

Las Respuestas Más Simples Son las Mejores

Published by Derrell Sloan, Ph.D., Customer Support Manager, VUV Analytics on September 27, 2017

En mi papel de Director de Soporte al Cliente en VUV Analytics, he observado que los problemas aparentemente complejos a menudo se pueden abordar revisando conceptos fundamentales.

Tomemos, por ejemplo, una pregunta reciente que recibí de un cliente que quería comprender cómo los isómeros de benceno C₄ podían tener espectros de VUV tan distintos a pesar de ser tan similares en la estructura química. La respuesta llega a una de las principales ventajas de la espectroscopia VUV en comparación con la espectrometría de masas. Con la espectrometría de masas es extremadamente difícil, si no imposible, distinguir entre los isómeros constitucionales. Los isómeros no se pueden distinguir en función de la masa, por lo que su única esperanza de diferenciar los isómeros es si pueden diferenciarse en función de los patrones de fragmentación. Creo que muchas personas se sienten cómodas con GC-MS, pero la idea de poder usarla para ver las diferencias en los isómeros (o compuestos muy relacionados) puede ser cuestionable.

La longitud de onda corta (125 - 240 nm) utilizada en las medidas de absorbancia de VUV sondea la estructura electrónica de una molécula. La figura 1 muestra diagramas de los diferentes tipos de transiciones electrónicas y una comparación de dónde se sondean en el espectro ultravioleta.



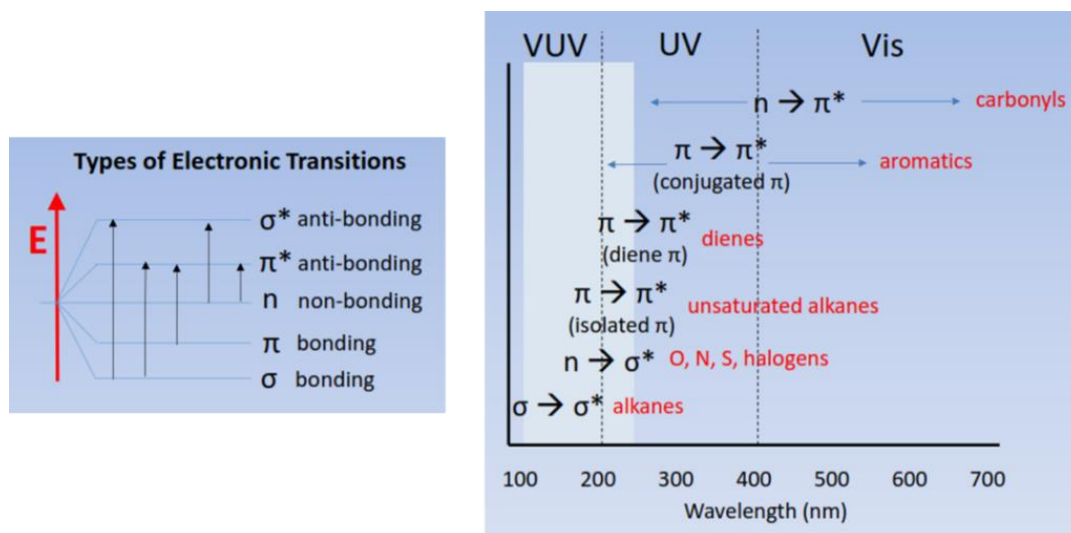


Figura 1: Tipos de transiciones electrónicas y comparación de cómo se sondan en el espectro ultravioleta. La espectroscopía VUV puede acceder completamente a transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ de la mayoría de las moléculas en fase gaseosa.

Una de las mayores ventajas de la espectroscopía VUV sobre la espectrometría de masas es que, aunque los isómeros tienen la misma masa exacta, sus estructuras electrónicas son diferentes. Es esta diferencia en las estructuras electrónicas la que permite que la espectroscopía de absorción VUV distinga entre moléculas con masas exactas o similares. En la mayoría de los casos, es fácil para la espectroscopía VUV distinguir diferentes clases de compuestos porque las moléculas dentro de una clase exhiben transiciones electrónicas similares. Por ejemplo, la transición $\delta \rightarrow \delta^*$ observada en los alcanos se ve completamente diferente de la transición característica $\pi \rightarrow \pi^*$ observada en alquenos y aromáticos.

Volviendo a la pregunta del cliente sobre las diferencias en los espectros de benceno C4, los dobles enlaces en compuestos aromáticos muestran una característica de absorbancia alrededor de 190 nm que corresponde a una transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$. En la Figura 2, el cambio en el espectro de absorbancia a una longitud de onda más larga indica que la energía requerida para esta transición electrónica ha disminuido en comparación con las otras moléculas. Si se compara la estructura molecular de los seis compuestos diferentes enumerados en la figura, el 1,3-dimetil-5-etilbenceno se destaca como el único que no tiene grupos alquílicos adyacentes en el anillo. He proporcionado algunos ejemplos de las estructuras moleculares para demostrar el punto. La estructura electrónica de 1,3-dimetil-5-etilbenceno es claramente diferente de las otras moléculas y esta diferencia se refleja en su espectro de absorbancia de VUV.

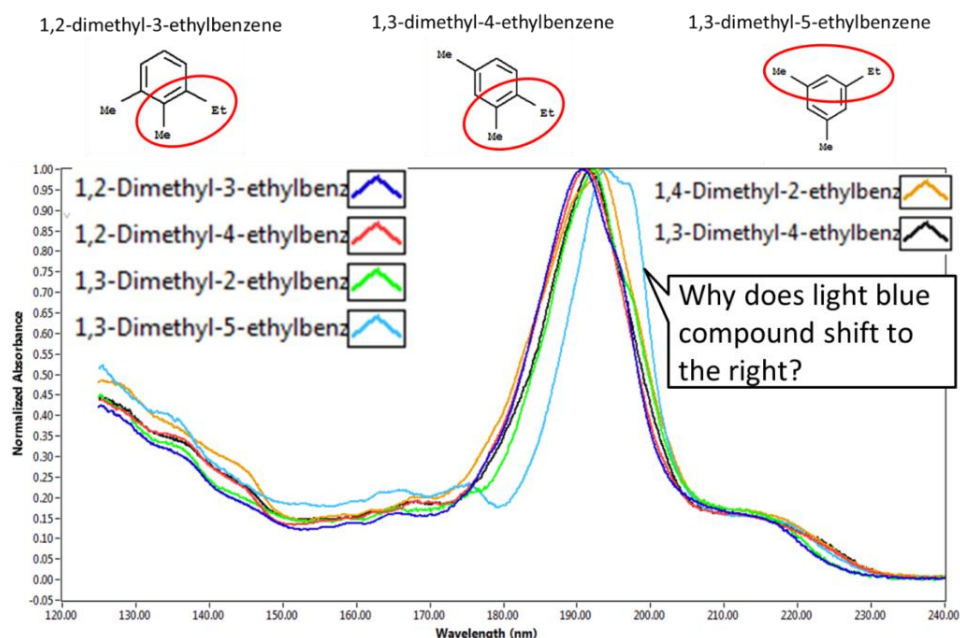


Figura 2: comparación espectral de isómeros de benceno C4. El recuadro superior del muestra cómo la mayoría de estos compuestos tienen grupos alquilo adyacentes en el anillo, excepto 1,3-dimetil-5-etilbenceno, que se refleja en su espectro VUV.

El mismo principio básico es válido para las diferencias espectrales en los compuestos que se muestran en la Figura 3. El bache visto a ~ 175 nm para el 1,2,4,5-tetrametilbenceno es demasiado grande y está bien definido como ruido. También tiene una característica entre 140 y 145 nm que no está presente en el 1,2,3,5-tetrametilbenceno. Estas características espectrales son evidencia de que las estructuras electrónicas de los dos compuestos tienen diferencias significativas, y que la medición de la absorbancia de VUV es sensible a estas diferencias. Puede parecer un poco simplista decir que los espectros de absorbancia son diferentes porque las estructuras electrónicas de los compuestos son diferentes, pero en realidad, ese es el concepto fundamental detrás de las capacidades de detección de VUV.

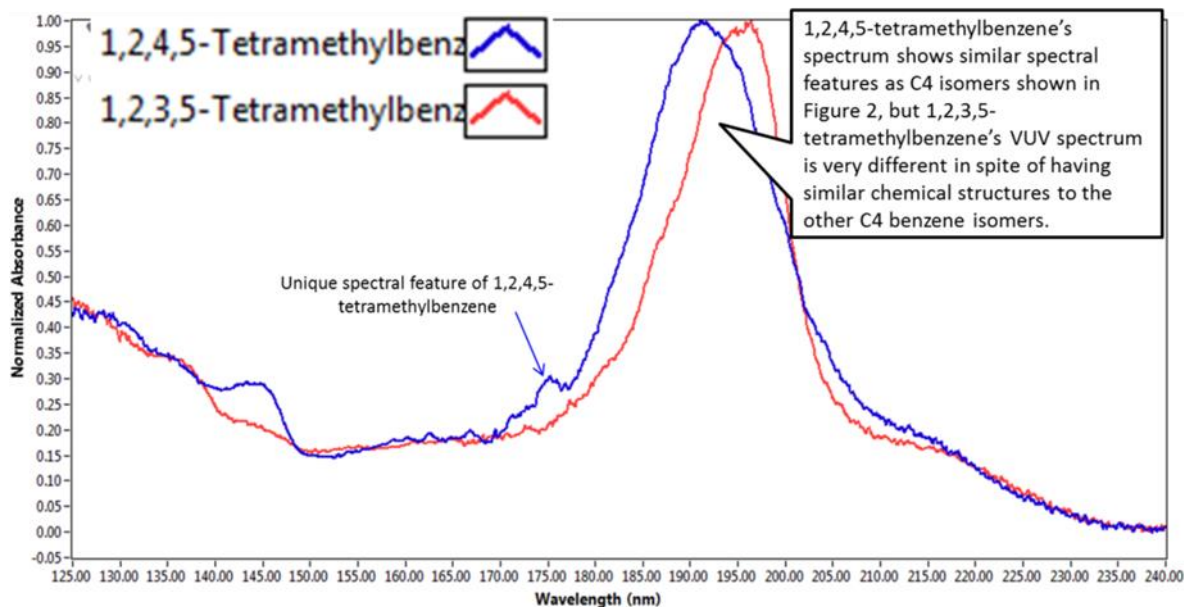


Figura 3: comparación espectral de 1,2,3,5-tetrametilbenceno y 1,2,4,5-tetrametilbenceno. Las diferencias en la estructura química de estos compuestos se reflejan en sus características espectrales.

PARA MÁS INFORMACIÓN, POR FAVOR CONTACTE CON NOSTROS

Teléfono: +34 91 849 90 18

e mail: info@gallpe.com

Soporte: <https://soportegallpe.zendesk.com>

web: www.gallpe.com

Redes Sociales

