

SPETTROSCOPIA UV-VIS

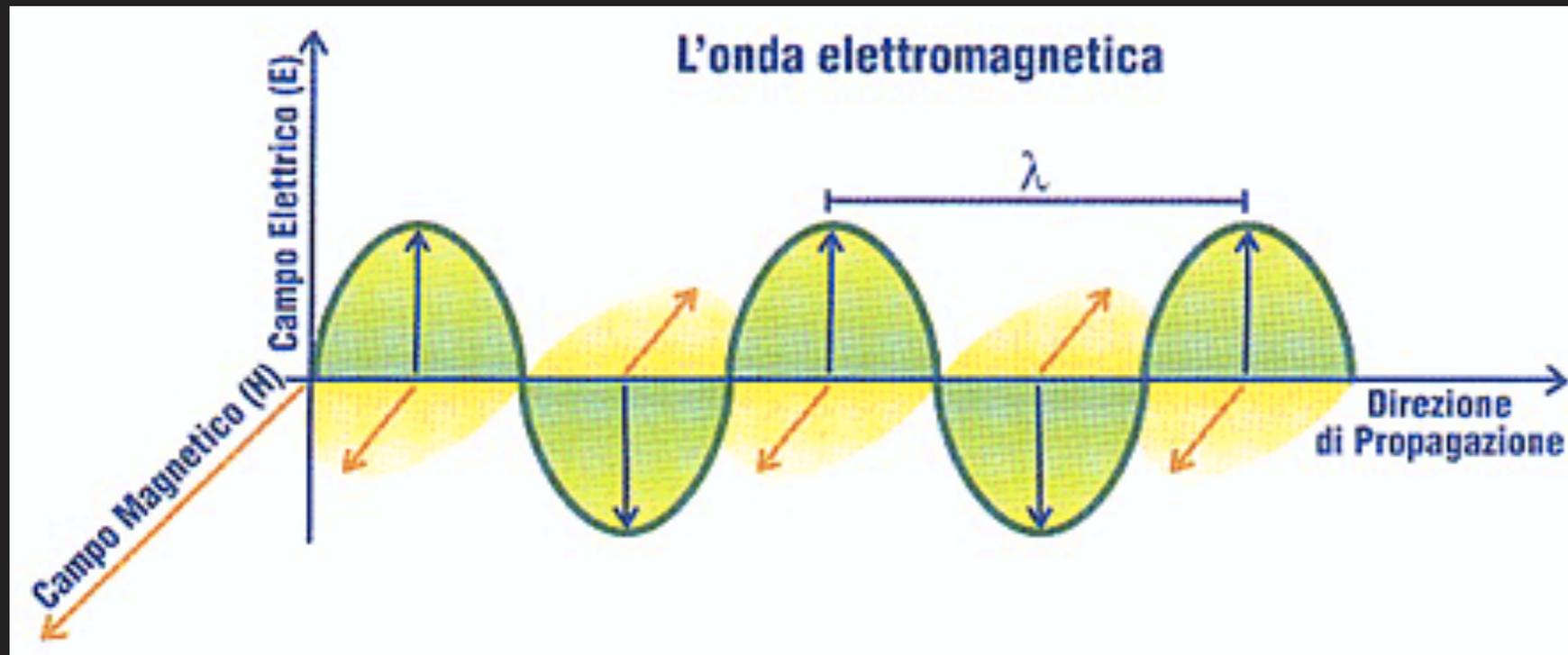
LEZIONE 9

RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA

- ▶ La radiazione elettromagnetica è la propagazione nello spazio e nel tempo dell'energia elettromagnetica tramite onde e corpuscoli.
- ▶ **natura ondulatoria:** onda nel campo elettrico e nel campo magnetico
- ▶ **natura corpuscolare o quantizzata:** flusso di fotoni che nel vuoto viaggiano alla velocità della luce ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$)

PARAMETRI CHE DEFINISCONO UN'ONDA

- ▶ **lunghezza d'onda λ [m]**: distanza fra due creste dell'onda consecutive
- ▶ **periodo T [s]**: tempo di un'oscillazione
- ▶ **frequenza ν [Hz = s⁻¹]**: $1/T$



RISULTATI DELLA TRATTAZIONE QUANTOMECCANICA

- ▶ Radiazione elettromagnetica propaga quantità discrete di energia dette fotoni.
- ▶ L'energia di un fotone dipende dalla lunghezza d'onda (o dalla frequenza) della luce:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Legge di Planck}$$

$$h = \text{costante di Planck} = 6.625 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

SPETTROSCOPIE DI ASSORBIMENTO

- ▶ Sostanza irraggiata con radiazione elettromagnetica: l'energia della radiazione può corrispondere a quella delle transizioni molecolari \Rightarrow **trasferimento di energia alla molecola.**
- ▶ La molecola che ha assorbito la radiazione aumenta il suo stato energetico totale
- ▶ La molecola assorbe un fotone solo se l'energia ad esso associato corrisponde alla **differenza di due stati energetici della molecola**
- ▶ Le transizioni si rilevano osservando un assorbimento della luce incidente a determinate frequenze

CORRELAZIONE SPETTRO ELETTROMAGNETICO ED ECCITAZIONI

Relazione spettro - molecola:

- ▶ frequenza della radiazione → energia della transizione (si può correlare ad un certo gruppo funzionale presente nella molecola).
- ▶ intensità assorbimento →
 - a. probabilità della transizione: quando si hanno più transizioni per un solo composto
 - b. concentrazione di una sostanza: quando si ha una miscela di più sostanze che assorbono

CORRELAZIONE SPETTRO ELETTROMAGNETICO ED ECCITAZIONI

I vari range energetici dello spettro elettromagnetico corrispondono a diversi tipi di transizioni molecolari:

- ▶ Raggi γ : eccitazione nucleare
- ▶ Raggi X: ionizzazione
- ▶ Raggi UV-VIS: eccitazione elettronica
- ▶ Raggi IR: eccitazione vibrazionale
- ▶ Microonde: eccitazione rotazionale
- ▶ Onde radio: transizione di spin nucleare (NMR)

The diagram illustrates the electromagnetic spectrum with two arrows at the top. The top arrow points to the right and is labeled "Increasing wavelength". The bottom arrow points to the left and is labeled "Increasing energy & frequency". Below these arrows is a table with seven columns representing different regions of the spectrum. The table rows are: Type of Transition, Radiation Type, Frequency (Hz), and Wavelength (cm). The columns are: Nuclear, Core-level electrons, Valence electrons, Molecular vibrations, Molecular rotations; electron spin, and Nuclear spin. The values for Frequency and Wavelength are given in scientific notation. The values for Molecular vibrations and Molecular rotations are highlighted with a light blue background.

Type of Transition	Nuclear	Core-level electrons	Valence electrons	Molecular vibrations	Molecular rotations; electron spin	Nuclear spin	
Radiation Type	γ -ray	X-ray	UV	IR	Microwave	Radio wave	
Frequency (Hz)	10^{19}	10^{17}	10^{15}	10^{13}	10^{10}	10^5	
Wavelength (cm)	10^{-10}	10^{-8}	10^{-6}	7.8×10^{-5}	3×10^{-2}	10^2	5×10^2

L'INTENSITÀ DELL'ASSORBIMENTO DIPENDE DA:

- ▶ **Probabilità della transizione**: ogni tipo di transizione (elettronica, vibrazionale, rotazionale) ha regole di selezione diverse (=condizioni che regolano le transizioni)

⇒ Esistono transizioni **permesse** e **proibite**



alta intensità bassa intensità

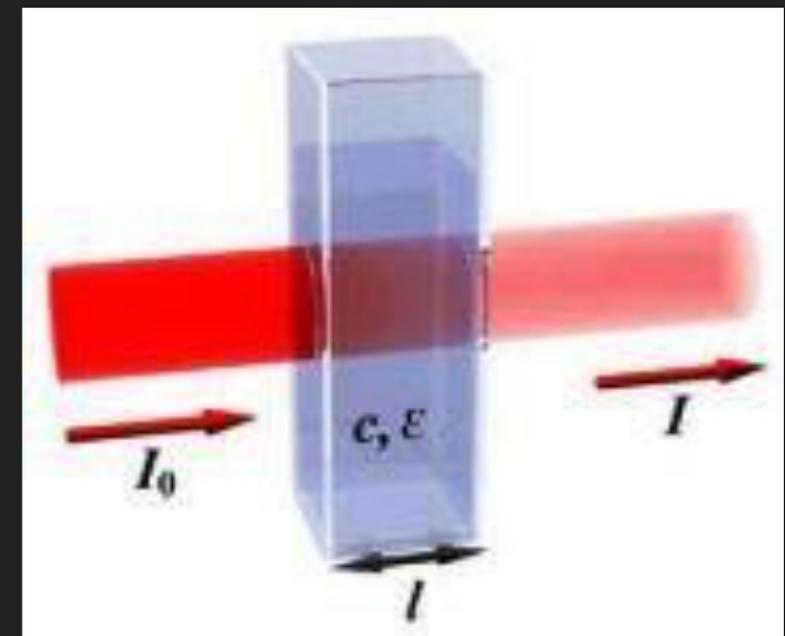
- ▶ Numero di **molecole che assorbono**:

Legge di Lambert-Beer: $\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon c l$

ϵ = coefficiente di estinzione,

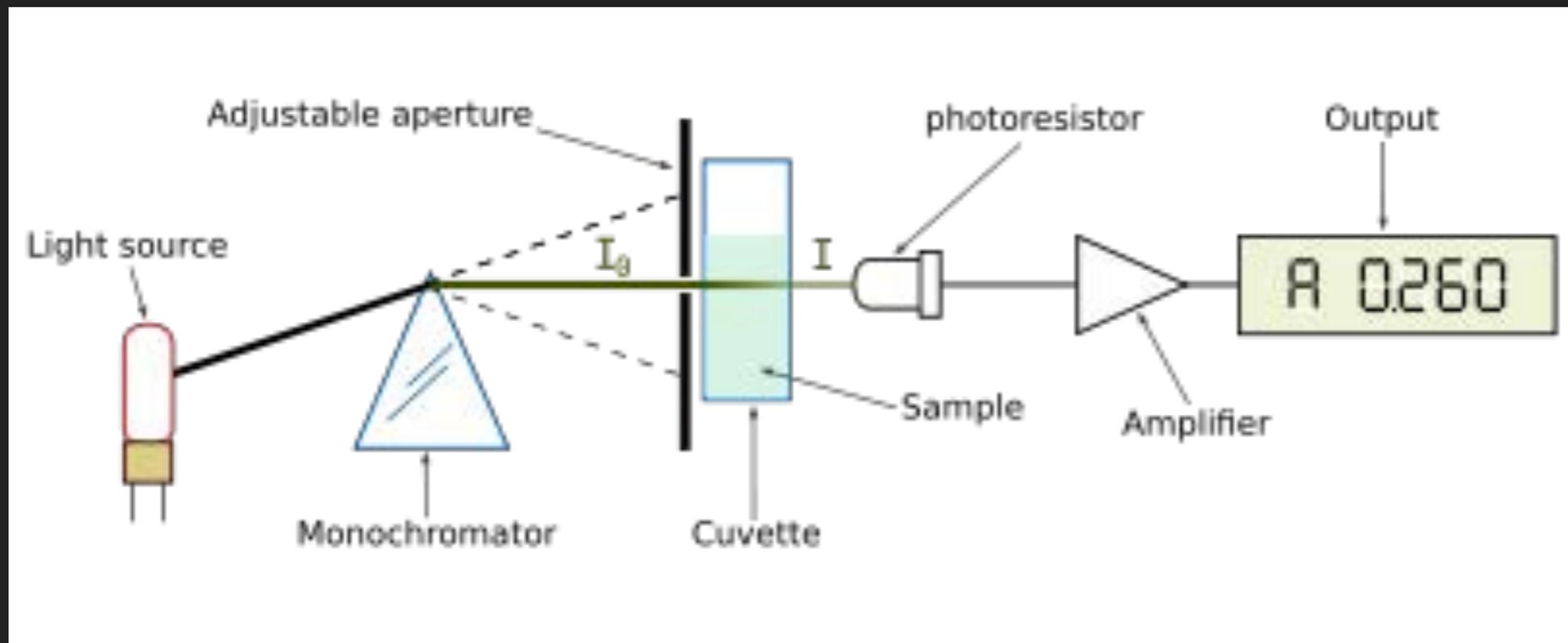
c = concentrazione

l = lunghezza della cuvetta (contenitore del campione)



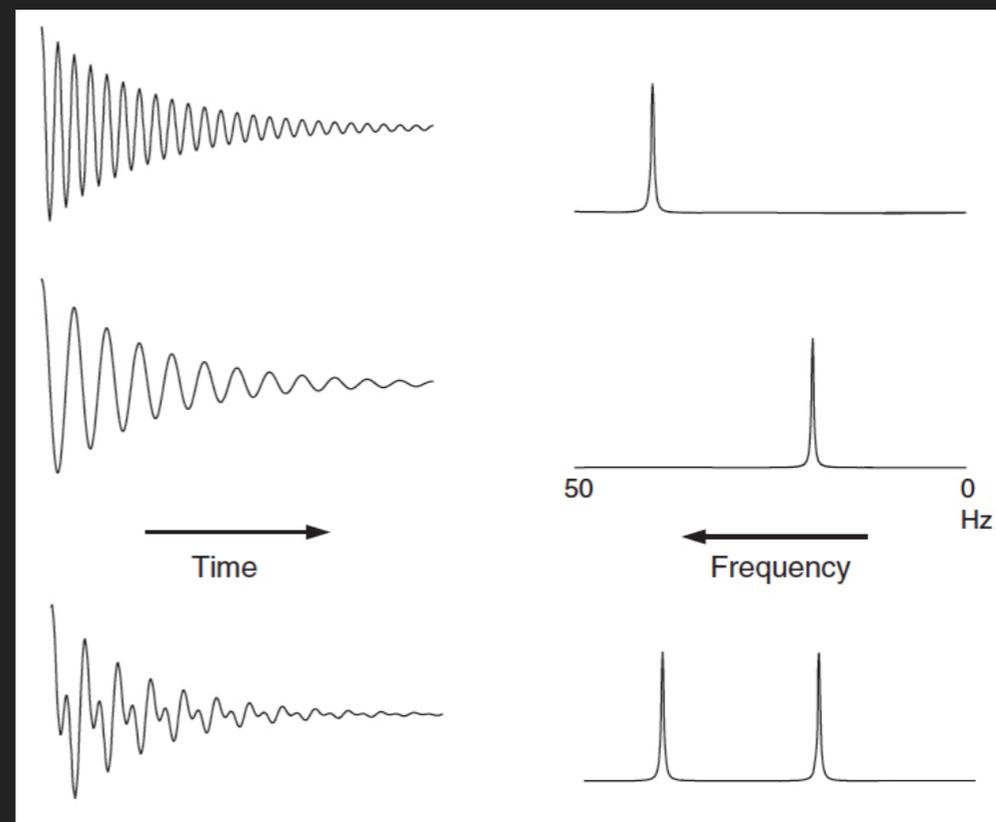
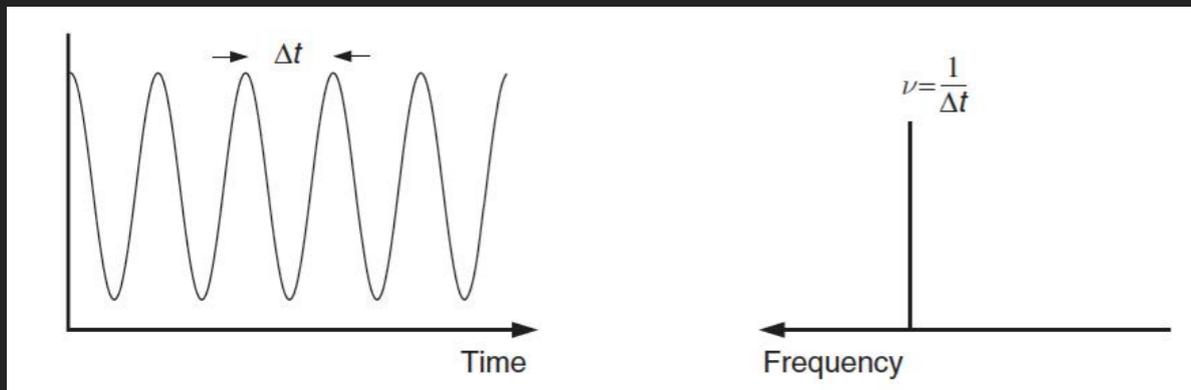
STRUMENTO: SPETTROMETRO

- ▶ Sorgente di radiazione
- ▶ Monocromatore
- ▶ Contenitore del campione
- ▶ Analizzatore di frequenze
- ▶ Detector
- ▶ Registrazione

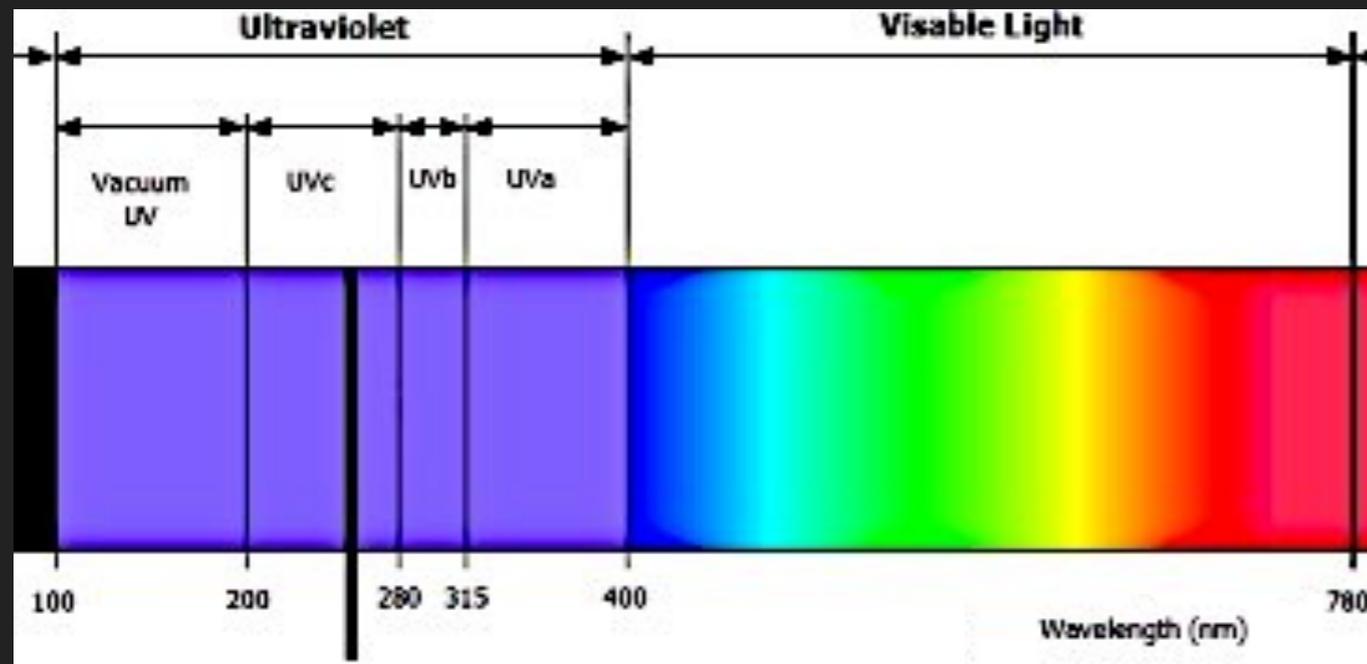


SPETTROMETRO IN CONTINUO VS A TRASFORMATA DI FOURIER

- ▶ **Spettrometro in continuo:** si utilizza una radiazione con una sequenza continua di frequenze e per ogni frequenza si analizza luce assorbita dal campione.
- ▶ **Spettrometro a trasformata di Fourier:** si utilizzano tutte le frequenze contemporaneamente.
- ▶ Lo spettrometro registra un segnale in funzione tempo che viene convertito in segnale in funzione della frequenza.



SPETTROSCOPIA UV-VISIBILE



Range UV: 200-330 nm

Range Visibile: 330-700 nm

- ▶ Assorbimento delle radiazioni con energia = transizione di un elettrone da stato fondamentale a uno stato eccitato
- ▶ Le molecole che assorbono la luce UV-VIS sono dette cromofori
- ▶ Gli spettri UV-vis mettono in relazione frequenza di assorbimento vs assorbanza.

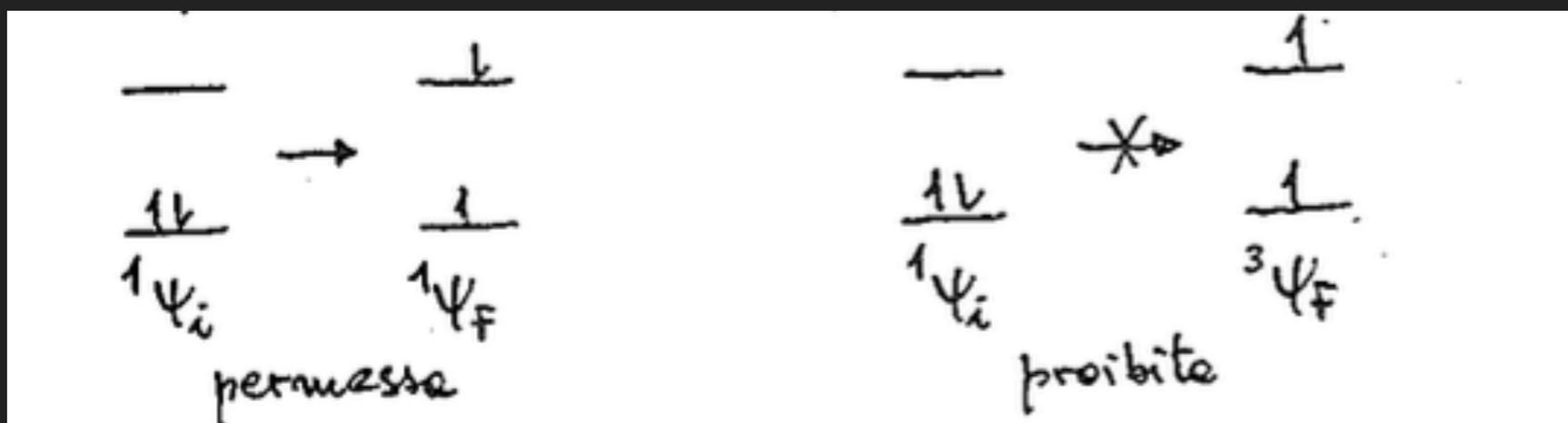
VARIABILI IN GIOCO IN UNO SPETTRO UV-VIS

- ▶ Posizione dell'assorbimento (λ_{\max}): associata all'energia della transizione avvenuta sul cromoforo
- ▶ Coefficiente di estinzione molare (ϵ): costante per una molecola a una certa λ , è associato alla probabilità di una transizione
 - ▶ Transizioni permesse: alto ϵ ($>10^3$)
 - ▶ Transizioni proibite: basso ϵ ($<10^2$)
 - ▶ Sostituenti che aumentano ϵ : effetto ipercromico
 - ▶ Sostituenti che diminuiscono ϵ : effetto ipocromico

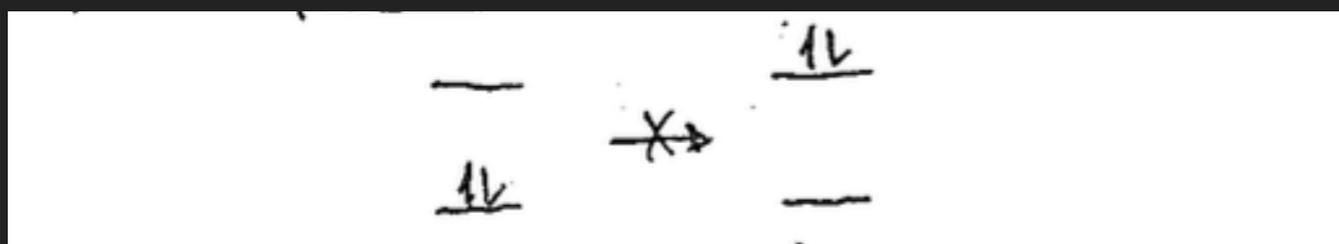
REGOLE DI SELEZIONE

► Sono permesse transizioni che:

1. della stessa molteplicità di spin



2. monoelettroniche (sono proibite le trans bieletroniche)



3. sono permesse per simmetria (discorso complicato...)

PROBLEMI PRATICI

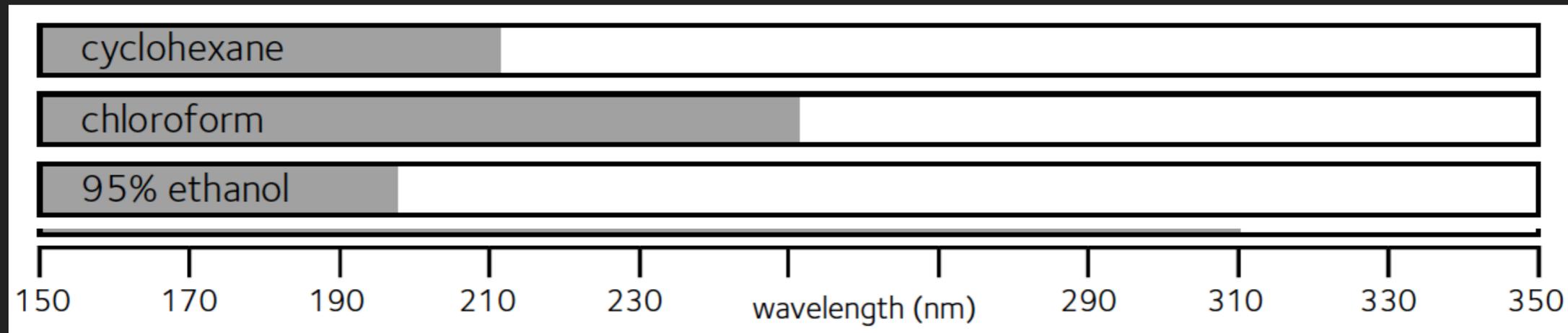
► Scelta del materiale della cuvetta:

Il contenitore del campione deve essere trasparente alla radiazione assorbita dal cromoforo, quindi si sceglie un materiale per la cuvetta opportuno:

MATERIALE	SPESSORE (mm)	λ (nm) APPROSS. PER LA % DI TRASMISSIONE INDICATA		
		50 %	30%	10%
VETRO DA FINESTRA	3	330	323	314
PYREX	2	317	309	297
VYCOR 791	2	223	217	213
QUARZO FUSO	10	194	181	172
LITIO FLUORURO	5	107		

PROBLEMI PRATICI

- ▶ **Scelta del solvente:** l'assorbimento del solvente non deve combaciare con quello dell'analita.



- ▶ **Scelta della lampada:**
 - ▶ tubi fluorescenti a diverse lunghezze d'onda:
254 nm, 310 nm, 366 nm, 410 nm

GRUPPI FUNZIONALI E RANGE DI ASSORBIMENTO

▶ Le lunghezze d'onda di assorbimento dipendono dalle energie degli orbitali molecolari dei cromofori.

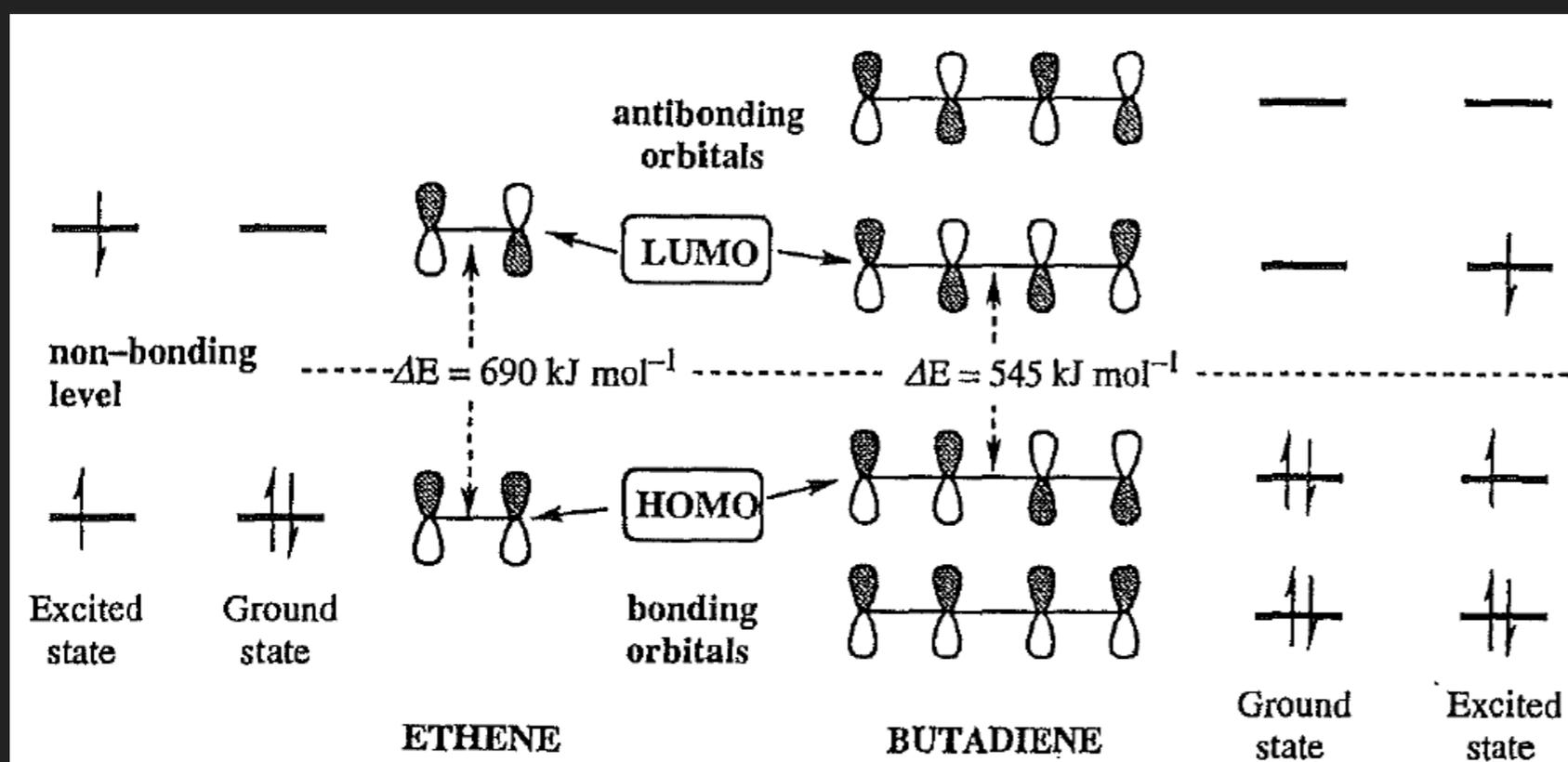
▶ Gap energetici crescenti si hanno per:



Substrati	Assorbimento max. nm
Alcheni	190-200
Dieni	220-270
Chetoni	270-280
Chetoni α - β insaturi	310-330
Chetoni aromatici	280-300
Aromatici	250-280
Azocomposti	300-400

DIPENDENZA DELL'ENERGIA DEGLI MO DALLA CONIUGAZIONE

- ▶ La risonanza che caratterizza gli elettroni π nei sistemi coniugati stabilizza gli orbitali molecolari (= vi è minore separazione energetica tra gli MO)
- ▶ L'energia della transizione $\pi\pi^*$ è minore in caso di coniugazione
- ▶ Maggiore è la coniugazione, minore è l'energia di transizione



Benzene	255nm	180
Naphthalene	286nm	360
Anthracene	375nm	7100
Naphthacene	477nm	110000

GRUPPI AUXOCROMI

- ▶ Gruppo auxocromo: gruppo che estende la coniugazione del cromoforo base (e^- di non legame coinvolti nella risonanza)
- ▶ Es: $-OR$, $-NR_2$, $-CO_2R$
- ▶ Conseguenza: l'energia della transizione in presenza di un gruppo auxocromo diminuisce

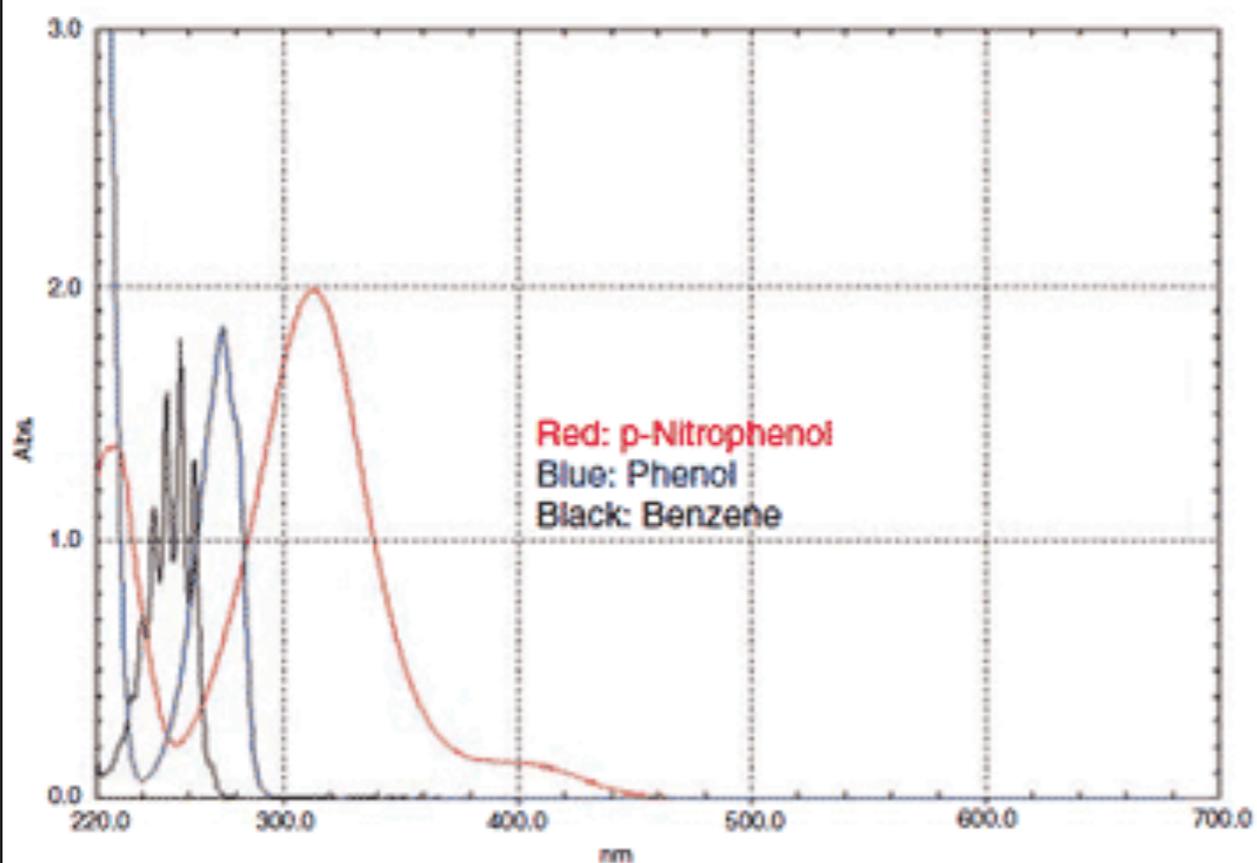
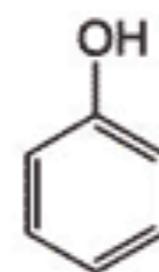
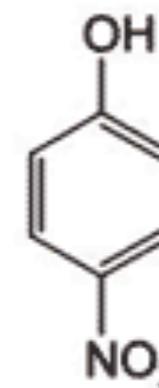


Fig.5 Absorption Spectra of Benzene, Phenol, and p-Nitrophenol



Phenol



p-Nitrophenol

Fig.6 Structures of Phenol and p-Nitrophenol

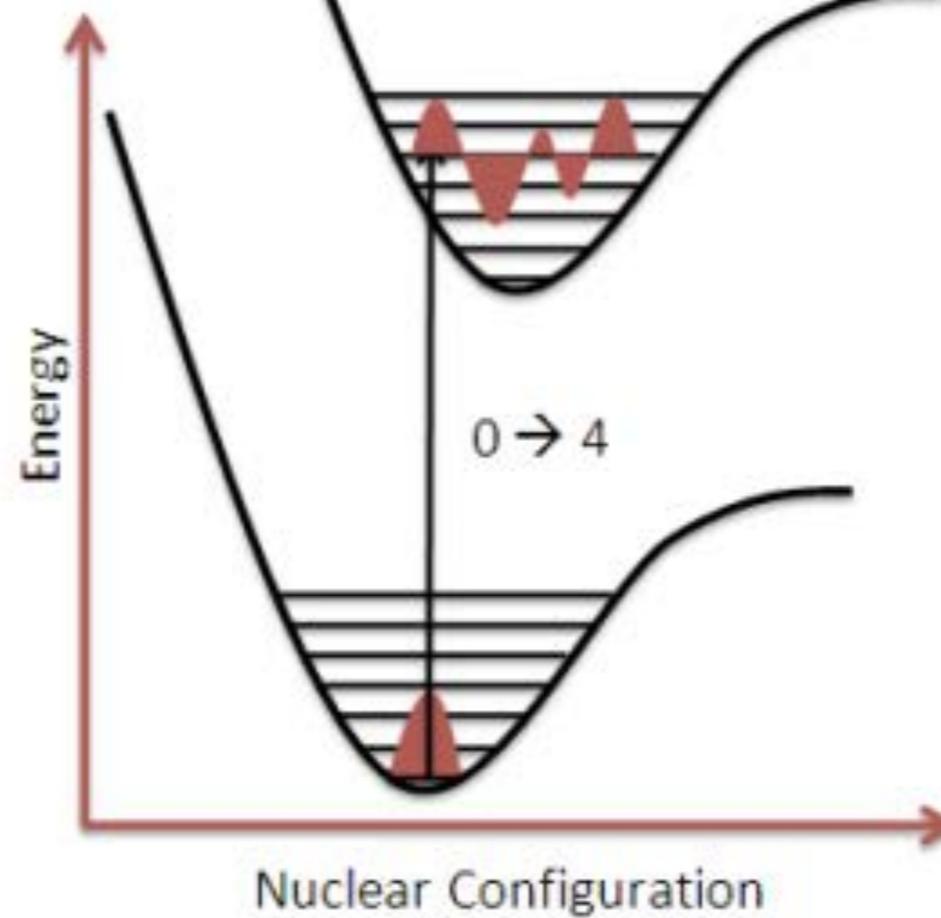
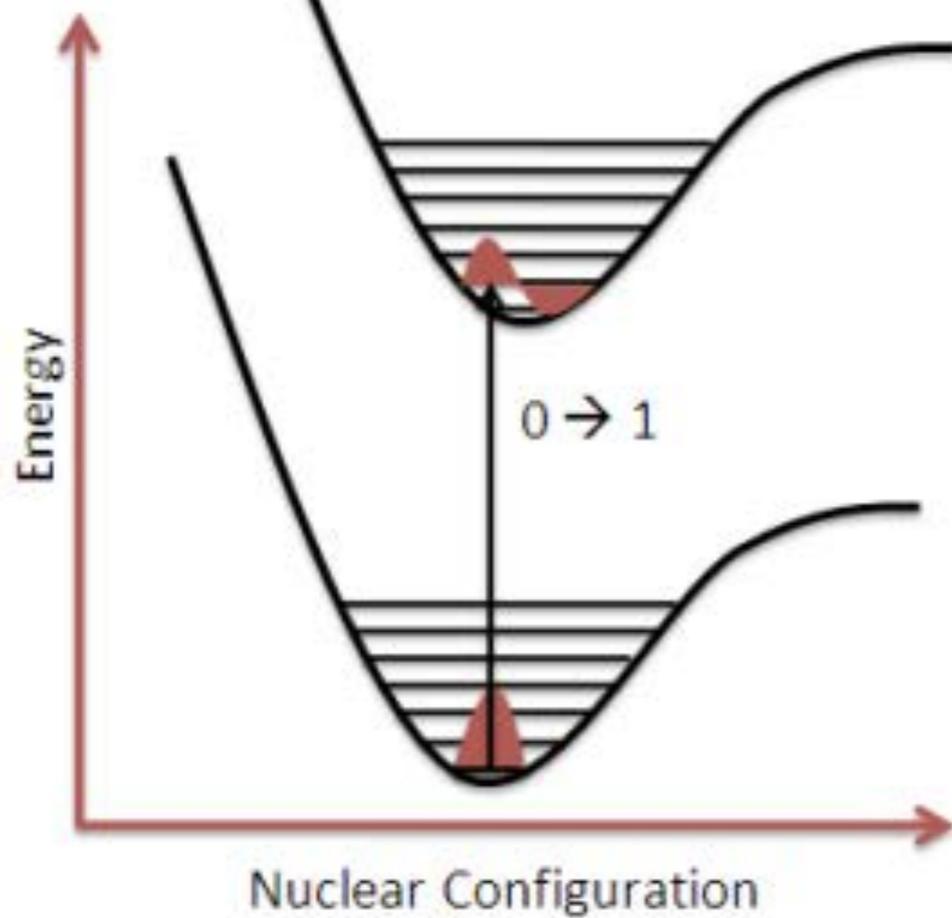
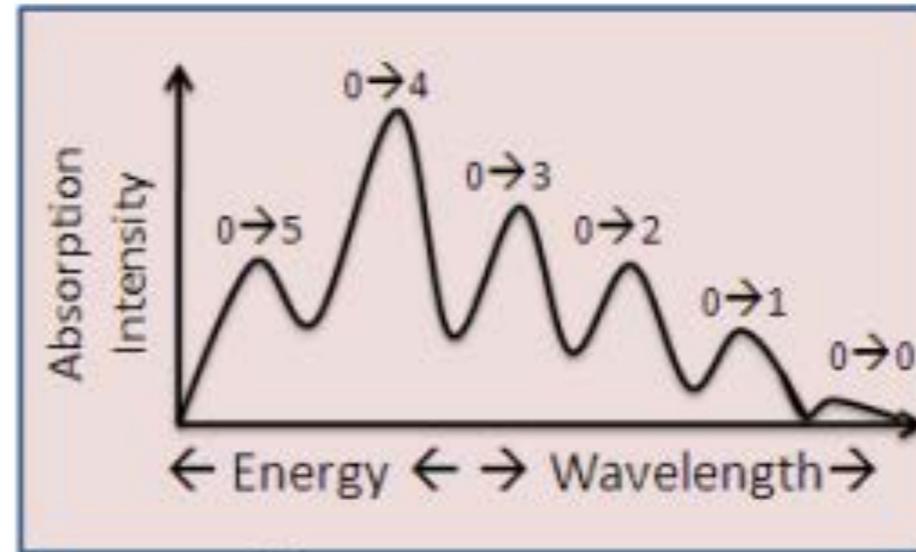
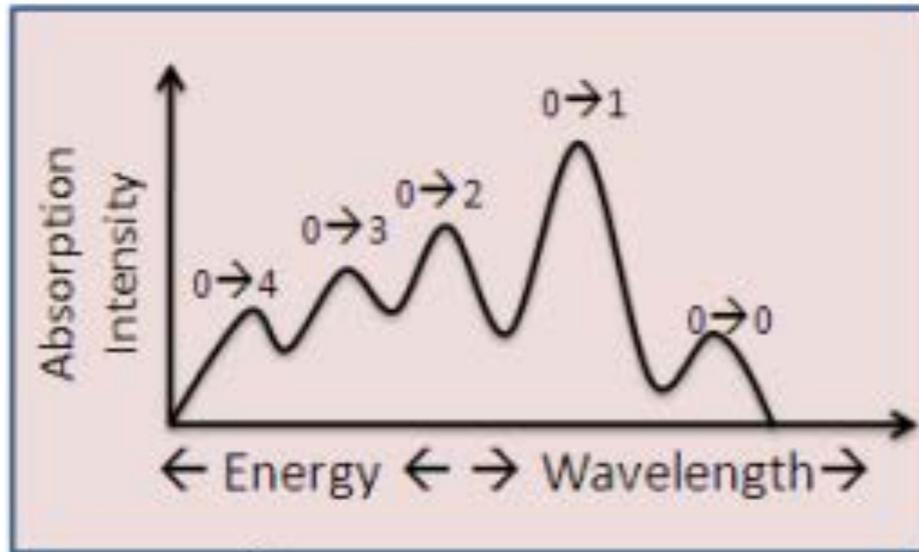
EFFETTO DEL SOLVENTE (EFFETTO BATOCROMICO)

- ▶ Gli stati eccitati nelle transizioni $n\pi^*$ sono più polarizzati degli stati fondamentali
- ▶ Gli stati eccitati nelle transizioni $n\pi^*$ di cromofori polari (es: carbonile) sono meno polari degli stati fondamentali (nel carbonile allo stato fondamentale C ha δ^+ e O ha δ^- ma nella transizione $n\pi^*$ un elettrone passa dall'orbitale di non legame dell'O all'orbitale molare antilegante del C–O, quindi si sposta la densità elettronica da O a C)
- ▶ Gli stati più polari sono stabilizzati da solventi polari, quindi nel caso di transizioni $n\pi^*$ lo stato eccitato ha minore energia se si utilizza un solvente polare, perciò la transizione sarà a λ maggiore = effetto batocromico
- ▶ Gli stati meno polari sono destabilizzati da solventi polari, quindi nel caso del carbonile utilizzando un solvente polare la transizione avviene a una λ minore = effetto ipsocromico

EFFETTO FRANCK CONDON

- ▶ L'elettrone dello stato fondamentale (S_0) può trovarsi in uno dei tanti livelli vibrazionali (V_i) di S_0 . Dopo la transizione l'elettrone può raggiungere uno dei vari livelli vibrazionali V_i di S_1 .
- ▶ Durante una transizione elettronica le posizioni relative e le energie cinetiche dei nuclei rimangono invariate: la transizione elettronica è detta **verticale**.
(Cioè il tempo di una transizione elettronica è molto minore di quello necessario al movimento vibrazionale dei nuclei).
- ▶ In assorbimento è molto probabile che le transizioni abbiano origine dal punto di massima probabilità nel particolare livello vibrazionale del più basso stato eccitato.
- ▶ Le intensità delle transizioni dipenderanno dalla probabilità di trovare lo stato superiore con la stessa separazione nucleare di quello fondamentale

EFFETTO FRANCK-CONDON



ALLARGAMENTO DELLA BANDA

Se lo spettro UV è registrato:

- ▶ in fase gassosa: è possibile distinguere le bande vibrazionalizzate
- ▶ in soluzione: le transizioni vibrazionali non sono distinguibili a causa delle interazioni del solvente: la banda appare unica e allargata (comprende tutte le transizioni vibrazionali)

