)	319 (50)

- Una sola a 198nm (8000)

Aunque parezca de utilización limitada para la determinación estructural, la espectroscopia UV se muestra muy útil para el estudio de sistemas diénicos conjugados, en productos naturales, en compuestos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, en el estudio de productos quinónicos y en el de productos aromáticos y heterocíclicos, habiéndose establecido fórmulas empíricas que permiten determinar la  $\lambda_{\max}$  en función de la estructura.

Algunos ejemplos de aplicación se muestran en los siguientes ejemplos:



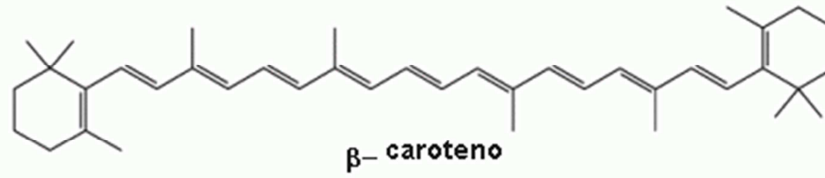


$n \longrightarrow \pi^*$   $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$

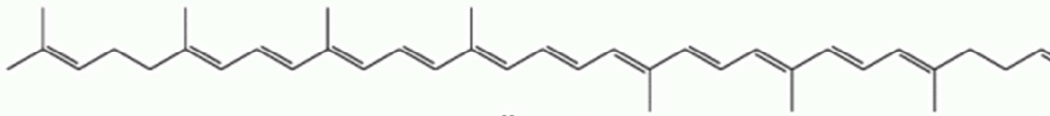
$\lambda_{\text{max}} = 324 \text{ nm}$

$\pi \longrightarrow \pi^*$   $\lambda_{\text{max}} = 187 \text{ nm}$

$\lambda_{\text{max}} = 219 \text{ nm}$



$\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$



licopeno

$\lambda_{\text{max}} = 474 \text{ nm}$

