

## **2.5 Transiciones electrónicas en moléculas orgánicas.**

### **2.5.1 Clasificación.**

Las bandas de absorción en las regiones Ultravioleta y Visible que presentan los compuestos orgánicos se asocian con transiciones electrónicas en la capa de valencia. Los electrones involucrados en dichas transiciones corresponden a aquellos más débilmente atraídos por el conjunto de núcleos atómicos que componen la molécula y cuyos estados pueden ser descritos a través de orbitales moleculares que se expresan como combinaciones lineales de orbitales atómicos de la capa de valencia. Las transiciones electrónicas a orbitales moleculares más externos dan lugar a las denominadas transiciones Rydberg presentes en el Ultravioleta de Vacío. Por otra parte las transiciones electrónicas que involucran a los electrones de las capas internas son muy energéticas y se presentan en la región de los rayos X del espectro electromagnético. Nuestro análisis se reducirá a las transiciones electrónicas en la capa de valencia. A estos efectos resulta conveniente recordar la clasificación convencional de los orbitales moleculares en la capa de valencia de los compuestos orgánicos.

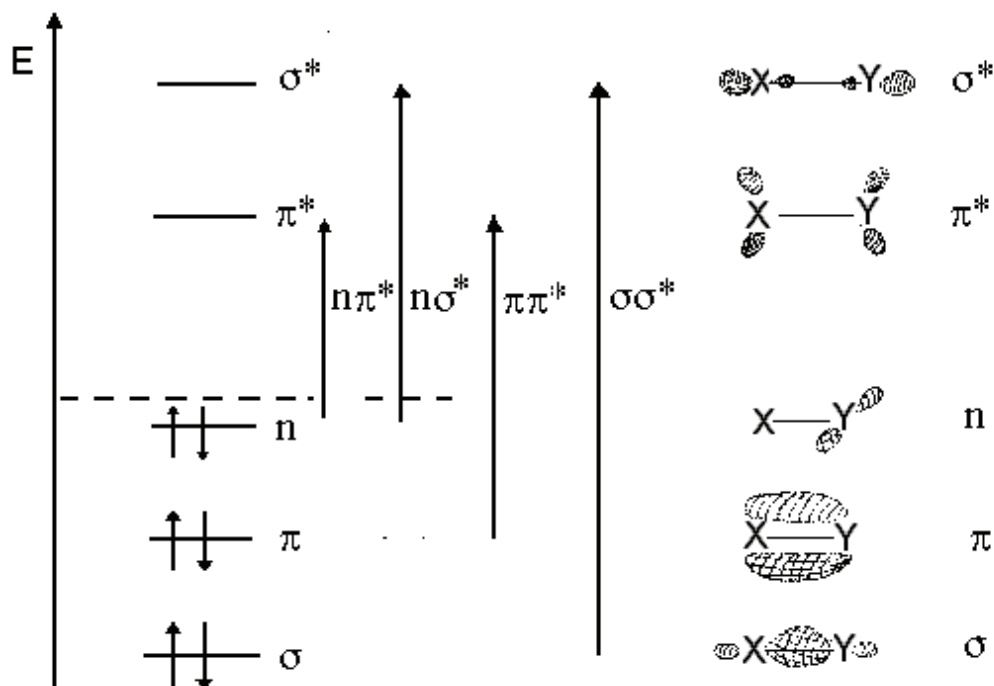
Orbitales  $\sigma$  y  $\sigma^*$ . Son orbitales moleculares localizados a lo largo del eje de unión de los átomos. Los orbitales  $\sigma$  generan una densidad electrónica elevada en la región internuclear teniendo un carácter fuertemente enlazante.

Los orbitales  $\sigma^*$ , como todos los orbitales antienlazantes, presentan un plano nodal perpendicular al eje del enlace en la región internuclear y tienen un acentuado carácter antienlazante.

Orbitales  $\pi$  y  $\pi^*$ . Estos orbitales se emplean en la descripción de los enlaces múltiples. Las regiones de mayor densidad electrónica correspondiente a los mismos son aquellas colaterales al eje del enlace. El carácter enlazante o antienlazante de estos orbitales es menos acentuado que el de los orbitales  $\sigma$ .

Orbitales n. Estos orbitales moleculares tienen un acentuado carácter local y describen pares electrónicos libres asociados con heteroátomos ( O, S, N, Hal). Energéticamente tienen carácter no-enlazante.

En la Figura 2.11 se representan esquemáticamente la distribución energética de los orbitales moleculares antes tratados.



**Figura 2.11** Esquema de OM de la capa de valencia y transiciones electrónicas.

Según el esquema anterior las transiciones electrónicas posibles dentro de la capa de valencia son:

- 1.- Transiciones  $\sigma\sigma^*$ .** Se presentan en todos los compuestos orgánicos. Son en general de gran energía (UV de vacío) e intensidad.
- 2.- Transiciones  $\sigma\pi^*$  y  $\pi\sigma^*$ .** Son posibles solo en compuestos insaturados. Son transiciones de baja intensidad (regiones de definición de los orbitales involucrados diferentes) en el UV lejano. Carecen de interés práctico.
- 3.- Transiciones  $n\sigma^*$ .** Se presentan en compuestos con heteroátomos (O, N, S, Hal), generalmente en la región cercana a los 200 nm. La intensidad es variable dependiendo de la naturaleza del orbital n.
- 4.- Transiciones  $\pi\pi^*$ .** Presentes solo en compuestos insaturados. En ausencia de conjugación estas transiciones se presentan en UV de vacío. Dan lugar a bandas intensas que pueden aparecer en UV cercano si está presente insaturación conjugada.
- 5.- Transiciones  $n\pi^*$ .** Presentes en compuestos insaturados con heteroátomos (grupos carbonilo, nitro, azo, tiocarbonilo). Dan lugar a bandas débiles usualmente en la región UV-cercana (baja energía de transición).

### **2.5.2 Hidrocarburos saturados.**

Los hidrocarburos saturados presentan todos sus electrones de la capa de valencia en orbitales  $\sigma$  por lo tanto las únicas transiciones en ellos son las del tipo  $\sigma\sigma^*$  que se presentan en el Ultravioleta de vacío. Estos compuestos son transparentes en toda la región Ultravioleta-cercano y en el visible y son utilizados ampliamente como solventes.

### **2.5.3 Compuestos con pares electrónicos libres.**

Los compuestos saturados que contienen heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno, azufre o halógenos presentan transiciones de tipo  $n\sigma^*$ . Estas transiciones se ubican generalmente en la región cercana a los 200 nm dando lugar a la denominada absorción final, un incremento en la absorción hacia el límite de detección del equipo a longitudes de onda inferiores a 200 nm, sin máximo definido. Las características de absorción en esta región dependen de la naturaleza específica del heteroátomo y en particular de la energía del par electrónico libre que disminuye al aumentar la electronegatividad. En los compuestos con azufre y yodo las bandas de absorción de origen  $n\sigma^*$  pueden aparecer con máximos bien definidos en la región del UV-cercano. La polisustitución por heteroátomos sobre el mismo carbono puede contribuir al desplazamiento batocrómico de estas transiciones. Así el yodofomo ( $I_3CH$ ) es un compuesto coloreado, indicando absorción selectiva en el Visible.

El valor diagnóstico de estas bandas  $n\sigma^*$  es reducido. Los alcoholes y los éteres pueden utilizarse como solventes hasta cerca de 210 nm. En la Tabla 2.2 se muestran las características de las bandas  $n\sigma^*$  para diferentes compuestos saturados.

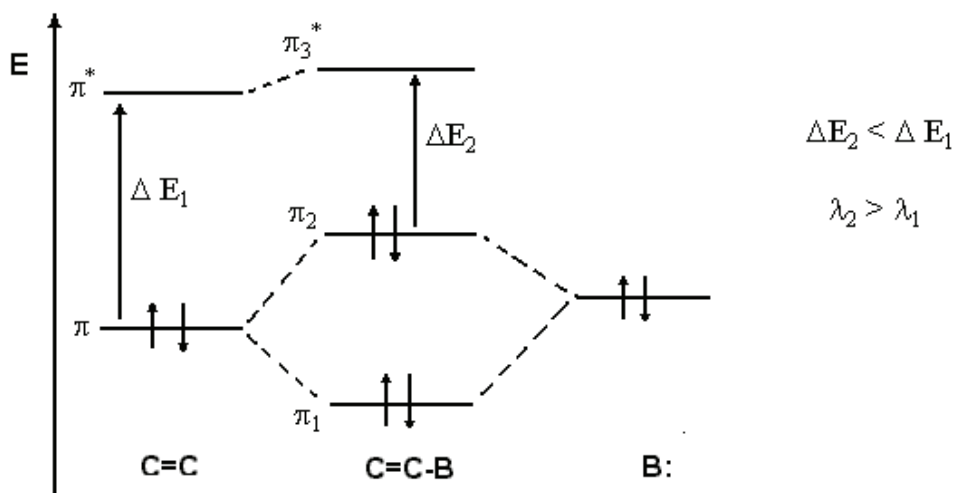
**Tabla 2.2 Bandas de origen  $n\sigma^*$  en compuestos saturados R-X.**

Sustituyente	Compuesto	$\lambda_{max}/ nm$	$\epsilon_{max}$	Solvente
Cloro	$ClCH_3$	173		Gas
	$Cl_3CH$	175		Gas
	$Cl_4C$	175		Gas
Bromo	$BrCH_3$	202	264	Heptano
	$BrC(CH_3)_3$	215	280	Heptano
	$Br_2CH_2$	220	1100	Heptano
	$Br_3CH$	205/224	2140/2130	Heptano
Yodo	$I CH_3$	257	378	Heptano
	$I C(CH_3)_3$	269	576	Heptano
	$I_2CH_2$	240/290	600/1300	Heptano
	$I_3CH$	274/307	1300/1860	Heptano
Hidroxilo		349	2170	
	$H_2O$	167	1480	Gas
	$CH_3OH$	183	150	Gas
	$CH_3CH_2OH$	181	320	Gas
Alcóxido	$CH_3OCH_3$	184	2500	Gas
Tiol	$H_2S$	189	1550	Hexano
	$CH_3CH_2SH$	193/225	1350/160h	Etanol
Sulfuro	$CH_3SCH_3$	210/229	1020/140h	Etanol
Amino	$NH_3$	151/194	/5600	Gas
	$CH_3NH_2$	174/220	2200/600	Gas
	$(CH_3)_2NH$	190/222h	3300/100	Gas
	$(CH_3)_3N$	199/227	4000/900	Gas

### **2.5.4 Cromóforos simples: Etileno y derivados.**

El grupo etileno aislado da lugar a una intensa banda de absorción en el Ultravioleta-lejano correspondiente a la transición  $\pi\pi^*$  ( $\lambda_{\max} = 165 \text{ nm}$   $\epsilon_{\max} = 10000$ ). La sustitución de alguno de los hidrógenos en el etileno por grupos metilos produce ligeros desplazamientos batocrómicos en la banda  $\pi\pi^*$  (hiperconjugación), de carácter aditivo, que no obstante, son insuficientes para llevar la banda  $\pi\pi^*$  hasta el UV cercano. La interacción del cromóforo etileno con auxóchromos desplaza asimismo la banda  $\pi\pi^*$  batocrómicamente. Esto depende de la fortaleza del efecto mesomérico del auxóchromo, pero es en general insuficiente para llevar la banda  $\pi\pi^*$  hasta el UV Cercano.

En la Figura 2.12 se representa mediante un diagrama de correlación el efecto de un auxóchromo sobre la banda  $\pi\pi^*$  del etileno.



**Figura 2.12** Diagrama de correlación para derivados del etileno. En los extremos se representan los niveles de energía pertinentes de los grupos interactuantes (cromóforo etileno y auxóchromo B) y en el centro los del sistema completo.

Según vemos en el diagrama la interacción del par electrónico del auxóchromo es principalmente con el orbital  $\pi$  (el más cercano a él en energía dado que B es comúnmente un elemento electronegativo), ejerciendo sólo un débil efecto repulsivo hacia el electrón que se ubique en el orbital  $\pi^*$ . Estos efectos producen una disminución de la energía de la transición  $\pi\pi^*$ . Los grupos auxóchromos más efectivos son aquellos que contienen nitrógeno y azufre (efecto +M). Así en el metilvinilsulfuro ( $\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) el máximo de absorción de la banda  $\pi\pi^*$  se desplaza hasta 228 nm ( $\epsilon_{\max} = 8000$ ).

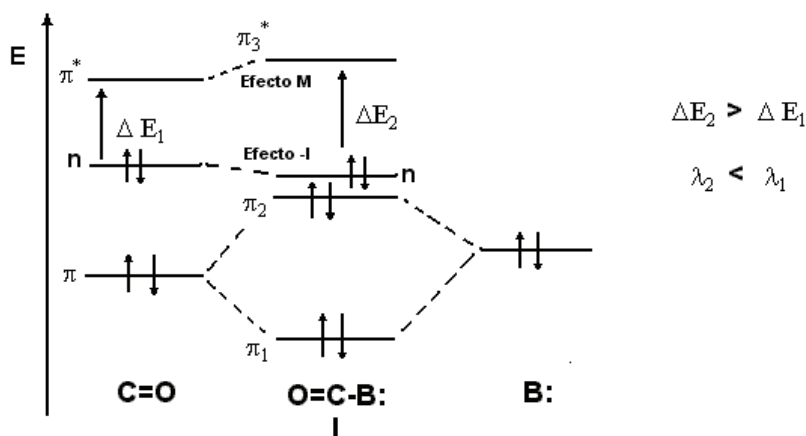
### **2.5.5 Cromóforos simples: carbonilo y derivados.**

El cromóforo carbonilo presenta una estructura más compleja que el etileno. Este grupo en su estado base presenta, además de electrones de valencia en orbitales  $\sigma$ , un par de electrones en el orbital  $\pi$  y dos pares de electrones no enlazantes sobre el oxígeno (que podemos representar como  $n_1$ , esencialmente sobre un orbital atómico p y  $n_2$ , sobre un híbrido sp, de carácter más interno y que no tendremos en cuenta en lo adelante). En efecto la presencia del oxígeno con sus pares electrónicos libres hace posible la existencia de transiciones  $n\pi^*$  y  $n\sigma^*$ .

Los aldehidos y cetonas saturados presentan 3 bandas de absorción en la región UV:

Banda	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	Intensidad
$\pi\pi^*$	150-160	elevada
$n\sigma^*$	170-190	media
$n\pi^*$	260-300	débil ( $\epsilon_{\max} < 100$ )

La sustitución de uno de los grupos alquílicos de una cetona saturada por un heteroátomo o grupo con pares electrónicos libres (auxócrono) produce un marcado desplazamiento hipsocrómico sobre la banda  $n\pi^*$ . Este efecto puede interpretarse sobre la base de la interacción mesomérica del par libre del auxócrono sobre los orbitales  $\pi$  (similar al etileno) y adicionalmente el efecto inductivo del auxócrono sobre el orbital  $n$  del grupo carbonilo como se muestra en el diagrama de correlación de la Figura 2.13.



**Figura 2.13** Diagrama de correlación para la interacción de un grupo carbonilo con un auxócrono

La existencia de este efecto permite diferenciar por medio de los espectros UV a los aldehidos y cetonas por una parte, de los ácidos y sus derivados por otra, pues estos absorben a longitudes de onda apreciablemente menores como se observa en la Tabla 2.3.

**Tabla 2.3 Banda  $n\pi^*$  en compuestos carbonílicos (h-hombro)**

Compuesto	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\epsilon_{\max}$	Solvente
Formaldehido	305	5	Isopentano
Acetaldehido	290	17	Hexano
Propionaldehido	290	18	Hexano
Acetona	275	14	Ciclohexano
Butanona	278	17	Isooctano
Acido fórmico	205	45	-
Acido acético	204	45	-
Formamida	205 h	30	-
Acetamida	205	160	MeOH
Formiato de metilo	215	71	Isooctano
Acetato de metilo	210	57	Isooctano
Anhidrido acético	217	56	-
Cloruro de acetilo	235	53	Hexano

### 2.5.6 Otros cromóforos simples.

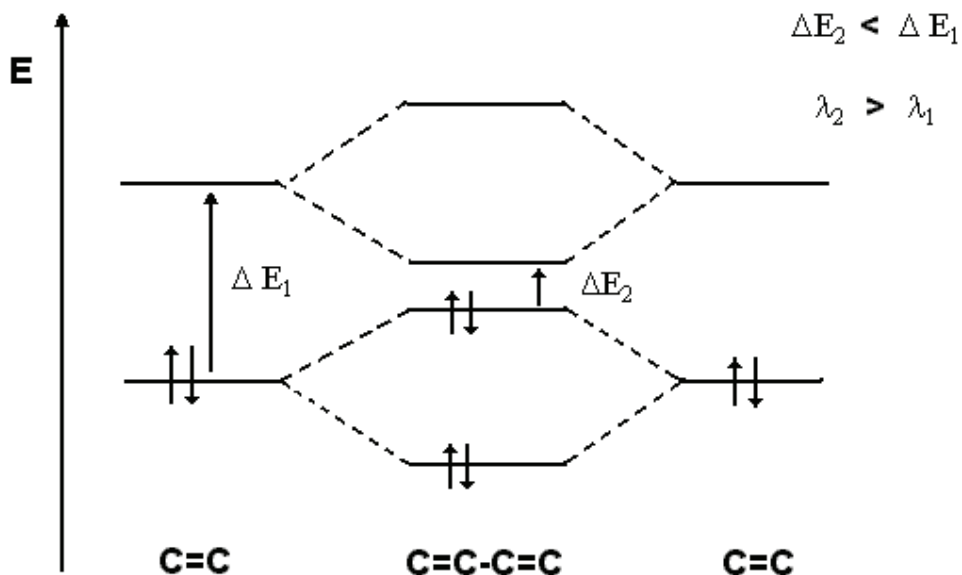
En la Tabla 2.4 se muestran las características principales de la absorción de diversos grupos cromóforo con heteroátomos ( $\lambda_{\max}/\text{nm}$  ( $\epsilon_{\max}$ )). Las tiocetonas presentan una notable coloración naranja debido a la banda de absorción  $\pi\pi^*$ . Este tipo de compuestos se tratará con más detalle posteriormente.

**Tabla 2.4 Bandas de absorción de diferentes grupos cromóforos( $\lambda_{\max}/\text{nm}$  ( $\epsilon_{\max}$ ))**

Tipo de compuesto	Compuesto	Banda $\pi\pi^*$	Banda $\pi\pi^*$	Solvente
Tiocetona	Dipropiltiocetona	503 (9)	230(6300)	Hexano
Acido tionico (der)	Me(C=S)-SEt	460(18)		Hexano
Azometino	EtHC=NBu	238(200)		Isooctano
Azo	Azometano trans	343(25)		Agua
	Azometano cis	353(240)		Agua
Nitrocompuesto	Nitrometano	278(17)	203(4400)	Hexano

### 2.5.7 Compuestos insaturados conjugados: dienos y polienos. Efecto de la conjugación.

La interacción conjugativa entre grupos insaturados tiene un acentuado efecto sobre las bandas de absorción en UV, en particular sobre las de origen  $\pi\pi^*$ . En general se asocia un efecto batocrómico con el incremento de la conjugación. La conjugación produce una disminución de la separación energética entre el orbital molecular mas alto en energía ocupado (HOMO) y el mas bajo en energía desocupado (LUMO) como puede verse en el diagrama de correlación para el butadieno que se muestra en la Figura 2.14.



**Figura 2.14** Diagrama de correlación para el butadieno.

Como vemos en el diagrama la conjugación disminuye la diferencia de energía entre los niveles  $\pi$  y  $\pi^*$  decreciendo la energía de la transición  $\pi\pi^*$  menos energética (del HOMO al LUMO), que será tanto mas acentuada cuanto más fuerte o extendida esté la conjugación.

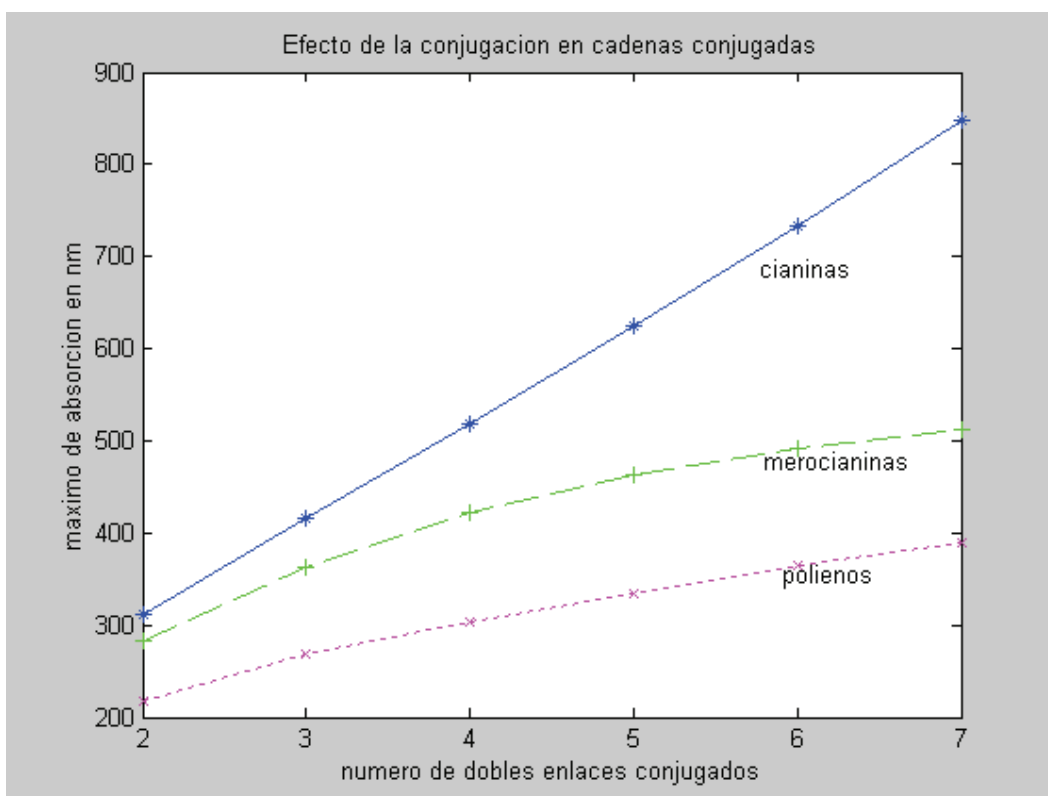
**Es en general condición necesaria y suficiente la conjugación de 2 dobles enlaces para llevar a la banda  $\pi\pi^*$  a la región UV Cercana.**

A medida que el número de dobles enlaces conjugados aumenta, la banda  $\pi\pi^*$  menos energética se desplaza batocromicamente, pudiendo presentar coloración el compuesto al comenzar a absorber selectivamente radiación en la región visible.

El efecto batocrómico de la adición de dobles enlaces adicionales a la cadena conjugada depende de la fortaleza de la interacción. Como se muestra en la Tabla 2.5 y en la Figura 2.15 en la serie fuertemente conjugada de las cianinas el efecto batocrómico por doble enlace adicional tiene un elevado valor y continúa al incrementarse progresivamente la cadena conjugada. Observamos asimismo que, para la serie de los polienos, de más débil interacción conjugativa, el efecto batocrómico por doble enlace añadido es menor y se reduce continuamente al incrementarse la cadena conjugada.

Tabla 2.5. Efectos de la conjugación sobre la posición de la banda de absorción a mayor longitud de onda en polienos merocianinas, oxipolienatos y cianinas,  $\lambda_{\text{mas}}$  en nm (valores de  $\epsilon_{\text{max}}$ ).

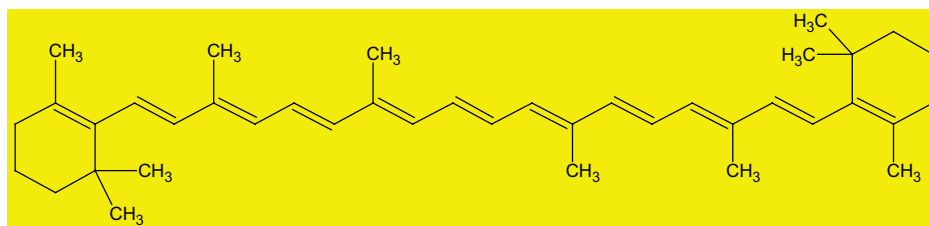
<b>Polienos:</b> $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ <b>Merocianinas:</b> $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHO}$ <b>Oxipolienatos:</b> $\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{O}^-$ <b>Cianinas:</b> $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}=\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$				
<i>N</i>	<i>Polienos</i>	<i>Merocianinas</i>	<i>Oxipolienatos</i>	<i>Cianinas</i>
0	-	-	-	224
1	217	283	267.5	312.5
2	268 (34600)	361.5	362.5	416
3	304	421.5	455	519
4	334 (121000)	462.5	547.5	625
5	364 (138000)	491.5	644	734.5
<b>6</b>	390	512.5		848



**Figura 2.15** Efecto del incremento de la cadena conjugada sobre los máximos de absorción en el UV-Visible de polienos, merocianinas y cianinas. Las cianinas con 3 dobles enlaces conjugados son ya compuestos coloreados (absorción por encima de 400 nm)

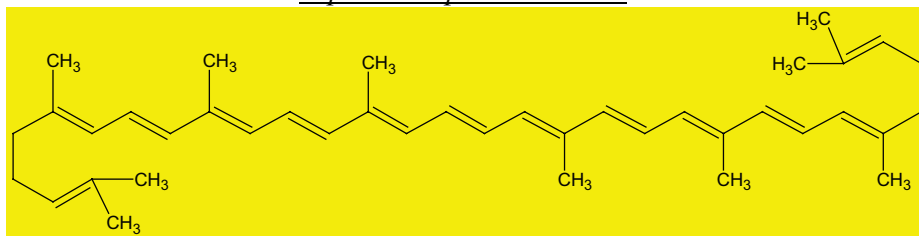
La conjugación incrementa notablemente la intensidad de absorción de las bandas  $\pi\pi^*$  (efecto hipercrómico) como se observa en los datos reportados para los polienos. Esto se debe al crecimiento del momento dipolo de la transición al aumentar las dimensiones del cromóforo. Las estructuras con todos los dobles enlaces conjugados en trans, mas extendidas linealmente, presentan mayores intensidades que las que contienen algunos dobles enlaces de la cadena conjugada en cis. Esto se ve claramente en los espectros electrónicos de 2  $\beta$ -carotenos isómeros que se muestran en la Figura 2.16.

Muchos colorantes naturales presentan estructuras poliénicas. Entre ellos se encuentran los ya mencionados carotenos, presentes en numerosos vegetales y asociados con los mecanismos de la visión en los animales (retinol):

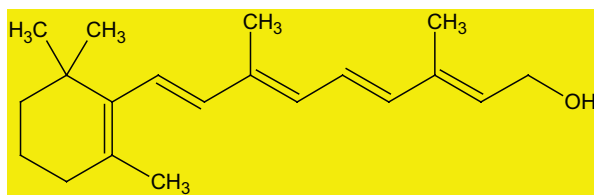


$\beta$ -caroteno (provitamina A)  $\lambda_{\max} = 461\text{nm}$  ( $\epsilon_{\max} = 139000$  en hexano)

## Espectroscopia UV-Visible



licopeno  $\lambda_{\max} = 472\text{nm}$  ( $\epsilon_{\max} = 186000$  en éter de petróleo)



retinol

### **Reglas aditivas de Fieser.**

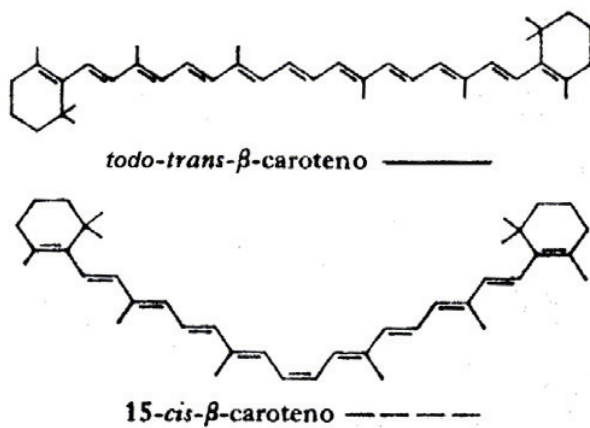
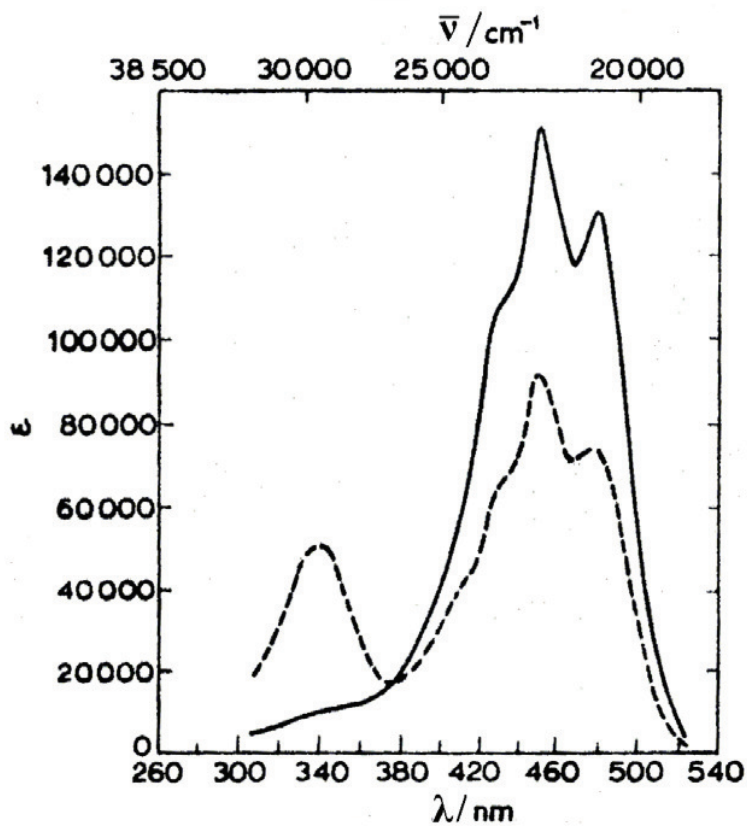
Estas reglas fueron desarrolladas sobre la base de un gran conjunto de datos experimentales sobre los espectros UV de dienos esteroidales. Se observó que estas estructuras diénicas podían clasificarse en 2 grandes grupos:

1.-dienes homoanulares: los 2 dobles enlaces se encuentran en el mismo anillo, con máximos de absorción que aparecen a mayores longitudes de onda y absortividades molares relativamente bajas (5000-8000)

2.-dienes heteroanulares: los 2 dobles enlaces se encuentran en diferentes anillos, presentan máximos de absorción a menores longitudes de onda y absortividades molares más altas (8000-20000).

Las reglas aditivas de Fieser para el cálculo de las  $\lambda_{\max}$  de absorción de dienos y polienos esteroidales aparecen resumidas en la Tabla 2.6

Tabla 2.6 Reglas de Fieser para dienos y polienos esteroidales (valores en nm)	
Valor de base para el dieno heteroanular:	214
Valor de base para el dieno homoanular:	253
Incrementos por:	
Doble enlace adicional que extienda la conjugación:	+30
Sustituyente alquílico o residuo de anillo:	+ 5
Doble enlace exocíclico:	+ 5
Grupos auxóchromos: OAc	0
(unidos al cromóforo)OR	+ 5
SR	+30
Cl, Br	+ 5
NR <sub>2</sub>	+60



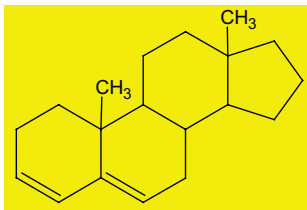
**Figura 2.16** Espectros UV-Visible del  $\beta$ -caroteno (todo trans) y del 15-cis  $\beta$ -caroteno.

## Espectroscopia UV-Visible

El cálculo de  $\lambda_{\max}$  se realiza por adición de los incrementos al valor de base. En caso de duda del valor de base a tomar debe escogerse aquel que corresponde al dieno homoanular. Se define un doble enlace exocíclico como aquel del que 2 enlaces simples correspondientes a uno de los carbonos forman parte de un anillo.

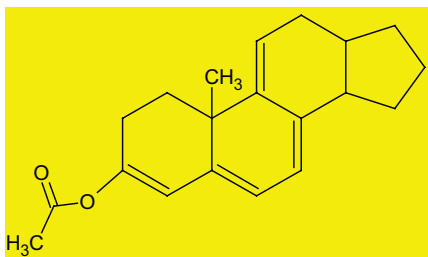
Veamos algunos ejemplos:

1.-



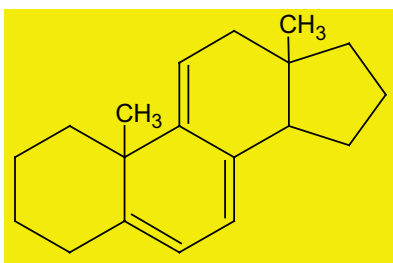
Valor base:	214
Residuos de anillo(3)	15
Doble enlace exocic.	5
$\lambda_{\max}$ /nm (calc)	234
$\lambda_{\max}$ /nm (exp)	234

2.-



Valor base:	253
Doble enlace conj.(2)	60
Residuos de anillo(5)	25
Doble enlace exocic.(3)	15
$\lambda_{\max}$ /nm (calc)	353
$\lambda_{\max}$ /nm (exp)	355

3.-



Valor base:	253
Doble enlace conj.	30
Residuos de anillo (5)	25
Doble enlace exocic.(3)	15
$\lambda_{\max}$ /nm (calc)	323
$\lambda_{\max}$ /nm (exp)	324

Las reglas aditivas de Fieser funcionan con un margen de error pequeño ( $\pm 3\text{nm}$ ) en sistemas poco tensionados pero su capacidad predictiva se reduce en sistemas con conjugación cruzada. Pueden ser asimismo aplicadas a sistemas diénicos no esteroidales.

### **2.5.8 Compuestos insaturados conjugados: enonas y dienonas.**

#### **Enonas (cetonas $\alpha\beta$ insaturadas).**

La conjugación entre un grupo carbonilo y un sistema vinílico, presente en las enonas, produce efectos similares a los anteriormente vistos en los dienos. La banda  $\pi\pi^*$  se desplaza batocromicamente y se presenta en la zona de 220 a 250 nm ( $\epsilon_{\text{max}}$ , semejantes a los dienos, de 8000 a 20000). Esta banda tiene un apreciable carácter de transferencia de carga: en el estado excitado aumenta la densidad electrónica sobre el carbonilo a expensas de la nube  $\pi$  del vinilo. Adicionalmente la banda  $\pi\pi^*$  también experimenta desplazamientos batocrómicos, encontrándose su  $\lambda_{\text{max}}$  de 310 a 330 nm ( $\epsilon_{\text{max}}$  30-100) en aldehidos y cetonas  $\alpha\beta$ -insaturados.

Puede estimarse aproximadamente la posición de la banda  $\pi\pi^*$  de acuerdo con la naturaleza del carbonilo y el número de sustituyentes en el doble enlace, tal como se muestra en la Tabla 2.7.

**Tabla 2.7 Posición del máximo de la banda  $\pi\pi^*$  en enonas y análogos**

<i>Tipo de compuesto</i>	<i>Base</i>	<i>Monosust. en <math>\alpha</math> ó <math>\beta</math></i>	<i>Disust. en <math>\alpha\beta</math> ó <math>\beta\beta</math></i>	<i>Trisust. en <math>\alpha\beta\beta</math></i>
Enonas (cetonas $\alpha\beta$ -insaturadas)	215 nm	225 nm	235 nm	247 nm
Aldehidos $\alpha\beta$ insaturados	208 nm	220 nm	230 nm	242 nm
Acidos y esterios $\alpha\beta$ -insaturados		208 nm	217 nm	225 nm

\* En presencia de un doble enlace exocíclico o un doble enlace endocíclico en un anillo de 5 miembros deben añadirse 5nm.

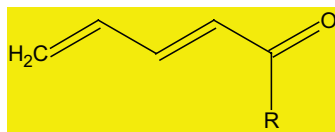
\*\* Estas bandas son sensibles a la naturaleza del solvente. Los valores indicados anteriormente corresponden al solvente etanol.

#### **Dienonas y compuestos relacionados.**

En las dienonas, dienos conjugados con un carbonilo, las bandas experimentan desplazamientos batocrómicos al extenderse la cadena de conjugación.

En la literatura encontramos reglas aditivas semejantes a las desarrolladas por Fieser para los dienos, aunque más complejas por la naturaleza del sistema y la sensibilidad de las bandas a la polaridad del solvente. En la Tabla 2.8 se muestran dichas reglas.

**Tabla 2.8 Reglas aditivas para el cálculo de los máximos de absorción de las bandas  $\pi\pi^*$  en enonas, dienonas y análogos.**

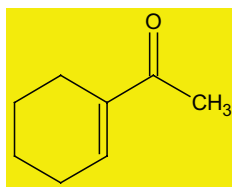


Valores de base (nm):		
Cetonas acíclicas o cíclicas de 6 miembros $\alpha\beta$ insaturadas		215
Cetonas cíclicas de 5 miembros $\alpha\beta$ insaturadas		202
Aldehidos $\alpha\beta$ insaturados		210
Acidos y ésteres $\alpha\beta$ insaturados		195
<b>Incrementos (nm) por:</b>		
Doble enlace adicional que extiende la conjugación		+30
Residuo de anillo, grupo alquilo	en $\alpha$	+10
	en $\beta$	+12
	en $\gamma$ ó $\delta$	+18
Grupos polares	OH en $\alpha$	+35
	en $\beta$	+30
	en $\delta$	+50
	OAc en $\alpha, \beta, \delta$	+ 6
	OMe en $\alpha$	+35
	en $\beta$	+30
	en $\gamma$	+17
	en $\delta$	+31
	SR en $\beta$	+85
	Cl en $\alpha$	+15
	en $\beta$	+12
	Br en $\alpha$	+25
	en $\beta$	+30
	NH <sub>2</sub> en $\beta$	+95
Doble enlace exocíclico:		+5
<b>Sistema homodiénico:</b>		<b>+39</b>

La posición de estas bandas depende de la naturaleza del solvente. El cálculo está basado en la posición de las bandas en etanol o metanol. La utilización de otro solvente requiere corrección (hexano -11 nm, eter -7 nm, dioxano -5 nm, cloroformo -1 nm, agua +8nm).

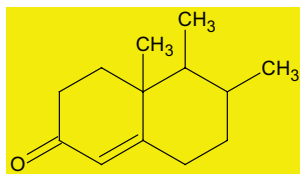
Ejemplos:

1.-



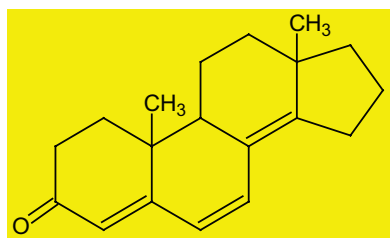
Enona base:	215
sustituida en $\alpha$	+10
sustituida en $\beta$ :	+12
$\lambda_{\max}$ calculada/nm:	237 (Etanol)
$\lambda_{\max}$ experimental/nm:	232

2.-



Enona base:	215
disustituida en $\beta$ :	+24
Doble enlace exocíclico:	+ 5
$\lambda_{\max}$ calculada /nm:	244 (Etanol)
$\lambda_{\max}$ experimental/nm:	246

3.-



Enona base:	215
Dobles enlaces adic. (2):	+60
Sust. en $\beta$ :	+12
Sust. más allá que $\gamma$ (3):	+54
Dobles enlaces exocic.(2):	+15
$\lambda_{\max}$ calculada /nm:	356 (Etanol)
$\lambda_{\max}$ experimental/nm:	348

### **2.5.9 Otros cromóforos conjugados.**

#### **Acetilenos**

Este cromóforo presenta características espectrales más complejas que el etileno. La banda  $\pi\pi^*$  asociada con el triple enlace aislado se presenta hacia 173 nm, es decir en ausencia de conjugación, está en el UV de Vacío. La conjugación produce desplazamientos batocrómicos similares a los encontrados en los sistemas de dobles enlaces. La banda principal en los poliacetilenos es de muy elevada intensidad y bien definida estructura vibracional. Una segunda banda de baja intensidad es observada a mayores longitudes de onda. En la Tabla 2.9 se muestran las características principales de la absorción en el UV de algunos poliacetilenos.

**Tabla 2.9. Bandas de absorción  $\pi\pi^*$  en poliacetilenos del tipo  $\text{CH}_3\text{-(C}\equiv\text{C)}_n\text{-CH}_3$**

N	$\lambda_{\text{max}}$ /nm	$\epsilon_{\text{max}}$	$\lambda_{\text{max}}$ /nm	$\epsilon_{\text{max}}$
2			236	330
3	207	135000	286	200
4	234	281000	328	180
5	261	352000	348	210

#### **Azometinos y oximas.**

Estos cromóforos aislados tienen bandas  $\pi\pi^*$  en el UV de vacío. En azometinos y oximas conjugados con un doble enlace aparece una banda de origen  $\pi\pi^*$  en 220-230 nm con elevada intensidad. En el caso de los azometinos, la acidificación del medio conduce a protonación y desplazamiento batocrómico de la banda hacia 270-290 nm.

#### **Nitrilos y azocompuestos.**

Los nitrilos  $\alpha\beta$ -insaturados presentan máximos de absorción cerca de 213 nm ( $\epsilon \sim 10000$ ). Los azocompuestos no conjugados presentan las bandas  $\pi\pi^*$  en el UV de vacío pero absorben débilmente en el UV cercano debido a transiciones  $n\pi^*$  cerca de 350nm ( $\epsilon < 30$ ). Como se mostró anteriormente para el azometano.

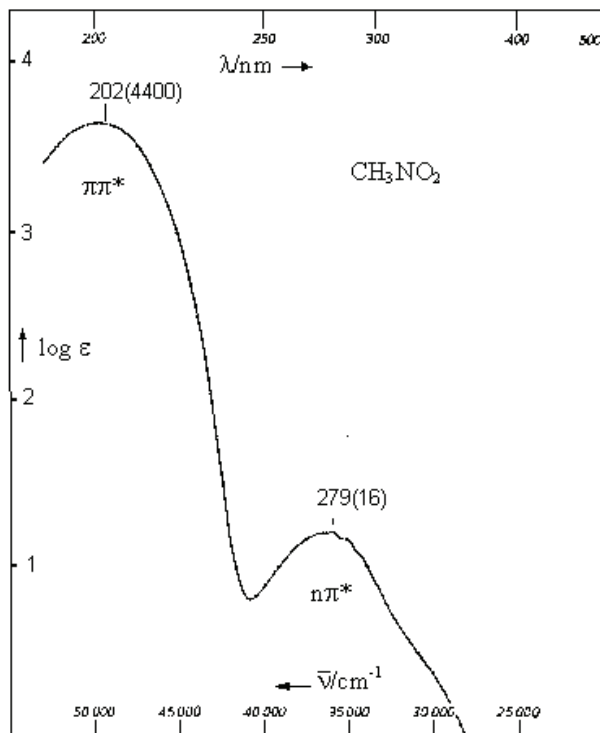
#### **Nitro- y nitroso-compuestos, nitratos y nitritos.**

Todos estos compuestos en la serie saturada muestran bandas débiles de origen  $n\pi^*$ . La conjugación puede hacer presentes en el UV cercano transiciones mucho más intensas del tipo  $\pi\pi^*$  que pueden sumergir a las bandas  $n\pi^*$  (ver 1-nitropropeno). Los nitrosocompuestos son generalmente coloreados debido a transiciones  $n\pi^*$  de muy baja energía. En la Tabla 2.10 se muestran las características de las transiciones  $n\pi^*$  de este tipo de compuestos.

**Tabla 2.10. Absorción en el UV de compuestos oxinitrogenados.**

Compuesto	$\lambda_{\text{max}}$ / nm	$\epsilon_{\text{max}}$	Solvente
nitrometano	279	16	hexano
1-nitropropeno	235	9800 ( $\pi\pi^*$ )	etanol
nitrosobutano	300 / 665	100 / 10	éter
nitrato de octilo	270 (h)	15	pentano
nitrito de n-butilo	218 / 357	1050 / 45	etanol

En la Figura 2.17 se muestra el espectro UV del nitrometano.



**Figura 2.17** Espectro del nitrometano en hexano

### **Compuestos tiocarbonílicos.**

En las tiocetonas y otros tiocarbonilos las bandas  $n\pi^*$  se presentan a longitudes de onda mucho mayores que sus análogos carbonílicos debido a la baja electronegatividad del azufre (elevada energía de los orbitales n) y a la debilidad de los enlaces  $\pi$  formados (orbitales  $\pi^*$  de baja energía):

Tiobenzofenona 599nm ( $\epsilon = 645$ ) Benzofenona 330nm ( $\epsilon = 160$ )

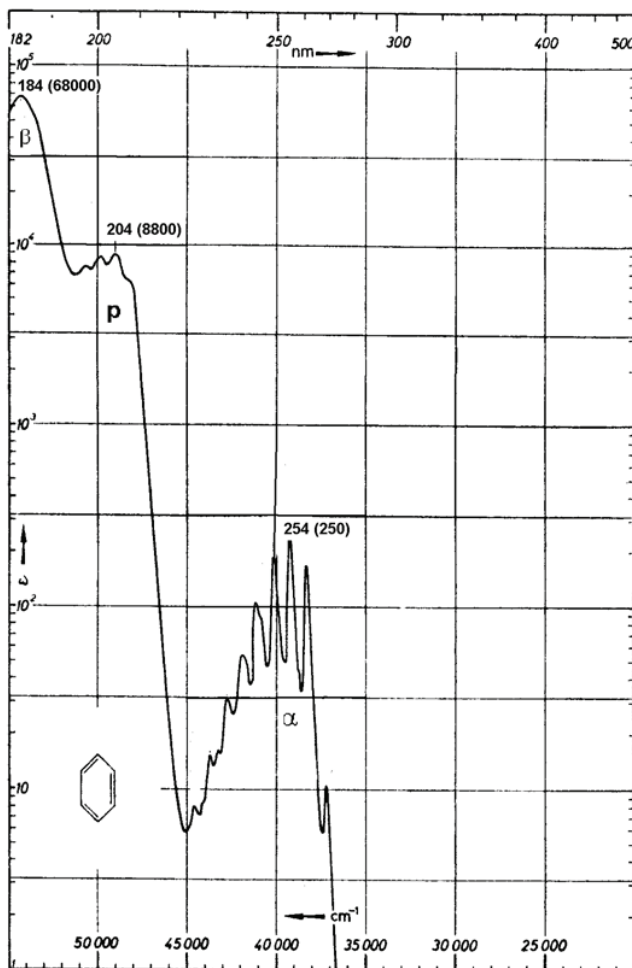
Tioacetamida 358nm ( $\epsilon = 18$ ) Acetamida 205nm ( $\epsilon = 160$ )

Tiourea 291nm ( $\epsilon = 71$ ) Urea -

En los compuestos tiocarbonílicos se presentan también bandas intensas de origen  $\pi\pi^*$  en la zona 250-320 nm.

### **2.5.9 Compuestos aromáticos.**

El cromóforo aromático es mucho más complejo que los anteriormente estudiados. Esto se debe a la presencia de varios orbitales  $\pi$  y  $\pi^*$  muy cercanos en energía (o degenerados) que hacen al modelo orbital de descripción de las transiciones electrónicas poco viable. La interacción electrónica juega Aquí un papel muy importante, complicando la descripción de los estados del sistema. Estudiaremos las características de la absorción del benceno y los efectos que produce la sustitución sobre las mismas. En la Figura 2.18 se muestra el espectro de absorción UV del benceno.



**Figura 2.18** Espectro UV del benceno en hexano.

El benceno presenta en la región UV tres bandas de absorción de origen  $\pi\pi^*$ . Estas bandas han recibido históricamente diferentes denominaciones (una definición más rigurosa, basada en los elementos de simetría molecular, queda fuera de este tratamiento).

1.-Banda secundaria, bencenoide o  $\alpha$  ( $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$   $\epsilon_{\max} = 250$ ).

Esta banda de origen  $\pi\pi^*$  resulta de muy baja intensidad por ser prohibida por simetría. Su presencia en el espectro se debe a la reducción de simetría por movimiento vibracional (banda vibrónica) por lo que muestra una estructura fina vibracional característica. La banda secundaria se hace más intensa en los derivados bencénicos por reducción de la simetría molecular. Asimismo se mantiene en los derivados bencénicos como una transición de los orbitales  $\pi$  locales del benceno por lo que su posición muestra relativamente poca sensibilidad a la sustitución (efectos batocrómicos moderados).

2.-Banda primaria o p ( $\lambda_{\max} = 204 \text{ nm}$   $\epsilon_{\max} = 8800$ ).

Esta banda de origen  $\pi\pi^*$  es también relativamente débil pero mucho más intensa que la anterior. Esta banda se desplaza batocromicamente en los bencenos sustituidos por presentar carácter de transferencia de carga entre el anillo aromático y el sustituyente y puede llegar a sumergir a la más débil banda bencenoide.

3.-Segunda banda primaria o  $\beta$  ( $\lambda_{\max} = 184 \text{ nm}$   $\epsilon_{\max} = 68000$ ).

Esta intensa banda presente en el UV lejano puede desplazarse hacia el UV cercano en el caso de bencenos sustituidos por cromóforos de extensa conjugación (aromáticos policondensados).

**Bencenos monosustituidos 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 bencenoide como la banda primaria, tal como se observa en la Tabla 2.11. La interacción del auxóchromo con el sistema  $\pi$  bencénico reduce la simetría e intensifica marcadamente la banda secundaria. La banda primaria se desplaza batocromicamente en proporcionalidad directa al carácter donador (+M) del sustituyente. La presencia de fenoles y aminas aromáticas puede ratificarse por la fuerte sensibilidad del espectro UV a los cambios de pH. En efecto, el paso de la forma fenol a fenóxido al alcalinizar el medio (aumento del carácter +M del sustituyente) desplaza batocromicamente las bandas de absorción. En los derivados de anilina la acidulación del medio que conduce a la formación de iones anilinio, donde la capacidad de interacción mesomérica con el anillo se anula, desplaza hipsocromicamente a las bandas de absorción. Véase las semejanzas que muestran los espectros UV del benceno y el ion anilinio.

**Tabla 2.11 Absorción en el UV de bencenos monosustituidos por grupos auxóchromos.**

<i>Sustituyente</i>	<i>Banda primaria (<math>\rho</math>)</i>		<i>Banda sec. (<math>\alpha</math>)</i>		<i>Solvente</i>
	$\lambda_{max}/nm$	$\epsilon_{max}$	$\lambda_{max}/nm$	$\epsilon_{max}$	
H	204	8800	254	250	Hexano
CH <sub>3</sub>	206	7000	261	225	Agua
Cl	210	7500	257	170	Etanol
SH	236	10000	269	700	Hexano
OCH <sub>3</sub>	217	6400	269	1480	Metanol
OH	210	6200	270	1450	Agua
O <sup>-</sup>	235	9400	287	2600	Agua pH=13
NH <sub>2</sub>	230	8600	280	1430	Agua
NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	203	7500	254	160	Agua pH=1

**Bencenos monosustituidos con grupos cromóforos.**

Las características de los espectros UV de algunos de estos compuestos se muestran en la Tabla 2.12.

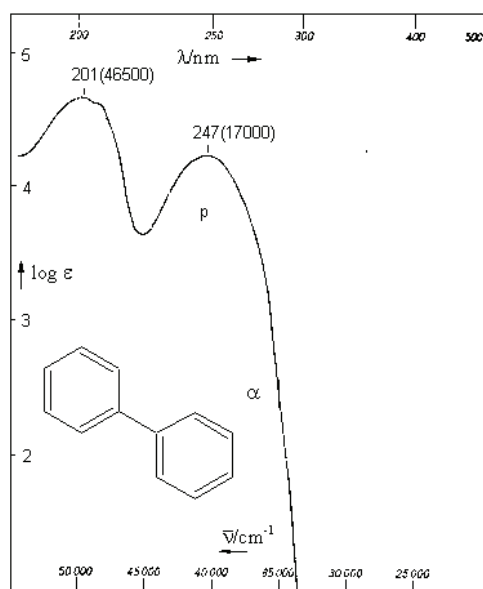
La sustitución de un hidrógeno en el benceno por grupos cromóforos produce desplazamientos batocrómicos en todas las bandas, especialmente en la banda primaria cuya mayor intensidad puede llegar a sumergir a la banda secundaria en el caso de sistemas de extensa conjugación (últimas cuatro entradas en la Tabla 2.12). La banda primaria adopta un acentuado carácter de transferencia de carga del anillo al sustituyente si éste es un grupo electroceptor.

**Tabla 2.12. Absorción en el UV de bencenos monosustituidos por grupos cromóforos.**

Compuesto	Banda primaria		Banda sec.		$n\pi^*$	Solvente
	$\lambda_{max}$ /nm	$\epsilon_{max}$	$\lambda_{max}$ /nm	$\epsilon_{max}$	$\lambda_{max}$ /nm	
Estireno -CH=CH <sub>2</sub>	244	12000	282	450		Etanol
Fenilacetileno -C≡CH	236	12500	278	650		Hexano
Benzaldehido -CHO	244	15000	280	1500	328	Etanol
Acetofenona -COCH <sub>3</sub>	240	13000	278	1100	319	Etanol
Nitrobenceno -NO <sub>2</sub>	252	10000	280	1000	330	Hexano
Ac.benzoico -COOH	230	10000	270	800		Agua
Benzonitrilo -C≡N	224	13000	271	1000		Agua
Benzofenona -COPh	252	20000	-	-	325	Etanol
Bifenilo -Ph	246	20000	-	-		Etanol
Estilbeno -CH=CH-Ph	295	25000	-	-		Etanol
trans						
Estilbeno -CH=CH-Ph cis	283	12300	-	-		Etanol

En el caso del estilbeno observamos notable diferencia entre los isómeros trans y cis. En el segundo el impedimento estérico destruye la planaridad del sistema conjugado produciéndose efectos hipso e hipocrómicos respecto al isómero trans.

En la Figura 2.19 Se muestra el espectro del bifenilo, obsérvese que en este caso la extensión de la conjugación produce un fuerte desplazamiento batocrómico de la banda primaria p que aparece aquí a 247 nm y con elevada intensidad sumergiendo a la banda secundaria.



**Figura 2.19** Espectro del bifenilo en éter de petróleo.

**Bencenos disustituidos.**

Los derivados bencénicos disustituidos muestran bandas que se pueden asociar con las bandas presentes en los bencenos monosustituidos. Se pueden hacer algunas generalizaciones respecto a los efectos de la disustitución sobre las bandas de absorción en UV:

1.-Si los sustituyentes son complementarios en sus efectos mesoméricos (un donador +M y un aceptor -M) los desplazamientos batocrómicos respecto a los análogos monosustituidos son mayores que cuando los sustituyentes tienen efectos mesoméricos similares.

2.-Los desplazamientos batocrómicos al introducir el segundo sustituyente son máximos para grupos complementarios en posición para, siendo mucho menores en las posiciones orto y meta.

3.-Si los sustituyentes son del mismo carácter mesomérico el efecto de la disustitución es débil y el espectro resultante es semejante al del compuesto monosustituido.

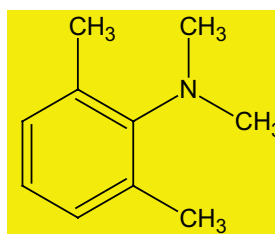
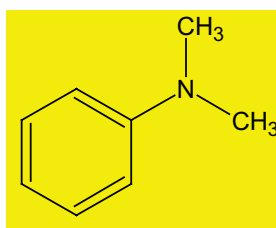
4.-En ciertas sustituciones en posición orto por grupos voluminosos se observan efectos debidos a la reducción de coplanaridad por impedimentos estéricos.

Los tres primeros efectos se ilustran en la Tabla 2.13

**Tabla 2.13 Bandas UV en bencenos disustituídos (etanol)**

<i>Compuesto</i>	<i>Banda primaria</i>		<i>Banda secundaria</i>	
	$\lambda_{max}/nm$	$\epsilon_{max}$	$\lambda_{max}/nm$	$\epsilon_{max}$
Nitrobenzeno	252	10000	280	1000
Fenol	210	6200	270	1450
o-nitrofenol	279	6600	351	3200
m-nitrofenol	274	6000	333	1960
p-nitrofenol	318	10000	sumergida	
Anilina	230	8600	280	1430
o-nitroanilina	283	5400	412	4500
m-nitroanilina	280	4800	358	1450
p-nitroanilina	381	13500	sumergida	
mdinitrobenzeno	242	16300	305	1100
p-dinitrobenzeno	266	14500	sumergida	

Un típico efecto estérico se observa en las NN-dimetilanilinas orto-sustituídas:



Banda primaria: 251nm

( $\epsilon_{max}=15500$ )

Banda secundaria: sumergida

Banda secundaria: 262 nm

( $\epsilon_{max}=2240$ )

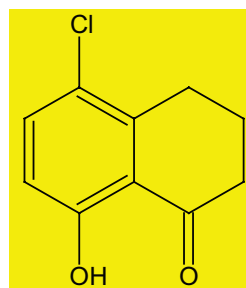
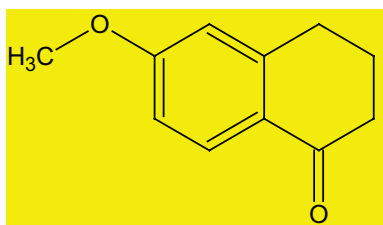
Los efectos de la disustitución en derivados carbonílicos del benceno pueden evaluarse utilizando las reglas aditivas de la Tabla 2.14.

**Tabla 2.14** Estimación de la posición de la banda primaria en derivados bencénicos del tipo YArCOX (etanol).

**Valor de base, grupo X= R: 246 nm =H: 250 nm =OH, OR: 230 nm**

<i>Y</i>	<i>Posición orto</i>	<i>Posición meta</i>	<i>Posición para</i>
-Alquilo	+3	+3	+10
-OH -OR	+7	+7	+25
-O <sup>-</sup>	+11	+20	+78
-Cl	0	0	+10
-Br	+2	+2	+15
-NH <sub>2</sub>	+13	+13	+58
-NHAc	+20	+20	+45
-NHMe			+73
-NMe <sub>2</sub>	+20	+20	+85

Ejemplos:

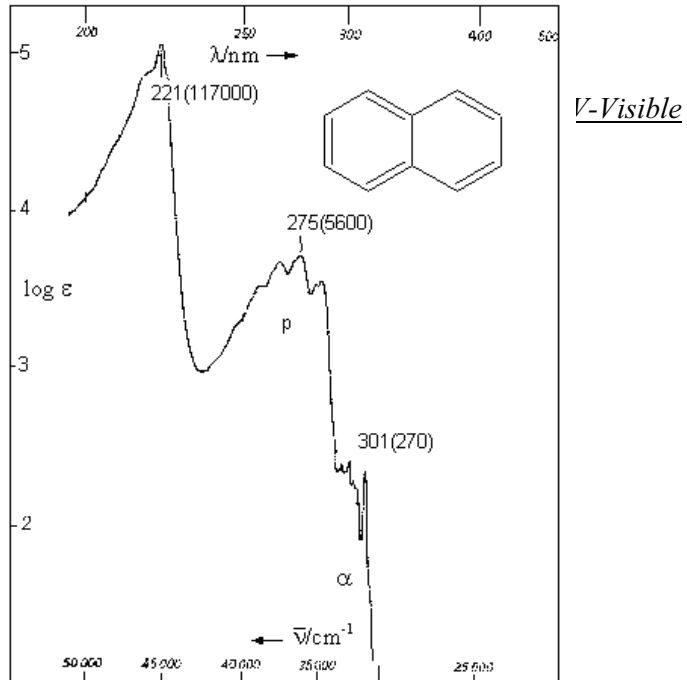


1.-Base: 246  
 p- OMe: +25  
 o- R: + 3  
 $\lambda_{\max}$  /nm: 274 (calc)  
 $\lambda_{\max}$  /nm: 276 (exp)

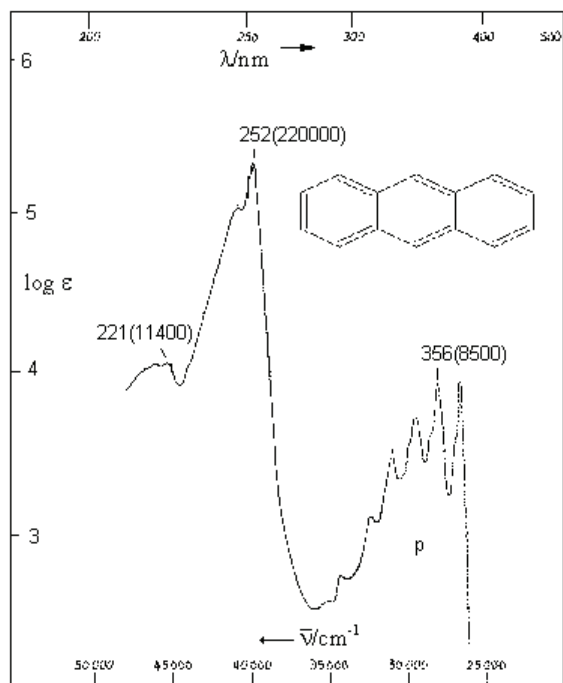
2.-Base: 246  
 o-OH: + 7  
 o-R: + 3  
 m-Cl: + 0  
 $\lambda_{\max}$  /nm: 256 (calc)  
 $\lambda_{\max}$  /nm: 257 (exp)

**Hidrocarburos aromáticos policondensados.**

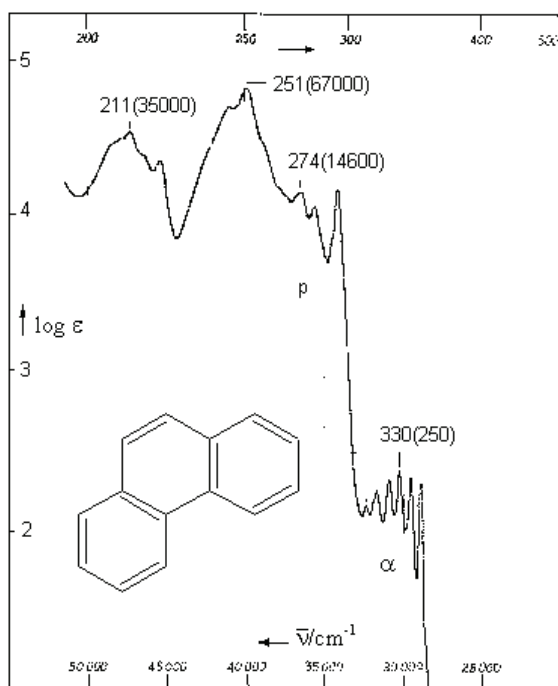
Las dos series principales de policondensados, la serie antracénica o policondensados lineales y la serie fenantrénica o de policondensados angulares difieren marcadamente en sus bandas de absorción en UV. La policondensación desplaza batocromicamente las bandas originales del benceno siendo mas acentuados estos efectos para la banda p en la serie lineal que en la angular. Así en la serie lineal la banda primaria p sumerge a la banda secundaria ya en el antraceno mientras que en la serie fenantrénica es posible observar la banda secundaria aún con un buen número de anillos condensados. En las Figuras 2.20-2.22 se muestran los espectros UV-Visible del naftaleno, el antraceno y el fenantreno.



**Figura 2.20** Espectro UV-Visible del naftaleno en hexano.



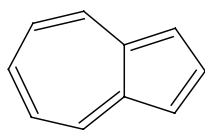
**Figura 2.21** Espectro UV-Visible del antraceno en hexano.



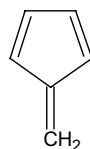
**Figura 2.22** Espectro UV-Visible del fenantreno en hexano.

**Hidrocarburos aromáticos no alternantes.**

Existe un grupo de hidrocarburos aromáticos denominados no alternantes (en los cuales si marcamos un carbono con un signo y su vecino inmediato con otro llegaremos finalmente a encontrar 2 carbonos contiguos con el mismo signo, por ejemplo en anillos con número impar de miembros) cuyos representantes más típicos son el azuleno y el fulveno.



Azuleno



Fulveno

Estos hidrocarburos presentan propiedades químicas bien diferentes a sus análogos alternantes, siendo más reactivos y poseyendo con frecuencia momentos dipolares considerables. También sus propiedades espectrales son notables, absorbiendo a longitudes de onda mayores que sus análogos alternantes con igual número de insaturaciones conjugadas. En la Tabla 2.15 se muestran los máximos de absorción del azuleno y el fulveno.

**Tabla 2.15** Máximos de absorción en UV-Visible del azuleno y el fulveno

<i>Azuleno</i>		<i>Fulveno</i>	
$\lambda_{max}/nm$	$\epsilon_{max}$	$\lambda_{max}/nm$	$\epsilon_{max}$
190	18000	200	20000
240	22500		
270	45000	270	14000
340	4000	345	300
380	330		
690	320		

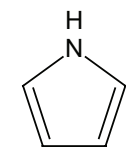
El azuleno, que presenta bandas con notable estructura fina vibracional, debe su nombre a la intensa coloración azul que posee. Los efectos de los sustituyentes son también sorprendentes: la sustitución alquílica puede producir efectos batocrómicos o hipsocrómicos, dependientes de la posición de sustitución. Resulta asimismo notable que los efectos estéricos que producen reducción de la conjugación conducen con frecuencia a desplazamientos batocrómicos.

**Compuestos heterocíclicos aromáticos.**

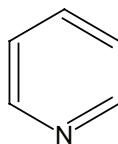
Estos compuestos contienen anillos con  $(4n+2)$  electrones  $\pi$  (regla de Hückel). Se presentan 2 tipos principales:

1.- Aquellos donde el heteroátomo aporta un par de electrones al sexteto aromático (pirrol). En estos compuestos no es posible observar transiciones  $n\pi^*$  por formar el par libre parte del sistema aromático.

2.- Aquellos donde el heteroátomo aporta un electrón a la nube  $\pi$  (isoelectrónicos con el hidrocarburo análogo, piridina), donde en condiciones favorables pueden observarse transiciones  $n\pi^*$  dado que el heteroátomo conserva un par electrónico libre localizado en el plano molecular.



Pirrol



Piridina

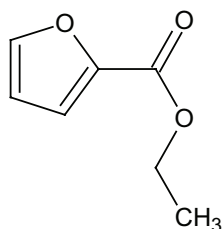
**Heterociclos aromáticos de 5 miembros.**

El furano, el tiofeno y el pirrol presentan bandas de absorción en las cercanías de 200nm correspondientes a transiciones  $\pi\pi^*$  como se muestra en la Tabla 2.16.

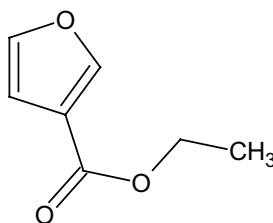
**Tabla 2.16 Absorción en el UV de heterocíclicos de 5 miembros**

Compuesto	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\epsilon_{\max}$	Solvente
Ciclopentadieno	238	3400	Hexano
Furano	207	9100	Ciclohexano
Pirrol	208	7700	Hexano
Tiofeno	231	7100	Ciclohexano

La introducción de grupos auxómeros o cromóforos desplaza batocromicamente las bandas de absorción, más acentuadamente en la posición 2 que en la 3:



$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\epsilon_{\max}$ (Etanol)
220	2900
251	13500



$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\epsilon_{\max}$ (Etanol)
238	7600

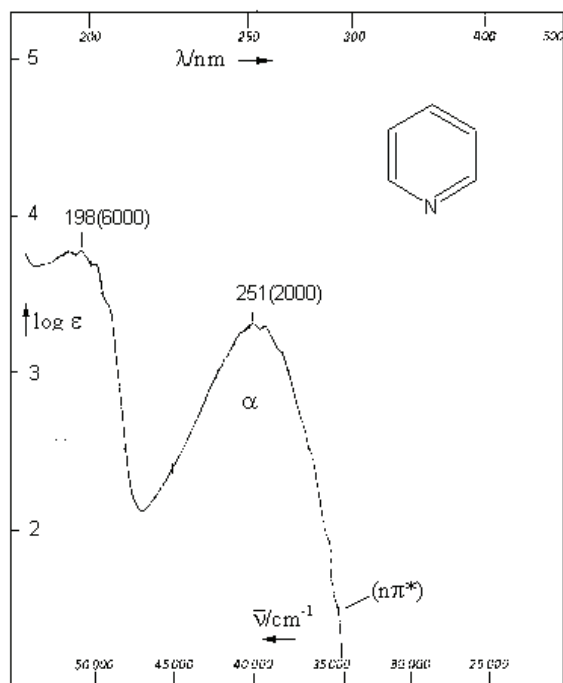
**Heterociclos aromáticos de 6 miembros.**

Los heterociclos de tipo 2 como la piridina presentan espectros análogos a su hidrocarburo homólogo isoelectrónico con la posible adición de una transición  $n\pi^*$  y la intensificación de las bandas secundarias por pérdida de simetría. Así el espectro de la piridina es análogo al del benceno tal como se muestra en la Figura 2.23 La banda  $n\pi^*$  puede ser observada claramente en el espectro en fase vapor, en el espectro mostrado en hexano sólo se insinúa como un hombro de la banda bencenoide más intensa.

Por su parte la quinolina y la isoquinilina presentan espectros UV-Visible semejantes al hidrocarburo isoelectrónico naftaleno. Como se observa en la Tabla 2.17

**Tabla 2.17 Espectro UV-Visible del nafataleno y compuestos isoelectrónicos.**

Compuesto	Banda $\beta$		Banda primaria $p$		Banda secundaria $\alpha$	
	$\lambda_{max}/nm$	$\epsilon_{max}$	$\lambda_{max}/nm$	$\epsilon_{max}$	$\lambda_{max}/nm$	$\epsilon_{max}$
Naftaleno	221	100000	286	9300	312	280
Quinolina	228	40000	270	3162	315	2500
Isoquinolina	218	63000	265	4170	313	1800



**Figura 2.23** Espectro de la piridina en hexano.

**2.6 Efectos de la solvatación sobre las bandas de absorción.**

**2.6.1 Efectos generales de la solvatación.**

Si se compara el espectro de un compuesto obtenido en fase gaseosa con los espectros correspondientes en solución, aún en los solventes más inertes, se observa una significativa pérdida de estructura fina vibracional.

-En fase vapor el espectro observado corresponde a moléculas aisladas y para especies sencillas es posible observar, en condiciones de alta resolución, la estructura vibro-rotacional de las bandas electrónicas.

En solución las frecuentes colisiones reducen el tiempo de vida de los estados rotacionales ensanchando notablemente las líneas espectrales que integran cada componente vibracional de la banda electrónica haciendo imposible su observación independiente. Adicionalmente en esta fase las moléculas del compuesto (soluto) se encuentran rodeadas de moléculas de solvente (caja de solvatación) con asociaciones mas o menos fuertes con éstas. Las moléculas solvatadas constituyen un conjunto no homogéneo en cuanto a su energía, que depende de la conformación de las moléculas de solvente inmediatas. A causa de las numerosas posibilidades de ordenamiento relativo de las moléculas de solvente alrededor del soluto, accesibles en las condiciones de equilibrio térmico, puede llegar a borrarse todo vestigio de estructura fina vibracional en la banda de absorción electrónica, que generalmente se observa como una banda ancha, típica de los espectros UV en solución. Estos efectos no específicos de los solventes dependen de la intensidad de la interacción soluto-solvente y son tanto mayores mientras más polares sean el soluto y el solvente. Consecuentemente en solventes de baja polaridad los espectros serán semejantes a los de fase vapor y con probable conservación de algún grado de estructura fina vibracional.

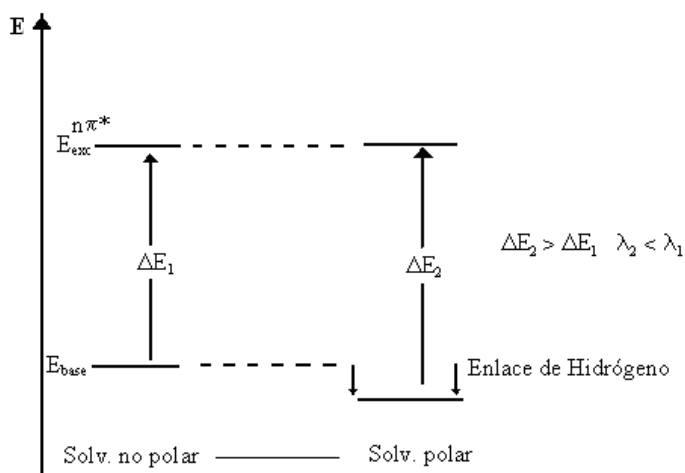
### **2.6.2 Efectos específicos de la solvatación.**

#### **Bandas $n\pi^*$ .**

Analicemos el efecto de la solvatación sobre las bandas  $n\pi^*$ , por ejemplo en un grupo carbonilo. En presencia de solventes polares hidroxílicos (como el etanol o el agua) el par libre de electrones del oxígeno carbonílico, que posee carácter básico, puede formar enlaces por puentes de hidrógeno con los grupos OH de las moléculas del solvente. Las conformaciones de las moléculas de solvente alrededor del soluto serán preferentemente aquellas que favorezcan esta interacción. El estado base del sistema se estabiliza entonces, disminuyendo su energía proporcionalmente a la fortaleza del enlace de hidrógeno formado.

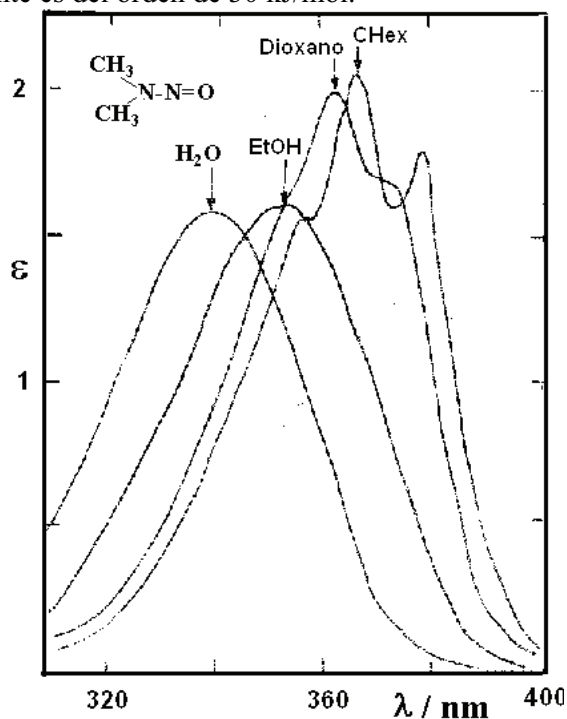
La excitación electrónica ocurre en un lapso de tiempo tan corto que el sistema no puede readaptarse a la nueva distribución electrónica del estado excitado (Principio de Frank-Condon). La promoción de un electrón  $n$  al orbital  $\pi^*$  elimina la posibilidad de estabilización del estado excitado por enlace de hidrógeno. El resultado neto es un desplazamiento hipsocrómico de las bandas  $n\pi^*$  al aumentar la polaridad del solvente. Esto se muestra esquemáticamente en la Figura 2.24.

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



**Figura 2.24** Efectos de la solvatación específica por enlaces de hidrógeno sobre las bandas  $n\pi^*$

Los efectos del cambio de solvente son también muy marcados en las bandas  $n\pi^*$  de la N-nitroso dimetilamina como se observa en la Figura 2.25. El desplazamiento de la banda al pasar de ciclohexano a agua sugiere que la fortaleza del enlace de hidrógeno en este último solvente es del orden de 30 kJ/mol.



**Figura 2.25** Efecto del solvente sobre la banda  $n\pi^*$  de la N-nitrosodimetilamina.

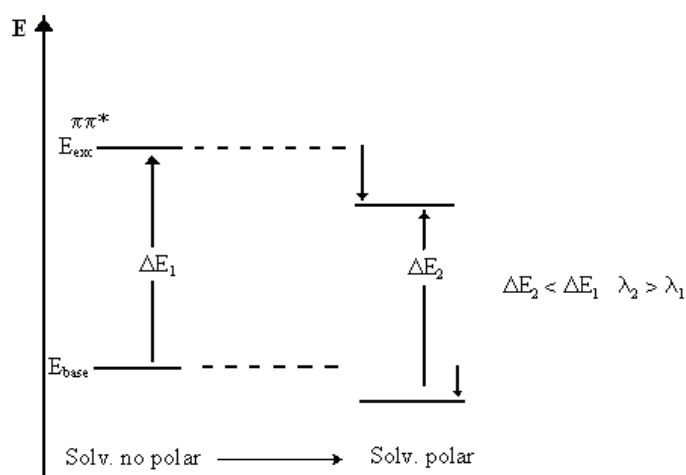
**Bandas  $\pi\pi^*$ .**

La acción de los solventes polares sobre las bandas de origen  $\pi\pi^*$  no es tan regular como el observado en el caso de las bandas  $n\pi^*$ .

En general el efecto depende de la polaridad del soluto y su variación al pasar al estado excitado. En el caso de solutos no polares (por ejemplo hidrocarburos aromáticos alternantes)

los efectos de la polaridad del solvente sobre la posición de las bandas de absorción electrónicas son débiles.

En muchas transiciones electrónicas en compuestos polares, el estado excitado es más polar que el estado base (por ejemplo en las bandas de transferencia de carga en derivados bencénicos). La caja de solvatación creada por el soluto polar en su estado base favorece una estabilización adicional del estado excitado, que es aún más polar tal como se muestra en la Figura 2.26. Es por esta razón que muchas veces se observa un desplazamiento batocrómico de las bandas  $\pi\pi^*$  al aumentar la polaridad del solvente. Este efecto ya fue señalado en el caso de las enonas y dienonas. Podemos resumir entonces que las bandas de origen  $\pi\pi^*$  son poco sensibles o se desplazan batocromicamente al aumentar la polaridad del solvente dependiendo del cambio en la polaridad de la molécula al excitarse.



**Figura 2.26** Efecto de la solvatación sobre las bandas  $\pi\pi^*$

## **2.7 Aplicaciones de la Espectroscopía Ultravioleta-Visible.**

### **2.7.1 Determinación de estructuras.**

La Espectroscopia UV-Visible se ha aplicado en el campo de la elucidación de estructuras de compuestos orgánicos desde los años 40 del siglo XX. El desarrollo de otros métodos más potentes ha reducido el margen de aplicación de esta técnica, que permanece como método válido para detectar con rapidez la presencia de insaturación conjugada, asociada siempre con intensa absorción en esta región del espectro. En efecto la presencia de bandas intensas en el espectro UV cercano o visible es una indicación clara de la presencia de este elemento estructural. Tienen además cierta utilidad las bandas débiles de tipo  $n\pi^*$  para detectar ciertos grupos funcionales (carbonilos en cetonas y aldehidos, ciertos grupos funcionales nitrogenados). La aplicación mas detallada de la técnica requiere una clasificación de primera mano de las transiciones observadas como  $\pi\pi^*$  o  $n\pi^*$ . A tal efecto se utilizan las propiedades resumidas en la Tabla 2.18.

En la literatura se encuentran reportados los espectros UV-Visible de cientos de miles de compuestos orgánicos. El espectro UV se ha convertido en una propiedad física de gran utilidad para caracterizar un compuesto. Dada la facilidad experimental de registro de un espectro UV no debe desecharse como elemento corroborativo de una estructura propuesta.

En la Tabla 2.19 se ofrece a manera de resumen las características principales de los espectros UV-Visible de diferentes tipos de compuestos orgánicos.

**Tabla 2.18 Características de las bandas  $\pi\pi^*$  y  $n\pi^*$ .**

Característica	Transiciones $\pi\pi^*$	Transiciones $n\pi^*$
Posición	Variable, depende del grado de sustitución y de la conjugación. Sólo aparecen en UV-cercano si hay al menos 2 dobles enlaces conjugados.	Variable. Si aparecen lo hacen siempre a longitudes de onda mayores que las bandas $\pi\pi^*$
Intensidad	Generalmente intensas. Valores típicos de $\epsilon_{\max}$ del orden de 10000. Si son prohibidas por simetría generalmente $\epsilon_{\max} > 200$	Generalmente muy débiles. Valores típicos de $\epsilon_{\max}$ del orden de 100. Para ciertos grupos puede ser mayor
Efecto del aumento de polaridad del solvente	Variable. Puede ser débil o batocrómico	Desplazamientos hipsocrómicos.

**Tabla 2.19 Características de los espectros UV-Visible de compuestos orgánicos.**

Tipo de compuesto	Transiciones	Características
Hidrocarburos saturados	$\sigma\sigma^*$	Transparentes en UV-Vis
Alquenos	$\pi\pi^*$	Etileno $\lambda_{\max}=165\text{nm}$ ( $\epsilon=10000$ ). Doble enlace muy sustituido o unido a auxóchromos puede dar absorción final cerca de 200nm.
Polienos	$\pi\pi^*$	-Dienos: $\lambda_{\max}\approx 220\text{nm}$ ( $\log \epsilon$ 3,9-4.3) -Dienos homoanulares: $\lambda_{\max}> 250\text{nm}$ ( $\log \epsilon =3.7-3.9$ ) (Reglas de Fieser) -Polienos: $\lambda_{\max} = 220 +30(n-2)$ ( $\log \epsilon >4$ )
Alquinos	$\pi\pi^*$	Absorción final cerca de 200nm
Eteres, alcoholes	$n\sigma^*$	Absorción final cerca de 200nm
Aldehidos y cetonas saturados	$n\pi^*$	$\lambda_{\max}=270-300\text{nm}$ $\epsilon <100$
Aldehidos y cetonas $\alpha\beta$ insat.	$n\pi^*$ $\pi\pi^*$	$\lambda_{\max}=310-325\text{nm}$ $\epsilon <100$ $\lambda_{\max}=210-235\text{nm}$ $\log \epsilon =3.7-4.3$
Acidos carbox. y derivados	$n\pi^*$	Sin absorción definida a $\lambda > 230\text{nm}$
Acidos carbox. y derivados $\alpha\beta$ -insaturados	$\pi\pi^*$	$\lambda_{\max}< 230\text{nm}$ $\log \epsilon \approx 3.5$
Aminas y aminoácidos satur.	$n\sigma^*$	Absorción final. $\lambda_{\max}< 220\text{nm}$ $\log \epsilon \approx 2$
Haluros de alquilo saturados	$n\sigma^*$	Absorción final. Sólo los yoduros absorben cerca de 260nm $\log \epsilon \approx 2.5$
Aromáticos (alternantes)	$\pi\pi^*$	Banda primaria: $\lambda_{\max} = 205-260\text{nm}$ $\log \epsilon \approx 4$ . Banda secundaria: $\lambda_{\max} = 260-300\text{nm}$ $\log \epsilon =2.5-3.5$ . Conjugación puede sumergir banda secundaria. Efectos del pH sobre anilinas y fenoles.
Azometinos, oximas, nitrilos	$\pi\pi^*$	Transparentes en UV cercano, si son $\alpha\beta$ insat. $\lambda_{\max}=210-230\text{nm}$ $\log \epsilon \approx 4$
Azo compuestos	$n\pi^*$	$\lambda_{\max}\approx 350$ $\epsilon < 30$
Nitrocompuestos saturados	$n\pi^*$	$\lambda_{\max}\approx 270$ $\epsilon < 30$
Nitrosocompuestos	$n\pi^*$	$\lambda_{\max}\approx 300$ $\epsilon \approx 100$ $\lambda_{\max}\approx 660$ $\epsilon < 50$
Sulfonas saturadas		Transparentes en UV cercano
Sulfóxidos saturados	$n\pi^*$	$\lambda_{\max}\approx 220$ $\epsilon < 2000$
Tiocarbonilos	$n\pi^*$	Posición variable usualmente $\lambda_{\max}>300\text{nm}$ $\lambda_{\max}=250-320\text{nm}$
	$\pi\pi^*$	

### 2.7.2 Aplicaciones analíticas cuantitativas.

La Espectroscopia Ultravioleta-Visible es un método de profusa aplicación en la determinación cuantitativa de sustancias. Por su sensibilidad, bajo costo de los espectrofotómetros, la selectividad, rapidez y precisión, los métodos analíticos basados en la utilización de la ley de Lambert-Beer tienen una gran difusión en los laboratorios de control de procesos industriales y de análisis clínico.

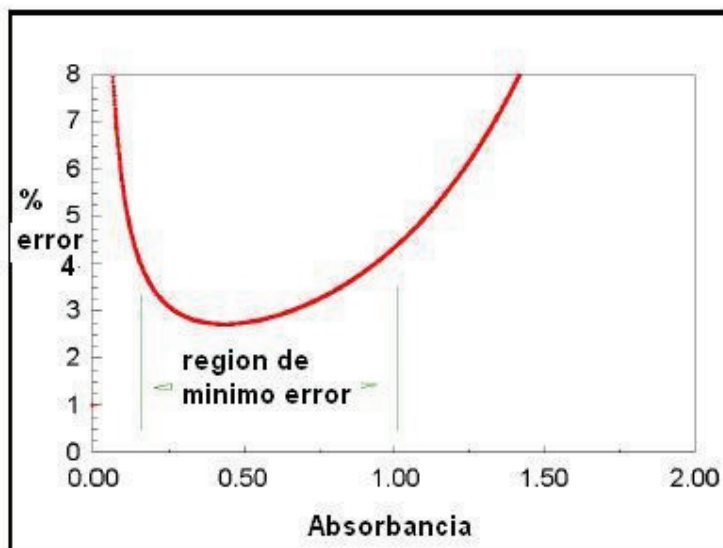
El cumplimiento de la relación lineal entre absorbancia y concentración dada por dicha ley depende de determinadas condiciones que deben satisfacerse:

## Espectroscopia UV-Visible

1.-En la solución no deben presentarse equilibrios que dependan de la concentración de las especies. Es decir, la ley de Lambert-Beer es una ley límite válida solo para soluciones diluidas.

2.-Debe utilizarse luz monocromática. Esta condición puede considerarse satisfecha cuando la anchura espectral de radiación que abandona el monocromador sea sensiblemente menor que la anchura media de las bandas de absorción a utilizar.

3.-Los errores en la determinación de absorbancia son aceptables en el rango 0.2-1.0, tal como se muestra a continuación, siendo recomendable trabajar en el rango 0.3-0.8. En los equipos más modernos la precisión fotométrica que se alcanza permite extender los límites antes mencionados.



La determinación de la concentración de numerosos productos en solución mediante la espectroscopia UV solo está limitada por la necesaria absorción en esta región de la especie a determinar. Ejemplos típicos son la determinación de ácidos insaturados como el sórbico y el úrico, la serotonina, el triptófano y sus metabolitos, las clorofilas, muchos alcaloides, las vitaminas A, B<sub>2</sub>, C y B<sub>12</sub>, la tiamina, los carotenos. En las proteínas es común determinar el contenido de tirosina y triptófano (aminoácidos con residuo aromático) por medio de la absorción en UV y utilizar esta absorción para la detección de proteínas o péptidos. También es posible desarrollar determinaciones de compuestos que no absorben en el UV por transformación cuantitativa de los mismos en especies absorbentes. Así la adrenalina se puede determinar como adenocromo a  $\lambda = 529$  nm por su reacción con el yodo.

La técnica puede utilizarse en el análisis de mezclas siempre y cuando las sustancias posean espectros apreciablemente diferentes. Si una mezcla contiene dos sustancias (1 y 2) que absorben ambas en la región UV-Vis y no es posible seleccionar longitudes de onda para las absorbancias independientes de cada una de ellas, pueden determinarse las concentraciones de ambas sustancias, partiendo de la aditividad de las absorbancias. Así, la absorbancia a una longitud de onda  $\lambda'$  será:

$$A' = l(\epsilon'_1 c_1 + \epsilon'_2 c_2) \quad [2.16a]$$

A otra longitud de onda  $\lambda''$  tendremos:

$$A'' = l(\epsilon''_1 c_1 + \epsilon''_2 c_2) \quad [2.16b]$$

Conocidos los valores de las cuatro absorptividades, la concentración de los dos componentes 1 y 2 se obtiene midiendo las absorbancias  $A'$  y  $A''$ . Lo más conveniente es seleccionar las longitudes de onda de forma tal que los dos compuestos tengan absorptividades bien diferentes a dichas longitudes de onda.

Cuando la suma de las concentraciones ( $c = c_1 + c_2$ ) de los dos componentes se conoce, se puede establecer una razón entre  $c_1$  y  $c_2$ . Sustituyendo en la ecuación [2.16] y reordenando se obtiene:

$$c_1 = \frac{A/l - \varepsilon_2 c}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \quad [2.17]$$

La medición de la absorbancia  $A$  a una longitud de onda es en este caso suficiente.

Métodos para el análisis de sistemas multicomponentes siguen el procedimiento antes descrito para dos componentes siguiendo el criterio de que la absorbancia a cualquier longitud de onda particular para una mezcla de sustancias absorbentes se puede expresar como contribuciones independientes:

$$A = l(\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + \dots + \varepsilon_n c_n) \quad [2.18]$$

### **2.7.3 Determinación de constantes químico-físicas.**

#### **Equilibrio ácido-base.**

Es posible determinar diferentes tipos de constantes de equilibrio: ácido-base, tautomérica, de formación de complejos, etc. Condición necesaria es que las especies involucradas en el equilibrio difieran en su absorción en el UV-Visible.

Equilibrio de disociación ácido-base.

La constante de disociación de un ácido HA en un solvente SH (asumiendo soluciones diluidas, coeficientes de actividad unitarios) viene dada por:



$$pK_a = -\log K_a \quad [2.20]$$

y para la base conjugada:  $K_b = K_p/K_a$  [2.21]

donde:  $K_b$  es la constante de disociación básica y  $K_p$  es la constante de disociación del solvente:



En solución acuosa, teniendo en cuenta la desviación de la idealidad, tendremos:

$$pK = pH - \log[c_{A^-}]/[c_{HA}] - \log \gamma_{H^+} \quad [2.23]$$

El último término es la corrección debida a la actividad no unitaria del protón solvatado ( $\gamma_{H^+}$  - coeficiente de actividad). La utilización de soluciones reguladoras permite obviar este último término. Si las especies  $A^-$  y HA presentan diferentes características espectrales es posible determinar el pK. Determinando los espectros a valores extremos de pH donde tengamos la certeza de que las especies presentes son casi exclusivamente  $A^-$  y HA se evalúan a una longitud de onda determinada  $\varepsilon_{A^-}$  y  $\varepsilon_{HA}$ .

A pH muy ácido:  $A_{HA} = c \varepsilon_{HA}$

A pH muy básico:  $A_{A^-} = c \varepsilon_{A^-}$  [2.24]

A pH intermedio:  $A = c_{A^-} \varepsilon_{A^-} + c_{HA} \varepsilon_{HA}$  y  $c = c_{A^-} + c_{HA}$

Donde:  $c$ -concentración total y  $c_i$  - concentración de las formas ácida y básica, (se asume el uso de cubetas de paso óptico estándar de 1 cm).

A partir de las ecuaciones anteriores se puede obtener:

$$c_{A^-}/c_{HA} = (A - A_{HA})/(A_{A^-} - A) \quad [2.25]$$

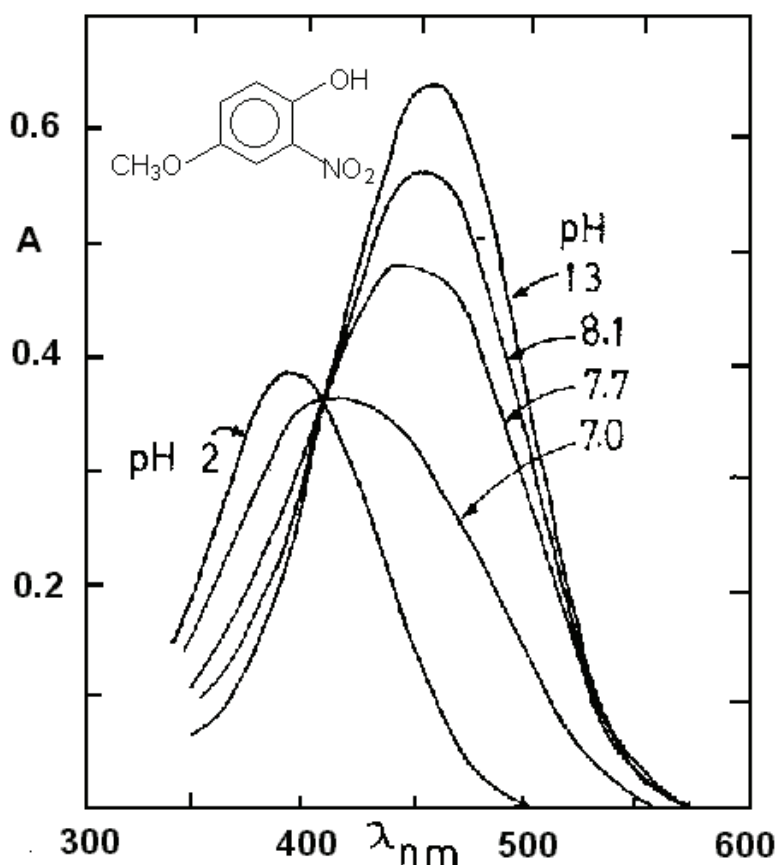
y entonces:

$$pK = pH - \log\left[\frac{A - A_{HA}}{A_A - A}\right] \quad [2.26]$$

Podemos determinar el pK midiendo las absorbancias a determinada longitud de onda de las soluciones correspondientes a pH extremos y a un pH intermedio.

En general se hacen determinaciones de espectros a diferentes pH haciendo uso de soluciones reguladoras (buffers). En presencia de un equilibrio (relación estequiométrica entre las especies absorbentes) se encuentran los denominados puntos isobásticos donde las absorbancias de las especies en equilibrio son iguales y cuya absorbancia es independiente del pH. Un ejemplo se observe en la Figura 2.27.

El método es útil para determinar valores de pK en el intervalo 1-12. Para ácidos y bases muy débiles se puede utilizar el método anterior pero hay que emplear otras expresiones para la acidez (funciones de acidez de Hammett). Pueden asimismo estudiarse equilibrios ácido-base en solventes no acuosos.

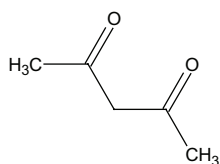


**Figura 2.27** Espectro del 2-nitro,4-metoxifenol en agua a diferentes pH.

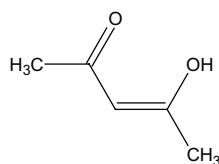
### **Equilibrio tautomérico.**

Al igual que en caso anterior podrán ser estudiados estos equilibrios si ambas formas absorben de manera diferente en UV-Visible. Así puede estudiarse el equilibrio tautomérico ceto-enólico donde hay una variación significativa en el grupo cromóforo de la forma ceto a la forma enólica como se muestra para la acetilacetona:

## Espectroscopia UV-Visible



Forma ceto



Forma enólica

En la forma ceto tenemos 2 cromóforos carbonílicos aislados (banda  $n\pi^*$ ) y en la forma enólica una enona sustituida (banda intensa  $\pi\pi^*$ ). Así vemos en la Tabla 2.20 las características de la absorción de las 2 formas en equilibrio ceto-enólico de varios compuestos:

**Tabla 2.20 Características de la absorción de las formas ceto y enólica.**

Compuesto	Forma ceto		Forma enólica	
	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\epsilon_{\max}$
Acetoacetato de etilo	275	100	245	18000
Acetilacetona	275	100	270	12000
Benzoilacetona	245	10000	245	55000
	310	50	310	15000

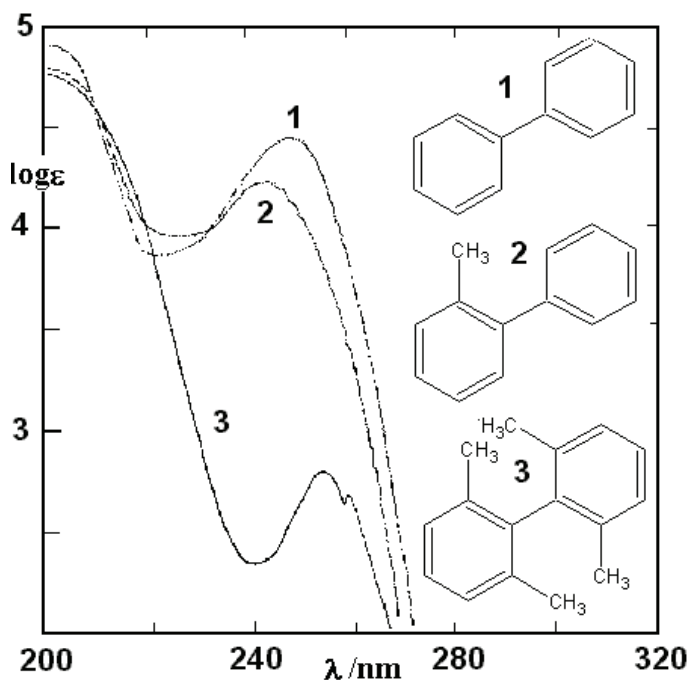
El equilibrio cetoenólico es muy sensible al solvente, tal como se muestra en la Tabla 2.21. En solventes no polares se favorece la forma enólica donde un puente de hidrógeno intramolecular reduce la interacción de los grupos polares con el entorno.

**Tabla 2.21 Equilibrio cetoenólico; efectos del solvente.**

Solvente	Acetoacetato de etilo			Acetilacetona		
	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\epsilon_{\max}$	% enol	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\epsilon_{\max}$	% enol
Hexano	244	8100	51	269	12100	96
Eter	244	5100	32			
Etanol	246	1900	12	272	9500	84
Agua	255	120	0	277	1900	15

### **2.7.4. Estudio de efectos estéricos.**

Las interacciones de tipo estérico que modifican el grado de conjugación de un sistema influyen poderosamente en las características de absorción de dicho sistema en el UV. En líneas generales la interacción estérica moderada se evidencia primero en una reducción sustancial de la absorptividad molar seguida, al intensificarse, de un marcado desplazamiento hipsocrómico de las bandas. Podemos ilustrar estos efectos en el caso de los bifenilos ortosustituídos cuyos espectros se muestran en la Figura 2.28. Como vemos el sistema 3 presenta un espectro muy semejante al del benceno indicando la existencia de 2 cromóforos aromáticos casi independientes, los anillos bencénicos se encuentran formando un ángulo diédrico entre sus planos cercano a  $90^\circ$ .



**Figura 2.28** Espectros UV del bifenilo, 2-metilbifenilo y 2,6,2',6'-tetrametilbifenilo

### 2.7.5. Cinética de reacciones.

La Espectroscopía Ultravioleta-Visible se utiliza extensamente para determinar parámetros cinéticos de reacciones químicas mediante el registro en el tiempo de la variación de la absorbancia del sistema. Requisito indispensable para aplicar esta técnica es la diferencia significativa en la absorción de reactivos y productos.