

ECUACIONES FUNDAMENTALES ESPECTROSCOPIA UV-VIS

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

$$E = h\nu$$

E = energía h = constante de Planck = 6.626×10^{-34} Jseg ν = frecuencia [seg^{-1}]

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

c = velocidad de la luz = $300\,000$ Kmseg $^{-1}$ λ = longitud de onda [nm]

$$E = \frac{h \times c}{\lambda} = \frac{\text{constante}}{\lambda}$$

FOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 = \%T$$

T = transmitancia $\%T$ = por ciento de transmitancia

I = intensidad final I_0 = intensidad inicial

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

A = absorbancia

$$A = -\log T$$

$$T = \text{anti log}(-A)$$

LEY DE LAMBERT Y BEER

$$A = abc$$

A = absorbancia de la muestra
 a = absorbtividad de la muestra, es una constante de cada sustancia
 b = es el espesor de la cubeta, normalmente 1 cm
 c = concentración de la sustancia problema

$$A = cte \times c$$

$$c = \frac{A}{ab}$$

c concentración en:	a absorbtividad como:	símbolo
g/ litro	absorbtividad	a
moles/ litro	absorbtividad molar	a _m
g/100 ml	a 1 por ciento 1 cm	A ^{1%} _{1 cm}

a_m = □ = absorbtividad o absorbtividad molar

APLICACIÓN DE LA LEY LAMBERT Y BEER

Para el patrón $A_P = abc_p$

Para el problema $A_x = abc_x$

Si dividimos las dos ecuaciones

$$\frac{A_p}{A_x} = \frac{abc_p}{abc_x}$$

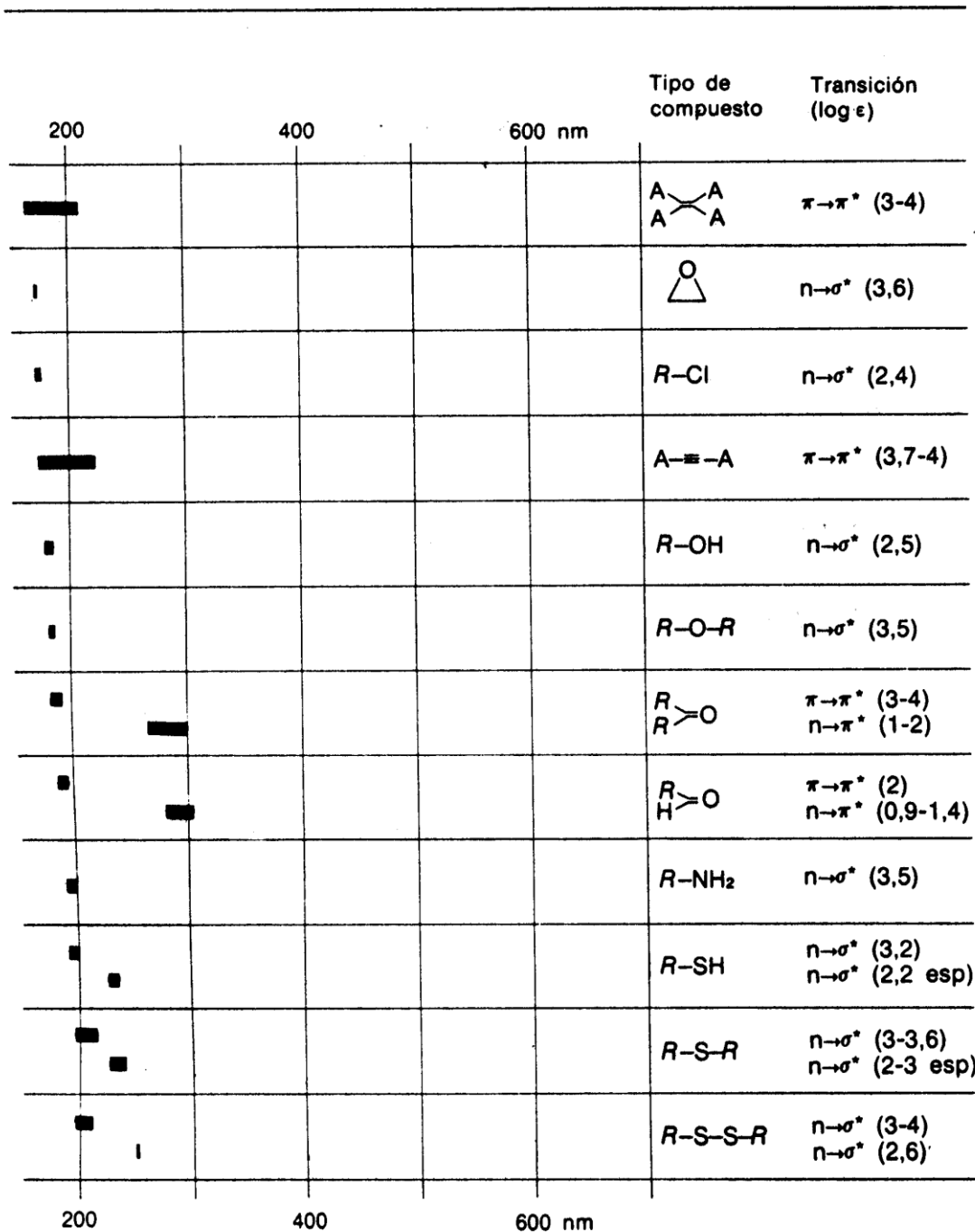
$$\frac{A_p}{A_x} = \frac{c_p}{c_x}$$

$$A_T = \sum A_i$$

TABLAS ÚTILES EN ESPECTROMETRÍA UV-VIS

TABLAS GENERALES RESUMIDAS UV-VIS

Bandas de absorción UV/VIS de diversos tipos de compuestos

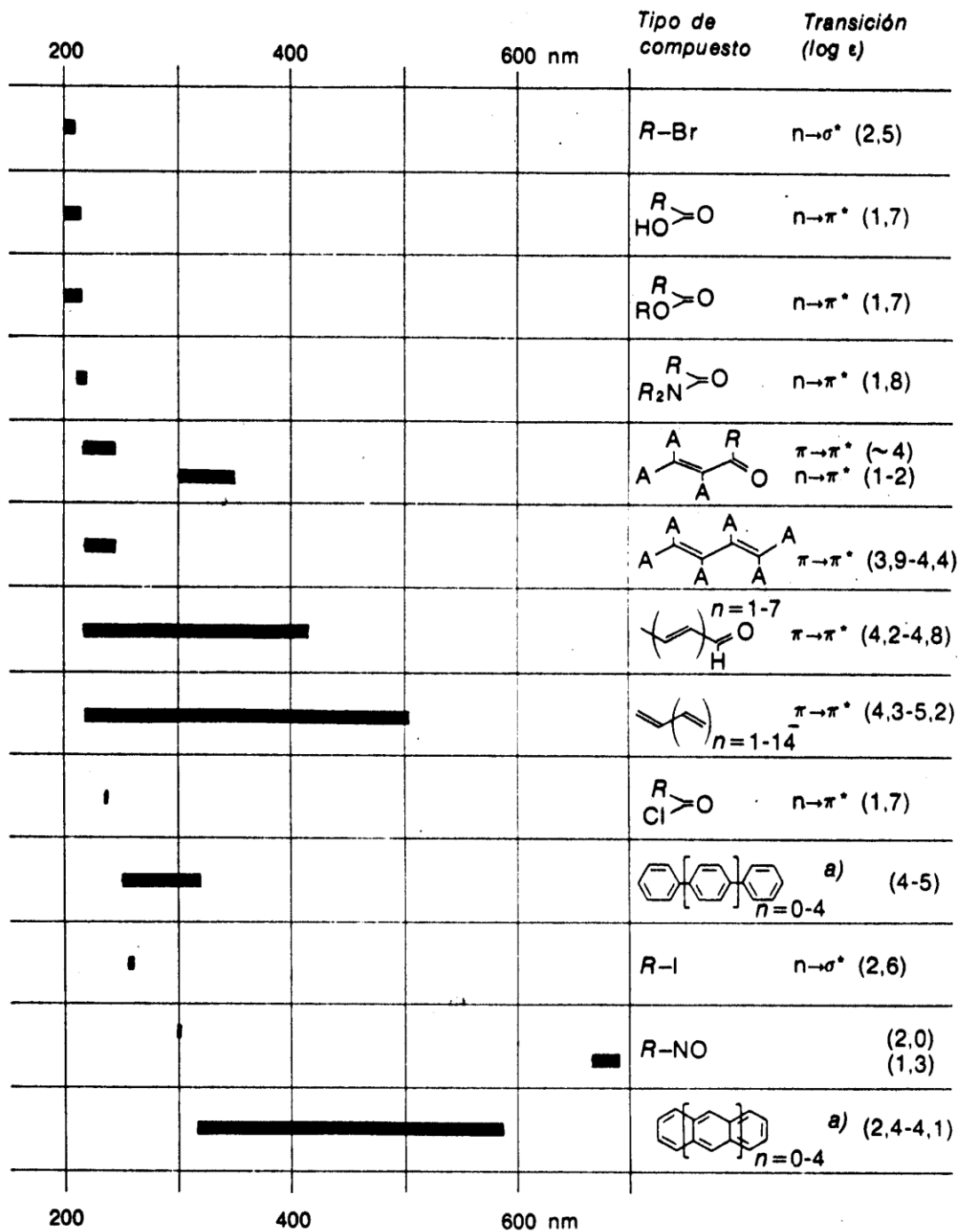


A = alquilo o H

R = alquilo

esp = espalda

TABLAS GENERALES RESUMIDAS UV-VIS (continuación)



a) Máximo de absorción a la longitud de onda más larga

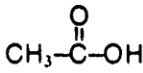
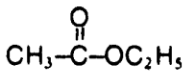
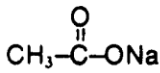
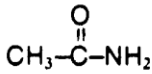
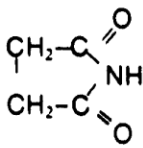
ABSORCIÓN DE LUZ, COLORES COMPLEMENTARIOS

Relación entre la longitud de onda de la luz absorbida y el color observado

<i>Luz absorbida</i>		<i>Color observado</i>
<i>Longitud de onda nm</i>	<i>Color correspondiente</i>	
400	violeta	amarillo verdoso
425	azul índigo	amarillo
450	azul	naranja
490	verde azulado	rojo
510	verde	púrpura
530	verde amarillento	violeta
550	amarillo	azul índigo
590	naranja	azul
640	rojo	verde azulado
730	púrpura	verde

CROMOFOROS SIMPLES

Absorción UV/VIS de cromóforos sencillos

Cromóforo	Compuesto	Transición	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max}	Disolvente
C-C	CH ₃ -CH ₃	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135	intenso	Gas
C-H	CH ₄	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	122	intenso	Gas
C-O	CH ₃ OH	$n \rightarrow \sigma^*$	177	200	Hexano
	CH ₃ -O-CH ₃	$n \rightarrow \sigma^*$	184	2500	Gas
C-N	(C ₂ H ₅) ₂ NH	$n \rightarrow \sigma^*$	193	2500	Hexano
	(CH ₃) ₃ N	$n \rightarrow \sigma^*$	199	4000	Hexano
C-S	CH ₃ -SH	$n \rightarrow \sigma^*$	195	1800	Gas
		$n \rightarrow \sigma^*$	235	180	Gas
	C ₂ H ₅ -S-C ₂ H ₅	$n \rightarrow \sigma^*$	194	4500	Gas
S-S	C ₂ H ₅ -S-S-C ₂ H ₅	$n \rightarrow \sigma^*$	225	1800	Gas
		$n \rightarrow \sigma^*$	194	5500	Hexano
C-Cl	CH ₃ Cl	$n \rightarrow \sigma^*$	250	380	
C-Br	n-C ₃ H ₇ Br	$n \rightarrow \sigma^*$	173	200	Hexano
C-I	CH ₃ I	$n \rightarrow \sigma^*$	208	300	Hexano
C=C	CH ₂ =CH ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	259	400	Hexano
	(CH ₃) ₂ C=C(CH ₃) ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	162,5	15000	Heptano
C=O	(CH ₃) ₂ C=O	$\pi \rightarrow \pi^*$	196,5	11500	Heptano
		$n \rightarrow \sigma^*$	166	16000	Gas
		$\pi \rightarrow \pi^*$	189	900	Hexano
		$n \rightarrow \pi^*$	279	15	Hexano
		$n \rightarrow \pi^*$	200	50	Gas
		$n \rightarrow \pi^*$	210	50	Gas
		$n \rightarrow \pi^*$	210	150	Agua
	$n \rightarrow \pi^*$	220	63	Agua	
		191	15200	Acetonitrilo	

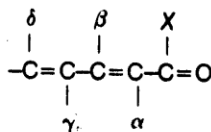
CROMOFOROS SIMPLES (Continuación)

Absorción UV/VIS de cromóforos sencillos

Cromóforo	Compuesto	Transición	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max}	Disolvente
C-C	CH ₃ -CH ₃	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135	intenso	Gas
C-H	CH ₄	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	122	intenso	Gas
C-O	CH ₃ OH	$n \rightarrow \sigma^*$	177	200	Hexano
	CH ₃ -O-CH ₃	$n \rightarrow \sigma^*$	184	2500	Gas
C-N	(C ₂ H ₅) ₂ NH	$n \rightarrow \sigma^*$	193	2500	Hexano
	(CH ₃) ₃ N	$n \rightarrow \sigma^*$	199	4000	Hexano
C-S	CH ₃ -SH	$n \rightarrow \sigma^*$	195	1800	Gas
		$n \rightarrow \sigma^*$	235	180	Gas
	C ₂ H ₅ -S-C ₂ H ₅	$n \rightarrow \sigma^*$	194	4500	Gas
S-S		$n \rightarrow \sigma^*$	225	1800	Gas
	C ₂ H ₅ -S-S-C ₂ H ₅	$n \rightarrow \sigma^*$	194	5500	Hexano
		$n \rightarrow \sigma^*$	250	380	
C-Cl	CH ₃ Cl	$n \rightarrow \sigma^*$	173	200	Hexano
C-Br	n-C ₃ H ₇ Br	$n \rightarrow \sigma^*$	208	300	Hexano
C-I	CH ₃ I	$n \rightarrow \sigma^*$	259	400	Hexano
C=C	CH ₂ =CH ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	162,5	15000	Heptano
	(CH ₃) ₂ C=C(CH ₃) ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	196,5	11500	Heptano
C=O	(CH ₃) ₂ C=O	$n \rightarrow \sigma^*$	166	16000	Gas
		$\pi \rightarrow \pi^*$	189	900	Hexano
		$n \rightarrow \pi^*$	279	15	Hexano
	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	$n \rightarrow \pi^*$	200	50	Gas
	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	$n \rightarrow \pi^*$	210	50	Gas
	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{ONa}$	$n \rightarrow \pi^*$	210	150	Agua
	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	$n \rightarrow \pi^*$	220	63	Agua
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \backslash \\ \text{NH} \quad \text{O} \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$		191	15200	Acetonitrilo

DERIVADOS CARBONILICOS α, β -INSATURADOS

Absorción UV de derivados carbonílicos α, β -insaturados
 (Reglas de Woodward ampliadas para la estimación de la posición de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$.)



Sistema básico:



X: Alquilo
 X: H
 X: OH, OAlquilo

215 nm
 207 nm
 193 nm



215 nm



202 nm

Incrementos: por cada nuevo doble enlace conjugado
 por posición exocíclica de un doble enlace (C=C)

+30 nm



+ 5 nm

por posición homoanular de un componente diénico
 (disposición homoanular de dobles enlaces)



+39 nm

Por sustituyente en el sistema de electrones π	(Incremento en nanometros)				
	α	β	γ	δ	otros
C-Substituyente	10	12	18	18	18
OH	35	30		50	50
OCOCH ₃	6	6	6	6	6
OAlquilo	35	30	17	31	31
SAlquilo		85			
Cl	15	12			
Br	25	30			
N(Alquilo) ₂		95			

Incrementos por disolvente:
 (corrección para el disolvente)

agua + 8 nm
 etanol, metanol 0 nm
 cloroformo - 1 nm
 dioxano - 5 nm
 éter - 7 nm
 hexano, ciclohexano -11 nm

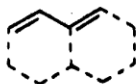
DIENOS Y POLIENOS

Absorción UV de dienos y polienos
(Reglas de Woodward-Fieser para la estimación de la posición de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$.)

Sistema básico:



acíclico
(o en anillos no condensados) 217 nm



heteroanular 214 nm

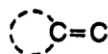


homoanular 253 nm

Incrementos:

por cada otro doble enlace conjugado + 30 nm

por posición exocíclica de un doble enlace (C=C) + 5 nm



por sustituyente: C-sustituyente + 5 nm

OCOCH₃ + 0 nm

Oalquilo + 6 nm

Salquilo +30 nm

Cl, Br + 5 nm





N(alquilo)₂ +60 nm

Incrementos por disolvente (corrección para el disolvente) ~ 0 nm

DERIVADOS CARBONÍLICOS AROMÁTICOS

Absorción UV de derivados carbonílicos aromáticos
(Reglas de Scott para la estimación de la posición de la banda K
(etanol como disolvente.))

Sistema básico:

 CO-R <i>R</i> : alquilo, aliciclo	246 nm
 CO-H	250 nm
 CO-OH	230 nm
 CO-OR	230 nm

Incrementos (en nanometros) por sustituyente en	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
Alquilo, aliciclo	3	3	10
OH, Oalquilo	7	7	25
O^-	11	20	78
Cl	0	0	10
Br	2	2	15
NH_2	13	13	58
NHCOCH_3	20	20	45
$\text{N(CH}_3)_2$	20	20	85

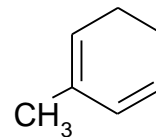
ABSORCIÓN UV DE COMPUESTOS AROMÁTICOS

BIBLIOGRAFÍA

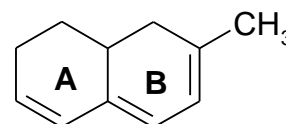
- Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J., Simon, W., Castells, J., tr., Camps, F., tr. Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos., 2 ed. rev., España, Alambra, 1985 [1989].
- Skoog, D., Holler, J., Nieman, T., Martín, G., tr., Martín C., tr., Garcedo, G., tr., Olives, A., tr., Principios de Análisis Instrumental, 5ª ed. España, Mc Graw Hill, 2001.
- Silverstein, R., Clayton, G., Morrill, T., Spectrometric identification of organic compounds, 5ª ed., Nueva York, John Wiley & Sons, Inc. 1991.

Universidad Autónoma del Estado de Morelos
Facultad de Farmacia
Química Analítica III
Primera Serie de Problemas "B"
ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA

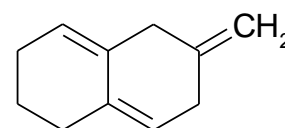
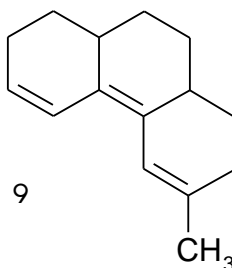
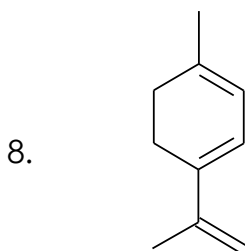
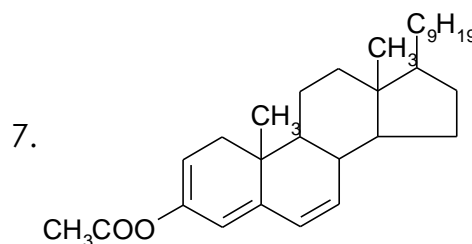
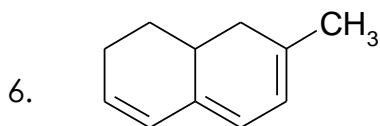
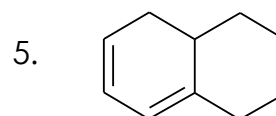
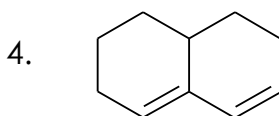
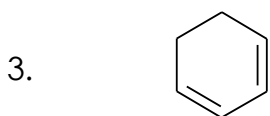
1. ¿Cuántos sustituyentes se encuentran acoplados a los carbonos de doble enlace en la molécula que se muestra? Indique si el sistema conjugado ha sido extendido. ¿Cuántos dobles enlaces exocíclicos se encuentran en la molécula?



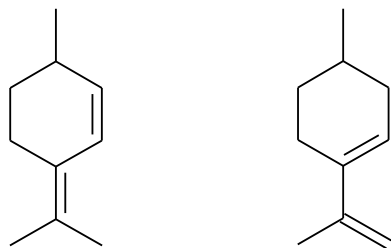
2. Para el siguiente compuesto, ¿cuántos sustituyentes se encuentran unidos a los carbonos de doble enlace del sistema conjugado? ¿Hay dobles enlaces exocíclicos?



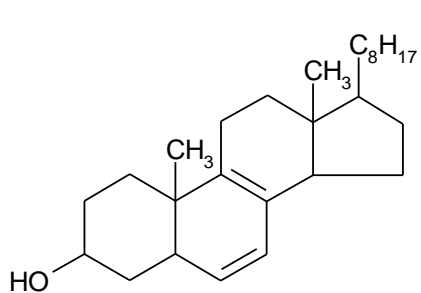
Calcular $\lambda_{\max}^{\text{hexano}}$ para los siguientes compuestos.



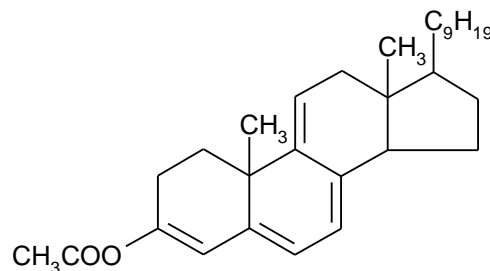
11. Calcular la $\lambda_{\max}^{\text{hexano}}$ para los dos isómeros:



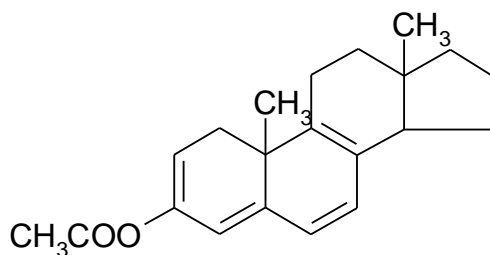
Calcular la $\lambda_{\max}^{\text{hexano}}$ para los siguientes compuestos:



12.

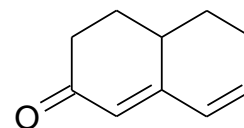


13.

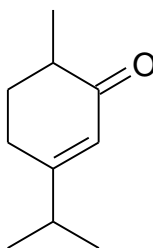


14.

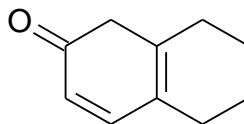
15. ¿En qué posiciones tiene sustituyentes la siguiente cetona insaturada? Calcular su $\lambda_{\max}^{\text{alcohol}}$



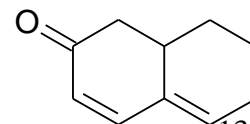
16. Calcular la $\lambda_{\max}^{\text{alcohol}}$ para:



17. Calcular la $\lambda_{\max}^{\text{alcohol}}$ para cada uno de los compuestos que se indican abajo. Si los valores predichos



A

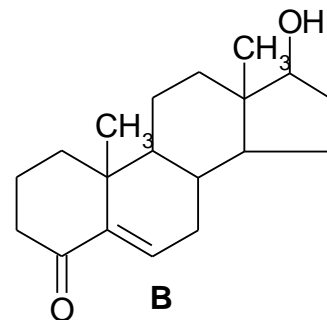
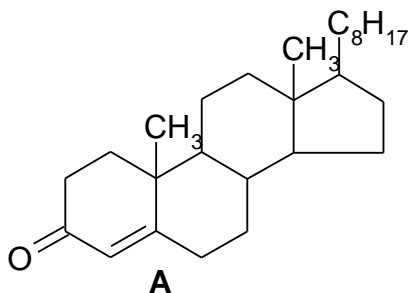


B

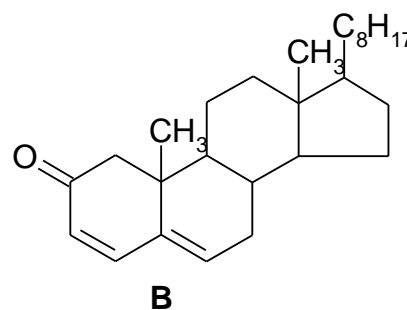
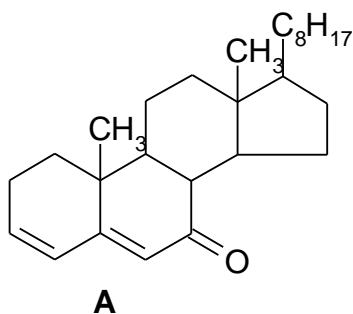
13

tuvieran una precisión de 5 nm con respecto a la $\lambda_{\max}^{e\ tan\ ol}$ observada, indique si los dos compuestos podrían distinguirse por medio de su espectro ultravioleta.

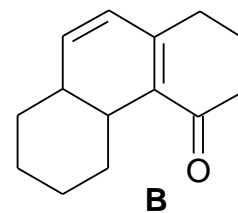
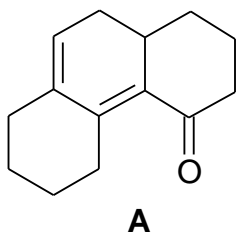
18. Calcular la $\lambda_{\max}^{alcohol}$ para cada uno de los siguientes isómeros.



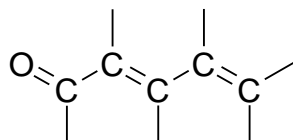
19. Calcular la $\lambda_{\max}^{alcohol}$ para los siguientes compuestos:



20. Se piensa que cierto compuesto tiene la estructura A o B. El espectro del compuesto resultó con $\lambda_{\max}^{alcohol} = 352$ nm, ¿Cuál es la estructura más probable del compuesto?



21. Se conoce que cierto compuesto es un derivado de ciclohexanona sustituida con $\lambda_{\max}^{e\ tan\ ol}$ de 235 nm. ¿Podría ser el compuesto una dienona conjugada (es decir)? Proporcione una explicación de esto.

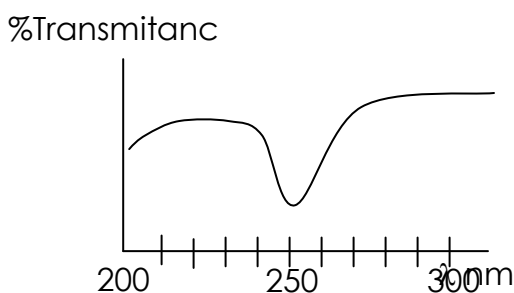


22. Para el compuesto descrito en la pregunta anterior, ¿cuántos nm deben considerarse por los sustituyentes?

23. Suponga que en el compuesto descrito en la pregunta 21, los sustituyentes unidos al sistema conjugado son alquilo. ¿Cuáles son las estructuras posibles para el sistema cromofórico? Indique los sustituyentes alquilo como grupos R.

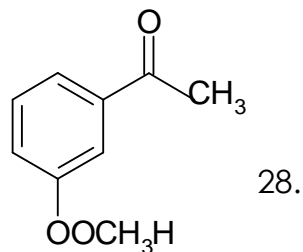
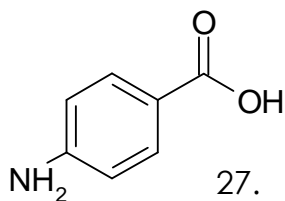
24. Un compuesto, $C_7H_{10}O$, que se conoce que es un derivado de ciclohexenona o una cetona acíclica tiene una $\lambda_{\max}^{e \text{ tan } ol}$ observada de 257. ¿Es posible que este compuesto tenga una estructura cíclica? ¿Cuántos dobles enlaces carbono-carbono tiene la molécula?

25. Se conoce que el compuesto $C_{10}H_{16}O$ es un derivado sustituido de ciclohexenona. El espectro del compuesto se muestra adelante.



Proporcione las estructuras consistentes con los datos.

Calcular λ para el compuesto:



29. Un compuesto que se conoce corresponde a un ácido brombenzoico, tiene un valor de $\lambda_{\max}^{e \text{ tan } ol}$ (real) = 244 nm. ¿Cuál es la estructura más probable del compuesto?