

## ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

### Introducción

La espectroscopia óptica está basada en la relación:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu \quad (1)$$

En espectroscopia es apropiado usar el número de onda  $\tilde{\nu}$  en lugar de frecuencia  $\nu$ . Así, la ecuación (1) toma la forma:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (2)$$

Dado que:

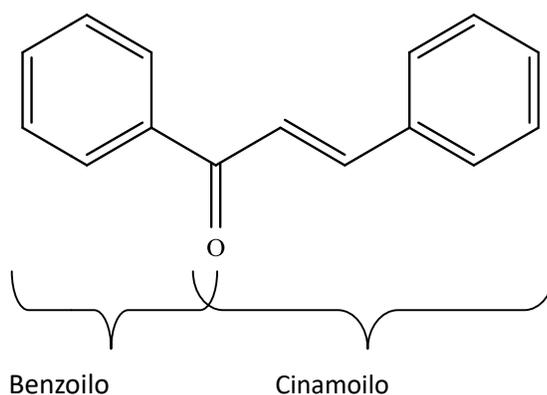
$$\nu = \frac{c}{\lambda} = c \cdot \tilde{\nu}$$

De todo el rango de la radiación electromagnética, la espectroscopia de absorción UV-Vis ocupa un estrecho rango de frecuencias. No obstante, este rango es de extrema importancia puesto que las diferencias de energía corresponden a aquellas de los estados electrónicos de átomos y moléculas, de allí el concepto de espectroscopia electrónica. Además, en la región visible del espectro las interacciones entre materia y radiación electromagnética se manifiestan como color.

La aplicación de la espectroscopia UV-vis en identificación y determinación de estructuras está basada en el hecho de que los estados excitados de la molécula dependen del número de electrones, de la estructura y geometría y también de la simetría de la misma. Estas correlaciones han sido extensamente estudiadas, particularmente en el caso de ácidos orgánicos. En adición a las influencias estructurales, deben ser considerados los efectos de los sustituyentes y la presencia de heteroátomos.

En este experimento se analizan espectros UV-Vis de un conjunto de chalconas sustituidas, compuestos pertenecientes a la familia de los flavonoides.

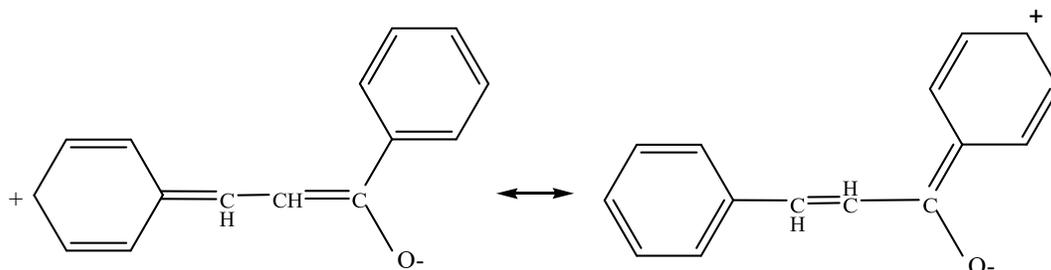
Los espectros UV-Vis de las chalconas presentan dos bandas de absorción características: la banda I que es la más importante, entre 300 y 380 nm y la banda II, de menor intensidad, entre 220 y 270 nm. Respecto de la banda II existe el acuerdo de que la misma es debida al cromóforo benzóilo (transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  en Ar-C=O). En lo referente a la banda I de chalconas se sostiene que está asociada con la absorción del sistema cinamoilo (transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  en Ar-C=CH-C=O), tomando como criterio la similitud entre los valores de las absorptividades para compuestos que presentan este cromóforo, a pesar de su muy distinta naturaleza.



compuesto	Absortividad molar / L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> (etanol 95%)
cinamaldehído	25000
t-benzalacetona	23500
trans-chalcona	24300

Analizando la influencia de distintos grupos en el núcleo de las chalconas, se puede ver que la presencia de sustituyentes donores de electrones en el anillo B causan un corrimiento batocrómico de la banda principal, no teniendo efecto notable cuando se encuentran en el anillo A. Asimismo; los sustituyentes aceptores de electrones en el anillo A provocan un corrimiento batocrómico de la banda I, no modificando el espectro si se encuentran en el anillo B.

Se ha advertido, que chalconas con sustituyentes en ambos anillos exhiben corrimientos superiores al promedio de los corrimientos observados en las chalconas análogas con uno de los anillos sin sustituir. A partir de estas evidencias se concluye que el cromóforo debe responder a una estructura compleja. También se propone como origen de la banda principal, una transición cuyo estado excitado estaría descrito por una transferencia electrónica entre dos formas resonantes que involucran todo el sistema conjugado.

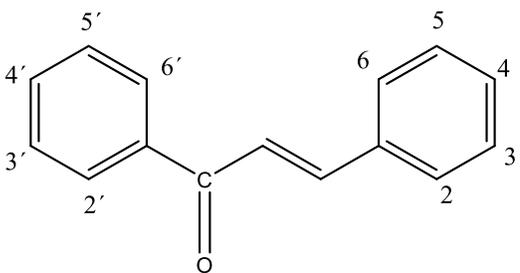


La opción de un cromóforo extendido parece una buena respuesta al corrimiento batocrómico de 20 nm para trans-chalcona en etanol (306 nm) respecto del máximo característico del grupo cinamoilo (286 nm). Por otra parte, el modelo es consistente con la influencia que, sobre la banda principal, ejercen los sustituyentes.

Esto se resume de la siguiente manera: la forma canónica a es menos estable que la b por la mayor separación de cargas, luego, sustituyentes donores en la posición 4, que estabilizan la forma a, serán causa de un gran efecto batocrómico en la banda I, mientras que los mismos sustituyentes en la posición 4', provocarán el mismo efecto, pero de mediana magnitud; sustituyentes electro aceptores tendrán efectos contrarios.

Por otro lado, la introducción de un grupo OH en la posición 2', tiene un marcado efecto en el espectro de chalconas. Sin lugar a duda, es la unión puente hidrógeno intramolecular la que, de alguna forma, está implicada en estos efectos. Los datos espectroscópicos son también de utilidad para establecer un orden en lo que se refiere a fuerza de la unión puente de hidrógeno, basándose en la clásica acción de los sustituyentes.

En la figura siguiente se muestra la serie de chalconas cuyos espectros UV-Vis se analizarán.

	
Chalcona	2'-hidroxichalcona
4-flúorchalcona	2',3-dihidroxichalcona
4-clorchalcona	2',4-dihidroxichalcona
4-metoxichalcona	2',4',3-trihidroxichalcona
4-N,N-dimetilaminochalcona	2'-hidroxi-4-clorchalcona

## TRABAJO PRÁCTICO DE LABORATORIO Nº 3

### OBJETIVO

Estudiar los corrimientos de las bandas de absorción UV-Vis en función de los sustituyentes.

### MATERIALES NECESARIOS

1. Reactivos: Etanol, Chalconas (Soluciones  $10^{-5}M$ ).
2. Vidrio: Tubos de 10 mL con tapa.
3. instrumental: Espectrofotómetro, porta celdas termostatzado, celdas de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1. Encender el espectrofotómetro, dejar estabilizar 15 minutos y ajustar la línea base (200 nm - 800 nm).
2. Seleccionar el rango de longitudes de onda de trabajo (200 nm a 550 nm).
3. Proceder a la toma de espectros de las soluciones de chalconas.

## CÁLCULOS Y GRAFICOS

1. Ordenar los valores de longitud de onda de máxima absorción ( $\lambda_{max}$ ) de los distintos compuestos y discutir el efecto de los sustituyentes.
2. Analizar el cambio de los espectros y la influencia de los sustituyentes sobre el puente de hidrógeno intramolecular de las 2'-hidroxichalconas.

