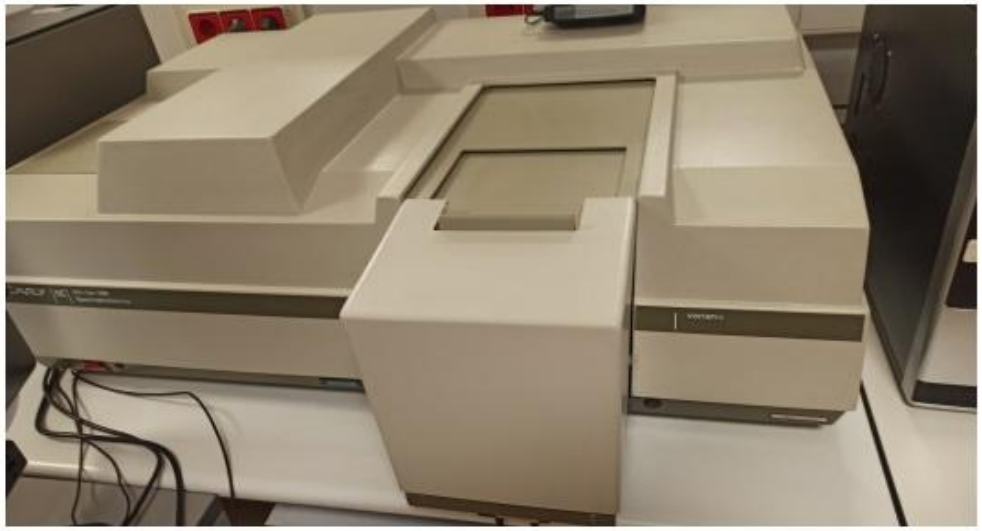
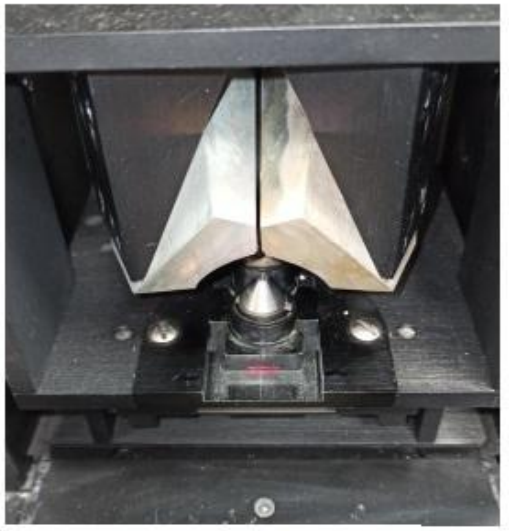
Espectroscopía UV-VIS-NIR

a)

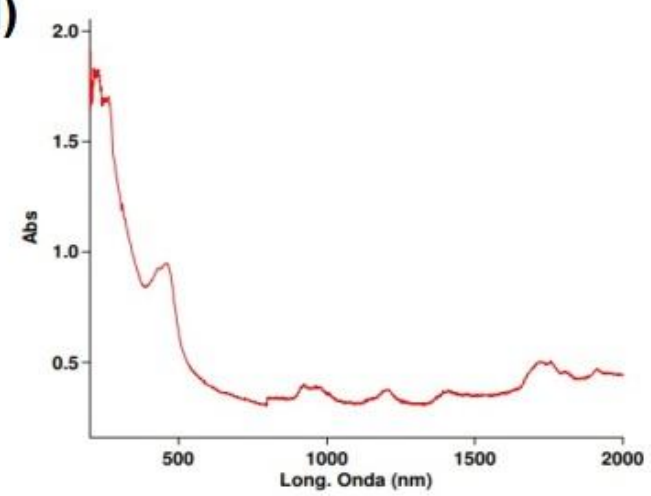


b)



c)

d)



Nuestro Equipamiento

a) espectrofotómetro UV-VIS-NIR Varian (ahora Agilent) Cary 5E. b) dispositivo Praying Mantis para la medida de Reflectancia Difusa en muestras sólidas. c) portamuestras con 2 posiciones para mayor / menor cantidad de muestra. d) espectro obtenido.

Consideraciones iniciales

Nuestro espectrofotómetro cuenta con dos accesorios:

- Accesorio portacubetas convencional para medidas en disolución.
- Dispositivo Praying Mantis para medidas de reflectancia difusa de muestras en fase sólida.

No obstante, dados los riesgos, ajustes y en general, el elevado tiempo que requiere el cambio de accesorio, se decidió dedicar este instrumento exclusivamente a la medida de muestras sólidas, muy especialmente teniendo en cuenta su escasa presencia en los laboratorios de la UGR, frente a la abundancia de equipos convencionales para medidas en disolución.

A diferencia de los ensayos en disolución que permiten medir cuantitativamente la concentración de soluto disuelto, las medidas en fase sólida solo son cuantitativas en lo referente a la posición de la banda de absorción en el eje de abscisas (longitud de onda del pico de absorción). La intensidad de la medida (Abs, %T, %R, etc.) en el eje de ordenadas es solo cualitativa, puesto que su valor depende en gran medida del grado de compactación de la muestra y de su grado de molturación (idealmente se requieren muestras finamente pulverizadas).

No obstante a lo anterior, este seminario abordará la espectroscopía desde el punto de vista mayoritario y más complejo de las medidas en disolución.

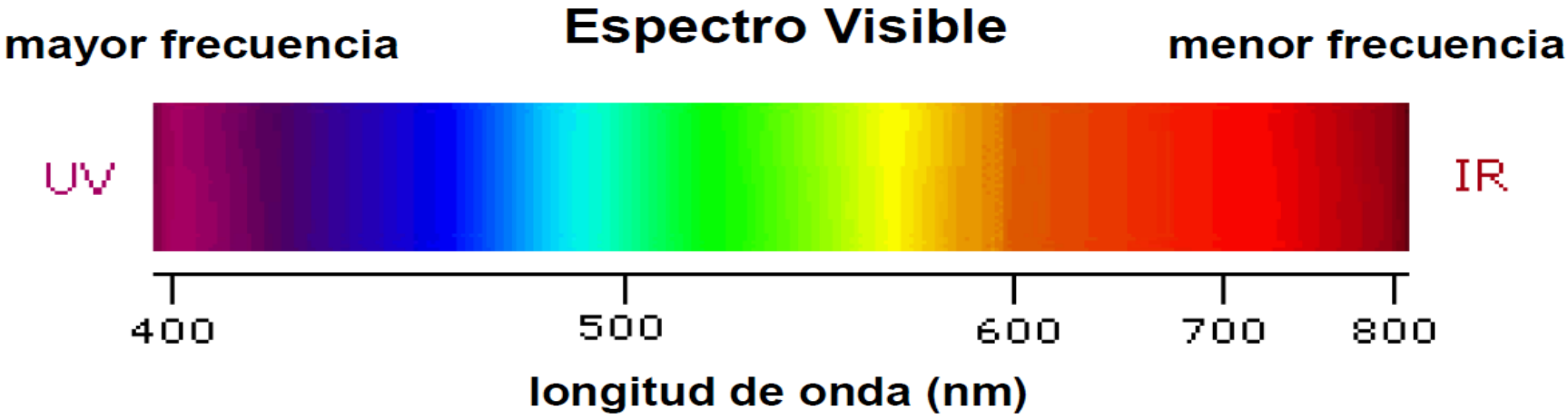
Espectro Electromagnético

Rayos Gamma, Rayos X: Ionización, ruptura de enlaces.

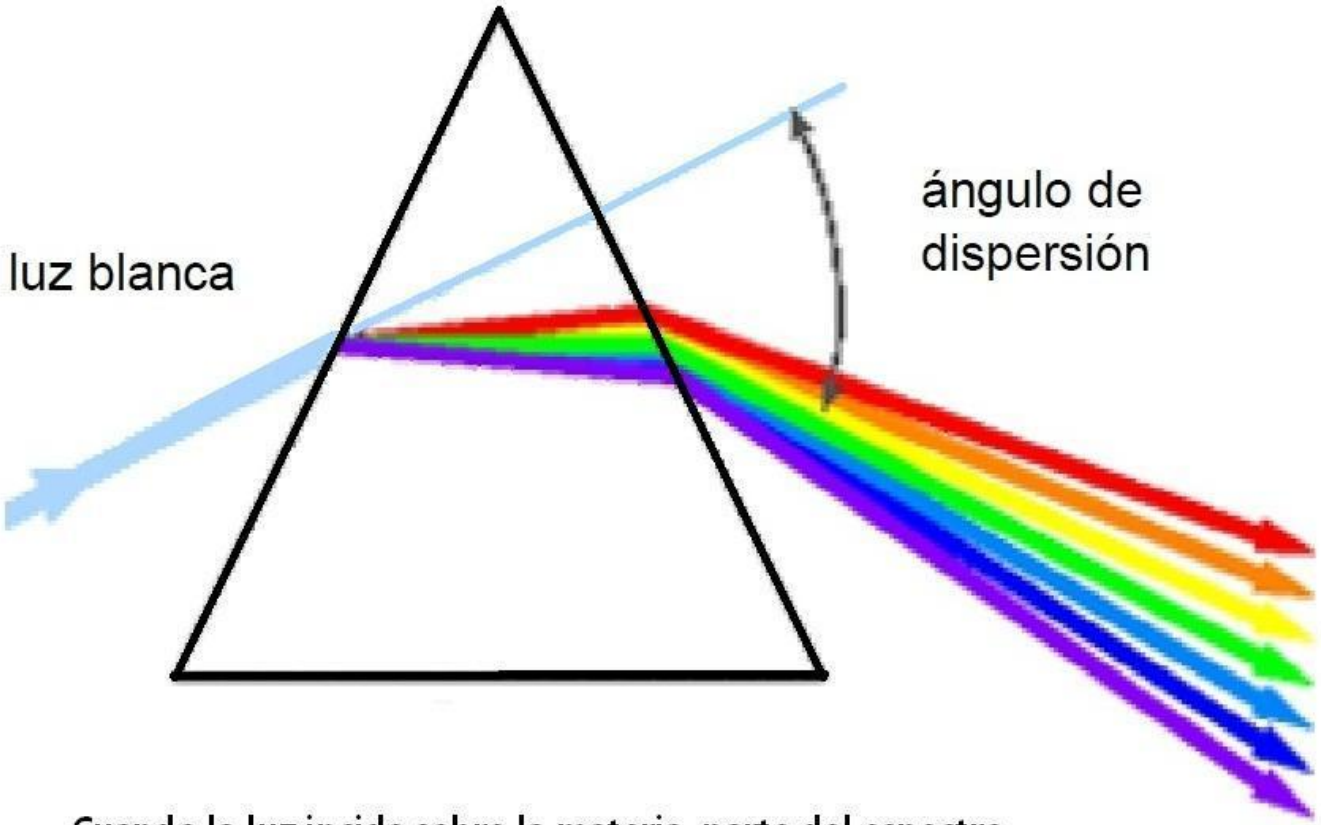
Ultravioleta y Visible: transiciones electrónicas.
(Poco frecuentes: Ruptura de enlaces, ionización).

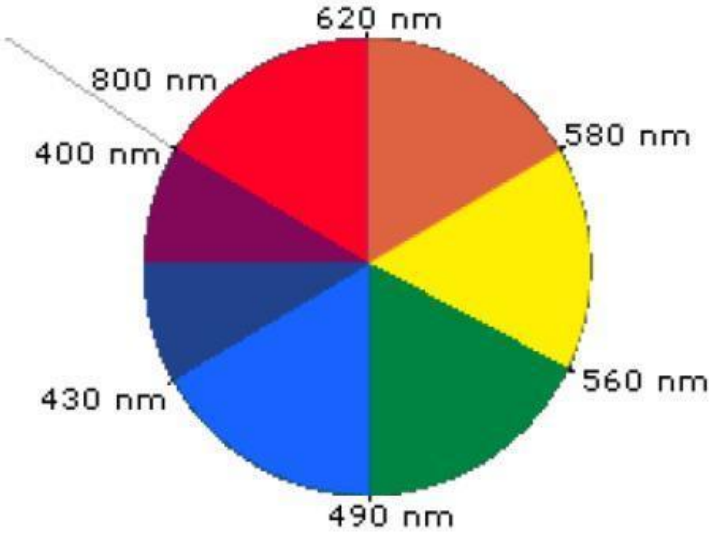
Infrarrojo: Vibraciones moleculares.

Microondas y Radio: Incremento del movimiento (calentamiento).



La luz del sol (blanca) está compuesta por una gama de rediación en las zonas del ultravioleta, visible e infrarojo





Cuando la luz incide sobre la materia, parte del espectro visible es absorbido y otra parte reflejado (color complementario).

¿ Porqué algunas sustancias se ven coloreadas (clorofila) y otras se ven blancas (aspirina) ?

Colores complementarios:

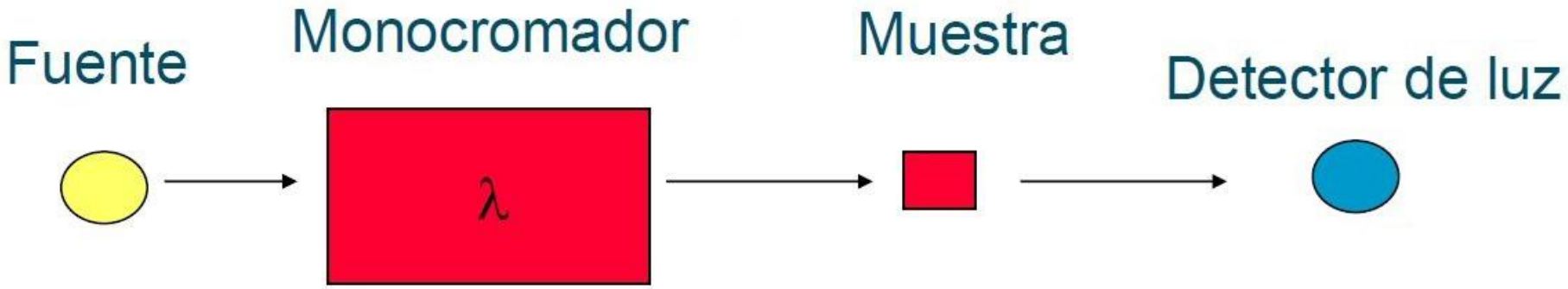
Absorción a 420-430 nm: se ve amarillo

Absorción a 500-520 nm: se ve rojo.

Absorción total: se ve negro

Reflexión total: se ve blanco

Instrumentación UV-VIS



Fuentes de luz: Lámparas (deuterio e hidrógeno; wolframio, xenón) o Láseres

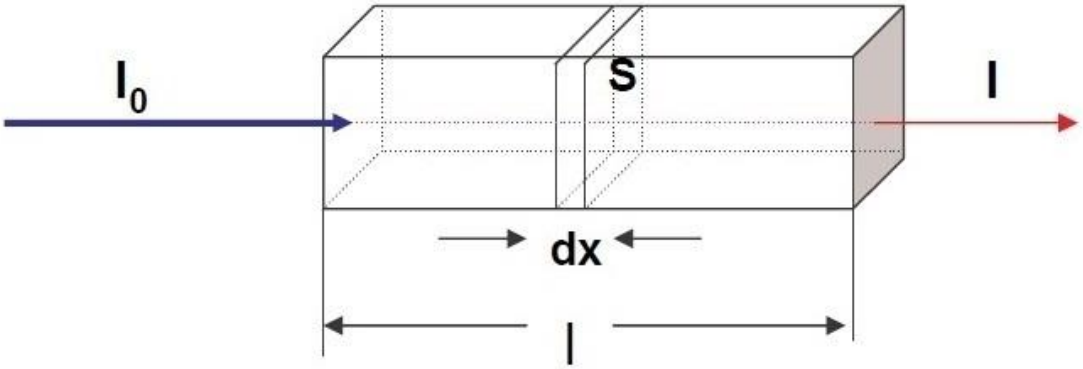
Detectores de radiación:

Detectores térmicos (la radiación eleva la Tª)

- Bolómetros. Cambio de resistividad al cambiar Tª
- Termopares y termopilas. Efecto termoeléctrico
- Piroeléctricos. Polarización eléctrica

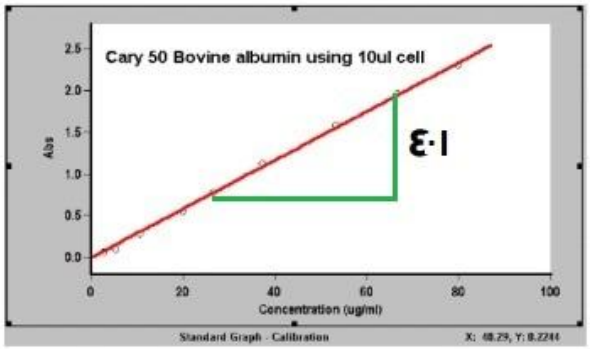
Detectores cuánticos

- Fotoconductores. Cambio de conductividad por bombeo fotónico
- Fotovoltaicos. La luz genera cambios en la intensidad de corriente
- Fotomultiplicadores. Dispositivo fotoeléctrico con un elemento interno de amplificación



Ley de Beer

Permite cuantificar la concentración de una muestra por UV



Concentración

En el elemento dx: $I = I_0 - dI$

Fracción de intensidad que se pierde = $-dI/I = A \cdot dx = \alpha \cdot c \cdot dx$ (A es constante)

Para una muestra contenida en una cubeta de ancho "l" (paso óptico):

$$-\int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = \alpha \cdot c \int_0^l dx$$

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot c \cdot l)$$

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}$$

$$\text{Transmitancia} = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}$$

$$Absorbancia = -\log T = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Limitaciones a la aplicabilidad de la ley de Beer

a) Limitaciones propias de la ley de Beer
- Disoluciones diluidas. Se precisa ausencia de interacciones
- Dependencia de ε del índice de refracción

b) Desviaciones químicas

c) Desviaciones instrumentales con radiaciones policromáticas

d) Desviaciones instrumentales en presencia de radiación parásita

ε: coeficiente de extinción (característico de cada sustancia)

l: ancho de la cubeta (cm)

c: concentración (moles/l)

Fundamentos de la Espectroscopía UV-Vis.

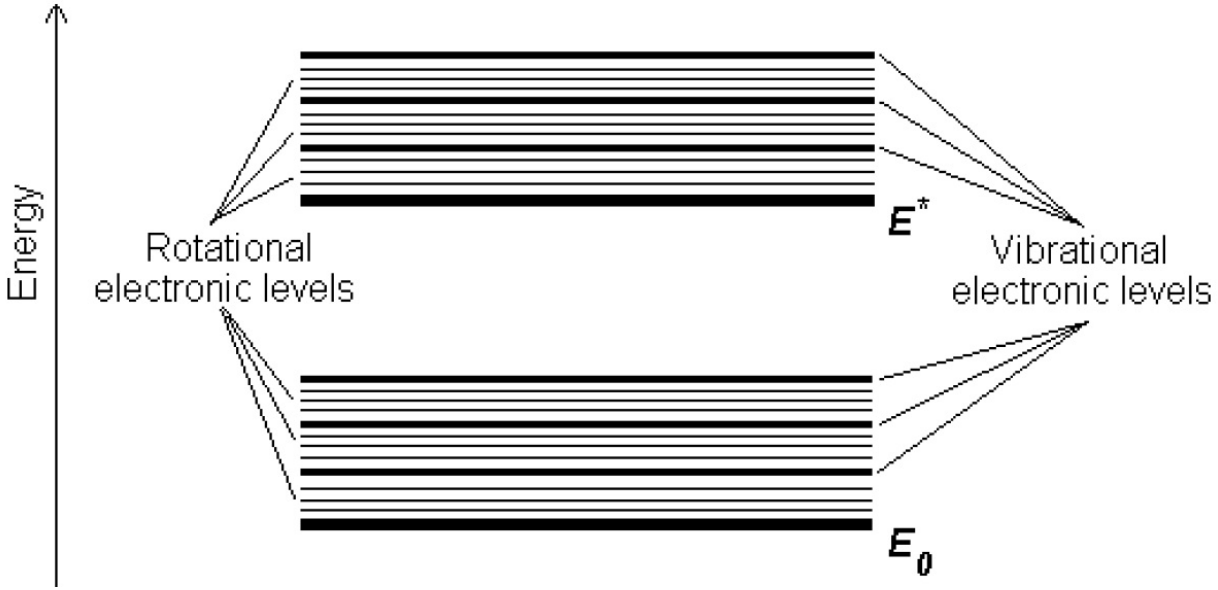
En espectroscopía UV-Vis se irradia con luz de energía suficiente como para provocar transiciones electrónicas (por eso se les llama también espectros electrónicos), es decir promover un electrón desde un orbital de baja energía a uno vacante de más alta energía.

Todas las moléculas orgánicas son capaces de absorber la radiación electromagnética en esa zona del espectro (casi todas también en IR).
A los Grupos funcionales que absorben luz se les llama **Cromóforos.**

Las energías de excitación relacionadas con los electrones que forman los enlaces Sencillos son muy elevadas de forma que su absorción se restringe a la zona del UV de vacío (<185 nm), lo que conlleva dificultades para la realización del trabajo experimental.

La zona de longitudes de onda que se registra en un espectro UV-Vis está comprendida entre 200 y 800 nm. En esta zona no absorben dobles ni triples enlaces aislados. Solo van a presentar absorción los enlaces π conjugados y heteroátomos con pares de electrones no compartidos (O, N), así como transiciones que implican electrones d y f (en elementos de la primera y segunda series de transición y por iones lantánidos y actínidos) y transiciones por transferencia de carga Metal → Ligando y Metal → Metal.

Niveles energéticos de la molécula

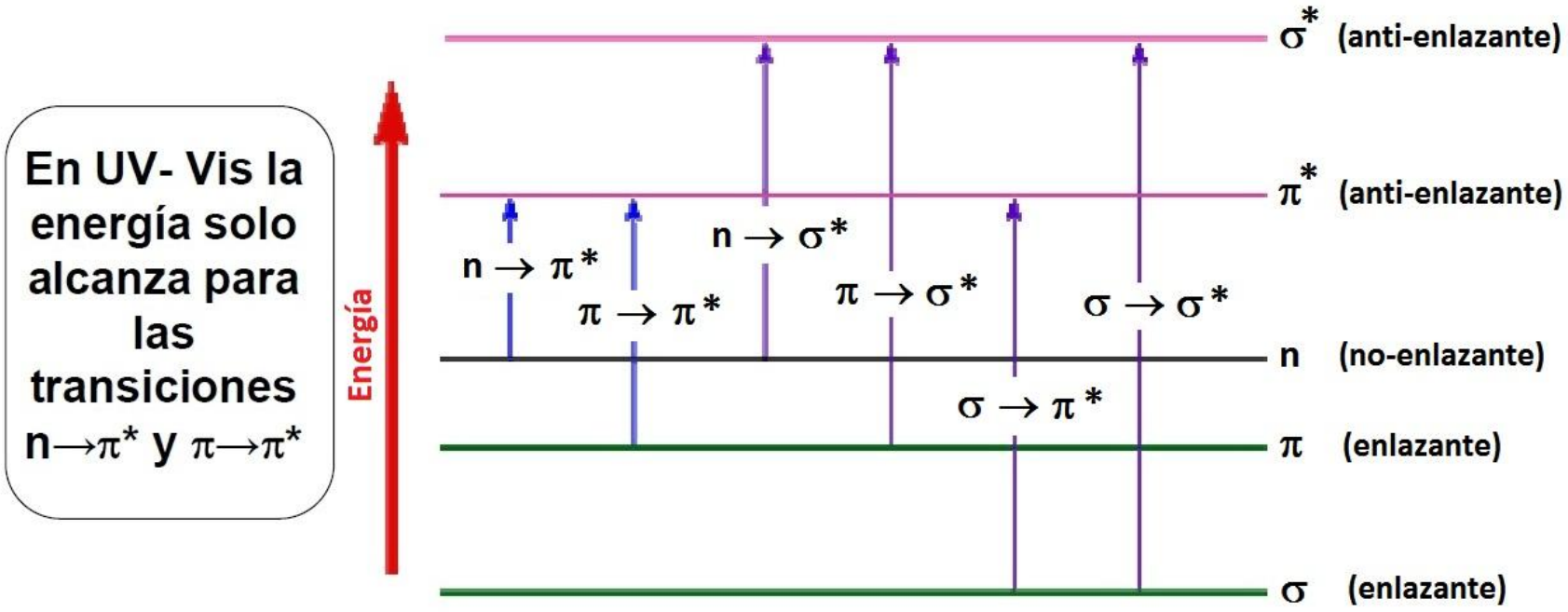


El espectro se registra como Absorbancia (A) vs. longitud de onda (λ).

Las bandas del espectro UV son anchas porque incluyen la estructura fina de transiciones vibracionales y rotacionales de menor energía.

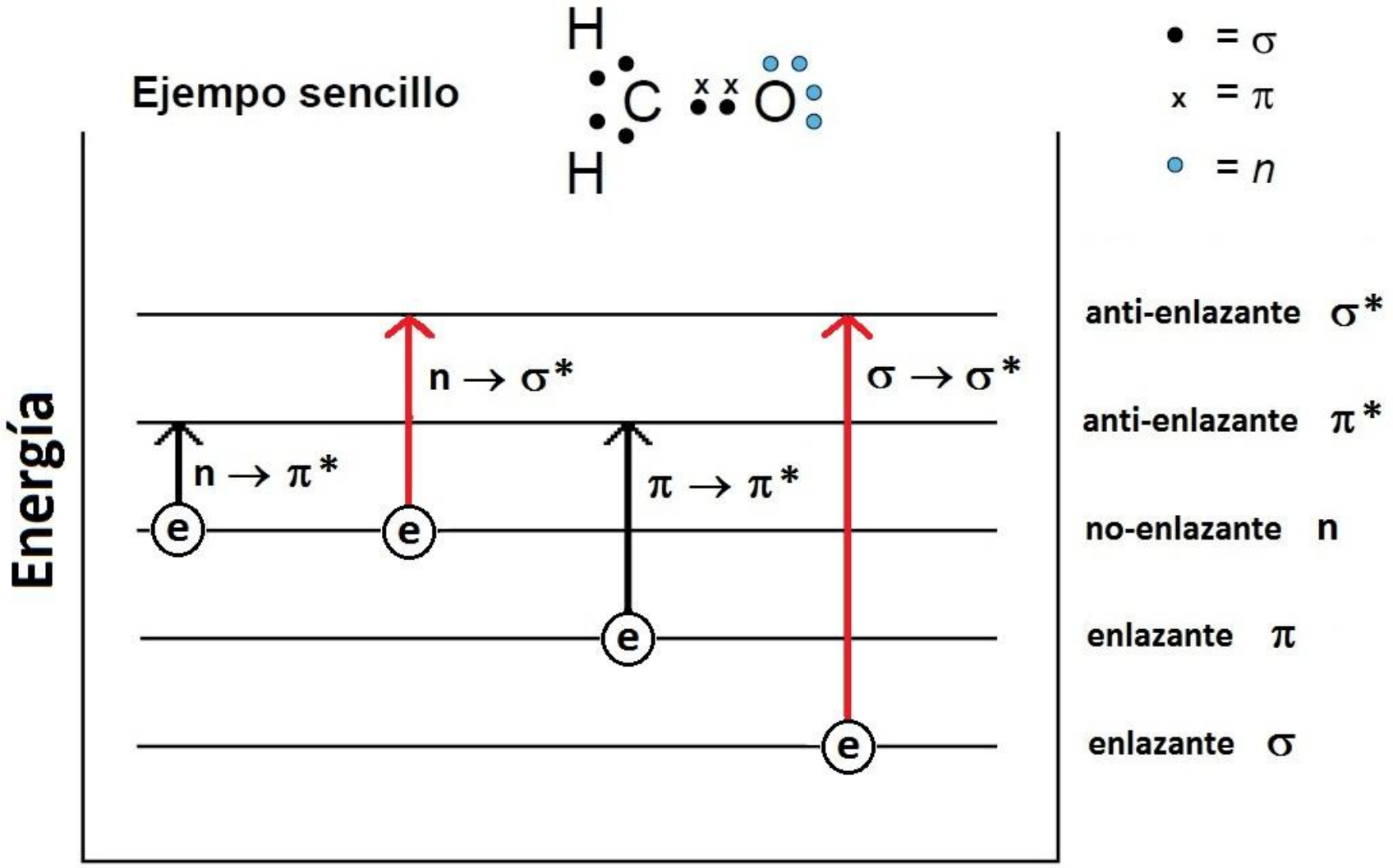
Las transiciones más favorecidas se producen entre el orbital ocupado de energía más alta (HOMO) y el orbital desocupado de energía más baja (LUMO).

Transiciones electrónicas posibles entre orbitales



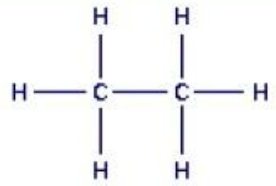
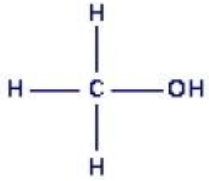
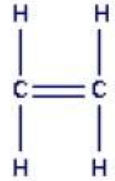
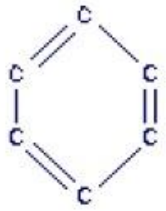
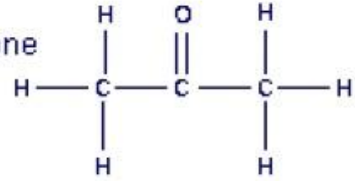
n: orbital que contiene un par de electrones no compartidos, ej en O, N, Cl.

Transiciones activas en UV-Vis

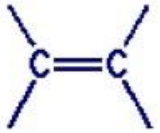


Color rojo: **Normalmente se requiere Ultravioleta de vacío para ver estas transiciones electrónicas.**

Transiciones en la zona UV-VIS

Molecule	Transition	λ_{max} (nm)
Ethane 	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135
Methanol 	$\sigma \rightarrow \sigma^*$ $\eta \rightarrow \sigma^*$	150 183
Ethylene 	$\pi \rightarrow \pi^*$	175
Benzene 	$\pi \rightarrow \pi^*$	254
Acetone 	$\eta \rightarrow \pi^*$	290

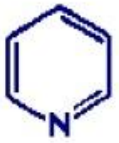
Desplazamientos por enlaces conjugados



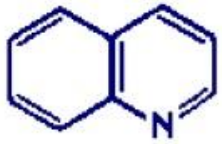
λ_{max} 180-200 nm
ε = 10,000

λ_{max} 217 nm
ε = 21,000

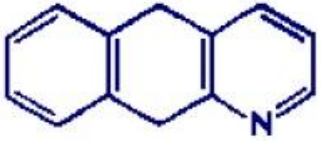
λ_{max} 258 nm
ε = 35,000



λ_{max} 250 nm

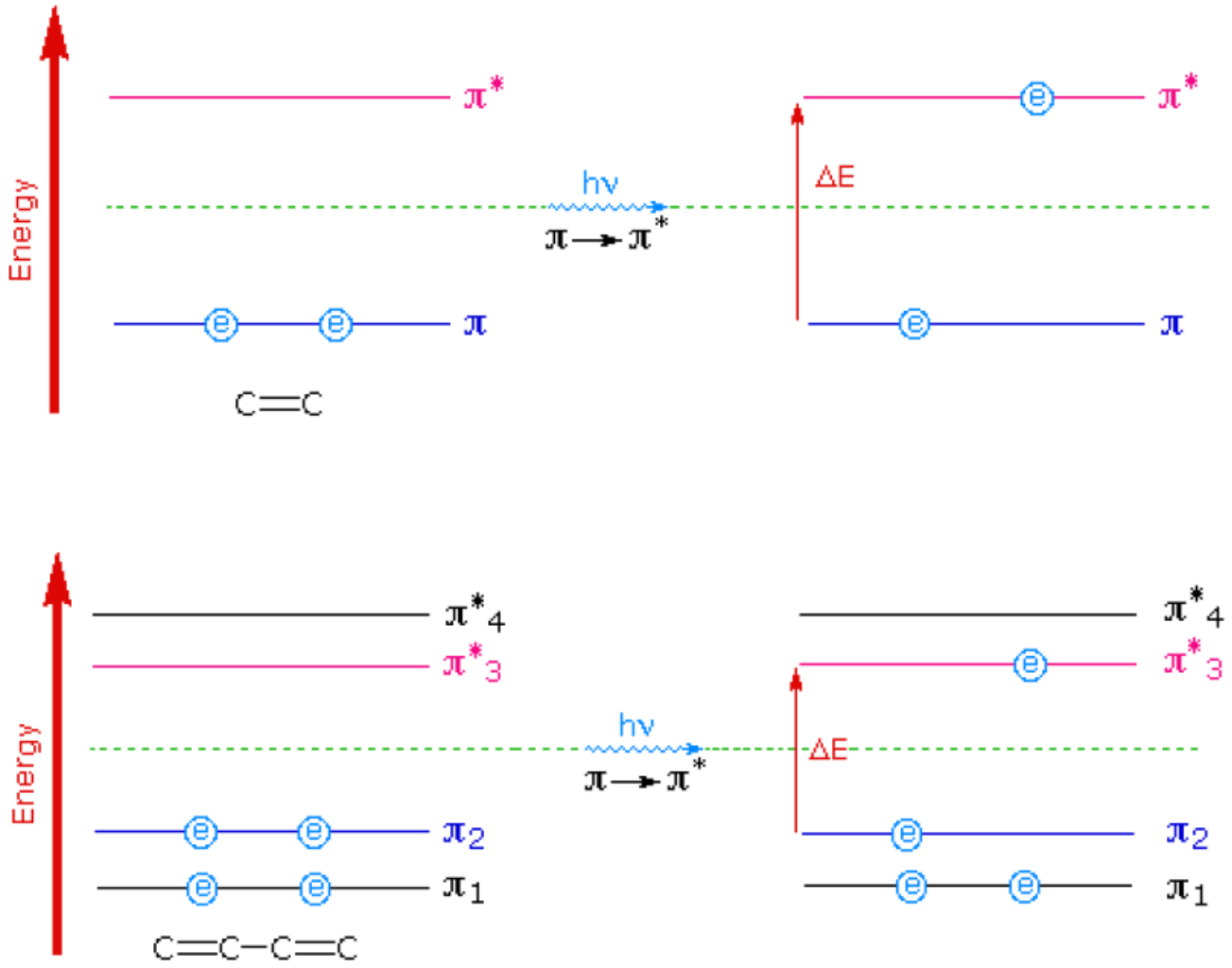


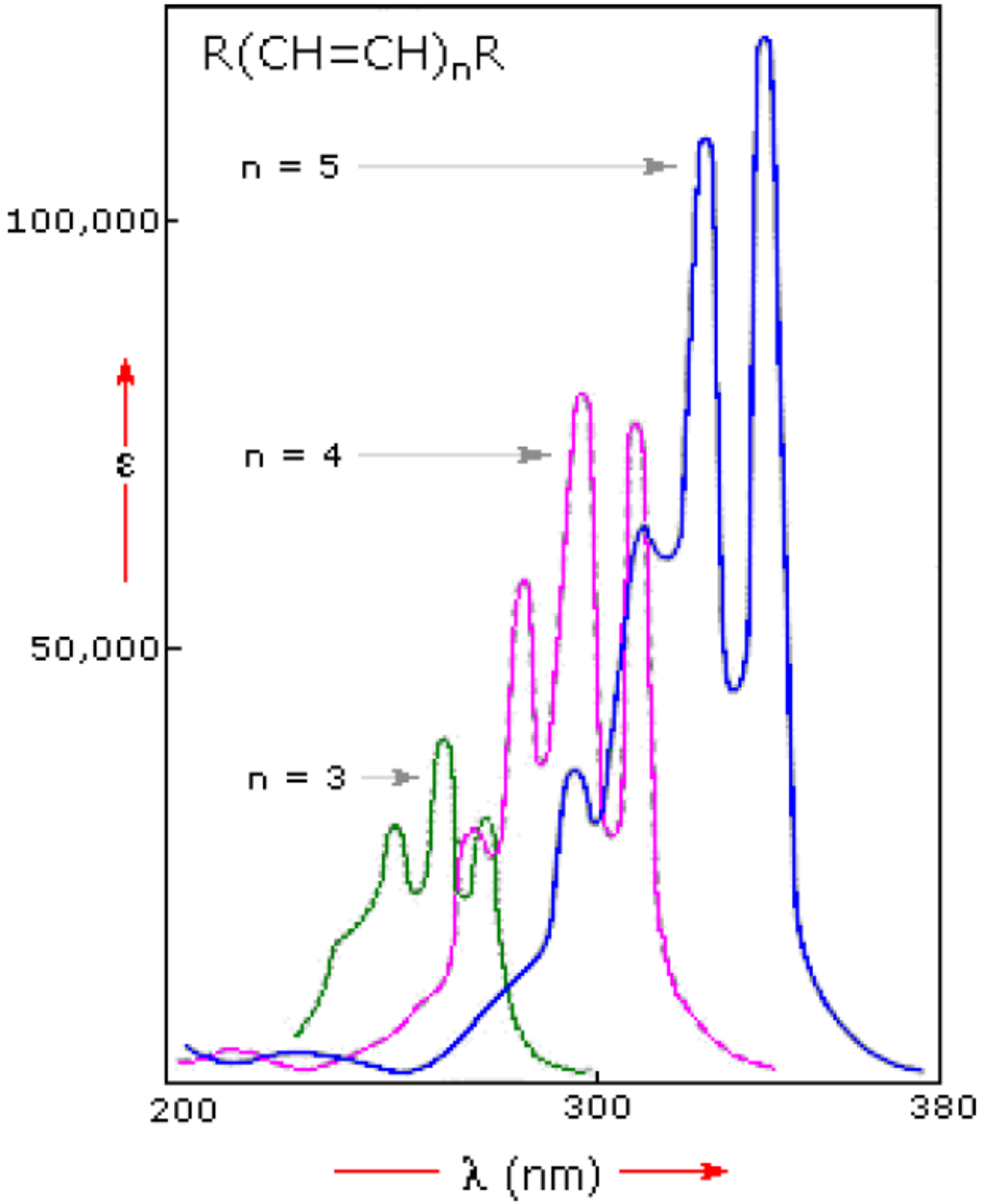
λ_{max} 290 nm



λ_{max} 360 nm

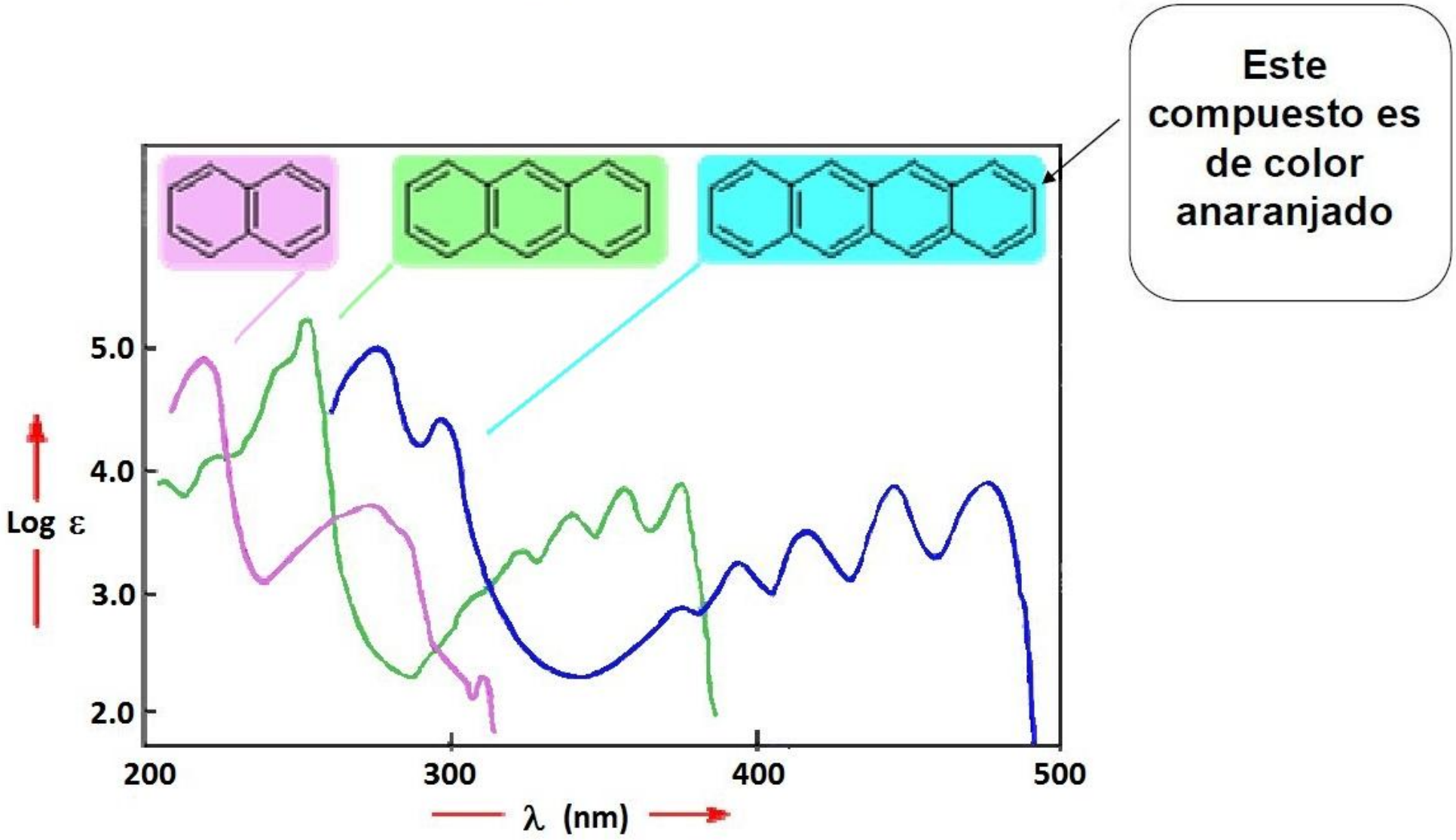
La conjugación acerca al HOMO y al LUMO del sistema → disminuye ΔE de la transición → ésta ocurre a λ mayor





A medida que aumenta la conjugación, el sistema absorbe a λ mayores , o sea más hacia el visible

A mayor conjugación de sistemas aromáticos la absorción se desplaza al visible



Campos de aplicación

- Medidas cuantitativas de concentraciones de disoluciones.
- Estudios de interacción con disolventes.
- Análisis de color.
- Identificación de compuestos.
- Análisis de estructura.
- Medidas de absorbancia en fase sólida mediante la técnica de Reflectancia difusa.
- Cálculo de magnitud de desdoblamiento en campos cristalinos.
- Asignación de transiciones **d→d**.
- Información sobre geometría de complejos.