

Práctica 5. Espectroscopia UV-Vis de compuestos de coordinación Tarea previa

- 1.- Leer los fundamentos teóricos de la práctica
- 2.- Dibujar el espectro de una disolución $10^{-3}M$ de sustancia que muestra dos máximos de absorción, uno a 480 nm, con una ϵ de $700 \text{ cm}^{-1} M^{-1}$ y otro a 650 nm, con una absorptividad molar de $140 \text{ cm}^{-1} M^{-1}$. Identificar las variables (y las unidades) en los ejes coordenados.

- 3.- Sabiendo que una sustancia se ve del color complementario al de su máximo de absorción distinguir entre un compuesto **verde** y uno **amarillo**, llenando las líneas en la siguiente oración:

Un compuesto de color _____ tendrá un máximo de absorción a _____ (mayor, menor) longitud de onda que uno de color _____.

Espectrofotometría UV-Vis de compuestos de coordinación.

Primera parte.

Uno de los aciertos más notables de la Teoría de Campo Cristalino es que logra explicar el color de los compuestos de los metales de transición. Para la explicación se parte de que en un complejo octaédrico los orbitales *d* se encuentran divididos en los subconjuntos llamados *t_{2g}* (*d_{xy}*, *d_{xz}* y *d_{yz}*) y *e_g* (*d_{x²-y²}* y *d_{z²}*), el primero situado a menor energía que el segundo por una cantidad conocida como 10Dq (o Δ_o), ver diagrama 1¹. Según la ecuación de Planck, esta cantidad de energía puede expresarse como $\Delta_o = \Delta E = h\nu$.

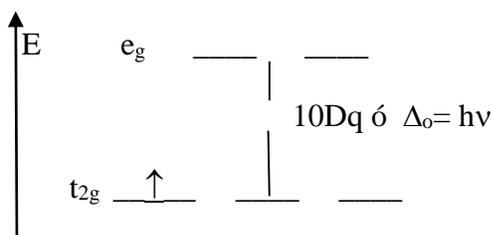


Diagrama 1

Ese electrón alojado en un orbital *t_{2g}*, puede absorber un fotón de energía igual a $10Dq = \Delta_o = h\nu$ y pasar al nivel *e_g*. Si este fotón tiene una frecuencia ν_1 dentro del intervalo de la luz visible, al hacer incidir un rayo de luz blanca (conteniendo fotones de todas las frecuencias del visible) la muestra absorberá selectivamente a aquéllos con frecuencia ν_1 , dejando pasar a todos los demás. El rayo de luz que sale de la muestra ya no será blanco, sino tendrá el color complementario al color de los fotones absorbidos. Esto puede predecirse de manera simplificada mediante un círculo cromático. (Figura 1) Éste se construye dividiendo un círculo en tres áreas iguales, coloreando cada una de uno con alguno de los tres colores primarios, amarillo, azul y rojo. Después se incluyen en el círculo a los colores secundarios, obtenidos de las combinaciones de dos colores primarios. Para cada uno de estos seis colores, el color complementario se encuentra colocado del lado opuesto del círculo cromático. Así, si un compuesto absorbe la luz azul, se verá anaranjado, si absorbe el amarillo se verá violeta, etc.

¹ Para distintas geometrías la ruptura de la degeneración de los orbitales *d* (a la que suele llamarse *desdoblamiento*) es diferente.

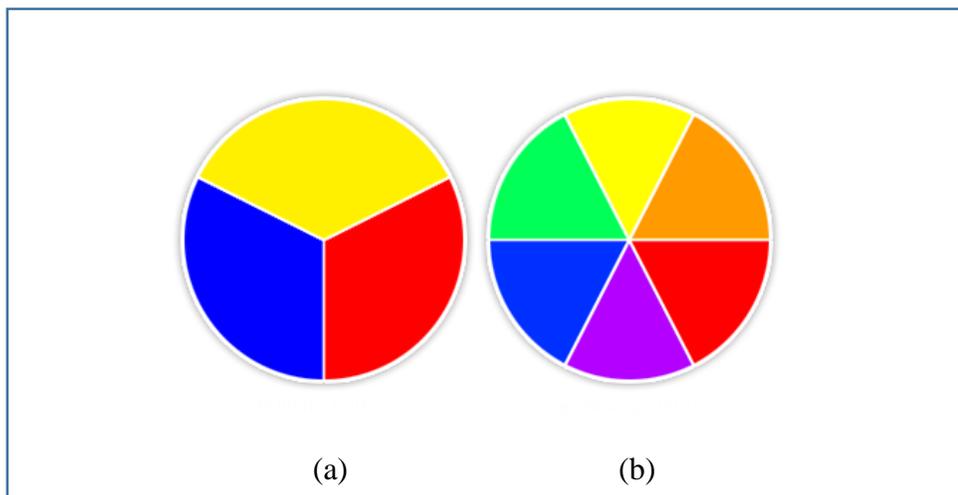


Figura 1 (a) Círculo cromático con los colores primarios y (b) con los colores primarios y secundarios.

Este tipo de interacción radiación-materia se da prácticamente en todas las moléculas, en las que un electrón puede absorber un fotón para pasar de un orbital de menor energía a uno de mayor (en muchos casos, del HOMO al LUMO). En muchos compuestos orgánicos, la diferencia de energías entre el HOMO y el LUMO corresponde a una frecuencia dentro de la sección ultravioleta del espectro electromagnético. Estos compuestos absorben fotones del UV y dejan pasar todos los de la luz visible, por eso los vemos incoloros o “blancos”. En muchos compuestos orgánicos, la diferencia de energías entre el HOMO y el LUMO es un poco menor y corresponde a una frecuencia dentro de la parte visible del espectro, la mayor de las cuales corresponde a la luz violeta. Esto explica la coloración amarilla de muchos compuestos orgánicos. En la Figura 2 se muestran todos los diferentes tipos de radiación electromagnética, de mayor a menor energía.

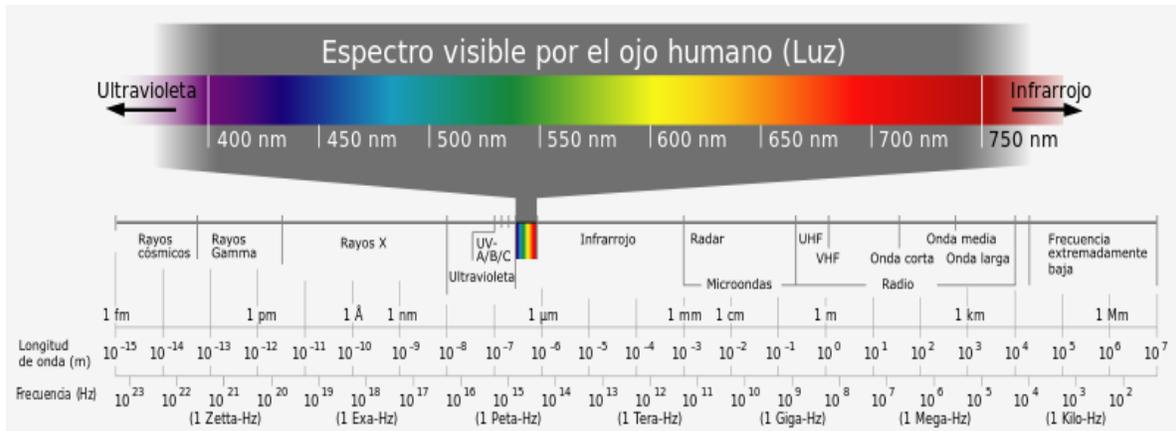


Figura 2. Diferentes radiaciones del espectro electromagnético

Un espectro uv-vis (también conocido como espectro electrónico) es una gráfica que representa en el eje de las x las diferentes longitudes de onda (λ), frecuencias (ν) o números de onda ($\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$) de la luz que se hace incidir sobre la muestra, y en el eje de las y, la absorbancia (A) que es cantidad adimensional, medida de la fracción de la luz absorbida entre la luz incidente sobre la muestra (de una determinada longitud de onda).

En la Figura3 se muestra un espectro uv-vis de una disolución de clorofila a. Puede apreciarse que tiene dos absorciones intensas, una en la región del violeta y otra en la región del rojo, lo que explica el color verde-amarillo de la mayoría de las plantas.

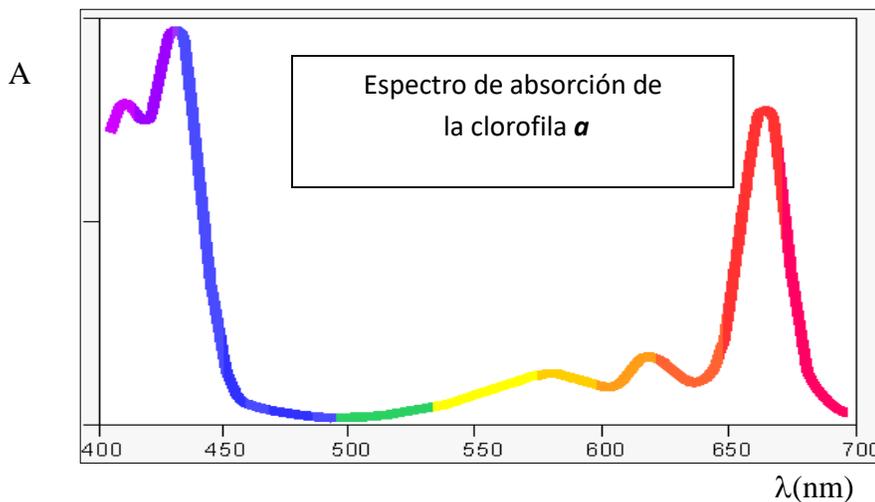


Figura 3

En disoluciones no muy concentradas, la absorbancia (A^λ) a una longitud de onda dada depende linealmente de la concentración (C) del soluto absorbente, lo que se representa matemáticamente mediante la expresión.

$$A^\lambda = \varepsilon^\lambda \ell C$$

Esta expresión se conoce como la ley de Beer; el parámetro ε recibe el nombre de absorptividad molar (anteriormente se le llamaba coeficiente de extinción molar) es característico de cada sustancia y está relacionado con la probabilidad de la transición electrónica en cuestión. La variable ℓ se refiere a la longitud del paso óptico, es decir el ancho de la celda en la que se coloca la disolución muestra; la mayoría de las celdas miden 1cm de ancho.

Como A es adimensional, C tiene unidades de M ó mol.L⁻¹ y ℓ de cm, la ε tiene unidades de cm⁻¹ M⁻¹.