

# INTRODUZIONE ALLA SPETTROSCOPIA ORGANICA

Paolo Pengo  
Stanza 344, [ppengo@units.it](mailto:ppengo@units.it)

## OBIETTIVI DELL'INSEGNAMENTO

Determinazione della struttura di composti organici mediante l'interpretazione di dati spettroscopici/spettrometrici

## TESTI DI RIFERIMENTO/CONSIGLIATI

R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, D.L. Bryce 'Identificazione Spettrometrica di Composti Organici'  
Casa Editrice Ambrosiana.

M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh. 'Metodi Spettroscopici nella chimica organica', II Edizione, EdiSES

C. Chiappe, F. D'Andrea, G. Abbandonato, 'Tecniche spettroscopiche e identificazione di composti organici.  
Problemi svolti e da svolgere.' ETS

## MODALITÀ DI SVOLGIMENTO DELL'ESAME

L'esame finale prevede una prova scritta e una prova orale.

La prova scritta (3h) consiste nel riconoscimento della struttura di un composto organico sulla base degli spettri di massa, IR, nmr, in maniera analoga alle esercitazioni svolte in aula. Nella prova scritta deve essere individuata la struttura del composto e gli spettri interpretati nel dettaglio, così da dimostrare di essere in grado di operare in modo autonomo e saper decidere qual'è la struttura corretta sulla base delle informazioni fornite.

Per accedere all'orale è indispensabile aver riconosciuto il composto.

Nella prova orale viene discusso l'elaborato e vengono poste alcune domande sulle tecniche illustrate nel corso e sulle loro peculiarità di applicazione.

Vedi: [https://corsi.units.it/sm10/modulo/2022/339618/af\\_gen\\_cod/102sm](https://corsi.units.it/sm10/modulo/2022/339618/af_gen_cod/102sm)

## ARGOMENTI PRINCIPALI

Spettroscopia UV-Vis

Spettroscopia Infrarossa (IR) – Spettroscopia vibrazionale

Spettrometria di massa

Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR)

Aspetti teorici (principio del metodo)

Aspetti strumentali

Interpretazione del dato spettroscopico/spettrometrico

Spettroscopie

Spettrometrie

## SPETTROSCOPIA/SPETTROMETRIA

Alcune definizioni per evitare confusione!

### SPETTROSCOPIA

La **spettroscopia** è lo studio dell'assorbimento (o dell'emissione) delle **radiazioni elettromagnetiche** da parte della materia. I diversi tipi di spettroscopia si distinguono **per il tipo** di radiazione elettromagnetica, cioè la sua **lunghezza d'onda frequenza o una funzione di queste grandezze**, coinvolta nell'interazione.

Il risultato di un'analisi spettroscopica è uno **SPETTRO** che riporta una variazione dell'intensità della radiazione elettromagnetica, asse y, in funzione della lunghezza d'onda (frequenza o altro), asse x, a seguito dell'interazione con la materia.

### SPETTROMETRIA

La **spettrometria** è misurazione (determinazione) di uno spettro, NON necessariamente a seguito dell'interazione della radiazione elettromagnetica con la materia.

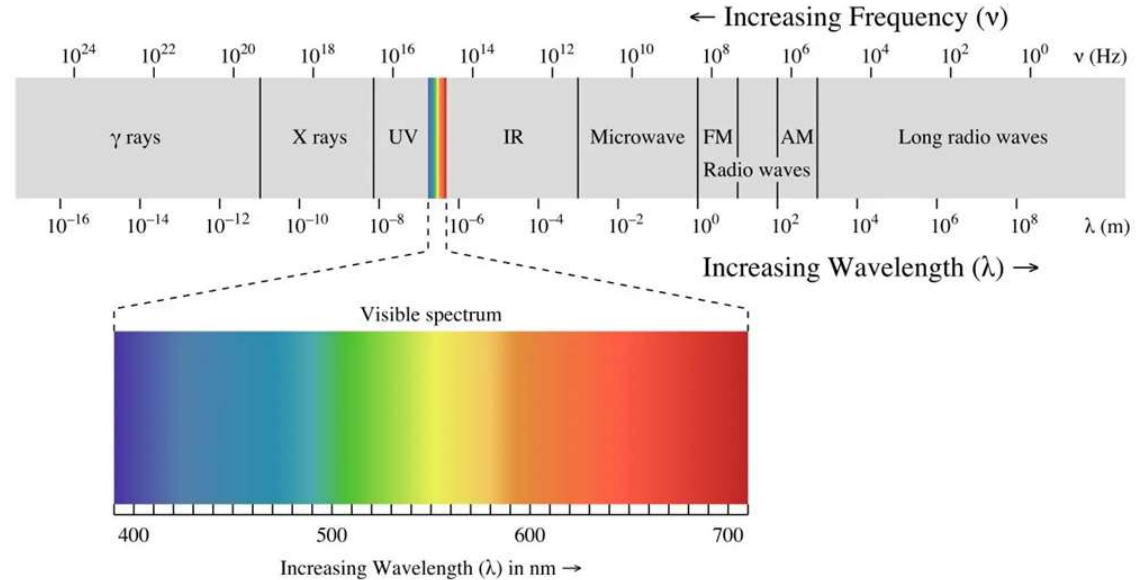
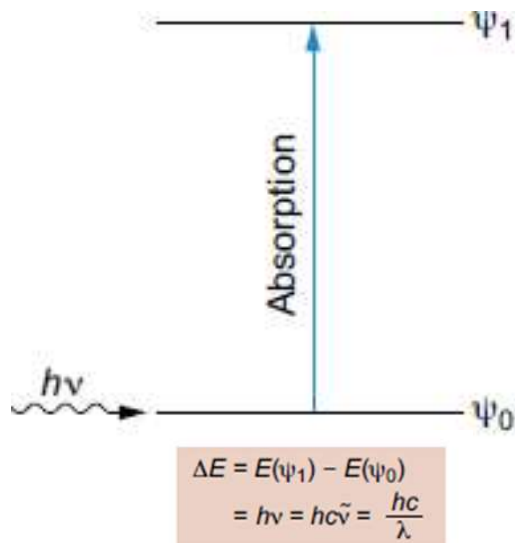
In questo caso lo spettro riporta sull'asse x una grandezza che non è legata alla radiazione elettromagnetica.

## SPETTROSCOPIA UV-VIS

La spettroscopia UV-Vis si basa sulla promozione di transizioni ELETTRONICHE  
Cioè un elettrone della molecola viene eccitato in un orbitale molecolare vuoto di più alta energia a seguito dell'assorbimento di un fotone di energia adatta.

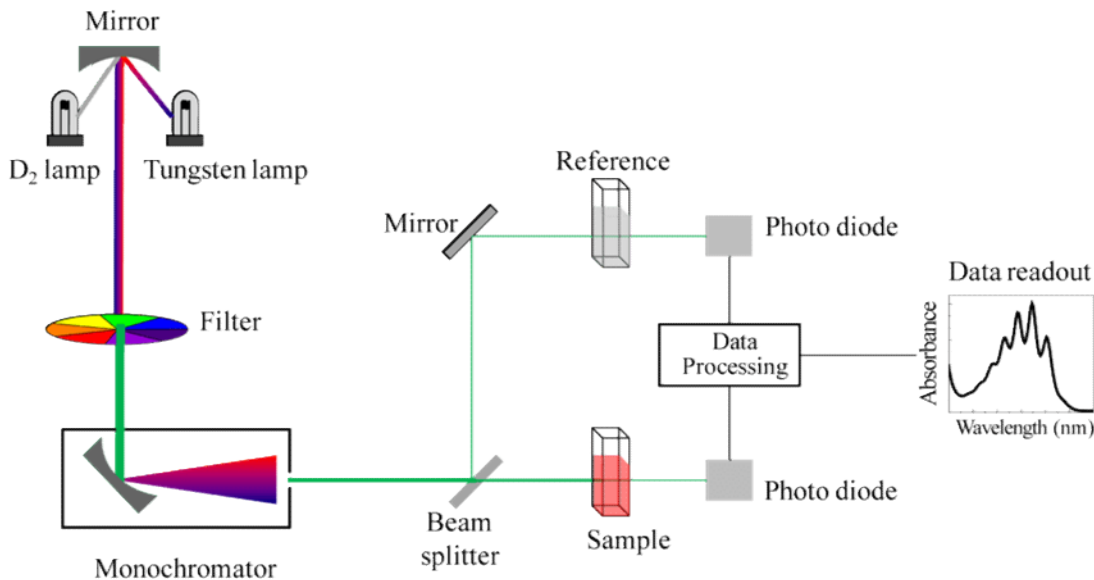
Più propriamente si dice che se un fotone di energia appropriata colpisce una molecola nel suo **stato fondamentale** ( $\Psi_0$ ) questo può essere assorbito e porta la molecola in uno stato **elettronicamente eccitato** ( $\Psi_1$ ).

La spettroscopia UV-Vis è quindi una spettroscopia di ASSORBIMENTO



# SPETTROSCOPIA UV-VIS

Lo spettrofotometro UV-Vis a **doppio raggio**



- L'elaborazione del dato consiste nel calcolo del  $\log\left(\frac{I_0}{I_T}\right)$  cioè l'assorbanza per ogni lunghezza d'onda

- Gli spettrofotometri UV-Vis sono strumenti a **scansione**
- In genere montano **due lampade** una al D<sub>2</sub> per la regione dell'UV (fino a circa 360 nm) ed una lampada al tungsteno per la regione del visibile, in qualche caso anche fino a 1000 nm
- La radiazione policromatica viene suddivisa nelle sue componenti da un **monocromatore**, in genere un reticolo di diffrazione. La rotazione del monocromatore permette di selezionare la radiazione di una determinata lunghezza d'onda
- In uscita dal monocromatore il fascio viene diviso in due. di questi due nuovi fasci uno viene inviato all'analita ed uno 'al riferimento' che in genere è il solvente in cui l'analita è disciolto
- i fasci trasmessi vengono convogliati ai detector, in genere dei **fotodiodi**

# SPETTROSCOPIA UV-VIS

Come ci accorgiamo che una molecola assorbe?

When visible light of a particular spectral color is absorbed, the human eye recognizes the **complementary color**:

**Absorbed spectral color**   **Complementary color**

Violet Yellow-green

Blue Yellow

Green-blue Orange

Blue-green Red

Green Purple

Yellow-green Violet

Yellow Blue

Orange Green-blue

Red Blue-green

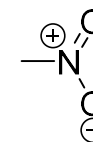
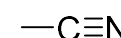
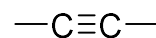
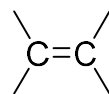
Purple Green

Spesso l'eccitazione elettronica (e quindi l'assorbimento) può essere considerata localizzata su un particolare Raggruppamento atomico che chiamiamo CROMOFORO

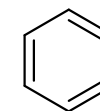
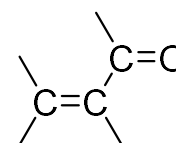
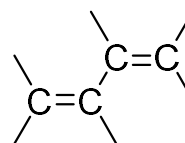
## Cromofori organici

Tipicamente un cromoforo organico è una unità insatura che è suscettibile di transizioni elettroniche.

Alcuni esempi sono:



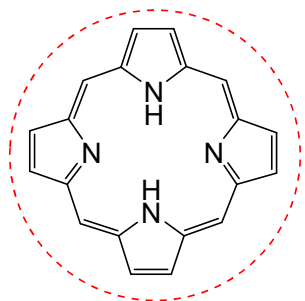
E loro combinazioni !



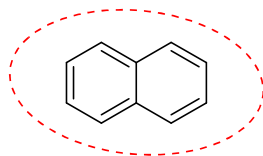
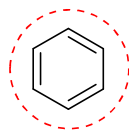


# SPETTROSCOPIA UV-VIS

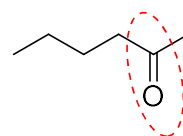
## Esempi di cromofori



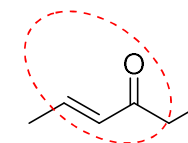
porfirina



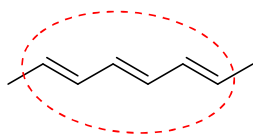
cromofori aromatici



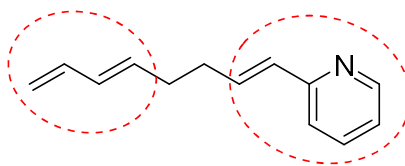
gruppo carbonilico



sistema  $\alpha,\beta$ -insaturo



sistema polienico



sistema dienico

Cromoforo aromatico  
ulteriormenteconjugato

## SPETTROSCOPIA UV-VIS

Quali sono le transizioni elettroniche che si possono avere?

$\sigma \rightarrow \sigma^*$      $n \rightarrow \sigma^*$      $\pi \rightarrow \pi^*$      $n \rightarrow \pi^*$

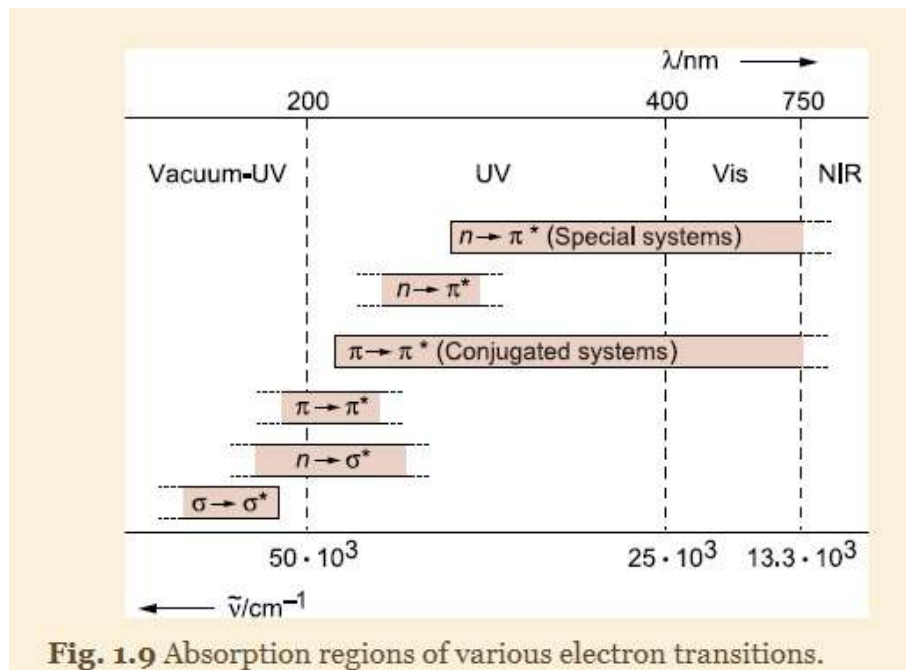


Fig. 1.9 Absorption regions of various electron transitions.

Le diverse tipologie di transizioni **hanno energie che sono diverse**, in genere vale:

$$E(\sigma \rightarrow \sigma^*) > E(n \rightarrow \sigma^*) > E(\pi \rightarrow \pi^*) > E(n \rightarrow \pi^*)$$

**$\sigma \rightarrow \sigma^*$**

Implica il trasferimento di un elettrone da un orbitale  $\sigma$  di legame ad un orbitale  $\sigma$  di antilegame

**$n \rightarrow \sigma^*$**

Implica il trasferimento di un elettrone da un orbitale 'non di legame' ad esempio da una coppia elettronica non condivisa ad un orbitale  $\sigma$  di antilegame

**$\pi \rightarrow \pi^*$**

Implica il trasferimento di un elettrone da un orbitale  $\pi$  di legame ad un orbitale  $\pi$  di antilegame

**$n \rightarrow \pi^*$**

Implica il trasferimento di un elettrone da un orbitale 'non di legame' ad esempio da una coppia elettronica non condivisa ad un orbitale  $\pi$  di antilegame

## SPETTROSCOPIA UV-VIS

Transizioni **permesse** e non **permesse (proibite)**

Perché una transizione possa avvenire è necessario che il **momento di dipolo di transizione** sia **diverso da zero**

$$M_{10} = \int \Psi_1 \mu \Psi_0 d\tau \neq 0 \quad (1)$$

Cioè: la transizione elettronica deve comportare una **ridistribuzione della densità di carica** nella molecola

Dove  $\Psi_1$  è la funzione d'onda dello **stato eccitato**,  $\Psi_0$  è la funzione d'onda dello **stato fondamentale** e  $\mu$  è l'**operatore momento di dipolo**

L'analisi delle condizioni per cui vale la (1) porta alla definizione di quelle che vengono chiamate **regole di selezione**

Le transizioni che soddisfano la (1) si dicono **permesse**

Le transizioni che non soddisfano la (1) si dicono **proibite**

## SPETTROSCOPIA UV-VIS

### Transizioni **permesse** e non **permesse (proibite)**

- Non ci sia variazione del momento angolare di spin e della molteplicità di spin della molecola (imperativo)
- Le funzioni d'onda  $\Psi_1$  e  $\Psi_0$  devono avere **parità** diversa (se così non è si parla di esclusione per simmetria)
- Ci sia sovrapposizione tra gli orbitali coinvolti nella transizione (se manca si parla di esclusione per mancata sovrapposizione)

### Transizioni rilevanti in spettroscopia UV-Vis organica

Le transizioni elettroniche rilevanti in spettroscopia UV-Vis organica sono **due**:  $\pi \rightarrow \pi^*$   $n \rightarrow \pi^*$

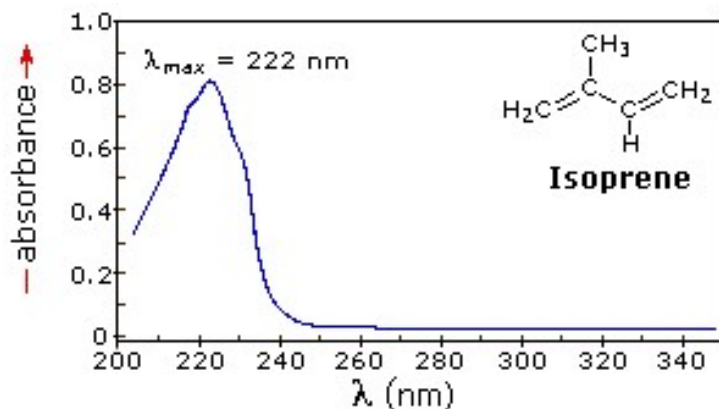
$\pi \rightarrow \pi^*$  Sono **permesse**,  $\epsilon > 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  e cresce se il sistema  $\pi$  è coniugato

$n \rightarrow \pi^*$  Sono in genere **proibite**, tuttavia si osservano ed  $\epsilon$  vale circa  $100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Le transizioni  $\sigma \rightarrow \sigma^*$   $n \rightarrow \sigma^*$  Cadono in una regione dello spettro difficile da analizzare  $< 200 \text{ nm}$

## SPETTROSCOPIA UV-VIS

Come è fatto uno spettro di assorbimento UV-Vis (detto anche spettro ottico)?



Uno spettro UV-Vis viene generalmente registrato in soluzione, il solvente deve essere **otticamente trasparente**, cioè non assorbire lui stesso nella regione di interesse

Uno spettro UV-Vis viene generalmente presentato come un grafico che riporta la lunghezza d'onda sull'asse x e l'assorbanza sull'asse y

E' caratterizzato da **bande larghe** ogni banda corrisponde, in genere a un tipo differente di transizione

L'assorbanza è una **proprietà estensiva** dipende cioè dalla concentrazione dell'analita oltre che dal cammino ottico. Il suo valore è legato ad un parametro che è invece tipico dell'analita (è una **proprietà intensiva**), questo parametro è il **coefficiente di estinzione molare  $\epsilon$**

La lunghezza d'onda alla quale cade il massimo di assorbimento si indica  $\lambda_{max}$  ed il coefficiente di estinzione a questa lunghezza d'onda si indica  $\epsilon_{max}$

## SPETTROSCOPIA UV-VIS

Legge di Lambert e Beer

L'assorbanza di una soluzione di un analita alla concentrazione molare  $C$ , determinata in una cuvetta di cammino ottico  $b$  è data da:

$$A = \epsilon b C$$

Come detto il coefficiente di estinzione molare  $\epsilon$  dipende solo dalla natura dell'analita.

I valori di  $\epsilon$  sono in genere **piccoli** ( $<1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) per transizioni **non permesse** mentre assumono valori notevoli ( $\approx 10000$ - $100000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) per **transizioni permesse**

La dipendenza lineare dell'assorbanza dalla concentrazione permette l'analisi quantitativa della concentrazione incognita di una soluzione di un analita previa costruzione di una **curva di calibrazione**.

La pendenza di questa retta è proprio il coefficiente di estinzione molare.

## SPETTROSCOPIA UV-VIS

### Gruppi Auxocromi (che 'incrementano il colore')

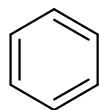
Sono gruppi che quando sono legati al cromoforo ne modificano le proprietà di assorbimento.

Un auxocromo è un gruppo funzionale di atomi con una o più coppie solitarie di elettroni che quando legati a un cromoforo alterano sia la lunghezza d'onda che l'intensità dell'assorbimento. Aumentano sia la lunghezza d'onda di assorbimento sia il coefficiente di estinzione molare

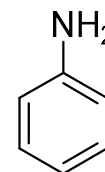
Tra i gruppi auxocromi ci sono: i gruppi idrossile ( $-OH$ ), amminico ( $-NH_2$ ), aldeide ( $-CHO$ ), mercapto ( $-SH$ ) etc.

Un gruppo auxocromo non necessariamente dà assorbimenti rilevanti quando isolato

La combinazione di un cromoforo ed un gruppo auxocromo genera un nuovo cromoforo con proprietà diverse rispetto a quello di partenza



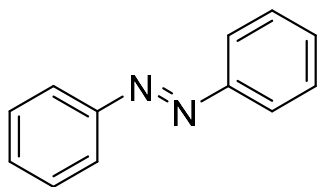
$$\lambda_{\max} = 256 \text{ nm} \quad \epsilon_{\max} = 200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$



$$\lambda_{\max} = 280 \text{ nm} \quad \epsilon_{\max} = 1430 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

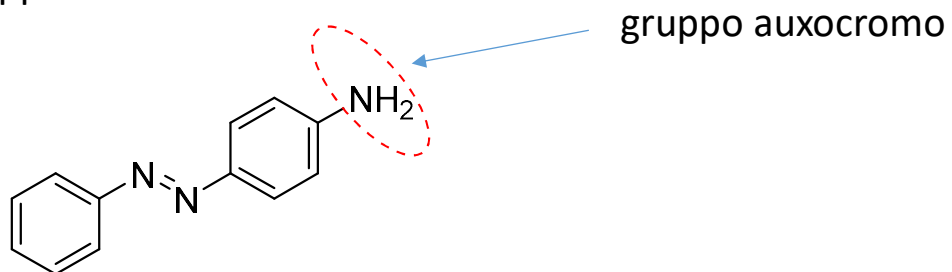
## SPETTROSCOPIA UV-VIS

Esempi di molecole con gruppi auxocromi

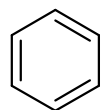


$$\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$$

diazobenzene

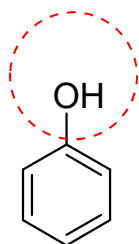


$$\lambda_{\text{max}} = 389 \text{ nm (dipendente dal pH)}$$



$$\lambda_{\text{max}} = 256 \text{ nm}$$

$$\epsilon_{\text{max}} = 200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$



$$\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ nm}$$

$$\epsilon_{\text{max}} \approx 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$



## SPETTROSCOPIA UV-VIS

### Effetto batocromo

Quando un gruppo legato ad un cromoforo sposta il massimo di assorbimento a lunghezze d'onda **maggiori** rispetto al sistema non sostituito si dice che ha un effetto **batocromo** e che causa uno **spostamento batocromico** o spostamento verso il rosso o red shift. Dipende dalla coniugazione ed è influenzato dal solvente

### Effetto ipsocromo

Quando un gruppo legato ad un cromoforo sposta il massimo di assorbimento a lunghezze **inferiori** d'onda maggiori rispetto al sistema non sostituito si dice che ha un effetto **ipsocromo** e che causa uno **spostamento ipsocromico** o spostamento verso il rosso o blue shift. Dipende dalla coniugazione ed è influenzato dal solvente

### Effetto ipercromico

Quando un gruppo legato ad un cromoforo **aumenta** il coefficiente di estinzione molare rispetto al sistema non sostituito si dice che ha un effetto **ipercromico** e questo è in genere dovuto ad un aumento della coniugazione

### Effetto ipocromico

Quando un gruppo legato ad un cromoforo **diminuisce** il coefficiente di estinzione molare rispetto al sistema non sostituito si dice che ha un effetto **ipocromico** e questo è in genere dovuto ad una diminuzione della coniugazione

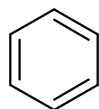
## SPETTROSCOPIA UV-VIS

### Effetto batocromo

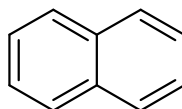
Quando un gruppo legato ad un cromoforo sposta il massimo di assorbimento a lunghezze d'onda **maggiori** rispetto al sistema non sostituito si dice che ha un effetto **batocromo** e che causa uno **spostamento batocromico** o spostamento verso il rosso o red shift.

Lo spostamento del massimo di assorbimento a lunghezze d'onda maggiori è dovuto ad una diminuzione della differenze di energia tra gli orbitali coinvolti nella transizione

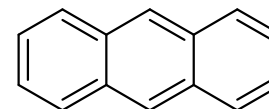
Si osserva quando la **coniugazione aumenta** o per introduzione di un sostituito **elettron donatore**



$$\lambda_{\max} = 256 \text{ nm}$$
$$\epsilon_{\max} = 200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$



$$\lambda_{\max} = 275 \text{ nm}$$
$$\epsilon_{\max} = 5700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$



$$\lambda_{\max} = 357 \text{ nm}$$
$$\epsilon_{\max} = 6400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

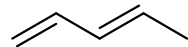
# SPETTROSCOPIA UV-VIS

## Effetto batocromo



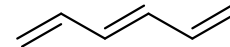
etilene

$$\lambda_{\max} = 170 \text{ nm}$$
$$\epsilon_{\max} = 15500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$



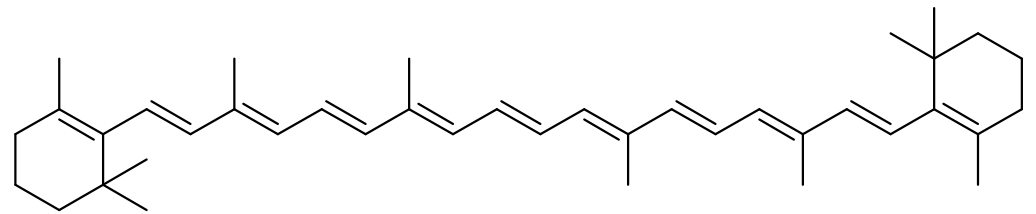
1,3-butadiene

$$\lambda_{\max} = 217 \text{ nm}$$
$$\epsilon_{\max} = 20900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$



1,3,5-esatriene

$$\lambda_{\max} = 274 \text{ nm}$$
$$\epsilon_{\max} = 50000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

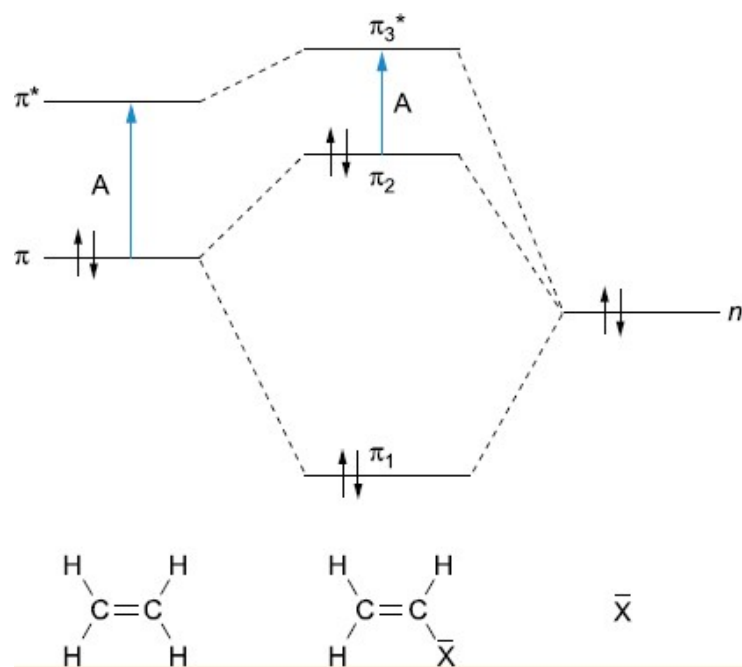


$\beta$ -carotene

$$\lambda_1 = 425 \text{ nm}; 477 \text{ nm}$$
$$\epsilon_1 = 1,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

# SPETTROSCOPIA UV-VIS

## Origine dell' effetto batocromo



Consideriamo l'etene come esempio e immaginiamo di legare ad uno degli atomi di carbonio un gruppo che possieda dei doppietti liberi, cioè elettroni in orbitali  $n$ .

La presenza di orbitali  $n$  perturba la struttura elettronica dell'etene

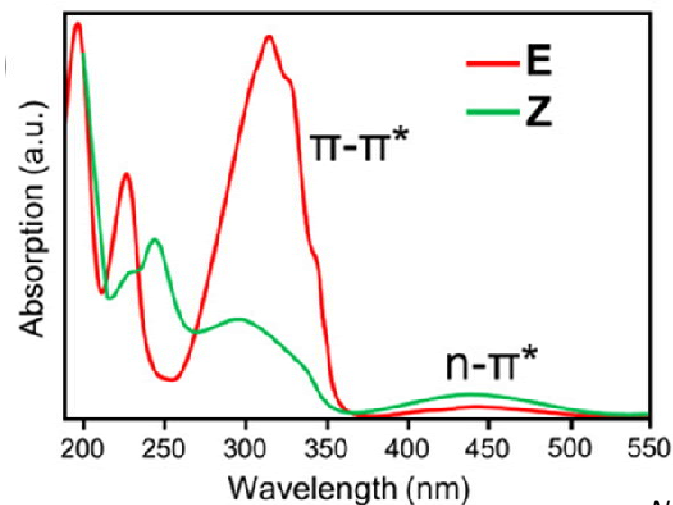
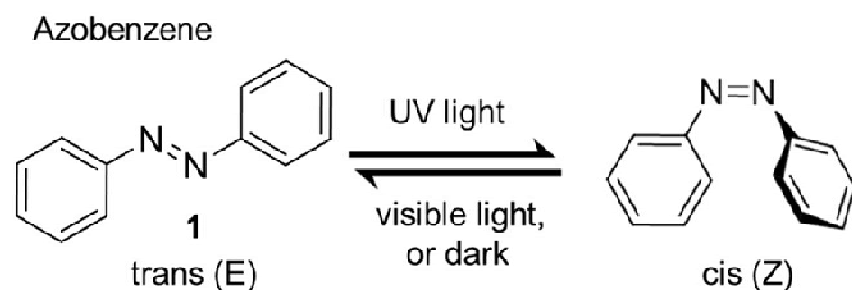
## SPETTROSCOPIA UV-VIS

### Effetto ipsocromo

Quando un gruppo legato ad un cromoforo sposta il massimo di assorbimento a lunghezze **inferiori** d'onda maggiori rispetto al sistema non sostituito si dice che ha un effetto **ipsocromo** e che causa uno **spostamento ipsocromico** o spostamento verso il rosso o blue shift.

Lo spostamento del massimo di assorbimento a lunghezze d'onda maggiori è dovuto ad un **aumento** della differenze di energia tra gli orbitali coinvolti nella transizione

Si osserva quando la **coniugazione diminuisce**

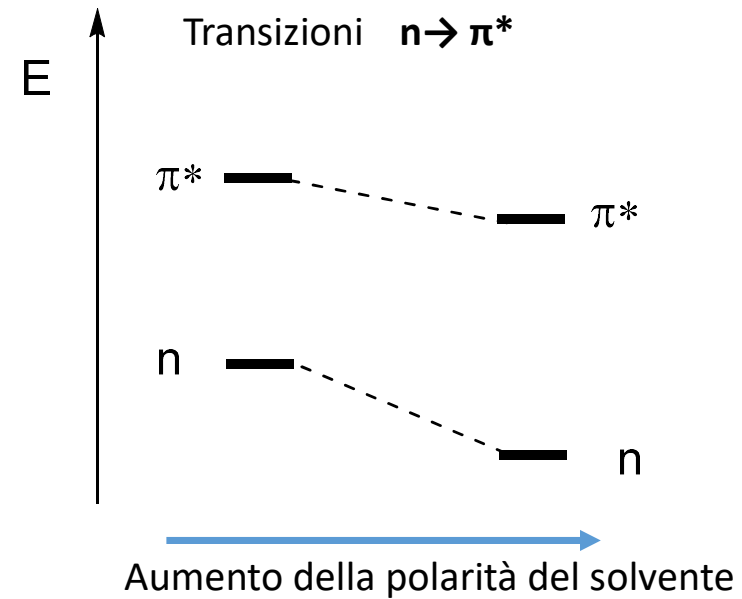
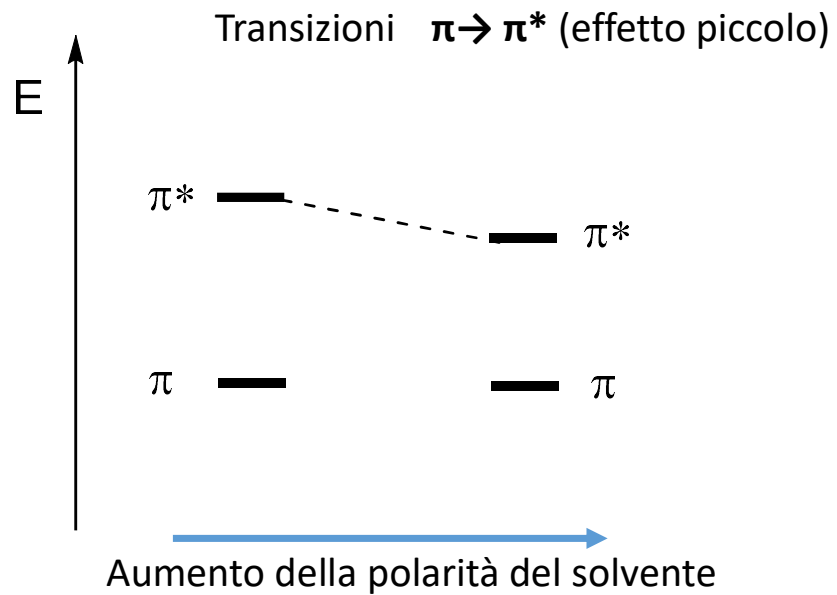


## SPETTROSCOPIA UV-VIS

### Effetti batocromo e ipsocromo, influenza del solvente

Se lo stato eccitato è **più polare** dello stato fondamentale **solventi polari** causano un effetto batocromo

Se lo stato eccitato è **meno polare** dello stato fondamentale **solventi polari** causano un effetto ipsocromo



# SPETTROSCOPIA UV-VIS

## Effetti batocromo e ipsocromo, influenza del solvente

$n \rightarrow \pi^*$  benzofenone

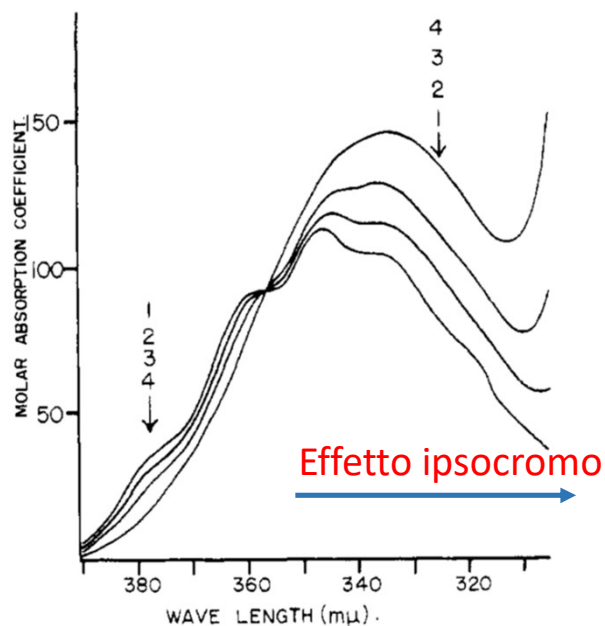
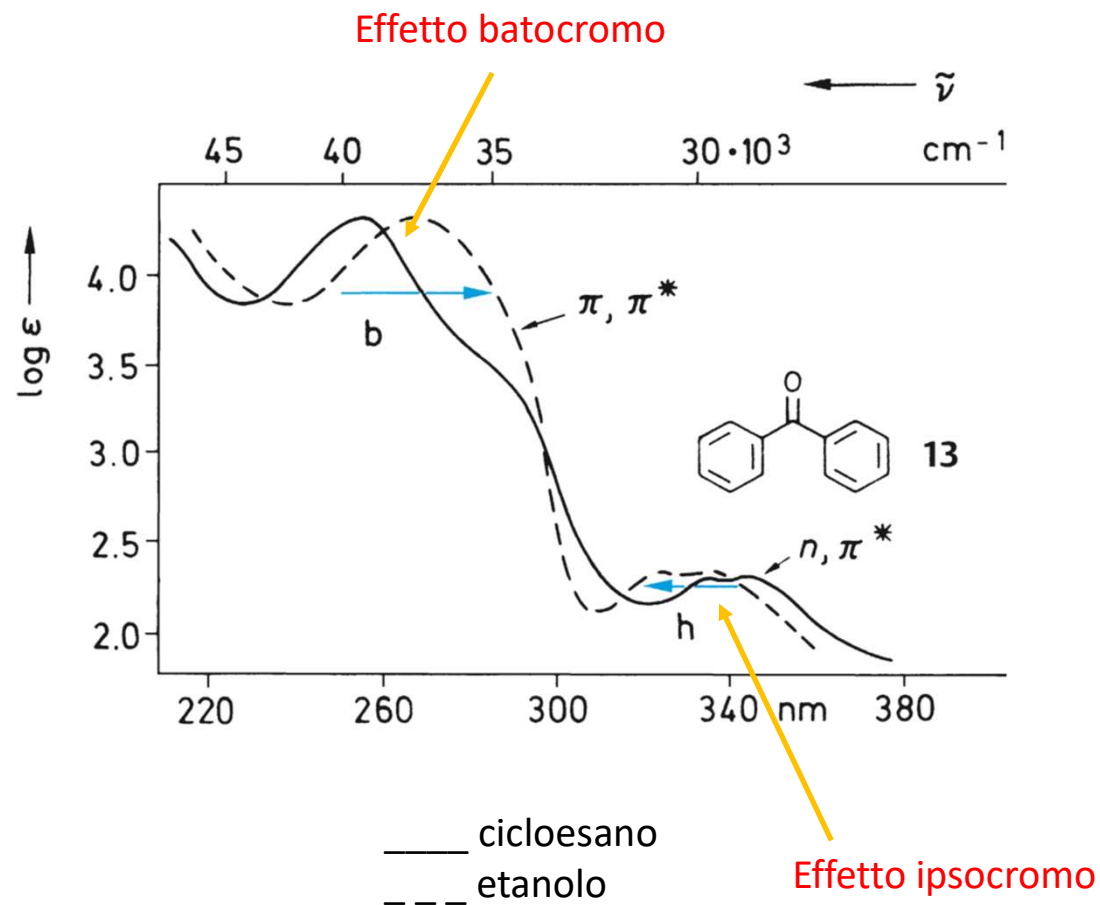


Fig. 7.—Effect of ethanol on the  $n-\pi^*$  absorption spectrum of benzophenone: solutions of benzophenone,  $5.3 \times 10^{-3}$  mole/l., in hexane-ethanol solvent; ethanol in volume per cent: curve 1, 0, curve 2, 5, curve 3, 20, curve 4, 80%.

*J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 6, 1317–1322

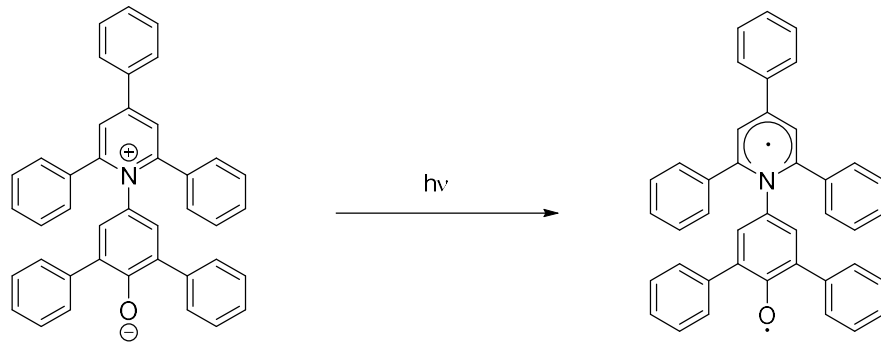


— cicloesano  
 --- etanolo

Effetto ipsocromo

## SPETTROSCOPIA UV-VIS

Un caso speciale di effetto del solvente, l'esempio delle bande a trasferimento di carica (CT)



Stato fondamentale

Stato eccitato

solvente	$\lambda_{\max}$ (nm)
Metanolo	516
Etanolo	550
DMSO	634
Acetone	678
<i>o</i> -xilene	824

Perché si osserva questo comportamento?



# SPETTROSCOPIA UV-VIS

## Composti carbonilici

I composti carbonilici hanno due principali transizioni UV-Vis:  $\pi \rightarrow \pi^*$  permessa  $n \rightarrow \pi^*$  proibita

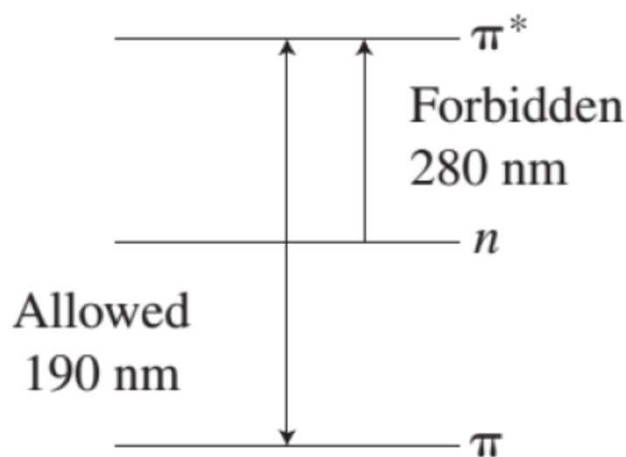


Table 1.11  $n \rightarrow \pi^*$  Transitions in saturated carbonyl compounds

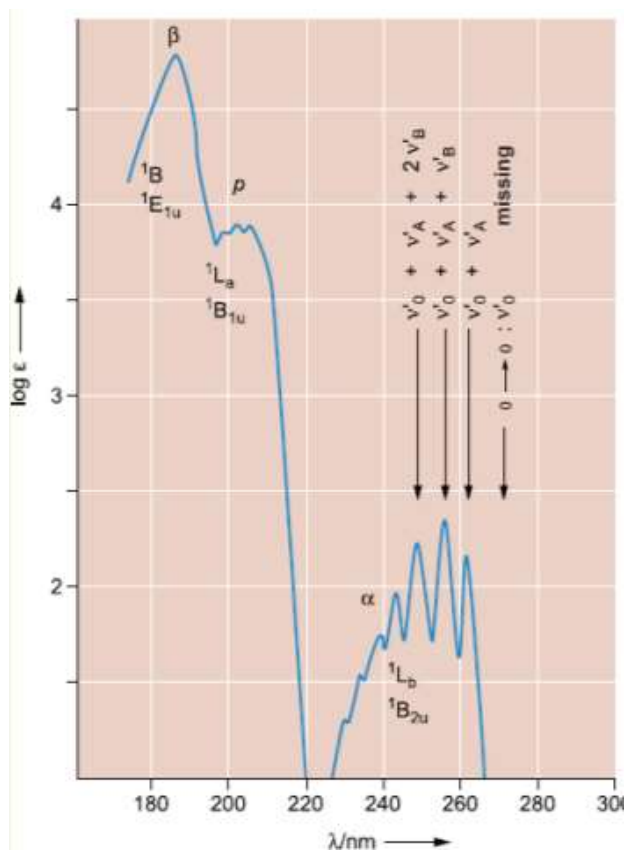
Compound	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ )	Solvent
Acetaldehyde	293	12	Hexane
Acetone	279	15	Hexane
Acetyl chloride	235	53	Hexane
Acetic anhydride	225	50	Iso-octane
Acetamide	205	160	Methanol
Ethyl acetate	207	70	Petroleum ether
Acetic acid	204	41	Ethanol

Sostituenti con doppietti elettronici hanno un effetto **ipsocromo** sulla banda  $n \rightarrow \pi^*$

Questi sostituenti aumentano l'energia degli orbitali  $\pi$  e  $\pi^*$  (fungono da donatori  $\pi$ ) e diminuiscono l'energia degli orbitali  $n$  (fungono da  $\sigma$  accettori) in risultato è una energia di transizione maggiore rispetto ad un gruppo carbonilico non sostituito

# SPETTROSCOPIA UV-VIS

## Il cromoforo benzenico



Se si escludono le transizioni  $\sigma\text{-}\sigma^*$ , lo spettro UV-Vis del cromoforo benzenico consiste di **tre bande**

Sono tutte e tre sono transizioni  $\pi\text{-}\pi^*$  (la spiegazione per perché ciò accade è fuori dall'ambito di questo insegnamento).

Solo la banda a 184 nm è dovuta a una transizione permessa ( $\epsilon = 60000$ ); le altre due sono proibite per simmetria.

Per la banda a 202 nm si ha  $\epsilon = 8000$ , per la banda a 255 nm si ha  $\epsilon = 200$ .

Queste tre bande cadono a 184 e 202 nm (bande primarie o bande K o E1 ed E1) e 255 nm (banda secondaria)

La banda secondaria ha una 'struttura fine' dovuta all'accoppiamento con le Vibrazioni molecolari, questa particolarità viene persa in solventi polari o per introduzione di un sostituente.

## SPETTROSCOPIA UV-VIS

**Il cromoforo benzenico**, effetto dei sostituenti con **elettroni non condivisi**

Sostituente	Primaria		Secondaria	
	$\lambda_{\max}$	$\epsilon$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon$
-H	204	7400	254	200
-OH	210	6200	270	1450
-NH <sub>2</sub>	230	8600	280	1430
-Cl	210	7400	264	190
-COOH	230	11600	273	970

Causano un effetto batocromo sulle bande primaria e secondaria

## SPETTROSCOPIA UV-VIS

**Il cromoforo benzenico, effetto dei sostituenti elettron donatori ed elettron attrattori**

**Elettron donatori, sono donatori ma non estendono il sistema  $\pi$  della molecola**

Sostituente	Primaria		Secondaria	
	$\lambda_{\max}$	$\epsilon$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon$
-H	204	7400	254	200
-CH <sub>3</sub>	207	7000	261	225
-Cl	210	7400	264	190
-Br	210	7900	261	192
-OH	211	6200	270	1450
-OCH <sub>3</sub>	217	6400	269	1480
-NH <sub>2</sub>	230	8600	280	1430

**effetto batocromo sulle bande primarie e secondaria, effetto ipercromico piccolo**

## SPETTROSCOPIA UV-VIS

Il cromoforo benzenico, effetto dei sostituenti **elettron donatori** ed **elettron attrattori**

### Elettron attrattori

Sostituente	Primaria		Secondaria	
	$\lambda_{\max}$	$\epsilon$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon$
$-\text{NH}_3^+$	203	7500	254	169
$-\text{CN}$	224	13000	271	1000
$-\text{COOH}$	230	11600	273	9700
$-\text{COCH}_3$	246	9800		
$-\text{CHO}$	250	11400		
$-\text{NO}_2$	269	7800		

← No coniugazione, effetto piccolo

Estendono il sistema  $\pi$  della molecola

Sostituenti capaci di dare coniugazione (**con estensione del Sistema  $\pi$**  della molecola) con l'anello hanno un effetto batocromo sulle bande primarie e secondaria

## SPETTROSCOPIA UV-VIS

### Il cromoforo benzenico, effetto dei sostituenti

- Sostituenti con doppietti elettronici non condivisi hanno un effetto batocromo sulle bande primarie e secondaria.
- Sostituenti capaci di dare coniugazione con l'anello hanno un effetto batocromo sulle bande primarie e secondaria.
- Sostituenti elettron attrattori non hanno effetto sulla banda secondaria ma se sono capaci di dare coniugazione allora si ricade nel caso precedente.
- Nel caso di nuclei aromatici *p*-disostituiti con gruppi elettron donatori lo spettro UV-Vis è simile a quello di un composto con un solo sostituito.
- Nel caso di nuclei aromatici *p*-disostituiti con un gruppo elettron attrattore ed uno elettron donatore, la banda secondaria può essere spostata notevolmente e si osserva un effetto ipercromico.

## SPETTROSCOPIA UV-VIS

### **Alcoli, eteri, ammine, alogenuri alchilici, composti solforati**

Nelle molecole sature che contengono eteroatomi portatori di coppie di elettroni non leganti, le transizioni di tipo  $n-\sigma^*$  diventano importanti. Sono transizioni ad energia piuttosto elevata, e assorbono la radiazione che si trova all'interno di un intervallo difficilmente accessibile sperimentalmente.

Gli alcoli e le ammine assorbono nell'intervallo da 175 a 200 nm, mentre i tioli organici e i solfuri assorbono tra 200 e 220 nm.

### **Alcheni e Alchini**

Con le molecole insature diventano possibili le transizioni  $\pi-\pi^*$ . Anche queste transizioni hanno un'energia piuttosto elevata, ma le loro posizioni sono sensibili alla presenza di sostituzione, come sarà chiaro più avanti. Gli alcheni assorbono circa 175 nm e gli alchini assorbono circa 170 nm.

## SPETTROSCOPIA UV-VIS

### Disattivazione degli stati eccitati

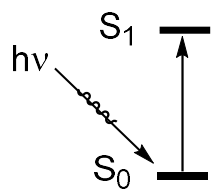
Uno stato eccitato si forma per assorbimento di radiazione elettromagnetica.

**Una volta formato qual è il destino di uno stato eccitato?**

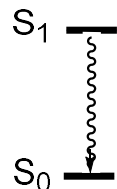
**Si disattiva! Ritornando allo stato fondamentale**    **Sempre che non possa reagire in qualche modo (reazioni fotochimiche)**

**Escludendo** reazioni fotochimiche, uno stato eccitato si può disattivare in **due modi**

Disattivazione **non radiativa** (termica)

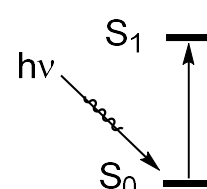


Assorbimento

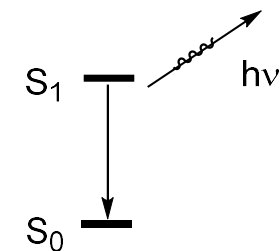


Disattivazione  
non radiativa

Disattivazione **radiativa** (per emissione)



Assorbimento



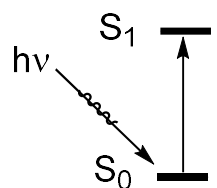
Emissione



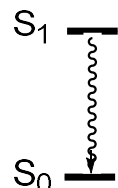
## SPETTROSCOPIA UV-VIS

### Disattivazione degli stati eccitati

### Disattivazione **non radiativa** (termica)



Assorbimento



Disattivazione  
non radiativa

L'energia in eccesso dello stato  $S_1$  viene ceduta all'ambiente attraverso moti **interni** della molecola (vibrazioni o rotazioni molecolari) o per urto con le molecole del solvente. **Sapete che illuminando un oggetto questo si riscalda! Questo è l'effetto della disattivazione non radiativa degli stati eccitati.**

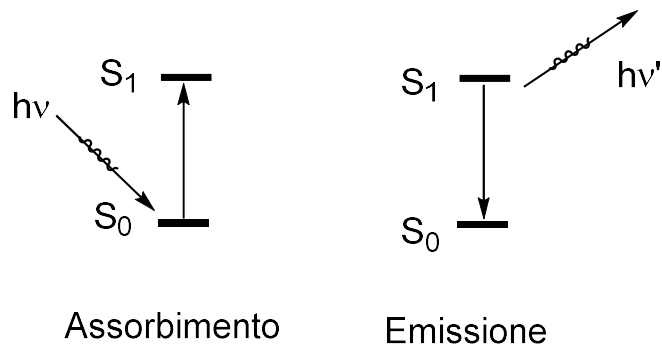
Il risultato netto del processo assorbimento seguito da disattivazione non radiativa è **la conversione di energia luminosa in energia termica.**

E' un processo comune, riguarda la grande maggioranza dei cromofori organici, **purché** si trovino in molecole **Flessibili, cioè molecole in cui i moti interni** provochino una deformazione significativa della molecola.

## SPETTROSCOPIA UV-VIS

Disattivazione degli stati eccitati

Disattivazione **radiativa** (per emissione)



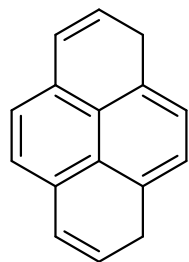
L'energia in eccesso dello stato S<sub>1</sub> viene ceduta all'ambiente per **emissione** di un quanto di radiazione elettromagnetica, cioè un fotone.

Questo processo si chiama, in generale **luminescenza**, se la disattivazione avviene tra stati con la stessa molteplicità (ad esempio due singoletti come nel caso della figura a fianco) allora si parla **di fluorescenza**.

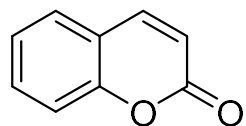
E' un processo meno comune della disattivazione non radiativa e riguarda cromofori organici **rigidi**, con una estesa **coniugazione  $\pi$** . Un esempio tipico sono molecole organiche aromatiche polinucleari ma non solo queste.

# FLUORESCENZA

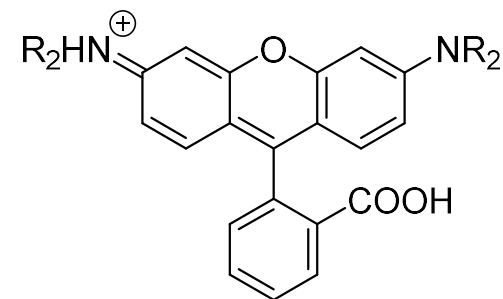
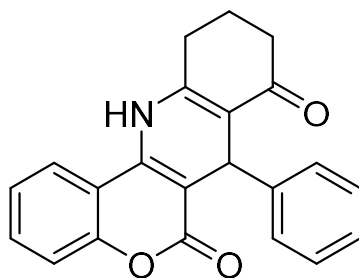
Disattivazione radiativa  $S_1 \rightarrow S_0$  esempi di molecole fluorescenti



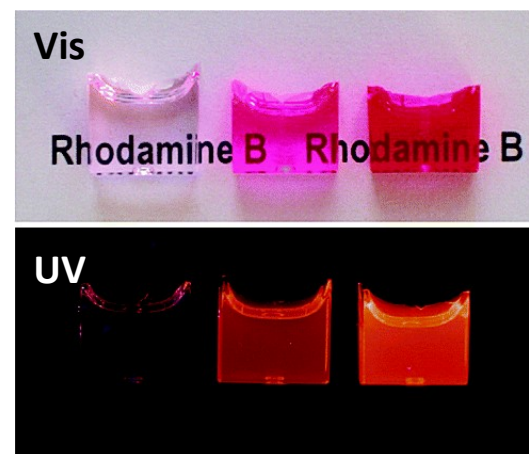
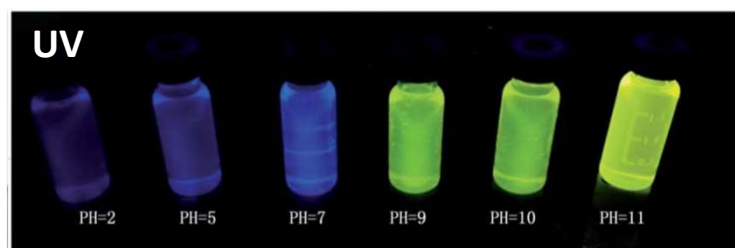
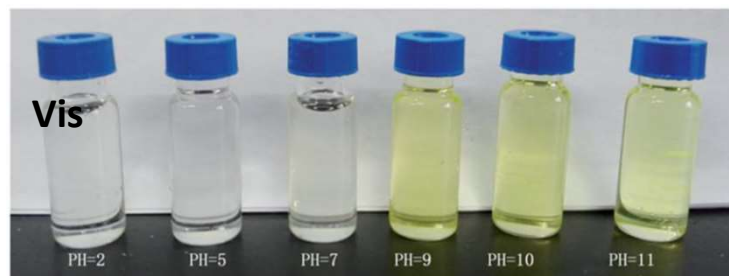
pirene



cumarina

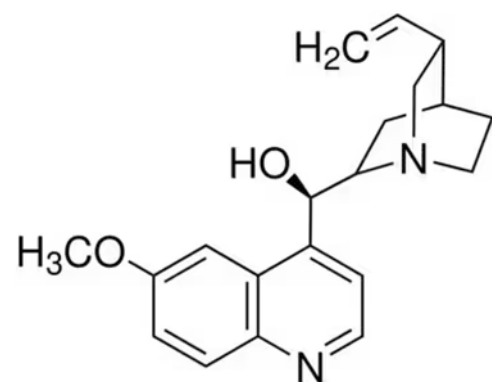


rodamina



## FLUORESCENZA

Disattivazione radiativa  $S_1 \rightarrow S_0$



Chinina

