

# FOTOCHIMICA

# ETILENE

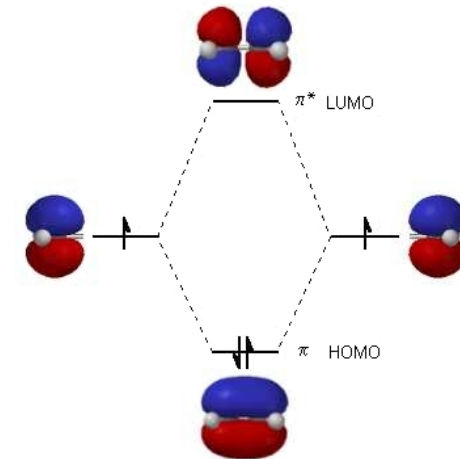
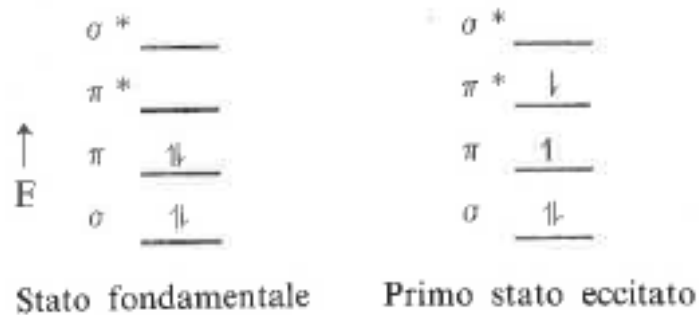
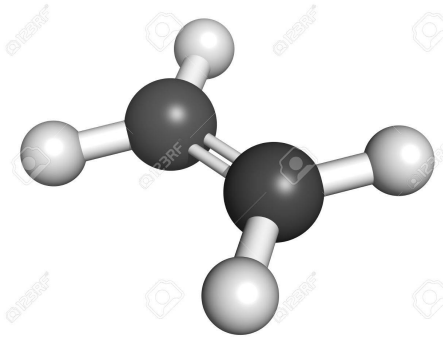


Figura 31.1. Orbitali dell'etilene coinvolti nel legame C = C.

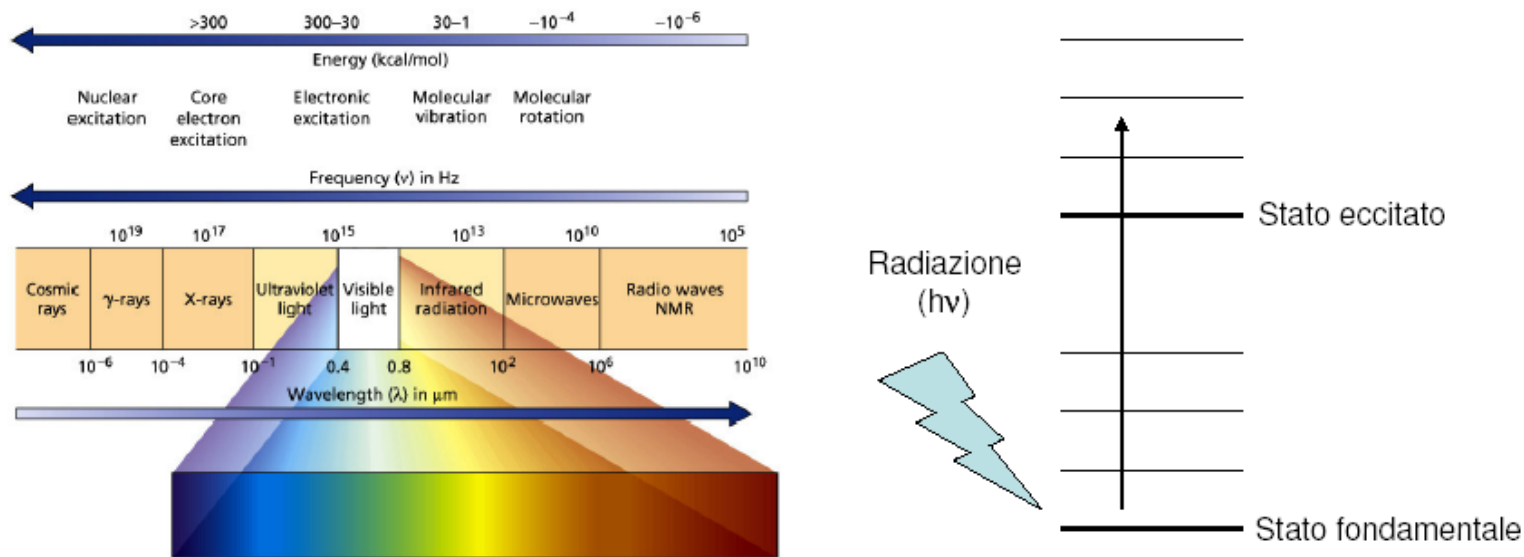
$$E = h\nu = hc/\lambda$$

Assorbimento a 170 nm corrispondente alla transizione  $\pi$ - $\pi^*$  (135 kcal/mol)

L'energia assorbita porta allo stato eccitato, ed è riemessa principalmente come *fluorescenza* o *fosforescenza* oppure viene convertita in energia termica. In alcuni casi l'energia assorbita induce *reazioni fotochimiche*.

## Spettroscopie:

UV-Vis  $\lambda$  da 50 a 900 nm con energie da 1000 a 35 kcal/mol



I metodi di analisi spettroscopica si basano sull'assorbimento di energia, sotto forma di radiazione elettromagnetica, da parte delle molecole per raggiungere un stato eccitato.

Il particolare tipo di eccitazione (di spin, elettronica, vibrazionale, ecc...) dipende dalla quantità di energia associata alla radiazione.

Nella spettroscopia UV-Vis si parla di *bande di assorbimento* per cambiamenti simultanei di stati vibrazionali e rotazionali.

legge di Lambert-Beer

$$\varepsilon = \frac{\log I/I_0}{cl}$$

coefficiente di estinzione molare

la grandezza di  $\varepsilon$  per un determinato assorbimento è associata alla probabilità della particolare transizione elettronica.

## Tipi di transizioni elettroniche

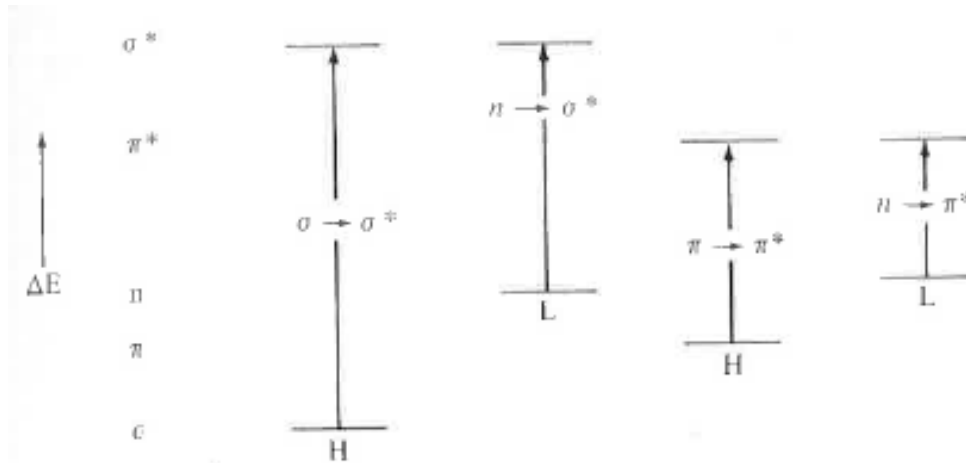


Figura 31.2. Energie relative e coefficienti di estinzione degli spettri elettronici (H, estinzioni alte; L, estinzioni basse).

- ❖ transizione  $n\text{-}\pi^*$  in acetone a 279 nm ( $\epsilon = 15$ , proibita perché coinvolge orbitali con assi perpendicolari)
- ❖ transizione  $\pi\text{-}\pi^*$  in acetone a 180-200 nm ( $\epsilon > 1000$ )

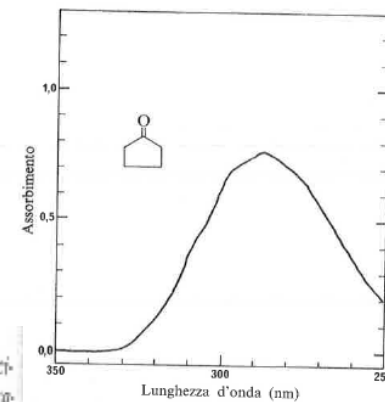
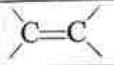

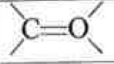
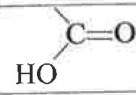
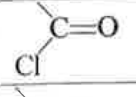

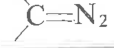


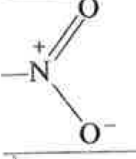
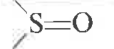


Figura 31.4. Spettro ultravioletto del cicloptanone in etanolo a una concentrazione di  $3,8 \times 10^{-2}$  moli per litro (cella di quarzo da 1 cm).

# GRUPPI CROMOFORICI

Tabella 31.1. Assorbimenti caratteristici per gruppi cromoforici insaturi selezionati

Cromoforo	Composto	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	Solvente
	Etilene	170	15 800	(Vapore)
	<i>trans</i> -2-Esene	184	10 000	(Vapore)
	Cicloesene	182	7 600	Esano
	1-Ottino	185	2 000	Eptano
		222	126	
	Acetaldeide	277 ( $n \rightarrow \pi^*$ )	8	Acqua
		290 ( $n \rightarrow \pi^*$ )	16	Eptano
	Acetone	279 ( $n \rightarrow \pi^*$ )	15	Eptano
	Acido acetico	204	60	Acqua
	Cloruro di acetile	235	53	Esano
	Acetone ossima	190	5 000	Acqua
	Diazometano	410	1 200	(Vapore)
	Acetonitrile	160	Debole	(Vapore)
	Azometano	340	5	Etanolo
	Nitrometano	271	19	Etanolo
	Cicloesilmetilsolfossido	210	1 500	Etanolo

- ❖ sostituenti alchilici causano uno spostamento verso il rosso (*batocromo*) qualitativamente dovuto ad un effetto induttivo che porta ad un minore energy gap  $\pi-\pi^*$

	$\lambda_{\max}$ (nm)
es. etilene	170
1-butene	185
iso-butene	188

- ❖ un eteroatomo è legato ad un doppio legame si osserva un assorbimento a  $\lambda$  maggiori rispetto a quando l'eteroatomo non è presente. I gruppi che contengono gli eteroatomi (N, O, S, Cl, ecc.) vengono chiamati *auxocromi*. Per esempio alcuni gruppi auxocromi comuni sono: ossidrile, ammina, solfidrile, alogeni.

	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$
es. benzene	255	230
anilina	280	1430

Quando il gruppo auxocromo è legato ad un doppio legame C=O si ha uno shift verso il rosso per la transizione  $\pi-\pi^*$  e uno shift verso il blu (*ipsocromo*) per la transizione  $n-\pi^*$

Tabella 31.2. *Dati di assorbimento per alcheni coniugati*

Composto	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$
1,3-Butadiene	217	21 000
<i>cis</i> -1,3-Pentadiene	223	22 600
<i>trans</i> -1,3-Pentadiene	223,5	23 000
2,3-Dimetil-1,3-butadiene	226	21 400
1,3-Ciclopentadiene	239	3 400
1,3-Cicloesadiene	256	8 000
<i>cis</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	280	10 500
<i>trans</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	295	29 000
1,3,5-Esatriene	253	50 000
	263	52 500
	274	50 000

un composto è colorato se assorbe ad una  $\lambda$  sopra i 400 nm ed è necessario che contenga 4 o 5 gruppi cromoforici o auxocromi coniugati.

Eccezioni a questa regola sono:  $\alpha$ -dichetoni, azo- e diazo-composti, composti tiocarbonilici e nitroso composti monomerici che sono tutti colorati.



## SISTEMI AROMATICI

Il benzene mostra 3 bande di assorbimento a  $\lambda_{\text{max}}$  184 nm ( $\epsilon = 47\,000$ )

204                    7 400

254                    204 questa transizione è proibita per un composto altamente simmetrico e rigido, ma diventa debolmente permessa per accoppiamento con i moti vibrazionali delle molecole che distruggono la simmetria.

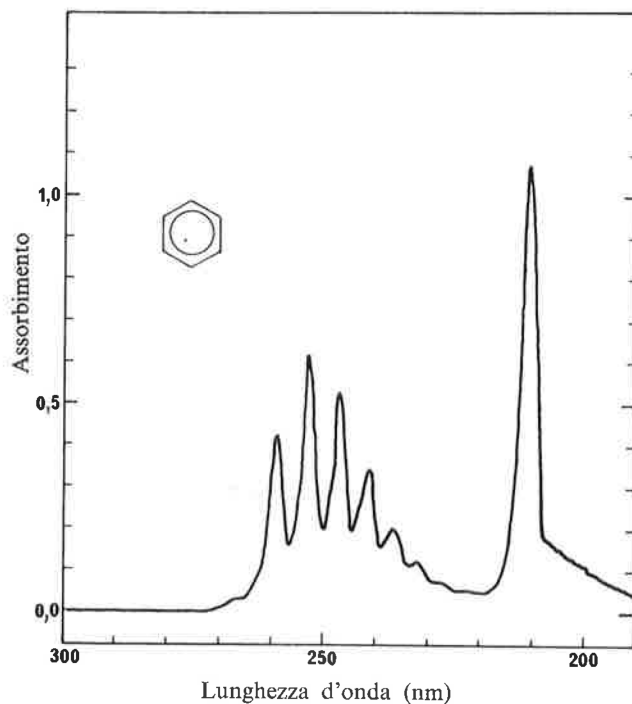


Figura 31.6. Spettro ultravioletto del benzene in soluzione di esano.