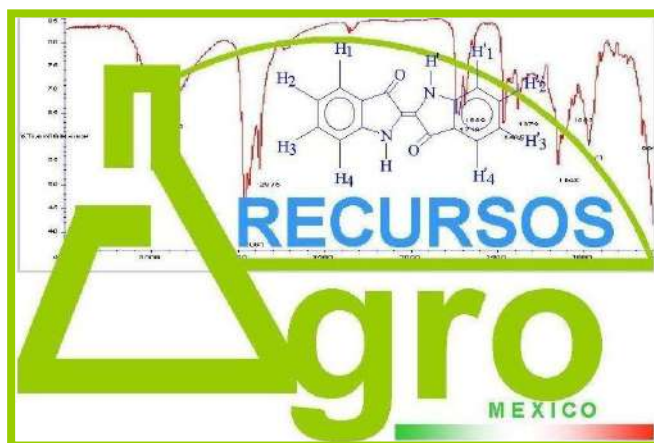


**UNIVERSIDAD AUTONOMA CHAPINGO
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA
AGROINDUSTRIAL**

Introducción al estudio de los AGRORECURSOS

ESPECTROFOTOMETRÍA ULTRAVIOLETA Y VISIBLE



Elías Jaime Matadamas Ortiz

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	2
2. PRINCIPIOS BÁSICOS	3
2.1. Estructura química	3
2.2. Orbitales atómicos	3
2.3. Configuraciones electrónicas	5
2.4. Enlace químico	6
2.5. Enlace de valencia y orbitales moleculares	7
2.5.1. Teoría del enlace de valencia	8
2.5.2. Teoría del orbital molecular	9
2.5.2.1. Orbitales Sp^3	11
2.5.2.2. Orbitales Sp^2	13
2.5.2.3. Orbitales Sp	16
3. Espectro Ultravioleta y Visible	17
4. Expresiones utilizadas en espectroscopia Ultravioleta y Visible	19
5. Tipos de transiciones electrónicas	21
5.1. Absorción de polienos	22
5.2. Absorción de sistemas aromáticos	23
5.3. Absorción de transición de electrones n	24
6. Absorciones de los compuestos moleculares	25
7. Efectos debidos a los solventes: Solvatocromía	26
7.1. Efecto hipsocrómico	26
7.2. Efecto batocrómico	26
8. Espectro UV-Visible en el análisis cuantitativo	26
8.1. Ley de Beer-Lambert	27
9. Color y Visión	28
9.1. Mecanismo de la visión	31
9.2. Colorantes o indicadores de color	33
10. BIBLIOGRAFÍA	38

1. INTRODUCCIÓN.

Una de las técnicas más socorridas en la identificación y caracterización de sustancias químicas es la *Espectroscopía Ultravioleta-Visible* (E-UV-Vis) la cual además de ser muy sencilla de utilizar, nos brinda la información básica sobre la estructura de un gran valor para el especialista en Agrorecursos. El equipo necesario en esta técnica instrumental es un espectrofotómetro UV-Vis, que generalmente se encuentra como instrumento básico en todo laboratorio, aún en los menos especializados o incluso en los de prácticas escolares.

No obstante, la información arrojada por esta técnica debe ser interpretada con mucho cuidado y será siempre complementaria a otras técnicas, como pueden ser, la Espectroscopía del Infrarrojo, la Espectrometría de masas o la Resonancia Magnética Nuclear, siempre respaldada por una buena técnica de separación.

El presente trabajo persigue brindar los principios sobre los cuales se basa la Espectroscopía UV-Vis para los estudiantes de las Ciencias de los Agrorecursos, tomando en consideración que va dirigido para especialistas de agronomía, por lo que se emplea un lenguaje simple a comprender y por otro lado, se intenta que esta técnica sea empleada cada vez más en los trabajos de investigación explotando sus múltiples ventajas.

Elías Jaime Matadamas Ortiz

Chapingo, México. Enero del 2003.

2. PRINCIPIOS BÁSICOS.

2.1. Estructura atómica.

Los átomos están formados por un núcleo denso con una carga eléctrica positiva, que se encuentra rodeado por los electrones con una carga eléctrica negativa. El núcleo está constituido por partículas subatómicas llamadas neutrones, que son eléctricamente neutros, y por protones, con carga positiva. Aunque es muy pequeño (más o menos 10^{-14} a 10^{-15} m de diámetro) en esencia contiene casi toda la masa del átomo. Los electrones tienen una masa muy pequeña y circulan en torno al núcleo, a una distancia aproximada de 10^{-10} m. Así, el diámetro de un átomo normal es de unos 2×10^{-10} m, es decir, 200 picómetros (pm, $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$).

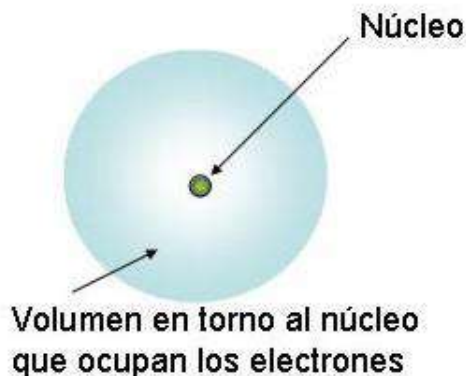


Figura 1. El núcleo denso y con carga positiva contiene la mayor parte de la masa del átomo y está rodeado por electrones con carga negativa.

Un átomo se caracteriza por su *número atómico* (**Z**), que indica la cantidad de protones en el núcleo del átomo, y por su *número de masa* (**A**), que es igual a la cantidad total de protones y neutrones. Todos los átomos de cierto elemento tienen el mismo número atómico: 1 para el hidrógeno, 6 para el carbono, 17 para el cloro, etc.; pero pueden tener diferentes números de masa, lo que depende de cuantos neutrones contengan. Los átomos que poseen el mismo número atómico pero distintos números de masa, se llaman **isótopos**. La masa ponderada promedio, en *unidades de masa atómica* (uma) de los isótopos de un elemento se denomina **peso atómico** o **masa atómica** del elemento; por ejemplo: 1.008 para el hidrógeno; 12.011 para el carbono; 35.453 para el cloro, etc.

2.2. Orbitales atómicos.

Según el modelo mecánico cuántico de átomo, el movimiento del electrón en torno a un núcleo se puede describir matemáticamente mediante una *ecuación de onda*, que es el mismo tipo de ecuación con que se describe el movimiento de las ondas en un fluido. La

solución de la ecuación de onda se llama **función de onda**, u **orbital**, y se representa con la letra griega psi, ψ .

Una buena manera de imaginar un orbital es concebirlo como una ecuación matemática cuyo cuadrado, ψ^2 , indica el volumen del espacio alrededor del núcleo donde es más probable encontrar al electrón. Aunque no conocemos la posición exacta del mismo en determinado momento, el orbital indica dónde se halla con más probabilidad. El orbital puede ser pensado como una nube en la región del espacio en torno al núcleo donde se mueve el electrón. Esta nube electrónica no tiene una frontera definida, pero para fines prácticos podemos establecer los límites diciendo que un orbital representa al espacio en que está un electrón la mayor parte del tiempo (90 a 95%).

Los orbitales pueden tomar diversas formas. De hecho, hay cuatro clases de orbitales, representadas por s , p , d y f . De las cuatro nos interesan principalmente los orbitales s y p , porque son los más importantes en química orgánica. Los orbitales s son esféricos, el núcleo ocupa el centro; los orbitales p parecen una mancuerna, y cuatro de los cinco orbitales d tienen forma de trébol de cuatro hojas. El quinto orbital d posee el aspecto de una mancuerna alargada, con una rosca en torno a su centro.

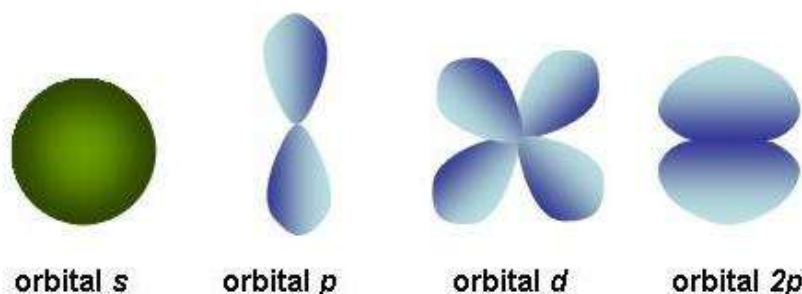


Figura 2. Representaciones de orbitales s , p y d . Los orbitales s son esféricos, los orbitales p tienen forma de mancuerna y cuatro de los cinco orbitales d parecen trébol de cuatro hojas.

Los electrones de un átomo se pueden imaginar como agrupados a distintas distancias, o en diferentes capas alrededor del núcleo, de acuerdo con la cantidad de energía que poseen. Las capas tienen distintos números y tipos de orbitales, y en cada uno puede haber solo un par de electrones. Los dos electrones de energía mínima (y por lo tanto más cercanos al núcleo) en un átomo ocupan la primera capa, que sólo contiene un orbital s , llamado $1s$. Al aumentar la energía hay dos electrones $2s$, más lejanos al núcleo positivo que los electrones $1s$, por lo que ocupan un orbital algo mayor. Los seis electrones $2p$ son los siguientes en cuanto a mayor energía. Ocupan tres orbitales, representados $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$, de la misma energía, pero orientados en el espacio de tal modo que cada uno es perpendicular a los otros dos.

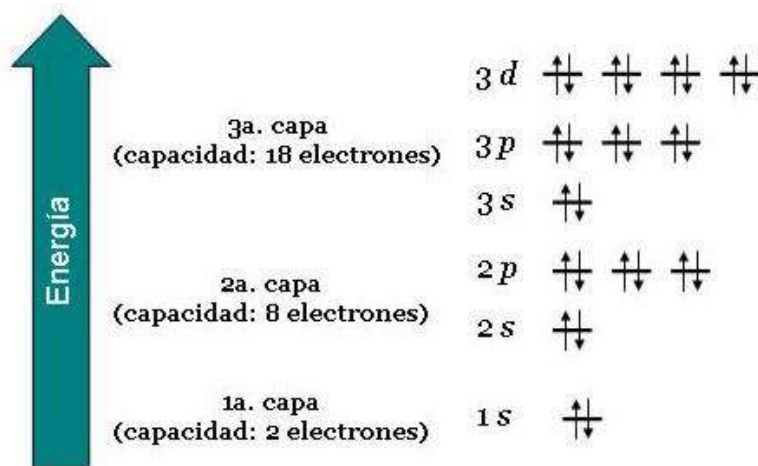


Figura 3. Distribución de los electrones en un átomo. La primera capa tiene un máximo de dos electrones; la segunda, un máximo de ocho; la tercera capa tiene un máximo de 18 electrones.

2.3. Configuraciones electrónicas.

El arreglo de electrones con mínima energía, o **configuración electrónica de estado fundamental**, de un átomo es una lista de los orbitales que ocupan sus electrones. Podemos predecir este arreglo si nos apegamos a las tres reglas siguientes:

- 1) Los orbitales de energía más baja se llenan primero; es una afirmación que se llama *principio de aufbau*. El orden es $1s$, $2s$, $3s$, $3p$, $4s$ y $3d$.
- 2) Los electrones se comportan en cierto modo como si giraran en torno a un eje. Este giro, o *espín* puede tener dos orientaciones, que se esquematizan con flechas apuntando hacia arriba y hacia abajo ($\uparrow\downarrow$). Sólo dos electrones pueden ocupar un orbital y deben tener espín opuesto (Principio de *exclusión de Pauli*).
- 3) Si están disponibles dos o más orbitales de igual energía, un electrón ocupa cada uno hasta que todos los orbitales están medio llenos. Sólo entonces un segundo electrón puede ocupar cualquiera de los orbitales (*regla de Hund*). Todos los electrones de los orbitales medio llenos tienen el mismo espín.

La aplicación de estas reglas nos proporciona información sobre la configuración electrónica de cada uno de los elementos. Por ejemplo, el hidrógeno sólo tiene un

electrón, que debe ocupar el orbital con energía mínima. Por consiguiente, la configuración de estado fundamental del hidrógeno es $1s$. El carbono posee seis electrones y la configuración de su estado fundamental es $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. Observe que se usa un índice para representar la cantidad de electrones en determinado orbital.

2.4. Enlace químico.

En la estructura de las sustancias químicas los átomos están unidos formando moléculas. Desde comienzos del desarrollo de la ciencia, los químicos comenzaron a investigar las fuerzas que mantienen unidas a las moléculas. Partiendo del hecho comprobado experimentalmente que los átomos se unen entre sí para formar moléculas de un compuesto en la forma más estable posible, podemos deducir que la existencia de las sustancias o compuestos químicos en la naturaleza dependen del grado de estabilidad, es decir, de no tender a cambiar rápidamente.

La energía se desprende o sale de un sistema químico cuando se forma una unión entre átomos, o también llamada, **enlace químico**, dejando al sistema con baja energía (de ahí su estabilidad). Por el contrario, cuando se rompe un enlace químico, se absorbe energía que debe agregarse al sistema.

Se sabe que ocho electrones (un *octeto* de electrones) en la capa más externa de un átomo, o **capa de valencia**, imparte una estabilidad especial a los elementos de los gases nobles (conocidos también como *gases inertes*). También sabemos que la química de muchos elementos de la tabla periódica está determinada por su tendencia a tomar la configuración electrónica del gas noble más cercano. Los metales alcalinos del grupo 1A, por ejemplo, adquieren una configuración de gas noble perdiendo el electrón único de su capa de valencia, para formar un catión, mientras que los halógenos del grupo 7A adoptan una configuración de gas noble ganando un electrón para formar un anión. Los iones resultantes se mantienen unidos en compuestos como $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ por una atracción electrostática llamada **enlace iónico**.

Por otra parte, los átomos de los elementos de la parte media de la tabla periódica también logran formar enlaces aunque de distinta naturaleza que los enlaces iónicos. Tomemos como caso de estudio al metano, CH_4 , que es el componente principal del gas natural. Los enlaces en el metano no son iónicos, porque a nivel de energía sería difícil que el carbono ($1s^2 2s^2 2p^2$) ganara o perdiera cuatro electrones para alcanzar una configuración de gas noble. De hecho, el carbono se enlaza con otros átomos, pero no gana ni pierde electrones, sino que los *comparte*. Este enlace con electrón compartido, propuesto por primera vez por G. N. Lewis en 1916, se llama **enlace covalente**. El conjunto neutro de átomos unidos por enlaces covalentes se denomina **molécula**.

Una forma simple para indicar los enlaces covalentes en una molécula es la llamada **estructura de Lewis**, en la que los electrones de valencia de un átomo se representan

con puntos. Así, el hidrógeno tiene un punto, que representa su electrón $1s$; el carbono, cuatro puntos ($2s^2 2p^2$); el oxígeno, seis puntos ($2s^2 2p^4$), y así sucesivamente. Resulta una molécula estable cuando se obtiene una configuración de gas noble en todos los átomos: un octeto para átomos de grupo principal, o dos electrones para el hidrógeno, como en los siguientes ejemplos:

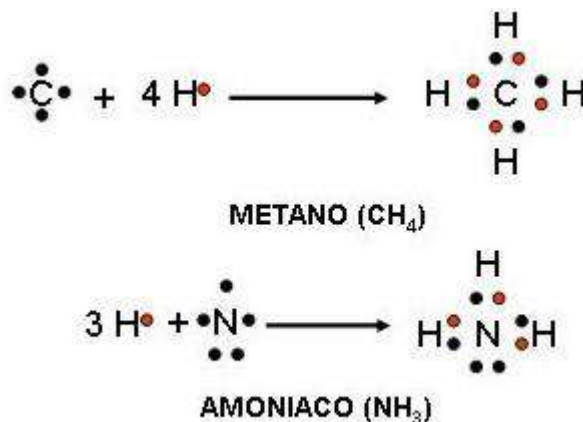


Figura 4. Formación de moléculas por enlaces covalentes.

La cantidad de enlaces covalentes que forma un átomo depende de cuántos electrones de valencia tenga y cuántos electrones más de valencia necesita para tener una configuración de gas noble. Los átomos con uno, dos o tres electrones de valencia generan uno, dos o tres enlaces, pero los átomos que tienen cuatro o más electrones de valencia forman tantos enlaces como se necesiten para llegar al octeto.

Los electrones de valencia que no participan en los enlaces se conocen como **electrones no compartidos**, o par de electrones sin compartir (electrones *n*). Por ejemplo, el átomo de nitrógeno del amoníaco, comparte seis electrones de valencia en tres enlaces covalentes; sus dos electrones de valencia restantes forman un par de electrones sin compartir. El oxígeno posee dos pares o cuatro electrones **no enlazantes** o sin compartir.

Las estructuras de Lewis son especialmente útiles porque hacen posible contabilizar los electrones y nos recuerdan la cantidad presente de electrones de valencia.

2.5. Enlace de valencia y orbitales moleculares.

Se han desarrollado dos modelos para describir la formación del enlace covalente: la *teoría del enlace de valencia* y la *teoría del orbital molecular*.

2.5.1. Teoría del enlace de valencia.

De acuerdo con la *teoría del enlace de valencia*, se forma un enlace covalente cuando se acercan mucho dos átomos, de tal manera que un orbital ocupado por un electrón en un átomo se traslapa con un orbital ocupado por un electrón en el otro. Entonces, los electrones quedan apareados en los orbitales que se traslapan y son atraídos por los núcleos de ambos átomos, con lo que éstos quedan enlazados. Por ejemplo, en la molécula de H_2 , el enlace $H - H$ es el resultado de traslapar dos orbitales $1s$ del hidrógeno, ocupados cada uno por un electrón.

Las premisas de la teoría del enlace de valencia son las siguientes:

- a) Los enlaces covalentes se forman por el traslape de dos orbitales atómicos, cada uno de los cuales contiene un electrón. Los espines de los dos electrones son opuestos.
- b) Cada átomo enlazado retiene sus orbitales atómicos, pero el par de electrones en los orbitales atómicos es compartido por ambos átomos.
- c) Mientras mayor es el traslape de orbitales, el enlace es más fuerte.

El enlace de la molécula de H_2 tiene la forma ovalada que obtendríamos oprimiendo dos esferas entre sí. Si pasara un plano por la mitad del enlace, la intersección del plano y los orbitales traslapados sería un círculo. En otras palabras, el enlace $H - H$ tiene simetría cilíndrica. Estos enlaces, que se forman por el traslape de frente de dos orbitales atómicos a lo largo de una línea que une a los núcleos, se llaman **enlaces sigma (σ)**.

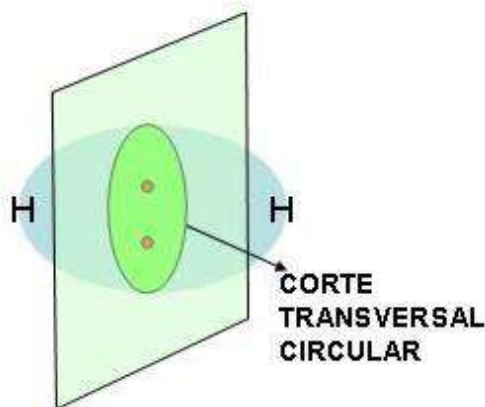


Figura 5. Simetría cilíndrica del enlace $H - H$. La intersección de un plano que corta al orbital es un círculo.

Durante la reacción $2H^{\bullet} \rightarrow H_2$, se liberan 436 kJ de energía/mol (104 kcal/mol). Como la molécula de H_2 producida tiene 436 kJ menos de energía por mol que los 2 H iniciales, se dice que el producto es más estable que los reactivos y que el nuevo enlace $H - H$

tiene una **fuerza, resistencia o energía de enlace** de 436 kJ/ mol. En otras palabras, habría que añadir 436 kJ de energía por mol en el enlace H – H para romper la molécula de H₂ y obtener dos átomos de H.

Es importante considerar también la distancia a la cual se encuentran los dos núcleos en un enlace sigma. Si los núcleos se encuentran demasiado cerca, se repelen porque ambos tienen carga positiva, pero si están muy lejos no pueden compartir los electrones del enlace. Por lo tanto, hay una distancia óptima entre los núcleos que origina la estabilidad máxima. Dicha distancia se llama **longitud del enlace** y es de 74 pm en la molécula de H₂. Todo enlace covalente tiene, a su vez, una energía característica de enlace y una longitud de enlace.

2.5.2. Teoría del orbital molecular.

En la **teoría del orbital molecular (OM)** la formación del enlace covalente se debe a una combinación matemática de orbitales atómicos (funciones de onda) que forman **orbitales moleculares**, llamados así porque pertenecen a toda la molécula y no a un átomo individual. Así como un orbital atómico describe la región del espacio que rodea a un átomo donde es probable que se encuentre un electrón, un orbital molecular describe una región del espacio en una molécula donde es más factible que se encuentren los electrones.

Al igual que un orbital atómico, un orbital molecular tiene un tamaño, forma y energía específicos. Por ejemplo, en la molécula de H₂ se combinan dos orbitales atómicos 1s ocupados cada uno por un electrón. Hay dos formas en que puede suceder la combinación de orbitales: aditiva y sustractiva. La combinación aditiva produce la formación de un orbital molecular que tiene, aproximadamente, forma ovalada, mientras que la combinación sustractiva conduce a la formación de un orbital molecular que genera un nodo entre los núcleos.

La combinación aditiva es un orbital molecular único y con forma ovalada; no es la misma que la de dos orbitales traslapados atómicos 1s de la descripción del enlace de valencia. La combinación aditiva tiene menos energía que los orbitales atómicos 1s del hidrógeno y se llama **orbital molecular de enlace**. Los electrones en este orbital molecular pasan la mayor parte del tiempo en la región intermedia entre los dos núcleos, enlazando así a los átomos.

La combinación sustractiva tiene más energía que los dos orbitales 1s del hidrógeno y se denomina **orbital molecular de antienlace o antienlazante**. Ninguno de los electrones que contiene puede ocupar la región central entre los núcleos, donde hay un nodo que no contribuye al enlazamiento. Como consecuencia, los dos núcleos se repelen.

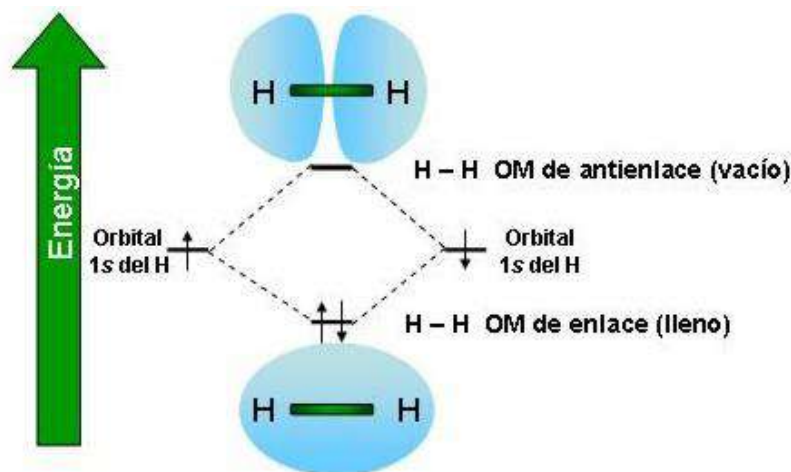


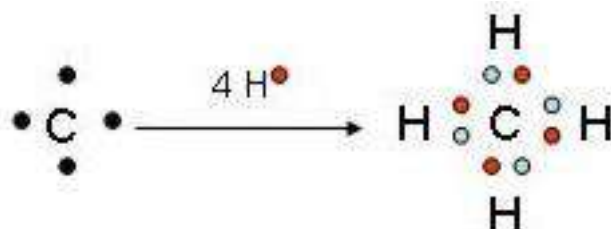
Figura 6. Orbitales moleculares del H_2 . La combinación de dos orbitales atómicos $1s$ del hidrógeno produce dos orbitales moleculares del H_2 . El orbital molecular de menor energía es de enlace y está lleno; en cambio, el orbital molecular de mayor energía es de antienlace y está vacío.

Las premisas de la teoría del orbital molecular son las siguientes:

- Los orbitales moleculares son a las moléculas lo que los orbitales atómicos a los átomos. Los orbitales moleculares describen las regiones del espacio en una molécula en que es más probable encontrar a los electrones, y tienen forma, tamaño y nivel de energía específicos.
- Los orbitales moleculares se forman combinando orbitales atómicos. La cantidad de orbitales moleculares que se presenta es igual a la cantidad de orbitales atómicos que se combina.
- Los orbitales moleculares que tienen menos energía que los orbitales atómicos iniciales son de enlace; los orbitales moleculares con más energía que los orbitales atómicos iniciales son antienlazantes y los orbitales moleculares con la misma energía que dichos orbitales son de **no enlace**.

2.5.2.1. Orbitales sp^3 .

El enlace en la molécula de hidrógeno es bastante directo, pero el caso se complica en las moléculas orgánicas con átomos de carbono tetravalentes. Comenzaremos con un caso sencillo: el metano, CH_4 . El carbono tiene cuatro electrones en su capa de valencia y puede formar cuatro enlaces con los hidrógenos. En estructuras de Lewis:



Como el carbono posee dos clases de orbitales, $2s$ y $2p$, que pueden dar lugar a enlaces, cabe esperar que el metano tenga dos clases de enlaces C – H. Sin embargo, los cuatro enlaces del metano son idénticos y se orientan en el espacio hacia los vértices de un tetraedro regular.

Linus Pauling propuso una explicación en 1931 a este problema al demostrar matemáticamente cómo se pueden combinar, o **hibridar**, un orbital s y tres orbitales p de un átomo, para formar cuatro orbitales atómicos equivalentes con orientación de tetraedro. Los orbitales resultantes son llamados **orbitales híbridos sp^3** (el índice 3 indica que se combinan tres orbitales atómicos p para dar lugar al híbrido).

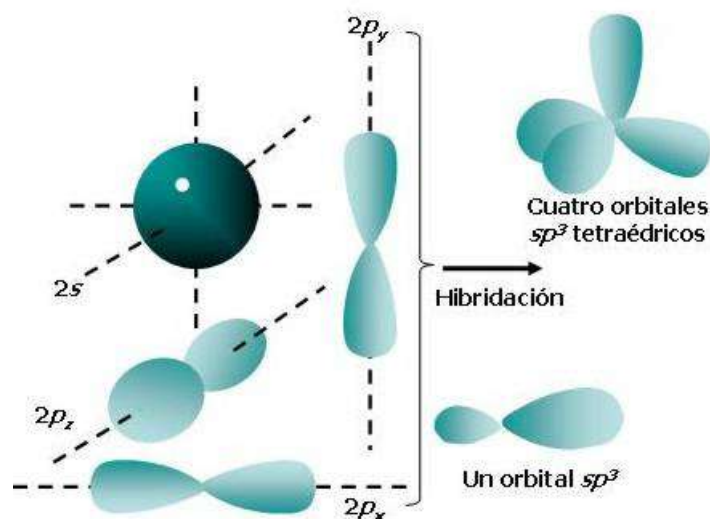


Figura 7. Se forman cuatro orbitales sp^3 orientados hacia las esquinas de un tetraedro regular por la combinación de un orbital atómico s y tres orbitales atómicos p .

El concepto de hibridación explica cómo el átomo de carbono forma cuatro enlaces tetraédricos equivalentes. Cuando un orbital s se hibrida con tres orbitales p , los orbitales híbridos sp^3 resultantes no son simétricos con respecto al núcleo. Uno de los dos lóbulos es mucho mayor que el otro, por lo que puede traslaparse mejor con un orbital de otro átomo cuando ocurre un enlace. Como resultado, los orbitales híbridos sp^3 forman enlaces más fuertes que los orbitales s o p no hibridados.

La asimetría de los orbitales sp^3 se debe a que cuando se resuelve la ecuación de onda para un orbital p , los dos lóbulos tienen signos algebraicos distintos, $+$ y $-$. Así, cuando un orbital p se hibrida con un orbital s , el lóbulo p positivo se suma al orbital s , pero el lóbulo p negativo se resta del orbital s . El orbital híbrido resultante es asimétrico respecto al núcleo y está orientado en una orientación.

Cuando los cuatro orbitales idénticos de un átomo de carbono hibridado sp^3 se traslapan con los orbitales $1s$ de cuatro átomos de hidrógeno, se forman cuatro enlaces C – H idénticos y se obtiene metano. Cada enlace C – H del metano tiene una energía de 438 kJ/mol (105 kcal/mol) y una longitud de 110 pm. Como los cuatro enlaces poseen una geometría específica, también podemos definir una propiedad que se llama **ángulo de enlace**. Por consiguiente, el metano tiene la estructura que se observa en la Figura siguiente.

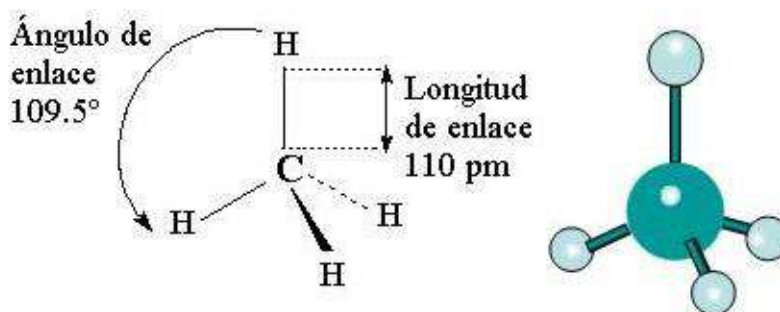


Figura 8. Estructura del metano.

El mismo tipo de hibridación que explica la estructura del metano aclara el enlace de los átomos de carbono para formar cadenas y anillos, lo cual hace posible la existencia de millones de sustancias orgánicas. El etano, C_2H_6 , es la molécula más sencilla que presenta un enlace carbono – carbono.

Podemos representar la molécula del etano imaginando que los dos átomos de carbono se enlazan mediante el traslape s de un orbital híbrido sp^3 de cada uno. Los tres orbitales híbridos sp^3 en cada carbono se traslapan con orbitales $1s$ del hidrógeno para formar los seis enlaces C – H. El enlace C – C tiene 154 pm de longitud y su energía es

de 376 kJ/mol (90 kcal/mol). Todos los ángulos de enlace del etano se encuentran cerca del valor tetraédrico de 109.5° .

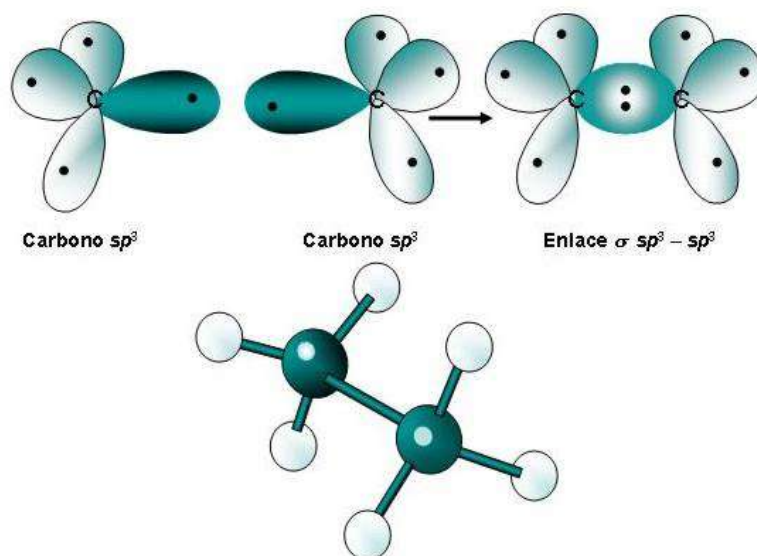


Figura 9. Estructura del etano. El enlace carbono – carbono se forma por un traslape σ de dos orbitales híbridos sp^3 .

2.5.2.2. Orbitales sp^2 .

Aunque la hibridación sp^3 es el estado electrónico más común del carbono, no es la única posibilidad. Veamos, por ejemplo, el etileno, C_2H_4 . Los carbonos del etileno pueden ser tetravalentes sólo si dos átomos de carbono comparten cuatro electrones y se unen con un **doble enlace**. Además, la molécula del etileno es plana y sus ángulos de enlace miden alrededor de 120 grados.

Cuando describimos los orbitales híbridos sp^3 dijimos que los cuatro orbitales atómicos de la capa de valencia del carbono se combinan para formar cuatro híbridos equivalentes sp^3 . En lugar de ello imaginemos que el orbital $2s$ se combina sólo con **dos** de los tres orbitales $2p$. El resultado es tres **orbitales híbridos sp^2** y un orbital $2p$ no cambia. Los tres orbitales sp^2 están en un plano y forman ángulos de 120° entre sí; y el orbital p restante queda perpendicular al plano sp^2 .

Cuando se acercan dos carbonos con hibridación sp^2 , forman un enlace σ por el traslape sp^2-sp^2 , de acuerdo con la teoría del enlace de valencia. Al mismo tiempo, los orbitales p no hibridados se aproximan con la geometría correcta para traslaparse *lateralmente*, y dan lugar a un **enlace pi (π)**. Note que el enlace π tiene regiones de densidad

electrónica a cada lado de una recta trazada entre los núcleos, pero no posee densidad electrónica entre los núcleos. El resultado de la combinación de un enlace σ $sp^2 - sp^2$ es compartir cuatro electrones y la formación de un doble enlace carbono – carbono.

Para completar la estructura del etileno, cuatro átomos de hidrógeno forman enlaces σ con los cuatro orbitales restantes sp^2 . El etileno tiene una estructura plana, con ángulos de enlace H – C – H y H – C = C de unos 120° (los ángulos de los enlaces H – C – H son de 116.6° ; los del enlace H – C = C, 121.7°). Cada enlace C – H mide 107.6 pm de longitud y posee una energía de 444 kJ/mol (106 kcal/mol).

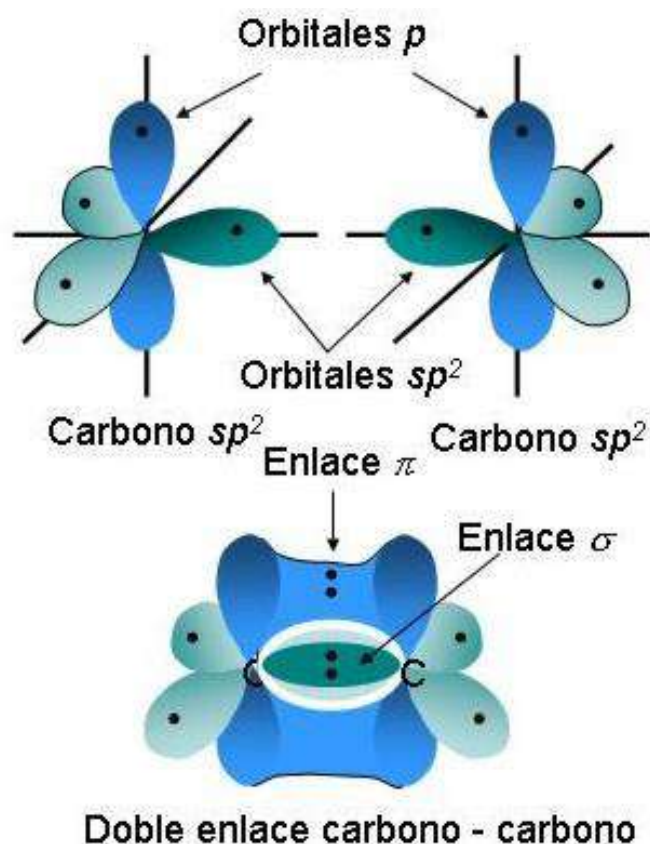


Figura 10. Traslapo de orbitales de dos carbonos con hibridación sp^2 para formar un doble enlace carbono – carbono. Una parte del doble enlace es el resultado del traslapo σ (de frente) de orbitales sp^2 (oscuros) y la otra parte proviene de traslapes π (laterales) de orbitales no hibridados p . El enlace π tiene regiones de densidad electrónica a cada lado de una línea trazada entre los núcleos.

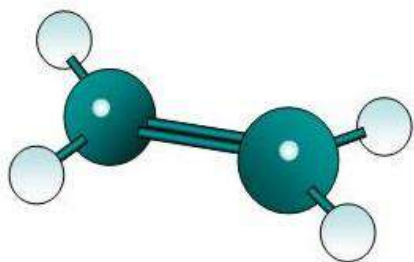


Figura 11. Estructura del etileno mostrando su doble ligadura.

Como podría esperar, el doble enlace carbono – carbono del etileno es, a la vez, más corto y fuerte que el enlace sencillo del etano, porque es el resultado de compartir cuatro electrones y no dos. El etileno tiene una longitud de enlace C = C de 133 pm y una energía de 611 kJ/mol (146 kcal/mol); en cambio, el etano posee una longitud de enlace C- C de 154 pm y una energía de 376 kJ/mol. Sin embargo, observe que el doble enlace carbono – carbono tiene bastante menos que el doble de energía que un enlace sencillo, porque el traslape de la parte π del doble enlace no es tan efectivo como el traslape de la parte σ .

Así como los orbitales σ de enlace y antienlace son el resultado de combinar dos orbitales atómicos s en el H_2 , los orbitales moleculares π , de enlace y antienlace resultan de la combinación de dos orbitales atómicos p en el etileno. El orbital molecular de enlace π no tiene nodo entre los núcleos y proviene de la combinación de lóbulos de orbital p con el mismo signo algebraico. El orbital molecular π de antienlace posee un nodo entre los núcleos y resulta de la combinación de lóbulos con signos algebraicos opuestos. Sólo se ocupa el orbital molecular de enlace; el antienlazante, de mayor energía, está vacío.

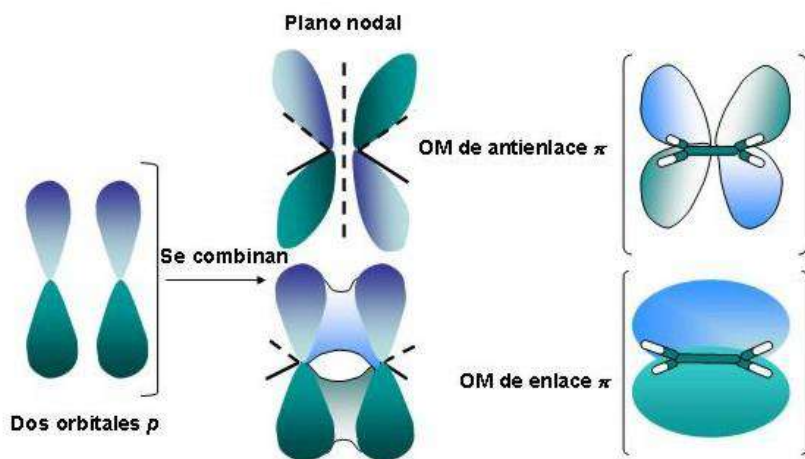


Figura 12. Descripción de los orbitales moleculares del enlace π entre carbonos.

2.5.2.3. Orbitales sp .

Además de formar enlaces sencillos y dobles al compartir dos y cuatro electrones, respectivamente, el carbono también puede formar un **triple** enlace, compartiendo seis electrones. Para explicar el triple enlace en moléculas como la del acetileno, C_2H_2 , se necesita una tercera clase de orbital híbrido, un **híbrido sp** .



Acetileno

Imagine que en lugar de combinarse con dos o tres orbitales p , un orbital $2s$ del carbono se hibrida sólo con un orbital p . El resultado son dos orbitales híbridos sp , y quedan sin cambiar dos orbitales p . Los dos orbitales sp son lineales (es decir, están a 180° uno del otro en el eje x), mientras que los dos orbitales p restantes son perpendiculares; están en el eje y y el eje z .

Cuando dos átomos de carbono hibridados sp se acercan, los orbitales, los orbitales híbridos sp de cada carbono se traslapan de frente para formar un enlace σ $sp-sp$ fuerte. Además, los orbitales p_z de cada carbono forman un enlace π , p_z-p_z , por traslape lateral, y los orbitales p_y se traslapan de manera parecida para formar un enlace π , p_y-p_y . El efecto neto es compartir seis electrones y la formación de un triple enlace carbono-carbono. Cada uno de los orbitales sp híbridos restantes forman un enlace σ con el hidrógeno, para completar la molécula del acetileno.

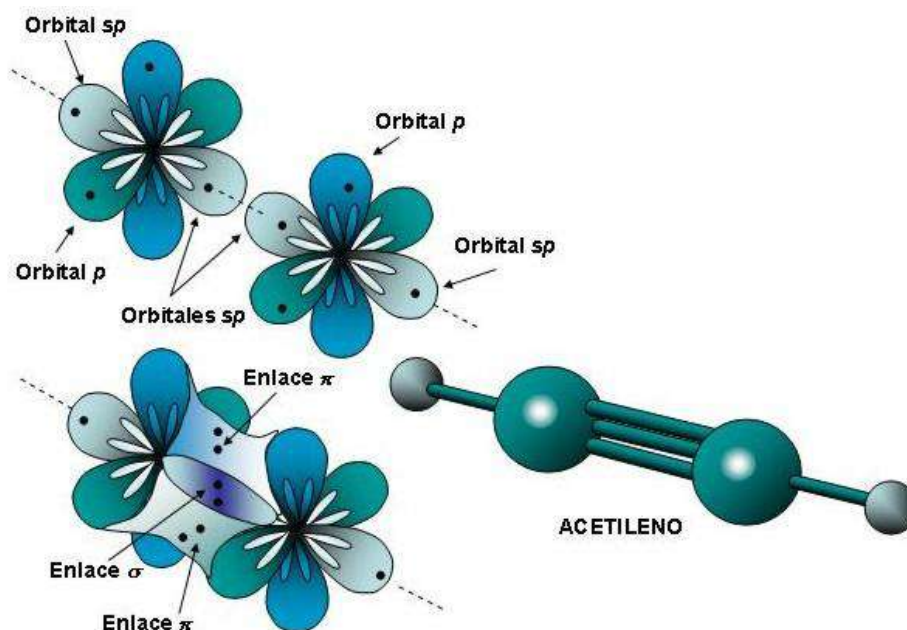


Figura 13. Estructura del acetileno. Se unen dos átomos de carbono con hibridación sp por medio de un enlace σ $sp-sp$ y dos enlaces π $p-p$.

Como lo sugiere la hibridación sp , la del acetileno es una molécula lineal con ángulos de enlace $H - C \equiv C$ de 180° . Los enlaces $C - H$ tienen 106 pm de longitud y energía de 552 kJ/mol (132 kcal/mol). La longitud del enlace $C - C$ es de 120 pm y su energía aproximada es de 835 kJ/mol (200 kcal/mol); por consiguiente, el triple enlace del acetileno es el enlace carbono-carbono más corto y fuerte de todos.

3. Espectro Ultravioleta y Visible.

Las longitudes de onda de la radiación ultravioleta y de la luz visible son sustancialmente más cortas que las de la radiación infrarroja. La unidad que usaremos para describir estas longitudes de onda es el **nanometro** ($1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$). El espectro visible comprende desde alrededor de 400 nm (color violeta) hasta los 750 nm (color rojo), mientras que el espectro ultravioleta va desde 100 a 400 nm.

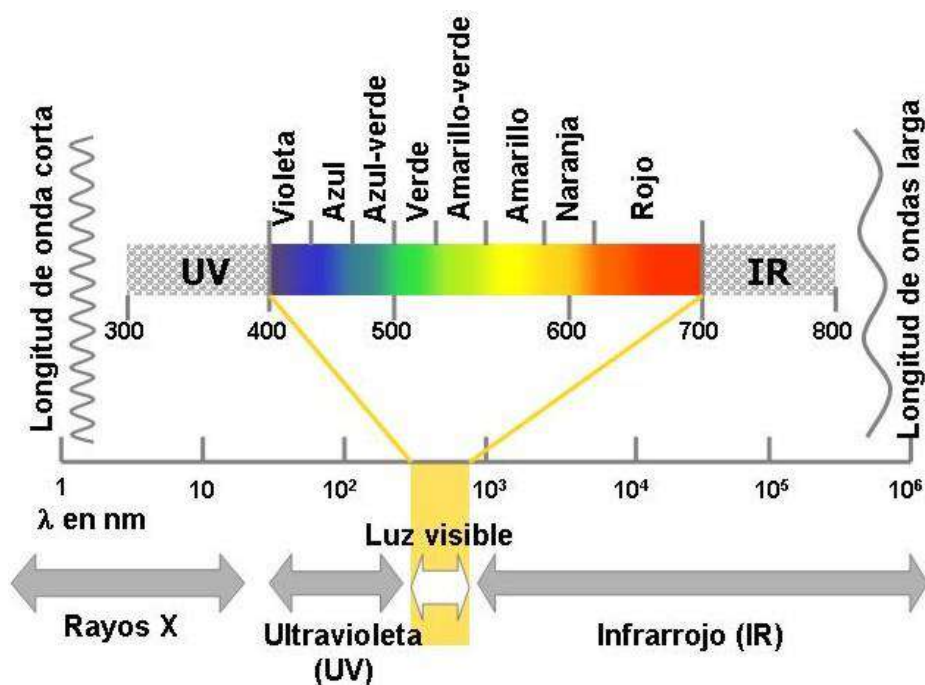


Figura 14. Localización de los espectros Ultravioleta y Visible. Sus longitudes de onda (λ) son más cortas que la longitud de onda de la radiación infrarroja.

La cantidad de energía absorbida por un compuesto es inversamente proporcional a la longitud de onda de la radiación:

$$\Delta E = h \nu = h c / \lambda$$

donde ΔE = energía absorbida, en ergs
 h = constante de Planck, 6.6×10^{-27} erg-seg
 ν = frecuencia, en Hz
 c = velocidad de la luz, 3×10^{10} cm/seg
 λ = longitud de onda, en cm

La radiación infrarroja es relativamente es de baja energía. La absorción de radiación infrarroja por una molécula produce el incremento de las vibraciones de los enlaces covalentes. Las transiciones moleculares desde del estado fundamental a un estado vibracional excitado requiere alrededor de 2 – 15 kcal/mol.

Tanto la radiación ultravioleta como la visible son de más alta energía que la radiación infrarroja. La absorción de radiación ultravioleta o visible resulta en **transiciones electrónicas**; es decir, la promoción de electrones de los orbitales en el estado fundamental de baja energía a orbitales en estado excitado de alta energía. Estas transiciones requieren alrededor de 40 a 300 kcal/mol. La energía absorbida es subsecuentemente disipada como calor, como luz o en forma de reacciones químicas (tales como la isomerización o reacciones de radicales libres).

La longitud de onda de la radiación ultravioleta o visible absorbida depende de la facilidad de la promoción del electrón. Las moléculas que requieren **mayor energía** para la promoción de electrones absorben a **longitudes de onda cortas**. Las moléculas que requieren **menor energía** absorben a **longitudes de onda largas**. Los compuestos que absorben luz en la región del espectro visible (tales como los compuestos coloreados) tienen electrones que son más fácilmente promovidos que los compuestos que absorben a longitudes de onda corta del espectro ultravioleta.

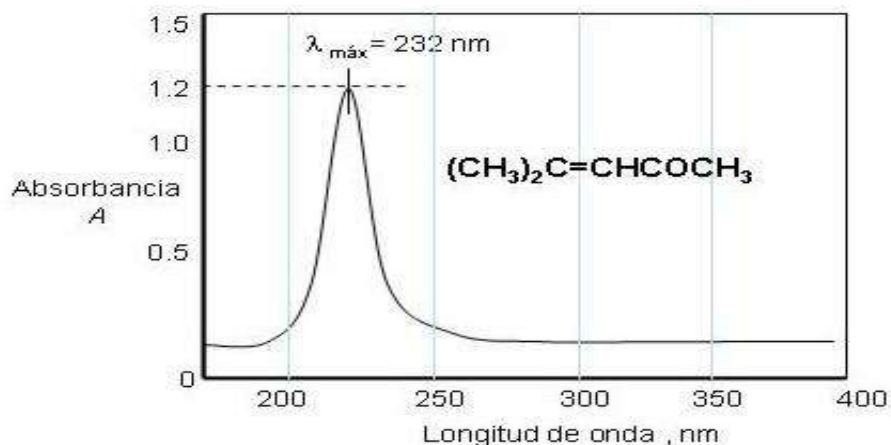


Figura 15. Espectro ultravioleta del oxido de mesitilo, $9.2 \times 10^{-5} M$, celda de 1.0 cm.

Un espectrofotómetro ultravioleta y visible tiene el mismo diseño básico que uno infrarrojo. La absorción de la radiación por una muestra es medida a varias longitudes de onda y son graficadas para dar el espectro.

Ya que la absorción de energía por una molécula es cuantizada, podemos esperar que la absorción por las transiciones electrónicas podría ser observada a valores discretos de longitud de onda como un espectro de líneas. Este no es caso. Además, un espectro ultravioleta y visible consiste de bandas de absorción sobre un amplio rango de longitudes de onda. La razón de las bandas de absorción es que los niveles de energía tanto del estado fundamental como el del estado excitado de una molécula son subdivididos en **subniveles rotacionales y vibracionales**. Las transiciones electrónicas pueden ocurrir desde cualquiera de los subniveles del estado fundamental a cualquiera de los subniveles del estado excitado. Ya que estas transiciones difieren ligeramente en energía, sus longitudes de onda de absorción también difieren ligeramente y dan lugar a la banda observada en el espectro.

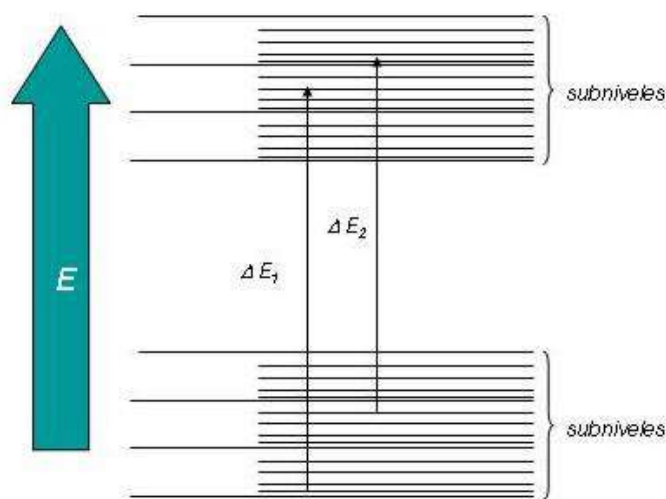


Figura 16. Representación esquemática de las transiciones electrónicas de un nivel de baja energía a uno de alta energía.

4. Expresiones utilizadas en espectroscopía Ultravioleta – Visible.

En la Figura 15 podemos observar el espectro ultravioleta de una solución diluida de óxido de mesitilo (4-metilo-3-penteno-2-ona). Este espectro presenta un barrido desde 200 a 400 nm. La longitud de onda de la absorción es comúnmente reportada como $\lambda_{máx}$ **esta es la longitud de onda al punto más alto de la curva de absorción**. La $\lambda_{máx}$ para el óxido de mesitilo es de 232 nm.

La absorción de energía es registrada como **absorbancia** (no transmitancia como en el espectro infrarrojo). La absorbancia a una longitud de onda particular está definida por la siguiente ecuación:

$$A = \log I_0/I$$

donde **A = absorbancia**
 I_0 = intensidad del rayo de referencia
 I = intensidad del rayo de la muestra

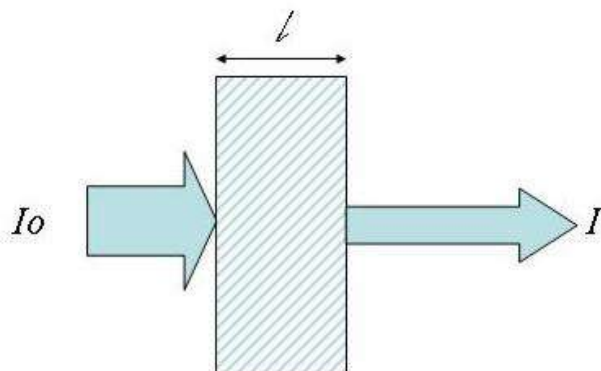


Figura 17. El paso de un rayo (I_0) por una muestra (longitud de celda de 1.0 cm) y la intensidad del rayo de la muestra (I).

La absorbancia de un compuesto a una particular longitud de onda se incrementa con un incremento en el número de moléculas que sufren la transición. Por lo tanto, la absorbancia depende de la estructura electrónica del compuesto y sobre todo de **la concentración** de la muestra y de la longitud de la celda que contiene la muestra. Por esta razón, los químicos reportan la absorción de energía como **absortividad molar ϵ** (algunas veces llamada *coeficiente de extinción molar*) más que como absorbancia. Frecuentemente, el espectro ultravioleta es regraficado para presentar a ϵ o $\log \epsilon$ además de A como ordenada. El valor de $\log \epsilon$ es especialmente útil cuando los valores de ϵ son muy grandes.

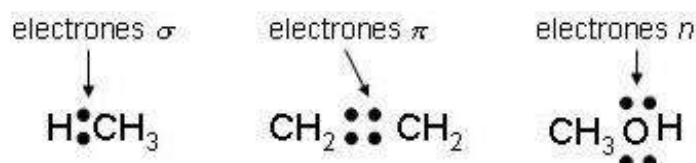
$$\epsilon = A/cl$$

donde, **ϵ = absortividad molar**
 A = absorbancia
 c = concentración, en M
 l = longitud de la celda, en cm

La absorptividad molar (comúnmente reportada a la longitud de onda máxima, $\lambda_{\text{máx}}$) es un valor reproducible que toma en consideración la concentración y la longitud de la celda. Aunque ϵ se expresa en unidades $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$, es usualmente presentado como una cantidad sin unidades. Para el óxido de mesitilo, el valor de $\epsilon_{\text{máx}}$ es de $1.2 \div (9.2 \times 10^{-5} \times 1.0)$, o 13 000.

5. Tipos de transiciones electrónicas.

Vamos a considerar los diferentes tipos de transiciones electrónicas que dan lugar a la radiación ultravioleta y visible. El estado fundamental de una molécula orgánica contiene **electrones de valencia** de tres tipos principales de orbitales moleculares: **orbitales sigma (σ)**; **orbitales pi (π)**; y **orbitales no enlazantes (n)**.



Tanto los orbitales σ como los π se forman por efecto del traslape de dos orbitales atómicos híbridos. Cada uno de esos orbitales moleculares tienen por lo tanto, un orbital antienlazante σ o π asociado con ellos. Un orbital que contiene electrones n no posee un orbital antienlazante (debido a que no está formado de dos orbitales). Las transiciones electrónicas involucran la promoción de un electrón de uno de los tres orbitales en estado fundamental (σ , π o n) a uno de los dos orbitales en estado excitado (σ^* o π^*). Se pueden presentar seis posibles transiciones; de las cuales cuatro son las más frecuentes.

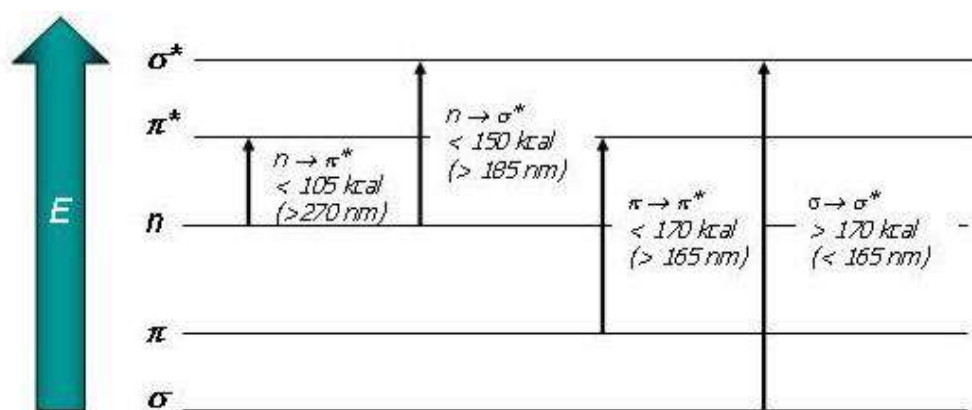
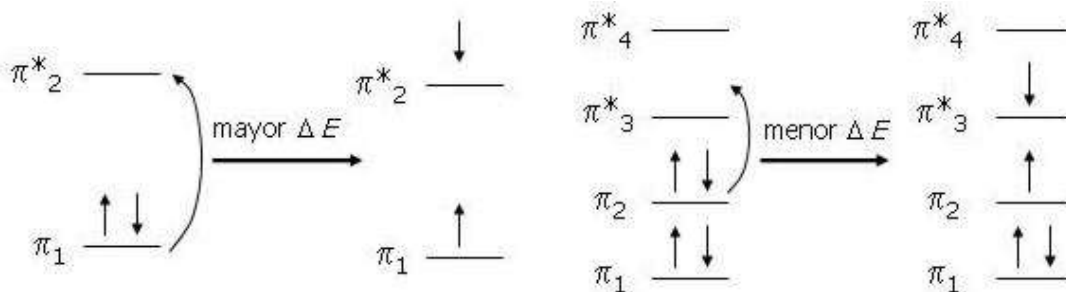


Figura 18. Requerimientos de energía para las transiciones electrónicas más importantes.

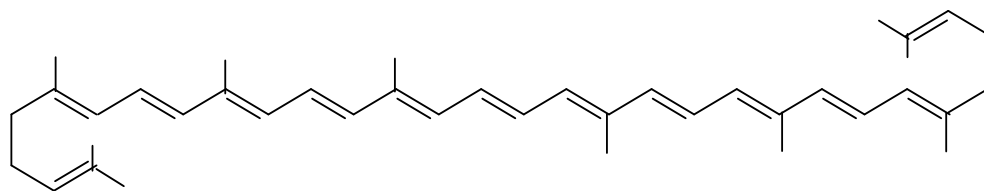
La región más útil del espectro ultravioleta es a longitudes de onda más largas de 200 nm. Las siguientes transiciones dan lugar a absorción en el rango entre 100 – 200 nm: $\pi \rightarrow \pi^*$ de un enlace doble aislado y $\sigma \rightarrow \sigma^*$ de un enlace carbono – carbono ordinario. Las transiciones útiles (200 – 400 nm) son $\pi \rightarrow \pi^*$ en compuestos con enlaces dobles conjugados, y algunas transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ y $n \rightarrow \pi^*$.

5.1. Absorción de polienos.

Una menor energía se requiere para promover un electrón π del 1,3-butadieno que la necesaria para promover un electrón π del etileno. La razón es que la diferencia de energía entre el **Orbital Molecular Ocupado Alto (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)** y el **Orbital Molecular Sin ocupar Bajo (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)** para enlaces dobles conjugados es menor que la diferencia de energía para un enlace doble aislado.



Ya que es necesaria menor energía para una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del 1,3-butadieno, este dieno absorbe radiación ultravioleta de una longitud más larga que la del etileno. En tanto más sea el número de dobles enlaces conjugados en la molécula, la energía requerida para alcanzar el primer estado excitado decrece. Una importante conjugación hace mover la absorción a longitudes de onda que comprenden la región visible del espectro; un compuesto con gran conjugación **es coloreado**. Por ejemplo, el licopeno, que es el compuesto responsable del color rojo de los tomates, posee once dobles enlaces conjugados.



Licopeno $\lambda_{\text{máx}} = 505 \text{ nm}$

El siguiente Cuadro nos enlista los valores de absorción máxima de los valores de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de una serie de aldehídos con un incremento de conjugación. La inspección del Cuadro revela que la posición de la absorción es desplazada a longitudes de onda largas a medida del aumento de la conjugación. Generalmente, este incremento es de alrededor de 30 nm por doble enlace conjugado en una serie de polienos.

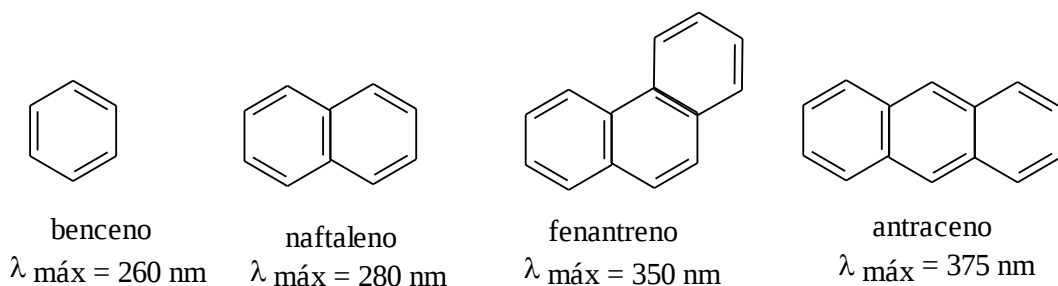
Cuadro 1. Absorción Ultravioleta de algunos aldehídos insaturados

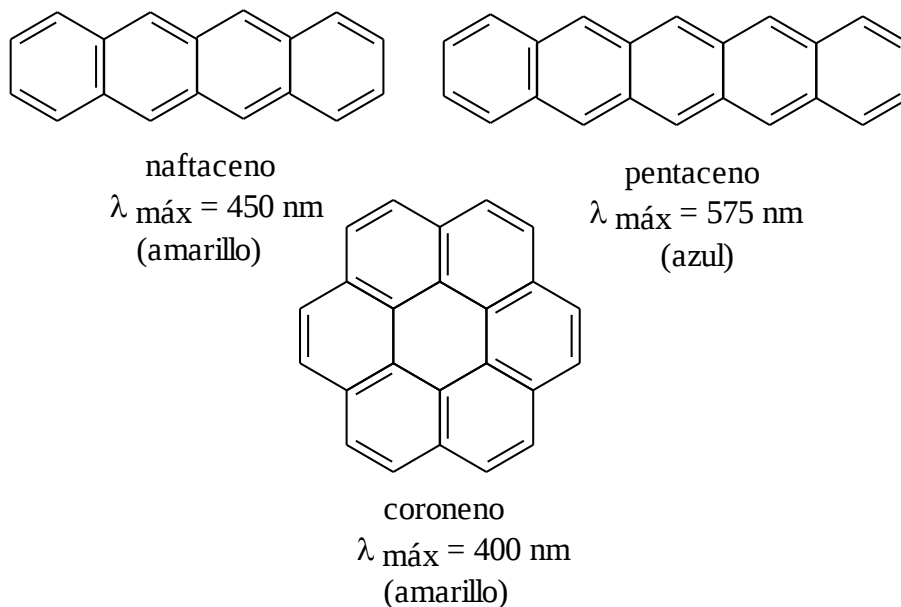
Estructura	$\lambda_{\text{máx}}$, nm
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH CHO}$	217
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2 \text{CHO}$	270
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_3 \text{CHO}$	312
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_4 \text{CHO}$	343
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_5 \text{CHO}$	370

5.2. Absorción de sistemas aromáticos.

El benceno y otros compuestos aromáticos exhiben espectros mucho más complejos que los ya explicados por simple transición $\pi \rightarrow \pi^*$. La complejidad surge de la existencia de *diversos* estados excitados en capa baja. El benceno absorbe fuertemente a 184 nm ($\epsilon = 47\ 000$) y a 202 nm ($\epsilon = 7\ 000$) y tiene una serie de bandas de absorción entre 230 a 270 nm. Un valor de 260 nm es frecuentemente reportado como $\lambda_{\text{máx}}$ para el benceno ya que esta es la posición de más intensa absorción arriba de 200 nm. Los solventes y sustituyentes en el anillo alteran el espectro ultravioleta de los compuestos del benceno.

La absorción de la radiación ultravioleta por compuestos aromáticos constituidos por anillos de benceno es desplazada a longitudes de onda más larga a medida de un mayor número de anillos debido al aumento de la conjugación y a una mayor resonancia-estabilización del estado excitado.





5.3. Absorción de transiciones de electrones n .

Los compuestos que poseen átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre, fósforo o cualquiera de los halógenos, tienen electrones n no enlazantes. Si la estructura no contiene enlaces π , estos electrones n solo pueden sufrir transiciones $n \rightarrow \sigma^*$. Ya que los electrones n son de más alta energía que los electrones σ o π , es necesaria menor energía para promoverlos, y las transiciones se producen a longitudes de onda más larga que las transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Note que algunos de esos valores están dentro del usual espectro ultravioleta en el rango de 200 a 400 nm. El orbital π^* es de más baja energía que el orbital σ^* . Consecuentemente, las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ requieren menor energía que las transiciones $n \rightarrow \sigma^*$.

Los electrones n están en una diferente región del espacio de los orbitales σ^* y π^* , y la probabilidad de una transición n es baja. Ya que la absorptividad molar depende del número de electrones que sufren la transición, los valores de ϵ de las transiciones n son bajos.

Un compuesto tal como la acetona que contiene tanto enlaces π como electrones n exhibe transiciones tanto $\pi \rightarrow \pi^*$ como $n \rightarrow \sigma^*$. La acetona presenta absorción a 187 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$) y a 270 nm ($n \rightarrow \sigma^*$).

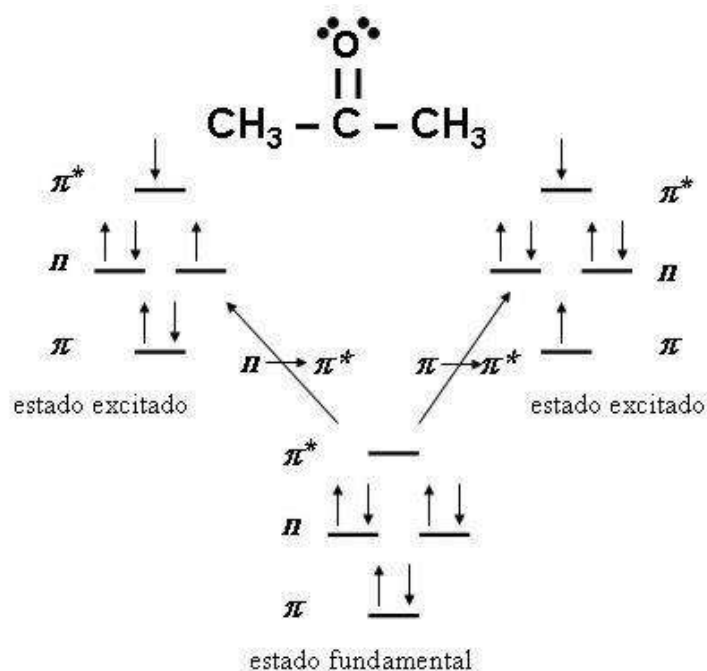


Figura 19. Transiciones electrónicas de la acetona.

6. Absorciones de los compuestos moleculares.

El impacto de un fotón del espectro de radiación ultravioleta o visible sobre una molécula aislada modifica su estado electrónico, y en particular el término E_{elec} de la ecuación 1.1, la cual expresa la cuantificación de la variación de su energía mecánica total:

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{elec}}$$

Donde: ΔE_{tot} = Energía total en el sistema o molécula

ΔE_{rot} = Energía rotacional

ΔE_{vib} = Energía vibracional

$\Delta E_{\text{Elec.}}$ = Energía de transición electrónica

Esta perturbación se acompaña de la modificación de los términos ΔE_{rot} y ΔE_{vib} correspondientes. Las transiciones posibles en el seno de cada molécula son muy numerosas e incluyen a los electrones de valencia.

Tomando por ejemplo compuestos comunes en química orgánica, formados por la unión de átomos de H, C, N y O; las transiciones observadas tienen por origen a los electrones comprometidos en los enlaces σ y π , y los dobletes no enlazantes n . Siendo que en el curso de sus transiciones, se producen modificaciones de la polaridad de los enlaces, estos espectros reciben el nombre genérico de *espectros de transferencia de carga*.

7. Efectos debidos a los solventes: Solvatocromomía.

La posición, la intensidad y la forma de las bandas de absorción de los compuestos en solución dependen del solvente. Estos cambios se traducen las interacciones físicas soluto-solvente que modifican la diferencia de energía entre el estado fundamental y el estado excitado. El estudio del desplazamiento y de las variaciones de intensidad de las bandas de absorción por efecto de los solventes nos puede ayudar a reconocer el tipo de transición observada.

7.1. Efecto hipsocrómico.

Para ciertas transiciones, la polaridad del cromóforo es más débil después de la absorción de un fotón. Es así para la transición $n \rightarrow \pi^*$ del carbonilo de las cetonas en solución. Antes de la absorción, la polarización $C^+ - O^-$ está más estabilizada que cuando el compuesto está en presencia de un solvente más polar en el que las moléculas se aglutinarán por efecto electrostático alrededor del solvente. Así faltará más energía para provocar la transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$, donde un desplazamiento del máximo de absorción hacia longitudes de onda más corta en comparación a lo que pasaría con solvente no polar. Es el efecto *hipsocrómico*. El estado excitado se alcanza rápidamente, la caja del solvente, que envuelve al carbonilo, no tiene el tiempo de reorientarse para estabilizar la situación después de la absorción del fotón. Este mismo efecto se observa para la transición $n \rightarrow \sigma^*$. Esto es acompañado de una variación de ϵ .

7.2. Efecto batocrómico.

Para los solventes poco polares, el efecto del solvente es débil. Sin embargo si el momento bipolar del cromóforo aumenta en el curso de la transición, el estado final será más solvatado. Esto sucede en la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los hidrocarburos etilénicos en los cuales la doble ligadura de inicio es poco polar. Un solvente polar tiene por efecto estabilizar la forma excitada, lo que favorece la transición: se observa un desplazamiento hacia las longitudes de onda más larga, comparándolo al espectro obtenido con un solvente no polar.

8. Espectro UV-Visible en el análisis cuantitativo.

El dominio espectral del UV-Visible, el más antiguamente conocido porque engloba la parte visible del espectro, es ampliamente explotado en el análisis cuantitativo. Las medidas se basan en la ley de Beer y Lambert, la cual relaciona la absorción de la radiación por un compuesto y su concentración.

No es necesario que el compuesto a analizar posea un cromóforo si, anticipadamente a la medición, lo transformemos en un derivado que absorba la luz. Por medio de ciertos artificios, es posible cuantificar especies químicas que no tienen en principio una

absorción explotable, ya sea porque esta sea muy débil, o porque la absorción se encuentra en una región del espectro donde coexisten otras absorciones que interfieren. Para este fin, la medida de la absorbancia (A) es precedida de una transformación química que debe a la vez ser: específica, total, rápida, reproducible y conducir a un derivado estable en solución. Es el principio de las pruebas colorimétricas.

Dos situaciones son representativas del interés de este método:

- a) *El constituyente **A** a cuantificar se encuentra mezclado con otro compuesto **B** en cantidad variable y que absorbe en el mismo dominio espectral:* la medida directa de la absorbancia debida al solo compuesto **A** es imposible por efecto de la superposición de los espectros de absorción de **A** y de **B**. Para superar esta dificultad, se transforma de manera específica el compuesto **A** por una reacción total en un compuesto **C** cuya curva de absorción se sitúa en una región libre de toda interferencia con **B**.
- b) *El compuesto **A** no tiene cromóforo explotable en estado bruto:* se produce un cromóforo de remplazamiento transformando **A** en **C**, siguiendo el mismo principio del caso anterior.

8.1. Ley de Beer y Lambert.

Beer, físico alemán del siglo XIX, dejó su nombre a una ley que permite calcular la cantidad de luz transmitida después de su paso a través de un determinado espesor de un compuesto en solución dentro de una matriz no absorbente. Se asocia a sus trabajos los del matemático francés Lambert quien había ya, en el siglo XVIII, puesto las bases de la fotometría. Resultó la **ley de Beer y Lambert** que se presenta a continuación:

$$A = \epsilon l c$$

A es la absorbancia, parámetro óptico sin unidades, **l** es el espesor (en cm) de la solución atravesada por el rayo de luz, **c** es la concentración molar y ϵ el coeficiente de absortividad molar ($1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) a la longitud de onda a la cual se hace la medida. Este coeficiente intrínscico del compuesto, depende de la longitud de onda, de la temperatura y del solvente. Generalmente se conoce su valor solo por la longitud de onda a la máxima absorción. Este valor, que corresponde a la absorbancia de una solución de concentración 1 M, de 1 cm de espesor, puede variar ampliamente en un rango que va desde 0 a más de 20 000. Designando por **m** a la masa de compuesto por litro y **M** a la masa molar (expresada en gramos), la ecuación se convierte en:

$$A = \epsilon l (m/M)$$

En el origen de esta fórmula se encuentra la hipótesis de Lambert según la cual la intensidad **I** de una *radiación monocromática* disminuye **dI** después de atravesar un

espesor dx de material cuyo coeficiente de absorción es k para una longitud de onda determinada, o sea:

$$-dI/dx = k I_x$$

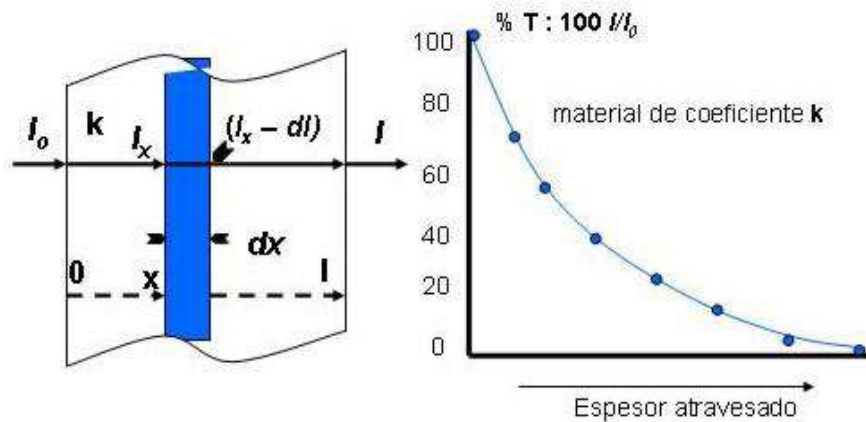


Figura 20. Absorción de luz por un material homogéneo y la representación del 100 % de transmitancia en función del espesor atravesado.

9. Color y Visión.

El color ha jugado un papel determinante en el desarrollo de la sociedad plasmado en sus utensilios de la vida diaria. El color es el resultado de una compleja serie de respuestas fisiológicas y psicológicas a las longitudes de onda de la luz de 400 a 750 nm que impactan a la retina del ojo. Si todas las longitudes de onda de la luz visible impactan la retina, nosotros percibiremos el color **blanco**. Si no hay impacto de ningún rayo, percibiremos el color **negro** o la oscuridad. Si un pequeño rango de longitudes de onda llegan al ojo, entonces observaremos los colores individuales.

En la Figura 21 se presenta el espectro de luz visible y las longitudes de onda para cada color:

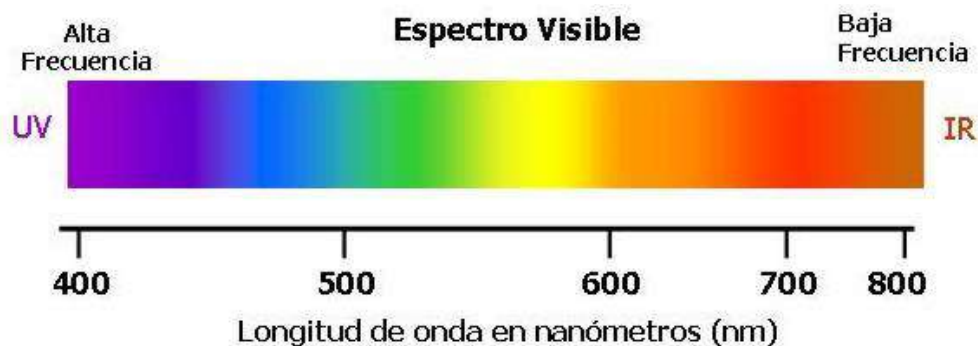


Figura 21. El espectro de la luz visible que va desde 400 a 750 nm. Del lado izquierdo se encuentra la radiación ultravioleta y a la derecha la radiación de baja frecuencia del espectro infrarrojo.

En el Cuadro 2 se enlistan las longitudes de onda del espectro visible con sus correspondientes colores y sus colores complementarios.

Cuadro 2. Los colores del espectro visible.

Longitud de onda, nm	Color	Color complementario
400 – 424	violeta	verde - amarillo
424 – 491	azul	amarillo
491 – 570	verde	rojo
570 – 585	amarillo	azul
585 – 647	naranja	verde - azul
647 - 700	rojo	verde

Nuestra percepción del color surge de una variedad de procesos físicos. Los siguientes ejemplos son situaciones en las cuales la luz es percibida por el ojo humano:

- (1) El color amarillo – naranja de una flama de sodio resultante de la **emisión de luz** con una longitud de onda de 589 nm. La emisión es causada por los electrones excitados que retornan a sus orbitales de baja energía.
- (2) Un prisma causa una **difracción de luz** que varía con la longitud de onda. Nosotros observamos las longitudes de onda separadas como un patrón de abanico.
- (3) **Interferencia** que resulta de la luz que es reflejada de dos superficies de una capa muy fina (e. g., las burbujas de jabón o las plumas de las aves). La onda de

luz reflejada e interfiere con la reflexión de otra superficie, resultando en una interferencia de ondas y la cancelación de algunas longitudes de onda. De aquí, que nosotros observamos el color en vez de la luz blanca.



Figura 22. Proceso de difracción de la luz blanca y su descomposición en sus longitudes de onda.

El cuarto, y el proceso más común que permite percibir el color es la **absorción de luz de ciertas longitudes de onda** por una sustancia. Los compuestos orgánicos con basta conjugación absorben ciertas longitudes de onda de luz por efecto de sus transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$. No observamos el color absorbido, sino vemos su **complemento**, el cual es reflejado. Un color complementario, algunas veces llamado **color de sustracción**, es el resultado de la sustracción de algunas de las longitudes de onda del espectro visual completo. Por ejemplo, el pentaceno absorbe a 575 nm, en la región amarilla del espectro visible. De esta manera, el pentaceno absorbe la luz amarilla y refleja las otras longitudes de onda. El pentaceno tiene un color azul, el cual es el color complementario del amarillo.

Algunos compuestos son amarillos aún y cuando su $\lambda_{\text{máx}}$ se produce en el rango ultravioleta del espectro (por ejemplo el coroneno). En tal caso, la anchura de absorción se extiende desde la región ultravioleta a la región visible y absorbe las longitudes de onda del violeta al azul.

En la Figura 23 se presenta el espectro de dicho compuesto.

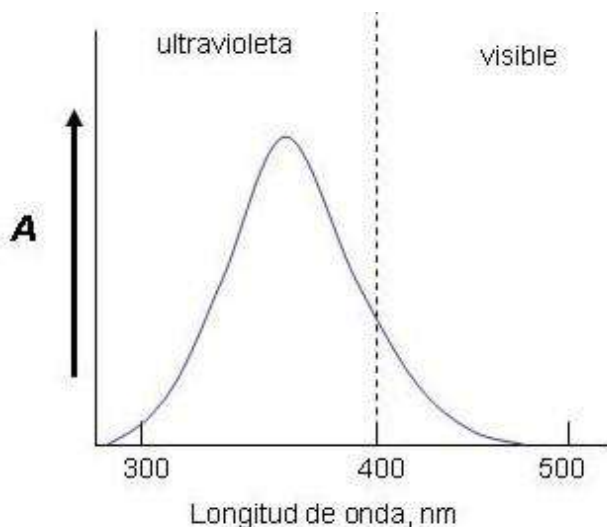


Figura 23. El coronene, un compuesto con una $\lambda_{\text{máx}}$ en la región ultravioleta pero que también absorbe luz en la región visible.

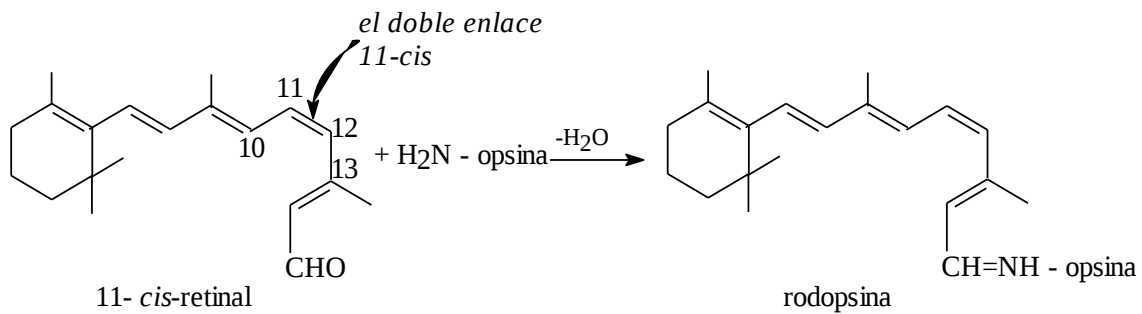
9.1. Mecanismo de la visión.

El ojo humano es un complejo órgano que convierte los fotones de luz en impulsos nerviosos que se conducen hasta el cerebro y que los convierte en visión. El mecanismo del ojo es remarcablemente sensible. Aproximadamente un cuanto de energía luminosa es toda la necesaria para disparar el mecanismo que resulta en un impulso nervioso visual. Nosotros podemos detectar algo así como 100 fotones de luz. (Por comparación, el flash de un bulbo normal irradia 2×10^{18} fotones por segundo).

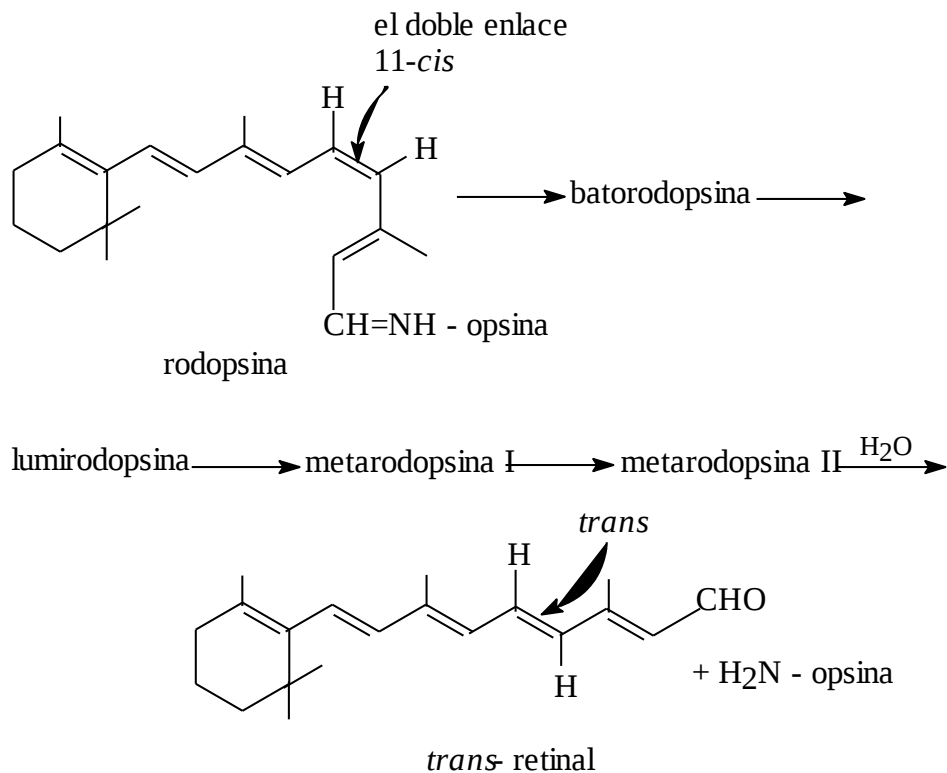
La retina del ojo contiene dos tipos de fotorreceptores: los redondos y los cónicos. Los cónicos son los responsables de la visión del color y de la visión del brillo de la luz. Los redondos son responsables de la fotorecepción del blanco y del negro y para la visión con muy poca luz. Mientras que se conoce más a cerca de los redondos que de los cónicos, aún hay mucho por entender, por ejemplo, de cómo se genera el impulso nervioso.

En los receptores redondos, la luz es detectada por un pigmento púrpura-rojizo llamado **rodopsina**, o **púrpura visual** ($\lambda_{\text{máx}} \cong 500 \text{ nm}$). La rodopsina se forma a partir de un aldehído llamado *11- cis-retinal* y de una proteína llamada *opsina*. Estos dos componentes de la rodopsina están ligados por una imina protonada que une el grupo aldehído del *11- cis-retinal* y un grupo amino de un residuo de lisina de la opsina. Como es frecuentemente el caso con proteínas complejas, la opsina tiene una forma que se encuentra alrededor de la *11- cis-retinal* y la envuelve en un paquete. Los compuestos con otras formas no caben en el paquete. En la forma combinada, el enlace imina que

une a la 11-*cis*-retinal y a la opsina está protegido por el resto de la molécula de opsina y nos es fácilmente hidrolizado.



Cuando un fotón de luz ($h\nu$) es absorbido por la rodopsina, el doble enlace 11-*cis* de la porción retinal es isomerizada a un doble enlace *trans*. El producto es un intermediario de alta energía que sufre una serie de transformaciones. Finalmente, ya que toda la *trans* - retinal no cabe en el paquete de opsina, la unión del ión iminio es hidrolizada y toda la *trans* - retinal es liberada.



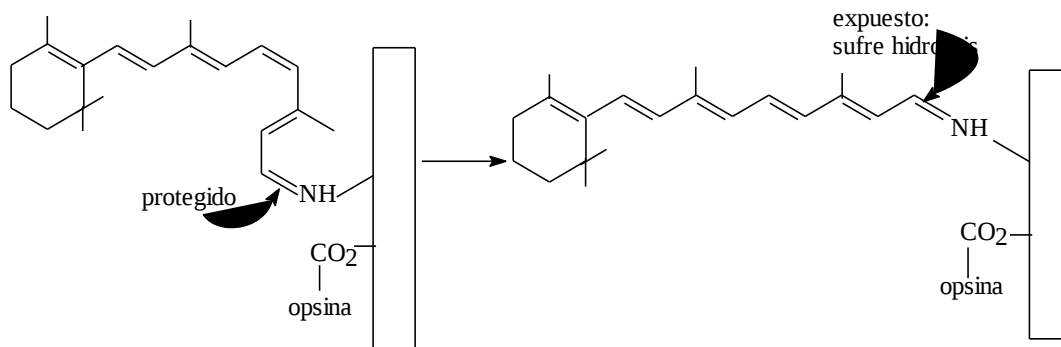
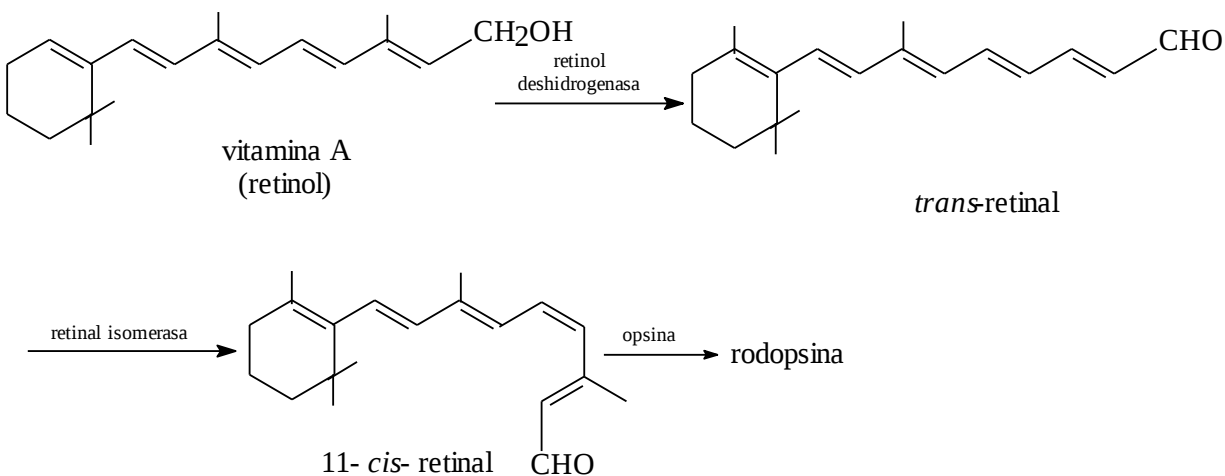


Figura 24. Cuando la 11-*cis*-retinal sufre isomerización a *trans*-retinal, su forma cambia. De este modo, el enlace iónico se expone y es hidrolizado.

En el proceso de hidrólisis, enzimas son activadas para cambiar la permeabilidad iónica de la célula del fotorreceptor y por lo tanto cambia su carácter eléctrico. Estos cambios son responsables de la generación del impulso nervioso.

La vitamina A es muy importante en la dieta humana ya que es el precursor de la 11-*cis*-retinal.

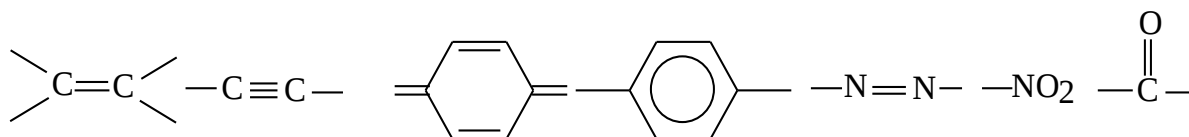


9.2. Colorantes e indicadores de color.

En la naturaleza abunda el color. Algunos colores, tales como los que se aprecian en el plumaje de algunas aves, son originados por la difracción de la luz por la estructura específica de las plumas. Sin embargo, la mayoría de los colores de la naturaleza son debidos a la absorción de ciertas longitudes de onda de la luz visible por los compuestos orgánicos.

Antes de que las teorías de las transiciones electrónicas fueran desarrolladas, se había observado que algunos tipos de estructuras orgánicas daban lugar al color, mientras que otros no. Las estructuras parciales necesarias para la generación del color (grupos insaturados que pueden sufrir transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$) fueron llamados **cromóforos**, término acuñado en 1876 del griego *chroma* que significa **color** y *phoros* que significa **origen**.

Algunos cromóforos

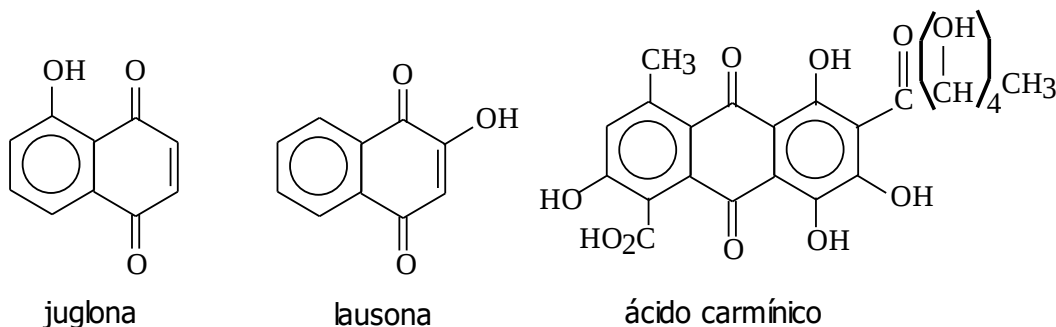


También se observó que la presencia de algunos otros grupos causaban una intensificación del color. Estos grupos fueron llamados **auxócromos** (del griego *auxanein*, que significa "aumento"). Actualmente sabemos que los auxócromos son grupos que no pueden sufrir transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ pero si sufren transiciones de sus electrones n .

Algunos auxócromos



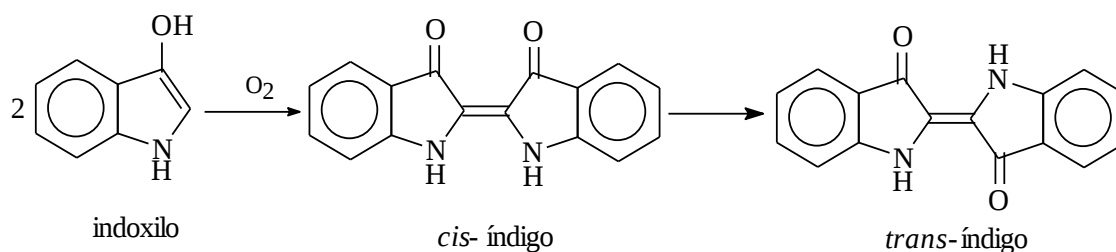
Las **naftaquinonas** y las **antraquinonas** son colorantes naturales comunes. La *Juglona* es una naftaquinona que es parcialmente responsable de la coloración del ruezno de las nueces de castilla. La *Lausana* es similar en estructura a la juglona; es encontrada en el heno Indú, y es usada como un colorante rojo para el cabello. Una típica antraquinona es el ácido carmínico, que es el principal pigmento de la *grana cochinilla*, un insecto que se desarrolla sobre los nopales, y su colorante rojo es utilizado en alimentos y cosméticos.



Un **colorante** es un compuesto orgánico que es utilizado para impartir color a un objeto o artículo. La historia de los colorantes data de los tiempos prehistóricos. El *índigo*, es más antiguo colorante conocido, fue usado por los antiguos egipcios para teñir sus prendas de vestir. El *púrpura de Tiria*, el cual era obtenido de los caracoles del género *Murex* encontrado cerca de la ciudad de Tiria en el Mediterráneo, era usado para teñir las togas de los emperadores.

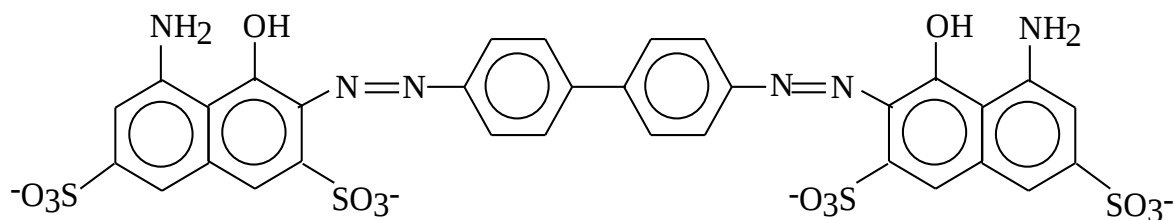
Para ser usado como colorante, un compuesto debe ser “resistente” (permanecer en el artículo durante el lavado o limpiado). Para ser resistente, un colorante debe, de una manera u otra, ser incorporado al tejido. Una prenda compuesta de fibras de polipropileno o un hidrocarburo similar es difícil de teñir debido a que no posee grupos funcionales para atraer a las moléculas del colorante. Para tener éxito en el teñido de esta clase de tejidos es necesario la incorporación de un metal (complejo colorante en el polímero). El teñido del algodón (celulosa) es relativamente fácil debido al enlace del hidrógeno entre los grupos hidroxilos de las unidades de glucosa y los grupos de la molécula del colorante. Las fibras polipéptidos, tales como la lana o el lino, son tejidos fáciles de teñir ya que contienen numerosos grupos polares que pueden interactuar con las moléculas del colorante.

Un **colorante de cuba** es un colorante que es incorporado a cualquier materia (en una cuba) en una forma soluble en agua y una vez unido al tejido, sufre una reacción a una forma insoluble. Los uniformes azules suministrados por lo franceses a los Estadounidenses durante la revolución norteamericana eran teñidos con *indigo*, un típico colorante de cuba. El índigo era obtenido por una fermentación de las hojas de una planta llamada “Pastel” o “Woad” (*Isatis tinctoria* L.) de Europa occidental y de especies del género *Indigofera*, originarias de países tropicales. Ambos tipos de plantas contienen el glucósido llamado *indicán*, el cual puede ser hidrolizado a glucosa y en *indoxilo*. Este último compuesto es un precursor sin color del índigo. Los tejidos eran impregnados con la mezcla de fermentación que contenía el indoxilo para posteriormente ser expuestos al aire. La oxidación al aire del indoxilo produce el índigo en una forma insoluble. El índigo es depositado en forma *cis*, y luego sufre una espontánea isomerización a la forma *trans*.



Los **azo colorantes** son la clase más grande y más importante de colorantes de utilización industrial, su número se cuenta por centenas. Con un azo-colorante, el tejido

es primero impregnado con un compuesto aromático activado por sustitución electrofílica, luego es tratado con una sal diazonia para formar el colorante.

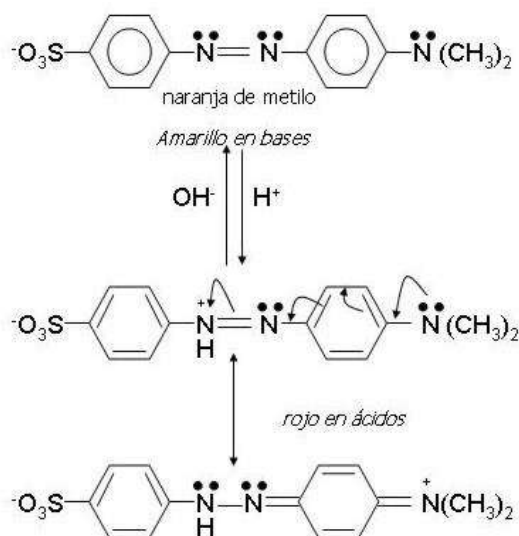


Azul directo 2B

Un **indicador ácido-base** es un compuesto orgánico que cambia de color con un cambio de pH. Estos compuestos son más frecuentemente encontrados como indicadores de titulación. Los papeles indicadores son impregnados con una o más de estas sustancias.

Dos típicos indicadores son el *naranja de metilo* y la *fenolftaleína*. El naranja de metilo es rojo en soluciones ácidas que tienen valores de pH menores de 3.1. Es amarillo en soluciones con valores de pH mayores de 4.4. La fenolftaleína, por otro lado, cambia de color en la región alcalina del rango de pH. Sobre un pH de 8.3, la fenolftaleína no tiene color. A un pH de 10.0, es roja. En soluciones fuertemente alcalinas, nuevamente pierde el color.

Los indicadores cambian de color debido a que el sistema cromofórico es cambiado por una reacción ácido-base. En solución ácida, el naranja de metilo existe como un híbrido de resonancia de una azo estructura protonada; su resonancia protonada es de color rojo. El azo nitrógeno no es fuertemente básico, y el grupo protonado azo pierde el ión hidrógeno a un pH de alrededor de 4.4. La pérdida del protón cambia la estructura electrónica del compuesto, resultando en un cambio de color que va del rojo al amarillo.



El valor comercial de la fenolftaleína es que sirve como ingrediente activo en “caramelos” y “gomas” laxantes. Sin embargo, la fenolftaleína también es uno de los indicadores de titulación más conocidos. En solución ácida, la fenolftaleína es una lactona sin color. En la lactona, el carbono central se encuentra en un estado hibridado sp^3 ; consecuentemente, los tres anillos bencénicos están aislados, no conjugados.

A valores de pH mayores de 8.3 (en solución alcalina), se elimina un hidrógeno fenólico de la fenolftaleína, el anillo de lactona se abre, y el carbono central se vuelve un híbrido sp^2 . De esta forma, el anillo de benceno está en conjugación, y el extenso sistema π da lugar al color rojo que es observado en medio reaccional alcalino.

En una solución fuertemente alcalina, el carbono central de la fenolftaleína es hidrolizado y es convertido a un estado híbrido sp^3 . Esta reacción aísla a los tres sistemas π . A valores altos de pH, la fenolftaleína no tiene color.

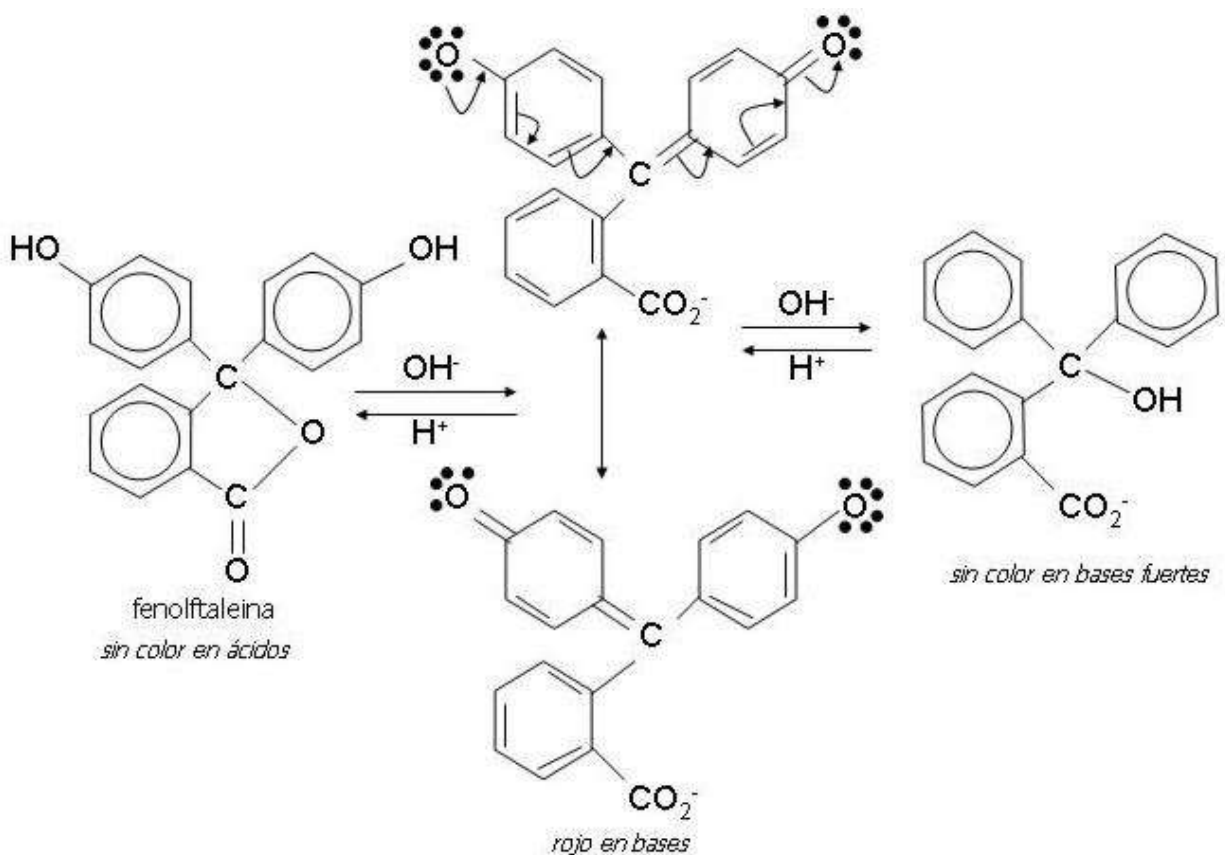


Figura 25. Reacciones ácido – base de la fenolftaleína.

10. BIBLIOGRAFÍA.

1. ARNAUD, P. 1997. **Chimie Organique**. 16e. édition. Ed. DUNOD. Paris, France.
2. AYRES, H.G. 1996. **Análisis Químico Cuantitativo**. Ed. HARLA. México.
3. CHAVANNE, M., BEAUDOIN, G.J., JULLIEN, A. y FLAMAND, E. 1991. **Chimie Organique Expérimentale**. 2e. Édition. Ed. BELIN. France.

4. ROUESSAC, F. Y ROUESSAC, A. 1997. **Analyse Chimique. Méthodes et Techniques instrumentales modernes.** 3 éd. Ed. MASSON. Paris, France.