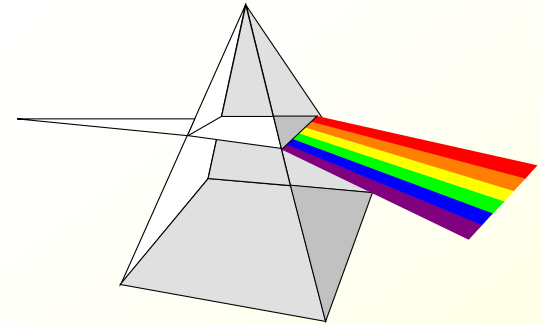


ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR EN ULTRAVIOLETA - VISIBLE

- Absorción de especies orgánicas e inorgánicas
- El espectrofotómetro
 - Componentes
 - Equipos
 - Diseños
- Aplicaciones Analíticas
 - Análisis cuantitativo
 - Análisis de mezclas
 - Valoraciones Espectrofotométricas
 - Cálculo de constantes de Equilibrio



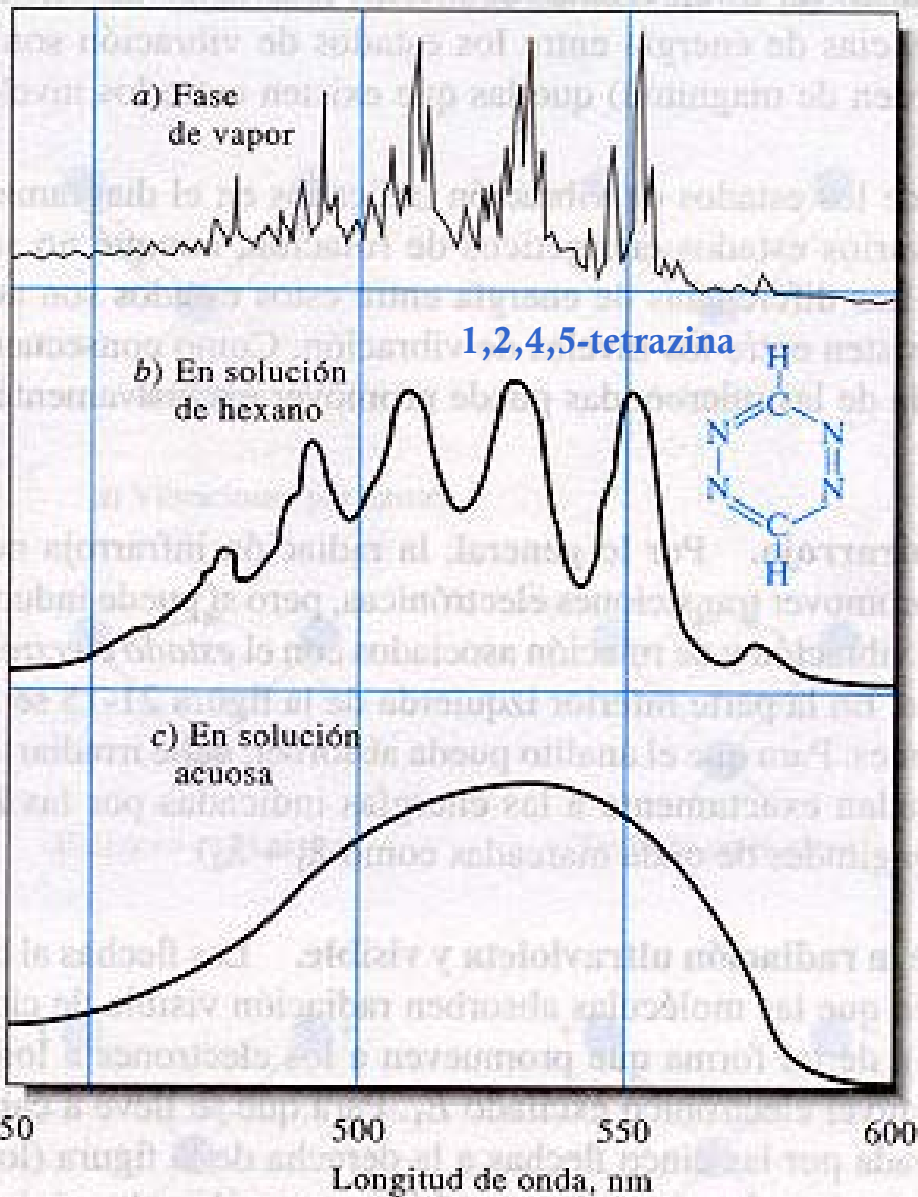


BIBLIOGRAFÍA

1. SKOOG, HOLLER & NIEMAN, “Principios de Análisis Instrumental”, 5^a Ed., Mc. Graw Hill, Madrid, 2003
2. SKOOG, WEST, HOLLER & CROUCH, “Fundamentos de Química Analítica”, Thomson & Paraninfo, Madrid, 2005
3. HARRIS, D. C., “Análisis Químico Cuantitativo”, Ed. Reverté, Barcelona, 2007
4. RUBINSON, K. A. y RUBINSON, J. F., “Análisis Instrumental”, Pearson Education S.S., Madrid, 2000
5. LUCAS HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ y CLAUDIO GONZÁLEZ PÉREZ. “Introducción al análisis instrumental”. Ariel Ciencia, 2002
6. <http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2001184/index.html> (01-10-2016)

Absorción de compuestos orgánicos

espectros de absorción UV-VIS



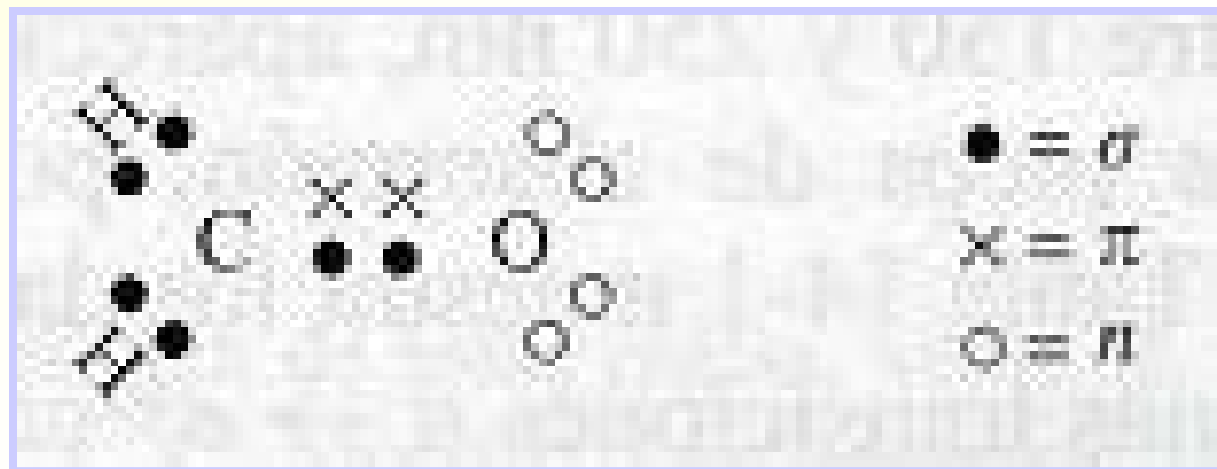
En fase de vapor las moléculas pueden rotar y vibrar libremente
⇒ múltiples bandas correspondientes a las distintas absorciones individuales a cada uno de los niveles vibro-rotacionales

En estado condensado, la libertad de giro está restringida y, las rayas correspondientes a los tránsitos a los distintos niveles de energía rotacionales corresponden a energías tan próximas que se ven como un continuo

La presencia del disolvente modifica E niveles vibracionales de forma irregular ⇒ la absorción correspondiente a [moléculas] adquiere una distribución gausiana ⇒ bandas de absorción

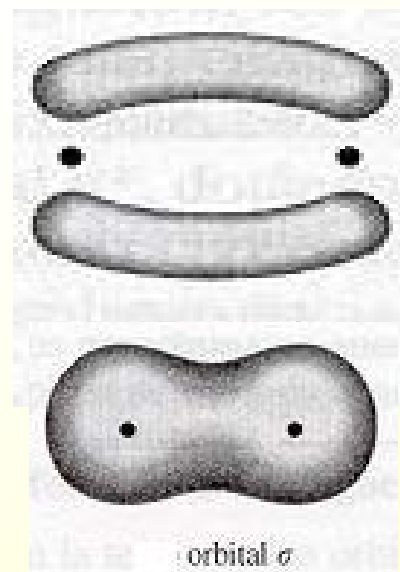
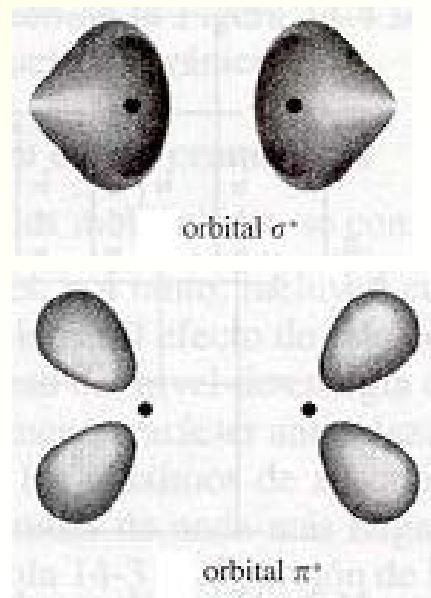
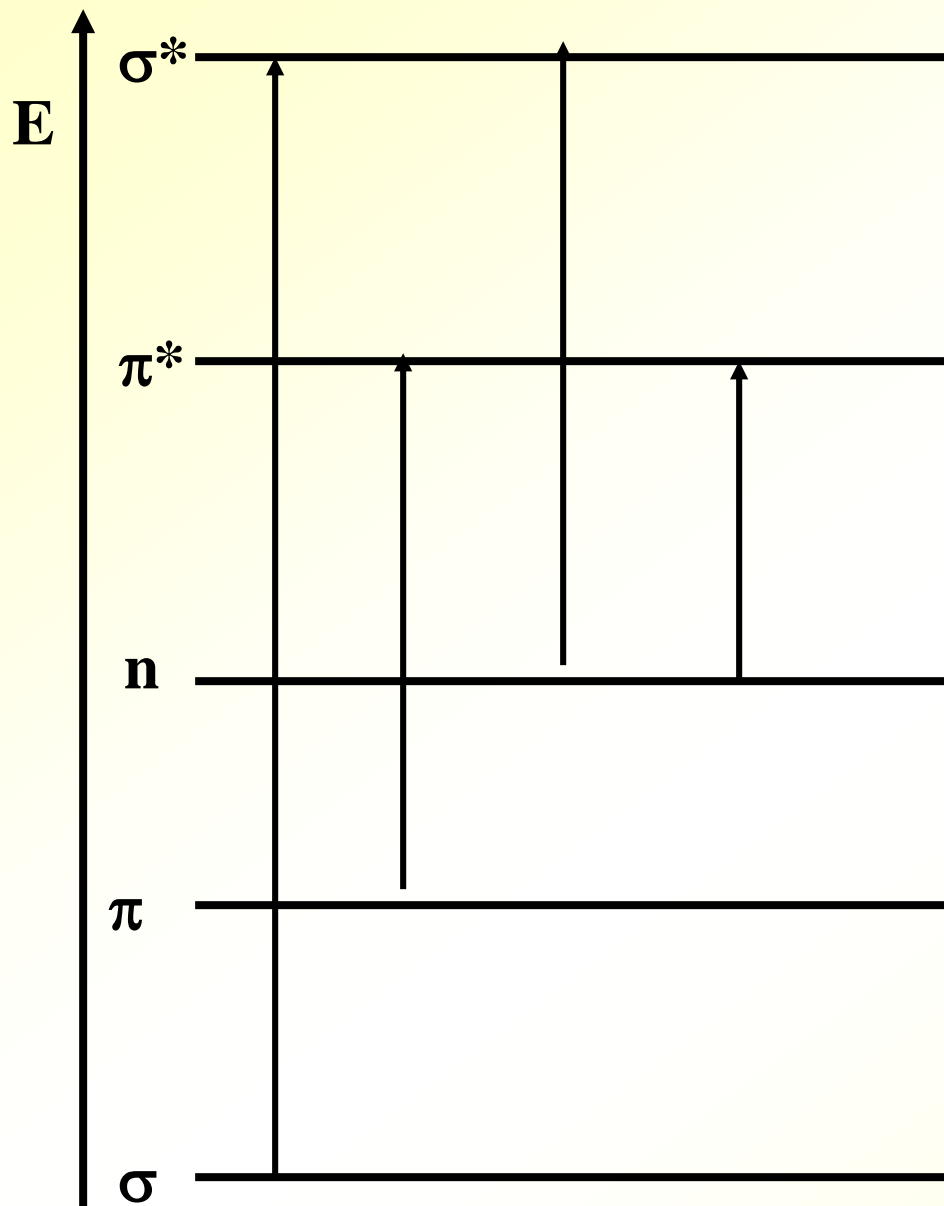
■ Este efecto es mucho más acusado para disolventes polares como el agua que para los no polares

Teoría de orbital molecular



Tipos de electrones

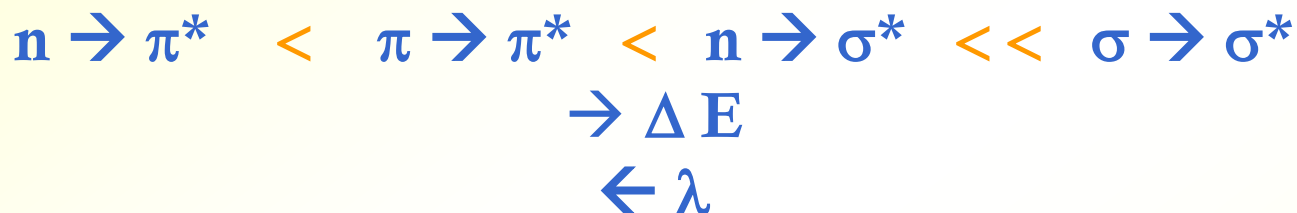
- Electrones **compartidos**, que participan directamente en el enlace y están asociados a más de un átomo. Estos electrones pueden encontrarse en **orbitales moleculares** de tipo σ o π
- Electrones **externos no compartidos** que no participan en el enlace y se encuentran en **orbitales atómicos**. Estos electrones se denominan **no enlazantes (n)** y aparecen en moléculas con átomos dadores de electrones, como N, S, O o halógenos



Niveles de energía electrónicos de los orbitales moleculares

- $E\sigma \neq E\pi \neq E_n$
- La absorción de radiación \Rightarrow el paso niveles energéticos más altos (estado excitado) de estos tipos de e^-

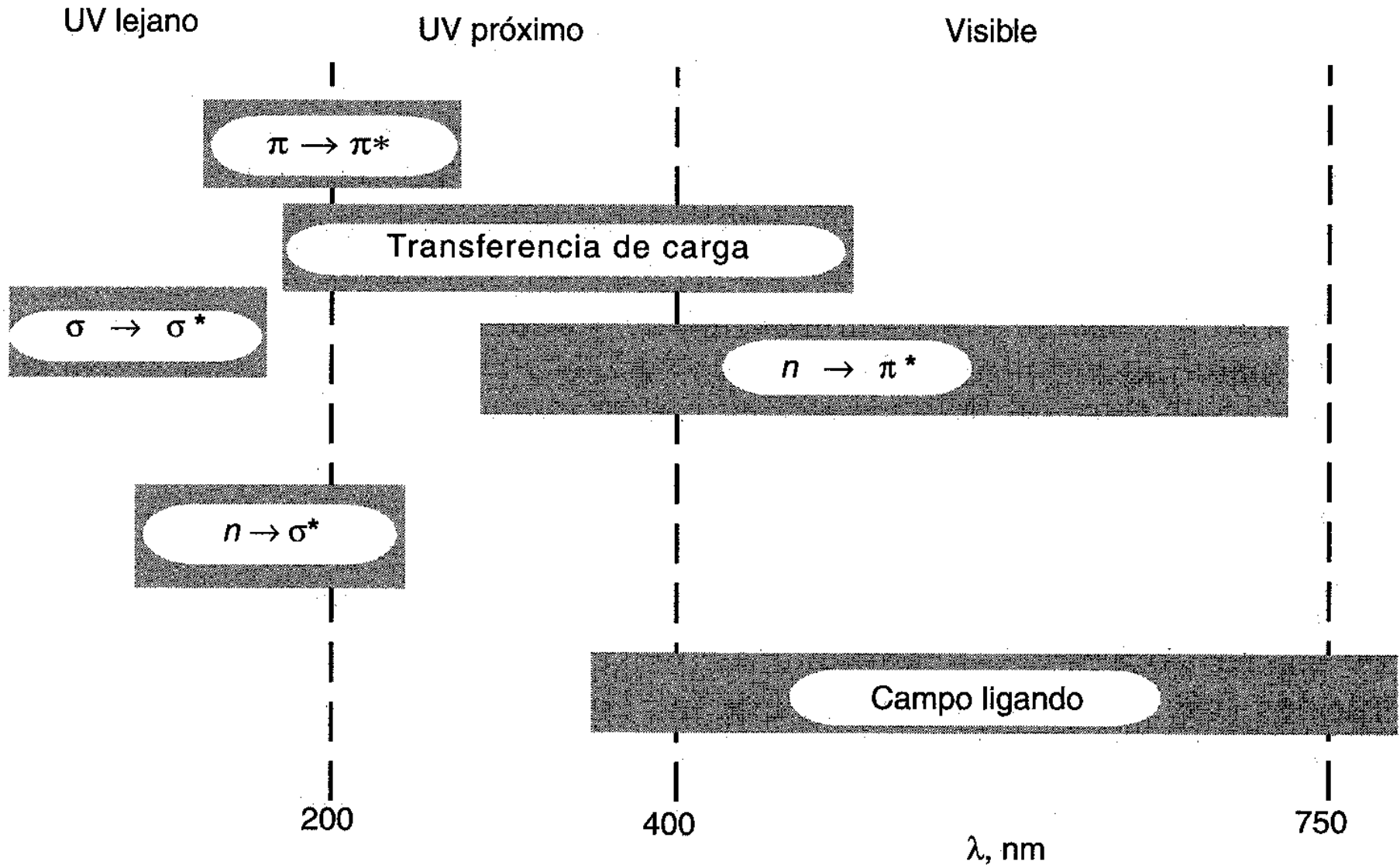
Tipos de transiciones posibles



Tipos de transición < > región espectral

- $\uparrow \Delta E \Rightarrow \downarrow \lambda$ de la radiación necesaria para originar la transición e^-
- e^- compartidos de **enlaces sencillos** $\Rightarrow \sigma \rightarrow \sigma^* \Rightarrow \Delta E \uparrow \Rightarrow$ UV vacío ($\lambda < 180$ nm) \Rightarrow espectrofotómetros de vacío (óptica de LiF)
- Compuestos que contienen en la molécula un grupo funcional que suministra orbitales π , puede dar origen a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ o $\pi \rightarrow \pi^*$ (más comunes) \Rightarrow UV- VIS (200-750 nm)

Bandas de Absorción originadas por diferentes transiciones electrónicas



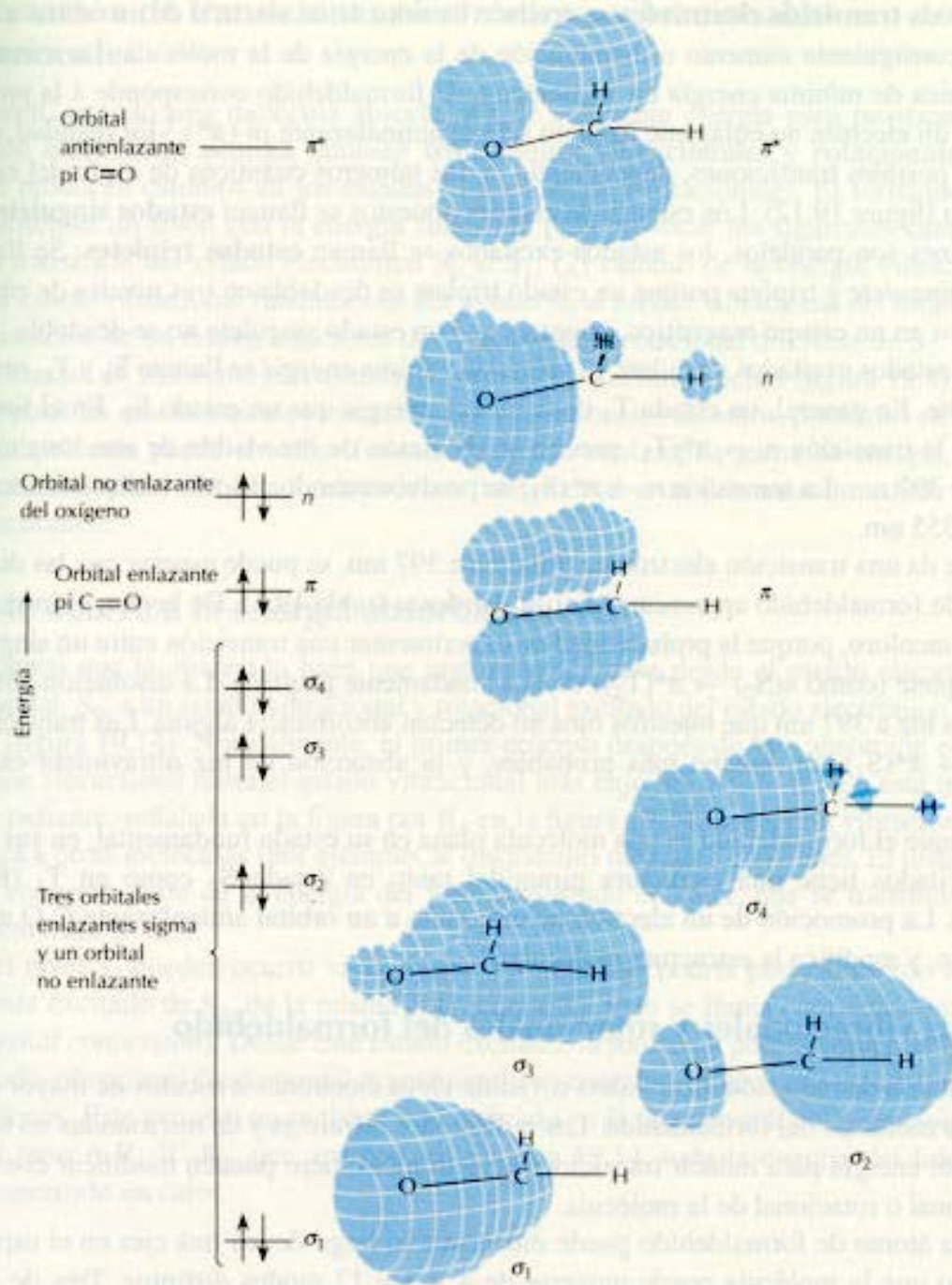
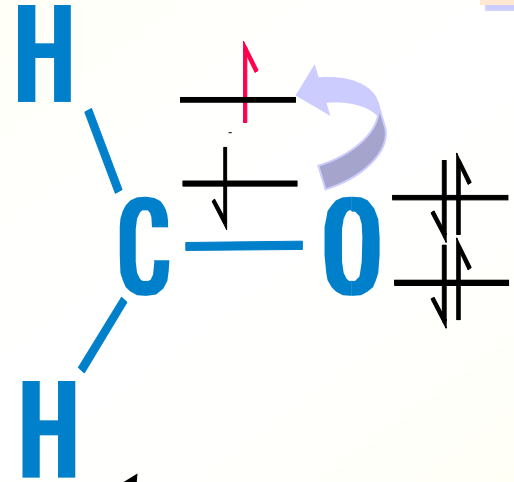
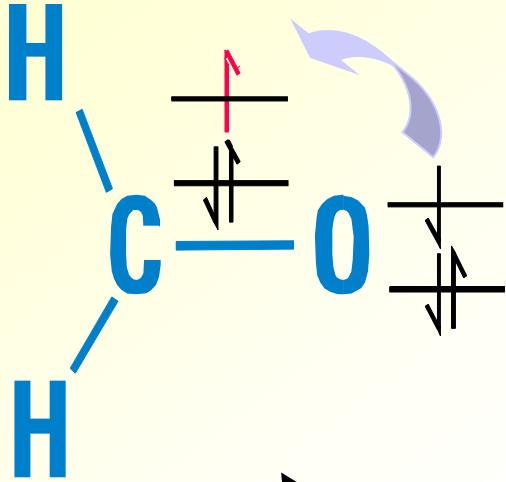
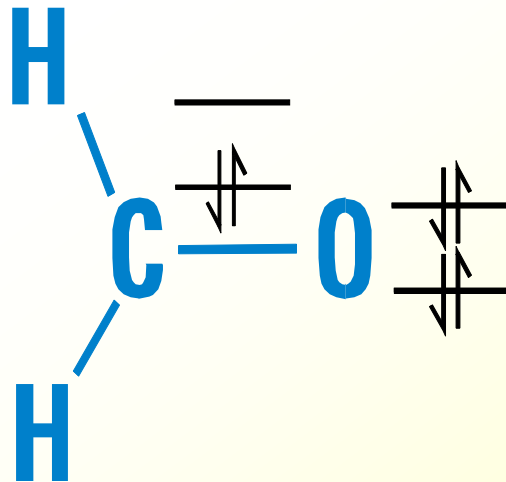


Diagrama de orbitales moleculares del formaldehído



$n \rightarrow \pi^*$
transición
(285 nm)

$\pi \rightarrow \pi^*$
transición
(187 nm)



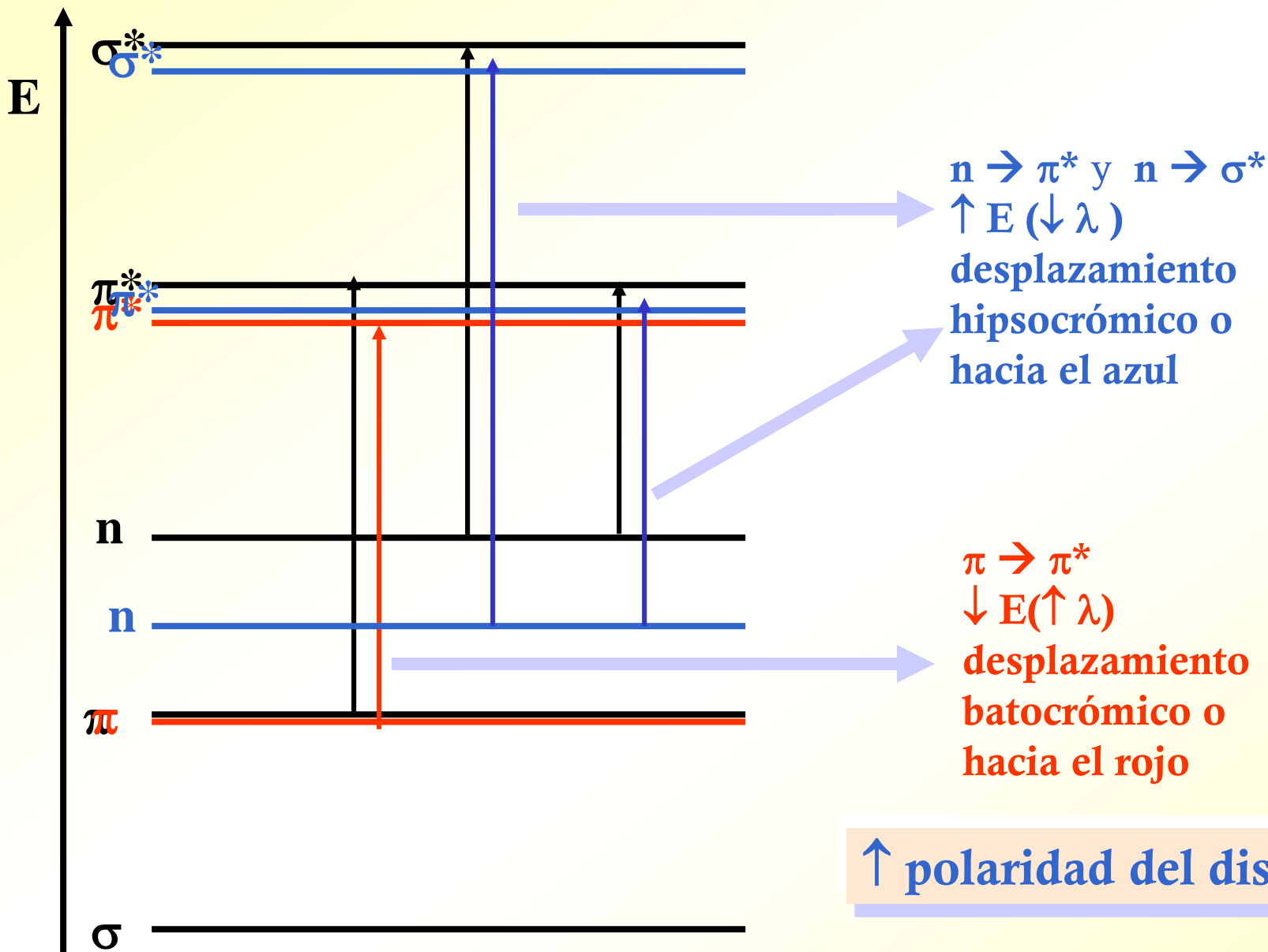
Transiciones
electrónicas del
formaldehído

Características de absorción de algunos cromóforos

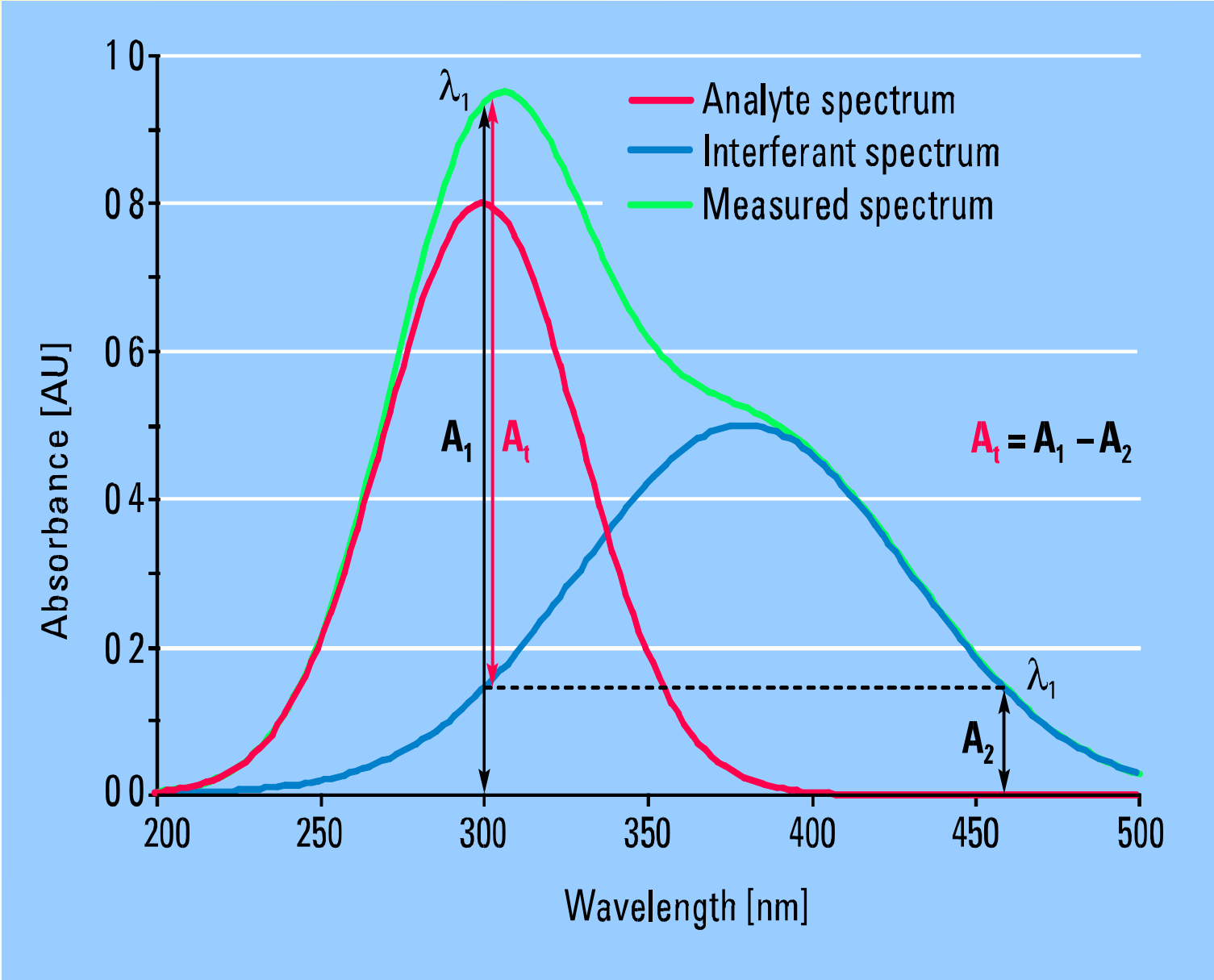
Cromóforo	Ejemplo	Disolvente	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{máx}}$	Tipo de transición
Alqueno	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	<i>n</i> -Heptano	177	13.000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alquino	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	<i>n</i> -Heptano	178	10.000	$\pi \rightarrow \pi^*$
			196	2.000	—
			225	160	—
Carbonilo	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	<i>n</i> -Hexano	186	1.000	$n \rightarrow \sigma^*$
			280	16	$n \rightarrow \pi^*$
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH} \end{array}$	<i>n</i> -Hexano	180	grande	$n \rightarrow \sigma^*$
			293	12	$n \rightarrow \pi^*$
Carboxilo	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{COH} \end{array}$	Etanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
Amido	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CNH}_2 \end{array}$	Agua	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
Azo	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	Etanol	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro	CH_3NO_2	Isooctano	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
Nitroso	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	Etil éter	300	100	—
			665	20	$n \rightarrow \pi^*$
Nitrato	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	Dioxano	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

Efecto del disolvente

TOM

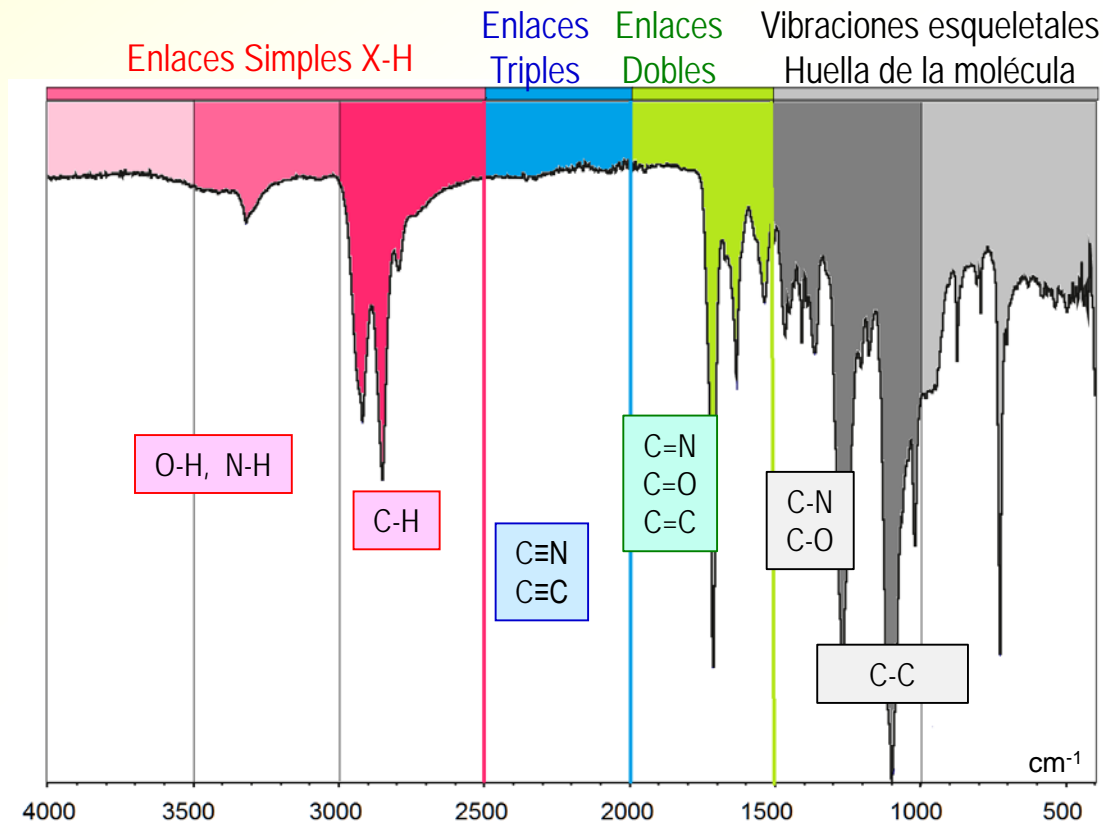


dificultar la libertad de las transiciones vibracionales y rotacionales



ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION MOLECULAR EN EL INFRARROJO

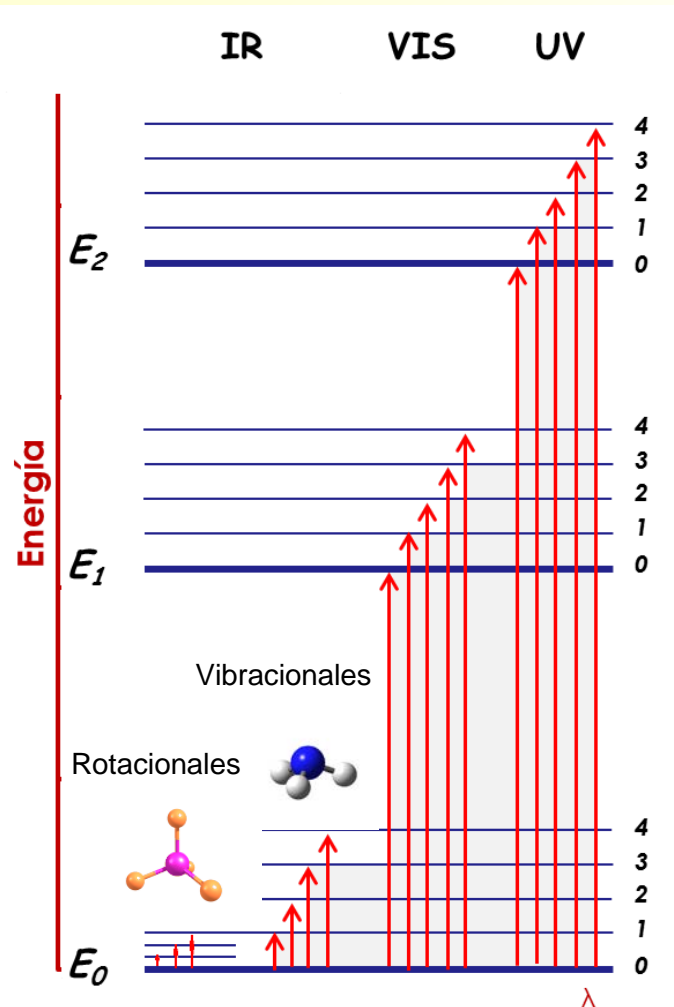
La espectrofotometría de infrarrojo es una de la técnicas más eficaces para identificar compuestos orgánicos e inorgánicos



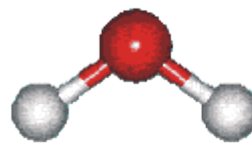
- Los espectros IR presentan picos de absorción estrechos, que resultan de **transiciones entre niveles cuánticos vibracionales**, característicos para cada grupo funcional

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR EN EL INFRARROJO

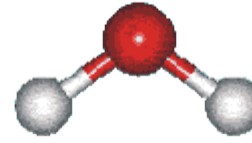
En la región de IR tienen lugar **transiciones vibracionales y rotacionales**



VIBRACIONES POR TENSIÓN

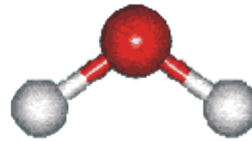


Simétrica

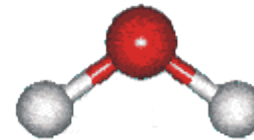


Asimétrica

VIBRACIONES POR FLEXIÓN

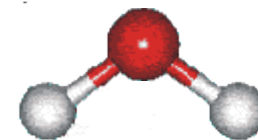
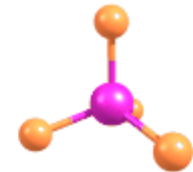


Tijereteo en el plano

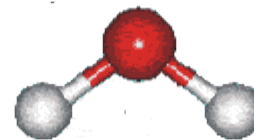


Balaneo en el plano

ROTACION SIMPLE



Aleteo fuera del plano



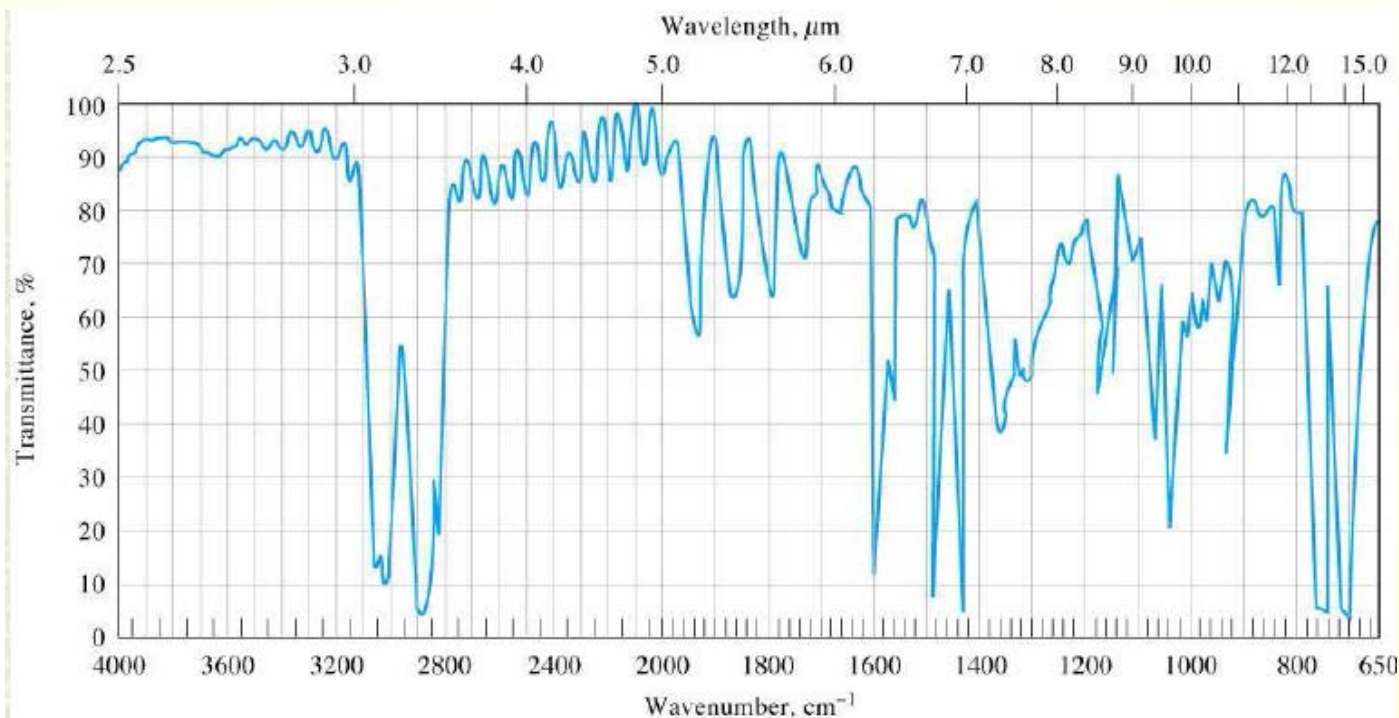
Torsión fuera del plano

REGIONES ESPECTRALES EN EL IR

TABLE 16-1 IR Spectral Regions

Region	Wavelengths (λ), μm	Wavenumbers ($\bar{\nu}$), cm^{-1}	Frequencies (ν), Hz
Near	0.78 to 2.5	12800 to 4000	3.8×10^{14} to 1.2×10^{14}
Middle	2.5 to 50	4000 to 200	1.2×10^{14} to 6.0×10^{12}
Far	50 to 1000	200 to 10	6.0×10^{12} to 3.0×10^{11}
Most used	2.5 to 15	4000 to 670	1.2×10^{14} to 2.0×10^{13}

© 2007 Thomson Higher Education



© 2007 Thomson Higher Education