

SPETTROSCOPIA UV-VIS

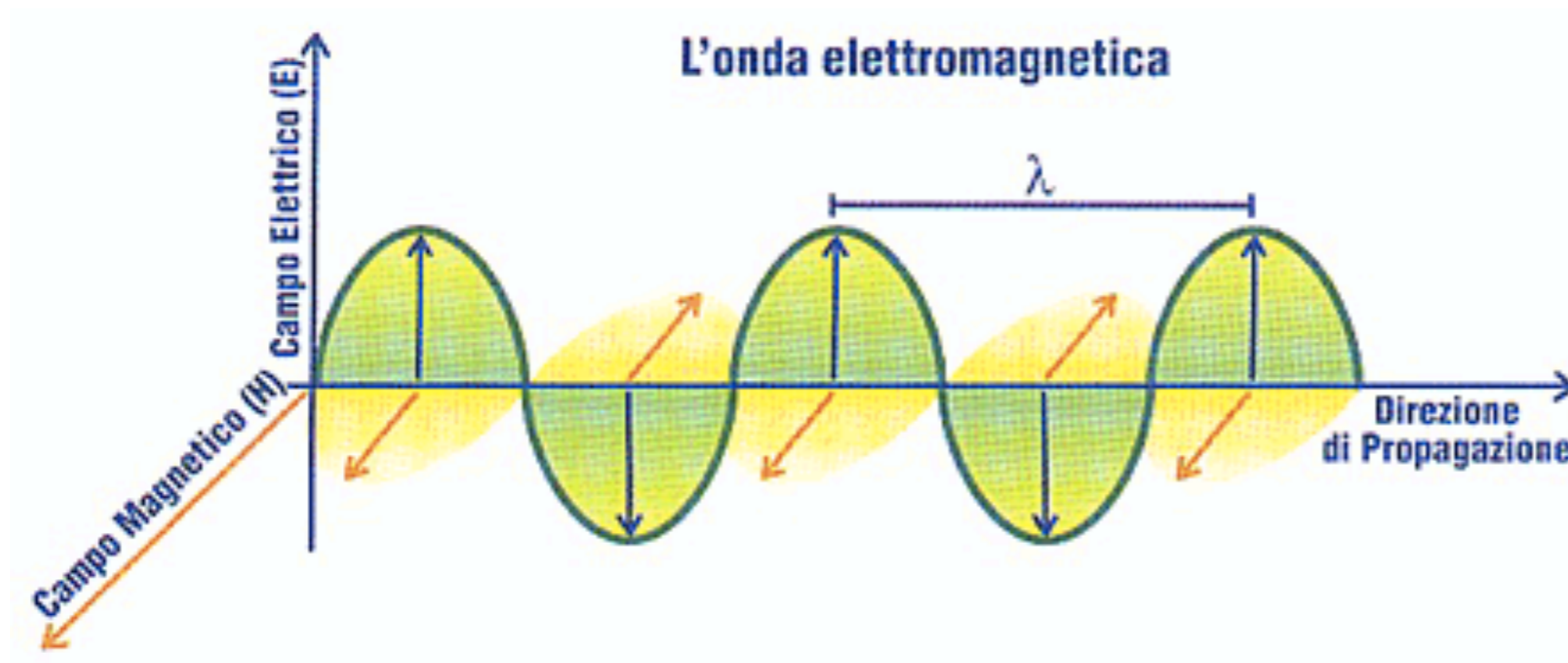
LEZIONE 9

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)

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

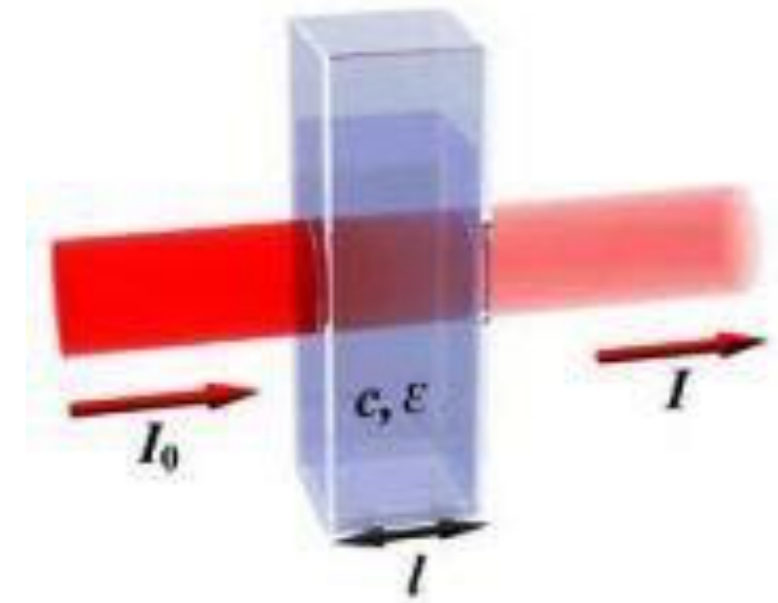
- ▶ Numero di molecole che assorbono:

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

ϵ = coefficiente di estinzione,

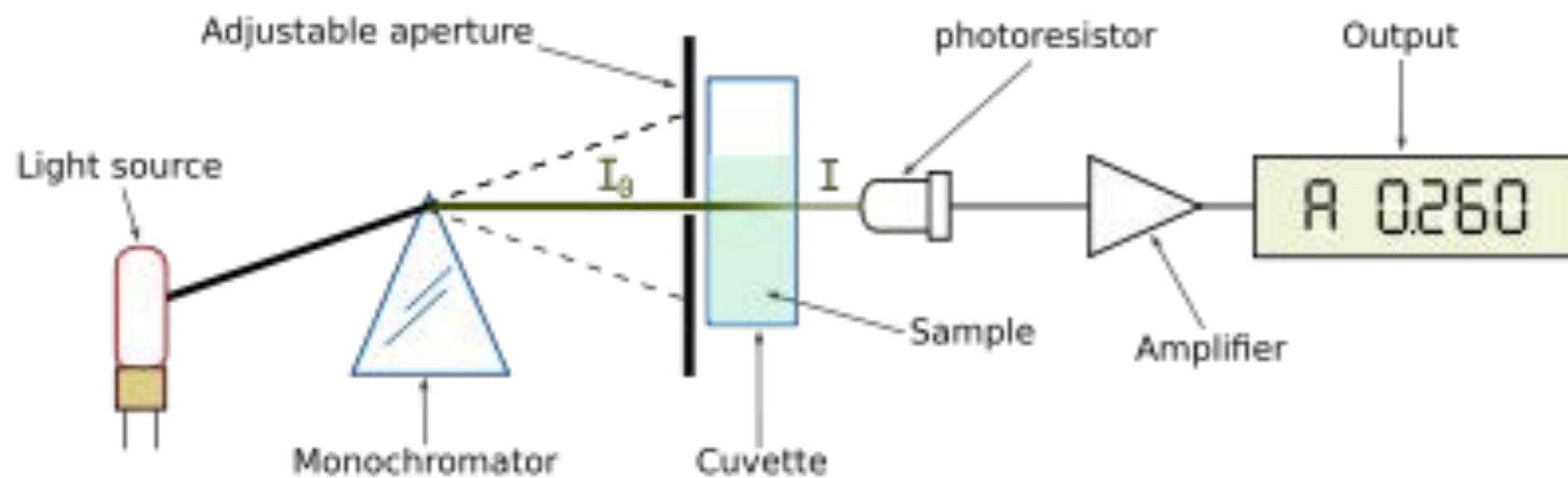
c = concentrazione

l = lunghezza della cuvetta (contenitore del campione)



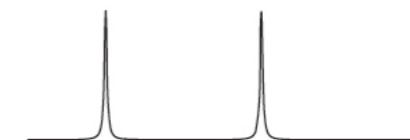
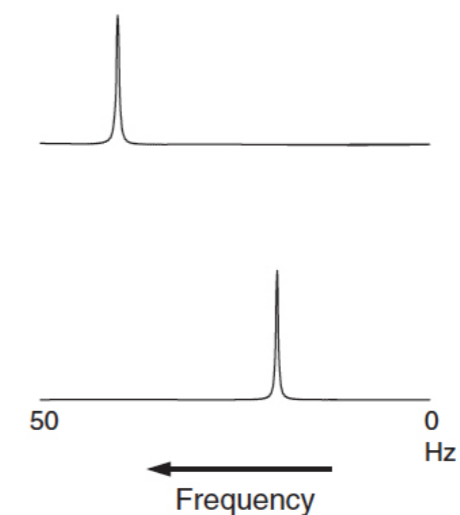
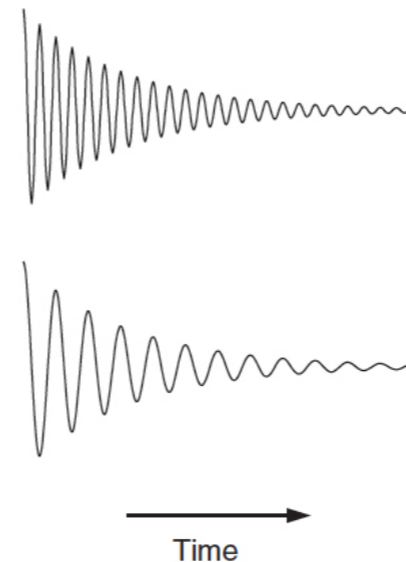
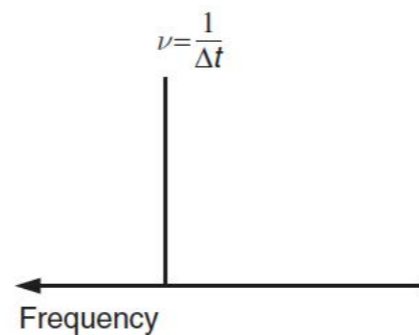
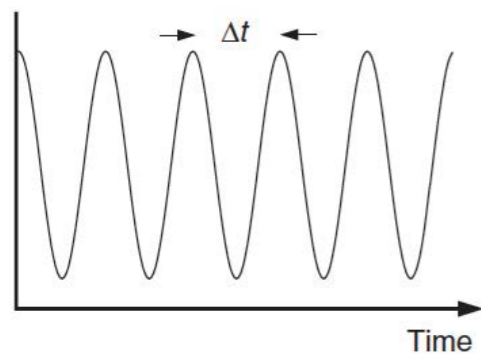
STRUMENTO: SPETTROMETRO

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

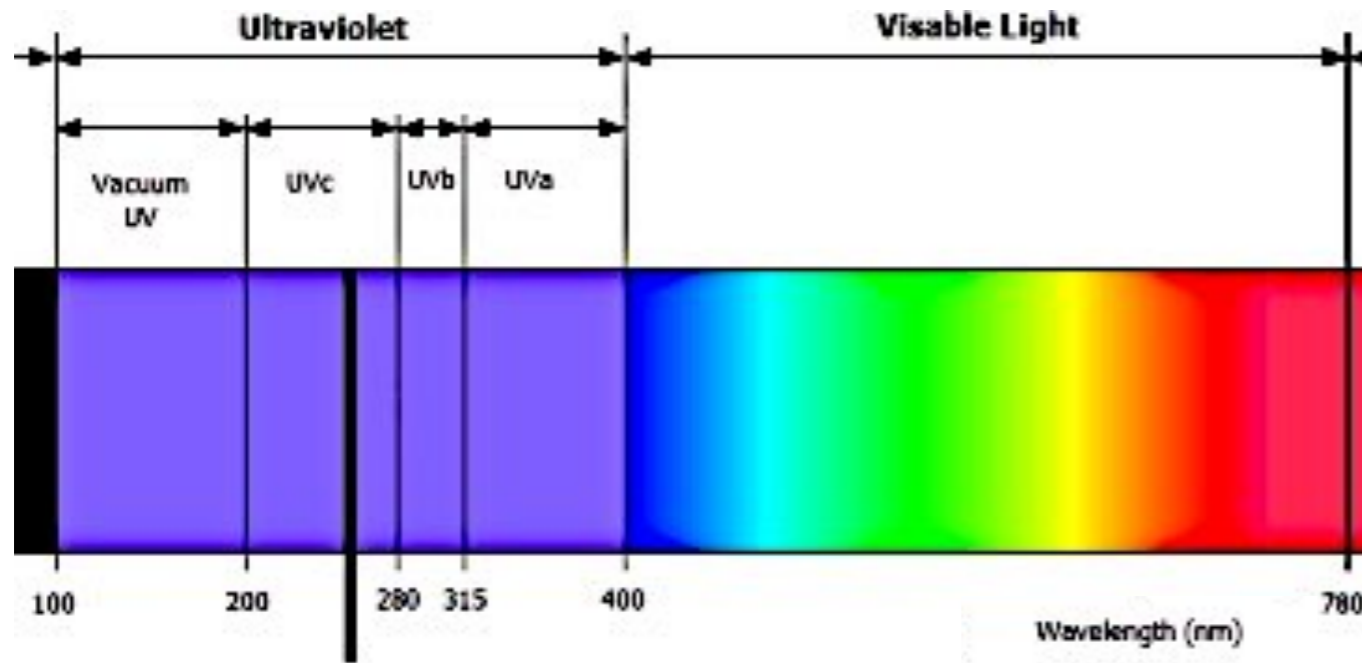


SPETTROMETRO IN CONTINUO VS A TRASFORMATA DI FOURIER

- ▶ 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.

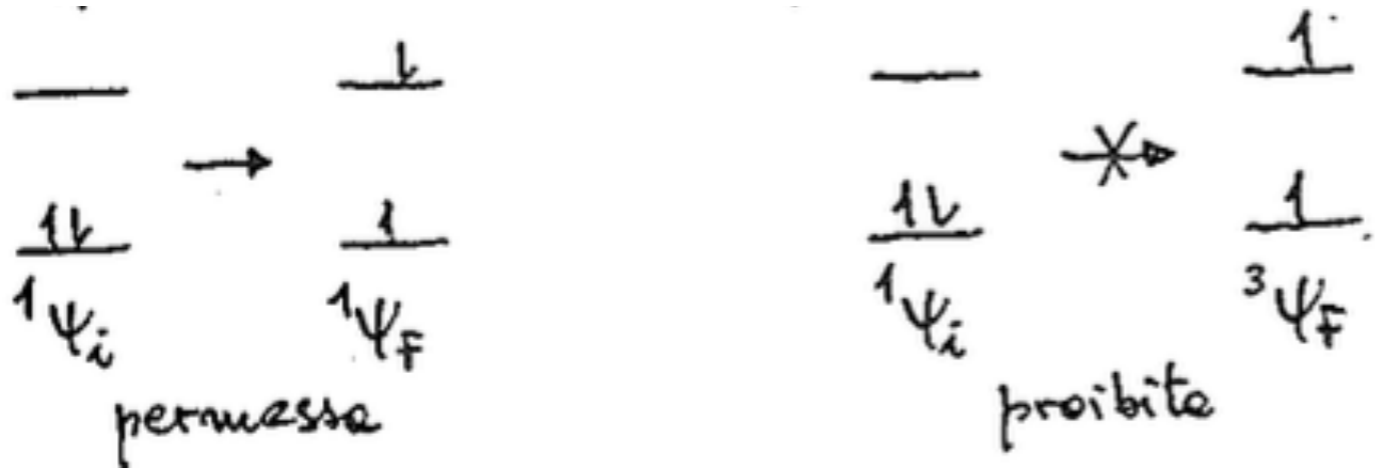
VARIABILI IN GIOCO IN UNO SPETTRO UV-VIS

- ▶ 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

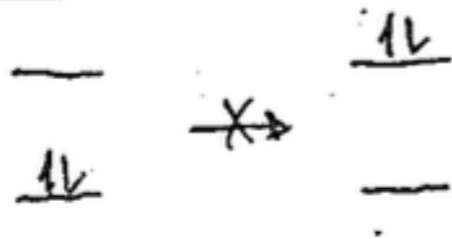
REGOLE DI SELEZIONE

► 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

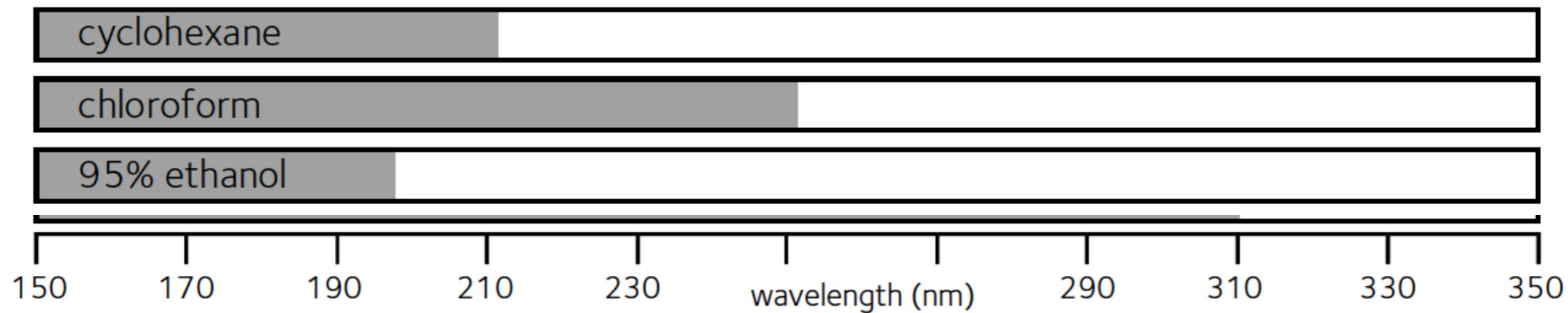
► Scelta del materiale della cuvetta:

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.

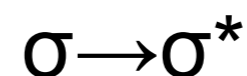
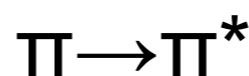
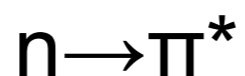
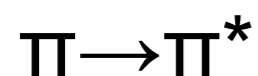


- ▶ Scelta della lampada:
 - ▶ tubi fluorescenti a diverse lunghezze d'onda:
254 nm, 310 nm, 366 nm, 410 nm

GRUPPI FUNZIONALI E RANGE DI ASSORBIMENTO

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

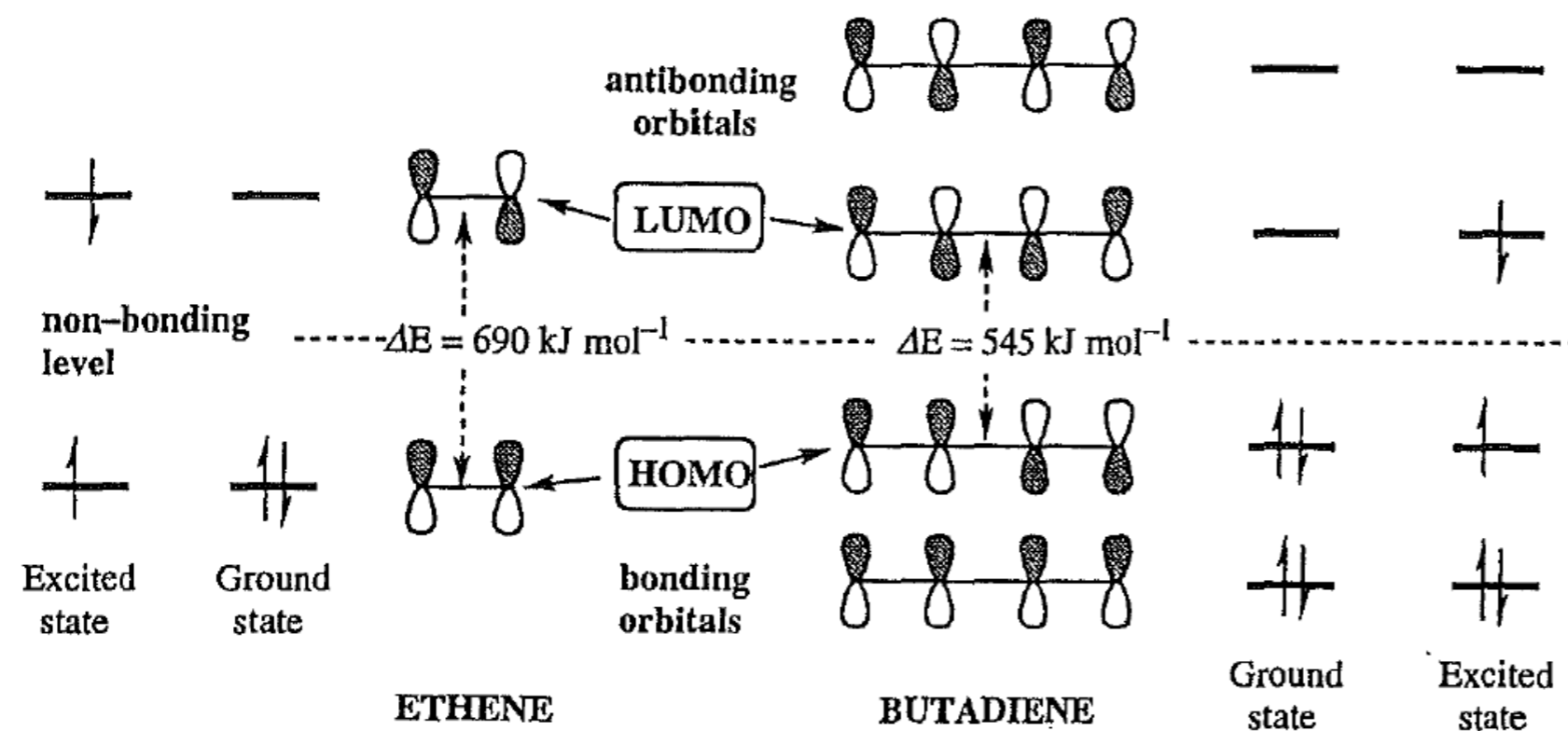
▶ Gap energetici crescenti si hanno per:



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

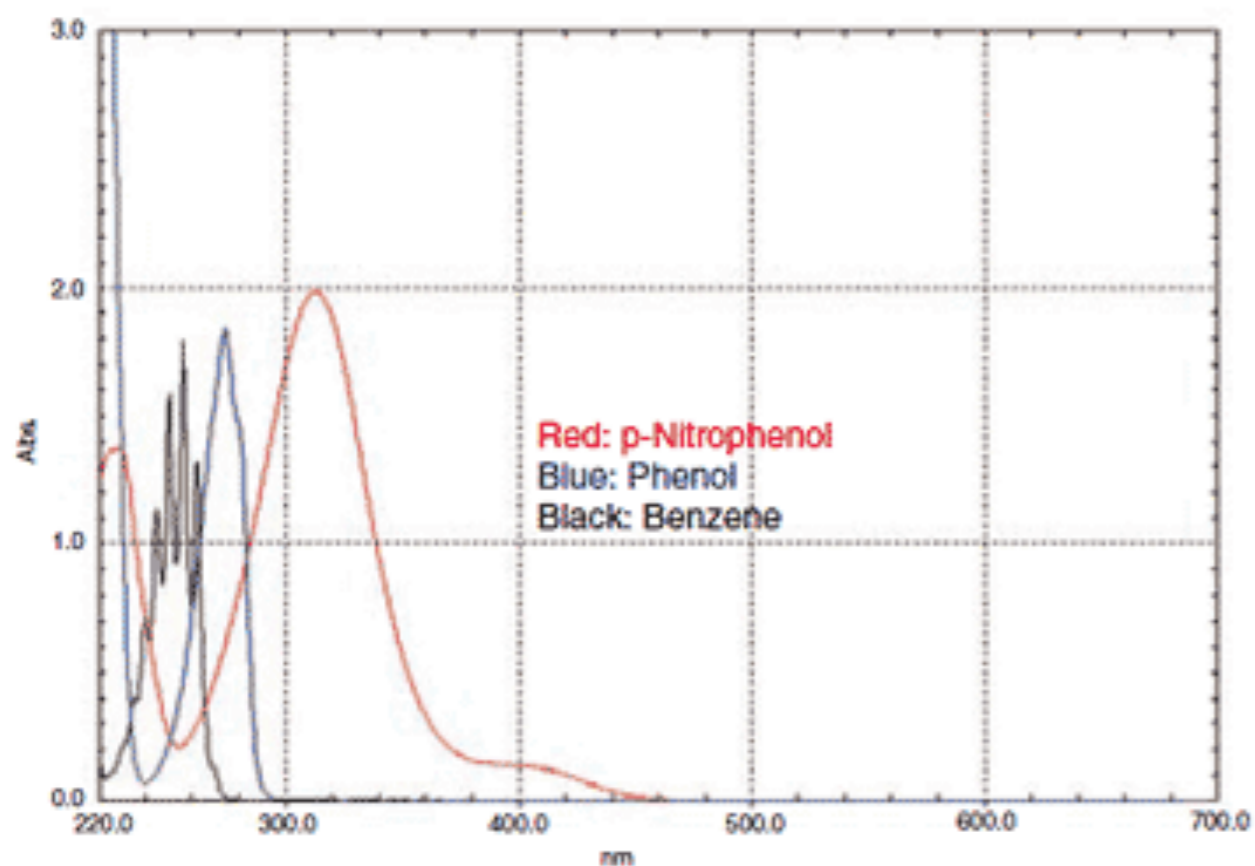
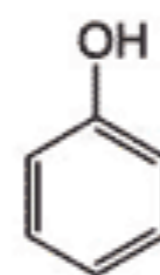
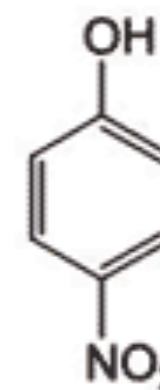


Fig.5 Absorption Spectra of Benzene, Phenol, and p-Nitrophenol



Phenol



p-Nitrophenol

Fig.6 Structures of Phenol and p-Nitrophenol

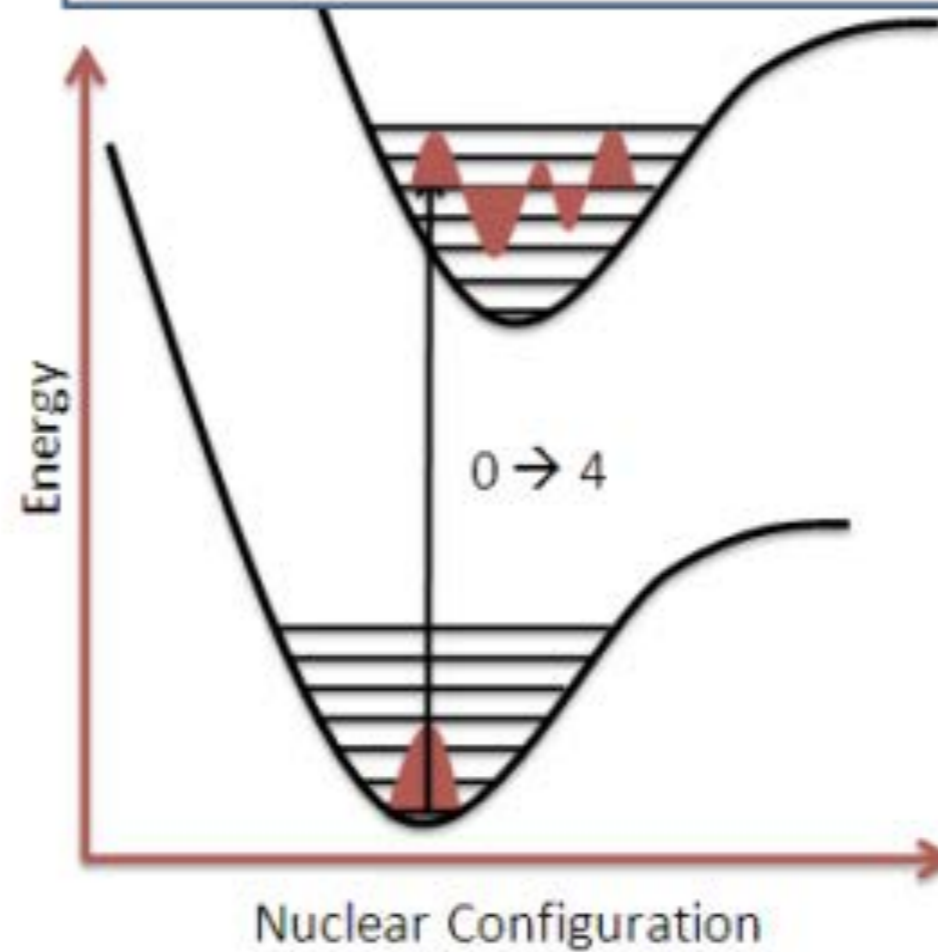
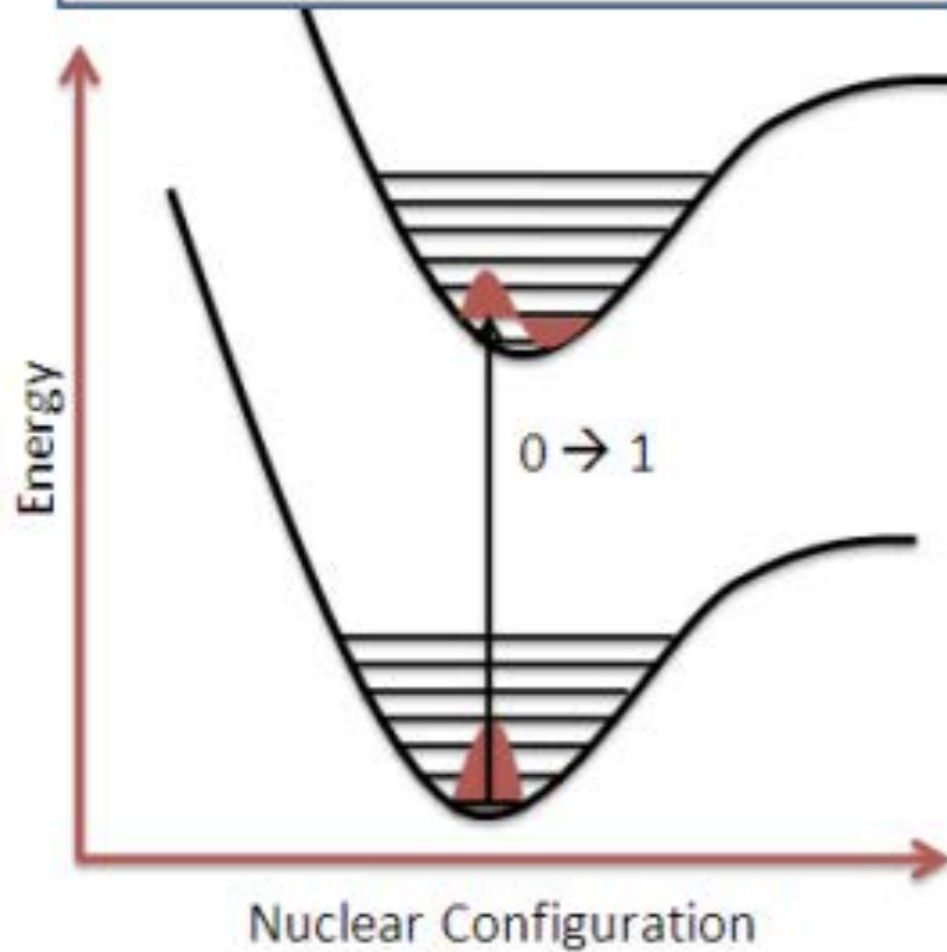
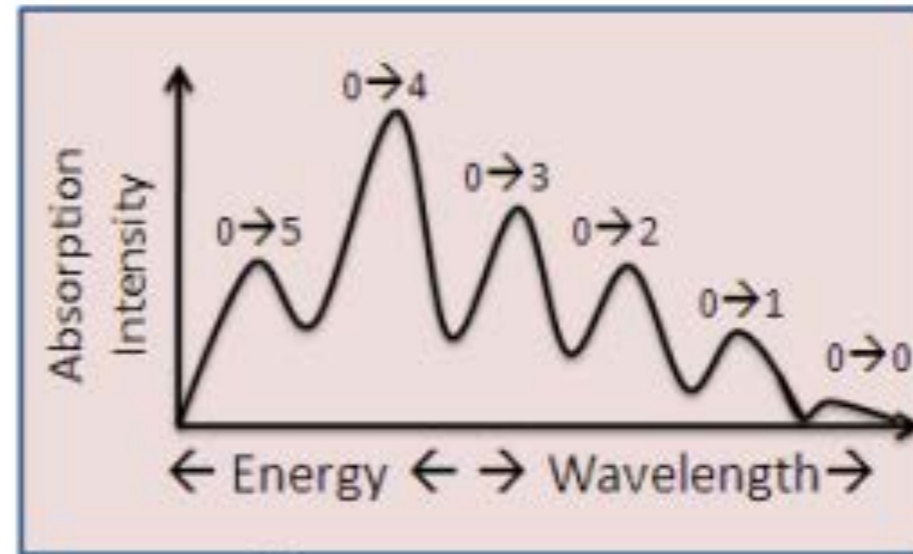
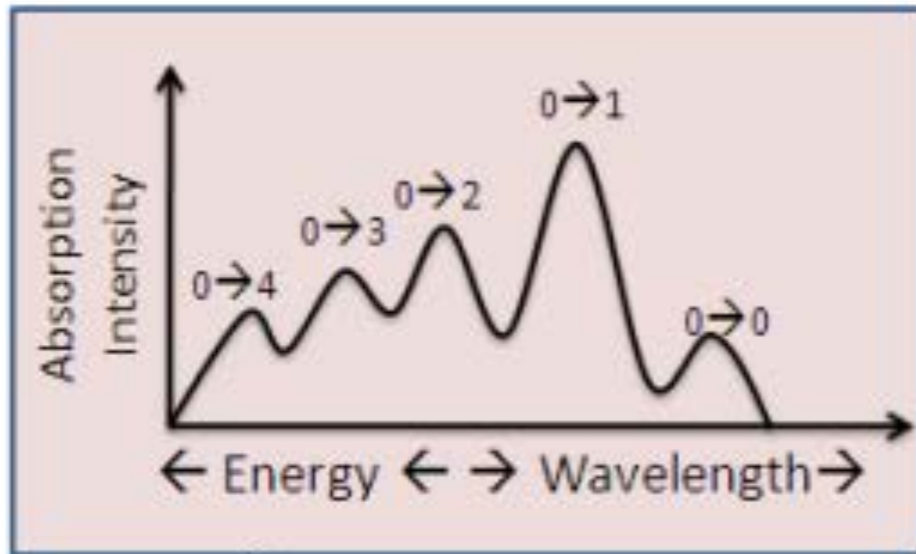
EFFETTO DEL SOLVENTE (EFFETTO BATOCROMICO)

- ▶ 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)

