

Espectrofotometría ultravioleta y visible

- Fernando de J. Amézquita L.
 - Diana Mendoza O.



Universidad de Guanajuato

Espectroscopía Ultravioleta-Visible

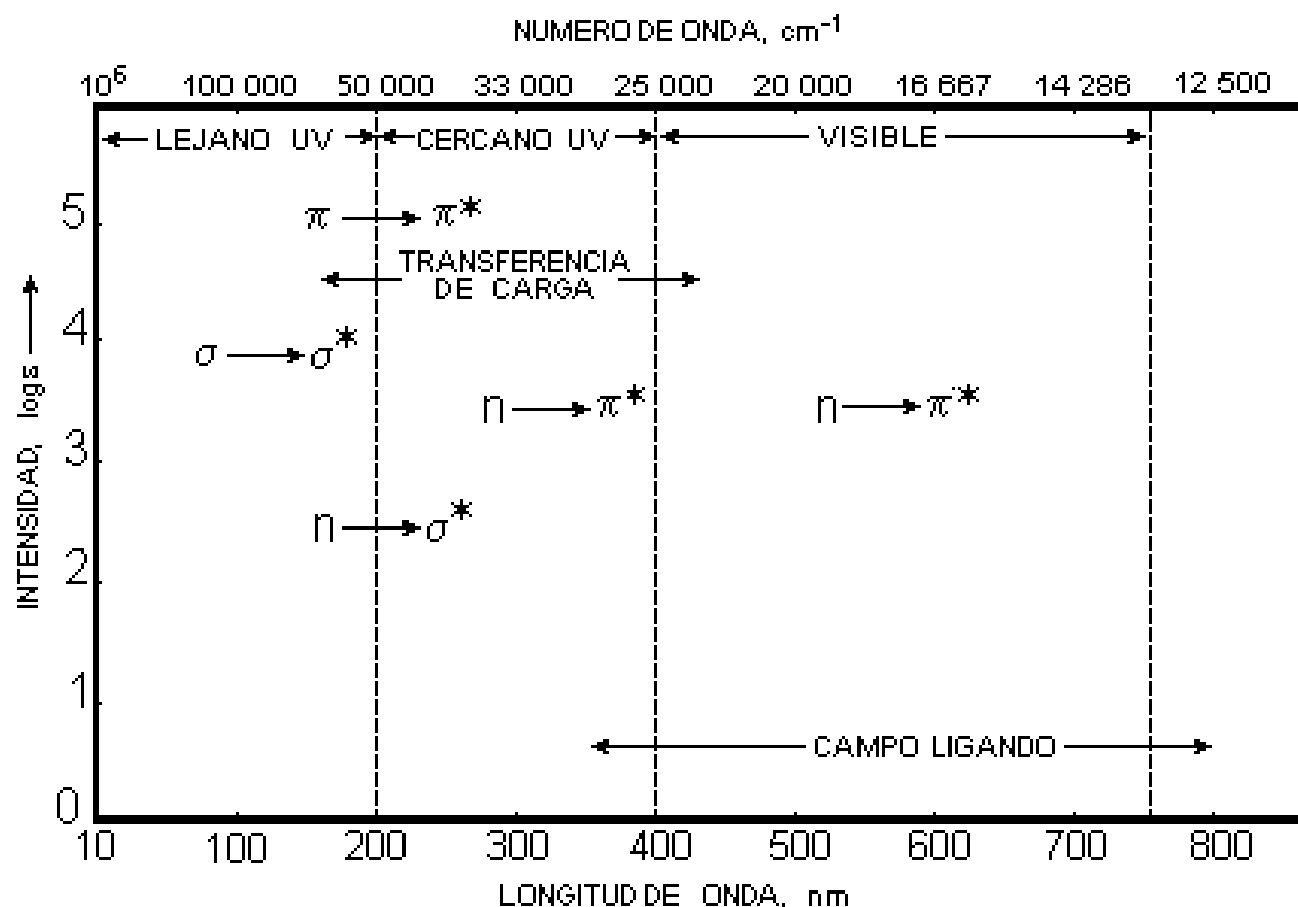
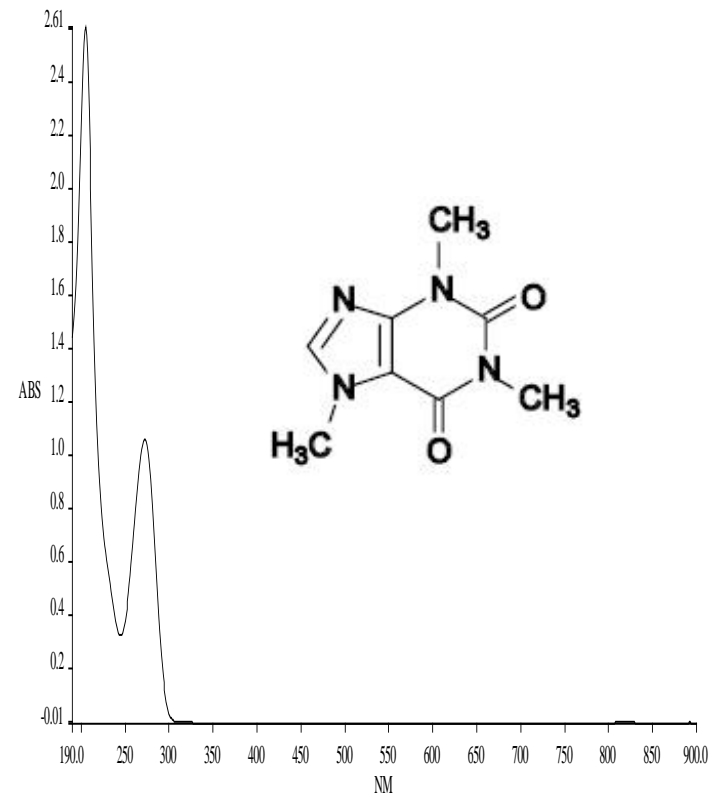


FIG. 3.1 Regiones Ultravioleta y Visible del espectro y Tipos de Bandas de absorción que ocurren mas frecuentemente.

- La absorción de radiación ultravioleta y visible en las moléculas orgánicas está restringida a ciertos grupos funcionales (cromóforos) que contienen electrones de valencia de baja energía de excitación. El espectro de una molécula que contiene estos cromóforos es complejo. Esto es debido a la superposición de transiciones rotacionales y vibracionales en las transiciones electrónicas que da una combinación de líneas superpuestas. Esto da como resultado una banda de absorción continua.



Espectro de la cafeína

En las décadas remotas de la espectroscopía el espectro de compuestos fue discutido meramente en forma empírica en términos de cromóforos y auxócromos. Se concluyó que algunas sustancias eran coloridas debido a que contenían grupos funcionales que eran capaces de absorber radiación de cierta longitud de onda cuando un rayo de luz blanca incidía sobre él. A tales grupos funcionales se los llamó cromóforos, debido a que confieren color a las sustancias.

La mayoría de los cromóforos tienen enlaces insaturados tales como $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$, etc. Los grupos funcionales tales como hidroxilo (OH), amino (NH_2), halógeno ($-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, etc.) no pueden conferir color sobre las sustancias, pero tienen habilidad para aumentar el poder colorido del cromóforo, a tales grupos se los llama auxócromos.

Hoy en día los términos auxócromo y cromóforo no están limitados a la absorción de radiación en la región visible únicamente. En el sentido moderno: Un cromóforo es un grupo funcional que aislado es capaz de absorber radiación ultravioleta y/o visible (200 nm - 750 nm). Un auxócromo es un grupo funcional que no absorbe radiación mayor que 200 nm pero, cuando está atacando a un cromóforo, le causa un cambio en la absorción a longitudes de onda mayores (efecto batocrómico) o menores (efecto hipsocrómico), y en el grado de absorción; aumentándolo (efecto hipercrómico) o disminuyéndolo (efecto hipocrómico).

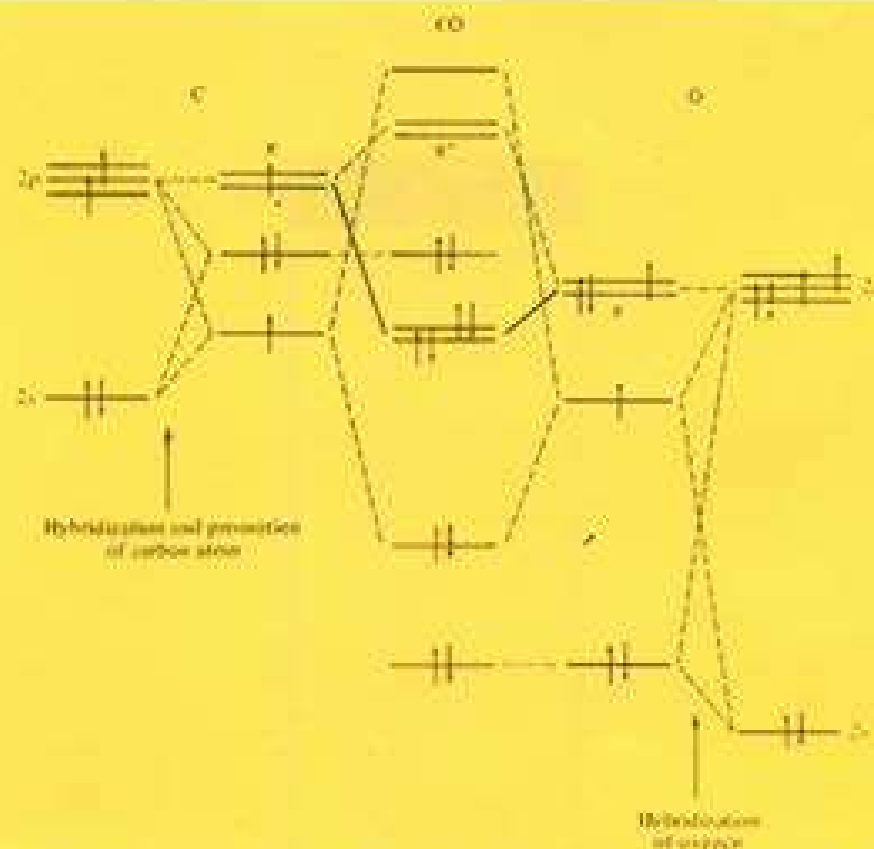
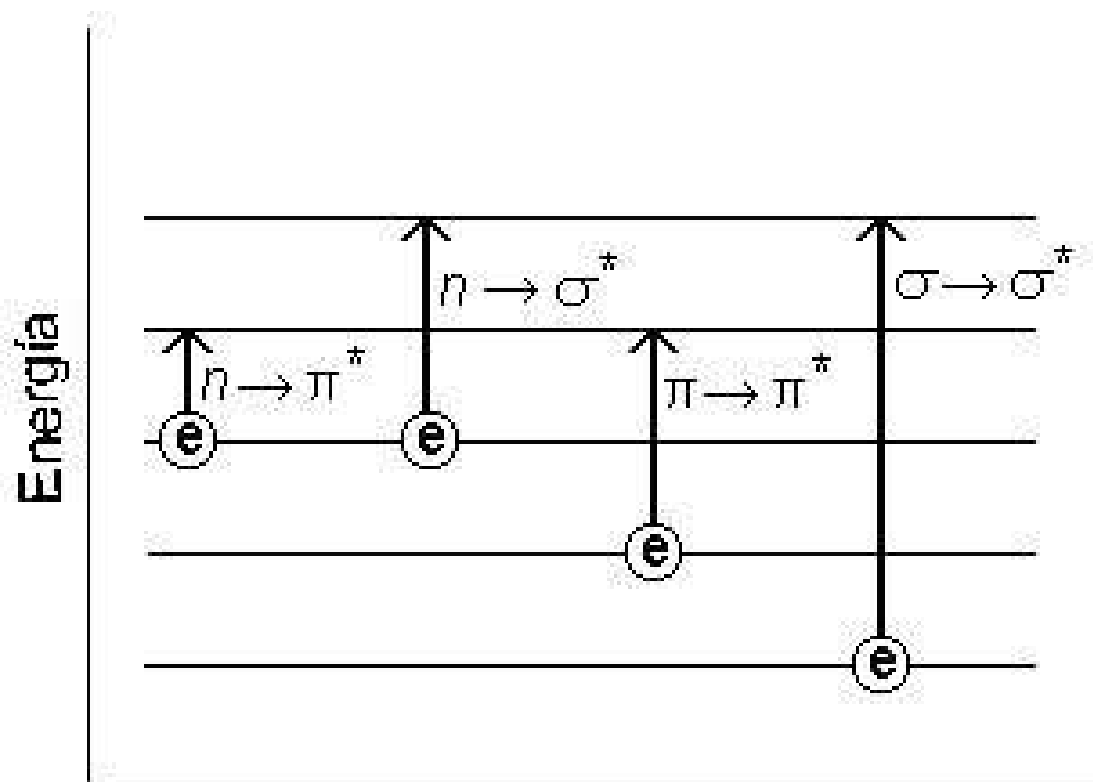


Fig. 4.20 Energy level diagram for the molecular orbitals of carbon monoxide. Note that upon bond formation electrons occupy orbitals that are more oxygen-like than carbon-like. Note carefully the bond order: 2σ and 3σ are essentially nonbonding since they do not combine with orbitals on the opposite atom and do not change energy. The bond order, like in the N_2 molecule (Fig. 4.9) is three. [From H. H. Jaffé and M. Orchin, *Tetrahedron*, 10, 212 (1960). Reproduced with permission of Pergamon Press.]

Tipos de transiciones



antienlace σ^*

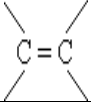

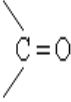


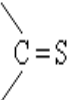

antienlace π^*

no enlace n

Enlace π

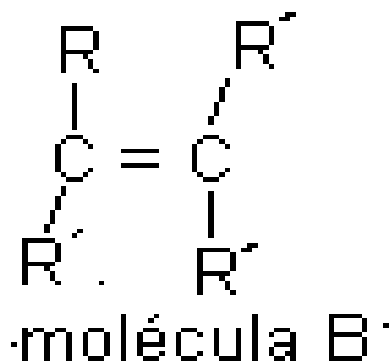
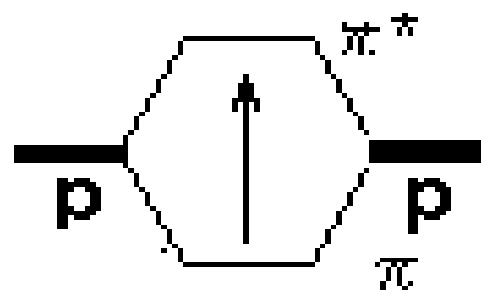
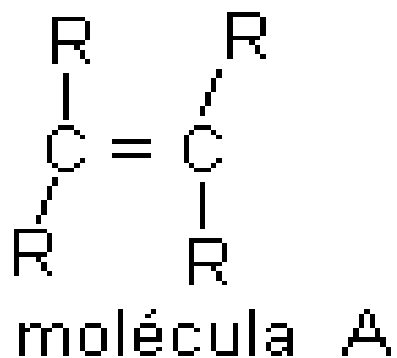
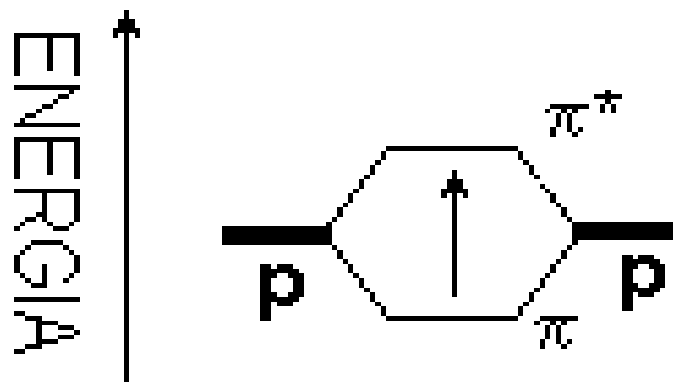
Enlace σ

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

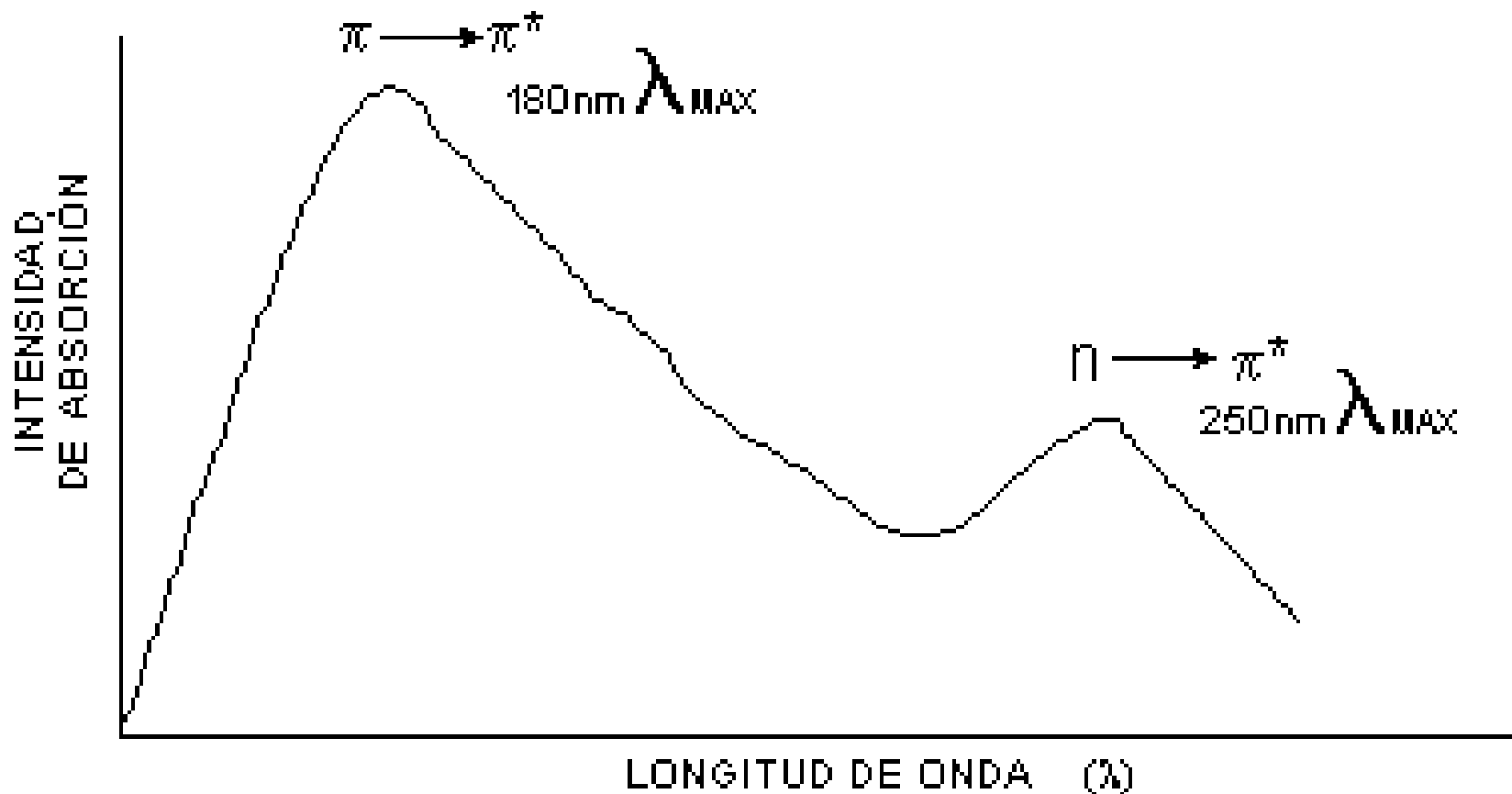
Absorción Máxima para las Transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ de algunos Grupos Funcionales aislados		
GRUPO FUNCIONAL	TRANSICIÓN, nm	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
	ABSORCIÓN INTENSA	ABSORCIÓN DEBIL
	170	No presenta
	170	No presenta
	166	280
	190	300
		340
		500
		665

Olsen Eugene D., *Modern Optical Methods of Analysis*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1975.

Influencia de los radicales, sobre los dobles enlaces



Características de la intensidad de absorción



Transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en sistemas conjugados

Absorción Máxima aproximada y absortividad molar de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en varios enlaces de Carbono.		
ESTRUCTURA	$\lambda_{\text{máx}}$	ϵ
- C = C -	170	16 000
- C = C - C = C -	220	21 000
- C = C - C = C - C = C -	260	35 000

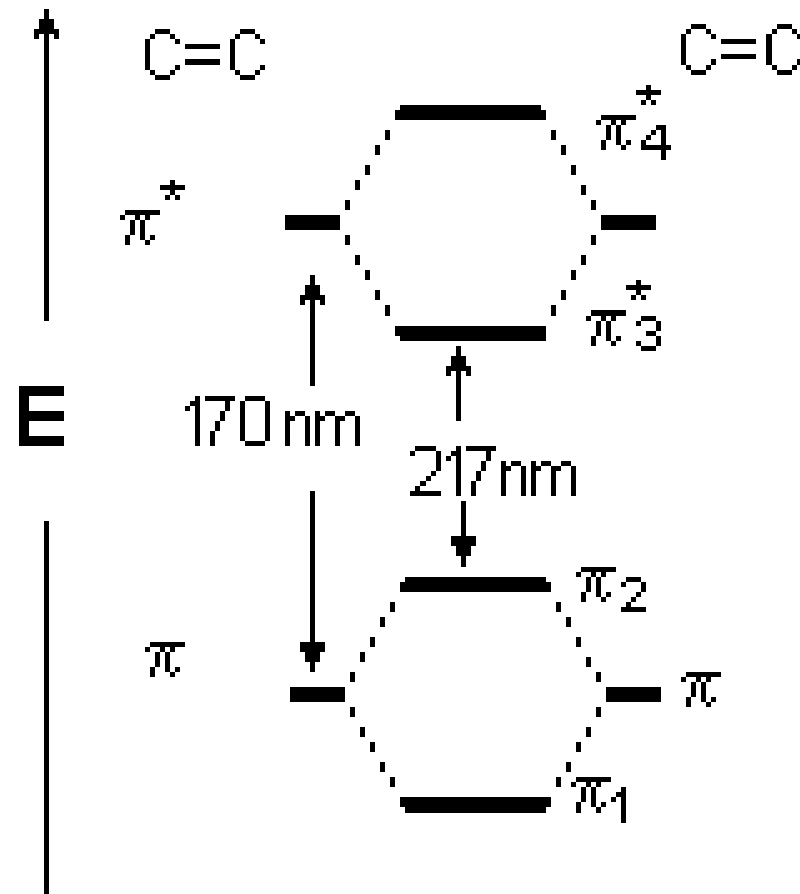
Olsen Eugene D., *Modern Optical Methods of Analysis*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1975.

Transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en sistemas conjugados

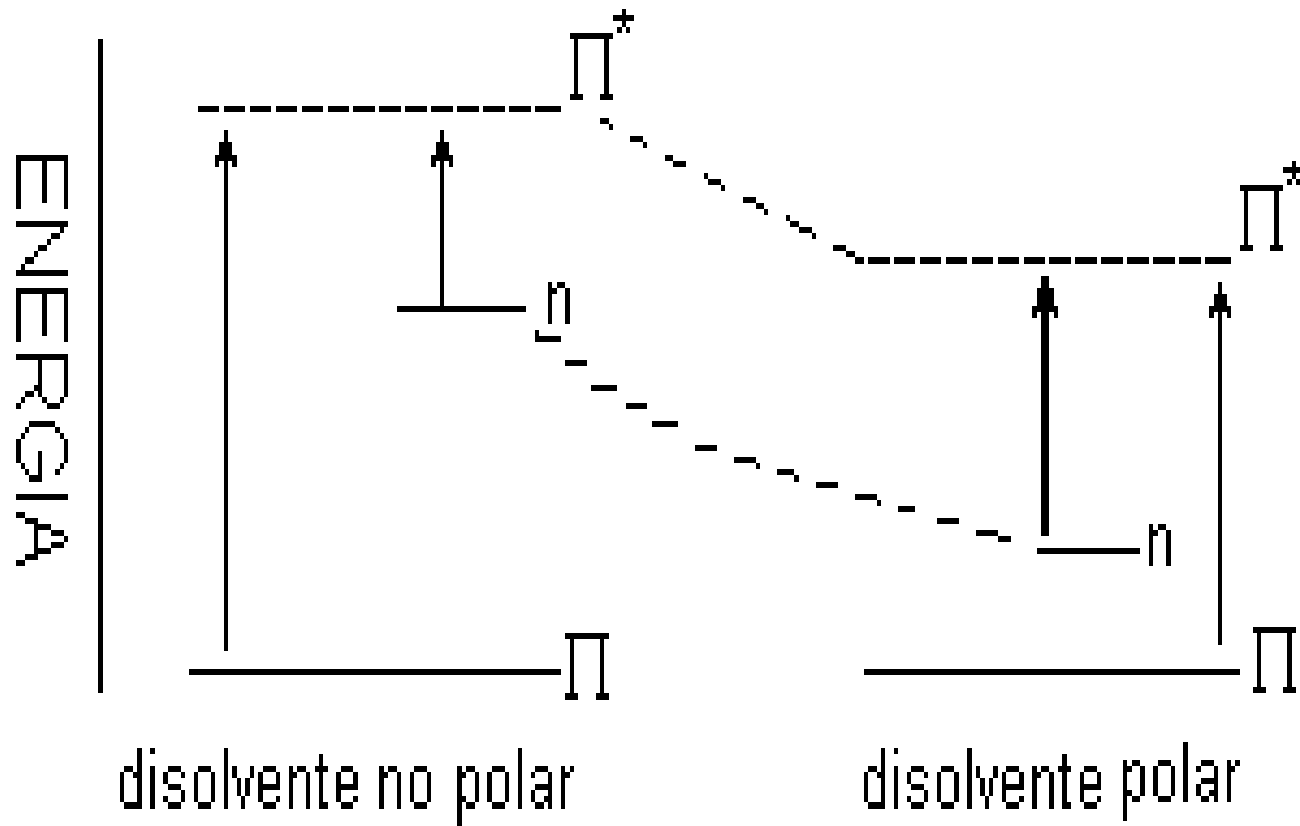
Absorción Máxima para las Transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de algunos Grupos Funcionales		
GRUPO FUNCIONAL	TRANSICION, nm	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
	ABSORCION INTENSA	ABSORCION DÉBIL
- C = O	166	280
- C = C - C = O	240	320
- C = C - C = C - C = O	270	350
<i>para-quinona</i>	245	435

Olsen Eugene D., *Modern Optical Methods of Analysis*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1975.

Sistemas conjugados



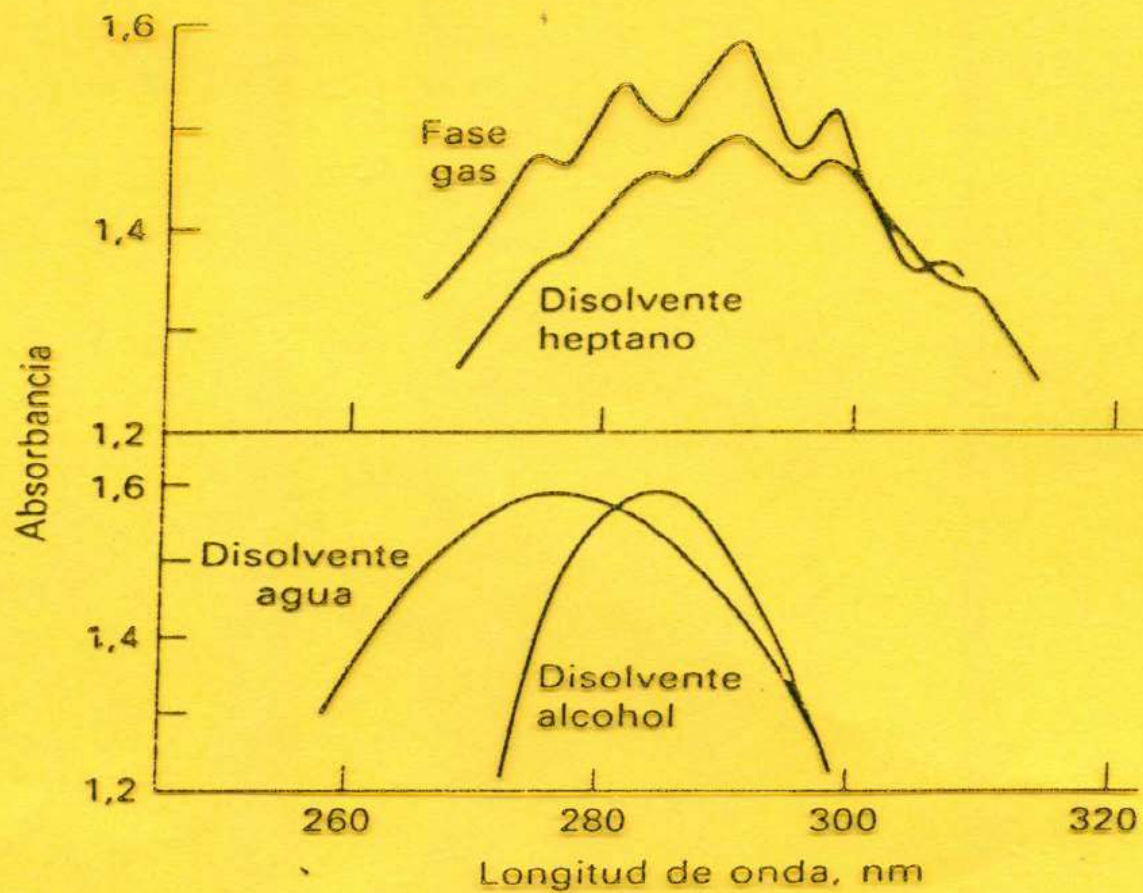
Influencia de los disolventes sobre los cromóforos



Corte de disolvente

DISOLVENTES GRADO ESPECTROSCOPICO CON SU LONGITUD DE ONDA DE CORTE EN EL RANGO ULTRAVIOLETA

DISOLVENTE	λ (nm)
Acido Acético	260
Acetona	330
Acetonitrilo	190
Cloroformo	245
Ciclohexano	210
Etanol	210
Metanol	210
Tolueno	286
Metil etil cetona	330
Agua	191

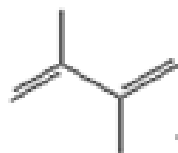


Efecto del disolvente sobre el espectro de absorción del acetaldenído.

Cálculo de la λ máxima

- Reglas de *Woodward Fieser*
- 1. El dieno patrón tiene un valor de **217** nm.
- 2. Adicione 30 por cada doble enlace que extiende la conjugación.
- 3. Cada alquilo, o residuo de anillo, que ataca al dieno patrón (1,3 butadieno) aumenta la absorción en 5 nm.
- 4. La creación de un doble enlace exocíclico causa cambio adicional de 5 nm. El cambio es de 10 nm si el doble enlace es exocíclico a dos anillos.
- Estas reglas no son aplicables a compuestos aromáticos y a sistemas cruzados.

2,3 DIMETIL BUTADIENO

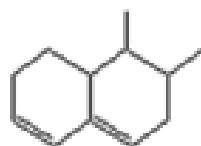


217 nm

10 nm 5X 2 sustituyentes alquilo

$\lambda_{\text{calculada}}$ 227

3,5 COLESTADIENO

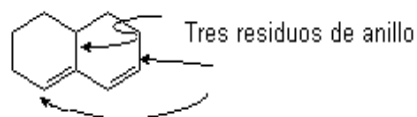
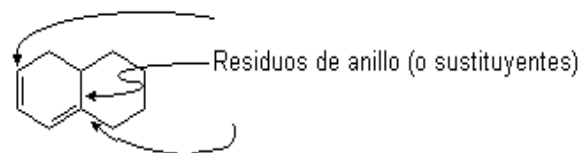
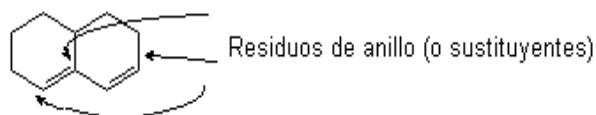
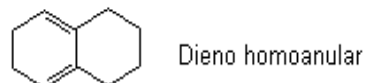
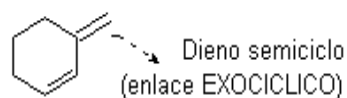
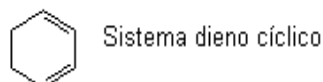
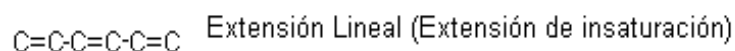
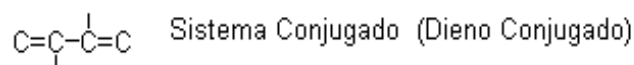


Base 217

3R de anillo 15

Exocíclico 5
237 nm

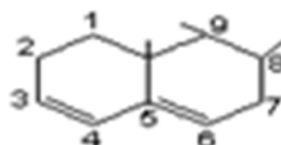
Factores estructurales que influyen en el cálculo de λ máxima



Reglas de Fieser para predecir la absorción de sistemas homo y heteroanular

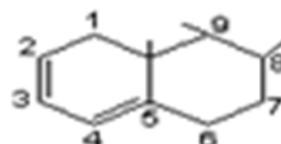
• Valor base para dieno heteroanular	214
• (también para dieno de cadena abierta)	
• Valor base para dieno homoanular	253
• Incrementos para:	
• Doble enlace que extiende la conjugación	30
• Sustituyente alquilo o residuo de anillo	5
• Doble enlace exocíclico	5
• Grupos polares:	
• OAc	0
• OAlquilo	6
• SAlquilo	30
• Cl, Br	5
• N(Alquilo) ₂	60
• Corrección por disolvente	0
•	<hr/>
	λ calculada = total

3, 5 colestadieno



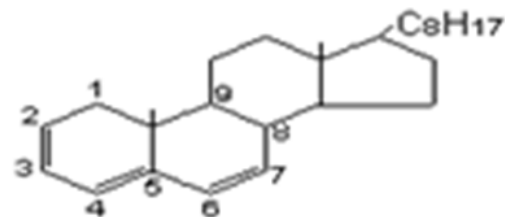
Base heteroanular	214
3R de anillo x 5	15
C=C exocíclico	5
λ calculada	234 nm
λ observada	235 nm

2,4 colestadieno



Base homoanular	253
3R de anillo	15
C=C exocíclico	5
λ calculada	273 nm
λ observada	275 nm

2,4,6 colestadieno



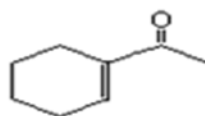
Patrón de dieno homoanular	253
(6,7) Extensión de insaturación	30
3R de anillo, o sustituyentes que atacan en las posiciones 2,5 y 7	15
enlace Exocíclico de anillo B	5
λ calculada	303 nm
λ observada	306 nm

Reglas de Fieser para calcular la absorción de enonas

(aplicables a aldehídos y cetonas α , β insaturadas).

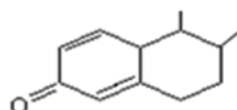
•	Valor base de enona acíclica	215 nm		
•	Valor base de anillo de 6 miembros de cetona α , β insaturados	215 nm		
•	Valor base para enona de 5 miembros	202 nm		
•	Valor asignado al patrón de aldehído α , β insaturado	207 nm		
•	Incremento para; Doble enlace que extiende la conjugación	30		
•	grupo alquilo, o residuo de anillo α	10		
•	β	12		
•	γ o mayor	18		
•	cada sustituyente (grupo polar)			
	-OH			
	α	35		
	β	30		
	δ	50		
•	-OAc	α , β , δ	6	
•	-OMe	α	35	
•		β	30	
•		γ	17	
•		δ	31	
•	-SAIq	β	85	
•	-Cl	α	15	
•		β	12	
•	-Br	α	25	
•		β	30	
•	-NR ₂	β	95	
•	Doble enlace exocíclico	5		
•	Componente homodieno	39		
•	(dieno Homoanular)			
•	Corrección por disolvente			
	»	$\lambda_{calc} = total$		
			Corrección por disolvente	
			Etol	0
			Metanol	0
			Dioxano	5
			Cloroformo	1
			Eter	7
			Agua	- 8
			Hexano	11
			Ciclohexano	11

1. 2 ona ciclohexeno



Base	215
R de anillo α	10
β residuos de anillo	12
	<hr/>
λ_{obs}	237

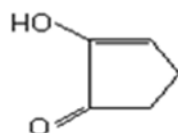
2. 3 ona 1,4 colestadieno



$\lambda_{obs} = 245$

Base de 6 miembros	215
2 β residuos de anillo	24
1 exocíclico C=C	5
	<hr/>
	244

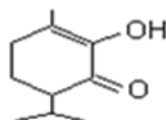
3. Enol del 1,2 ciclopentadiona



$\lambda_{obs} = 247$

Base (5 miembros α, β)	202
resido β	12
α OH	35
	<hr/>
	249

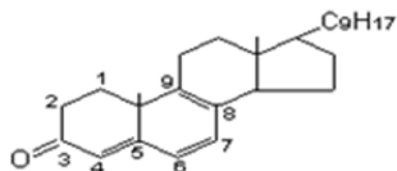
4. Diosfenol



$\lambda_{obs} = 270$

Base	215
2 sustituyentes β x 12	24
α OH	35
	<hr/>
	274

5. Ergosta-4,6,8(9),22,3 tetraenona

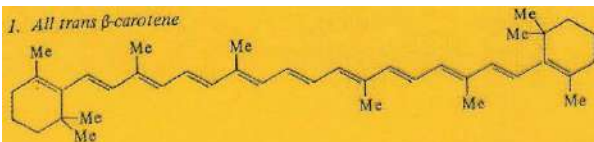


$\lambda_{obs} = 388 \text{ nm}$

Patrón de enona α, β insaturada	215 nm
2 extensiones de insaturación (6,7 y 8,9)	60
Sustituyente β -alquilo (sobre C5)	12
Un sustituyente ϵ (C8)	18
Dos sustituyentes C α (18 x 2)	36
Un enlace exocíclico (4,5)	5
Componente Homodieno	<hr/>
	39
	<hr/>
	385 nm

Polyenes: Rule 3 holds fairly well for unsaturated compounds containing up to four conjugated double bonds. However, for systems of extended conjugation, such as those found in carotenoid pigments, Fieser¹² and Kuhn¹³ have suggested equations to calculate the basic λ_{\max} and ϵ_{\max} of UV absorption.

1. All trans β -carotene



Basic λ_{\max} value	114 nm	$\epsilon_{\max} = 1.74 \times 11 \times 10^4 = 19.1 \times 10^4$ (calculated)
M = number of alkyl substituents, 5×10	add 50 nm	$= 15.2 \times 10^4$ (observed*)
n = number of conjugated double bonds, $11 \times [48 - (1.7 \times 11)]$	add 322.3 nm	
R_{endo} = number of rings with endocyclic double bonds, 2×16.5	subtract 33 nm	
R_{exo} = number of rings with exocyclic double bonds, 0×10	subtract 00 nm	
Calculated λ_{\max}	453.30 nm	
Observed ^{14,15}	452 nm	

* The equation for calculating ϵ_{\max} is semi-empirical; the value calculated does not always correspond well with the observed value.

2. All trans lycopene



Basic λ_{\max}	114 nm	$\epsilon_{\max} = 1.74 \times 11 \times 10^4 = 19.1 \times 10^4$ (calculated)
$M = 5 \times 8$	add 40 nm	$= 18.6 \times 10^4$ (observed)
$n = 11 \times [48 - (1.7 \times 11)]$	add 322.3 nm	
(Note: Double bonds at ends are not in conjugation with others.)		
$R_{\text{endo}} = 0$	subtract 00 nm	
$R_{\text{exo}} = 0$	subtract 00 nm	
Calculated λ_{\max}	476.30 nm	
Observed ¹⁶	474 nm	

$$\lambda_{\max} (\text{in hexane}) = 114 + 5M + n(48.0 - 1.7n) - 16.5R_{\text{endo}} - 10R_{\text{exo}}$$

$$\epsilon_{\max} (\text{in hexane}) = 1.74 \times 10^4 n$$

where M = number of alkyl substituents

n = number of conjugated double bonds

R_{endo} = number of rings with endocyclic double bonds

R_{exo} = number of rings with exocyclic double bonds

Cálculo de λ máxima para ésteres y ácidos carbóxicos

Nielsen's¹⁹ rules for calculating absorption maxima of α,β -unsaturated carboxylic acids and esters (ethanol solution)

Basic value for acids and esters:

with α or β alkyl substituents, 208 nm

with α, β or β, β alkyl substituents, 217 nm

with α, β, β alkyl substituents, 225 nm

For exocyclic $=C <$ or any $> C=C <$
endocyclic to a 5- or 7-member ring, add 5 nm

Transiciones electrónicas del benceno

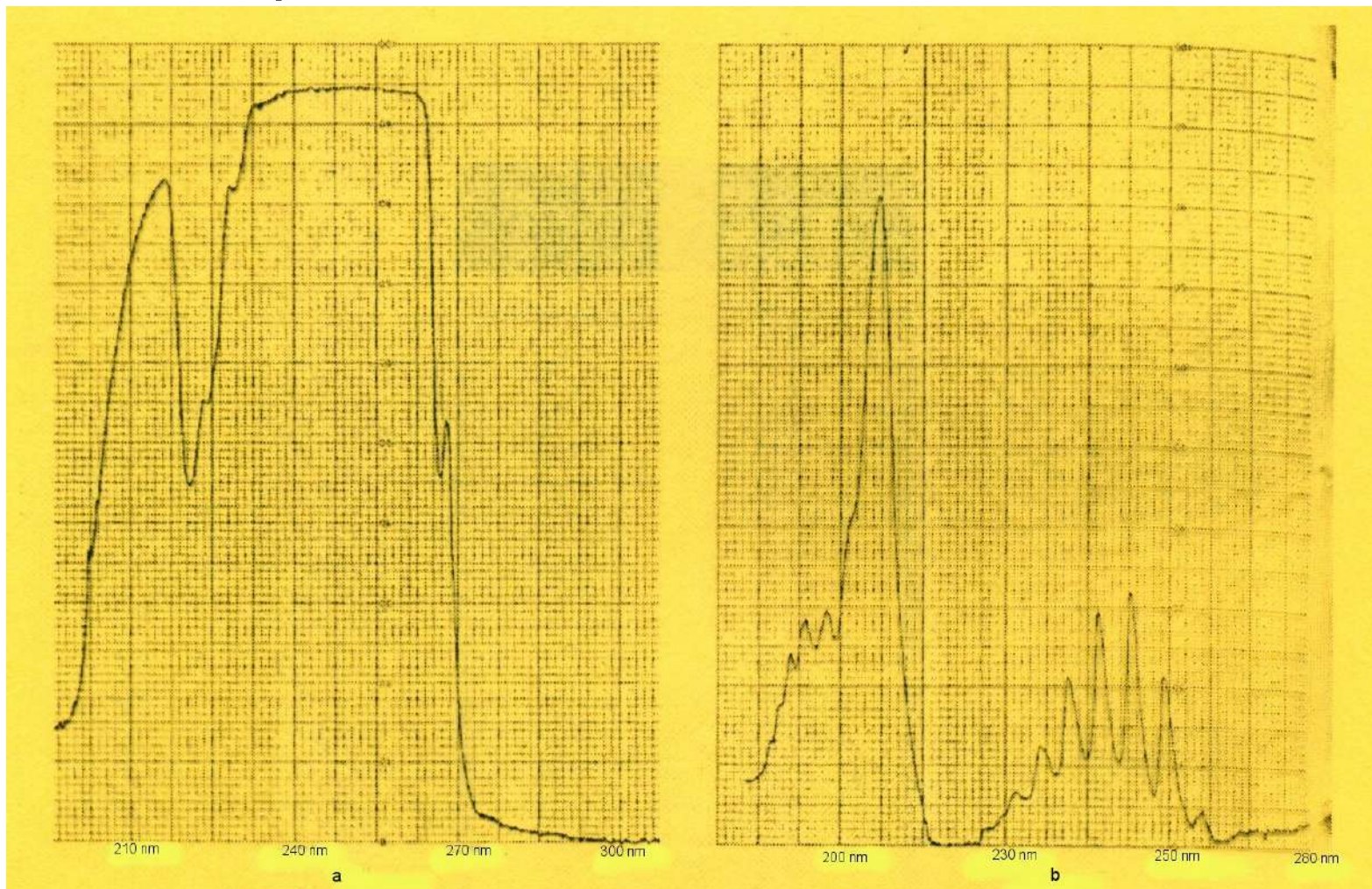
AROMATIC COMPOUNDS

The UV spectra of benzenes are characterized by three major bands, which have been given the variety of names shown below:

187 nm	204 nm	256 nm
180 band	200 band	260 band
E_1	E_2	B
second primary	primary	secondary
β	p	α
1B	1L_a	1L_b
$^1E_{2\mu}$	$^1B_{1\mu}$	$^1B_{2\mu}$
—	K	B

Only the 180 band is allowed, having $\epsilon = 68,000$. The 204 band ($\epsilon = 8800$) and the 256 band ($\epsilon = 250$) have substantially lower intensities. The 204 band may appear more intense, however, since it may ride on the "tail" of the 184-nm band. The benzene UV spectrum has substantial fine struc-

Espectro de absorción del benceno



Espectro de absorción del benceno . a) en etanol; b) en n- hexano

Cálculo de λ máxima en derivados del benceno

TABLA 3.1

ABSORCION MAXIMA DE LOS ANILLOS DEL BENCENO Ph-R						
R	λ_{\max} nm (ϵ) H ₂ O ó MeOH como disolvente					
	Primaria (E ₂)			Secundaria(B)		
H	203	(7 400)	254		204	
NH ₃ ⁺	203	(7 500)	254		160	
-CH ₃	206	(7 000)	261		225	
-I	207	(7 000)	257		700	
-Cl	209	(7 400)	263		190	
-Br	210	(7 900)	261		192	
-OH	210	(6 200)	270		1 450	
-OCH ₃	217	(6 400)	269		1 480	
-SO ₂ NH ₂	217	(9 700)	264		740	
-CN	224	(3 000)	271		1 000	
-CO ₂ ⁻	224	(8 700)	268		560	
-CO ₂ H	230	(11 600)	273		970	
-NH ₂	230	(8 600)	280		1 430	
-O ⁻	235	(9 400)	287		2 600	
-NHAc	238	(10 500)				
-COCH ₃	245	(9 800)				
-CH=CH ₂	248	(14 000)	282	750	291	500
-CHO	249	(11 400)				
-Ph	251	(18 300)				
-OPh	255	(11 000)	272	2 000	278	1 800
-NO ₂	268	(7 800)				
-CH=CHCO ₂ H	273	(21 000)				
-CH=CHPh	295	(29 000)				

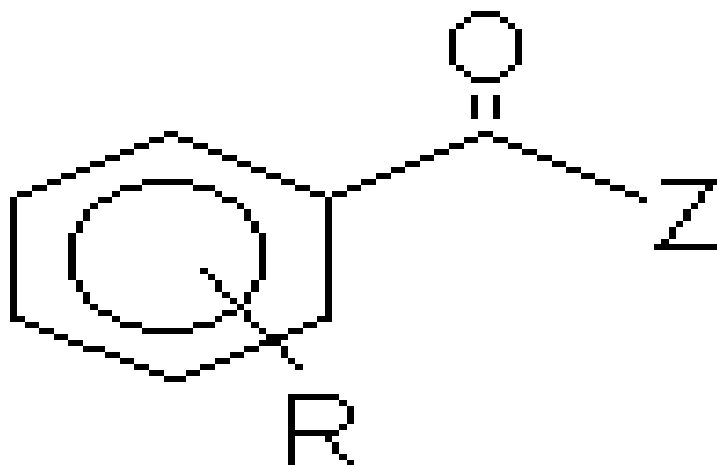
* H. H. Jaffé. Y M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, New York, 1962.

Predicción en compuestos aromáticos disustituídos

- Para benceno disustituído no siempre es posible predecir la λ_{max} pero se pueden utilizar las tres reglas generales descritas a continuación, para la banda primaria:
- 1. Cuando un grupo desactivador del anillo (Por ejemplo: $-\text{NO}_2$,) y un grupo donador de electrones (por ejemplo: $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{X}$) están situados en posición *para* hay un cambio rojo.
- El desplazamiento en la banda primaria del benceno disustituído es generalmente, mayor que la suma de los desplazamientos causados individualmente por los dos grupos.
- 2. Cuando están situados en *para* tanto grupos desactivadores, como dos grupos donadores el espectro difiere un poco del de los compuestos aromáticos monosustituídos por separado. El comportamiento espectral de estos compuestos disustituídos es similar al observado para el derivado monosustituído que da el mayor desplazamiento para la banda primaria.
- 3. Cuando un grupo "*donador*" y un grupo "*desactivador*" del núcleo aromático, o grupos de igual carácter, están situados en posición *orto* o *meta*, el desplazamiento observado es aproximadamente el mismo que el calculado por la adición de los efectos de los dos grupos individualmente

Un caso especial para benceno disustituido

- Han sido formuladas algunas reglas para predecir la λ para compuestos del tipo:

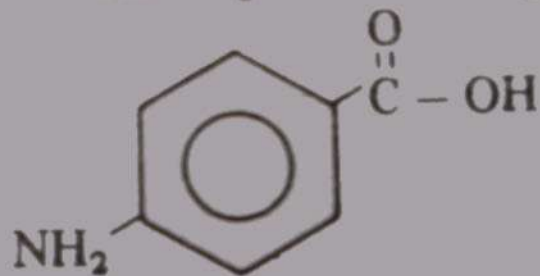


Donde Z = H, OH, Oalquilo o alquilo. Estas reglas están referidas a bandas muy fuertes e la región 200-400 *nm*.

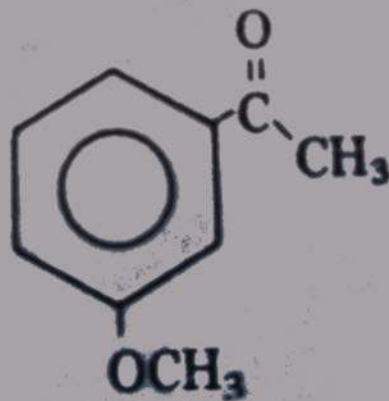
TABLA 3.2

REGLAS PARA LA BANDA PRINCIPAL DE DERIVADOS DE BENCENO SUSTITUIDO DEL TIPO RC₆H₄CO Z.		
	ORIENTACION	λ_{max}^{EtOH}
Cromóforo patrón:		
Z: alquilo o residuo de anillo		246
Z: H		250
Z: OH, o Oalquilo		230
Incrementos para cada sustituyente:		
R: alquilo o residuo de anillo		
	<i>o</i> ⁻ , <i>m</i> ⁻	3
	<i>p</i> ⁻	10
R: OH, OCH ₃ , Oalquilo	<i>o</i> ⁻ , <i>m</i> ⁻	7
	<i>p</i> ⁻	25
R: -O-	<i>o</i> ⁻	11
	<i>m</i> ⁻	20
	<i>p</i> ⁻	78
R: Cl	<i>o</i> ⁻ , <i>m</i> ⁻	0
	<i>p</i> ⁻	10
R: Br	<i>o</i> ⁻ , <i>m</i> ⁻	2
	<i>p</i> ⁻	15
R: NH ₂	<i>o</i> ⁻ , <i>m</i> ⁻	13
	<i>p</i> ⁻	58
R: NHAc	<i>o</i> ⁻ , <i>m</i> ⁻	20
	<i>p</i> ⁻	45
R: NHCH ₃	<i>p</i> ⁻	73
R: N(CH ₃) ₂	<i>o</i> ⁻ , <i>m</i> ⁻	20
	<i>p</i> ⁻	85

Calcular $\lambda_{\text{máx}}^{\text{etanol}}$ para el compuesto



Calcular $\lambda_{\text{máx}}^{\text{etanol}}$ para



REGLAS DE LA λ_{\max} Y ϵ_{\max}

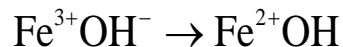
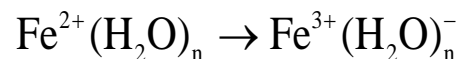
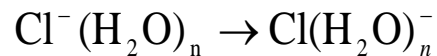
- **1. Reglas de λ_{\max}**
- Si el espectro de absorción de un compuesto dado presenta una banda de absorción de intensidad muy baja ($\epsilon=10-100$) en la región de 270 nm-350 nm, y ninguna otra absorción arriba de 200 nm, el compuesto contiene un cromóforo simple, no conjugado y además electrones n, la banda débil se debe a transiciones $n \rightarrow \pi^*$.
- Si el espectro de un compuesto dado presenta muchas bandas, algunas de las cuales aparecen además en la zona visible, el compuesto contendrá un cromóforo de cadena larga conjugado o aromáticos policíclicos. Si el compuesto es coloreado puede tener de 4-5 cromóforos conjugados y auxócromos.
- **2. Reglas de ϵ_{\max}**
- Hay una correlación entre la intensidad de la banda principal, la banda de la longitud de onda más grande, y la longitud de onda (debida a conjugación) del cromóforo.
- **(i)** Un valor de ϵ entre 10 000 y 20 000 generalmente representa un sistema dieno o cetona α, β insaturado.
- **(ii)** Las Bandas con valores de ϵ entre 1 000 y 10 000 normalmente demuestran la presencia de un sistema aromático. La sustitución sobre los núcleos aromáticos por un grupo funcional que extiende la longitud del cromóforo puede dar bandas con ϵ mayor que 10 000 junto con alguna que tendrá ϵ menor que 10 000.
- **(iii)** Las Bandas con ϵ menor representa una transición $n \rightarrow \pi^*$
- Existe una relación entre la estructura de las moléculas y el valor de ϵ , de tal manera que en los casos en que haya un impedimento estérico, ϵ , disminuye..

Bandas de absorción del tipo de transferencia de carga

- Este proceso de absorción es responsable de la absorción de un gran número de especies orgánicas e inorgánicas en la zona ultravioleta y algunas veces en la visible. En este proceso, un electrón es transferido de una parte del sistema a otro. Esto puede ser ejemplificado por un ión complejo como:
 - $$M-L + h\nu \rightarrow M^+-L^-$$
- Donde M es un ion metálico y L es un ligante. También ocurre el caso opuesto, la transferencia de un electrón del ligando al metal.
- En todos estos tipos de espectros pueden ser identificados dos componentes respectivamente, como un ácido y una base de *Lewis* o como un reductor o un oxidante.

Ejemplos:

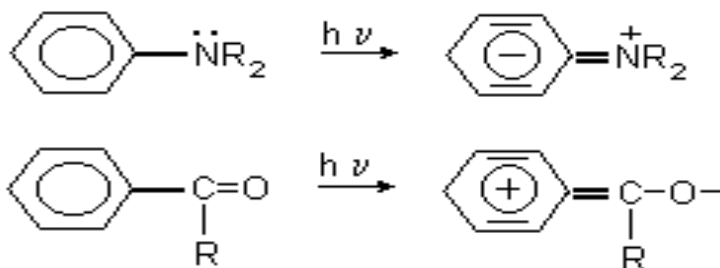
- Algunos ejemplos comunes de absorción por transferencia de carga son el intenso color rojo de los complejos formados entre el cloranilo (amarillo) y el hexametilbenceno (incoloro), el intenso color rojo debido al yodo y los hidrocarburos aromáticos, la fuerte absorción en la zona visible de la quinhidrona, y la absorción intensa en la zona visible de los componentes polinitro y ácido pícrico con los hidrocarburos aromáticos, aminas y fenoles. La transferencia de carga también explica la absorción ultravioleta de muchos iones inorgánicos hidratados, tales como;



El color producido cuando reaccionan los iones de metal de transición con agentes (reactivos) analíticos cromogénicos es generalmente debido a bandas de transferencia de carga. Ejemplo de esto son:

- La prueba del tiocianato para Fe^{3+} (formando $\text{Fe}^{3+} \text{CNS}^-$).
- El uso de peróxido en la determinación de Ti^{4+} (formando $\text{Ti}^{4+} - \text{O}_2\text{H}^-$) y
- El uso de fenoles para detectar Fe^{3+} , Cu^{2+} y Ti^{4+} , (formando complejos del tipo $\text{M}^{n+} - \text{O} - \text{R}^-$).

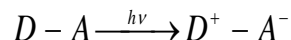
También hay absorción debida a transferencia de carga intramolecular en moléculas orgánicas sustituidas, como se ejemplifica por:



Cálculo de la λ máxima para compuestos de transferencia de carga

Cálculo de la longitud de onda de absorción

La energía (y por tanto la longitud de onda) de la transición electrónica se generaliza como:



Y puede ser estimada por la *ecuación*: $h\nu = I_D - E_A - C$

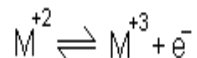
Donde: I_D = Potencial de ionización del donador.

E_A = Afinidad electrónica del aceptor.

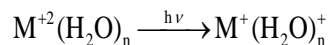
C = Energía electrostática mutua de D y A relativa a D y A. (Termino coulombico ó contribución coulombica).

Si únicamente un componente de los complejos tiene carga, como en el $\text{Cl}^- (\text{H}_2\text{O})_n$ y otros iones inorgánicos hidratados y si la carga es simplemente redistribuida al ir del estado basal al estado excitado, el término coulombico será cero. O sea que, como en el $\text{Cl}^- (\text{H}_2\text{O})_n$ habrá una pequeña contribución coulombica de las diferentes energías de polarización del agua en el campo del Cl^- comparado con la del Cl en el campo del H_2O^- , pero esto puede ser despreciado.

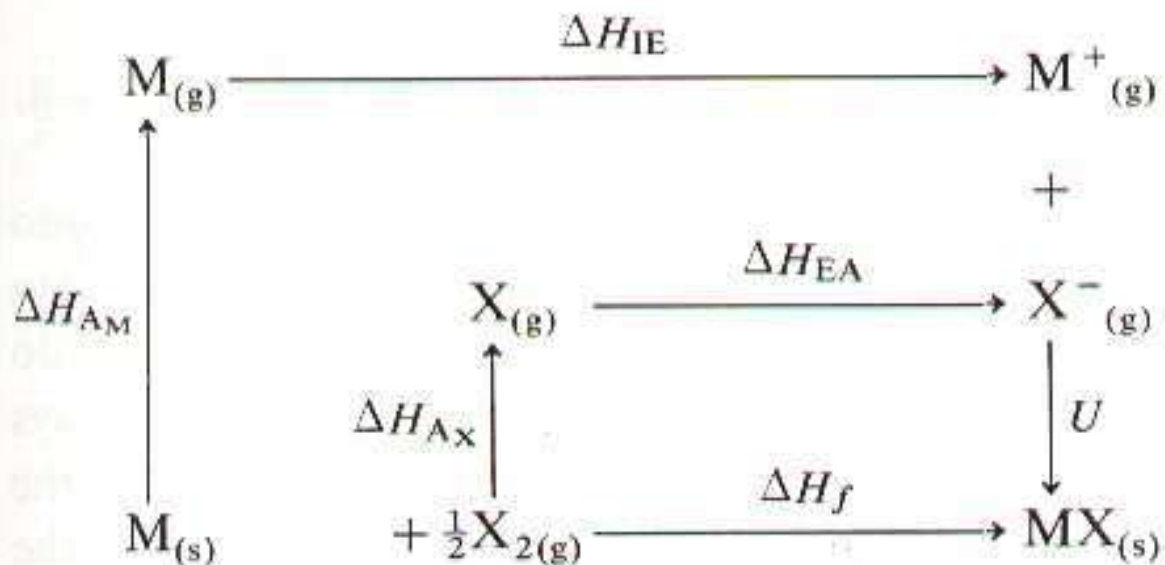
En las bandas de transferencia de carga de los iones bivalentes de los metales de transición, la energía de la absorción correspondiente a la transición es directamente proporcional al potencial de óxido-reducción del sistema.



Esto sugiere que la transición de transferencia de carga es: $\text{M}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_n \xrightarrow{h\nu} \text{M}^{+3}(\text{H}_2\text{O})_n^-$ en lugar de:



Ciclo de Born - Haber



It is necessary that

$$\Delta H_f = \Delta H_{AM} + \Delta H_{AX} + \Delta H_{IE} + \Delta H_{EA} + U$$

Ejemplo:

EJEMPLO: El cloruro de sodio gaseoso absorberá en el ultravioleta debido a la transición de transferencia de carga. Calcule la longitud de onda a la cual debe esperarse la absorción, en la fase gaseosa.

$$I_{\text{Na}} = 5,14 \text{ eV}, E_{\text{Cl}} = 3,82 \text{ eV}, \text{ y } C = 6,2 \text{ eV},$$

Respuesta :

$$h\nu = I_{\text{D}} - E_{\text{A}} - C \quad h\nu = 5,14 - 3,82 - 6,2 = -4,9 \text{ eV}$$

(El signo negativo implica que el estado iónico es más estable que el covalente). Para convertir (en eV) a la longitud de onda (en nm) se puede usar el siguiente factor de conversión:

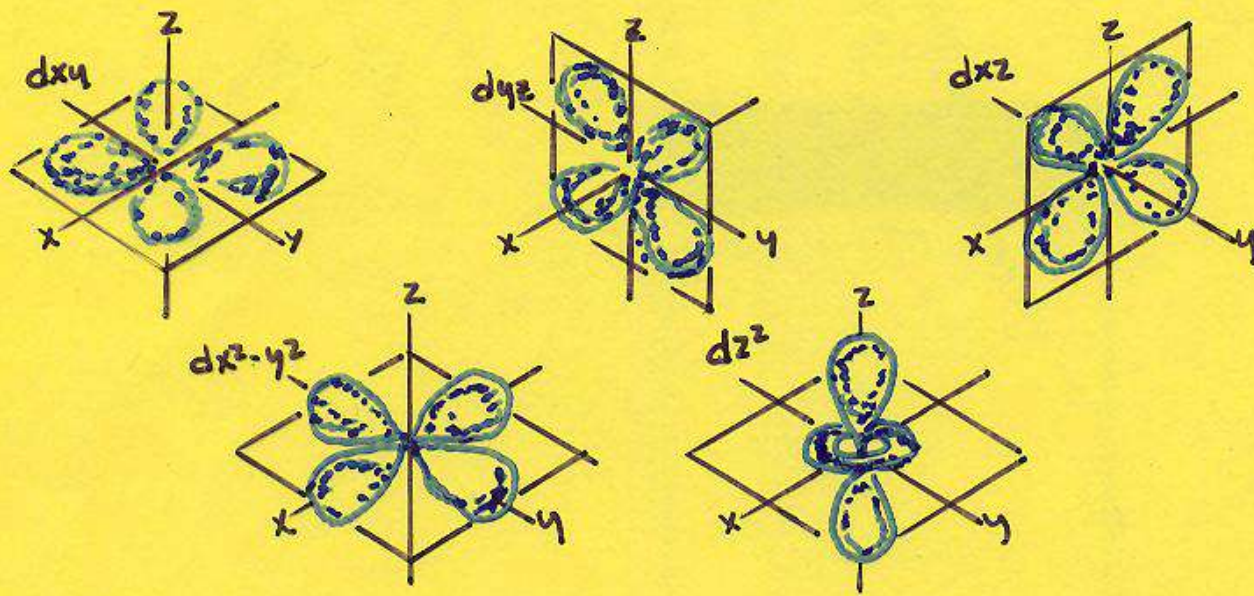
$$\Delta E \text{ (eV)} \lambda \text{ (nm)} = 1240$$

$$\lambda = \frac{1240}{4,9} = 253 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{real (observada)}} \text{ para el NaCl}_{\text{g}} = 248 \text{ nm}$$

Predicción de λ max para las transiciones de campo ligando

- Es posible hacer las siguientes generalizaciones para predecir la longitud de onda a la cual un compuesto de coordinación debe absorber radiación:
- Para un ligante determinado, el fraccionamiento de campo ligando, Δ , es mayor, en tanto mayor sea la carga iónica sobre el ion metálico central debido a que una carga más alta aumenta la atracción electrostática entre el ion metálico y el ligante. En general para iones divalentes, Δ es del orden de 10 000 cm⁻¹ (1 000 nm) y para iones trivalentes este fraccionamiento se aumenta a cerca de 20 000 cm⁻¹ (500 nm).
- Para un ligante determinado, el fraccionamiento de campo ligando, Δ , es mayor, tanto mayor sea el orbital d del ion metálico. Porque los orbitales mayores se extienden más en el espacio y por tanto interaccionan más fuertemente con los ligantes. Por ejemplo el fraccionamiento es de cerca de 40 al 80% mayor para los orbitales 4d y 5d que para los orbitales 3d.
- Para un ión metálico determinado, el fraccionamiento de campo ligando, Δ , depende de la naturaleza del ligante, dependiendo de su distribución de densidad de carga y polarizabilidad. Con pocas excepciones el orden de aumento de Δ es: I⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻, OH⁻, C₂H₅OH, H₂O, NCS⁻, NH₃, etilendiamina, NO₃⁻, 1,10fenantrolina, CN⁻, CO. A esta serie se la denomina serie espectroquímica.



— diagrama de los cinco orbitales d. —

SYMMETRY AND OVERLAP ⁹

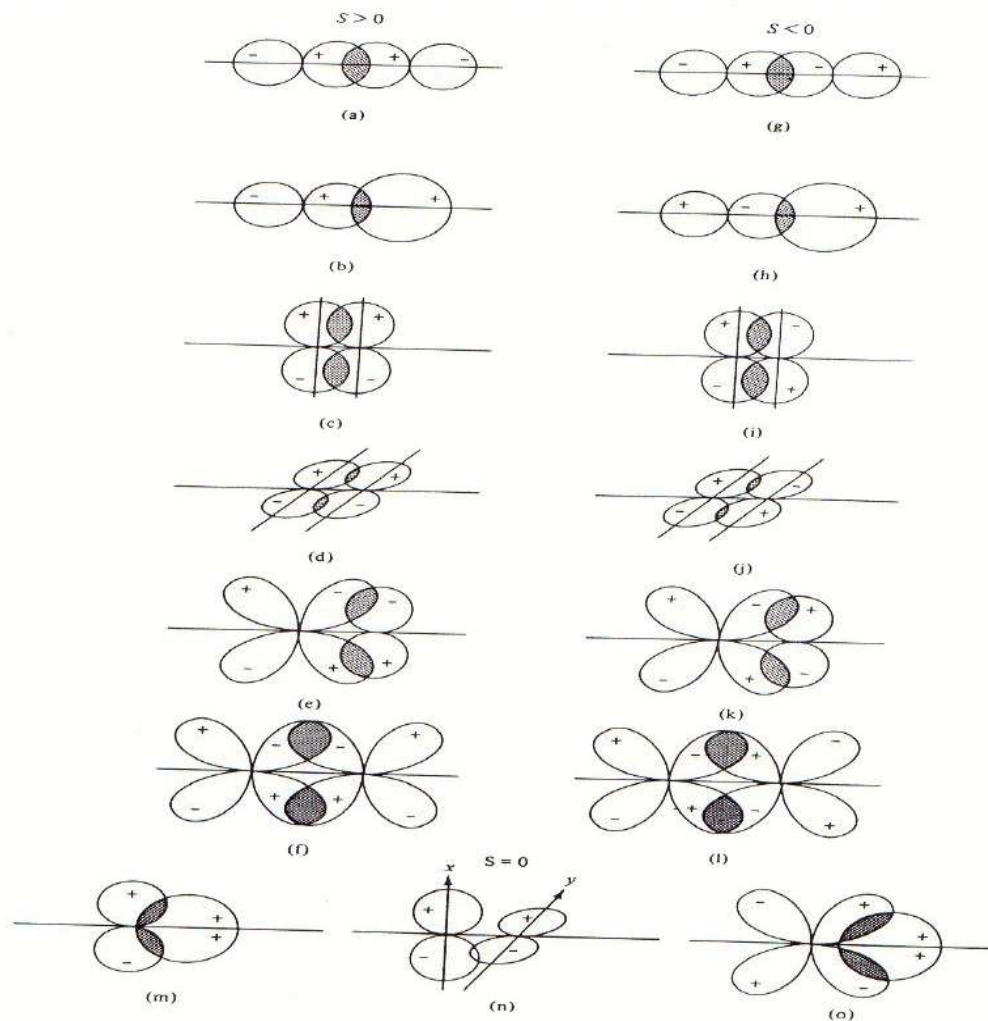


Fig. 4.5 Arrangements of atomic orbitals resulting in positive ((a)–(f)), negative ((g)–(l)), and zero ((m)–(o)) overlap.

Nomenclatura en espectroscopía

SIMBOLO	DESCRIPCION
a, A	estado simple, simétrico a la rotación alrededor del eje principal.
b, B	estado simple, antisimétrico a la rotación alrededor del eje principal.
e, E	estado doblemente degenerado.
t, T	estado triplete degenerado
1	plano horizontal, simétrico a la reflexión.
2	plano horizontal, antisimétrico a la reflexión.
g	centro de inversión, simétrico a la inversión
u	centro de inversión, antisimétrico a la inversión
Las letras minúsculas se usan para escribir orbitales, mientras que las mayúsculas se refieren a estados electrónicos. El índice 1 indica un estado simple; el índice 3, un estado triple; por ejemplo, $^1B_{2u}$, $^3B_{2g}$.	

FRACCIONAMIENTO DE TERMINOS d^n EN CAMPO OCTAÉDRICO.	
TERMINO	COMPONENTES EN UN CAMPO OCTAEDRICO
S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	$E_g + T_{2g}$
F	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	$E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$
I	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$

Campo cristalino para un complejo octaédrico

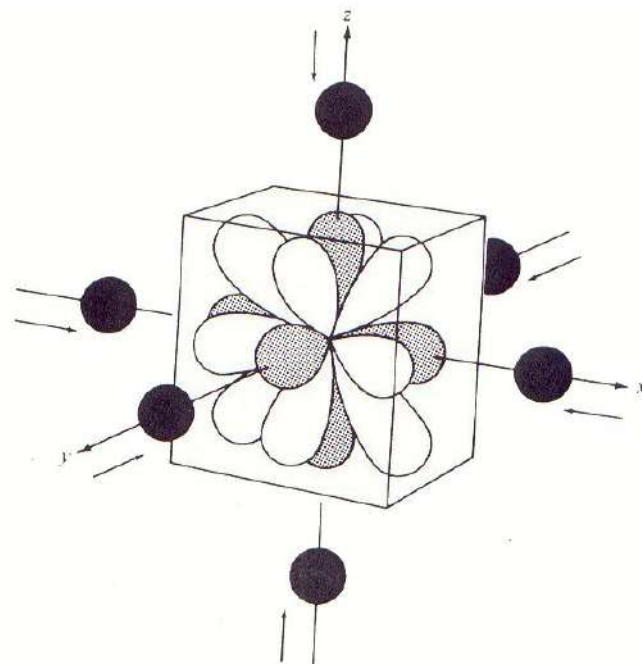


Fig. 9.8 Complete set of d orbitals in an octahedral field. The e_g orbitals are shaded and the t_{2g} orbitals are unshaded. The torus of the d_{z^2} orbital has been omitted for clarity.

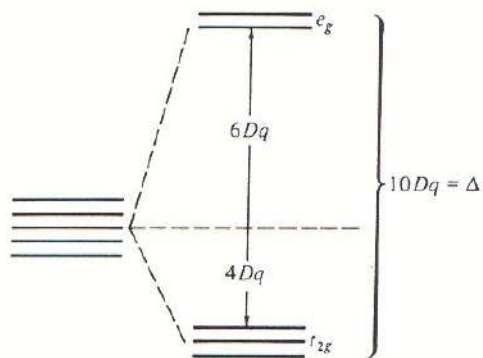


Fig. 9.9 Splitting of the degeneracy of the five d orbitals by an octahedral ligand field.

Espectro de absorción de un compuesto de coordinación

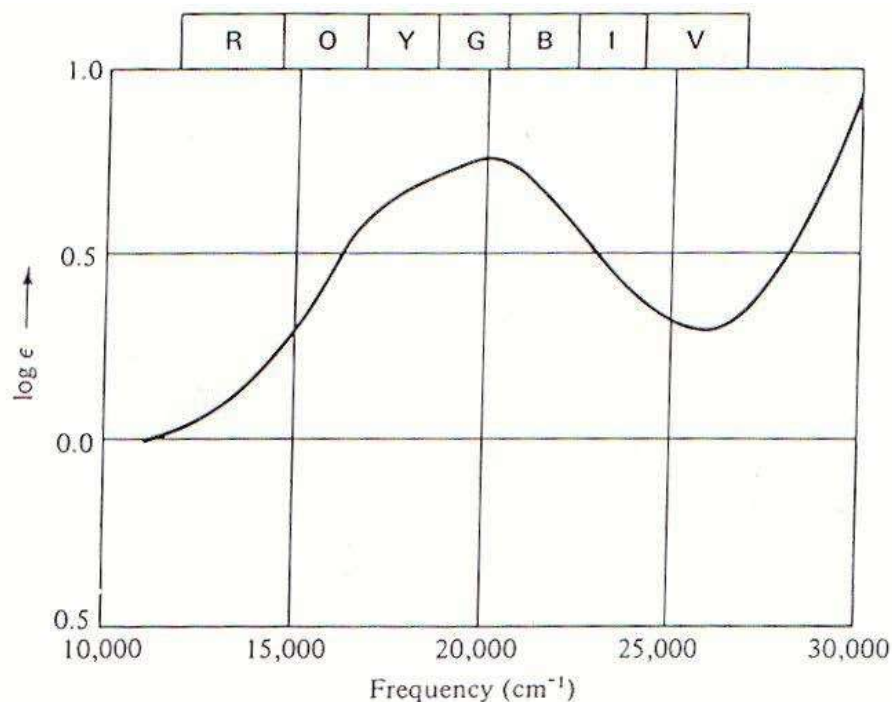


Fig. 9.10 Visible spectrum of 0.1M aqueous solution of the $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ion. The letters at the top indicate the colors of the portions of the visible spectrum. [From H. Hartman, H. L. Schläfer, and K. H. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **284**, 153 (1956). Reproduced with permission.]

The energy of this transition is thus²⁵:

$$20,300 \text{ cm}^{-1} \times \frac{1 \text{ kJ mol}^{-1}}{83.6 \text{ cm}^{-1}} = 243 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (58.0 kcal mol}^{-1}\text{)}$$

Campo cristalino para un complejo tetraédrico

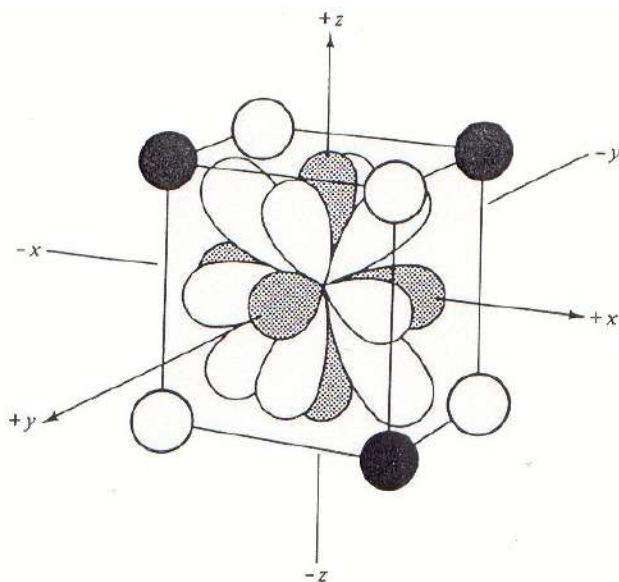


Fig. 9.14 Complete set of d orbitals in a cubic field. All eight ligands produce a field $\frac{8}{9}$ as strong as a corresponding octahedral field (see Fig. 9.8). Either set of four tetrahedral ligands (\circ or \bullet) produces a field $\frac{4}{9}$ as strong as the octahedral field.

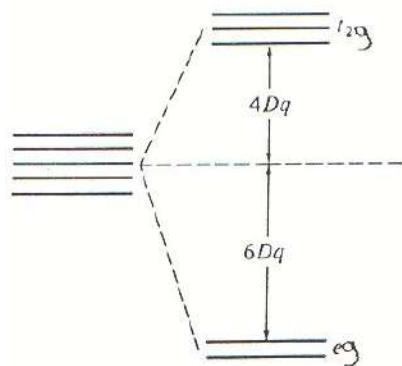


Fig. 9.15 Splitting of d orbitals in a tetrahedral field.

Efecto de Jahn-Teller

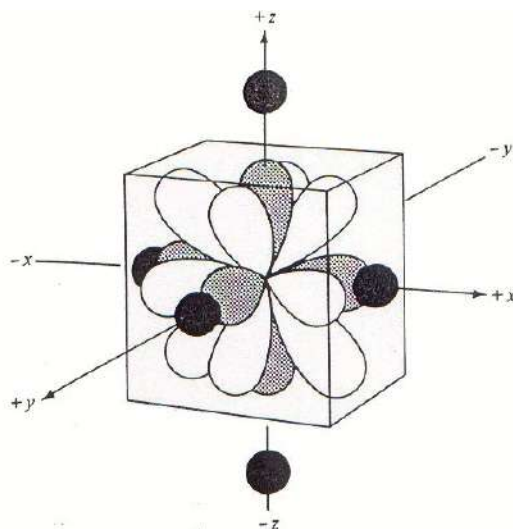


Fig. 9.26 Geometric arrangement of ligands of tetragonal symmetry (z-out).

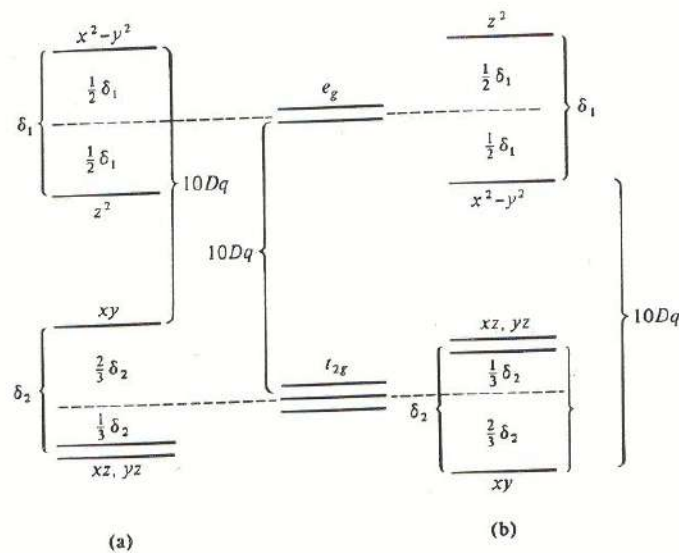


Fig. 9.27 Orbital energy diagram for a tetragonal field: (a) z ligands out; (b) z ligands in. $10Dq \gg \delta_1 > \delta_2$; the drawing is not to scale.

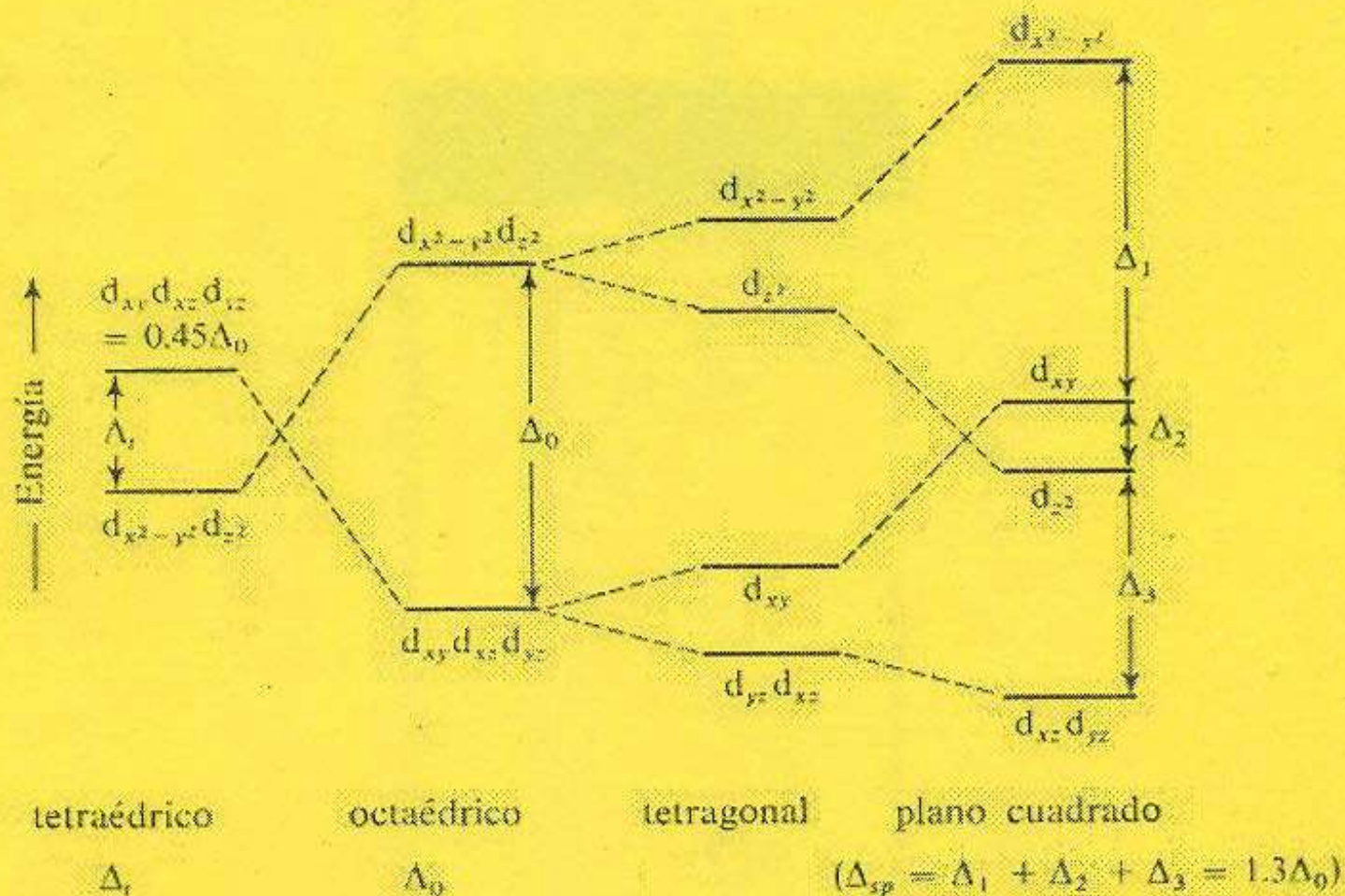


Fig. 7.1 Desdoblamientos en un campo cristalino de los orbitales d de un ion central en complejos que tienen distintas geometrías. (Los subíndices de Δ indican a qué geometría es aplicable.)

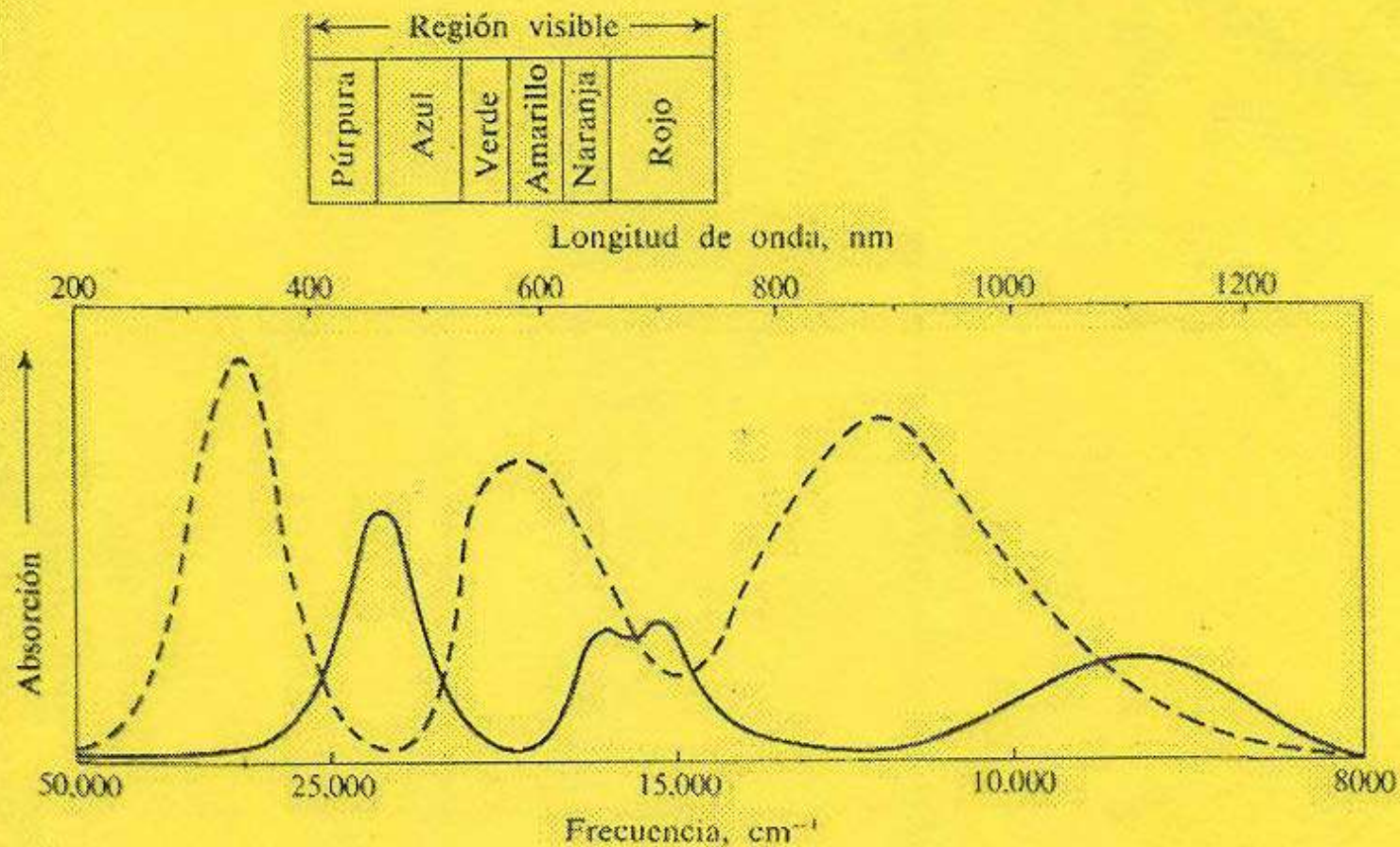
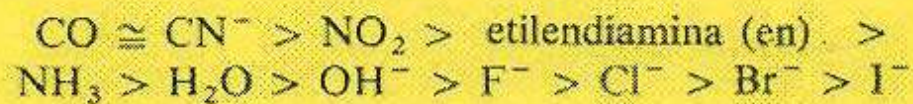
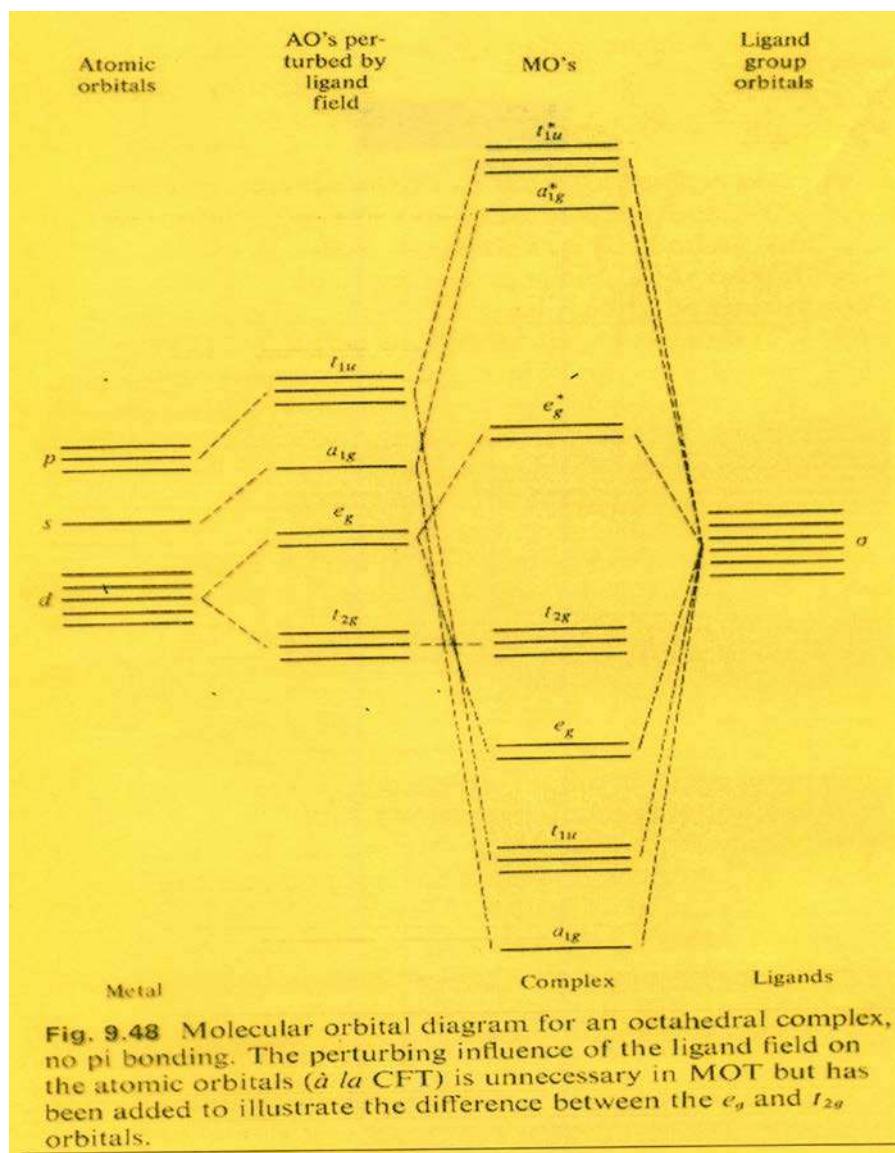


Fig. 7.4 Los espectros electrónicos del $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (—) y $[\text{Ni en}_3]^{2+}$ (-----). Se da también un “mapa” de colores de la región visible.



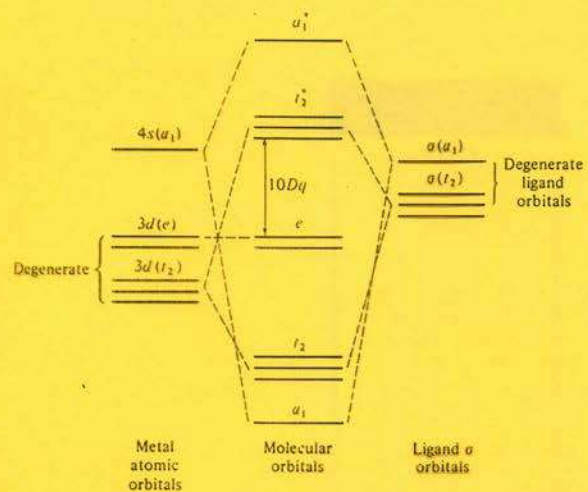


Fig. 9.58 Molecular orbital energy level diagram for tetrahedral complexes. Pi bonding has not been included.

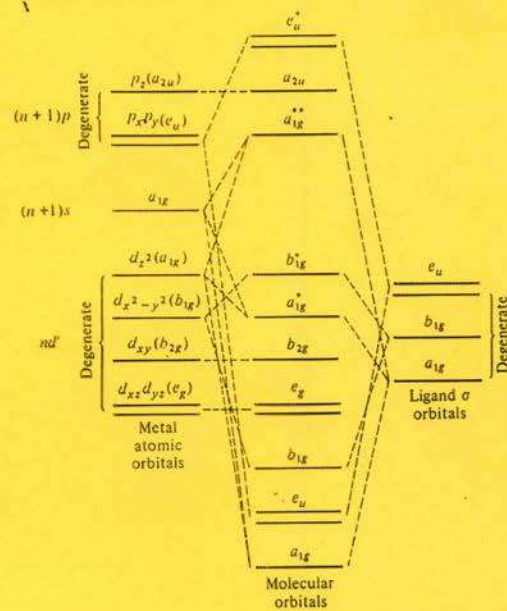


Fig. 9.59 Molecular orbital energy level diagram for square planar complexes. Pi bonding has not been included.

Campo ligando para un compuesto de coordinación octaédrico

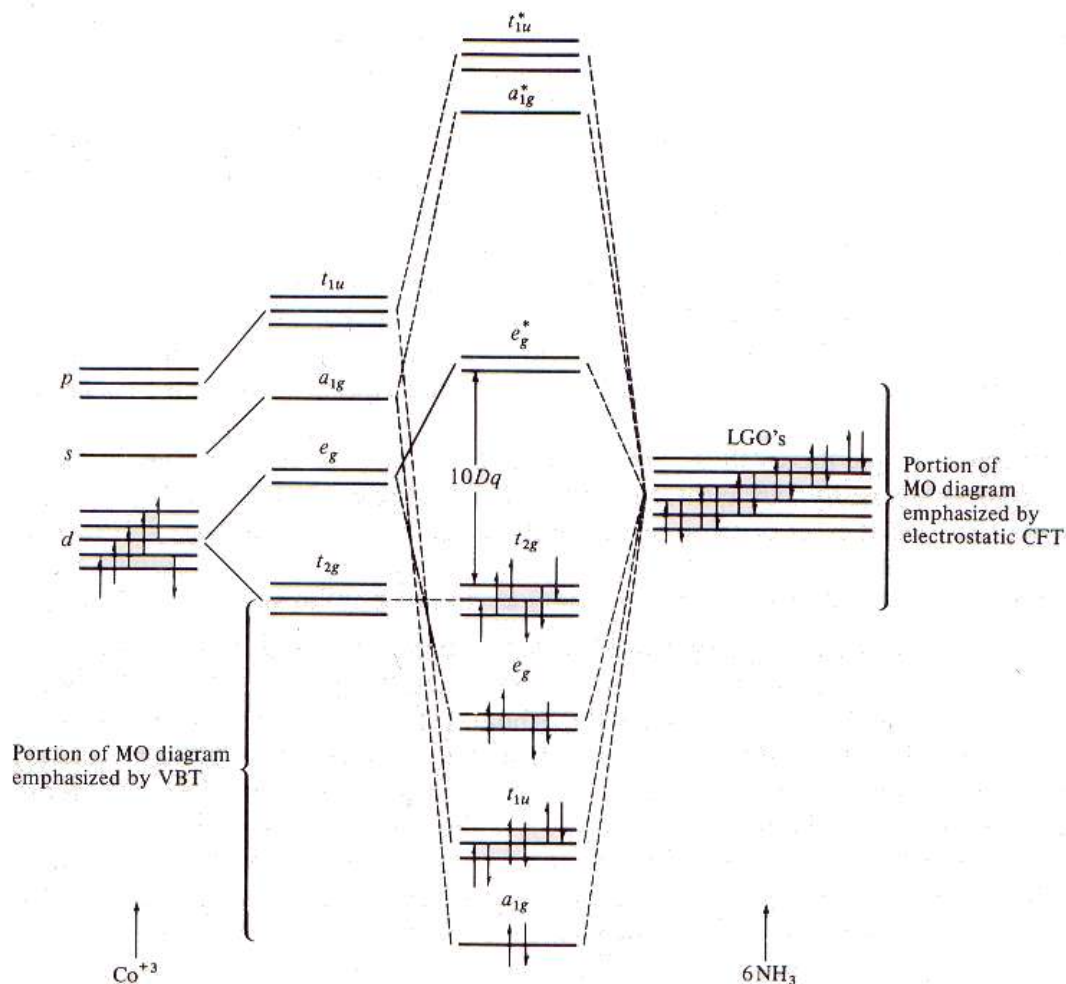


Fig. 9.49 MO energy level diagram of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ illustrating electron distribution and relation between MOT, CFT, and VBT.

State	Transforms in octahedral field as	States
2S	→	$^2S(A_{1g})$
2P	→	$^2P(^2T_{1g})$
2D	→	$^2T_{2g}, ^2E_g$
2F	→	$^2T_{1g}, ^2T_{2g}, ^2A_{2g}$

A complete set of transformations for S , P , D , F , G , H , and I states is given in Table 9.26.

Table 9.26 Splitting of d^n terms in an octahedral field

Term	Components in an octahedral field
S	$\longrightarrow A_{1g}$
P	$\longrightarrow T_{1g}$
D	$\longrightarrow E_g + T_{2g}$
F	$\longrightarrow A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	$\longrightarrow A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	$\longrightarrow E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$
I	$\longrightarrow A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$

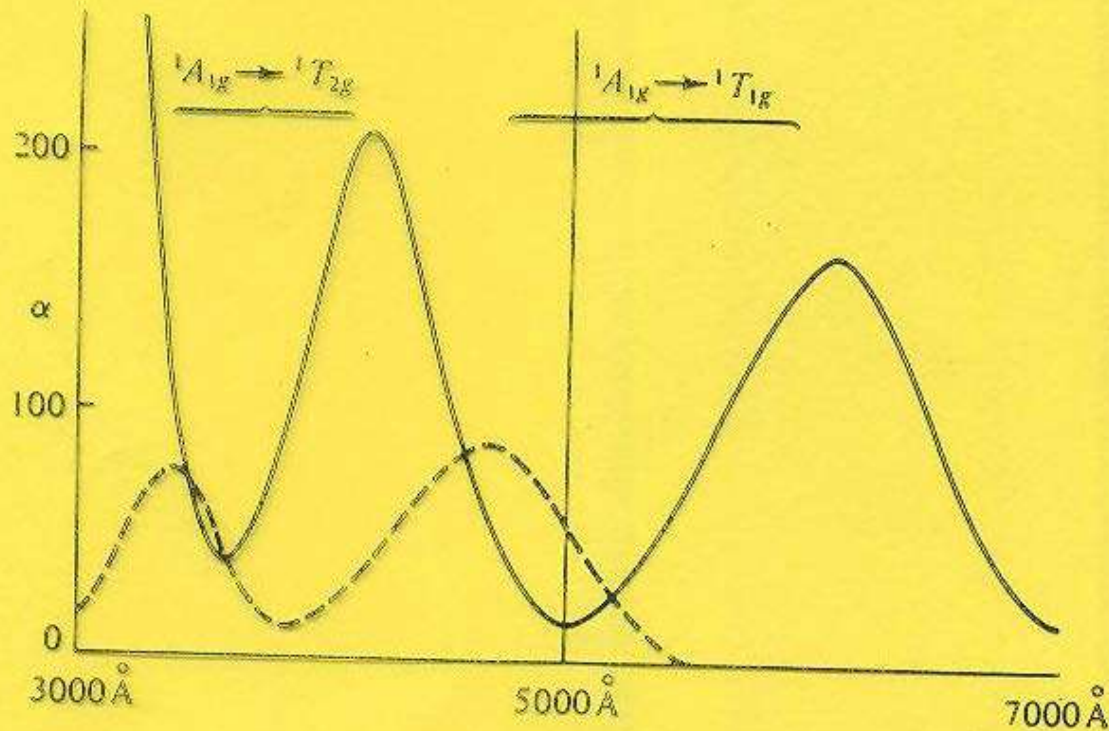


Fig. 9.66 Spectra of $[\text{Co}(\text{en})_3]^{+3}$ (-----) and $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{-3}$ (——). [From A. Mead, *Trans. Farad. Soc.*, 30, 1052 (1934) Reproduced with permission.]

Table 9.30 Absorption maxima for cobalt complexes

Complex	ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	$\nu_1 - \nu_2$ (cm^{-1})
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	16,500	23,800	7,300
$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	21,400	29,500	8,100

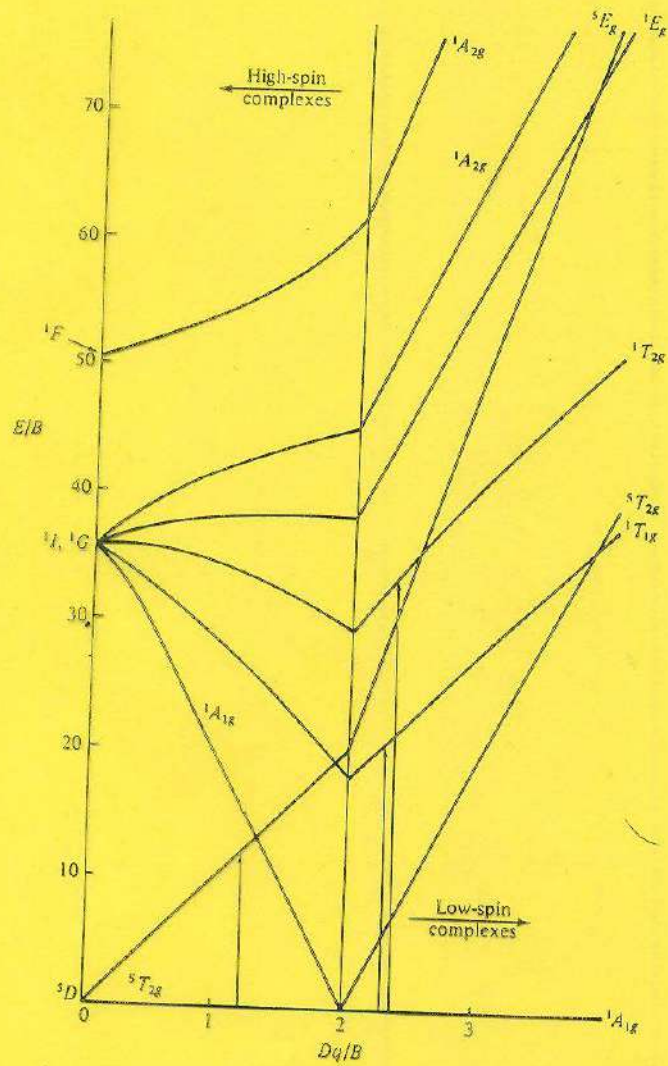


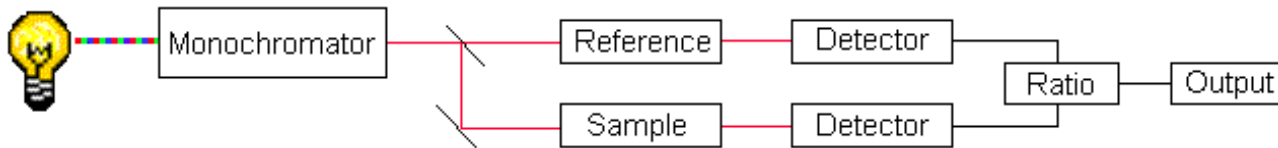
Fig. 9.65 Modified Tanabe-Sugano diagram showing only the $5D$, $5F$, $5G$, and $5I$ terms. Arrows represent transitions in $[\text{CoF}_6]^{3-}$ and $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$.

Bandas de absorción de campo ligando

- Los compuestos y iones de los metales de transición presentan dos tipos de espectros electrónicos. Además de las bandas intensas de absorción por transferencia de carga (ϵ de 10^4 a 10^5) descritas anteriormente, presentan bandas débiles de absorción debidas al campo ligante (con valores de $\epsilon \approx 10^{-1}$ a 10^{-2}). Mientras que las bandas de transferencia de carga ocurren completamente en la región ultravioleta, las bandas de campo ligando, generalmente se encuentran en la zona visible, aún cuando pueden extenderse, ocasionalmente, al cercano infrarrojo o al cercano ultravioleta. El color característico de los iones y complejos de los metales de transición puede ser atribuido siempre a la absorción del campo ligando.

Instrumentación

Este es un diagrama esquemático de un espectrofotómetro UV-VIS de doble haz.



Los instrumentos para medir la absorción de radiación UV o visible constan de los siguientes componentes;

1. Fuentes (UV y visible).
2. Selector de longitud de onda (monocromador).
3. Área de muestra.
4. Detector.
5. Procesador de señal y presentación de lectura.

Fuentes de radiación

- Es importante que el poder de la fuente de radiación no cambie bruscamente sobre el rango de longitud de onda.
- La excitación eléctrica de deuterio o hidrógeno a baja presión produce un espectro UV continuo. El mecanismo para ésta implica la formación de una especie molecular excitada, D_2^* , que se rompe para dar dos especies atómicas y un fotón ultravioleta. Este puede ser mostrado como;
- $D_2 + \text{energía eléctrica} \rightarrow D_2^* \rightarrow D' + D'' + h\nu$
- Las lámparas de deuterio e hidrógeno emiten radiación en el rango 160 nm - 375 nm. Es necesario usar ventanas y celdas de cuarzo, porque el vidrio absorbe radiación de longitud de onda menor que 350 nm.

Fuentes de radiación visible

- La lámpara de filamento de tungsteno se emplea comúnmente como una fuente de luz visible. Este tipo de lámpara es usada en el rango de longitud de onda de 350 nm a 2 500 nm.
- La energía emitida por una lámpara de filamento de tungsteno es proporcional a cuatro veces la potencia del voltaje de operación.
- Esto significa que para que la energía de salida de la fuente sea estable, es necesario que el voltaje de lámpara sea verdaderamente estable. Para asegurar lo anterior, se usan reguladores de voltaje electrónico o transformadores.

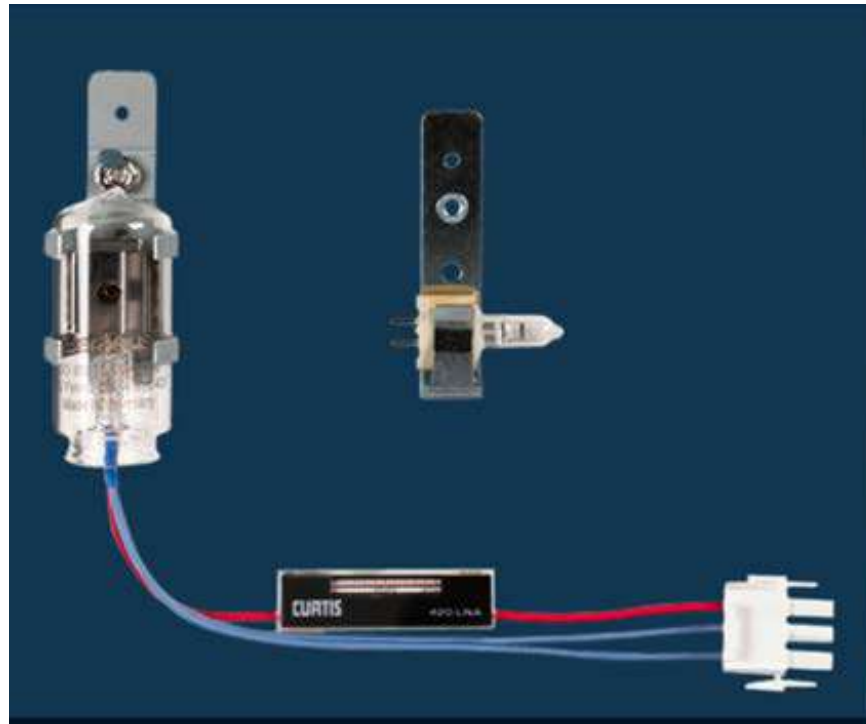
Lámparas de tungsteno/halógeno

- Las lámparas de tungsteno/halógeno contienen una pequeña cantidad de yodo en la coraza de cuarzo, que también contiene el filamento de tungsteno.
- El yodo reacciona con el tungsteno gaseoso, formado por sublimación, produciendo el compuesto volátil WI_2 . Cuando las moléculas de WI_2 golpean el filamento descompuesto, vuelven a depositar tungsteno sobre en el filamento.
- El tiempo de vida de una lámpara de tungsteno/halógeno es aproximadamente el doble de una lámpara ordinaria de filamento de tungsteno. Las lámparas de tungsteno/halógeno son muy eficientes y la emisión cubre muy bien la región ultravioleta y visible. Por ello son utilizadas en muchos espectrofotómetros modernos.

Características de las fuentes

- p **Halógeno – Tungsteno** .- Rango Visible de 320 a 3,300 nm. Vida media aprox 8,000 a 10,000 hrs.
- p **Deuterio**.- Rango UV de 190 a 320 nm. Vida media entre 2,500 a 3,000 horas.
- p **Xenón pulsada**.- Rango UV/Vis de 190 a 1100 nm. Vida media 3 años.

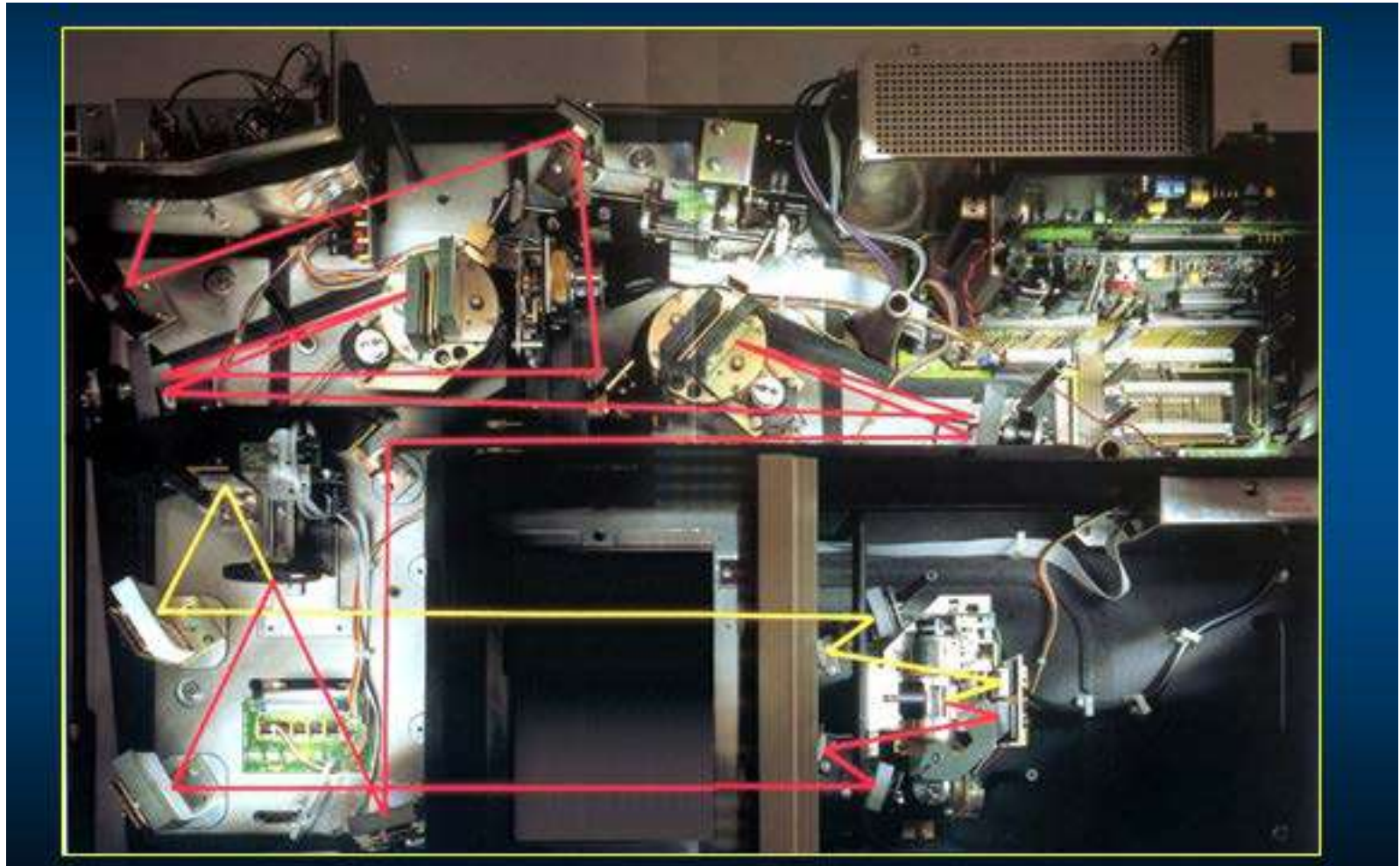
Fuentes



Monocromador

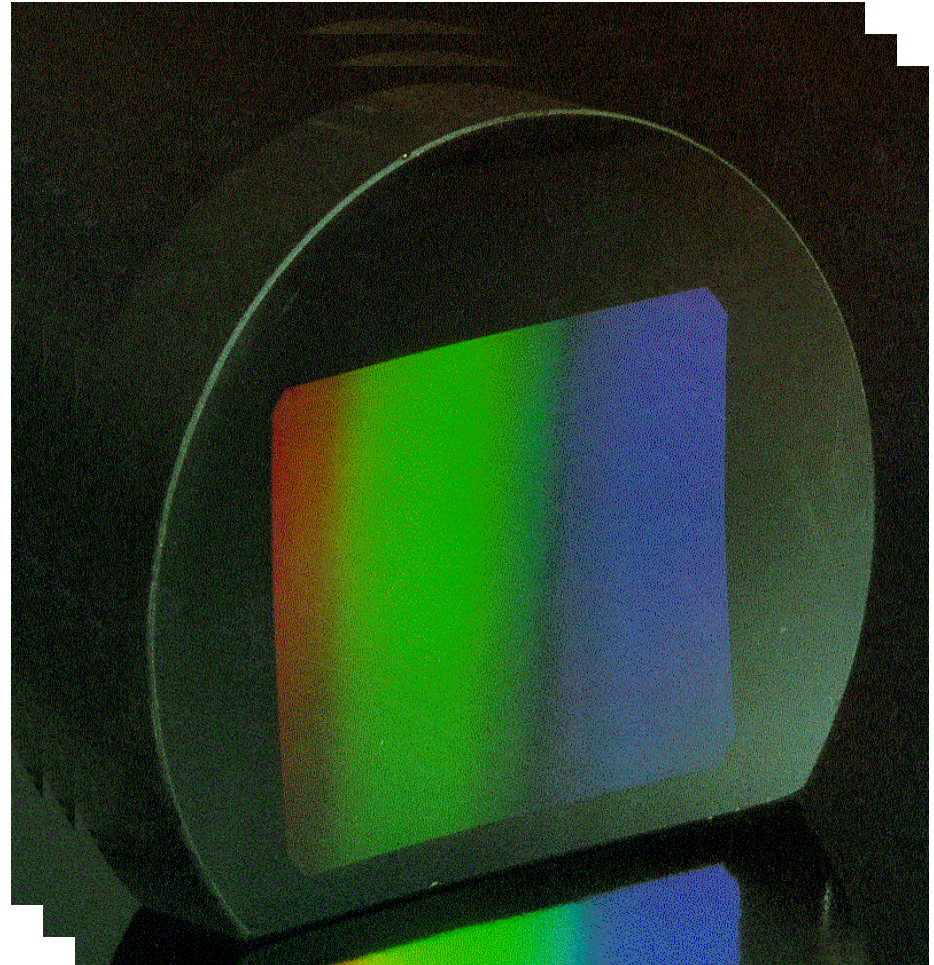
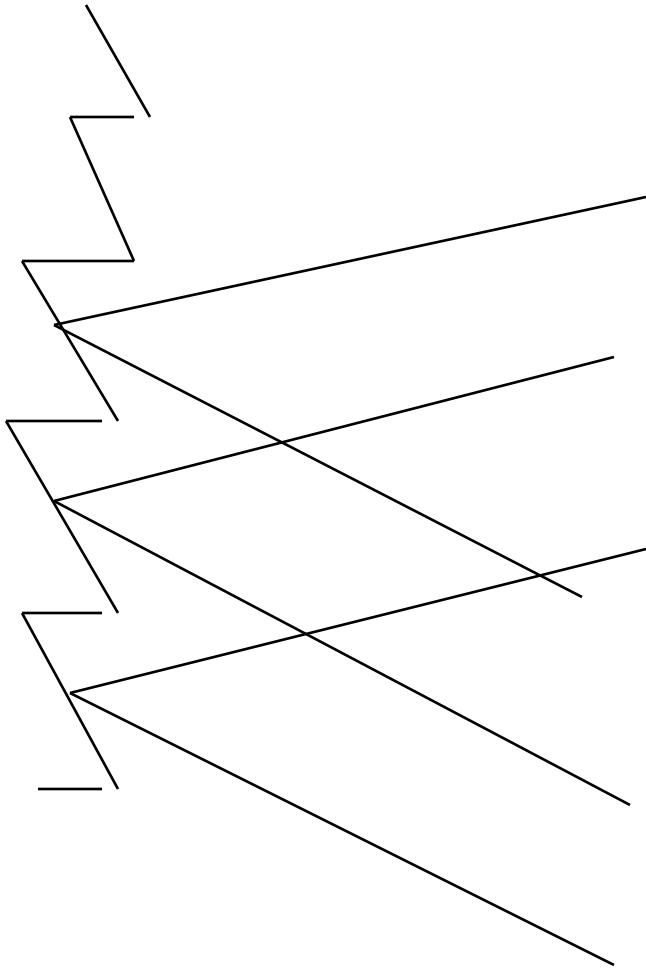


Doble monocromador



Tipos de Rejilla

REJILLA HOLOGRÁFICA



Sistemas ópticos

Un solo haz .- sencillos, se ajusta el blanco en cada cambio de longitud de onda ó se hace una corrección de señal de fondo y se almacena, se sustrae con los valores de la muestra por medio de un microprocesador. Hay mayor desviaciones de la base lineal. Es imprecisa las lecturas.

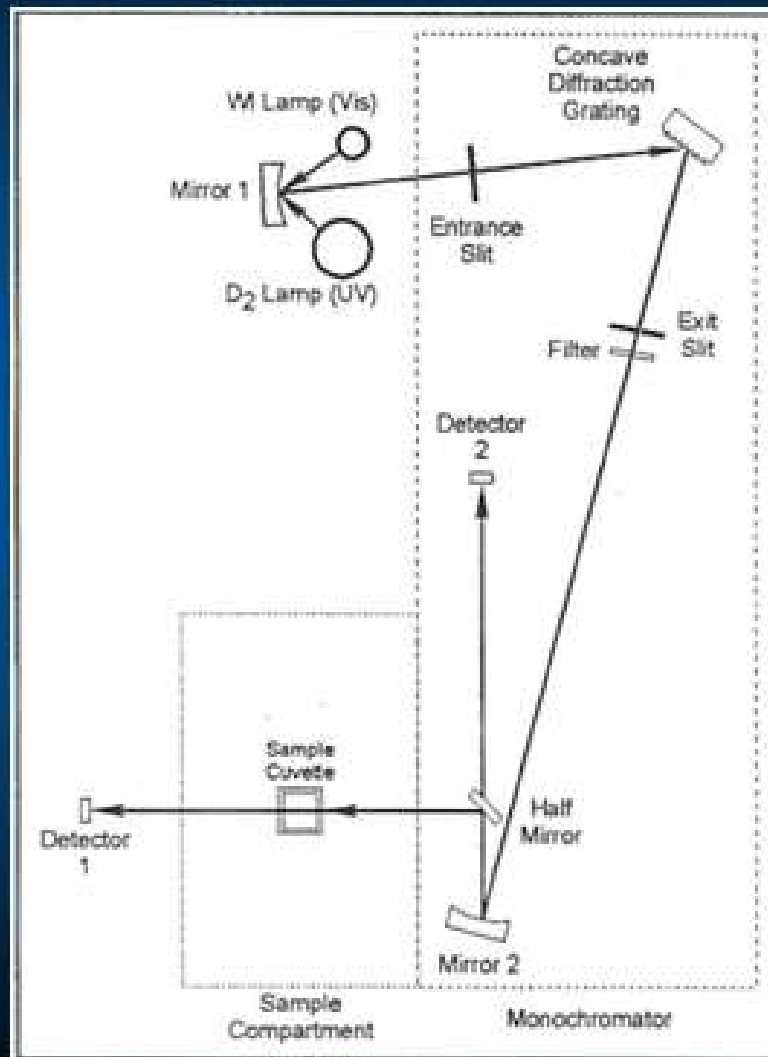
Haz dividido .- usa un divisor de haz, una porción va hacia el blanco y otro a la muestra. Se espera un 50:50 y en ocasiones 10% blanco y 90% de la muestra. Usan un detector de fotodiodos para compensar la pérdida de energía.

Desventajas.- Problemas con muestras turbias y reducen la cantidad de energía hasta un 50%.

Doble Haz .- se divide el blanco y la muestra a base de un chopper y usa un detector.

Haz Dual .- se divide el haz en partes iguales a base de un divisor haz.

Óptica de un solo haz



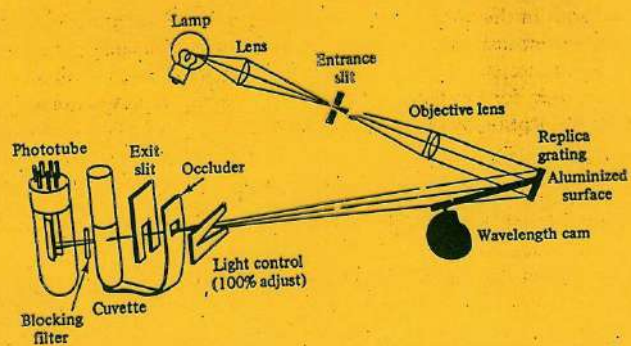


FIGURE 2-30 Schematic diagram of optical system of Bausch & Lomb Spectronic 20. (Analytical Systems Division, Bausch & Lomb.)

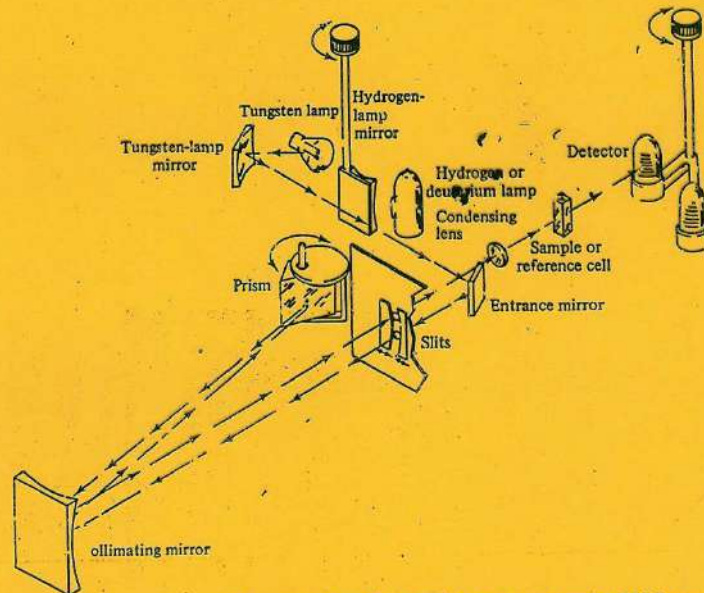
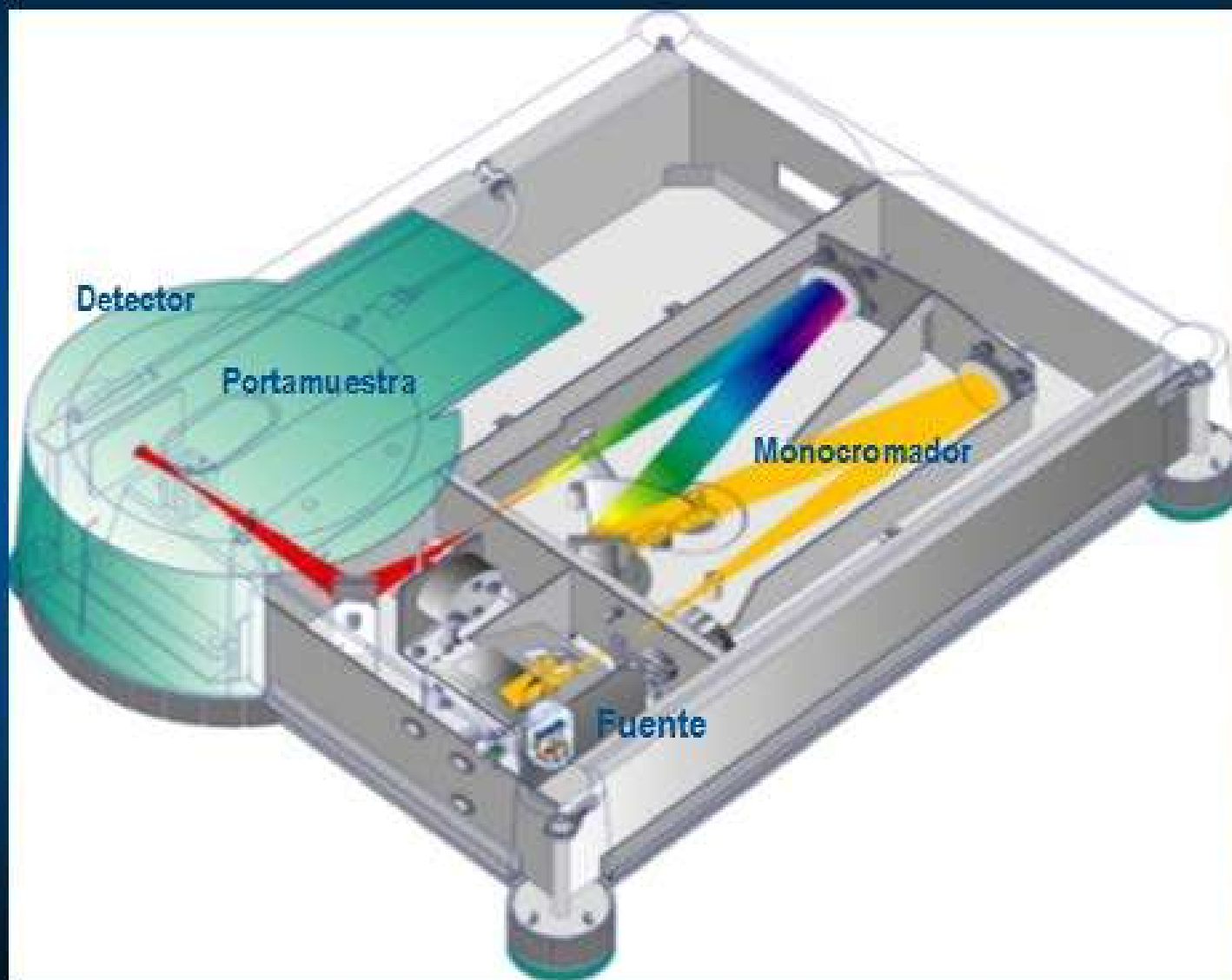


FIGURE 2-31 Schematic diagram of optical system in Beckman model DU-2 spectrophotometer. (Beckman Instruments, Inc.)

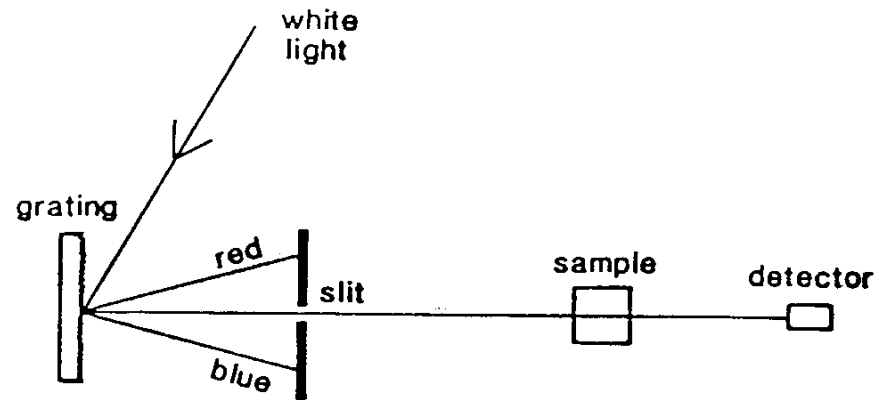
Un haz / doble haz virtual



Diagrama

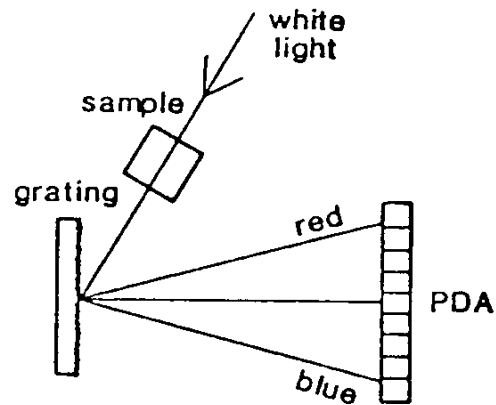
Conventional

rotate grating to read other wavelengths



Photodiode Array

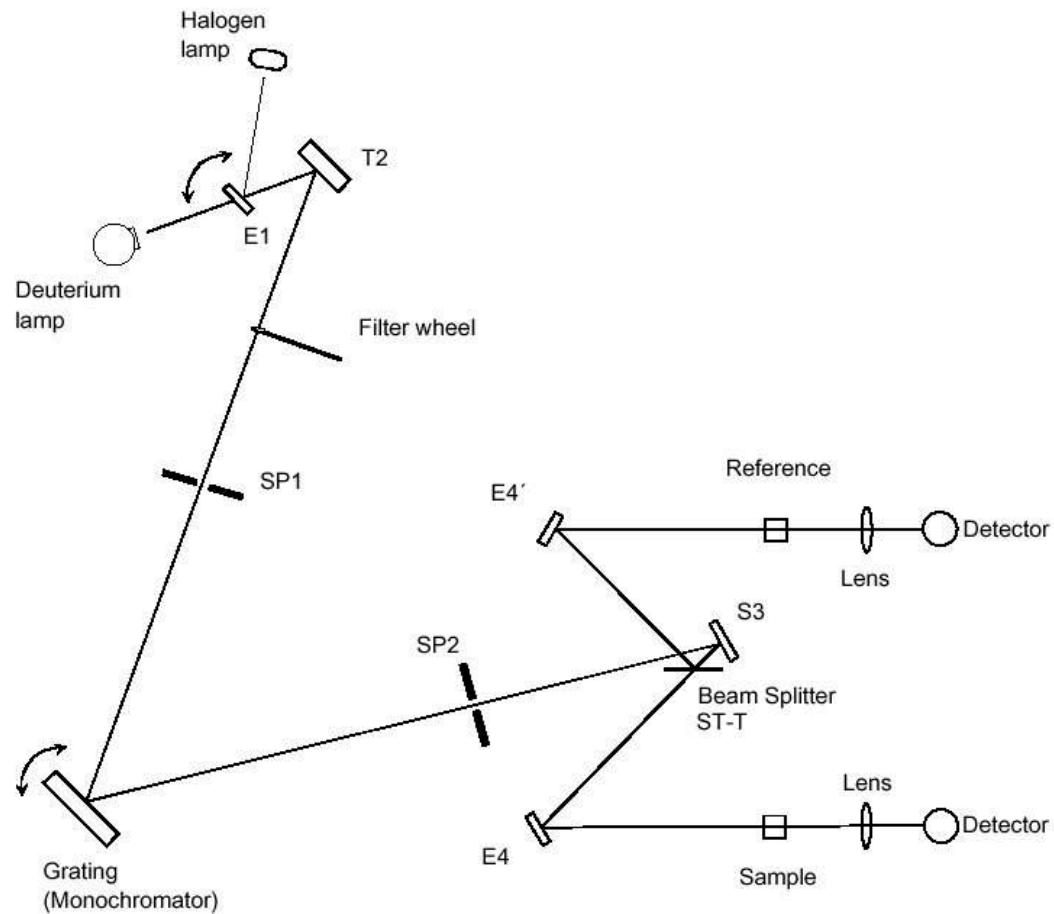
read each wavelength simultaneously



Instrumentos de doble haz



Óptica de doble haz



130 Chapter 2 ULTRAVIOLET AND VISIBLE SPECTROPHOTOMETRY

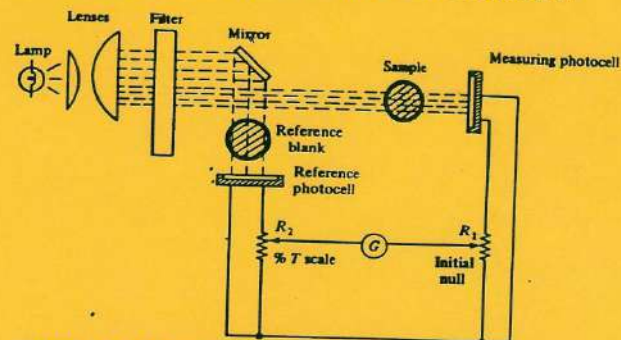


FIGURE 2-28 Schematic optical and electrical diagram of the Fisher Electrophotometer II. (Fisher Scientific Co.)

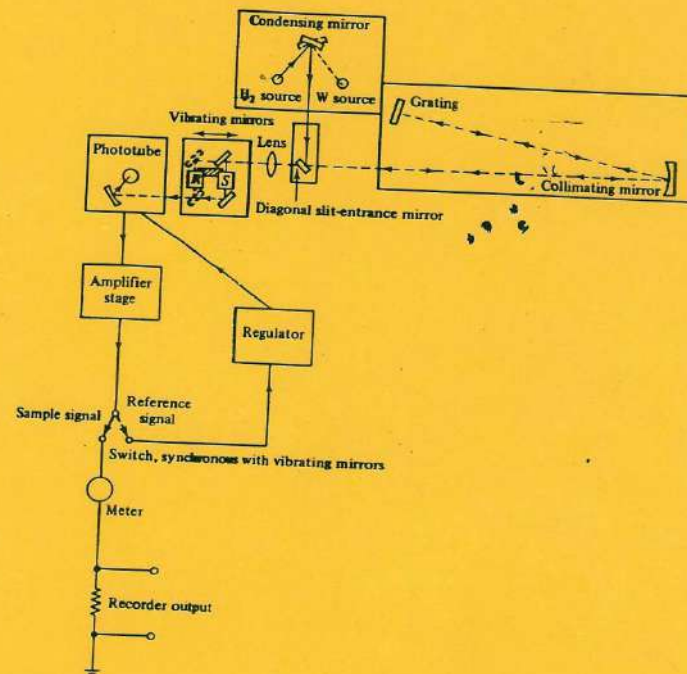


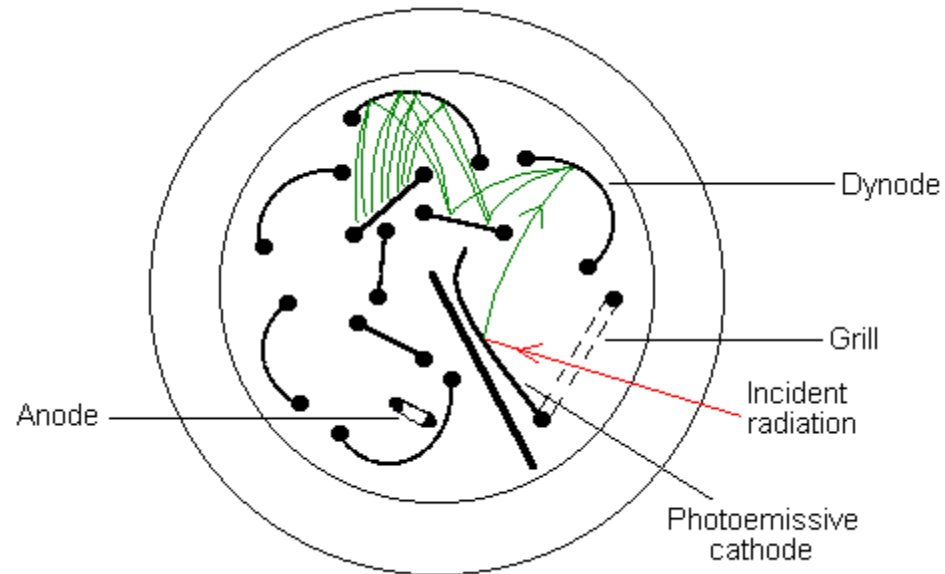
FIGURE 2-34 Schematic optical and electrical diagram of Beckman model DB-G spectrophotometer. (Beckman Instruments, Inc.)

Portamuestra



Detectores

El tubo fotomultiplicador es el detector comúnmente utilizado en espectroscopia UV – Vis. Consiste de un cátodo fotoemisor (un cátodo que emite electrones cuando es alcanzado por fotones de radiación), varios dínodos (que emiten varios electrones por cada electrón que choca con ellos) y un ánodo.



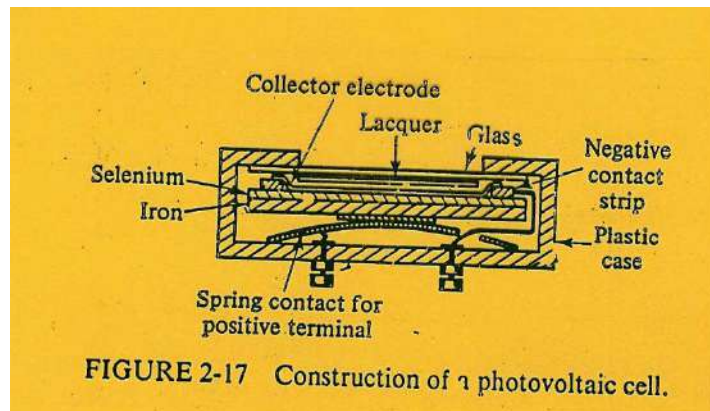
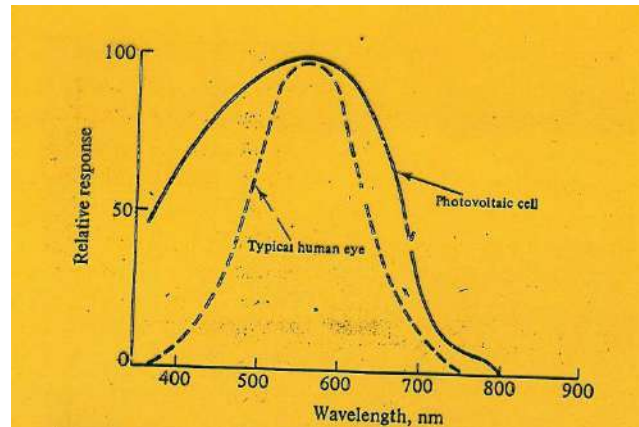


FIGURE 2-17 Construction of a photovoltaic cell.

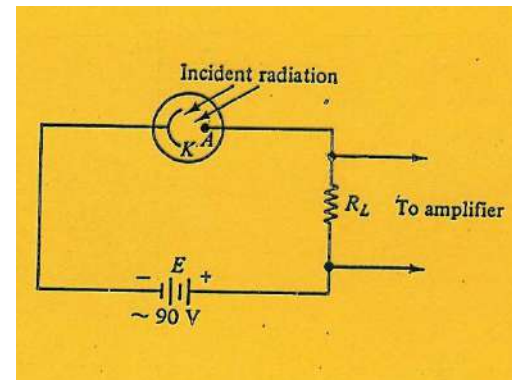


FIGURE 2-19 Diagram of a simple phototube circuit.

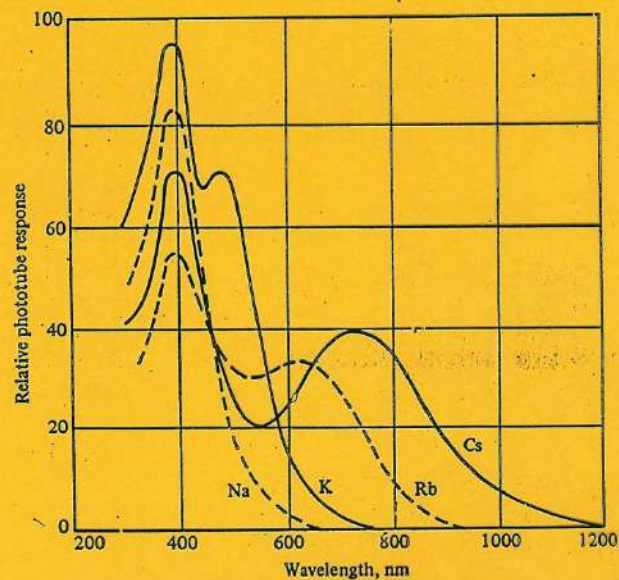


FIGURE 2-20 Spectral-response curves for some photocathodes consisting of silver, oxygen, and various alkali metals. (After V. K. Zworykin and E. G. Ramberg, "Photoelectricity," p. 48, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1949, by permission.)

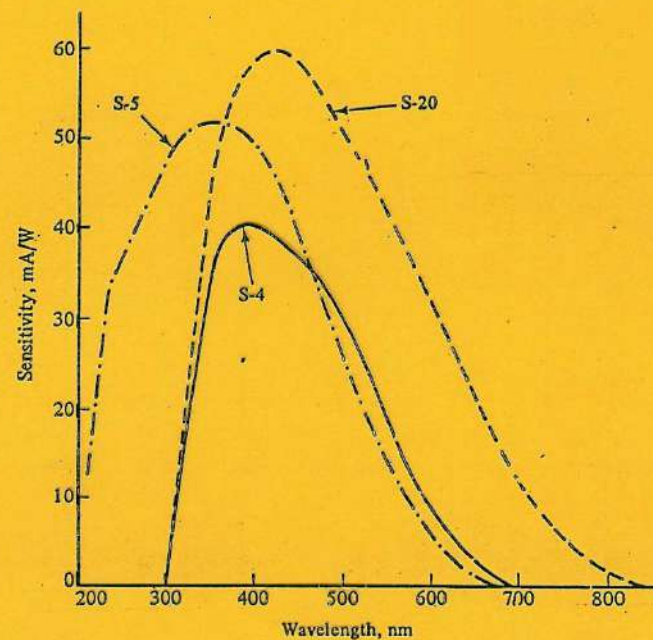
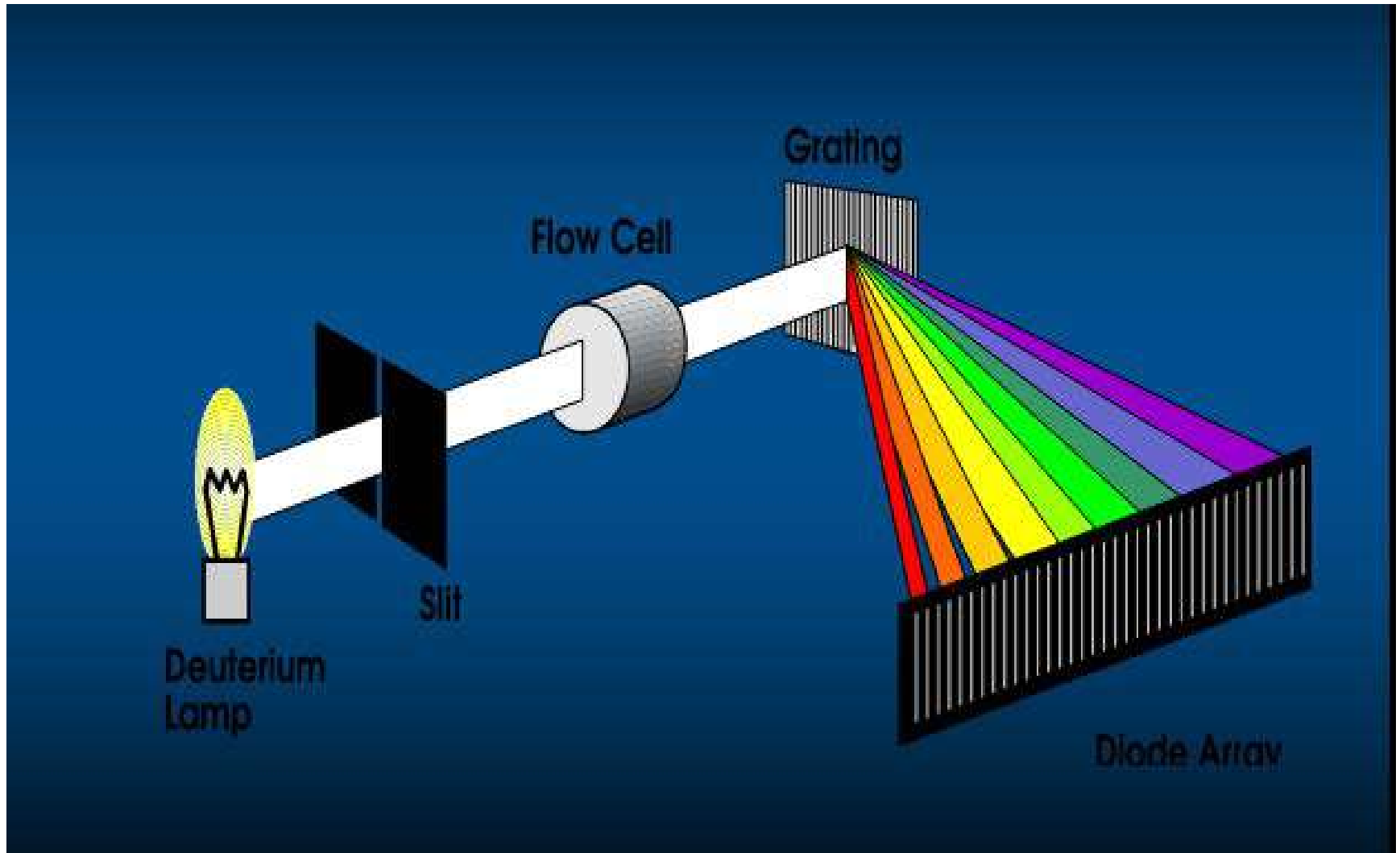
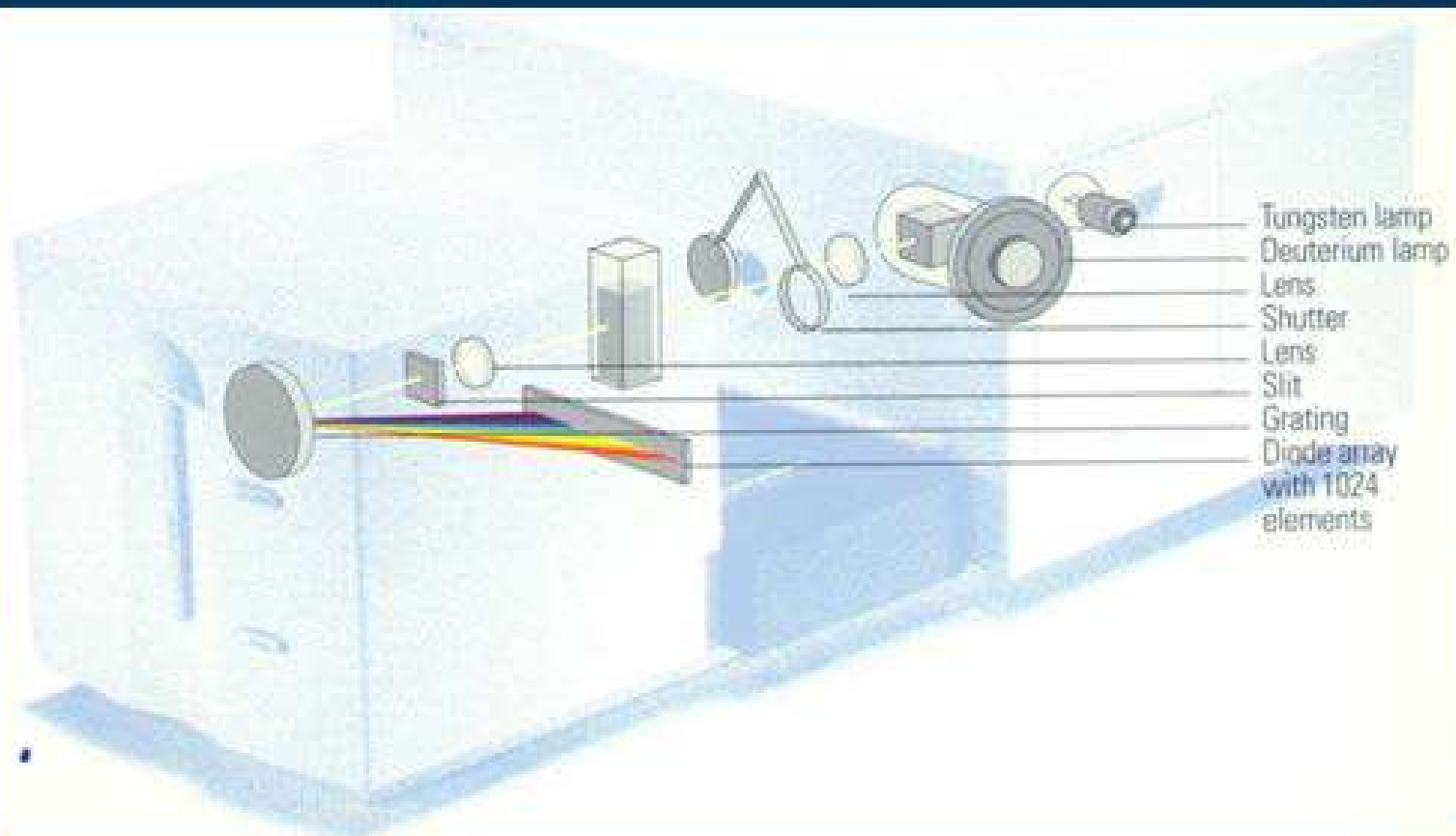


FIGURE 2-22 Relative spectral response of some photomultiplier tubes.

Arreglo de diodos





- El arreglo lineal de fotodiodos es un ejemplo de un detector multicanal de fotones. Este detector es capaz de medir todos los elementos de una haz de radiación dispersada simultáneamente.
- Un arreglo lineal de fotodiodos consta de muchos fotodiodos de silicio pequeños dispuestos en un chip sencillo de silicio. Donde puede haber entre 64 a 4 096 elementos sensores, los más comunes son de 1 024 fotodiodos. Por cada diodo hay también un capacitor de almacenaje y un conector. El circuito individual diodo-capacitor puede ser examinado secuencialmente.
- Cuando se usa. el arreglo de fotodiodos está posicionado en el plano focal del monocromador (después del elemento dispersante) de tal manera que el espectro llega sobre el arreglo de diodos. Este detector es útil para registrar rápidamente espectros de absorción en UV-Vis de muestras, cuando la radiación pasa a través de una celda de flujo, tal como en un detector de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).

Detectores de estado Sólido

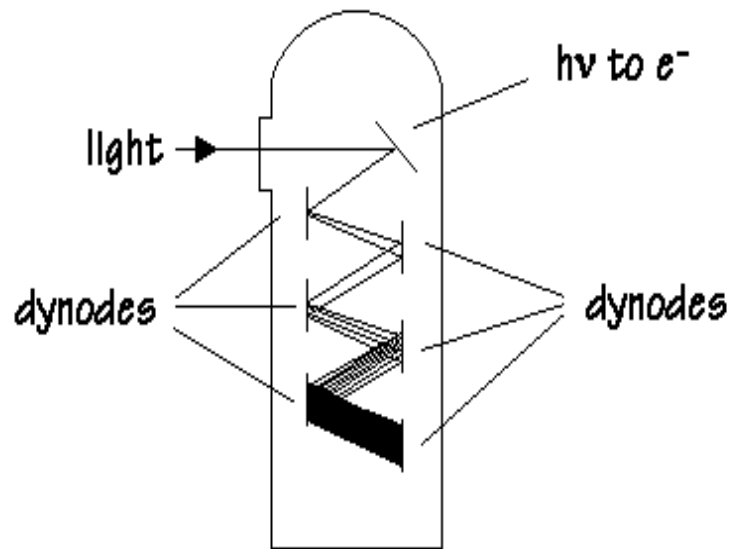
- Dispositivo acoplados de carga (CCDs).
Es similar al detector de arreglo de diodos, pero en lugar de diodos consisten de un arreglo de fotocapacitores.

Características de los detectores

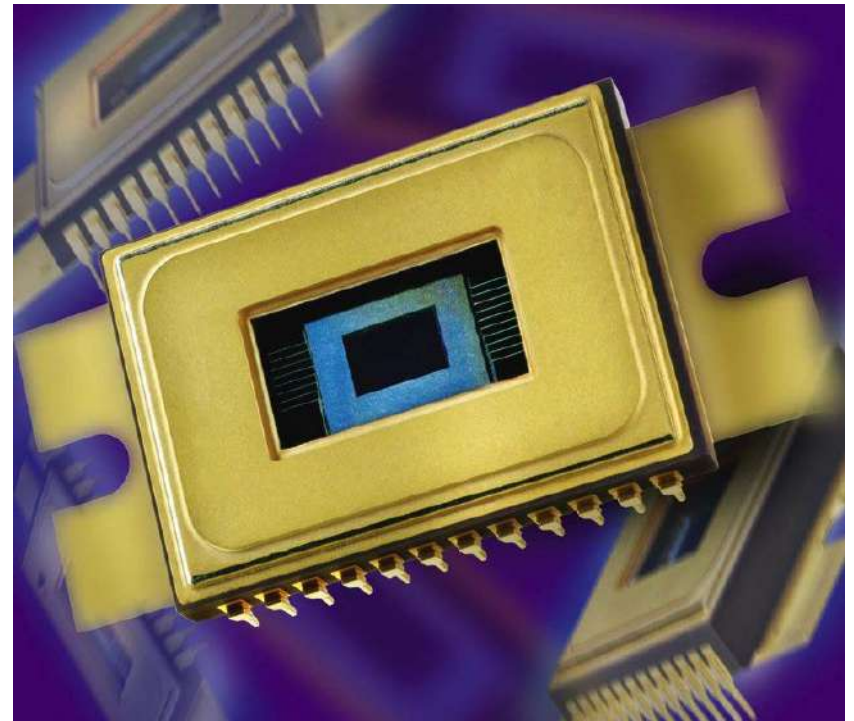
- **Fotodiodos.-** estado sólido, rango espectral de 190 a 1100 nm. Mayor eficiencia cuántica. Menor precisión a altas concentraciones. Ideal para medir < 3.000 Abs. No puede usar atenuadores de haz de referencia.
 - a) Arreglo de diodos
 - b) Sencillo
- **Fotomultiplicador.-** fototubo, mayor corriente oscura y por tanto más ruido. Rango limitado de 175 a 900 nm. Menor eficiencia cuántica. Mayor precisión a altas concentraciones. Rango dinámico > 3.000 A hasta 8 A.
- **PbS.-** Para rango de 900 a 3300 nm. Mayor precisión. Rango dinámico < 3.00 A

Tipos de Detectores

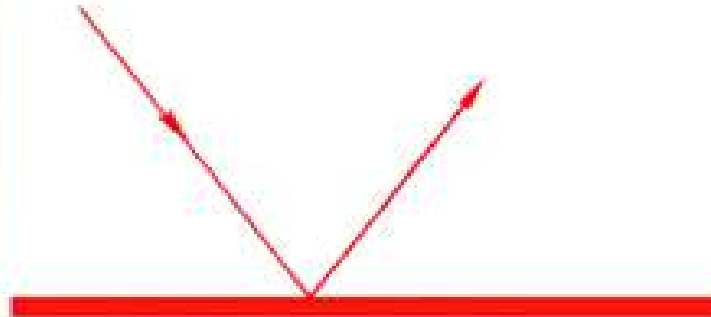
- Detector de tubo fotomultiplicadores



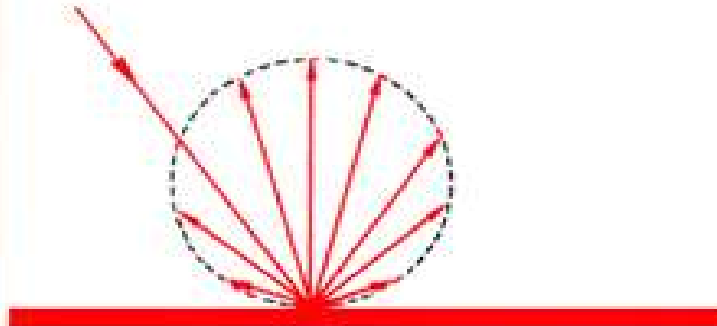
- Detector de estado sólido



Tipos de reflexión



A. Specular Reflectance (Polished Surface)

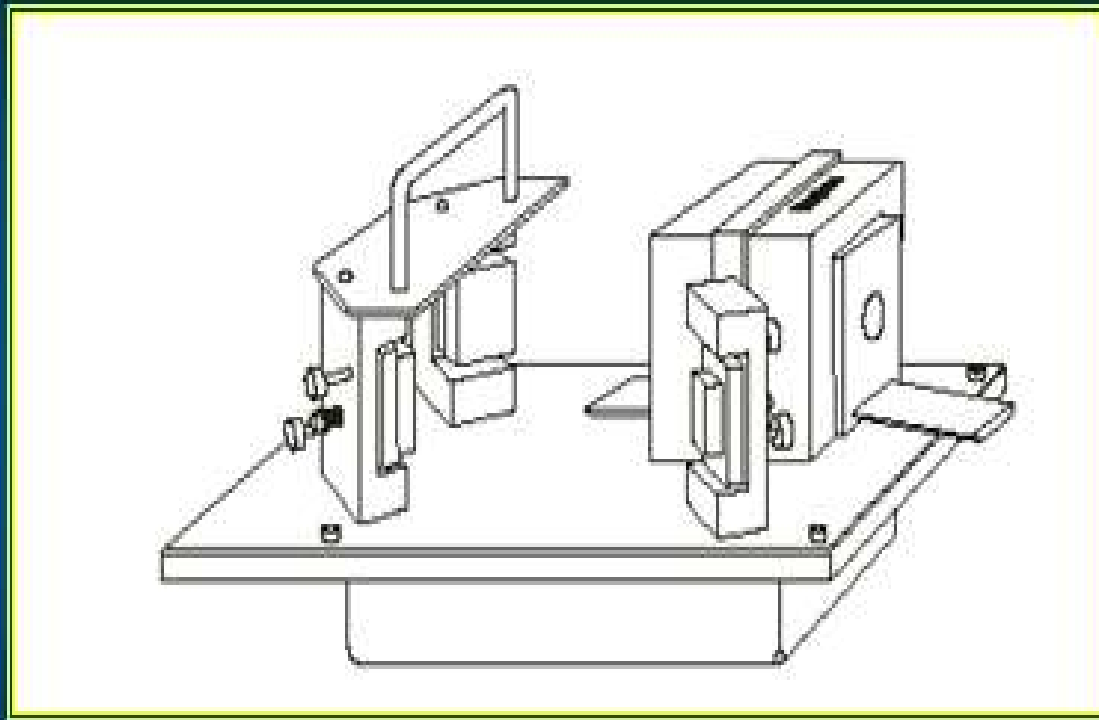


B. Diffuse Reflectance (Matte Surface)

Modos de Reflectancia:

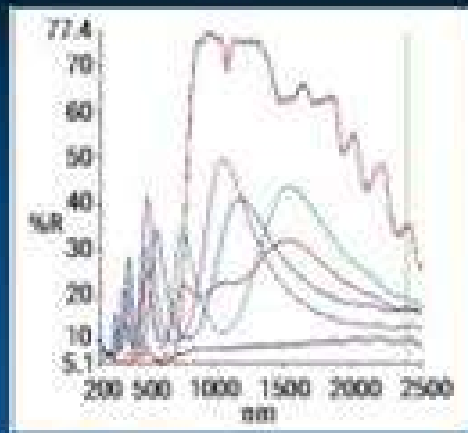
- Especular
- Difusa

Esfera de integración

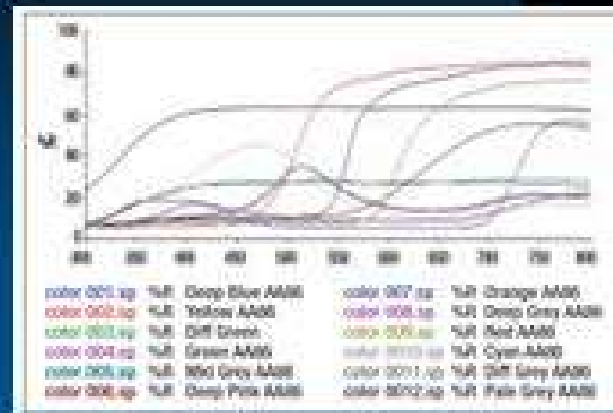


Tamaño de la esfera de 50 mm

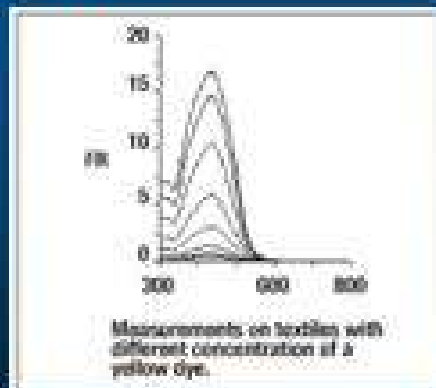
Espectros y aplicaciones



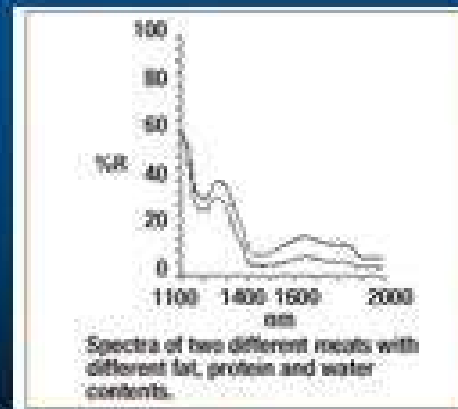
Tintas



Color



Textiles



Alimentos

Materiales de referencia para la calibración del espectrofotómetro UV-Vis

➤ Exactitud y precisión de longitud de onda

- Filtro de óxido de holmio (PE), solución de Perclorato de holmio (PE), Pico-D2, luz blanca

➤ Exactitud y precisión fotométrica

- Filtros grises certificados (NIST, PE), solución de Dicromato de Potasio (PE)

➤ Luz Espuria

- 1.2% KCl (PE), 1% NaI (PE), 5% NaNO₂ (PE), 0.01% Azul de Metileno

Standard material required: nose requiere de estándares
(PE)= aprovechable en Perkin-Elmer

Espectro de Absorción del cristal de óxido de holmio

