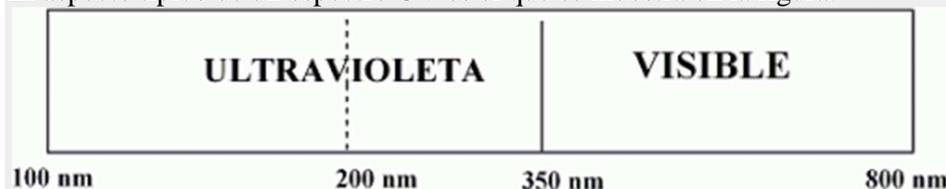


Elucidación estructural: espectroscopía ultravioleta-visible

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:

ε = 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

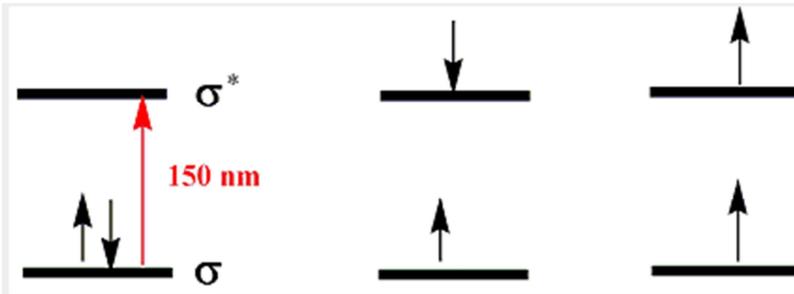
c = concentración de la muestra en moles/litro

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

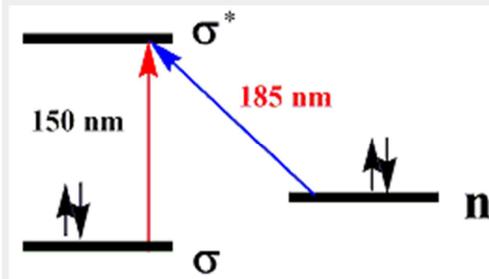
MODOS DE EXCITACIÓN ELECTRÓNICA.

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

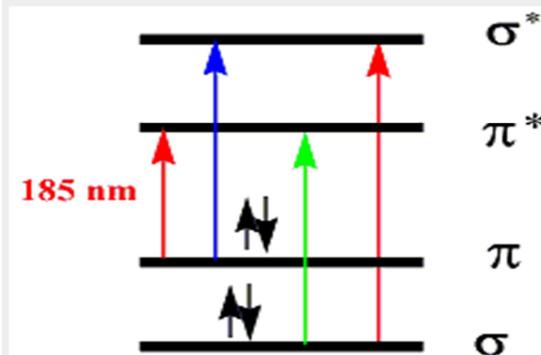
Enlace sencillo:



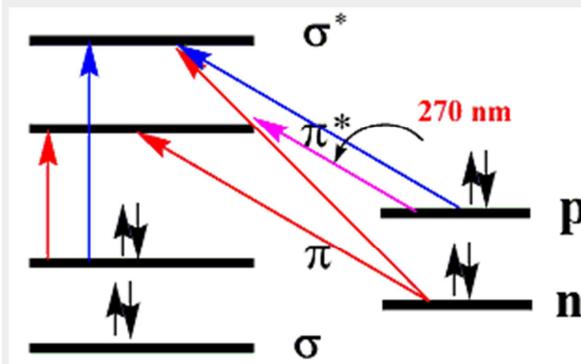
Enlace sencillo con pares de electrones no compartidos:



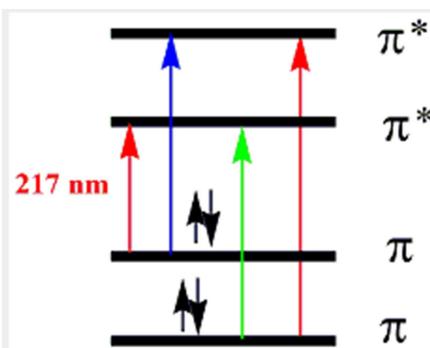
Enlace doble:



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 | λ_{\max} (nm) |
|-----------------------|----------|-------------------------------|-----------------------|
| Electrones σ | 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 |
| | C=O | $n \rightarrow \sigma^*$ | 190 |
| Electrones π | C=C | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 190 |

Ejemplos:

| Cromóforo | Sustancia | λ_{\max} (nm) | ϵ |
|-----------|---------------|-----------------------|----------------------|
| 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 ₂ O) |
| | | 290 | 16 (Hexano) |

| | | | |
|-----------------|----------------------------|-----|------|
| | Acetona | 279 | 15 |
| | Ácido acético | 204 | 60 |
| C=NOH | Acetoxima | 190 | 5000 |
| NO ₂ | 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 λ_{\max} de la absorción (**efecto batocrómico**) (también la absorbancia y ϵ , (**efecto hipercrómico**)). En caso de producirse por cualquier circunstancia una disminución de la λ_{\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:

| GRUPO FUNCIONAL | λ_{\max} (nm) | ϵ |
|------------------------|---|------------------------------|
| 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 | λ_{\max} (nm) | ϵ |
|-------|-------------------------|-----------------------|-------------|
| 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:

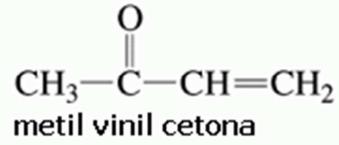
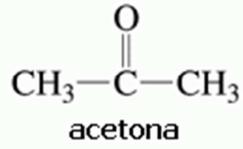
| COMPUESTO | BANDA E | BANDA K | BANDA B | BANDA R |
|----------------|----------------------------|-------------|------------|----------|
| Benceno | 184 (47000) 204 (7400)* | - | 254 (204) | - |
| t-Butilbenceno | 208 (7800) | - | 257 (170) | - |
| Estireno | - | 244 (12000) | 282 (450) | - |
| Acetofenona | - | 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 α, β -insaturados, en el estudio de productos quinónicos y en el de productos aromáticos y heterocíclicos, habiéndose establecido fórmulas empíricas que permiten determinar la λ_{\max} en función de la estructura.

Algunos ejemplos de aplicación se muestran en los siguientes ejemplos:



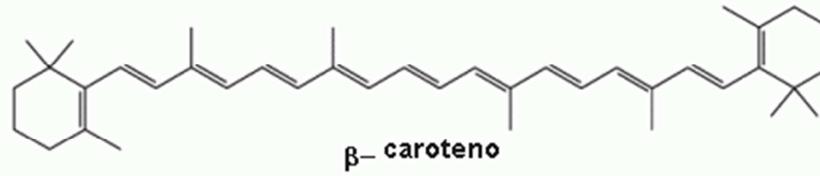


$$n \longrightarrow \pi^* \quad \lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$$

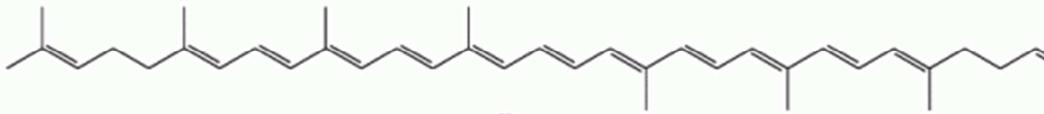
$$\lambda_{\text{max}} = 324 \text{ nm}$$

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

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



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



licopeno

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

