

## CAPITOLO 2

# Spettroscopia UV e Visibile

## 1 INTRODUZIONE

---

La regione dello spettro elettromagnetico che va da 100 nm ad 800 nm viene indicata come regione dell' **ultravioletto** e del **visibile**.

Il "range" appena riportato viene suddiviso in tre zone che, da un punto di vista spettroscopico, necessitano di differenti caratteristiche strumentali:

100-200 nm	<b>UV - lontano o "UV in Vuoto"</b>	Richiede apparecchiature sofisticate in grado di registrare spettri sottovuoto in completa assenza di qualsiasi altra specie chimica oltre a quella in esame.
200-350 nm	<b>UV o "Quarzo UV"</b>	Sono gli spettrometri più comuni, il campione viene inserito in contenitori ( <b>cuvette</b> ) di quarzo poiché le radiazioni coinvolte sono incapaci di attraversare il vetro comune.
350-800 nm	<b>VISIBILE</b>	Il campione può essere contenuto anche in cuvette di vetro trasparente, come rivelatore è sufficiente l'occhio umano

Fortunatamente la maggior parte dei cromofori utili da un punto di vista analitico assorbono nelle regioni comprese tra 200 ed 800 nm, ciò rende possibile l'utilizzo di spettrofotometri non eccessivamente complessi e costosi e di facile utilizzazione.

## 2 TRANSIZIONI ELETTRONICHE

---

L'assorbimento delle radiazioni elettromagnetiche che si trovano nella regione dell'ultravioletto o del visibile produce un' eccitazione di natura elettronica.

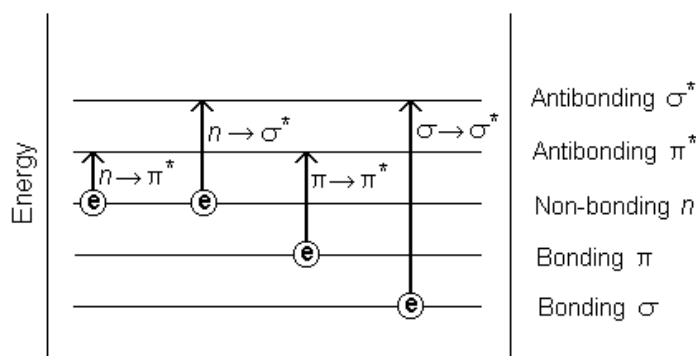
Esistono tre differenti tipi di transizione elettronica:

- Transizioni che coinvolgono elettroni  $\pi$ ,  $\sigma$  o  $n$
- Transizioni che coinvolgono elettroni per trasferimento di carica
- Transizioni che coinvolgono elettroni  $d$  ed  $f$  (che non verranno trattate in questo corso).

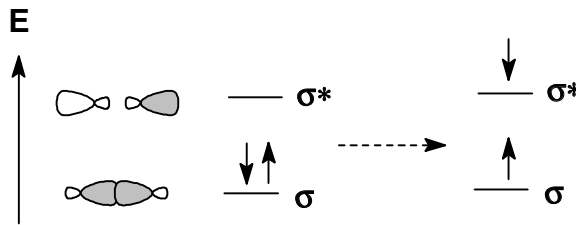
### Transizioni che coinvolgono elettroni $\pi$ , $\sigma$ o $n$

L'assorbimento di radiazioni UV o visibile, per quanto riguarda molecole organiche, è prerogativa di alcuni gruppi funzionali detti **CROMOFORI**. Le molecole contenenti questi gruppi funzionali posseggono elettroni di valenza caratterizzati da una bassa energia di eccitazione. Lo spettro di una molecola contenente un gruppo cromoforo è abbastanza complesso, a causa della sovrapposizione di transizioni rotazionali e vibrazionali all'interno di una singola transizione elettronica. Questo determina una combinazione di linee sovrapposte per cui lo spettro appare come una banda continua di assorbimento.

Le principali transizioni elettroniche, che coinvolgono elettroni di legame e "lone-pair" in una molecola organica, sono riassunte nello schema seguente e verranno di seguito analizzate in dettaglio.



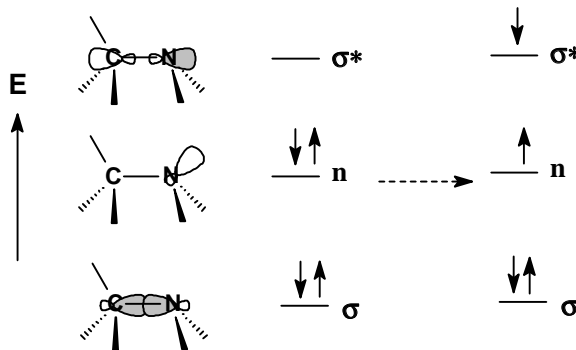
**Transizione  $\sigma$ - $\sigma^*$**



Un elettrone in un orbitale di legame viene eccitato al corrispondente orbitale di non legame. L'energia richiesta è grande. Ad esempio il metano, che possiede solo legami  $\sigma$  C-H, può dar luogo solo a questo tipo di transizione mostra un massimo di assorbanza a 125nm . Transizioni di questo tipo non sono quindi visibili con i normali spettrofotometri e bisogna far ricorso a tecniche di registrazione "in vuoto".

**Transizioni tipiche degli IDROCARBURI**

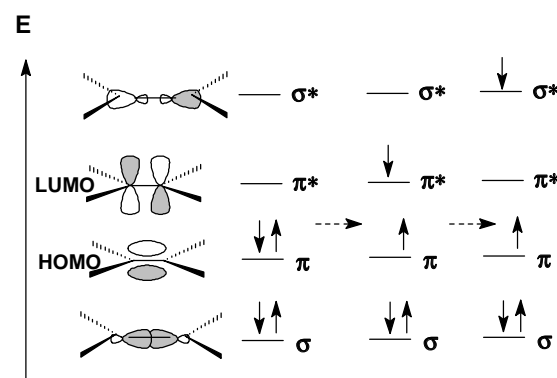
**Transizione n- $\sigma^*$**



Composti saturi contenenti atomi con "lone pair" (coppie elettroniche non condivise) (O, N, S) sono capaci di dare questo tipo di transizione. Queste transizioni generalmente richiedono meno energia rispetto alla  $\sigma$ - $\sigma^*$  e vengono promosse da radiazioni comprese tra i 150-250 nm. Solo gli ioduri arrivano a 255-260 nm e pertanto sono visibili con i normali spettrometri.

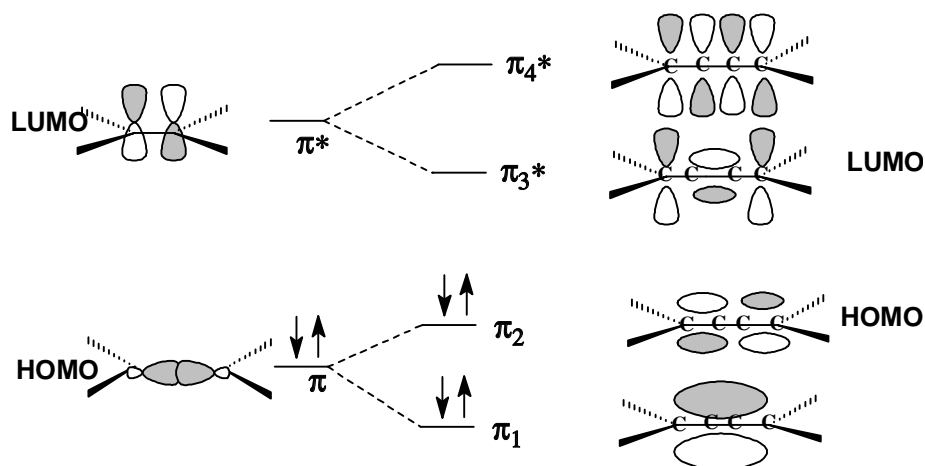
I composti organici che possono dar luogo a queste transizioni sono: **AMMINE, ALCOLI, TIOALCOLI, ETERI, TIOETERI, ALOGENODERIVATI.**

**Transizione  $\pi$ - $\pi^*$  e  $\pi$ - $\sigma^*$**



Prendendo in considerazione un'olefina semplice, la transizione più importante (minore energia) sarà quella tra gli orbitali **HOMO** e **LUMO** ( $\pi$ - $\pi^*$ ). In sistemi semplici essa avviene a 170-200 nm per cui non è normalmente rilevabile. Diverso è invece il discorso quando si ha un diene coniugato, poiché le diolefine assorbono in una regione accessibile all'UV. (Es. Butadiene 210 nm). Aumentando il numero dei doppi legami coniugati, la transizione  $\pi$ - $\pi^*$  diviene sempre più importante. Vediamo perché

Prendiamo in considerazione il diagramma energetico dell'1,3-butadiene e mettiamolo a confronto con quello dell'etilene secondo la teoria di Hückel.



Consideriamo gli orbitali molecolari dell'etilene di simmetria  $\pi$  come derivanti dalla interazione degli orbitali atomici  $2p_z$  centrati sui carboni dei due frammenti  $\text{CH}_2$ ; risultato di questa interazione sono due nuovi orbitali, uno ad energia minore doppiamente occupato ( $\pi$  o di legame) e l'altro ad energia maggiore vuoto ( $\pi^*$  o di antilegame).

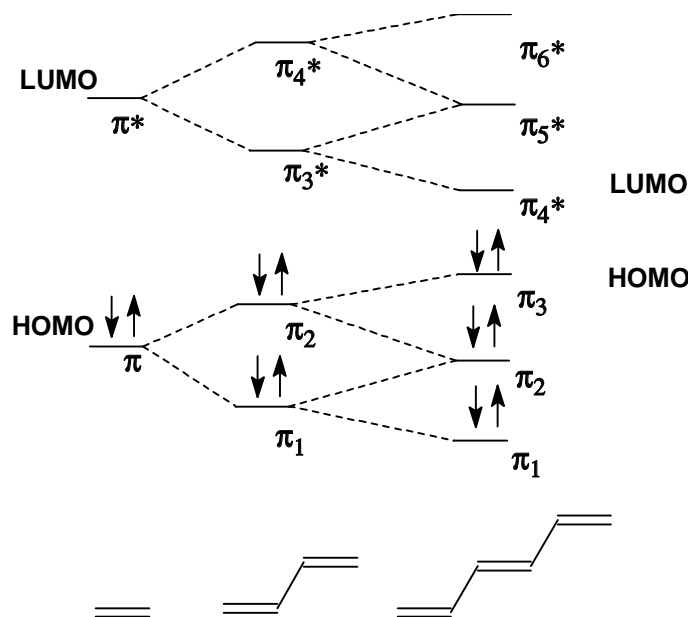
La separazione  $\Delta E$  tra questi due orbitali corrisponde al salto energetico che l'elettrone compie quando la molecola di etilene assorbe la radiazione elettromagnetica.

In modo del tutto analogo gli orbitali  $\pi$  del butadiene possono essere costruiti facendo interagire tra di loro gli orbitali di due sistemi etilenici. Otteniamo in questo modo quattro nuovi orbitali, due dei quali pieni e due vuoti.

La separazione tra orbitale pieno a più alta energia (**HOMO**, Highest Occupied Molecular Orbital) e l'orbitale vuoto a più bassa energia (**LUMO**, Lowest Unoccupied Molecular Orbital), è sensibilmente minore della separazione tra gli stessi orbitali nell'etilene. Pertanto la transizione elettronica  $\pi_2\text{-}\pi_3^*$  a minore energia del butadiene dovrà cadere a maggiore lunghezza d'onda rispetto alla corrispondente transizione dell'etilene.

Continuando, dalla combinazione dei quattro orbitali del butadiene con i due dell'etilene otterremo i sei orbitali dell'esatriene, in cui la separazione tra HOMO e LUMO sarà ancora minore che nel butadiene. **In pratica, via via che aumenta il numero dei doppi legami coniugati, diminuisce la separazione tra l'ultimo orbitale occupato ed il primo**

**non occupato**, con una corrispondente diminuzione del salto energetico che l'elettrone deve compiere per passare dallo stato fondamentale allo stato eccitato.



Parallelamente, all'aumento della lunghezza d'onda si osserva l'aumento dell'intensità del segnale prodotto da sistemi che presentano una coniugazione sempre più estesa. Questo aumento di intensità è funzione di un parametro, caratteristico per ciascuna molecola, e che viene indicato con il termine di **coefficiente di estinzione molare** e simboleggiato con la lettera greca  $\epsilon$ . Tale parametro è legato alle caratteristiche strutturali della molecola dalla seguente equazione:

$$\epsilon = 0,87 \cdot 10^{20} \cdot P \cdot a$$

in cui **P** rappresenta la probabilità di transizione (compresa tra 0 ed 1) ed **a** è invece l'area del sistema molecolare colpito dalla radiazione elettromagnetica ed in grado di assorbire quest'ultima.

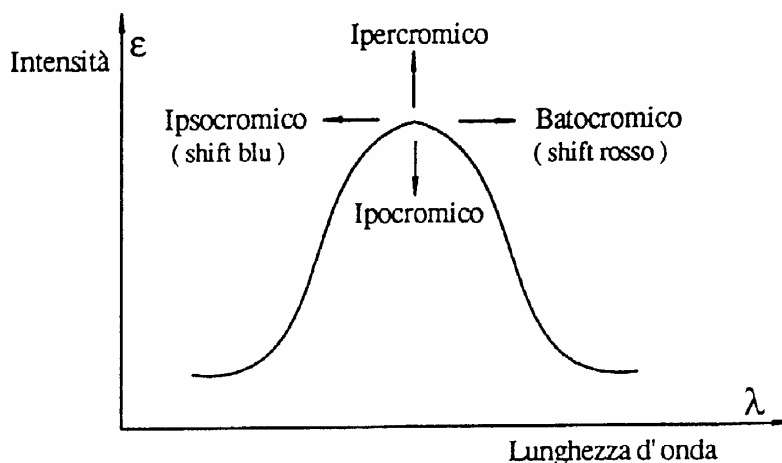
P è una quantità che dipende dalla simmetria molecolare degli stati elettronici tra i quali avviene la transizione, è piuttosto difficile da calcolare ma per i polieni è sempre uguale ad 1.

**Poiché al crescere del numero dei doppi legami  $P$  non cambia, mentre diventa via via maggiore l'area colpita dalla radiazione ( $a$ ) dobbiamo attenderci un aumento del coefficiente di estinzione molare parallelamente all'aumentare delle dimensioni del sistema coniugato.**

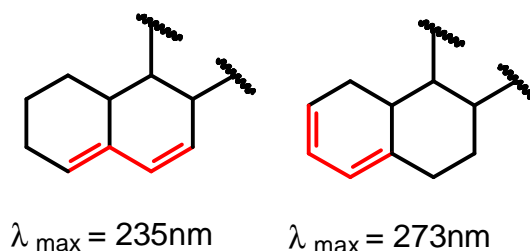
I sistemi che presentano elettroni  $\pi$  coniugati vengono detti **CROMOFORI**.

Tutti i gruppi cromofori producono shift **BATOCROMICI** (o shift rosso), cioè uno spostamento del massimo di assorbimento verso lunghezze d'onda maggiori.

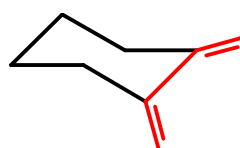
La saturazione di un gruppo insaturo che provoca l'accorciamento del sistema  $\pi$  produce uno shift **IPSOCROMICO** (o shift blu), cioè uno spostamento verso  $\lambda$  minori. Un effetto che produca una variazione del coefficiente di estinzione molare ( $\epsilon$ ) viene definito **IPERCROMICO** o **IPOCROMICO**, a seconda che la variazione si positiva o negativa. Effetti Iper- ed Ipocromici sono causati da sostituenti non cromofori detti **AUXOCROMI** e sono rappresentati in genere da gruppi contenti doppietti elettronici non condivisi.



La teoria di Hückel spiega bene, in termini qualitativi, lo shift batocromico prodotto da cromofori con sistemi coniugati sempre più estesi, ma non riesce a valutare correttamente il fenomeno da un punto di vista quantitativo. Vediamone alcuni esempi significativi: dieni *cis* e dieni *trans* mostrano assorbimenti a lunghezze d'onda piuttosto differenti.



La spiegazione di tale differenza sta nel fatto che, nei dieni *cis*, oltre all'interazione coniugativa attraverso i legami, è possibile anche un'interazione attraverso lo spazio tra gli orbitali  $2p_z$ . In pratica è come se il sistema coniugato fosse più esteso dei sistemi *trans* ed è questo che determina un ulteriore shift rosso. L'1,2-dimetilencicloesano, pur essendo un diene *cis*, mostra un assorbimento massimo a 220 nm. L'apparente disaccordo con quanto appena detto sta nella geometria distorta che assume il cromoforo, che non riesce a raggiungere la coplanarità diminuendo l'interazione coniugativa.

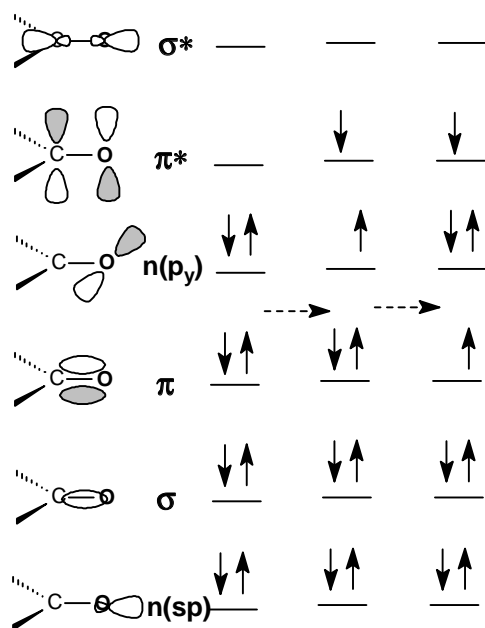


$\lambda_{\max} = 220\text{nm}$

Oltre al numero ed alla geometria dei doppi legami presenti in un cromoforo, bisogna tenere conto della presenza di auxocromi alchilici. Sostituenti di questo tipo determinano, per effetto **iperconiugativo** un aumento dei  $\lambda$  massimi (vedi avanti regole empiriche).

Passiamo ora ad analizzare l'ultima delle 4 transizioni elettroniche che coinvolgono elettroni  $\pi$ ,  $\sigma$  o  $n$ .

### Transizione $n-\pi^*$



Transizioni caratteristiche di composti contenenti un cromoforo insaturo in cui uno degli atomi è un eteroatomo (es. legami carbonilici o imminici). Consideriamo il gruppo C=O. Di sei elettroni di valenza uno è impegnato nella formazione del legame  $\sigma$  con il carbonio, uno nella formazione del legame  $\pi$  e le due rimanenti coppie una occupa l'orbitale ibrido  $sp$  e l'altra l'orbitale  $p$ . Per un sistema energetico come quello qui rappresentato due sono le transizioni più importanti: una  $n-\pi^*$  ed una  $\pi-\pi^*$ . La prima è poco probabile a causa della sfavorevole geometria degli orbitali che si trovano naturalmente perpendicolari. L'intensità di questa transizione che si definisce **proibita** sarà molto bassa con un  $\epsilon = 10-100$  a circa 280nm.

La transizione  $\pi-\pi^*$  è invece analoga a quella dei doppi legami C=C a 180 nm con un  $\epsilon = 10.000$ . Nella seguente tabella vengono riportati i valori indicativi di  $\lambda_{max}$  relativi ad alcuni importanti gruppi funzionali.

Composto	$n-\pi^*$		$\pi-\pi^*$	
	$\lambda_{max}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{max}$	$\log \epsilon$
Aldeidi	190	1,5-2,0	290	1
Chetoni	180	3-4	280	1
Acidi Carbossilici			205	1-2
Esteri			205	1-2
Amidi			210	1-2
Cloruri degli Acidi			235	1-2

Anche il solvente, nel quale viene preparato il campione può determinare degli shift dei valori di assorbimento. In particolare in solventi polari si osserverà uno shift ipsocromico della transizione  $n-\pi^*$ , tale effetto deriva dalla solvatazione del lone pair che diminuisce l'energia dell'orbitale n. Spesso, ma non sempre, nella transizione  $\pi-\pi^*$  si osserva un andamento opposto (effetto batocromico), causato da forze di polarizzazione attrattiva tra il solvente e la molecola assorbente che determinano un abbassamento generale di tutti i livelli energetici. Tale abbassamento è maggiore per gli stati eccitati rispetto agli stati fondamentali, per cui diminuisce l'energia del salto elettronico. Forti shift batocromici si hanno quando il gruppo carbonilico è coniugato con doppi legami C=C. Nei composti carbonilici  $\alpha,\beta$ -insaturi la transizione  $\pi-\pi^*$  si verifica a 220-250 nm, quella  $n-\pi^*$  a 320 nm.

### Transizioni che coinvolgono elettroni per trasferimento di carica

Molte specie inorganiche mostrano assorbimento per trasferimento di carica. Tali sostanze sono chiamate complessi a trasferimento di carica. Affinché un complesso possa mostrare queste caratteristiche è necessario che uno dei suoi componenti abbia capacità elettrone-donatrici ed un altro sia in grado di accettare elettroni. L'assorbimento della radiazione causa il trasferimento dell'elettrone dal donatore all'orbitale vuoto dell'accettore.

In genere queste transizioni hanno un elevato coefficiente di estinzione molare.

## **3** TRANSIZIONI UV NEI COMPOSTI AROMATICI

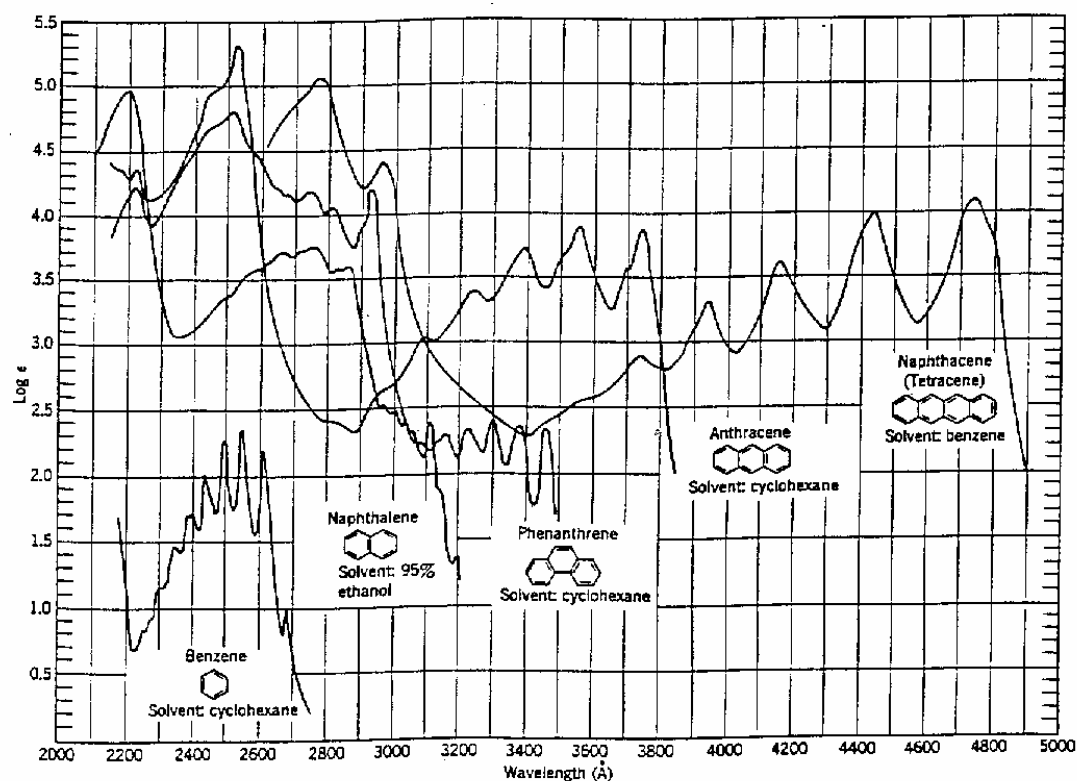
---

I composti aromatici presentano diverse bande di assorbimento nell'ultravioletto. Due bande denominate **banda E** e **banda B**, relative a transizioni  $\pi-\pi^*$  rispettivamente a 180-200 nm e 250-255 nm sono comuni per tutti i sistemi che contengono un anello benzenico. Quando l'anello è legato ad un gruppo insaturo, capace di coniugare con esso, compare la cosiddetta **banda k** relativa sempre a transizioni  $\pi-\pi^*$ .

Solo quando è presente un sostituente con coppie di elettroni non condivise si osservano transizioni del tipo  $n-\pi^*$  chiamate anche **bande R**.

*Esempi:*

	E	K	B	R
<b>Benzene</b>	198(8000)		255 (230)	
<b>t-Bu-benzene</b>	208 (7800)		257 (170)	
<b>Stirene</b>		244 (120000)	282 (450)	
<b>Acetofenone</b>		240 (13000)	278 (1100)	319 (50)



Particolarmente interessante è lo spettro del benzene in etanolo, l'assorbimento a 250 nm mostra una serie di bande di assorbimento dovute alla presenza di vari livelli vibrazionali. La condensazione con altri anelli produce uno shift batocromico. La **banda B** passa da 255 nm nel benzene a 314 nm nella naftaline, 380 nm antracene, 350nm fenantrene fino ad arrivare nel visibile (450 nm) nel caso del naftacene.

## 4 REGOLE EMPIRICHE DI WOODWARD-FIESER

Nella tabella di seguito riportata vengono indicati i massimi di assorbimento dei più comuni gruppi funzionali.

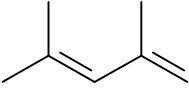
<b>Cromoforo</b>	<b>Transizione</b>	$\lambda_{\max}$	$\log(\epsilon)$
nitrile	$\eta \rightarrow \pi^*$	160	<1.0
alchino	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	3.0
alchene	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	3.0
alcol	$\eta \rightarrow \sigma^*$	180	2.5
etere	$\eta \rightarrow \sigma^*$	180	3.5
chetone	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0
	$\eta \rightarrow \sigma^*$	280	1.5
aldeide	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2.0
	$\eta \rightarrow \pi^*$	290	1.0
ammina	$\eta \rightarrow \sigma^*$	190	3.5
acido	$\eta \rightarrow \pi^*$	205	1.5
estere	$\eta \rightarrow \pi^*$	205	1.5
amide	$\eta \rightarrow \pi^*$	210	1.5
tiolo	$\eta \rightarrow \sigma^*$	210	3.0
nitro	$\eta \rightarrow \pi^*$	271	<1.0
azo	$\eta \rightarrow \pi^*$	340	<1.0

L'analisi degli spettri UV di numerosi composti a struttura nota ha portato ad utili correlazioni tra spettri di assorbimento e struttura consentendo di formulare semplici regole empiriche di additività per il calcolo dei massimi di assorbimento di alcuni cromofori in particolare dieni, composti carbonilici, derivati del benzene e derivati benzilici.

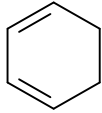
Il procedimento consiste nel partire dal valore di  $\lambda_{\max}$  caratteristico di una struttura base ed aggiungere i contributi dovuti ai vari sostituenti del sistema coniugato.

<b>Regole di Woodward-Fieser per i Dieni</b>			
		Omoanulare (cisoide)	Eteroanulare (transoide)
<b>Struttura base</b>		$\lambda=253$ nm	$\lambda=214$ nm =217 (aciclico)
<b>Incrementi per:</b>			
	Doppio legame coniugato	<b>30</b>	<b>30</b>
	Sostituente Alchilico	<b>5</b>	<b>5</b>
	Doppio Legame Esociclico	<b>5</b>	<b>5</b>
<b>Gruppi Polari:</b>			
	-OC(O)CH <sub>3</sub>	<b>0</b>	<b>0</b>
	-OR	<b>6</b>	<b>6</b>
	-Cl, -Br	<b>5</b>	<b>5</b>
	-NR <sub>2</sub>	<b>60</b>	<b>60</b>
	-SR	<b>30</b>	<b>30</b>

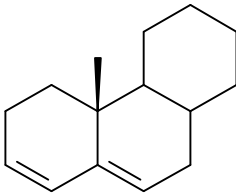
**Esempio 1:**

		
Transoide:		<b>217 nm</b>
3 Gruppi alchilici:	3 x 5 =	<b>15 nm</b>
Calcolato:		<b>232 nm</b>
Osservato:		<b>234 nm</b>

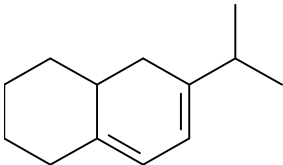
**Esempio 2:**

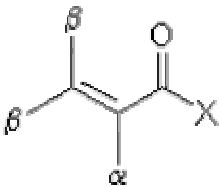
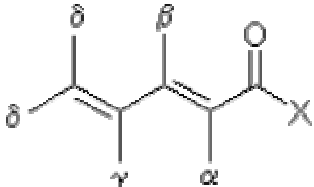
		
Cisoide:		<b>253 nm</b>
2 Gruppi alchilici:	2 x 5 =	<b>10 nm</b>
Calcolato:		<b>263 nm</b>
Osservato:		<b>256 nm</b>

**Esempio 3:**

		
Transoide		<b>214 nm</b>
3 gruppi alchilici:	3 x 5 =	<b>15 nm</b>
Doppio legame esociclico:		<b>5 nm</b>
Calcolato:		<b>234 nm</b>
Osservato:		<b>235 nm</b>

**Esempio 4:**

		
Cisoide:		<b>253 nm</b>
4 gruppi Alchilici:	4 x 5 =	<b>20 nm</b>
Doppi Legami esociclici:		<b>5 nm</b>
Calcolato:		<b>278 nm</b>
Trovato:		<b>275 nm</b>

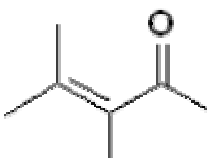
Regole di Woodward per i composti carbonilici coniugati	
	
X = R	
Anelli a sei termini o analoghi enoni aciclici	$\lambda=$ <b>215 nm</b>
Anelli a cinque termini o analoghi enoni	$\lambda=$ <b>202 nm</b>

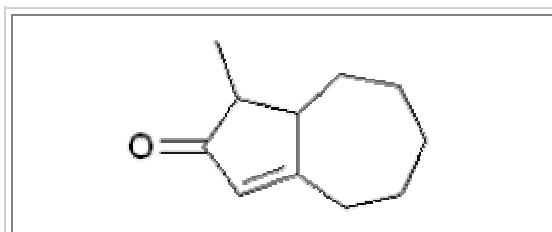
Dienoni aciclici		$\lambda=245$ nm
X = H		$\lambda=208$ nm
X = OH, OR		$\lambda=193$ nm
Incrementi per:		
Doppi legami coniugati		<b>30</b>
Doppi legami esociclici		<b>5</b>
Doppi legami endociclici in anelli a 5o 7 termini per X = OH, OR		<b>5</b>
Dieni omociclici		<b>39</b>
Gruppi alchilici o residui d'anello	$\alpha$	<b>10</b>
	$\beta$	<b>12</b>
	$\gamma$ o maggiori	<b>18</b>
Gruppi polari:		
-OH	$\alpha$	<b>35</b>
	$\beta$	<b>30</b>
	$\delta$	<b>50</b>
-OC(O)CH <sub>3</sub>	$\alpha, \beta, \gamma, \delta$	<b>6</b>
-OCH <sub>3</sub>	$\alpha$	<b>35</b>
	$\beta$	<b>30</b>
	$\gamma$	<b>17</b>
	$\delta$	<b>31</b>
-Cl	$\alpha$	<b>15</b>
	$\beta, \gamma, \delta$	<b>12</b>
-Br	$\beta$	<b>30</b>
	$\alpha, \gamma, \delta$	<b>25</b>
-NR <sub>2</sub>	$\beta$	<b>95</b>
Correzione del Solvente* :		<u>variabile</u>
		$\lambda_{\max}$ (calc' d) <b>totale</b>

\*Effetto dei solventi:

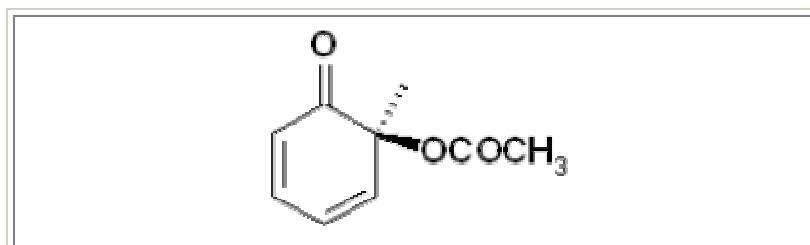
<b>Solvente</b>	<b><math>\lambda_{\max}</math> shift (nm)</b>
Acqua	+ 8
Cloroformio	- 1
Etere	- 7
Cicloesano	- 11
Diossano	- 5
Esano	- 11

**Esempio 1**

		
Enone Aciclico:		<b>215 nm</b>
Gruppo $\alpha$ -Alchilico		<b>10 nm</b>
Gruppo $\beta$ -Alchilico	2 x 12 =	<b>24 nm</b>
Calcolato:		<b>249 nm</b>
Osservato:		<b>249 nm</b>

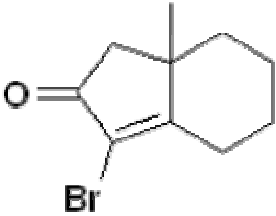
**Esempio 2:**


Enone su anello a 5 termini		<b>202 nm</b>
Gruppo $\beta$ -Alchilico	2 x 12 =	<b>24 nm</b>
Doppio legame esociclico:		<b>5 nm</b>
Calcolato:		<b>231 nm</b>
Osservato:		<b>226 nm</b>

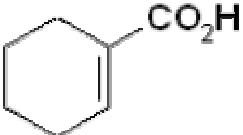
**Esempio 3:**


Enone su anello a sei termini		<b>215 nm</b>
Doppio legame coniugato		<b>30 nm</b>
Diene omociclico:		<b>39 nm</b>
$\delta$ -Gruppo alchilico		<b>18 nm</b>
Calcolato:		<b>302 nm</b>
Osservato		<b>300 nm</b>

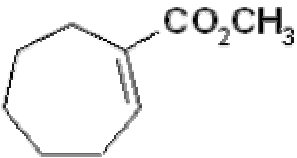
**Esempio 4:**

		
Enone su anello a 5 termini		202 nm
$\alpha$ -Br:		25 nm
$\beta$ -gruppi alchilici	2 x 12 =	24 nm
Doppi legami esocicli:		5 nm
Calcolato		256 nm
Trovato		251 nm

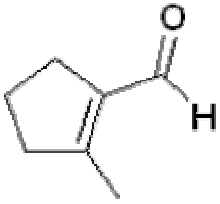
**Esempio 5:**

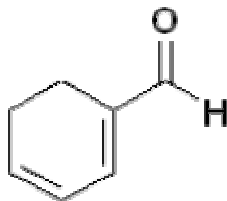
		
Acido Carbossilico		<b>193 nm</b>
$\alpha$ -gruppo alchilico		<b>10 nm</b>
$\beta$ -gruppo alchilico:		<b>12 nm</b>
Calcolato :		<b>215 nm</b>
Osservato:		<b>217 nm</b>

**Esempio 6:**

		
Estere:		<b>193 nm</b>
$\alpha$ -Gruppo alchilico		<b>10 nm</b>
$\beta$ -Gruppo alchilico:		<b>12 nm</b>
Doppio legame endociclico in un anello a 7 termini		<b>5 nm</b>
Calcolato:		<b>220 nm</b>
Osservato:		<b>222 nm</b>

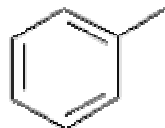
**Esempio 7**

		
Aldehyde:		208 nm
$\alpha$ -Alkyl groups or ring residues:		10 nm
$\beta$ -Alkyl groups or ring residues:	2 x 12 =	24 nm
Calculated:		242 nm
Observed:		242 nm

**Esempio 8:**

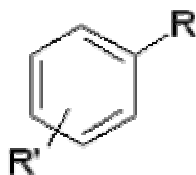
Aldeide:		<b>208 nm</b>
Doppio legame coniugato:		<b>30 nm</b>
omodiene:		<b>39 nm</b>
$\alpha$ -gruppo alchilico		<b>10 nm</b>
$\delta$ -gruppo alchilico:		<b>18 nm</b>
Calcolato:		<b>304 nm</b>
Osservato:		<b>302 nm</b>

## Assorbimenti di derivati monosostituiti del Benzene



Sostituente	E	K	B	R
	( $\epsilon > 30000$ )	( $\epsilon \sim 10000$ )	( $\epsilon \sim 300$ )	( $\epsilon \sim 50$ )
<b>Sostituente elettrone donatore</b>				
nessuno	184	204	254	
-R	189	208	262	
-OH		211	270	
-OR		217	269	
-NH <sub>2</sub>		230	280	
<b>Sostituente elettrone attrattore</b>				
-F		204	254	
-Cl		210	257	
-Br		210	257	
-I		207	258	
-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>		203	254	
<b>Sostituenti- <math>\pi</math>-coniugati</b>				
-C=CH <sub>2</sub>		248	282	
-CCH	202	248	278	
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		250		
-CHO		242	280	328
-C(O)R		238	276	320
-CO <sub>2</sub> H		226	272	
-CN		224	271	
-NO <sub>2</sub>		252	280	330

## Assorbimenti di derivati disostituiti del Benzene

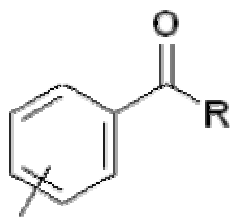


R	R'	Orientazione	K		B	
			$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$
-OH	-OH	orto	214	6000	278	2630
-OR	-CHO	orto	253	11000	319	4000
-NH <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>	orto	229	16000	275	5000
-OH	-OH	meta	277	2200		
-OR	-CHO	meta	252	8300	314	2800
-NH <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>	meta	235	16000	373	1500
-OH	-OH	para	225	5100	293	2700
-OR	-CHO	para	277	14800		
-NH <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>	para	229	5000	375	16000
-Ph	-Ph	meta	251	44000		
-Ph	-Ph	para	280	25000		

Nei benzeni disostituiti due situazioni sono particolarmente importanti:

- Quando gruppi elettronicamente complementari, come ammine e nitro gruppi, si trovano in posizioni *para* tra di loro si osserva un consistente spostamento a lunghezze d'onda più lunghe dell'assorbimento principale.
- Contrariamente quando i due gruppi sono in *orto* o *meta* oppure se i due gruppi in *para* non sono elettronicamente complementari, lo spettro coincide con la sovrapposizione degli spettri dei singoli cromofori.

## Regole empiriche per I Benzoil derivati



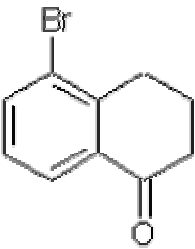
## Valori base

R = Gruppo alchilico o residuo di anello		$\lambda = 246$ nm
R = H		$\lambda = 250$ nm
R = OH, OR		$\lambda = 230$ nm

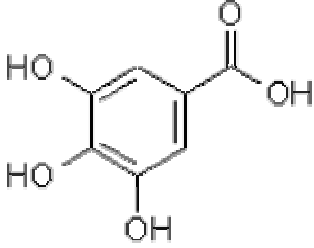
## Incremento per ciascun sostituyente

- Gruppo alchilico o residuo di anello	<i>o,m</i>	<b>3</b>
	<i>p</i>	<b>10</b>
-OH, -OR	<i>o,m</i>	<b>7</b>
	<i>p</i>	<b>25</b>
-O <sup>-</sup>	<i>o,m</i>	<b>11</b>
	<i>p</i>	<b>20</b>
-Cl	<i>o,m</i>	<b>0</b>
	<i>p</i>	<b>10</b>
-Br	<i>o,m</i>	<b>2</b>
	<i>p</i>	<b>15</b>
-NH <sub>2</sub>	<i>o,m</i>	<b>13</b>
	<i>p</i>	<b>58</b>
-NHC(O)CH <sub>3</sub>	<i>o,m</i>	<b>20</b>
	<i>p</i>	<b>45</b>
-NHCH <sub>3</sub>	<i>p</i>	<b>73</b>
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>o,m</i>	<b>20</b>
	<i>p</i>	<b>85</b>

**Esempio 1:**

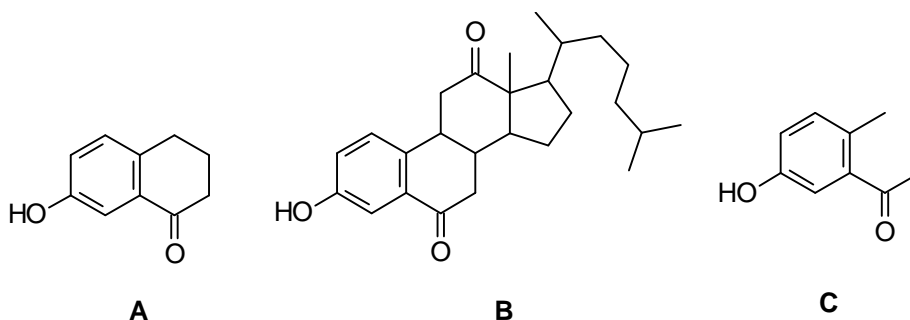
		
Gruppo base:		<b>246 nm</b>
o-residui d'anello:		<b>3 nm</b>
m-Br:		<b>2 nm</b>
Calcolato:		<b>251 nm</b>
Osservato:		<b>253 nm</b>

**Esempio 2:**

		
Nucleo base:		<b>230 nm</b>
p-OH:		<b>25 nm</b>
m-OH:	2 x 7 =	<b>14 nm</b>
Calcolato:		<b>269 nm</b>
Osservato:		<b>270 nm</b>

## 5 REGOLE DI ADDITIVITA' E PRODOTTI MODELLO

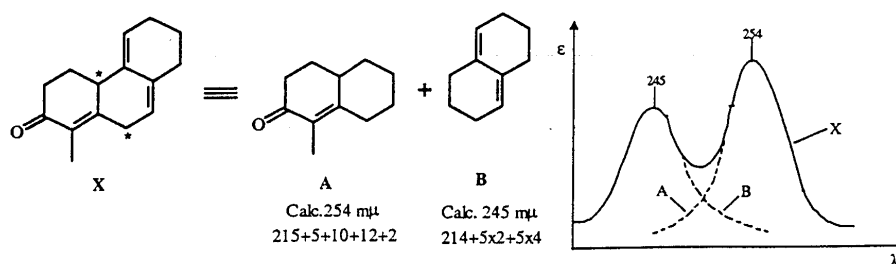
Poiché uno spettro UV è dovuto alla presenza di un gruppo cromoforo (elettroni n ed elettroni  $\pi$  coniugati) e non è influenzato dal resto dello scheletro molecolare, molecole diverse che possiedono lo stesso gruppo cromoforo hanno spettri UV identici. Per esempio gli spettri dei composti A e B sono coincidenti, in quanto sia il gruppo cromoforo che il tipo e la posizione dei sostituenti ad esso legati sono identici. Tali spettri risulteranno anche coincidenti con quelli di un qualunque altro composto che abbia le stesse caratteristiche, cioè che possieda la struttura generica indicata in C.



Se si ha il sospetto che un composto incognito abbia la struttura B, si può intanto stabilire la struttura del suo cromoforo sintetizzando A ed osservando se gli spettri di A e B coincidono.

Questo approccio, cioè l'uso di composti modello, è pratica comune nello studio di prodotti naturali ed è di grande aiuto nello stabilire la struttura di una grossa parte di una molecola incognita. Attualmente esistono numerosi database di spettri UV per cui in molti casi non è più necessario ricorrere a campioni modello.

Quando in una molecola vi sono due cromofori separati lo spettro può essere ricostruito come somma degli spettri dei due composti modello (vedi esempio seguente)



## 6 INTERPRETAZIONE DI UNO SPETTRO UV.

E' spesso difficile ricavare molte informazioni da uno spettro UV. Tale spettroscopia diviene più utile quando si ha già un'idea della struttura in modo da poter utilizzare le varie regole empiriche appena presentate. Tuttavia alcune generalizzazioni possono essere di aiuto nell'interpretazione di uno spettro UV che in assenza di altri dati (infrarosso o NMR) possono essere prese solo come linea guida.

1. Una singola banda di media intensità ( $\epsilon = 100$  a  $10,000$ ) a lunghezze d'onda inferiori ai  $220$  nm indica generalmente una transizione  $\eta \rightarrow \sigma^*$ . Sono possibili Ammine, alcoli, eteri e tioli a patto che gli elettroni di non legame non siano inclusi in un sistema coniugato. Una eccezione a questa generalizzazione è la transizione  $\eta \rightarrow \pi^*$  dei nitrili che assorbe in questa regione.
2. Una singola banda di debole intensità ( $\epsilon = 10$  a  $100$ ) nella regione compresa tra  $250$  e  $360$  nm, senza maggiori assorbimenti a lunghezze inferiori ( $200 - 250$  nm), indica di solito una transizione  $\eta \rightarrow \pi^*$ . Questo può indicare la presenza di un cromoforo semplice o non coniugato nel quale è contenuto O, N, o S. Alcuni esempi: C=O, C=N, N=N, -NO<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub>R, -CO<sub>2</sub>H, or -CONH<sub>2</sub>.
3. Due bande di media intensità ( $\epsilon = 1,000 - 10,000$ ), entrambe con un  $\lambda_{\max}$  oltre  $200$  nm, indica in genere la presenza di un gruppo aromatico.
4. Bande di alta intensità ( $\epsilon = 10,000 - 20,000$ ) intorno a  $210$  nm possono indicare sia la presenza di un chetone  $\alpha,\beta$ -insaturo un diene così o un poliene.

5. Chetoni semplici, acidi, esteri ed altri sistemi contenenti elettroni  $\pi$  mostrano due assorbimenti uno a lunghezze d'onda maggiori (>300 nm, debole intensità) ed uno inferiori (<250 nm, alta intensità). Con la coniugazione si spostano a lunghezze d'onda maggiori come predetto anche dalle regole di Woodward.
6. I composti che sono colorati, assorbono nel visibile. Per assorbire in questa regione devono essere caratterizzati da sistemi coniugati molto estesi o possedere sistemi policiclici aromatici condensati.

## 7 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

---

La prima considerazione da fare sulla preparazione delle soluzioni da analizzare all' UV riguarda la concentrazione, la quale deve essere aggiustata in modo che i picchi di assorbimento rimangano in scala o meglio nella regione più accurata della scala. Questa è compresa tra i valori di assorbanza di 0.2 e 0.7. Se si conosce il cromoforo si può aggiustare la concentrazione necessaria ricorrendo alla **legge di Lambert Beer** che verrà analizzata in dettaglio nel prossimo paragrafo. Appare evidente che la concentrazione necessaria sarà quindi strettamente correlata alla natura del composto ed inversamente proporzionale al coefficiente di estinzione molare.

Anche la scelta del solvente è importante. Esso deve essere trasparente nella regione UV che si vuole esaminare. La tabella seguente riporta i massimi di assorbimento per i solventi più comuni.

Solvente	$\lambda$ (nm)	Solvente	$\lambda$ (nm)
Acqua	205	Diclorometano	235
Metanolo	210	Cloroformio	245
Etanolo	210	Tetracloruro di carbonio	265
Etere Etilico	210	Dimetil formammide	270
Tetraidrofurano	220	Benzene	280
Acetonitrile	210	Acetone	330
Cicloesano	210		

## 8 ANALISI QUANTITATIVA E LEGGE DI LAMBERT-BEER

---

Si consideri un fascio di luce monocromatica che attraversa un campione in grado di assorbire radiazioni UV o visibili. Il raggio incidente avrà una intensità iniziale pari a  $P_0$ , dopo aver interagito con la materia, l'intensità diminuisce e diverrà pari a  $P$

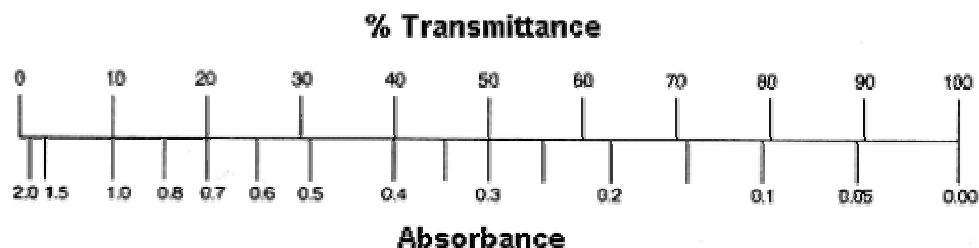
La quantità di radiazioni assorbite può essere misurata in diversi modi:

$$\text{TRASMITTANZA} = T = P / P_0$$

$$\%T = 100 T$$

$$\text{ASSORBANZA} = A = \log_{10} P_0/P = 2 - \log_{10} \%T$$

Quest'ultima equazione ci permette di calcolare con semplicità il valore di assorbanza dai dati di trasmittanza percentuale la cui correlazione viene schematizzata nel grafico seguente.



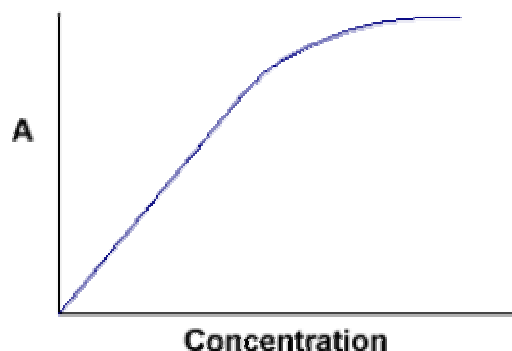
Il grafico mette anche bene in evidenza il fatto che, se il fascio passa attraverso il campione, senza essere assorbito, l'assorbanza è zero e la trasmittanza percentuale 100%, Contrariamente si avrà un completo assorbimento quando l'assorbanza è infinita e la trasmittanza percentuale 0%.

La quantità di radiazione assorbita viene calcolata sulla base della **legge di Lambert Beer**, che stabilisce una proporzionalità diretta tra l'Assorbanza e la concentrazione: la costante di proporzionalità è il coefficiente di estinzione molare ( $\epsilon$ ).

$$A = \epsilon c d$$

$\epsilon$  ( il coefficiente di estinzione molare) è l' assorbanza di una soluzione alla concentrazione di una mole litro, **c** è la concentrazione espressa in mol/l e **d** è lo spessore del cammino ottico, in genere 1cm.

Graficamente l'equazione esprime una retta che riporta le intensità di assorbanza in funzione della concentrazione con una pendenza pari al coefficiente di estinzione molare.



Come si vede dal grafico la linearità della correlazione è valida solo per soluzioni diluite, ad un certo punto la curva “devia” rispetto alla retta teorica ciò è dovuto alla formazione di aggregati sovramolecolari, derivanti dalla elevata concentrazione, che modificano il valore relativo al massimo di assorbimento.

Una curva così fatta viene detta “**curva di taratura**”. Può essere utilizzata

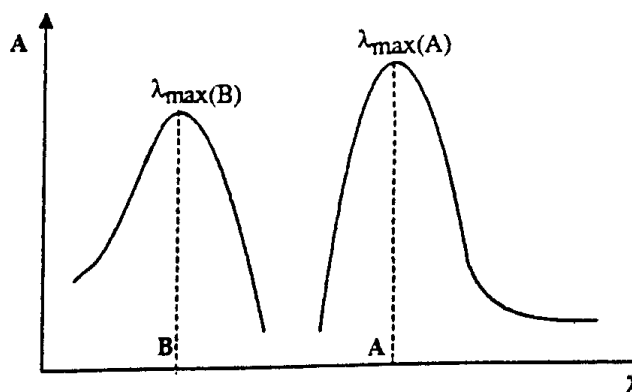
1. **per calcolare il valore di  $\epsilon$  di quei composti per i quali non è ancora tabulato.** Per far questo occorre effettuare numerose misure a soluzioni con diversa concentrazione, individuare il tratto di correlazione lineare e calcolare la pendenza della retta che interpola i punti misurati in quel tratto.
2. **per calcolare la concentrazione di una soluzione incognita.** Dopo aver disegnato la retta, utilizzando soluzioni a concentrazioni note, è sufficiente leggere il valore di assorbanza del campione incognito per risalire alla sua concentrazione. Bisogna fare attenzione che il valore di assorbanza letto ricada nel range di linearità, se così non fosse sarà necessario operare delle diluizioni fino ad ottenere un valore di assorbanza sufficientemente basso.

L'analisi quantitativa può essere effettuata a qualsiasi delle lunghezze d'onda assorbite dal composto. Bisogna tenere però conto che il coefficiente di assorbimento molare è tipico di una sostanza ad una data lunghezza d'onda e che i valori tabulati, se non viene indicato diversamente, si riferiscono al  $\lambda_{\max}$ . Se pertanto si utilizza una frequenza diversa bisogna calcolarne l' $\epsilon$  relativo costruendo la relativa retta di taratura.

## 9 ANALISI QUANTITATIVA DI DUE O PIU' COMPONENTI

Se due composti presentano assorbimenti in regioni diverse dello UV, essi possono essere dosati quantitativamente. Il caso più semplice è quello in cui i due composti presentano  $\lambda_{\max}$  di assorbimento molto diversi, tanto da poter assumere di essere completamente trasparenti l'uno nella regione di

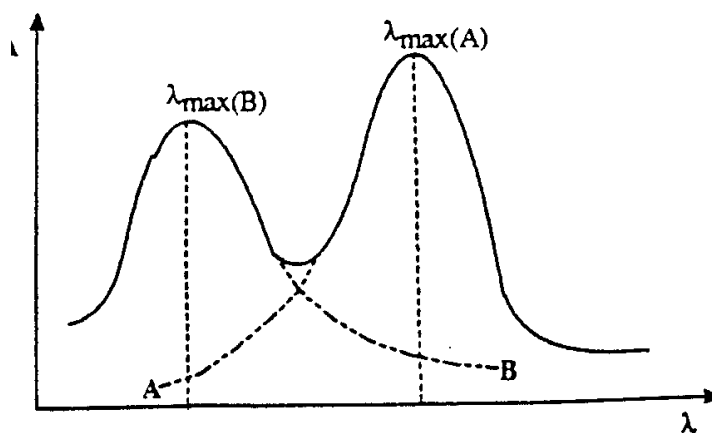
massimo assorbimento dell'altro. In questo caso l'analisi si effettua come se si avesse a che fare con due soluzioni differenti.



Quando invece i due composti da dosare, danno luogo a spettri UV che si sovrappongono, bisogna tener conto del contributo di entrambi i valori di assorbanza. Considerando le assorbanze come grandezze additive il problema si risolve semplicemente:

$$A(\lambda_{\max A}) = C_A \epsilon_A(\lambda_{\max A}) + C_B \epsilon_B(\lambda_{\max A})$$

$$A(\lambda_{\max B}) = C_A \epsilon_A(\lambda_{\max B}) + C_B \epsilon_B(\lambda_{\max B})$$



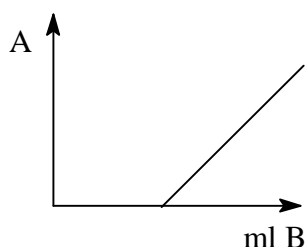
## 10 TITOLAZIONI SPETTROFOTOMETRICHE

La spettroscopia UV si presta bene ad analizzare sistemi chimici in trasformazione principalmente se una delle due specie che si interconvertono non dà luogo ad assorbimenti. Quindi la spettroscopia UV trova un interessante impiego in studi cinetici e nello studio di titolazioni acido-base:

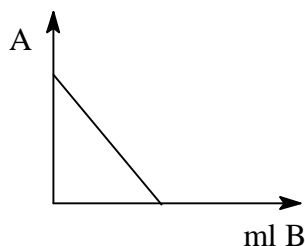
Consideriamo una generica reazione  $A+B \rightarrow C$  che può schematizzare la titolazione di **A** con **B**, che porta alla formazione di **C**

Possiamo distinguere tre casi:

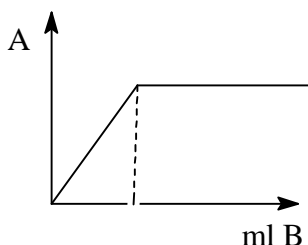
1. alla frequenza scelta assorbe solo il titolante B:



2. alla frequenza scelta assorbe solo la sostanza A:



3. alla frequenza scelta assorbe solo il sale:



In tutti i casi il punto di equivalenza della titolazione è ben visibile ed è caratterizzato da un cambio della pendenza della retta.

La spettroscopia UV può essere utilizzata anche per determinare il valore delle costanti di equilibrio chimico. Si consideri come esempio il seguente equilibrio acido base:



$$K_a = \frac{[\text{A}^{\ominus}] [\text{H}^{\oplus}]}{[\text{AH}]}$$

Poiché le due specie A<sup>-</sup> e AH hanno massimi di assorbimento differenti, il sistema viene trattato come una miscela di due composti.

Eseguendo la misura in un sistema tampone, per cui è nota la concentrazione di H<sup>+</sup>, basta calcolare spettrofotometricamente le concentrazioni di AH ed A<sup>-</sup> per ricavare la K<sub>a</sub> e quindi pK<sub>a</sub> = -log K<sub>a</sub>.

Per essere sicuri che stiamo osservando un equilibrio acido base è opportuno eseguire le misure di K<sub>a</sub> in soluzioni tamponate a diversi valori di pH e contenenti la stessa quantità di acido (dissociato + indissociato).

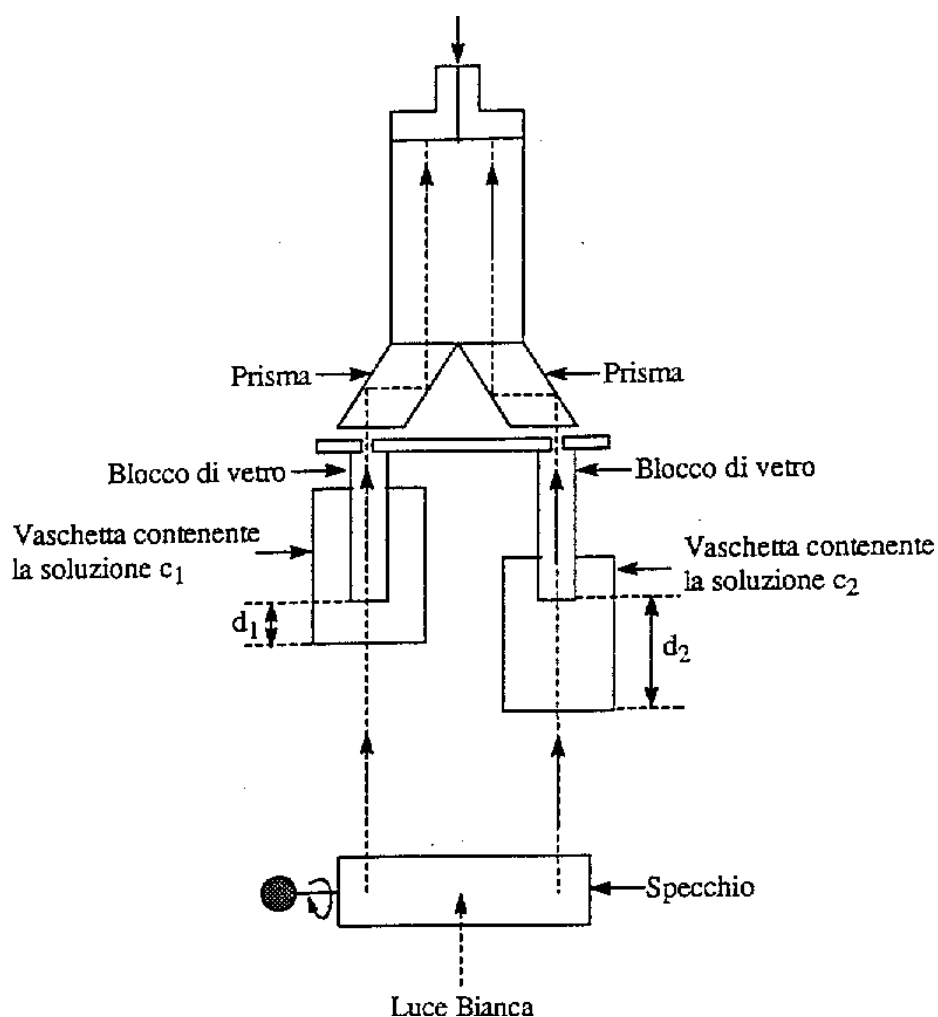
Oltre ad ottenere sempre lo stesso valore di K<sub>a</sub> dovremmo osservare, come ogni volta che si hanno in soluzione due specie chimiche in equilibrio, un punto in cui tutte le curve di assorbimento si intersecano (**PUNTO ISOSBESTICO**).

**La presenza di questo punto in cui l'assorbanza resta costante al variare del pH, costituisce la prova che il nostro sistema è costituito da due soli componenti in rapido scambio tra di loro.**

# 11 COLORIMETRIA

Sono strumenti molto semplici che vengono utilizzati per determinazioni quantitative di soluzioni colorate, che assorbono cioè nella regione del visibile.

Questo riportato di seguito è lo schema del colorimetro di Dubosq.



Si basa sul principio del confronto del colore prodotto da una quantità incognita di un composto in esame, con il colore prodotto da una quantità nota dello stesso prodotto.

Dato che per le due soluzioni vale la legge di Lambert Beer possiamo scrivere:

$$A_1 = \varepsilon c_1 d_1 \quad \text{e} \quad A_2 = \varepsilon c_2 d_2$$

Variando il cammino ottico nella soluzione incognita si raggiungono le condizioni che soddisfano l'equazione:

$$A_1 = A_2 \Rightarrow \varepsilon c_1 d_1 = \varepsilon c_2 d_2$$

Equivale a dire che le due soluzioni hanno lo stesso colore. Trattandosi della stessa sostanza il coefficiente di estinzione molare sarà lo stesso per le due soluzioni per cui avremo che:

$$c_1 d_1 = c_2 d_2$$

$$c_1/c_2 = d_1/d_2$$

$C_2$  rimane l'unica incognita di questa equazione poiché  $C_1$  è la concentrazione della soluzione nota,  $d_1$  è fisso, in genere 1cm,  $d_2$  viene fatto variare sino a raggiungere la medesima colorazione.