

Spettroscopia UV-Visibile

Spettroscopia UV e Visibile

Studia le transizioni elettroniche che avvengono quando la molecola viene irraggiata con fotoni UV-Visibili, ovvero tra **100 - 800 nm**

Ultravioletto:

1) **UV-A** (400 - 315 nm), **UV-B** (315 - 280 nm) e **UV-C** (280 - 100 nm)

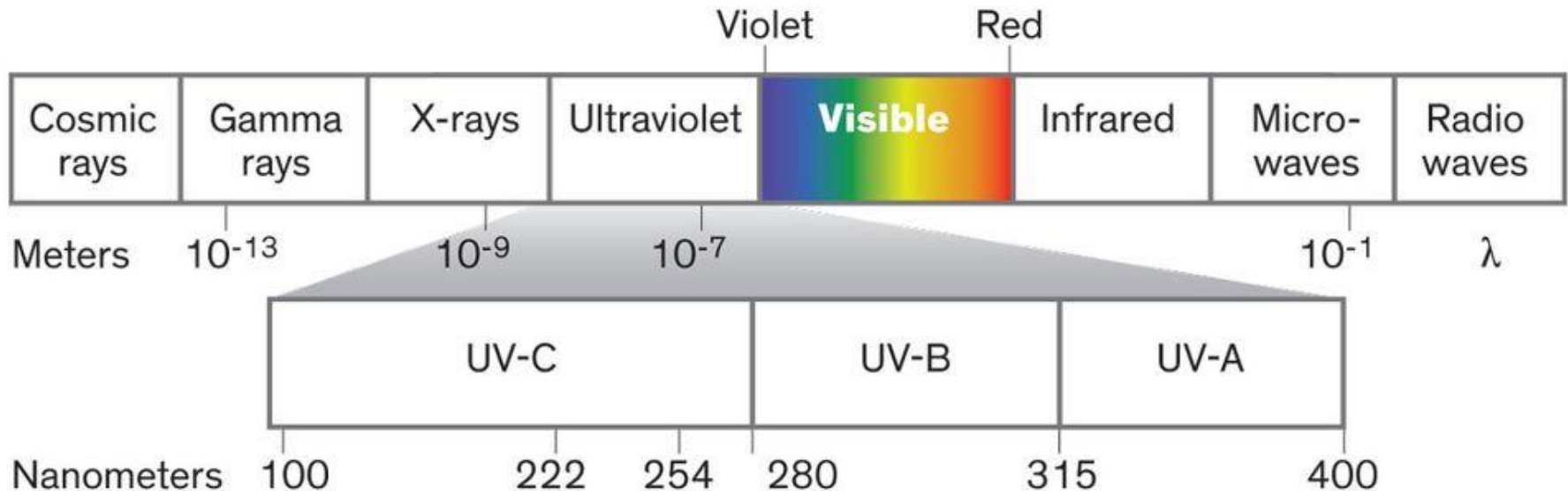
2) **UV lontano** e **UV-Vicino**:

- UV lontano (o sotto vuoto o raggi X soft): 100 - 200 nm
 - O_2 e CO_2 assorbono fortemente in questa zona
- UV vicino: 200 - 380 nm

Visibile:

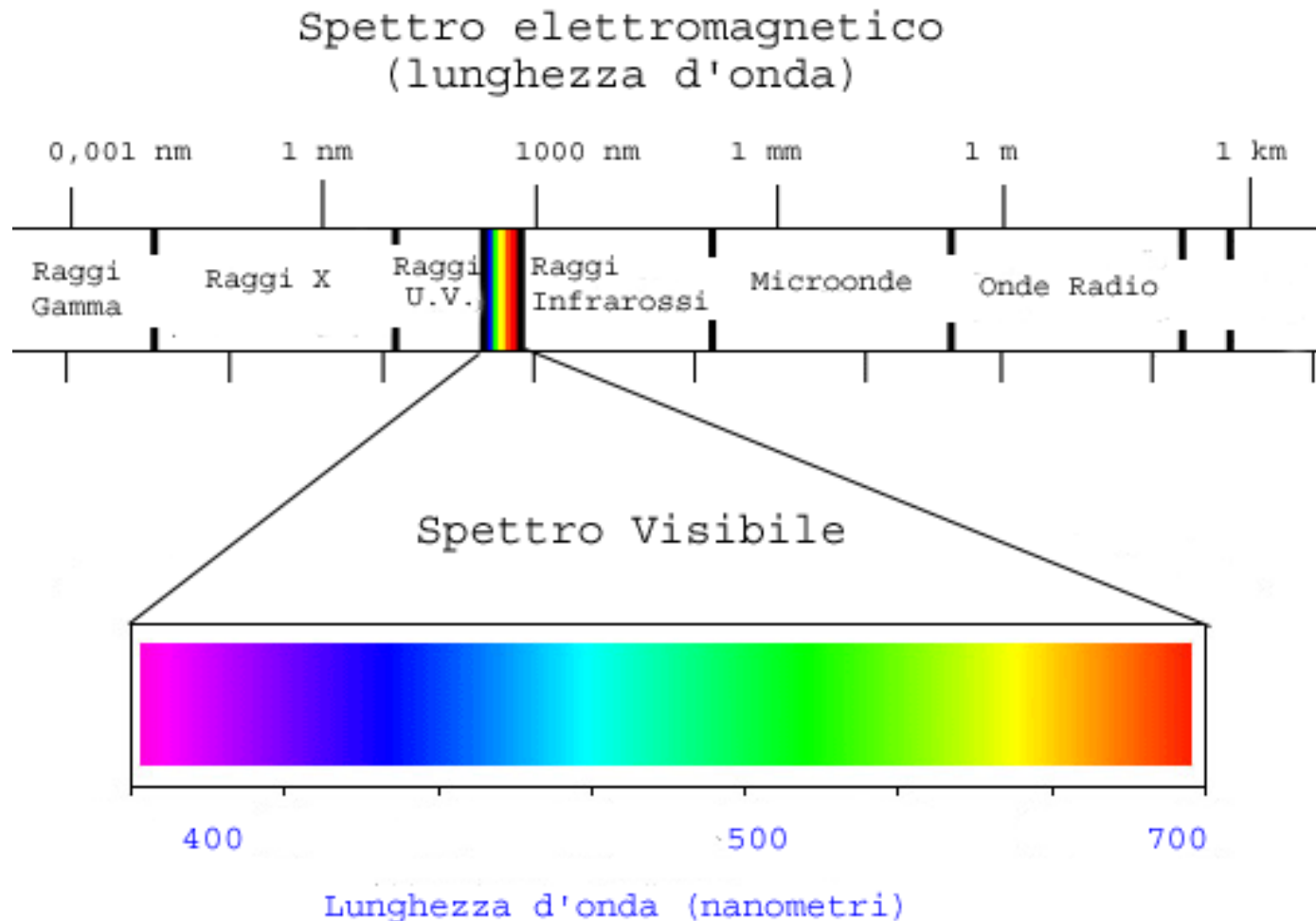
- Visibile: 400 - 700 nm

Spettroscopia UV e Visibile



UV-A (400 - 315 nm), UV-B (315 - 280 nm) e UV-C (280 - 100 nm)

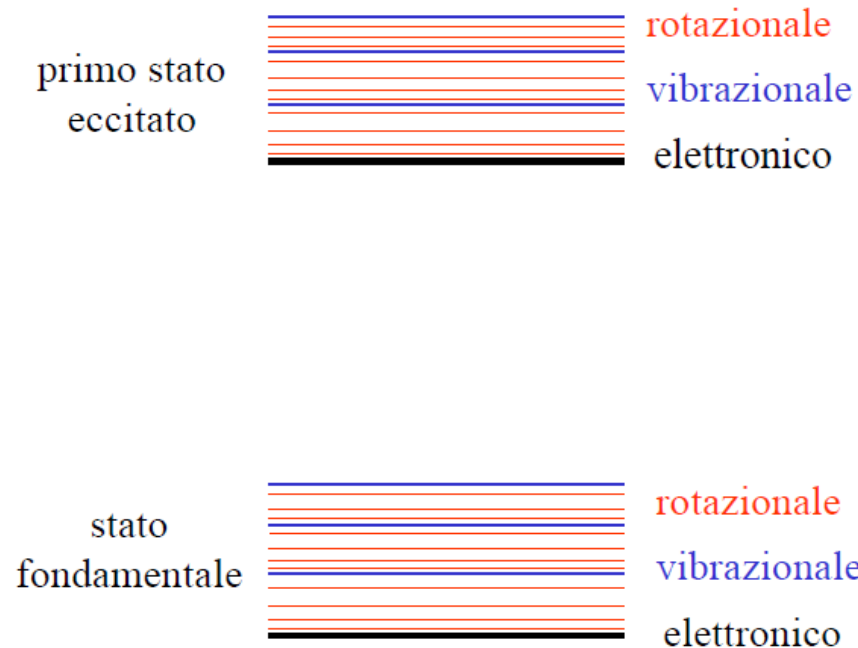
Spettroscopia UV e Visibile



Spettroscopia UV e Visibile

- La radiazione UV-visibile promuove il passaggio di un **eletttrone** di una specie chimica (esempio: atomo o molecola) da un certo livello energetico ad uno superiore
- Tali transizioni in genere, necessitano di una quantità di energia valutabile intorno alle **100 Kcal/mol** (energie fotoni UV-Vis)
- Un ordine di grandezza superiore all'energia necessaria per far avvenire le transizioni **vibrazionali** in una molecola (circa **10 Kcal/mol**)
- Questo significa che l'energia necessaria per far avvenire una transizione elettronica è anche in grado di provocare contemporaneamente transizioni vibrazionali e rotazionali

Livelli Energetici in una Molecola



Ogni livello energetico elettronico (linee nera) in una molecola è suddiviso in livelli vibrazionali (linee blu) che a loro volta sono divisi in livelli rotazionali (linee rosse).

$$E_{\text{elettronica}} > E_{\text{vibrazionale}} > E_{\text{rotazionale}}$$

Spettroscopia UV e Visibile

- Nella spettroscopia UV-Vis si misura l'**attenuazione della radiazione** elettromagnetica come conseguenza del suo passaggio attraverso un determinato campione.
- Le misure di assorbimento possono essere effettuate a una **singola lunghezza d'onda** o in un **intervallo spettrale**.
- Gli spettri sono generalmente registrati sul campione (molecola studiata) solubilizzato in un **solvente** che non assorbe nella zona di assorbimento del campione.

Spettroscopia UV e Visibile

- Attualmente è **poco utilizzata per l'identificazione della struttura** dei composti organici, deve essere accoppiata ad altre tecniche.
- Utilizzata maggiormente nelle **misure quantitative**.
- La concentrazione di un analita in soluzione può essere determinata facilmente e con estrema accuratezza (legge di Lambert e Beer).
- Largamente utilizzata per seguire una cinetica di reazione. È possibile valutare come si modifica la concentrazione di un prodotto di interesse nel tempo.

Tutti i composti organici assorbono luce UV!!!

- Legami **C-C** e **C-H** (alcani, composti saturi) e gruppi funzionali **C=C isolati** (olefine, composti insaturi) assorbono nell'UV sotto vuoto (100 - 200 nm). In genere sono transizioni non sono accessibili con le classiche strumentazioni e quindi non utili a fini analitici
- Il gruppo **C=O** (gruppo carbonilico) di aldeidi, chetoni, esteri, ammidi, acidi carbossilici, ecc.; **gli anelli aromatici e doppi legami coniugati** assorbono nell'UV vicino (200 - 380 nm)

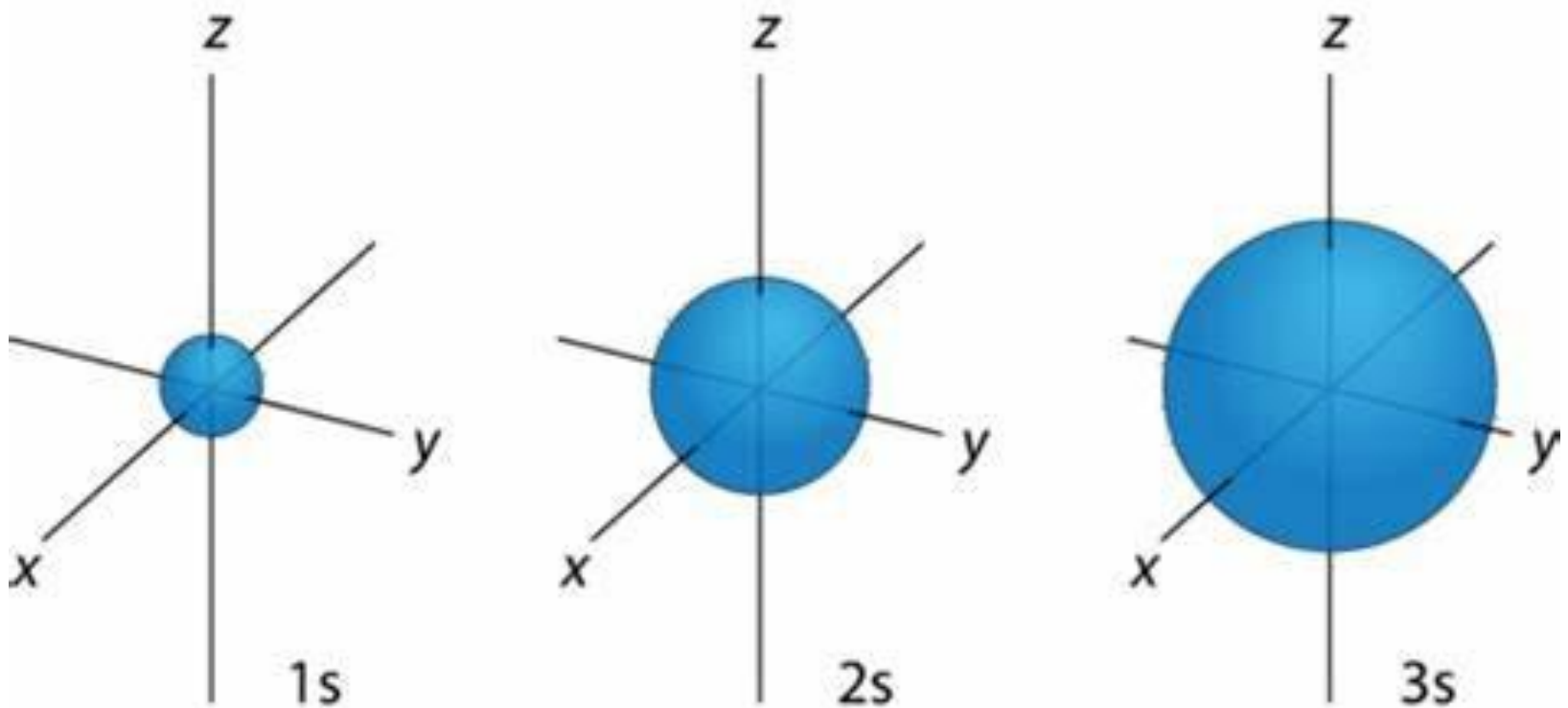
Cromofori

- Sono i **gruppi funzionali** contenuti in una molecola responsabili dell'assorbimento della luce (ossia che i suoi elettroni interagiscono con i fotoni).
- Sono utili dal punto di vista analitico solo quelli che assorbono sopra 200 nm
- Per le molecole organiche la trattazione delle transizioni elettroniche dovute all'assorbimento di un fotone viene descritta con il metodo degli **Orbitali Molecolari** (che si ottengono mescolando tra loro **Orbitali Atomici** degli atomi che costituiscono la molecola).

Orbitali Atomici....un ripasso!

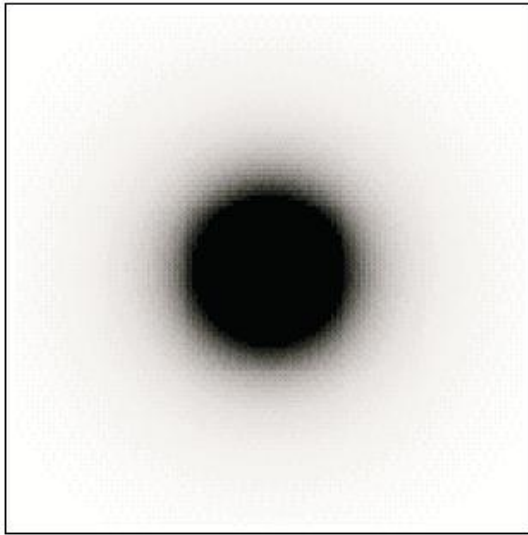
- Un **orbitale atomico** è una funzione d'onda Ψ che descrive il comportamento di un elettrone in un atomo.
- La funzione d'onda Ψ in sé non ha un particolare significato fisico, mentre il suo **modulo al quadrato** rappresenta la densità di probabilità di trovare l'elettrone in una determinata posizione nella zona di spazio attorno al nucleo dell'atomo.
- In particolare la "**forma**" degli orbitali atomici corrisponde alla superficie dello spazio attorno al nucleo dove l'elettrone può trovarsi con elevata probabilità.
- Tale definizione di orbitale atomico a partire dalle funzioni d'onda, che descrivono il comportamento dell'elettrone in senso probabilistico, è necessaria poiché in base al principio di **indeterminazione di Heisenberg** non è possibile conoscere simultaneamente, con precisione arbitraria, posizione e quantità di moto di una particella del mondo microscopico come l'elettrone.

Orbitali Atomici di tipo s

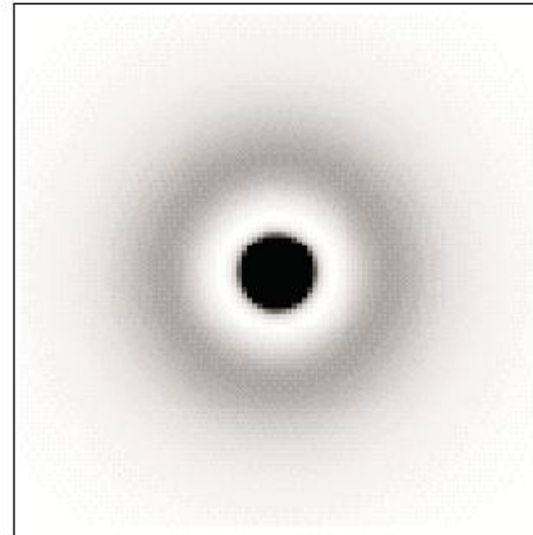


Gli orbitali atomici di tipo **s** hanno tutti la forma sferica, si differenziano però per dimensioni e per energia (numero quantico principale: n). L'orbitale **s** con minore energia è l'orbitale **1s** che dimensionalmente è anche il più piccolo e vicino al nucleo

Orbitali Atomici di tipo s



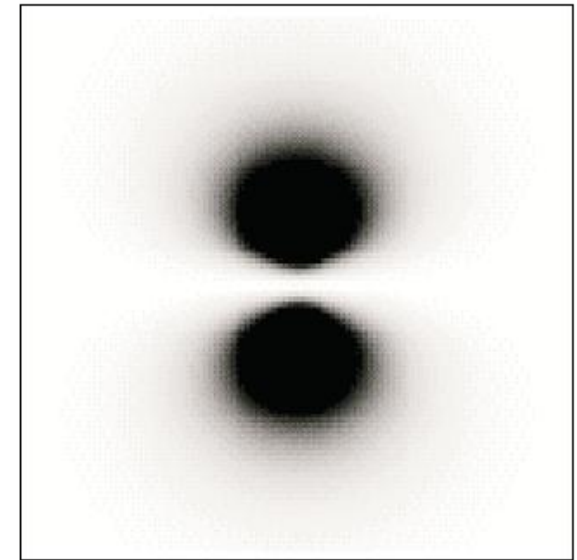
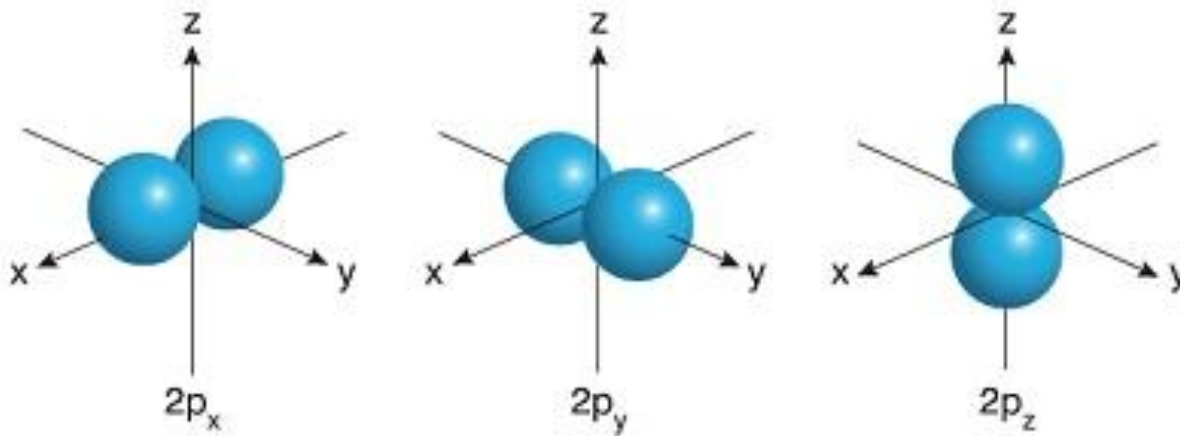
density plot of 1s orbital



density plot of 2s orbital

L'orbitale 2s, come l'orbitale 1s, è sferico. Ci sono due differenze tra questi orbitali. Uno è che l'orbitale 2s è più grande, quindi è più probabile che un elettrone in un orbitale 2s venga trovato più lontano dal nucleo di un elettrone in un orbitale di 1 s. L'altra differenza tra gli orbitali è che, all'interno dell'orbitale 2s ma non all'interno dell'orbitale 1s, esiste una regione in cui non è presente densità elettronica (nodo radiale).

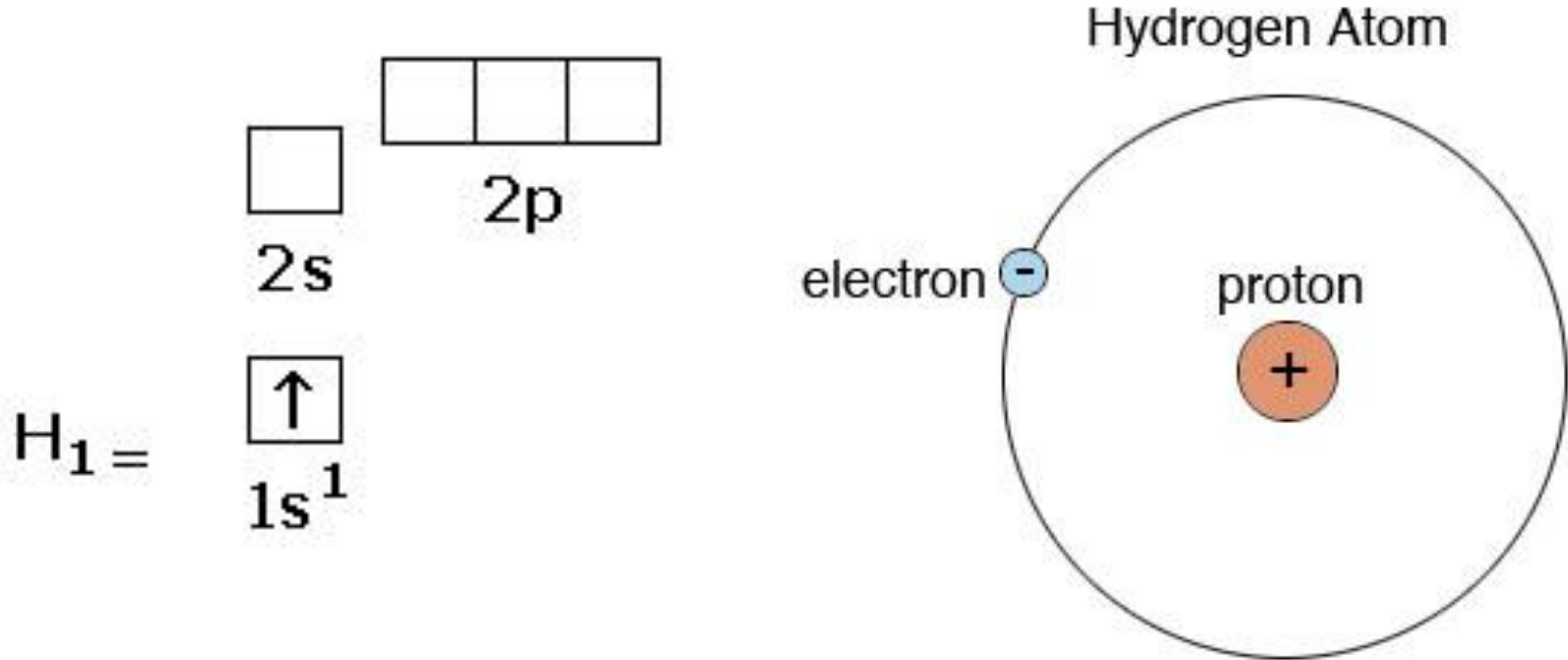
Orbitali Atomici di tipo **p**



density plot of 2p orbital

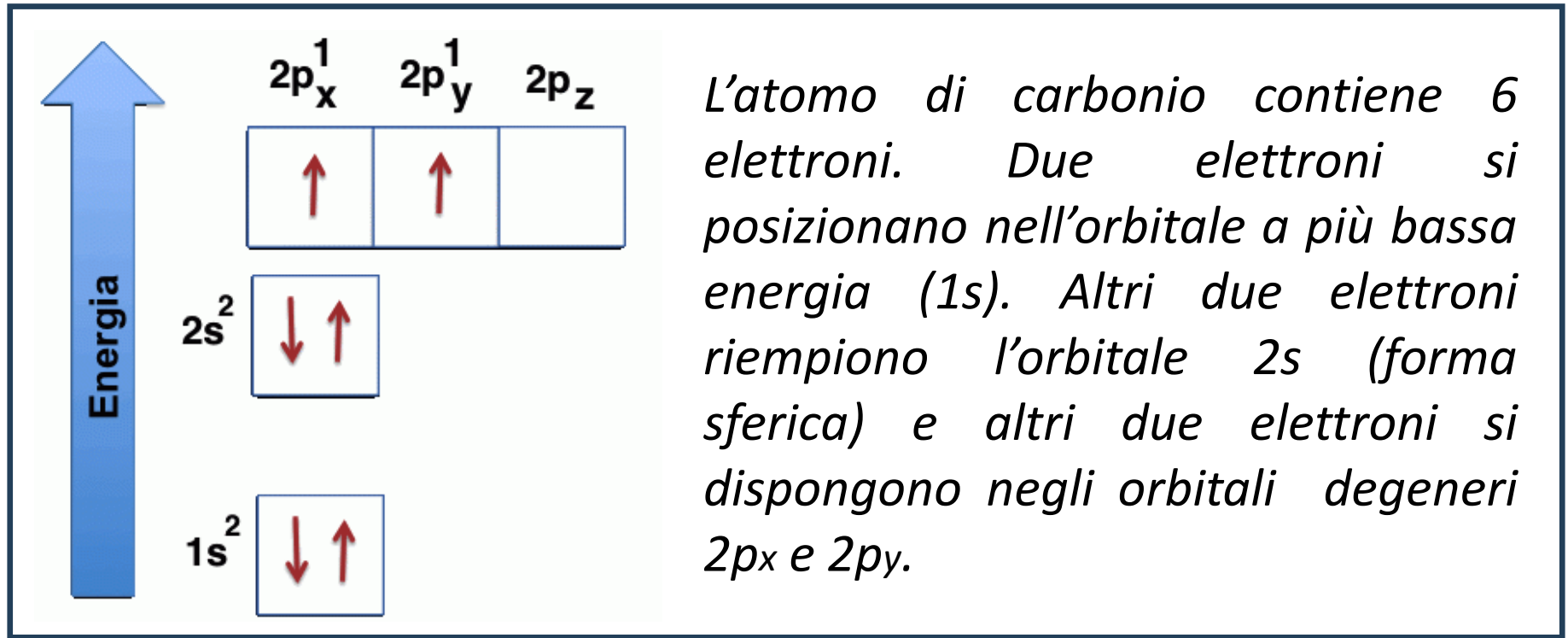
Gli orbitali atomici di tipo **p** hanno tutti la forma a doppio lobo. L'orbitale p con minore energia è l'orbitale 2p. L'orbitale 2p è diviso in tre orbitali p aventi la stessa energia (ovvero degeneri), perpendicolari tra loro, che vengono chiamati $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$.

Configurazione Elettronica Atomo H



L'atomo di idrogeno è costituito da un protone e un elettrone. L'elettrone si posiziona nell'orbitale a più bassa energia dell'atomo, ovvero l'orbitale $1s$. Esiste quindi una zona di probabilità di forma sferica intorno al nucleo dove è possibile trovare l'elettrone.

Configurazione elettronica atomo C



Regola di Hund se più elettroni occupano orbitali degeneri, essi si distribuiscono con spin paralleli, sul numero massimo possibile di questi.

Principio di Esclusione di Pauli ogni orbitale atomico può contenere al massimo due elettroni, purché di spin opposto.

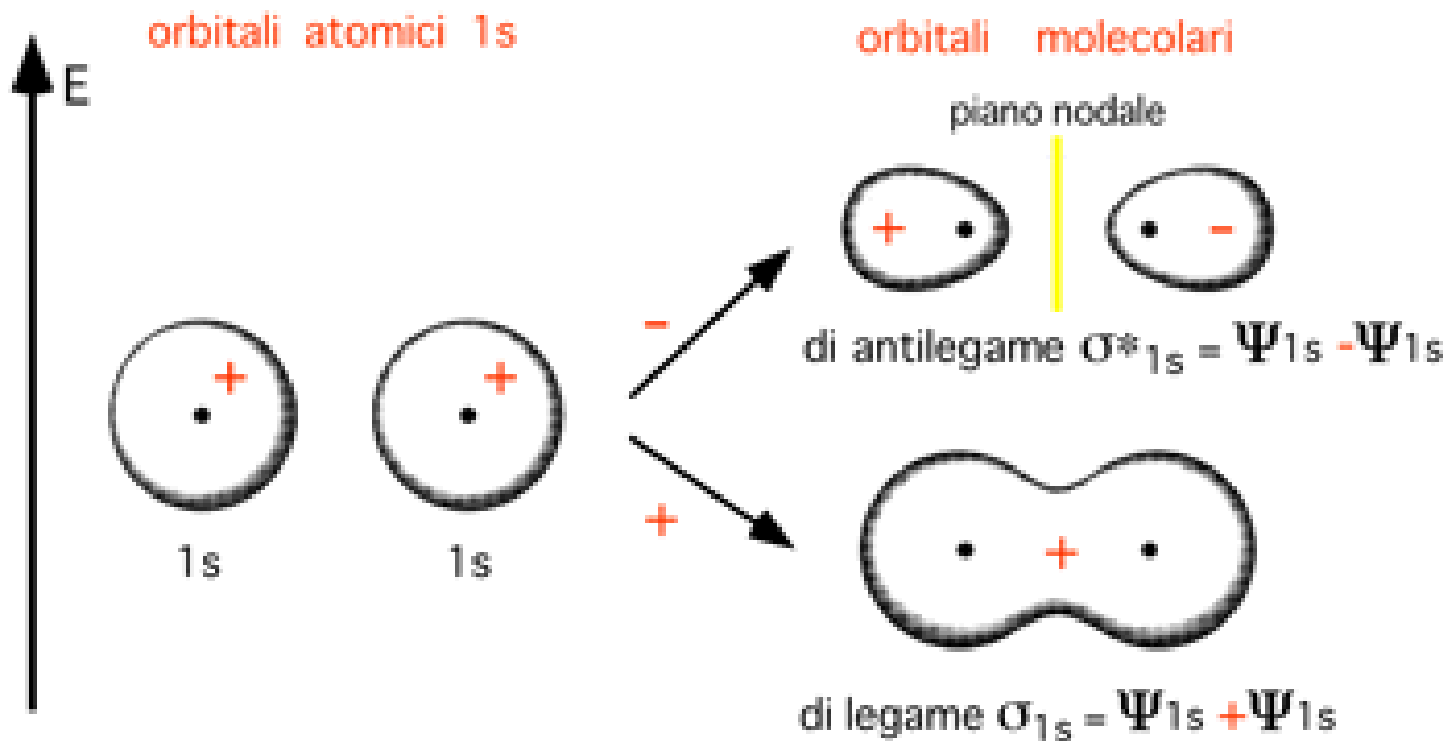
Teoria dell'Orbitale Molecolare

Gli orbitali molecolari vengono approssimati descrivendoli come una combinazione lineare di orbitali atomici. Questa operazione è chiamata **Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)**. Quando la sovrapposizione avviene lungo la congiungente i due nuclei, l'orbitale molecolare prende il nome di σ (**sigma**); quando la sovrapposizione avviene perpendicolarmente all'asse che unisce i due nuclei, ovvero sopra e sotto i medesimi, l'orbitale molecolare prende il nome di π (**pi greco**).

Teoria dell'Orbitale Molecolare

- **Sommando** due orbitali atomici lungo l'asse tra i due nuclei otteniamo **un orbitale sigma (σ) di legame**
 - Di **legame** significa densità elettronica che aumenta tra i due nuclei
 - Simmetria **sigma** significa alta densità elettronica lungo l'asse che unisce i nuclei
- **Sottraendo** i due orbitali atomici lungo l'asse tra i due nuclei otteniamo **un orbitale sigma di antilegame (σ^*)**
 - Di **antilegame** significa ridotta densità elettronica tra i due nuclei (nodo perpendicolare all'asse che unisce i nuclei)
 - Simmetria **sigma** significa alta densità elettronica lungo l'asse che unisce i nuclei

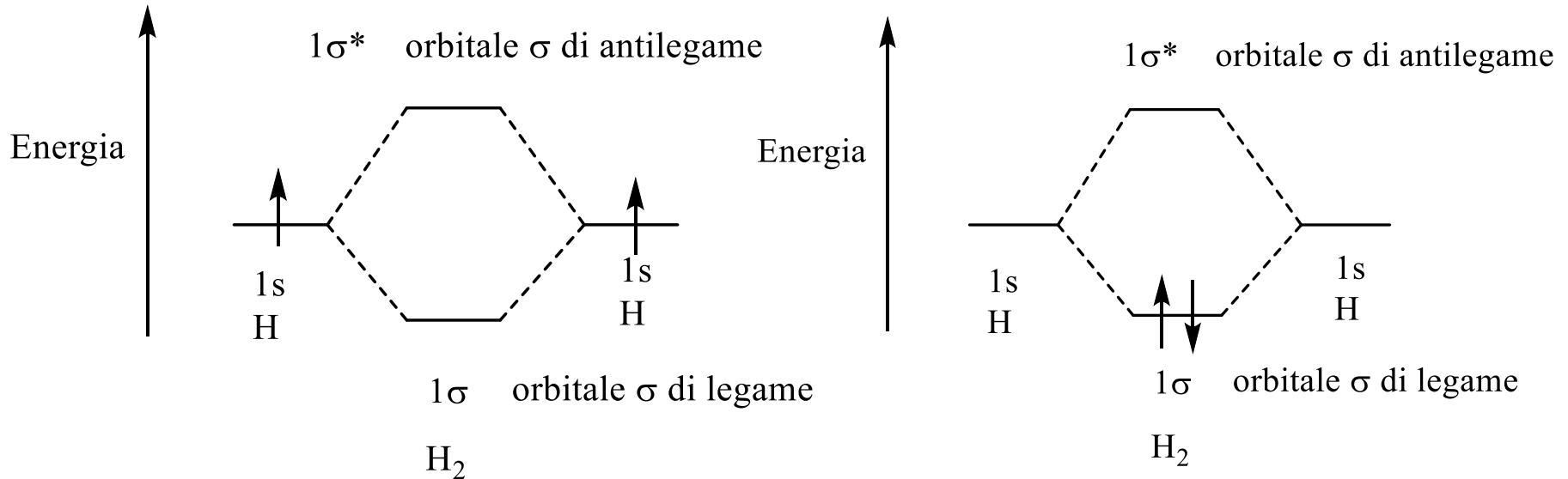
Teoria dell'orbitale molecolare per H_2



I segni + e - si riferiscono ai segni della funzione d'onda

Secondo il metodo **LCAO**, la sovrapposizione di due orbitali atomici produce due orbitali molecolari, uno a bassa energia, detto **legante**, che corrisponde alla somma delle funzioni d'onda dei due orbitali; uno ad alta energia, detto **antilegante**, che corrisponde alla sottrazione delle funzioni d'onda dei due orbitali.

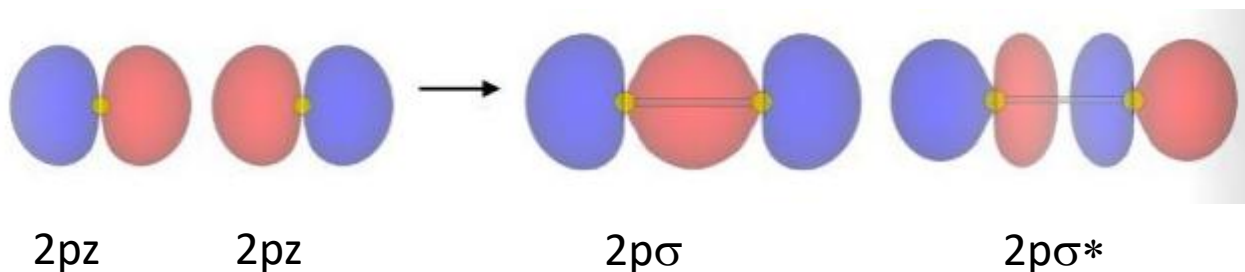
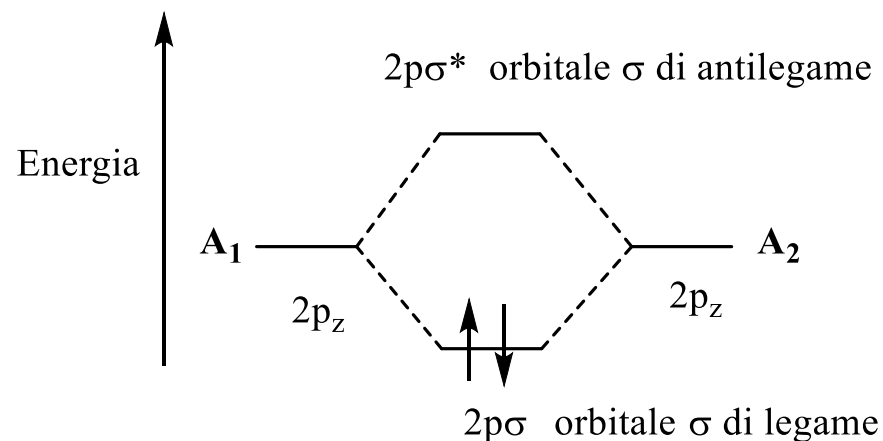
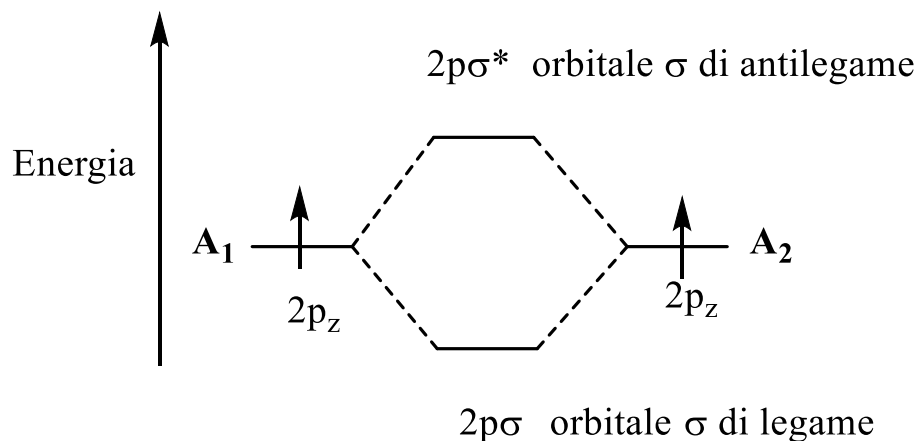
Diagramma degli orbitali molecolari di H_2



I due orbitali $1s$ dei due atomi di idrogeno vengono (i) sommati, andando così a produrre un orbitale molecolare di legame (1σ) a più bassa energia rispetto agli orbitali atomici di partenza, e (ii) sottratti formando dunque un orbitale molecolare di antilegame ($1\sigma^*$) a più alta energia degli orbitali atomici di partenza. A questo punto i due elettroni disponibili si inseriscono nell'orbitale di legame 1σ a più bassa energia. Questo guadagno energetico è il motivo per cui si forma il legame tra i due atomi di H.

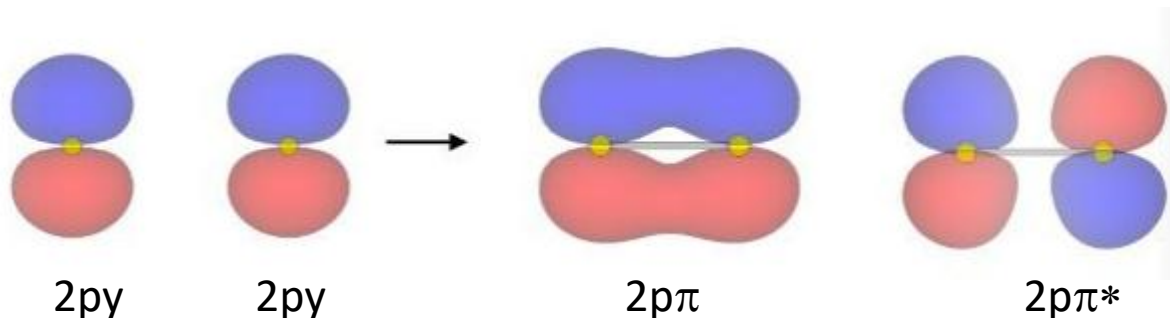
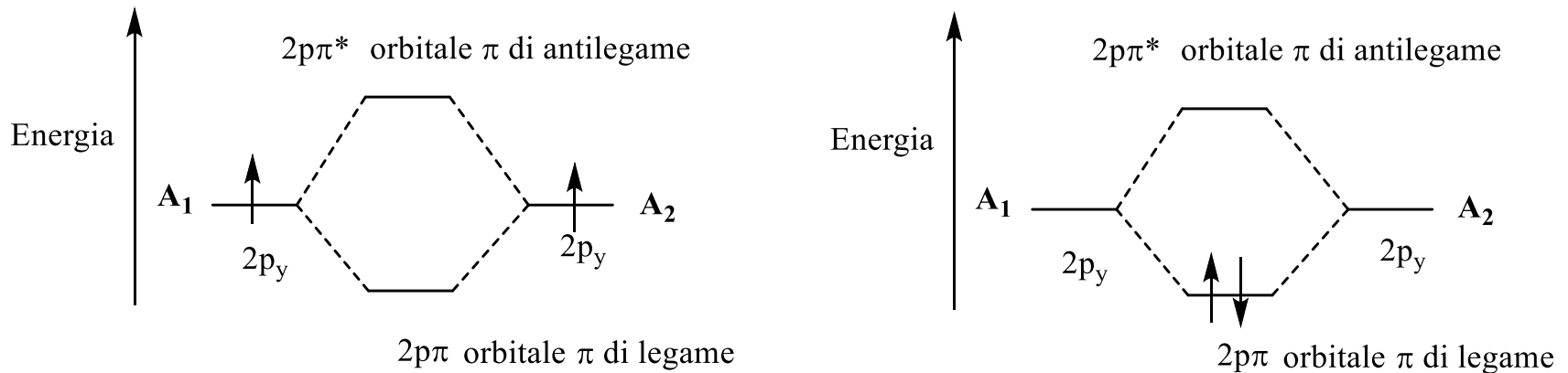
Sovrapposizione Orbitali p

I classici elementi della chimica organica (ovvero: C, N, O, F) contengono gli elettroni più esterni negli orbitali di tipo 2s e 2p. Allo stesso modo visto per molecola di idrogeno, è possibile descrivere orbitali molecolari derivanti dalla somma/sottrazione di orbitali 2p. In figura è rappresentata la formazione di orbitali molecolari di tipo σ per sovrapposizione di due orbitali atomici 2p_z lungo la congiungente dei due nuclei. Si formano un orbitale di legame **2p σ** e uno di antilegame **2p σ^*** .

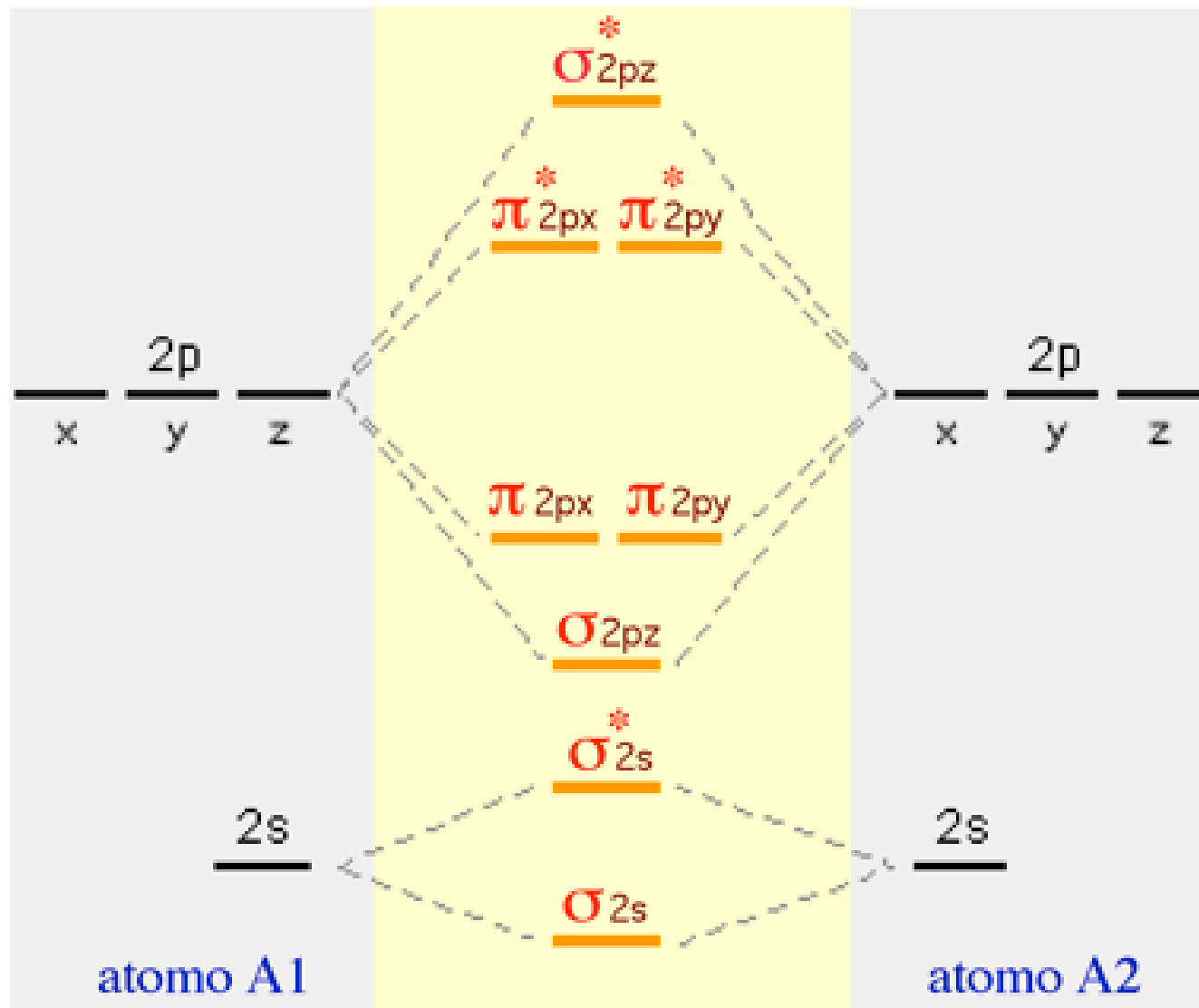


Sovrapposizione Orbitali p

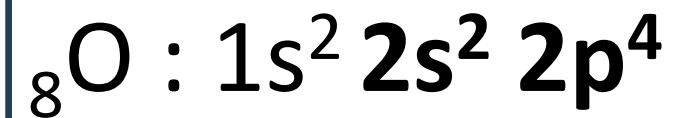
Una volta formati orbitali $2p\sigma$ e $2p\sigma^*$ per sovrapposizione di orbitali atomici $2p_x$ lungo la congiungente i due nuclei, è possibile descrivere altri orbitali molecolari derivanti dalla somma/sottrazione dei rimanenti orbitali $2p_x$ e $2p_y$. In figura è rappresentata la formazione di orbitali molecolari di tipo π per sovrapposizione di orbitali atomici $2p_y$ perpendicolarmente alla congiungente i due nuclei. Si formano un orbitale di legame $2p\pi$ e uno di antilegame $2p\pi^*$. La stessa trattazione è possibile per gli orbitali $2p_x$.



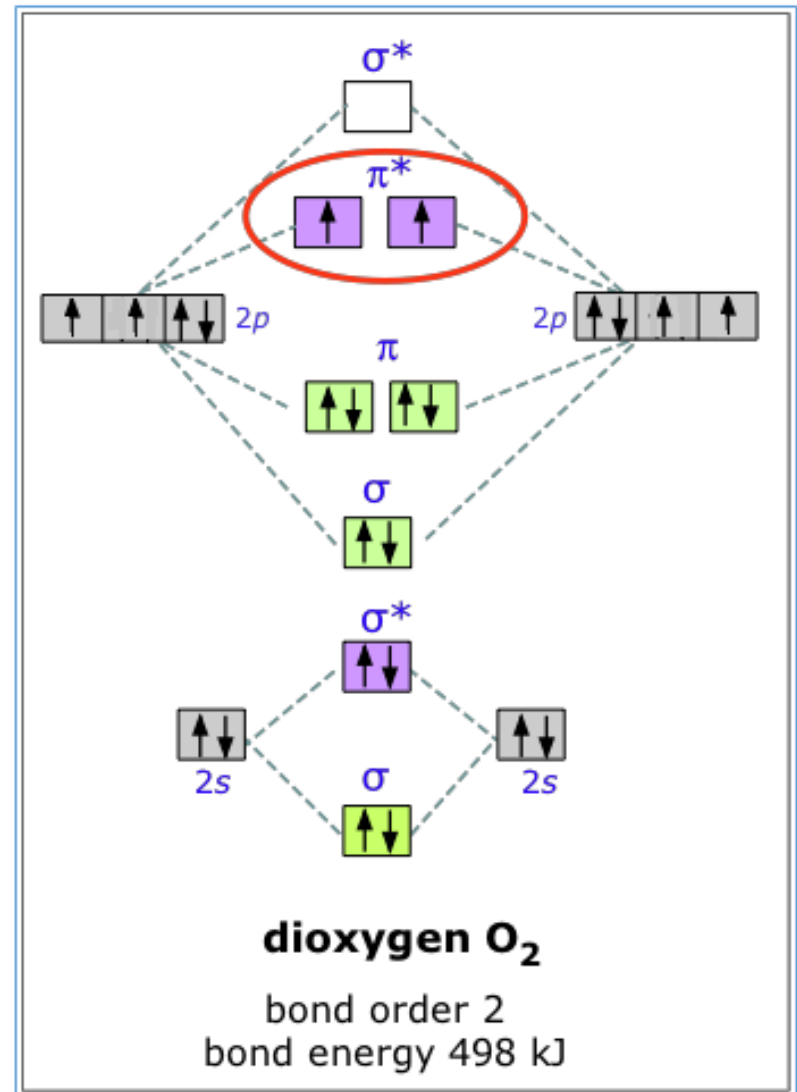
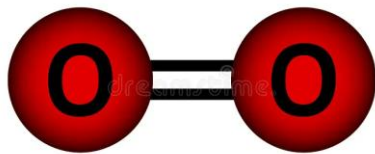
Riassumendo!



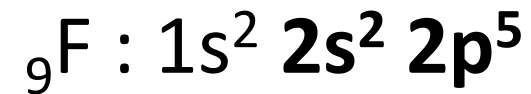
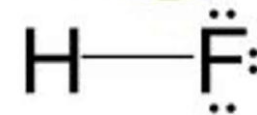
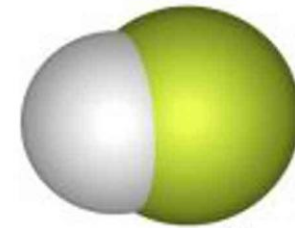
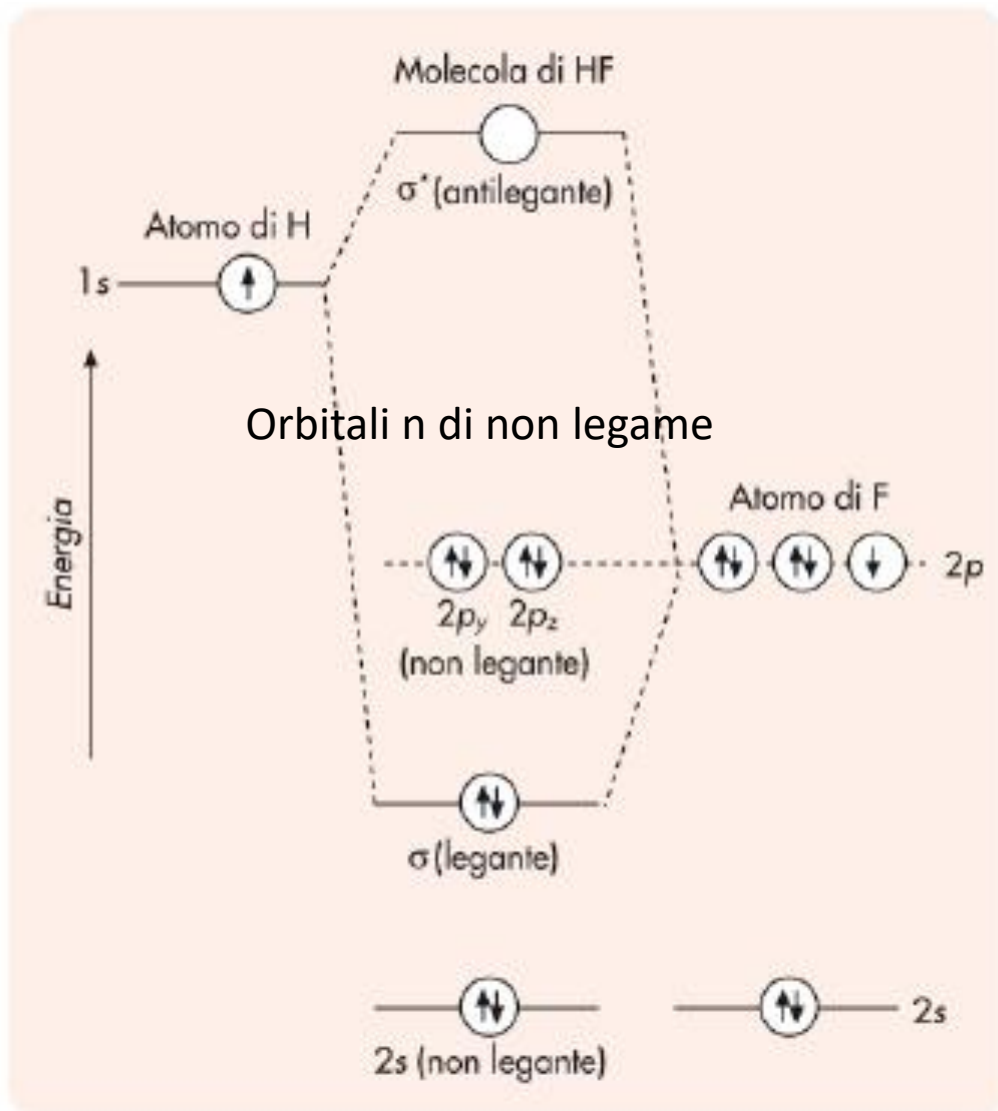
Struttura Elettronica dell'O₂



O₂ nello stato fondamentale ha due elettroni con spin paralleli (stato di **tripletto**) avendo 1 elettrone localizzato su ognuno dei due atomi di ossigeno è una specie bi-radicalica.



Molecola di HF: Orbitali Molecolari



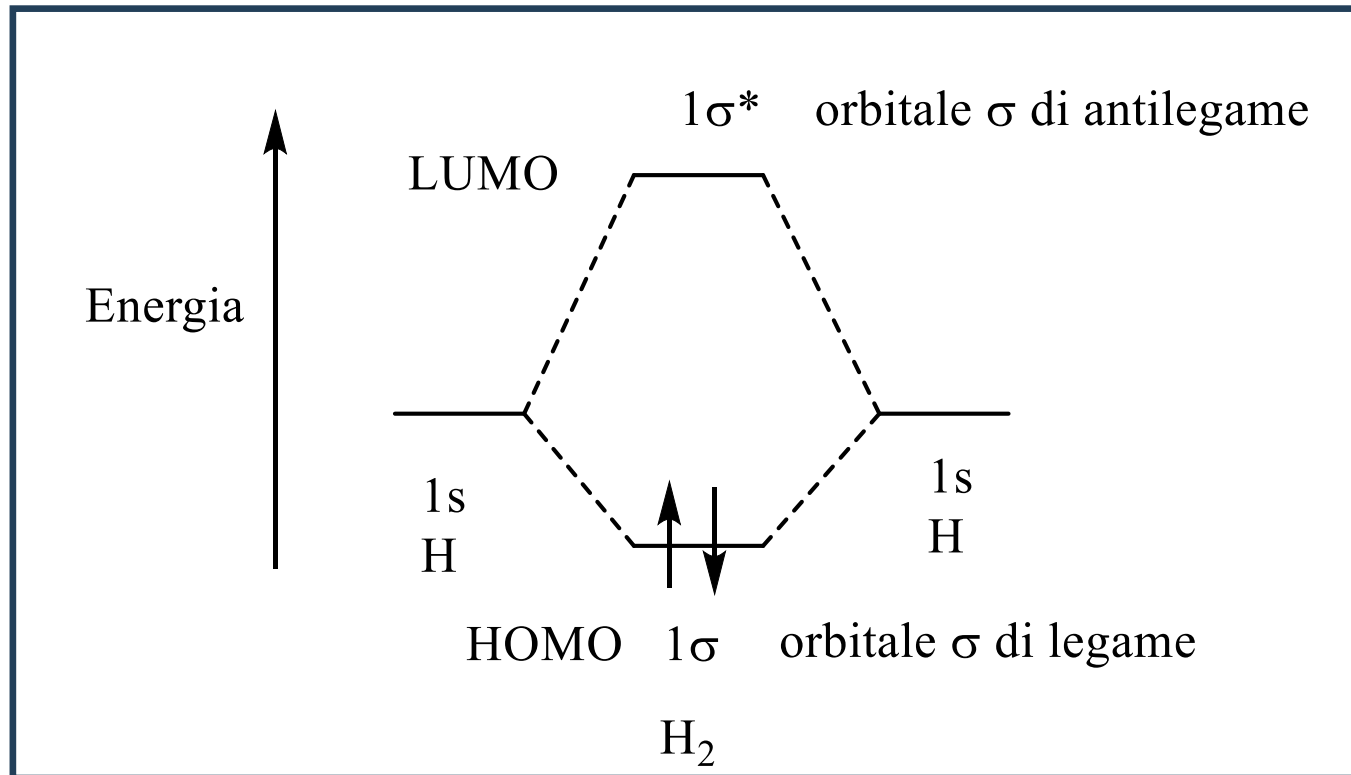
Nel fluoro le energie degli elettroni $2s^2$ sono troppo basse (a causa alta elettronegatività del F) per contribuire alla formazione del legame.

Transizioni Elettroniche

- Una molecola nel suo stato fondamentale può assorbire una radiazione di frequenza appropriata (ν) venendo quindi promossa a uno stato elettronico eccitato.
- Si considera in genere la transizione di **1 solo elettrone** dal più alto orbitale doppiamente occupato (**HOMO** *highest occupied molecular orbital*) al più basso orbitale non occupato (**LUMO** *lowest unoccupied molecular orbital*).
- Lo stato eccitato di una molecola non è uno solo quando si va a considerare le possibili orientazioni degli spin degli elettroni. Si possono avere stati di **singoletto** (S) o di **tripletto** (T).

Transizioni elettroniche: Molecola H_2

Es. H_2 nello stato fondamentale è σ^2

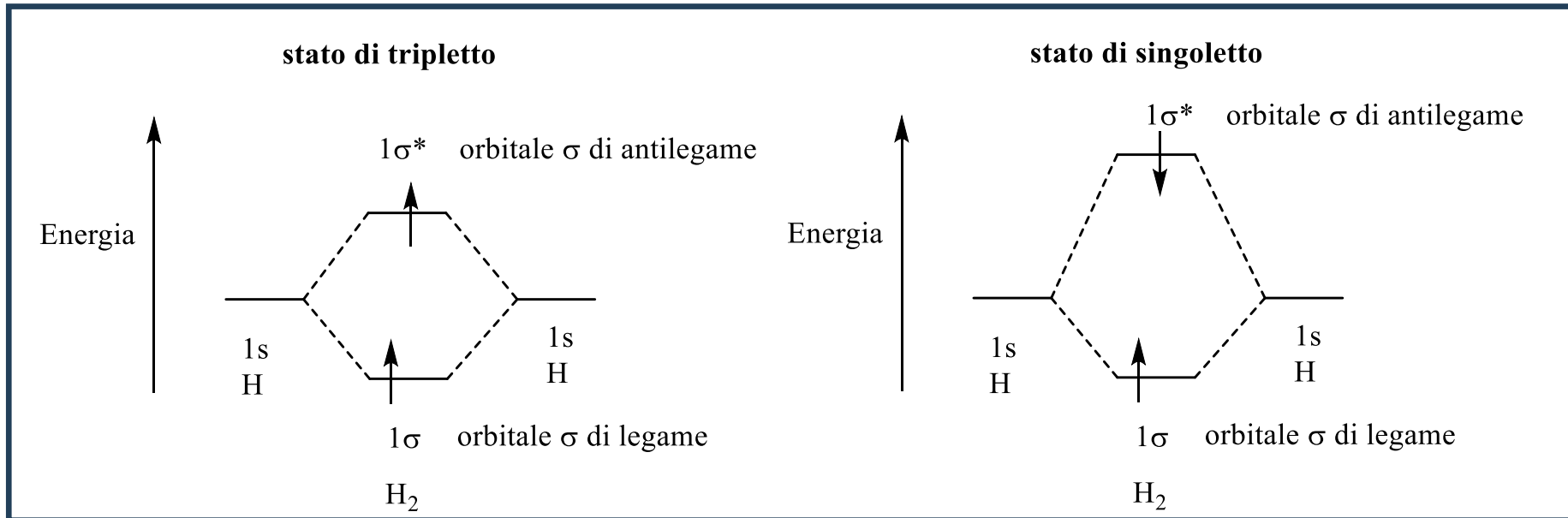


Se irraggio la molecola di idrogeno con un fotone di un'opportuna frequenza, tale per cui la sua energia sia pari al salto energetico tra HOMO e LUMO, è possibile promuovere un elettrone dall'orbitale di legame a quello di antilegame.

Transizioni elettroniche: Molecola H_2

Lo stato eccitato è: $\sigma^1 \sigma^{1*}$ (transizione di 1 elettrone!)

Lo stato eccitato $\sigma^1 \sigma^{1*}$ può avere i due elettroni in orbitali diversi con spin paralleli (stato di tripletto) o antiparalleli (stato di singoletto). **Lo stato eccitato di tripletto ha energia più bassa dello stato di singoletto (regola di Hund).**

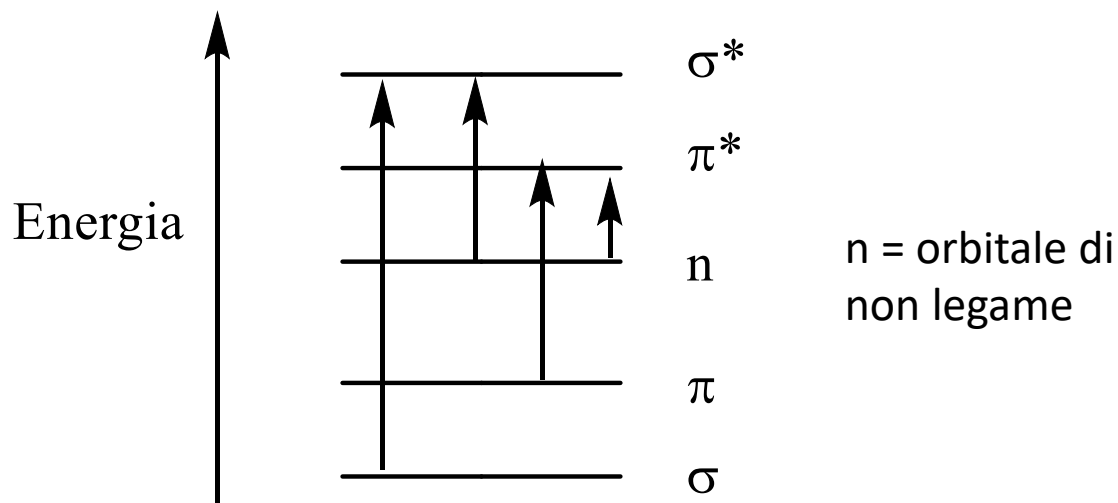


Classiche Transizioni Elettroniche

A seconda della natura chimica della molecola è possibile avere elettroni su orbitali molecolari di legame di tipo σ e π e su orbitali di non legame di tipo n . Inoltre è possibile avere a disposizione orbitali di antilegame vuoti di tipo σ^* e π^* .

Classiche transizioni elettroniche possono essere:

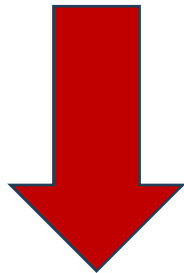
- $\sigma \longrightarrow \sigma^*$
- $n \longrightarrow \sigma^*$
- $\pi \longrightarrow \pi^*$
- $n \longrightarrow \pi^*$



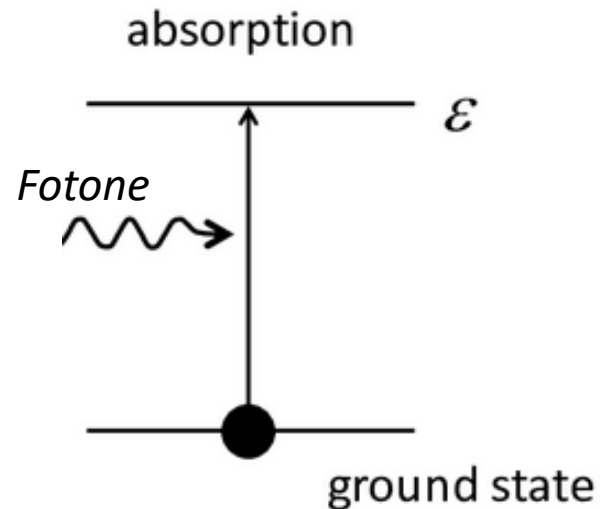
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \sigma^*$	$n \rightarrow \pi^*$	
160-185	200-210	230-270	270-330	λ , nm
<i>Composti Saturi</i>	<i>Composti Insaturi</i>	<i>Composti Saturi Contenenti Eteroatomi</i>	<i>Composti Insaturi Contenenti Eteroatomi</i>	

Regole di Selezione

La possibilità di osservare una transizione elettronica è determinata dalle **regole di selezione** che derivano dal calcolo del momento di transizione elettronico (calcolo di un integrale)



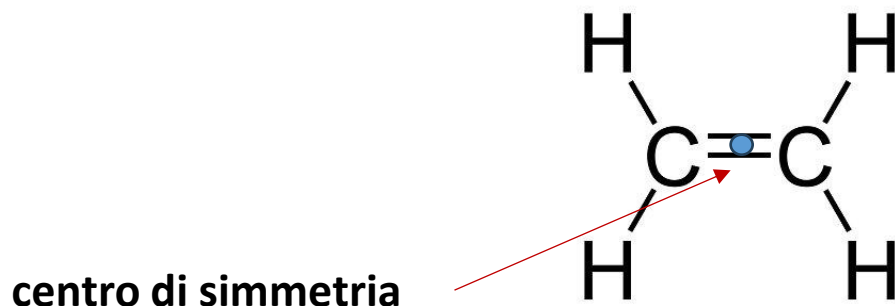
*Quattro Regole
Di Selezione*



1. Regola di Laporte

- Prima regola è detta «*regola di selezione di simmetria*»
- **Vale solo per molecole centrosimmetriche** (esempio etene)
- Le molecole centrosimmetriche sono molecole che possiedono un **centro di simmetria** (o di **inversione**)
- Una molecola ha un centro di simmetria quando, per qualsiasi atomo della molecola, esiste un atomo identico diametralmente opposto a questo centro ad una distanza uguale da esso. Ci può essere o meno un atomo al centro.

Regola di Laporte: Sono proibite le transizioni tra livelli energetici le cui funzioni d'onda hanno uguale simmetria.



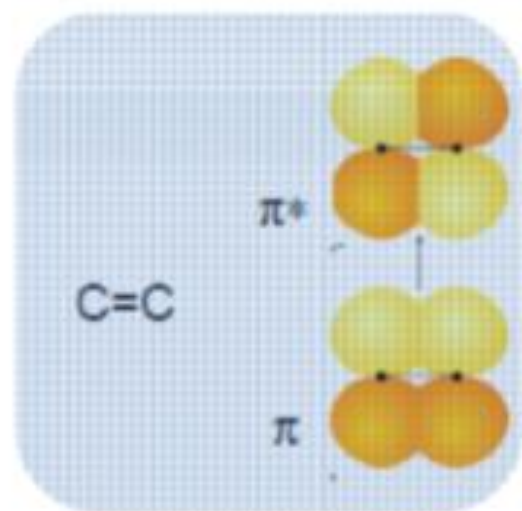
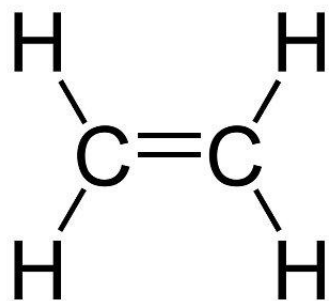
Etene è una molecola centrosimmetrica

1. Regola di Laporte

- Sono permesse solo transizioni tra orbitali a simmetria diversa
 - orbitali antisimmetrici (u , ungerade, simmetria dispari), orbitali simmetrici (g , gerade, simmetria pari)
 - Un orbitale è simmetrico (g) quando la funzione d'onda dell'orbitale risulta simmetrica per inversione rispetto al centro di simmetria.
 - Un orbitale è antisimmetrico (u) quando la funzione d'onda dell'orbitale risulta antisimmetrica per inversione rispetto al centro di simmetria.
- Sono permesse le transizioni $g \leftrightarrow u$, $u \leftrightarrow g$, e proibite le transizioni $g \nleftrightarrow g$ e $u \nleftrightarrow u$.

1. Regola di Laporte

Nell'etene (molecola centrosimmetrica) l'orbitale molecolare π di legame è ungerade (u), ovvero antisimmetrico per inversione rispetto al centro di simmetria. Invece, l'orbitale di antilegame π^* di legame è gerade (g), ossia simmetrico per inversione rispetto al centro di simmetria. Siccome i due orbitali hanno simmetria differente la transizione elettronica di natura $\pi \rightarrow \pi^*$ nell'etilene è permessa.

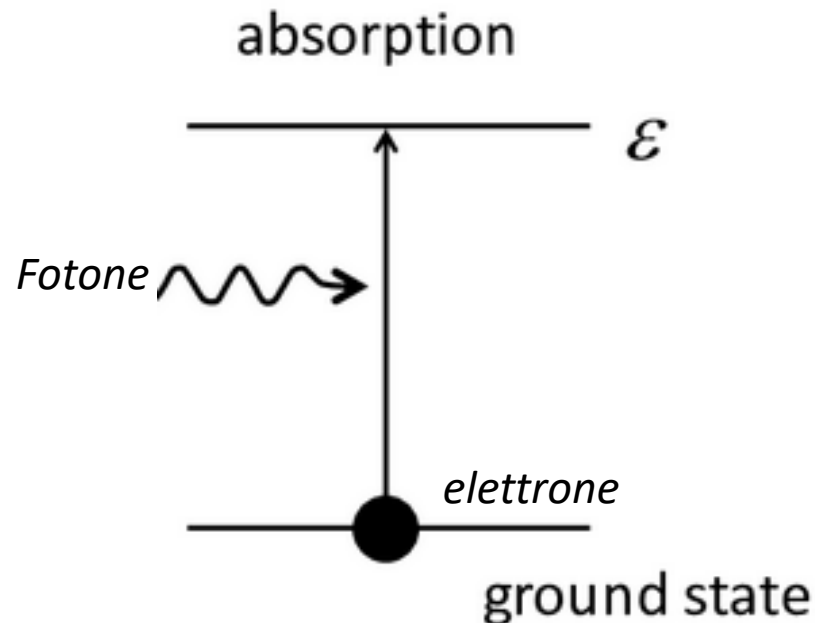


Es. Etene: Orbitali π_u e π^*_g hanno simmetrie diverse (regola Laporte)

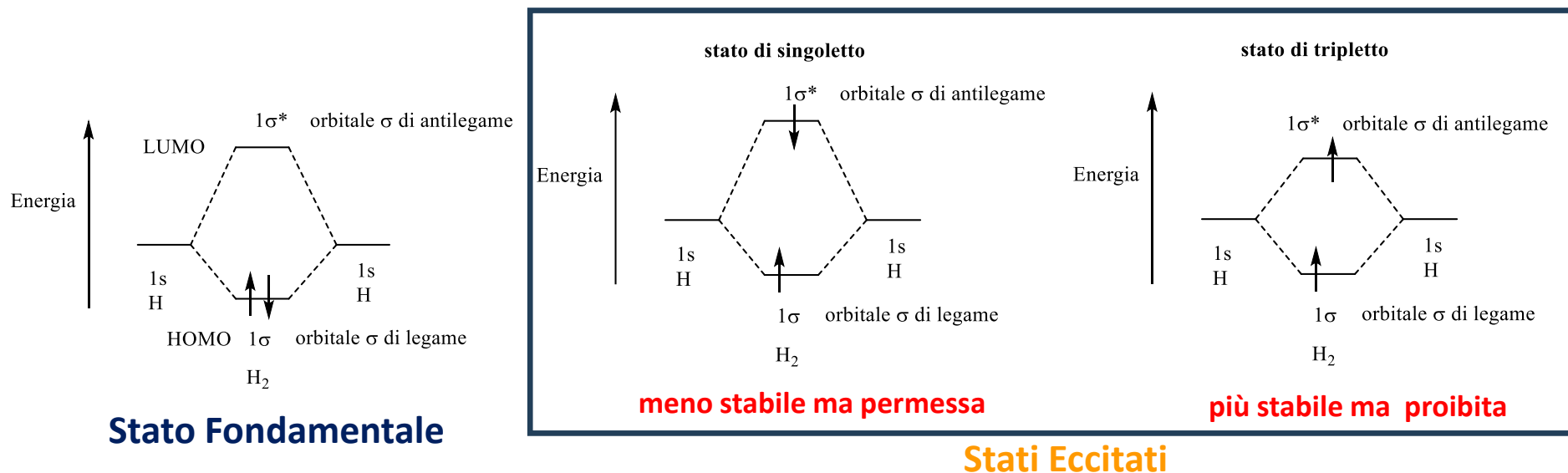


2. Regole di selezione

Seconda regola detta «**regola di selezione di transizione per eccitazione pluri-elettroniche**». Sono proibite le transizioni tra livelli energetici coinvolgenti più di un elettrone.



3. Regole di selezione



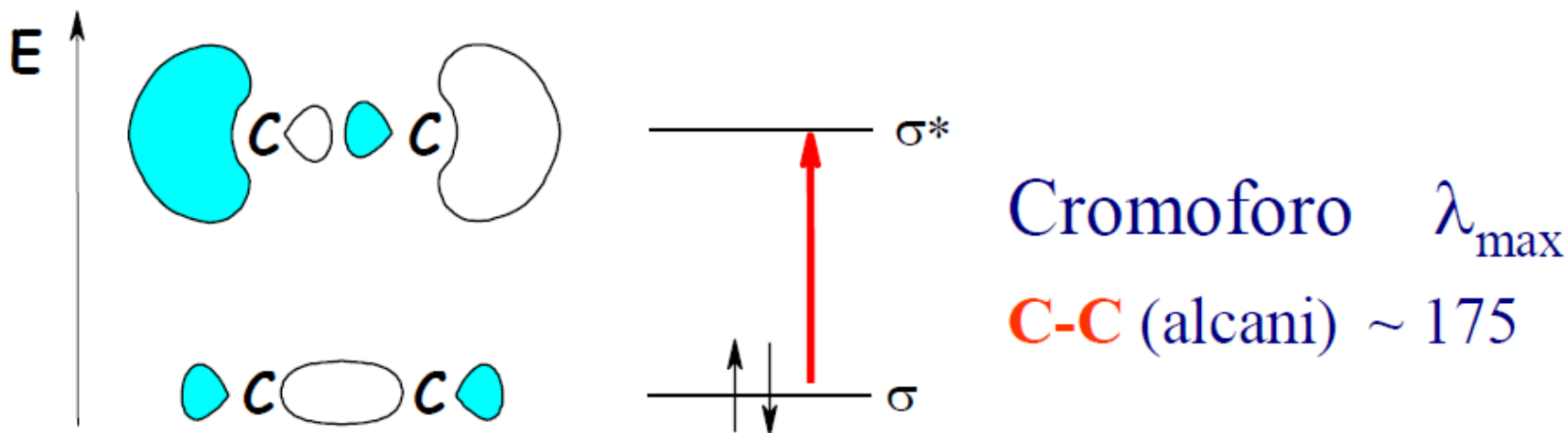
- I due stati eccitati non hanno la stessa energia, lo stato di tripletto è più stabile (regola di Hund – massimo numero di spin paralleli)
- **La terza regola di selezione stabilisce che non sono ammesse transizioni tra stati di molteplicità diversa.**
- Nelle molecole organiche lo stato fondamentale è generalmente uno stato di singoletto, la transizione singoletto $\rightarrow$ tripletto è proibita

4. Regole di selezione

Esclusione per sovrapposizione

- La **quarta regola di selezione** stabilisce che sono ammesse transizioni elettroniche solo tra livelli energetici i cui orbitali molecolari hanno sovrapposizione spaziale (anche minima).
- La sovrapposizione spaziale **non è possibile** se gli orbitali tra i quali avviene la transizione sono **perpendicolari**.

Transizioni $\sigma \rightarrow \sigma^*$

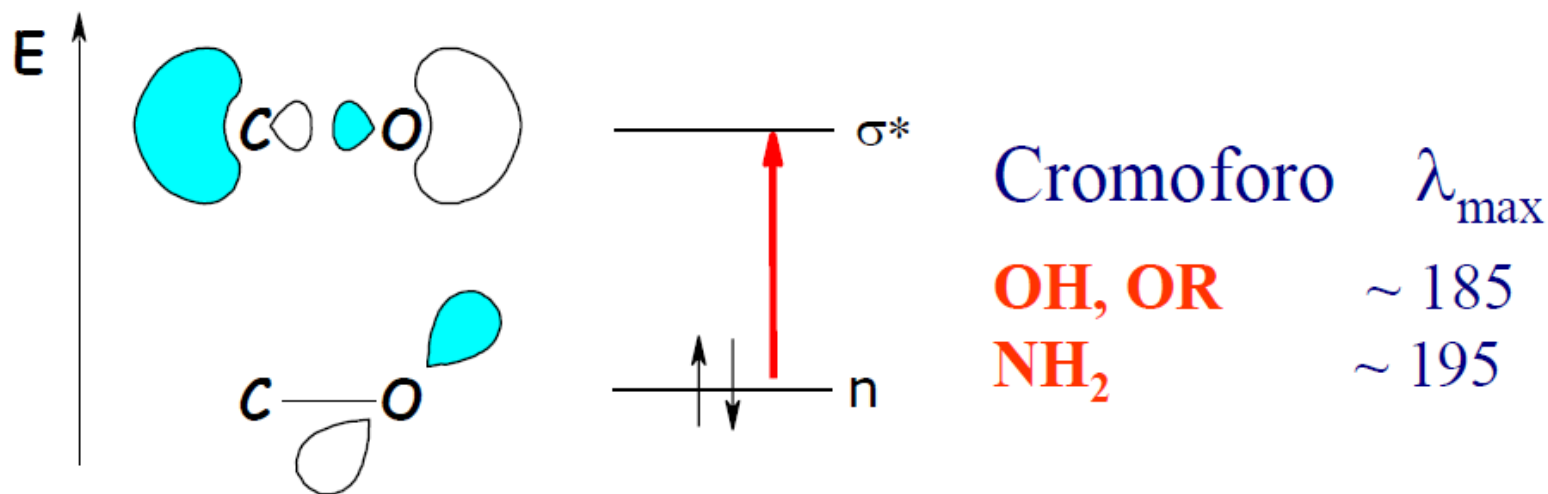


Gli alcani sono usati come solventi

Le molecole degli alcani (es: esano) contengono solo legami C-C e C-H e quindi le uniche transizioni possibili sono del tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Queste transizioni richiedono energie molto elevate, tipiche della regione del lontano UV (al di sotto di 200 nm); perciò gli alcani sono ottimi solventi per la spettrofotometria UV/visibile. Queste transizioni non sono utili dal punto di vista analitico.

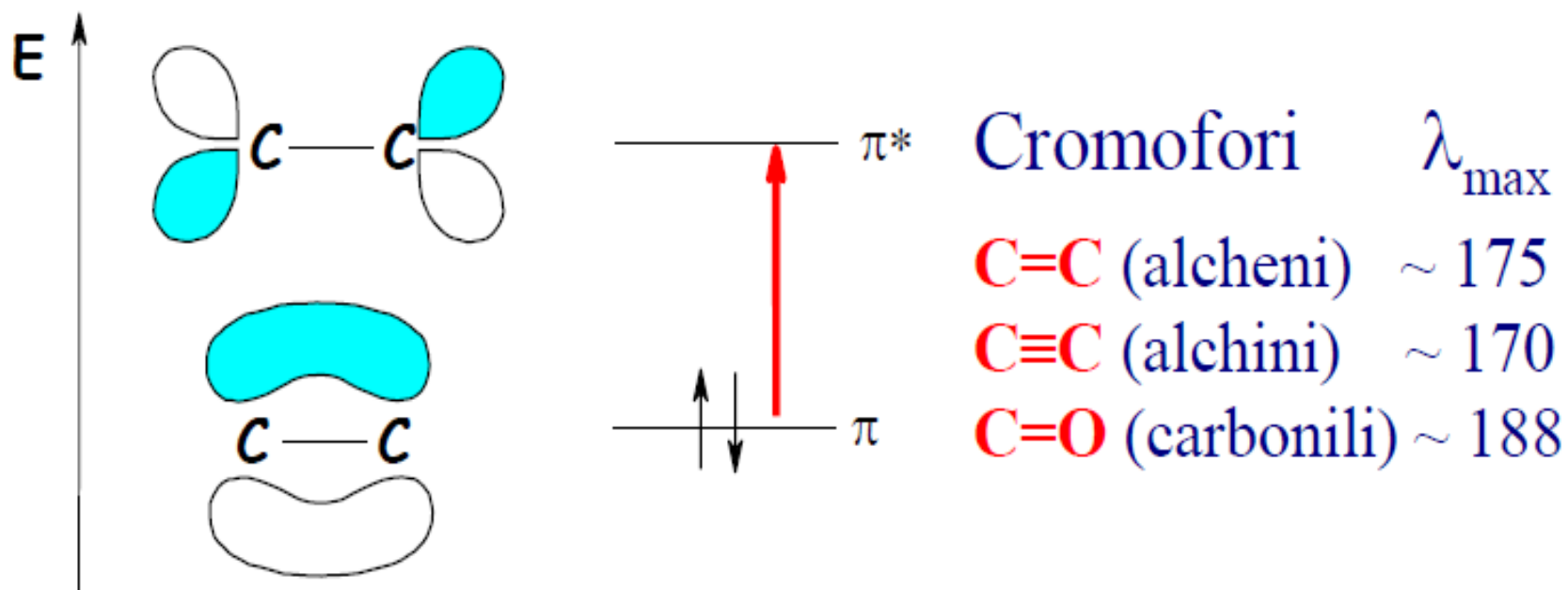
Transizioni $n \rightarrow \sigma^*$

Banda R: Transizione di un elettrone da un orbitale di non legame in un orbitale di antilegame, tra di loro perpendicolari, quindi di natura proibita (**quarta regola**) che originano bande molto deboli ($\epsilon < 100$). Può raramente avvenire in quanto i moti vibrazionali deformano la molecola rendendo possibile sovrapposizione tra orbitali. Questo tipo di transizione interessa **eteroatomi** che dispongono di doppietti di non legame e **si trovano inseriti in un sistema σ** .



Alcoli, eteri, alchilcloruri sono usati come solventi

Transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$



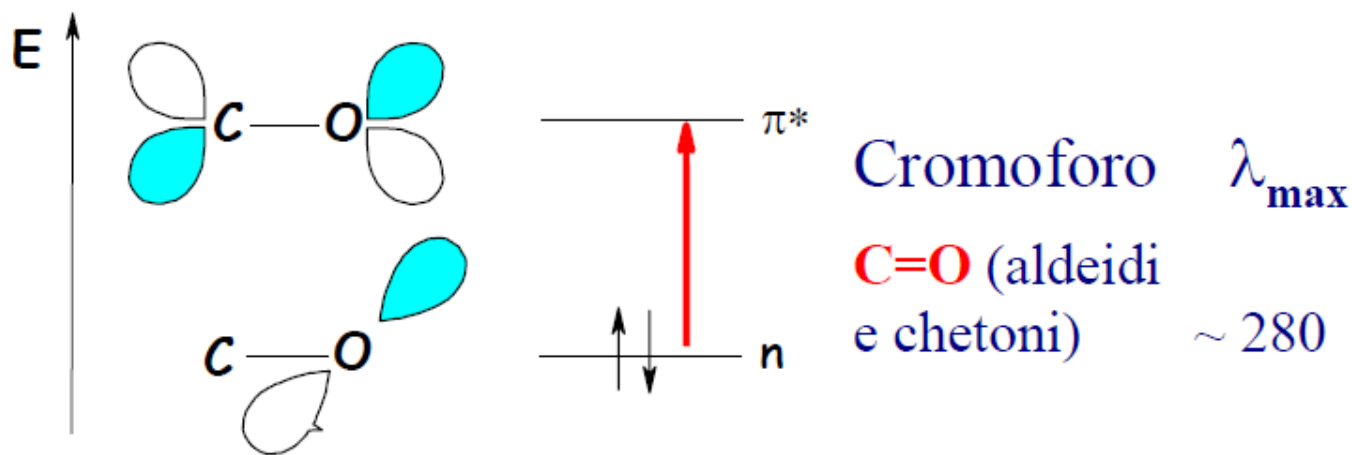
Se i gruppi sono isolati gli assorbimenti $\pi \rightarrow \pi^*$ cadono nell'UV lontano

Transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$

- Transizione **E (etilenica)** $\rightarrow$ banda tipica di sistemi π isolati.
- Transizione **K (di coniugazione)** $\rightarrow$ è caratteristica di sistemi aromatici o comunque di doppi o tripli legami coniugati. Maggiore è la delocalizzazione, più alta è la lunghezza d'onda di assorbimento, ed aumenta anche la relativa intensità.
- Transizione **B (benzenoide)** $\rightarrow$ banda tipica del sistema benzenico; può essere anche particolarmente complessa, sebbene non molto intensa, dato che non sarebbe permessa dalle regole di selezione.

Transizioni $n \rightarrow \pi^*$

Banda R: Transizione di un elettrone da un orbitale di non legame in un orbitale di antilegame, che tra di loro sono perpendicolari, quindi di natura proibita $\varepsilon < 100$ (**quarta regola**). Può avvenire in quanto moti vibrazionali deformano la molecola rendendo possibile sovrapposizione tra orbitali. Interessa eteroatomi che dispongono di doppietti di non legame e **si trovano inseriti in un sistema π** .



Tale tipo di assorbimento è proprio di gruppi insaturi nei quali l'eteroatomo è un atomo facente parte del sistema insaturo, $C=X$, $X=X$, etc.

Transizioni Proibite per Sovrapposizione

- **Si possono osservare, ma hanno bassa intensità.**
- Si osservano perché le transizioni UV-vis comportano una variazione non solo del numero quantico elettronico, ma anche del vibrazionale (e rotazionale).
- La componente vibrazionale influenza la simmetria della funzione d'onda e rende possibili transizioni proibite dalla quarta regola.

Caratteristiche delle Bande

- La differenza di energia ΔE tra i livelli HOMO e LUMO interessati alla transizione elettronica corrisponde alla frequenza della radiazione secondo la relazione di Planck:

$$\Delta E = h\nu$$

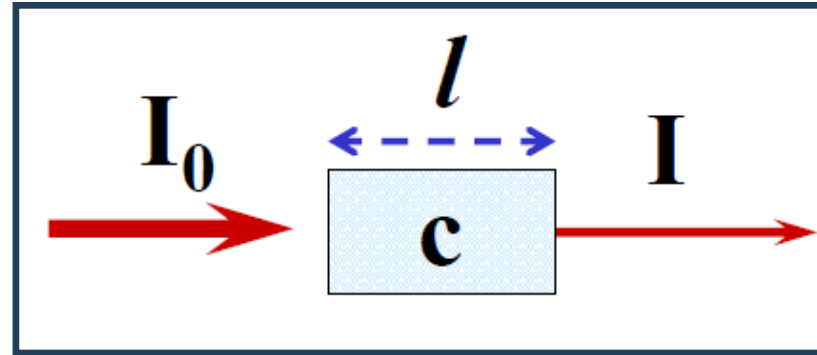
- Non tutte le transizioni possibili sono osservate
- Alcune transizioni sono “proibite” dalle regole di selezione e se saranno osservate avranno **bassa intensità**.

Quantificare l'Intensità dell'Assorbimento

- **L'intensità luminosa (I)** può essere considerata come il numero di fotoni che attraversa una sezione unitaria di spazio nell'unità di tempo.
- Un raggio luminoso di intensità I_0 che incide su uno strato di materiale omogeneo di spessore l sarà indebolito per assorbimento.
- L'intensità I del raggio emergente (trasmesso) sarà:

$$I = I_0 - I_{\text{ass}}$$

Quantificare l'Intensità dell'Assorbimento



I_0 = intensità della radiazione incidente

I = intensità della radiazione trasmessa

c = concentrazione della specie che assorbe
in mol L^{-1} (M)

l = lunghezza del cammino ottico in cm

Quantificare l'Intensità dell'Assorbimento

- La quantità di radiazione assorbita può essere espressa in molti modi:
- **Trasmittanza: $T = I / I_0$**
Esprime quale frazione della luce incidente I_0 ha attraversato il campione senza essere assorbita, può assumere **valori compresi tra 0 e 1**, e tale rapporto è tanto più piccolo quanto maggiore è stato l'assorbimento.
- **%Trasmittanza: $\%T = 100 T = 100 (I / I_0)$**
assumerà valori compresi tra 0 e 100
 $\%T = 100 \rightarrow$ significa che il raggio non ha subito alcun indebolimento, cioè non vi è stato alcun assorbimento da parte della sostanza.
 $\%T = 0 \rightarrow$ significa che il raggio è stato completamente assorbito.

I_0 = intensità della radiazione incidente I = intensità della radiazione trasmessa
--

Quantificare l'Intensità dell'Assorbimento

- L'entità della radiazione assorbita è detta più comunemente **Assorbanza (A)**, ed è pari al logaritmo del reciproco della trasmittanza:

$$\text{Assorbanza } A = \log(I_0 / I)$$
$$A = \log(1 / T) = -\log T$$

- Generalmente, lo spettro di assorbimento mostra l'assorbanza (A) in funzione della lunghezza d'onda (λ).
- Lo spettro di trasmissione mostra la trasmittanza (T) in funzione della lunghezza d'onda (λ).

$$I_0 = \text{intensità della radiazione incidente}$$
$$I = \text{intensità della radiazione trasmessa}$$
$$T = I / I_0$$

Esempio

- Immaginiamo che l'intensità della luce incidente $I_0 = 1$ e che l'intensità della luce trasmessa sia pari a $I = 0.7$ in quanto le molecole del campione hanno assorbito parte della radiazione. Avremo quindi che la trasmittanza sarà pari a $T = I/I_0 = 0.7/1 = 0.7$ e $\%T = 70\%$
- Il reciproco sarà pari a $I_0/I = 1.43$ e quindi il valore di assorbanza sarà $A = \log 1.43 = 0.15$

Per avere $A = 1$ (unitaria) vuol dire che $I_0/I = 10$ ($\log 10 = 1$) cioè $T = 0.1$ cioè $\%T = 10\%$

I_0 = intensità della radiazione incidente I = intensità della radiazione trasmessa $T = I / I_0$

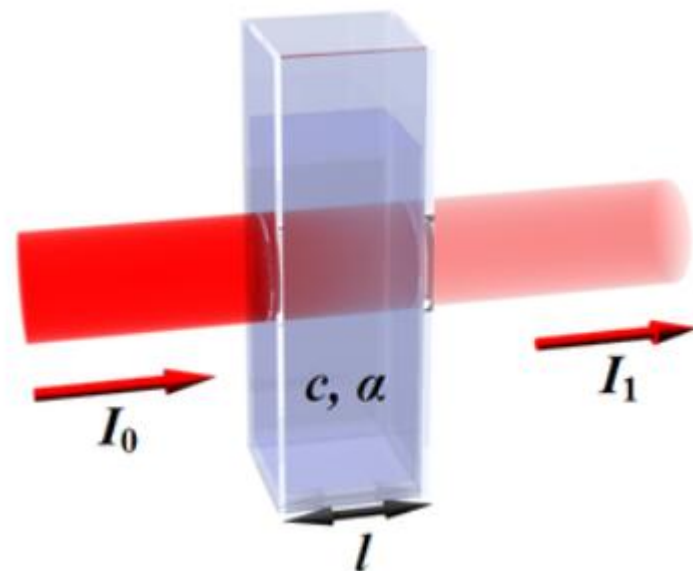
Legge di Lambert-Beer

$$A = \varepsilon l c$$

c = concentrazione della specie che assorbe in M (mol L^{-1}).

l = lunghezza del cammino ottico in cm (in genere le celle sono da 1 cm).

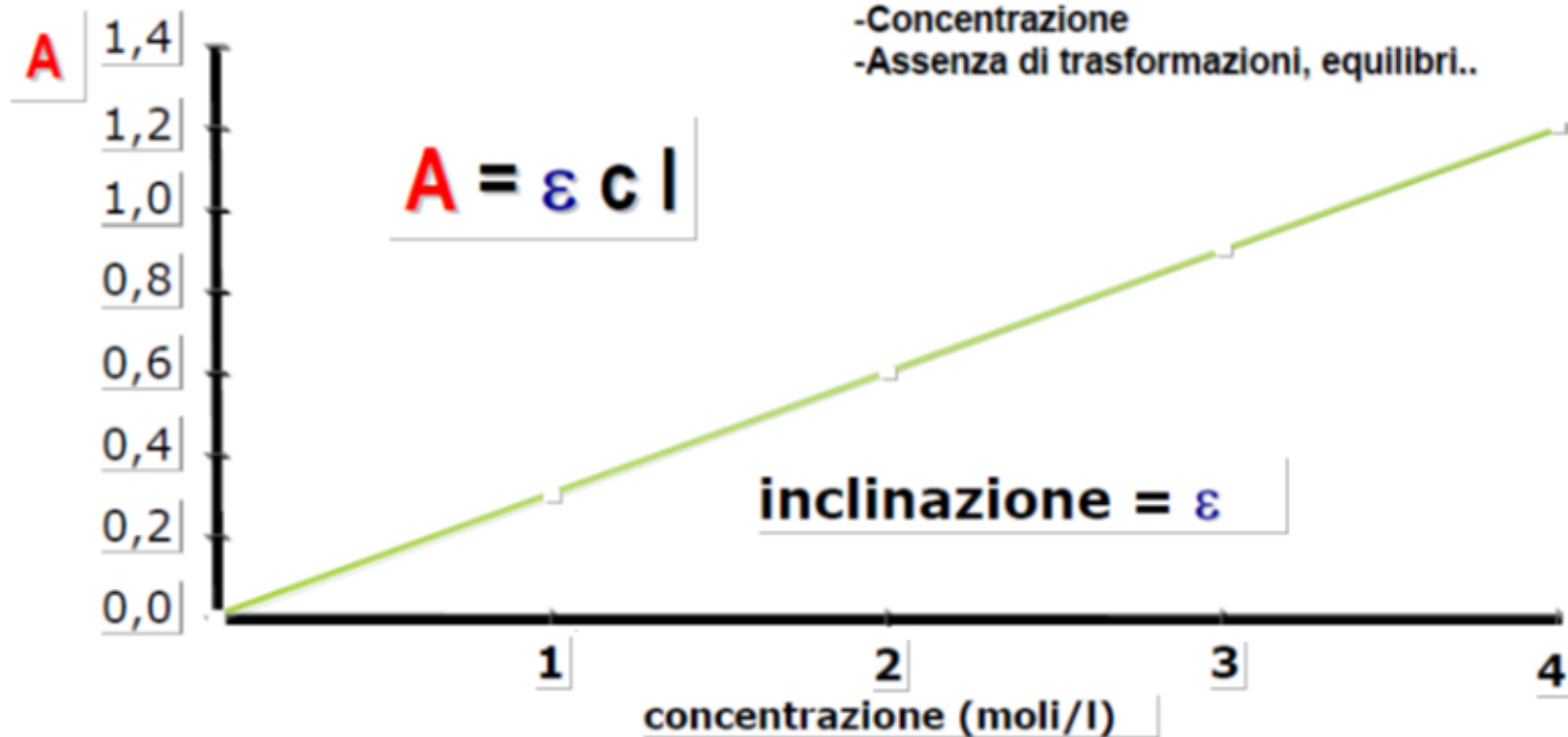
ε = coefficiente di assorbimento (o di estinzione) molare ($\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$).



Legge di Lambert-Beer

La linearità dipende da diversi fattori:

- Concentrazione
- Assenza di trasformazioni, equilibri..



La relazione lineare fra A e c (per $0 < A < 1$), ad una **determinata** λ , consente di utilizzare la spettroscopia UV per determinazioni quantitative.

ε = coefficiente di assorbimento (o di estinzione) molare

$$\varepsilon_{(\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1})} = \frac{A}{lc}$$

$$0 < \varepsilon < 10^6$$

- ε è la misura della quantità di luce assorbita per unità di concentrazione.
- ε è una costante per ogni composto che assorbe.
- ε è grande se la banda è intensa, è piccolo se la banda è bassa.
- ε dipende dalla lunghezza d'onda, perchè l'assorbanza dipende dalla lunghezza d'onda.
- **ε esprime l'attitudine di una molecola a subire una transizione elettronica**
 - $\varepsilon > 10^4$ assorbimenti di alta intensità.
 - $\varepsilon < 10^3$ assorbimenti di bassa intensità.
 - ε (e λ_{max}) variano al variare del solvente.

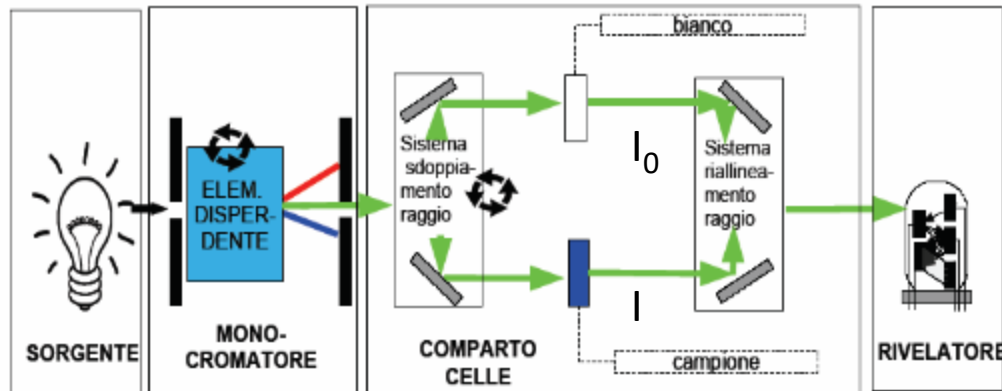
$\lambda_{\max}$ lunghezza d'onda del massimo del picco

Table 6.1. Typical Chromophoric Values for Selected Organic Groupings

Chromophore	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ (approx)	Transition
C–H or C–C	< 180	1000	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
C = C	180	10,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
C = C–C = C	220	20,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Benzene	260	200	$\pi \rightarrow \pi^*$
Naphthalene	310	200	$\pi \rightarrow \pi^*$
Anthracene	350	10,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Phenol	275	1500	$\pi \rightarrow \pi^*$
Aniline	290	1500	$\pi \rightarrow \pi^*$
RS–SR	300	300	$n \rightarrow \sigma^*$
C = O	280	20	$n \rightarrow \pi^*$
Benzoquinone	370	500	$n \rightarrow \pi^*$
C = C–C = O	320	50	$n \rightarrow \pi^*$
C = N	< 220	20	$n \rightarrow \pi^*$
N = N	350	50	$n \rightarrow \pi^*$
N = O	300	100	$n \rightarrow \pi^*$
Ar–NO ₂	280	7000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Indole	290	5000	$\pi \rightarrow \pi^*$

Source: Scott (1964) and Turro (1978).

Rappresentazione schematica di uno spettrofotometro a doppio raggio



Un sistema che invia due raggi, identici per frequenza e intensità, uno attraverso il campione e l'altro attraverso il bianco, per cui si ha un confronto continuo tra l'assorbanza del campione e quella del bianco.

Sorgente luminosa: Nell'UV si usa lampada a idrogeno o al deuterio, nel Vis lampada al tungsteno.

Monocromatore: Prisma o a reticolo di diffrazione.

Specchio rotante: Per la suddivisione del raggio luminoso in due fasci.

Cuvetta di misura: Contiene il campione da analizzare il campione in soluzione.

Cuvetta bianco: Contenente il solvente puro (bianco).

Rivelatore: Fotomoltiplicatore, trasforma segnale luminoso in elettrico.

Computer: Per registrare gli spettri in trasmissione o assorbimento.

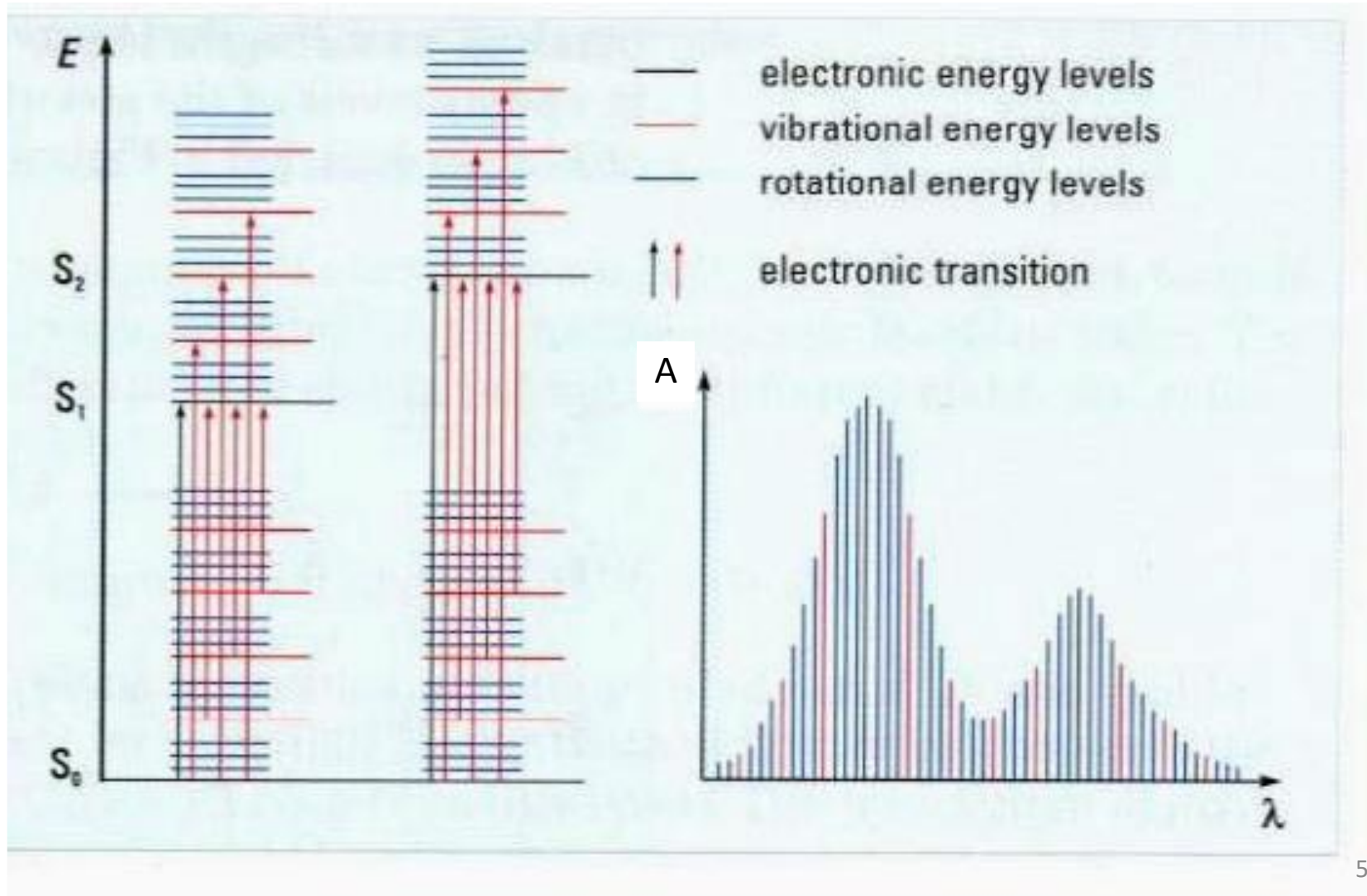
Transizioni Elettroniche

- Le transizioni elettroniche sono quantizzate, per cui si dovrebbero osservare delle righe o delle bande strette.
- **In realtà, le righe di assorbimento sono allargate in bande a causa delle concomitanti transizioni vibrazionali e rotazionali che hanno luogo nella molecola stessa.**
- Se la differenza di energia elettronica è E e la differenza di energia vibrazionale è e , tutti i fotoni aventi energia E , $E+e$, $E+2e$, $E-e$, $E-2e$, ecc possono essere assorbiti.

Transizioni Elettroniche

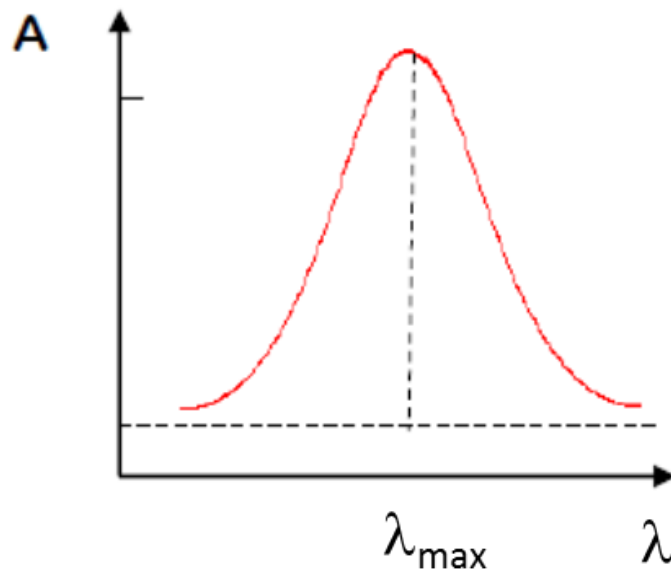
Inoltre poiché a ciascuno dei molti livelli vibrazionali associati agli stati elettronici fondamentale ed eccitato corrisponde un numero ancora più elevato di livelli rotazionali, possono essere assorbiti anche fotoni che differiscono per quantità di energia inferiori a e

Allargamento della Banda per la Presenza di Sottolivelli Vibrazionali e Rotazionali

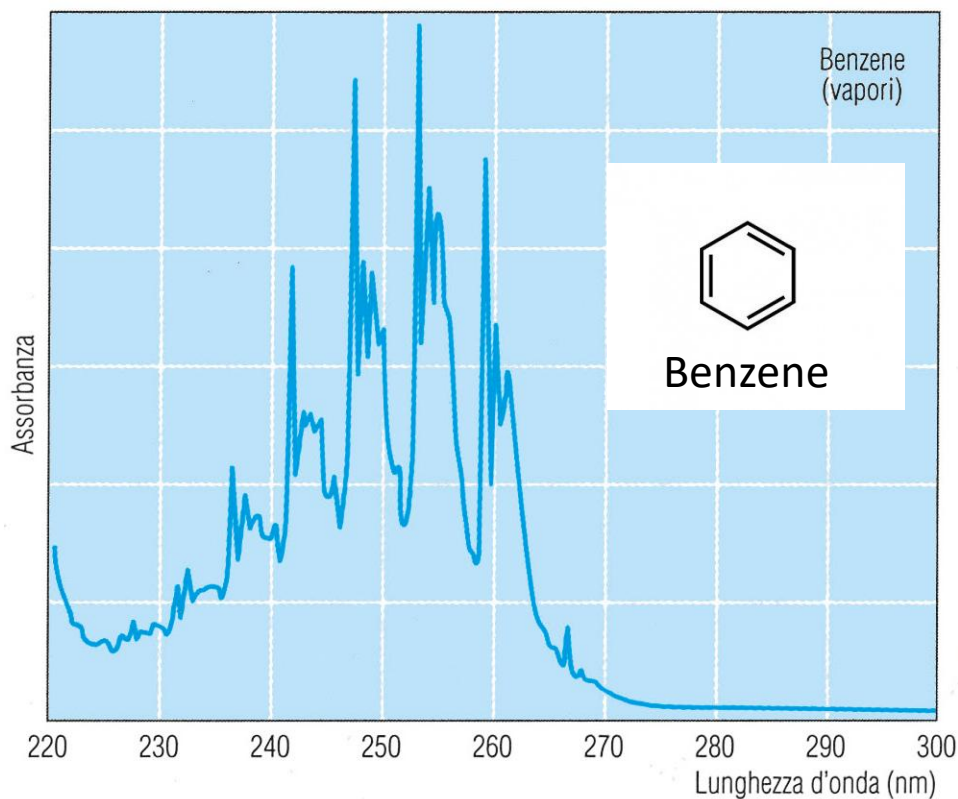


Riassumendo!

- Le bande UV-Vis sono generalmente larghe perché a ciascun livello elettronico sono associati parecchi livelli vibrazionali e a ciascun livello vibrazionale sono associati parecchi livelli rotazionali.
- Per questa ragione la banda viene descritta dalla lunghezza d'onda del massimo del picco ($\lambda_{\max}$).

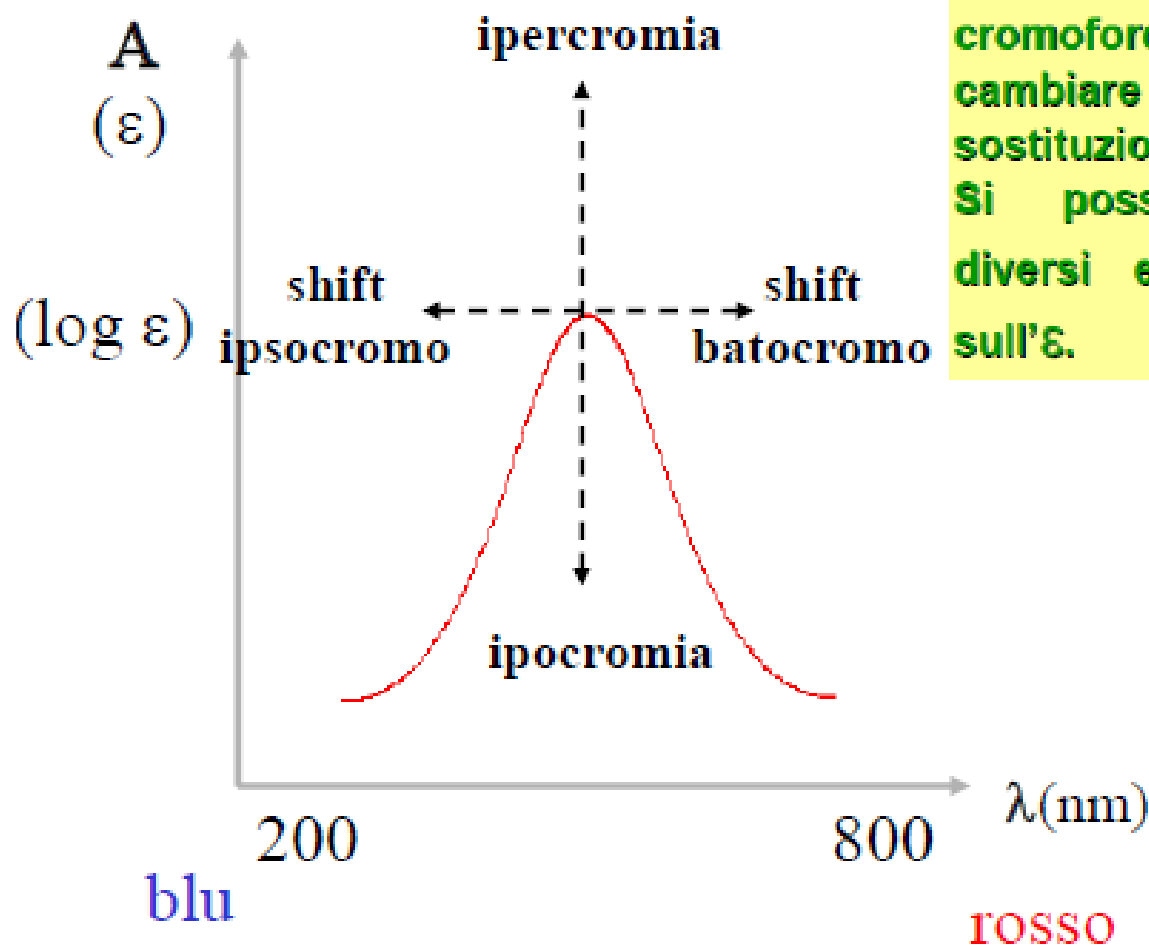


Struttura Vibrazionale (fine) dello Spettro UV



La struttura fine si vede solo nello spettro di alcune sostanze allo stato di vapore es. benzene, si vedono gruppi di righe corrispondenti alle transizioni vibrazionali che avvengono durante la transizione elettronica in esame. Allo stato gassoso, infatti, la molecola è libera di ruotare e più libera di vibrare mentre gli elettroni effettuano le transizioni ai livelli eccitati.

Effetti sulle Bande dei Cromofori Isolati



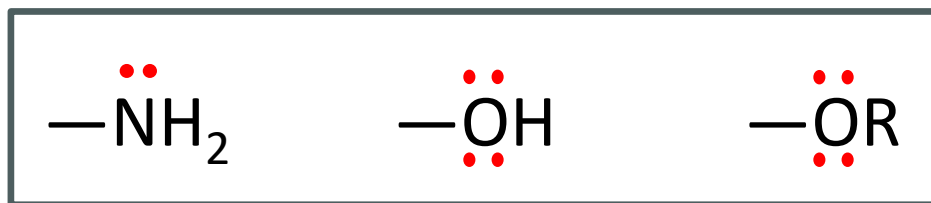
L'assorbimento di un cromoforo isolato può cambiare a seconda della sostituzione e del solvente. Si possono distinguere diversi effetti, sulla λ e sull' ϵ .

Effetti sulle Bande dei Cromofori Isolati

- **Effetto batocromo**: spostamento a λ maggiori (shift rosso).
- **Effetto ipsocromo**: spostamento a λ minori (shift blu).
- **Effetto ipercromico**: aumento di ϵ .
- **Effetto ipocromico**: diminuzione di ϵ .
- **Effetto auxocromo**: effetto dovuto a un gruppo funzionale saturo (no doppi legami), che non ha assorbimenti UV-Vis ma ha effetti significativi sull'assorbimento di cromofori a cui è legato.

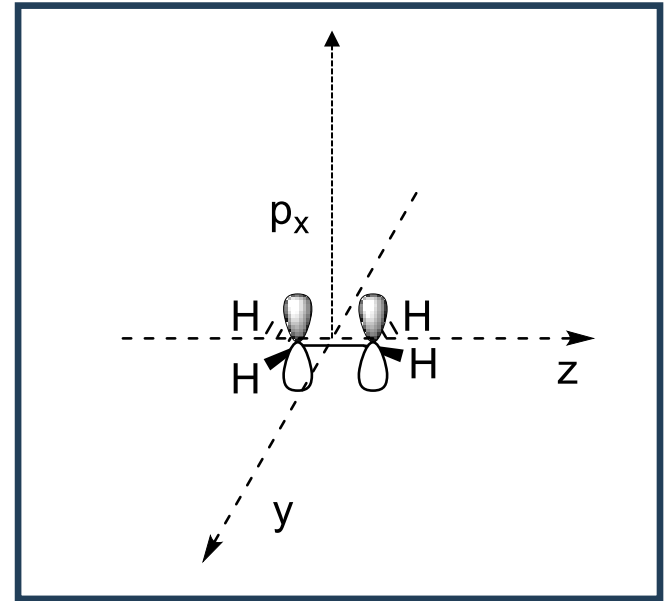
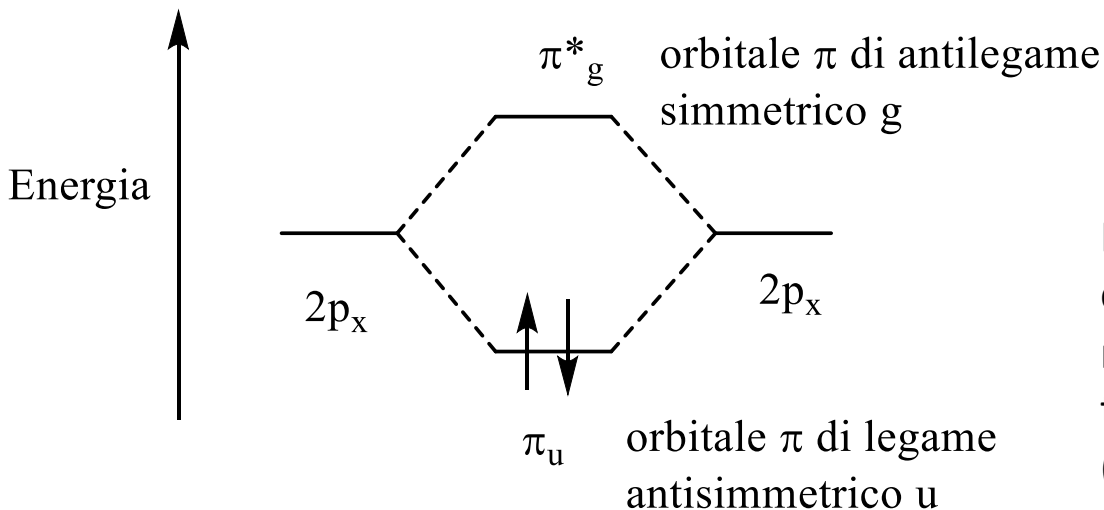
Auxocromi

- Gruppi funzionali ($-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, ecc.) con **elettroni di non-legame** che popolano orbitali di tipo n. Questi gruppi presentano scarsi assorbimenti di luce nell'UV-Vis (*non agiscono direttamente da cromofori!*). Tuttavia, possono agire da **auxocromi** nei confronti di un sistema cromoforo contenente legami π . Infatti, questi gruppi possono donare per effetto coniugativo la coppia non condivisa a un cromoforo variando così la lunghezza d'onda e l'intensità del suo (del cromoforo) assorbimento.



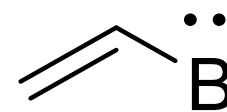
Etilene

- Si trascurano gli orbitali σ
- Transizione $\pi \rightarrow \pi^*$

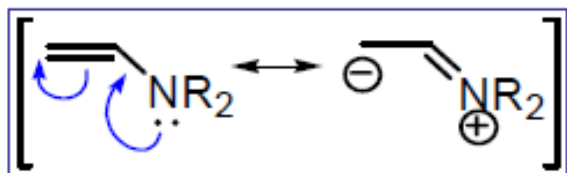


Etilene: la sovrapposizione di due orbitali atomici dà due orbitali molecolari π e π^* , sono possibili 2 transizioni a un solo elettrone (singoletto $\rightarrow$ singoletto) permessa a 165 nm, $\epsilon_{\max} = 16000$. La transizione a un elettrone (singoletto – tripletto) è proibita.

Sostituzione di un H con un Gruppo Auxocromo: Enammina

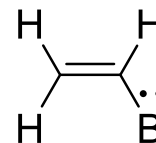
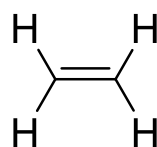
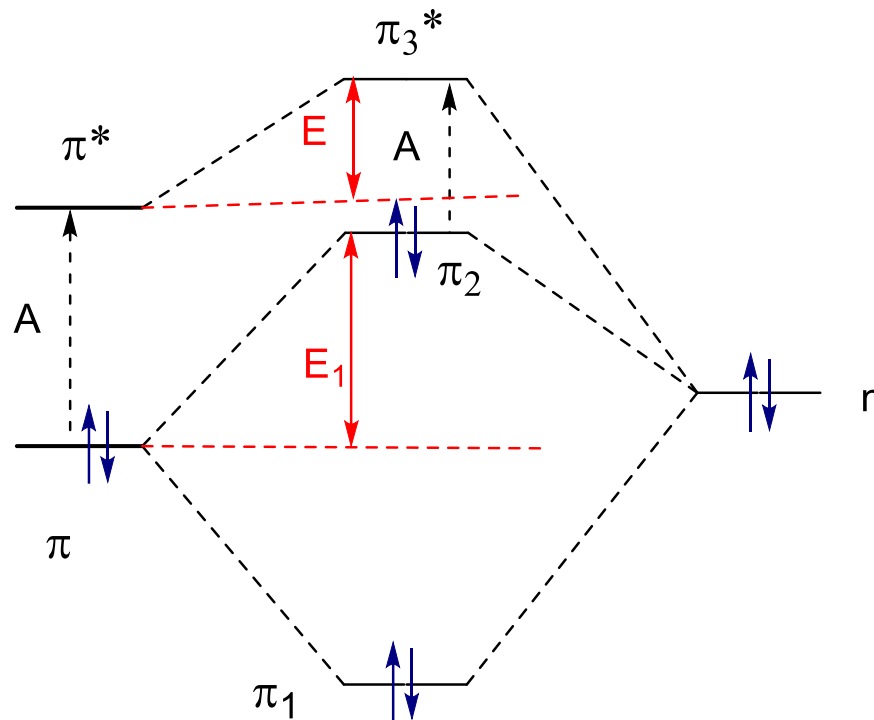


- In seguito alla perturbazione determinata da n, l'energia di π^* aumenta (E), tale aumento è tuttavia inferiore a quello che si ha sul livello π (E_1).
- L'energia di n si è invece abbassata.



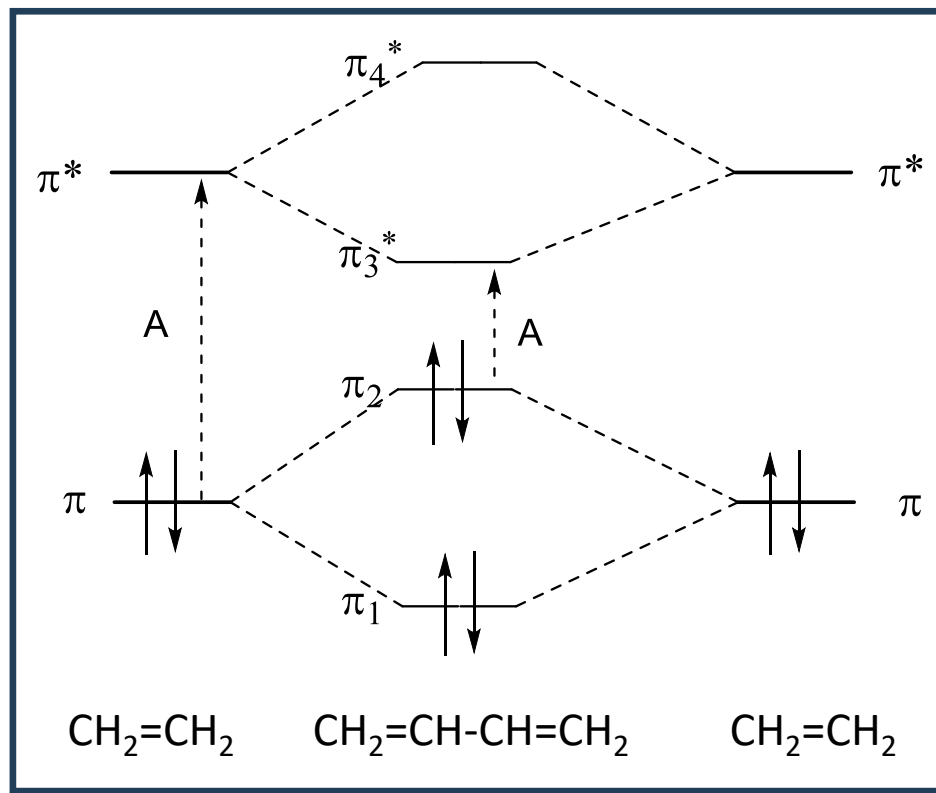
Shift Batocromico: + 60 nm

Si dimostra che ciò avviene solo per effetto della risonanza, l'effetto induttivo non modifica lo spettro UV-vis di un composto.



Dieni coniugati

Butadiene $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

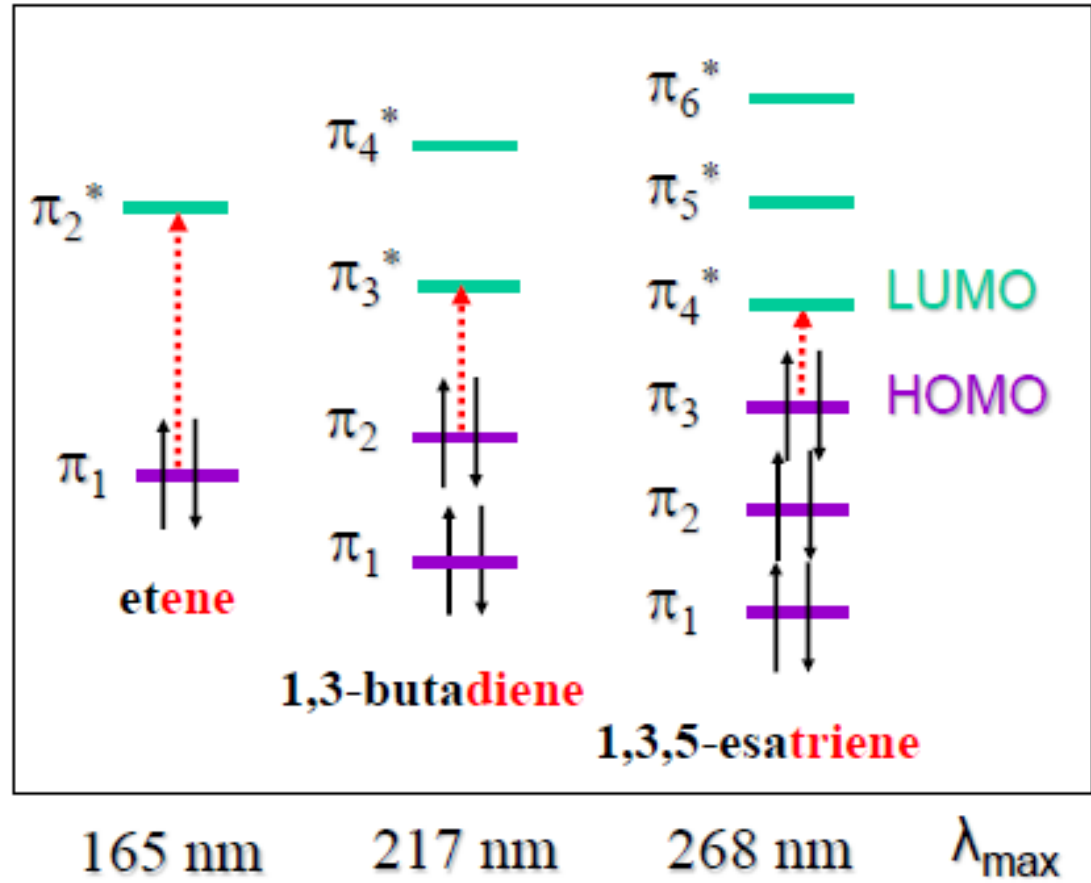


- Si trascurano gli orbitali σ
- Lo stato fondamentale è stabilizzato per risonanza. La transizione $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ richiede meno energia del doppio legame non coniugato.
- Nel butadiene si osservano 2 bande, una a 217 nm con ϵ di circa 20000 ($\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$)
- L'altra a circa 175 nm di bassa intensità, perché proibita ($\pi_2 \rightarrow \pi_4^*$)

Dieni coniugati

Transizione $\pi \rightarrow \pi^*$

All'aumentare della coniugazione tra doppi legami diminuisce il gap energetico tra HOMO e LUMO. Al diminuire della differenza di energia HOMO-LUMO (ΔE minore), diminuisce ν della luce necessaria a fare avvenire transizione elettronica e $\lambda_{\max}$ della banda si sposta a valori maggiori = SHIFT BATOCROMICO



Dieni coniugati

Transizione $\pi \rightarrow \pi^*$

Il cromoforo dovrà essere un sistema di doppi legami a coniugazione estesa (= poliene) per assorbire nel visibile.

In un composto con doppi legami C=C coniugati (**poliene**) il loro numero deve essere almeno 8 affinché possa assorbire nel visibile, ossia sia colorato.

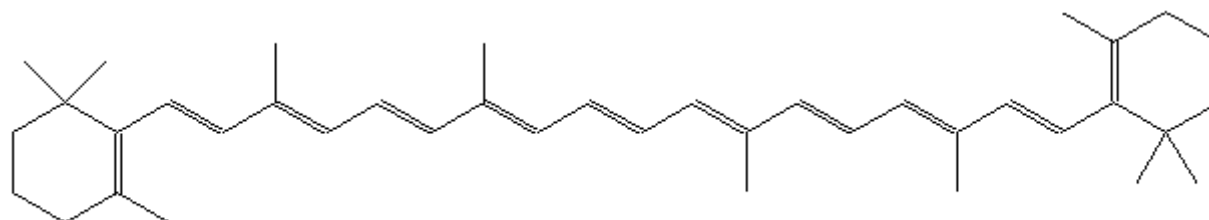
UV, non ancora visibile



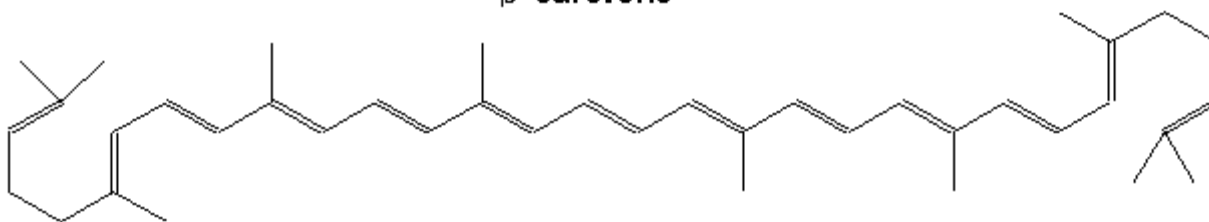
(CH=CH) _n	
n	λ , nm
1	180
2	217
3	268
4	310
5	335

Dieni a Coniugazione Estesa

- Tuttavia se la catena di doppi legami è lunga abbastanza, la molecola è colorata (assorbe luce nel visibile).
- Il colore delle carote e dei pomodori deriva dai *carotenoidi*, che posseggono tali cromofori.
- La molecola del β -carotene, che contiene ben 11 doppi legami coniugati, assorbe nella regione del blu-violetto ($\lambda_{\text{max}} = 484$ e 452 nm) e perciò appare di colore giallo-arancio.

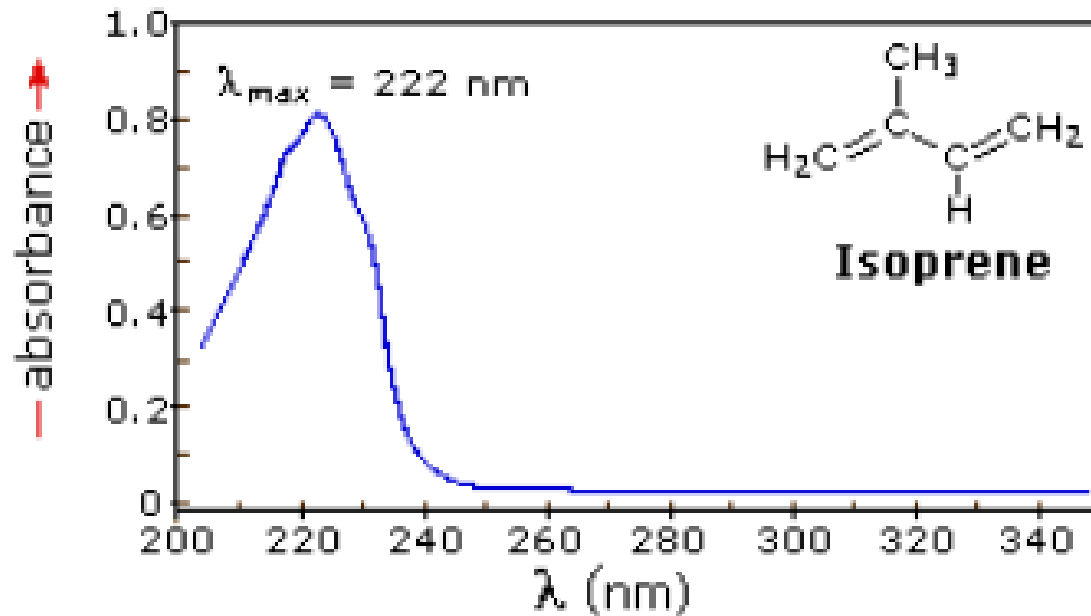


β -carotene



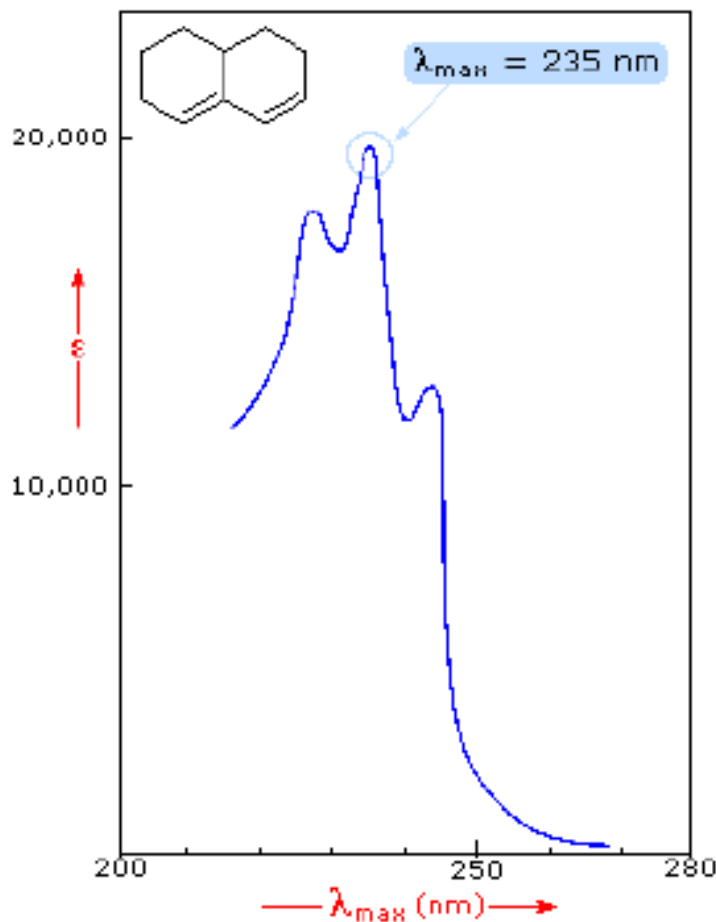
lycopene

Esempio: Isoprene = diene coniugato lineare



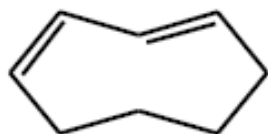
La coniugazione provoca un effetto batocromo e un effetto ipercromico sulla banda $\pi-\pi^*$ di tipo etilenica (E) del doppio legame singolo. Infatti, questa transizione dovrebbe avvenire intorno a 180 nm per il cromoforo isolato. Lo spettro dell'isoprene mostra la banda di assorbimento centrata a 222 nm.

Esempio: diene coniugato eteroanulare



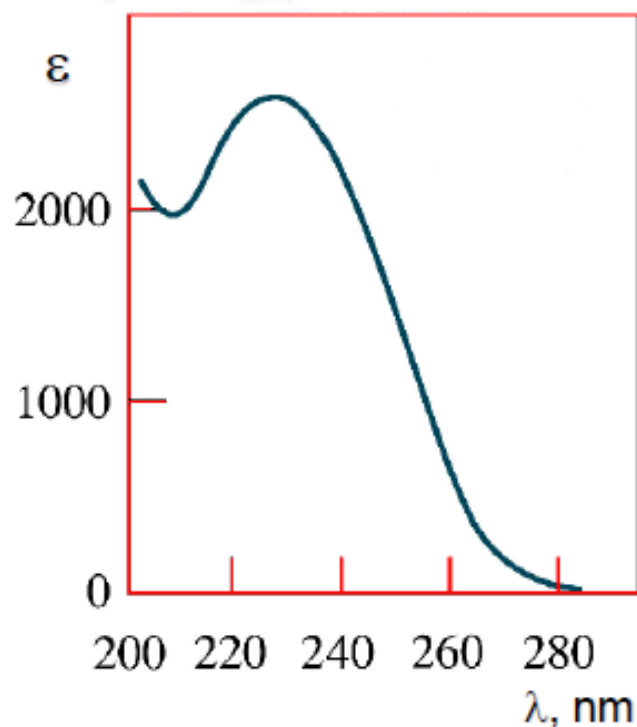
Anche in questo caso la coniugazione tra i due doppi legami provoca un effetto batocromo e un effetto ipercromico sulla banda $\pi-\pi^*$ di tipo etilenica (E) del doppio legame singolo. Infatti, questa transizione dovrebbe avvenire intorno a 180 nm per il cromoforo isolato. In questo caso è visibile una banda di assorbimento con massimo a 235 nm.

Esempio: *cis,trans*-1,3-cicloottadiene = diene omoanulare



λ_{max} 230 nm

ϵ_{max} 2630



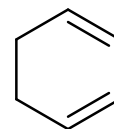
Anche in questo terzo caso la coniugazione fra i due doppi legami provoca un effetto batocromo e un effetto ipercromico sulla banda $\pi-\pi^*$ di tipo etilenica (E) del doppio legame singolo. Infatti, questa transizione dovrebbe avvenire intorno a 180 nm per il cromoforo isolato. In questo caso è visibile una banda di assorbimento con massimo a 230 nm.

Regole di Woodward-Fieser

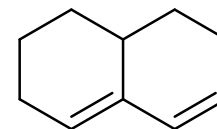
Calcolo $\lambda_{\max}$ Dieni Coniugati

Regole di Woodward-Fieser per il calcolo di $\lambda_{\max}$ nei dieni

	$\lambda_{\max}$ (nm)
Valore base per dieni lineari o eteroanulari	214
Valore base per dieni omoanulari	253
per ogni sostituente alchilico o residuo ciclico	+5
per ogni doppio legame esociclico	+5
per ogni altro doppio legame coniugato	+30
per ogni auxocromo:	
—OCOR	+0
—OR	+6
—SR	+30
—Cl o —Br	+5
—NR ₂	+60
Correzione per il solvente	0
$\lambda_{\max}$	totale ± 5



omoanulare



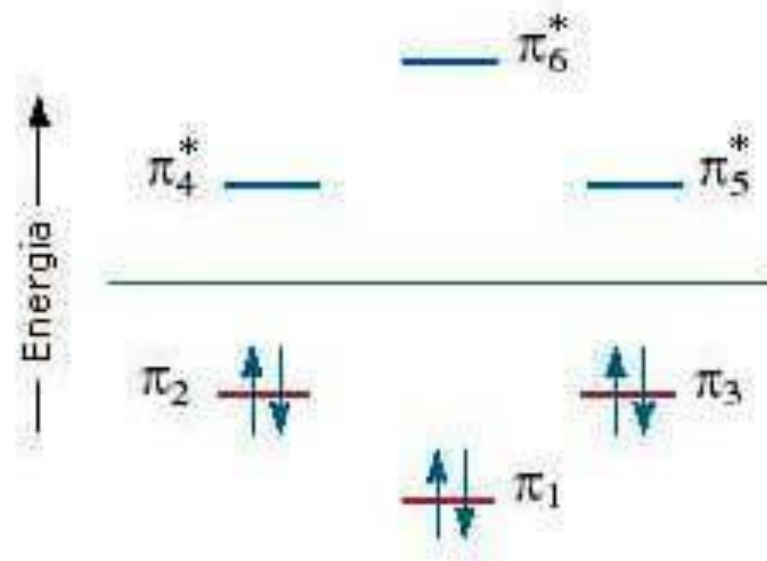
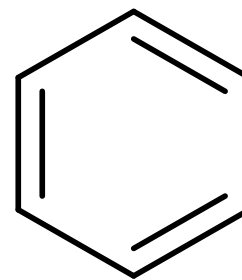
eteroanulare

Confrontando un gran numero di dati sperimentali si è constatato che $\lambda_{\max}$ per i dieni a **catena lineare** o **esaciclici** varia in modo prevedibile secondo i sostituenti presenti sul cromoforo $C=C-C=C$. La tabella riassume le regole di Woodward-Fieser per calcolare $\lambda_{\max}$ nel caso di dieni.

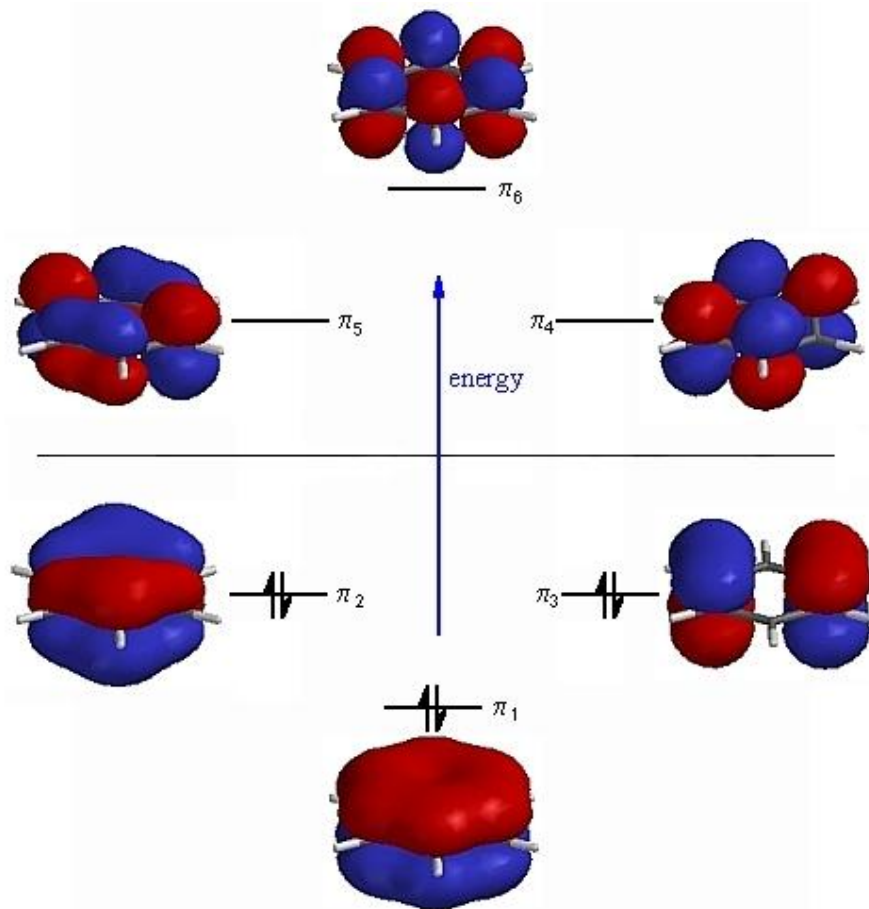
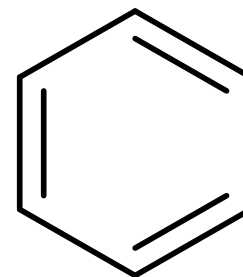
Benzene

I sei orbitali atomici 2p, paralleli tra loro e perpendicolari al piano dell'anello, si combinano tra loro per formare altrettanti orbitali molecolari π di cui 3 sono di legame e 3 di antilegame. I sei elettroni del sistema π sono collocati nei tre orbitali molecolari di legame.

I tre orbitali di antilegame non sono degeneri, sono quindi possibili **tre transizioni elettroniche diverse**.



Benzene



In figura è possibile apprezzare gli orbitali molecolari del benzene derivanti dal mescolamento di sei orbitali di atomici di tipo p degli atomi di carbonio ibridizzati sp^2 . La differenza in energia di questi orbitali deriva dal numero di **piani nodali** presenti.

Benzene

Mostra 3 bande:

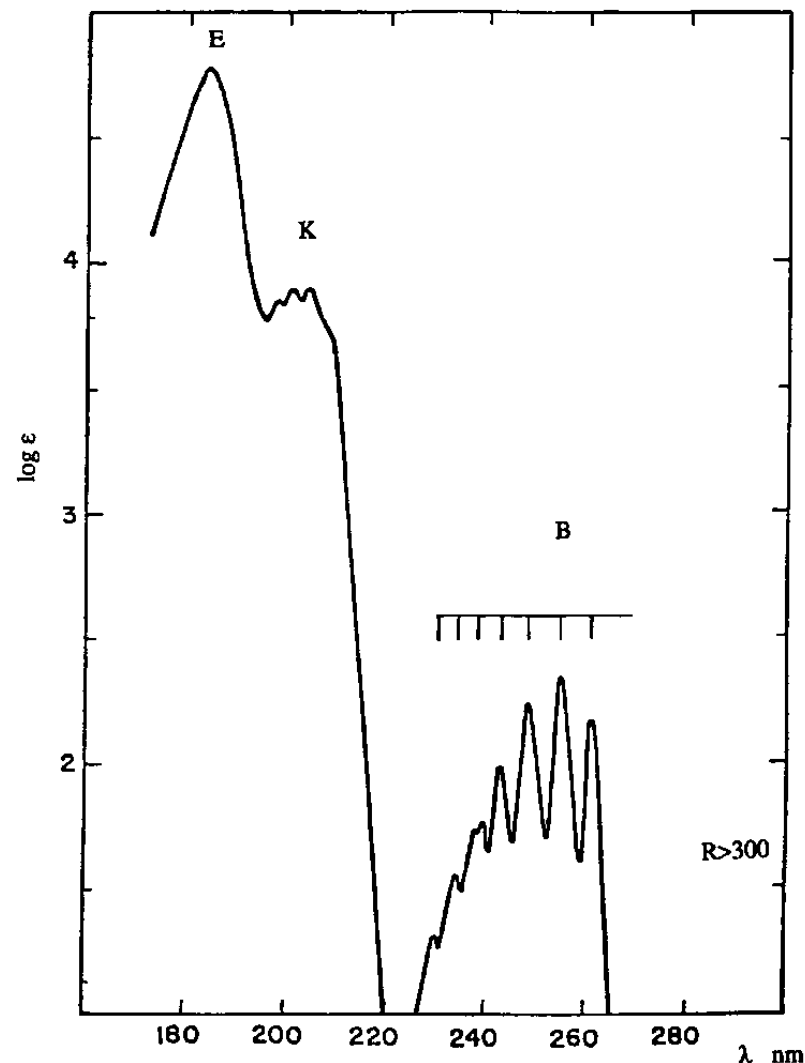
184 nm, ϵ 60000 **E**

204 nm, ϵ 10000 **K**

254 nm, ϵ 204 **B**

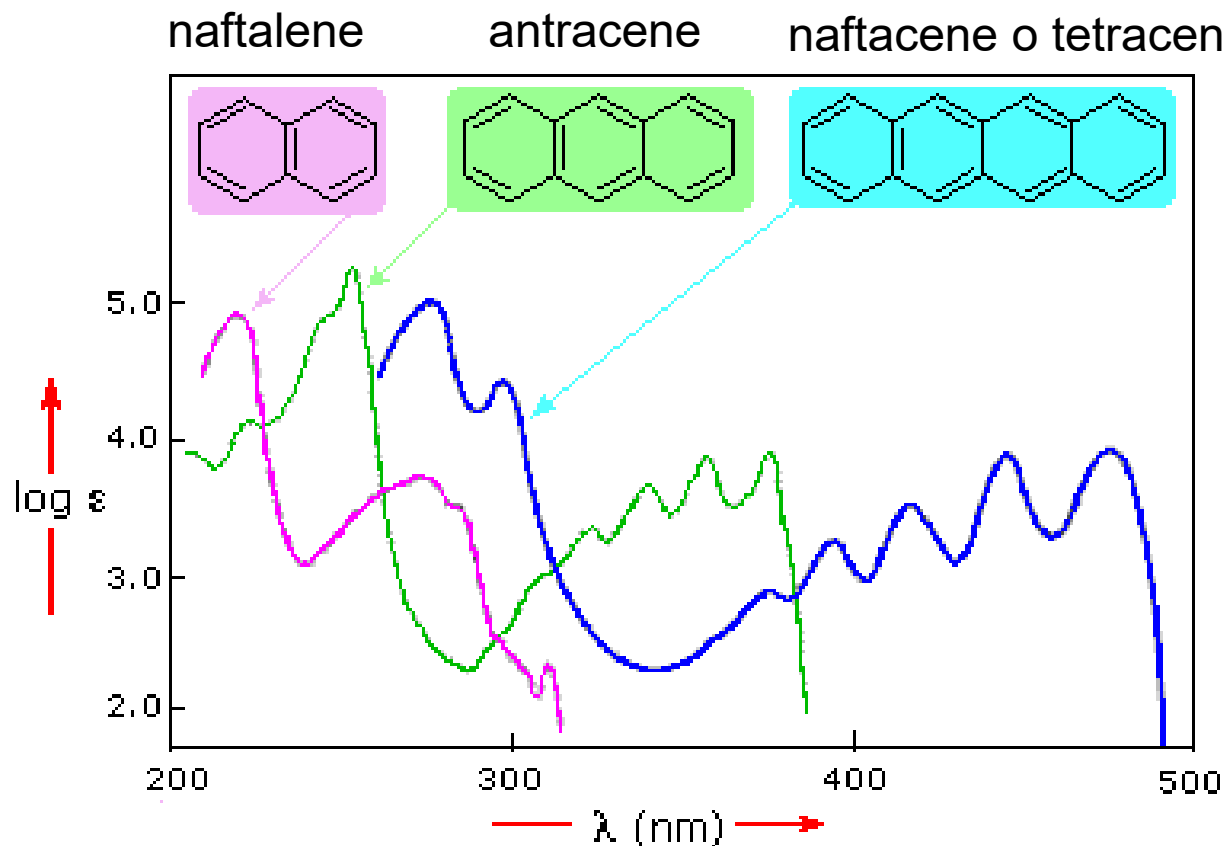
Le prime due bande sono di tipo etilenico e di coniugazione (**E** e **K**), mentre la banda **B** (benzenoide) è caratteristica del sistema aromatico e mostra una struttura fine dovuta alle transizioni fra i diversi livelli vibrazionali. L'unica permessa dalle regole di selezione è la E, che perciò risulta molto più intensa delle altre due. La banda **B** (benzenoidi) è caratterizzata da struttura fine vibrazionale tipica di molecole rigide, che può essere persa in solventi polari e in presenza di auxocromi.

Bassi ϵ e $\lambda > 240$ nm

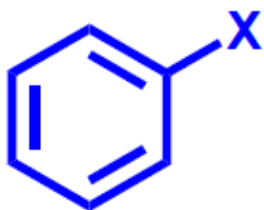


Anelli Aromatici: Coniugazione Estesa

- Sebbene il benzene non sia colorato, i composti con anelli fusi assorbono a λ sempre maggiori. La coniugazione con altri anelli aromatici accentua l'effetto batocromo perché aumenta la delocalizzazione degli elettroni



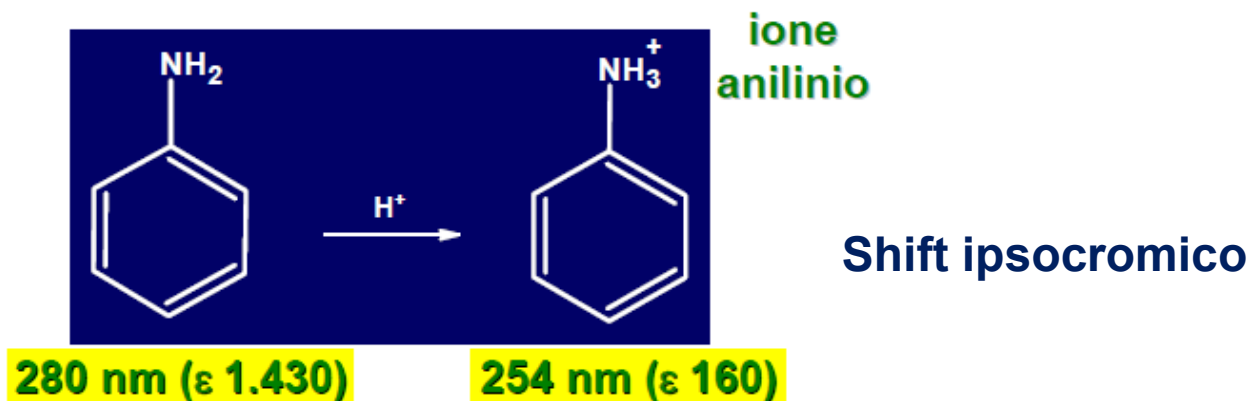
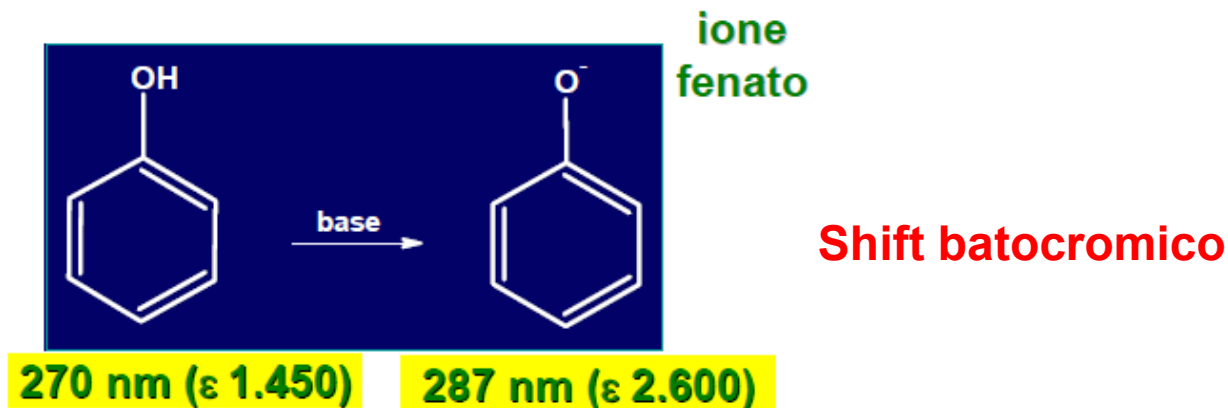
Benzeni Monosostituiti



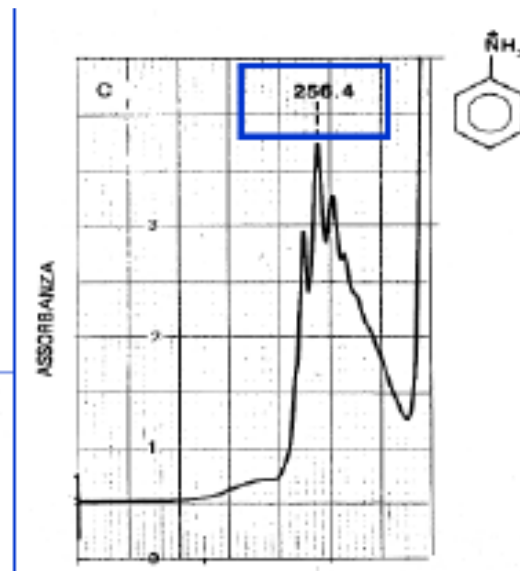
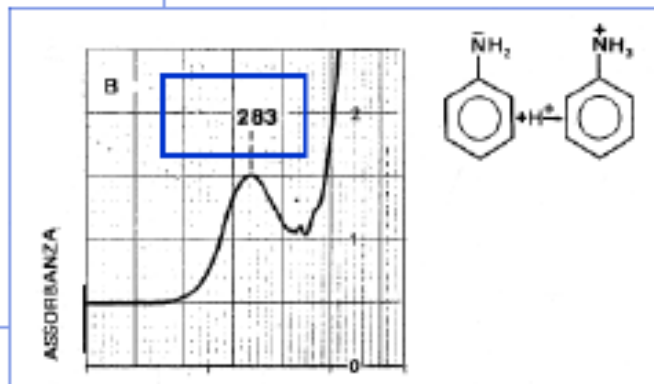
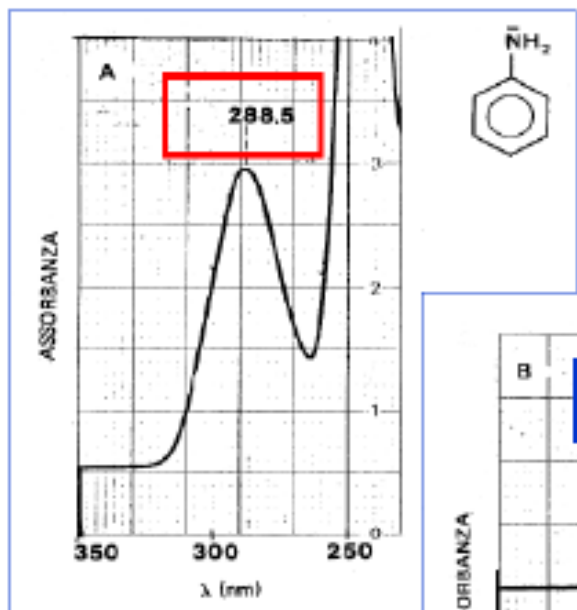
Effetti della sostituzione sulle bande: sostituenti elettron donatori e π -coniugati spostano a λ maggiori le **bande K e B** e influenzano notevolmente l'intensità dell'assorbimento. **Questo perché aumentano la coniugazione.** La banda R è una banda relativa alle transizioni di tipo $n \rightarrow \pi^*$

Substituent	E ($\epsilon > 30000$)	K ($\epsilon \sim 10000$)	B ($\epsilon \sim 300$)	R ($\epsilon \sim 50$)
Electronic Donating Substituents				
none	184	204	254	
-R	189	208	262	
-OH		211	270	
-OR		217	269	
-NH ₂		230	280	
Electronic Withdrawing Substituents				
-F		204	254	
-Cl		210	257	
-Br		210	257	
-I		207	258	
-NH ₃ ⁺		203	254	
p-Conjugating Substituents				
-C=CH ₂		248	282	
-CCH	202	248	278	
-C ₆ H ₅		250		
-CHO		242	280	328
-C(O)R		238	276	320
-CO ₂ H		226	272	
-CN		224	271	
-NO ₂		252	280	330

Effetto della Coniugazione sulla Banda B del Benzene (effetto del pH)



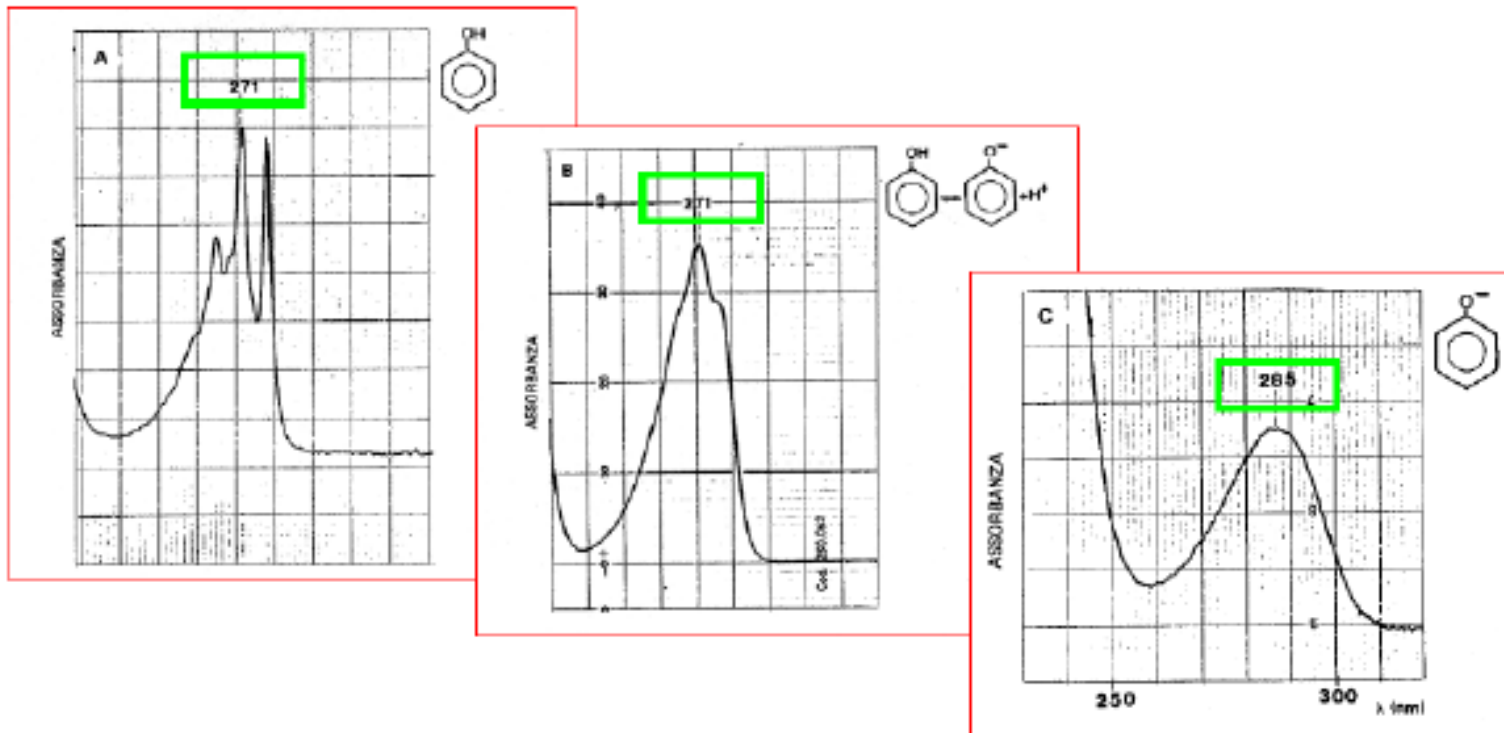
Effetto del pH sull'Assorbimento Aromatico



La diminuita coniugazione induce un blue shift

A: pH neutro/basico (289 nm); **B:** si inizia ad acidificare (283 nm); **C:** pH acido (256 nm)

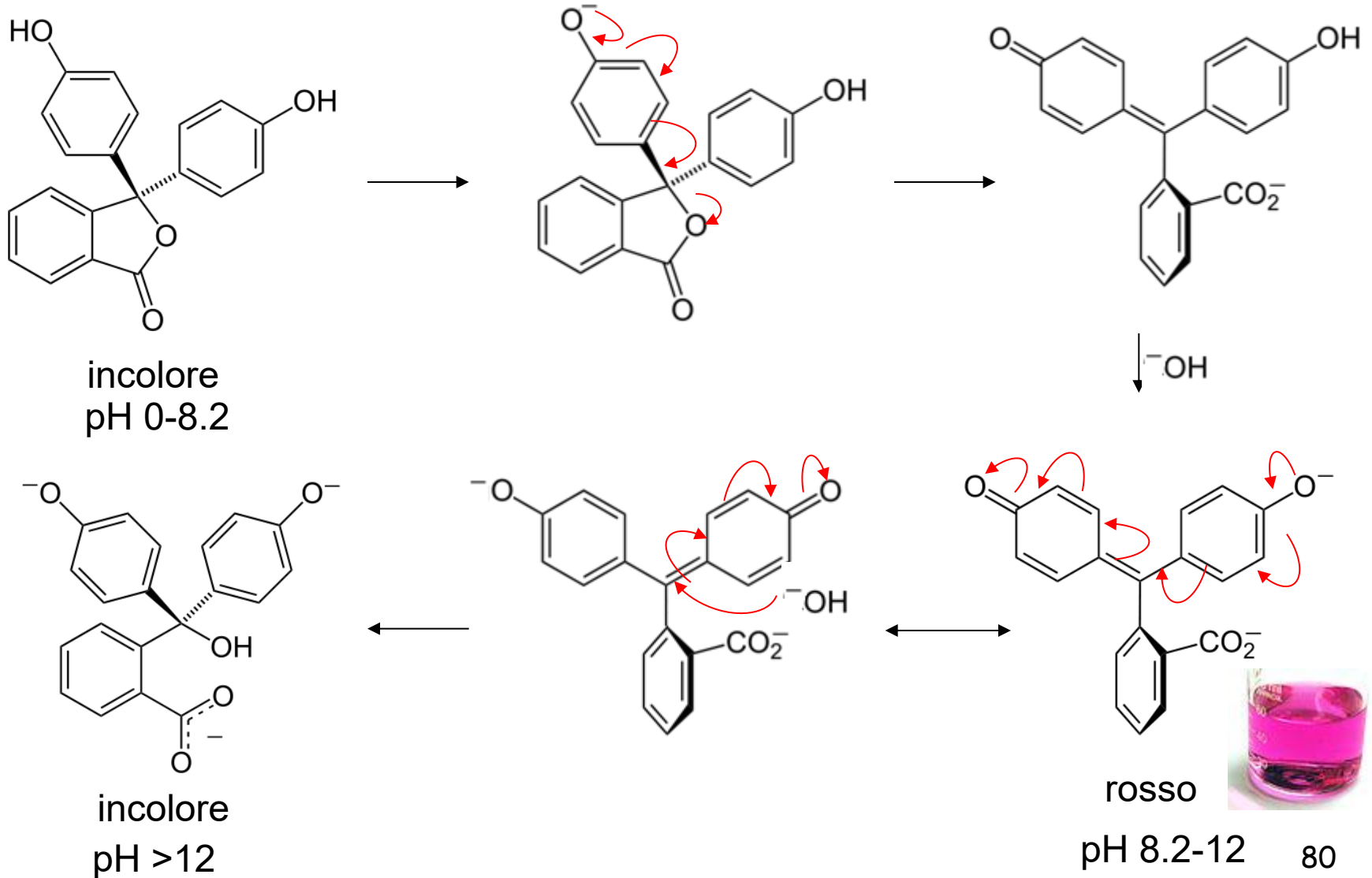
Effetto del pH sull'Assorbimento Aromatico



La aumentata coniugazione induce un red shift

A: pH neutro (271 nm); **B:** si inizia a basificare (271 nm); **C:** pH basico (285 nm)

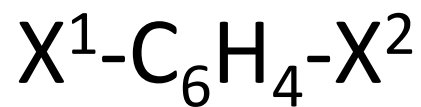
Esempio: Fenolftaleina e pH



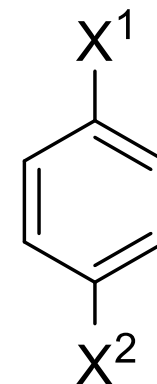
Benzeni Disostituiti

- Quando sono presenti due gruppi elettronicamente complementari (es. ammino e nitro) in *para* tra loro, si ha un pronunciato **red shift** (effetto batocromo)
- Alternativamente, quando i due gruppi sono in *orto* o *meta* tra loro o quando gruppi non complementari sono in *para* tra loro, lo spettro osservato è di solito simile a quello ottenuto in presenza di cromofori separati o non interagenti.
- Gli effetti coniugativi sono estremamente più marcati se i due gruppi sono in posizione *para* tra loro.

Benzeni *para*-Disostituiti: Effetto su Banda B



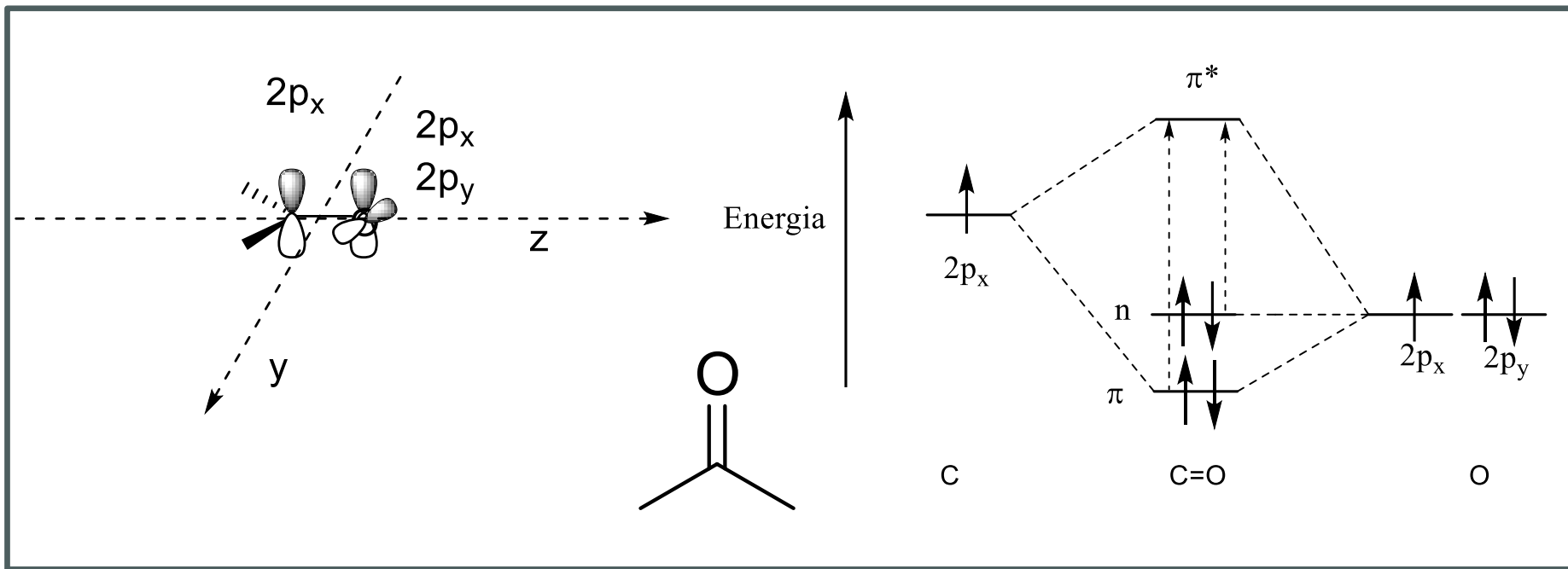
X¹	X² = H $\lambda_{\max}$, log ϵ	X² = OH $\lambda_{\max}$, log ϵ	X² = NH₂ $\lambda_{\max}$, log ϵ	X² = NO₂ $\lambda_{\max}$, log ϵ
H	254, 2.31			
OH	270, 3.16	293, 3.43		
NH₂	280, 3.16	294, 3.30	315, 3.30	
NO₂	269, 3.89	310, 4.00	375, 4.20	267, 4.16



Solvente: Acqua distillata

Composti Carbonilici

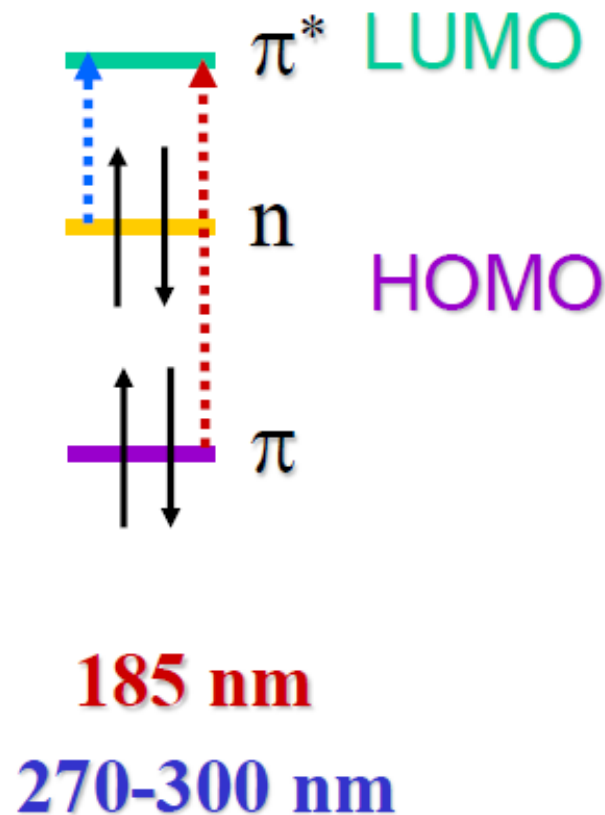
Sia nell'orbitale $2p_x$ del carbonio che dell'ossigeno c'è un elettrone, nell'orbitale $2p_y$ dell'ossigeno ci sono 2 elettroni (uno dei due doppietti non condivisi). Presentano due transizioni elettroniche caratteristiche.



Composti Carbonilici

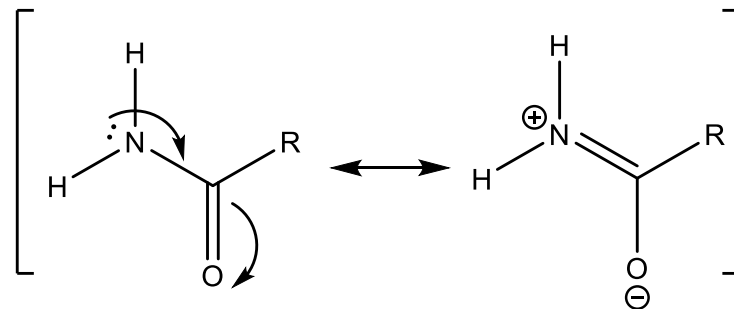
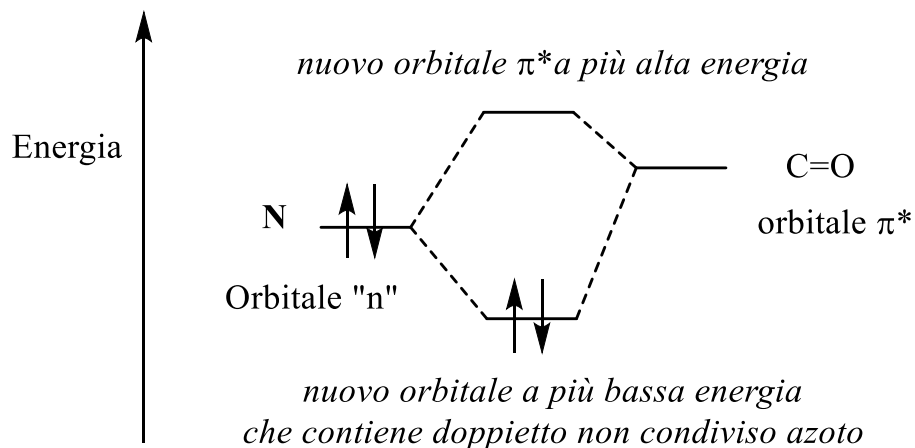
La transizione $n \rightarrow \pi^*$ (**banda R**) cade a 270-300 nm ed è proibita per simmetria e ha scarsa intensità <100 .

La transizione $\pi \rightarrow \pi^*$ (**banda K**) cade nell'UV lontano (185 nm) con intensità elevata perché è permessa.



Composti Carbonilici

I **gruppi auxocromi** legati direttamente al gruppo carbonilico come OH, OR, NH₂, NHR, NR₂, X (alogeni) agiscono da donatori elettronici per effetto coniugativo. Questa donazione elettronica aumenta l'energia dell'orbitale π^* e abbassano il livello n di conseguenza negli acidi carbossilici e nei loro derivati le transizioni $n \rightarrow \pi^*$ tendono a spostarsi verso lunghezze d'onda inferiori (energie più elevate).



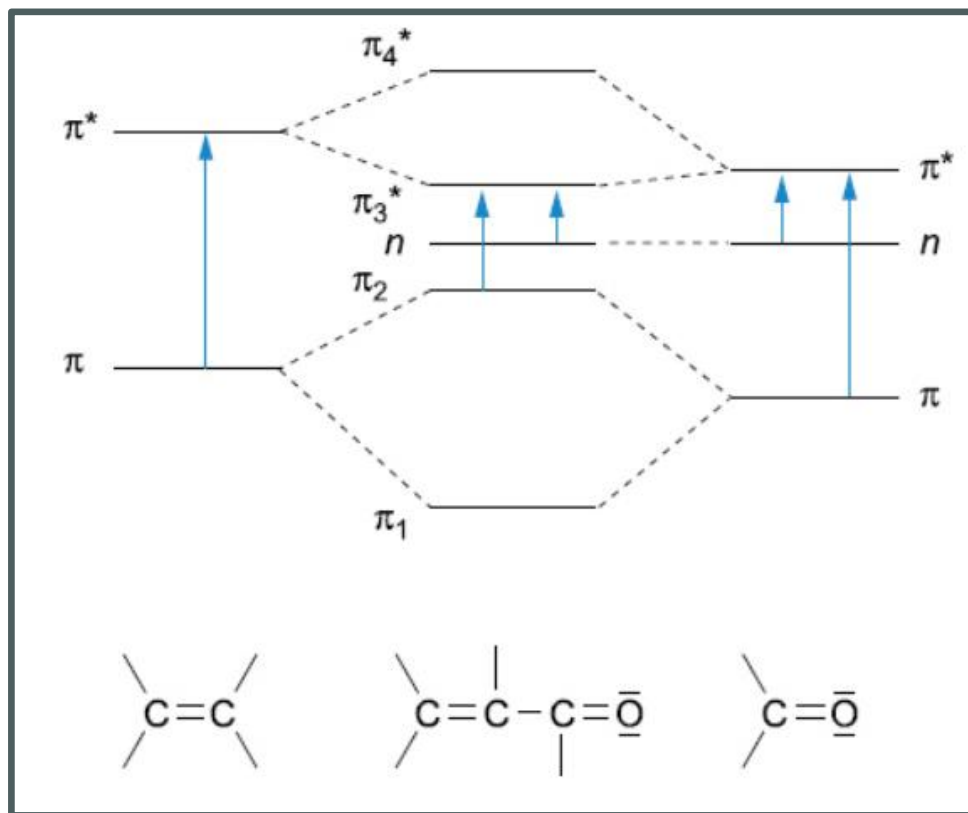
Composti Carbonilici: $n \rightarrow \pi^*$ (banda R)

Assorbimento di composti carbonilici dovuto a transizioni $n \rightarrow \pi^*$					
Classe	Esempio	Formula	Banda R		Solvente
			$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ	
Aldeidi	acetaldeide	<chem>CH3CHO</chem>	293	11,8	<i>n</i> -esano
Chetoni	2-propanone	<chem>CH3COCH3</chem>	279	15	<i>n</i> -esano
Acidi carbossilici	acido acetico	<chem>CH3COOH</chem>	204	41	etanolo
Esteri	acetato di etile	<chem>CH3COOC2H5</chem>	207	69	etere di petrolio
Ammidi	acetammide	<chem>CH3CONH2</chem>	220*	—	acqua
Alogenuri acilici	cloruro di acetile	<chem>CH3COCl</chem>	235	53	<i>n</i> -esano
Anidridi	anidride acetica	<chem>(CH3CO)2O</chem>	225	47	isooottano

* È la spalla di una banda più intensa.

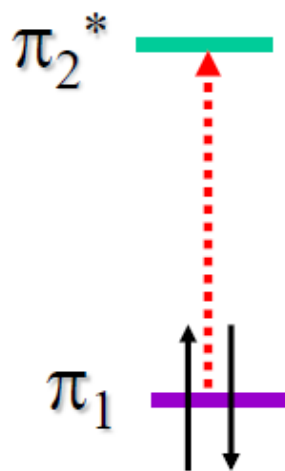
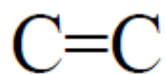
Enoni

Come nel caso dei dieni, anche per gli **Enoni** la coniugazione del carbonile con il doppio legame C=C fa diminuire il dislivello fra l'orbitale π di energia più elevata e l'orbitale π^* a energia più bassa. Questo produce un **effetto batocromo** sia sulla banda K ($\lambda_{\max}$ compresa fra 215 e 250 nm) sia sulla banda R ($\lambda_{\max}$ compresa fra 270 e 300 nm).

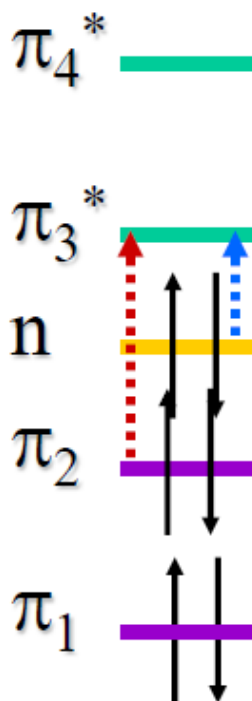
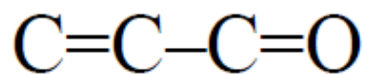


$n \rightarrow \pi^*$ (banda R)
 $\pi \rightarrow \pi^*$ (banda K)

Enoni

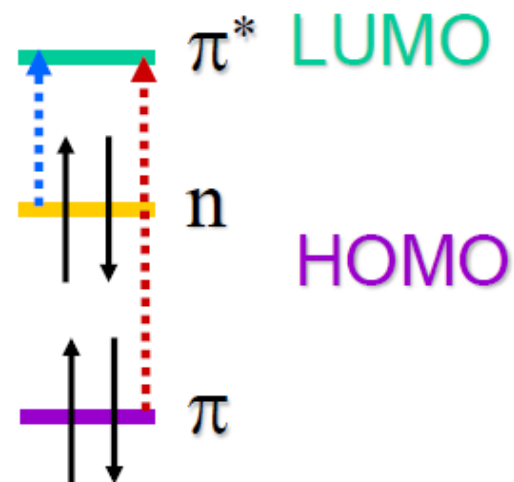
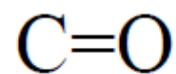


165 nm



215-250 nm

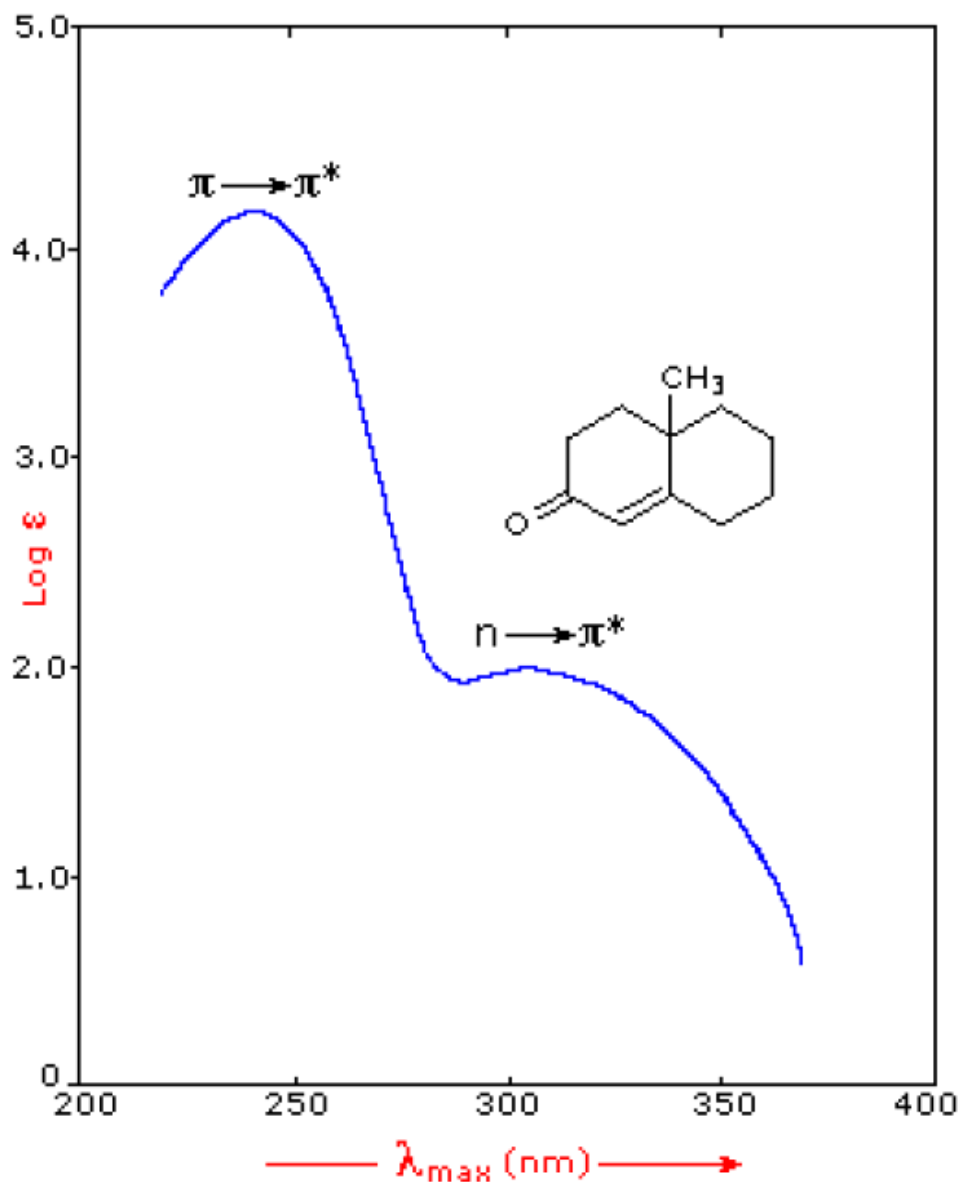
310-330 nm



185 nm

270-300 nm

Esempio



Nel caso di questo enone la coniugazione tra il doppio legame e il gruppo carbonilico porta a uno shift batocromico sia della banda R che della banda K. Nello specifico la transizione elettronica $n \rightarrow \pi^*$ (ovvero la banda R) si verifica intorno a 320 nm. La bassa intensità dell'assorbimento è legata al fatto che questa transizione è proibita dalle regole di selezione. La transizione $\pi \rightarrow \pi^*$ (ossia la banda K) si osserva intorno a 240 nm.

Regole di Fieser Calcolo $\lambda_{\max}$ Enoni al Variare dei Sostituenti e del Solvente

Regole di Fieser per il calcolo di $\lambda_{\max}$ di enoni e dienoni* al variare dei sostituenti e del solvente	
	$\lambda_{\max}$ (nm)
Valore base per chetoni esaciclici e lineari α,β -insaturi	215
Valore base per chetoni pentaciclici α,β -insaturi	202
Valore base per aldeidi α,β -insaturi	210 (207)
Valore base per acidi carbossilici ed esteri α,β -insaturi	195
per ogni doppio legame che amplia la coniugazione	+ 30
per ogni doppio legame esociclico	+ 5
per ogni gruppo dienico omoanulare	+ 39
per ogni gruppo alchilico in α (β ; γ o più distante)	+ 10 (+12; +18)
per ogni gruppo polare:	
-OH in α (β ; γ)	+ 35 (+30; +50)
-OCOR in α , β , δ	+ 6
-OCH ₃ in α (β ; γ ; δ)	+ 35 (+30; +17; +31)
-SR in β	+ 85
-Cl in α (β)	+ 15 (+12)
-Br in α (β)	+ 25 (+30)
-NR ₂ in β	+ 95
Correzione per il solvente:	
etanolo, metanolo	0
diossano	+ 5
cloroformio	+ 1
etere	+ 7
acqua	- 8
n-esano, cicloesano	+ 11

In aggiunta ai sostituenti c'è un effetto marcato del **solvente** in cui è registrato lo spettro di assorbimento. Gli enoni sono composti polari, perciò l'assorbimento risente della polarità del solvente; in particolare, la **banda K** ($\pi \rightarrow \pi^*$) subisce un **effetto batocromo all'aumentare della polarità del solvente**, perché la forma eccitata della molecola è più polare (e quindi più stabilizzata dal solvente) di quella non eccitata.

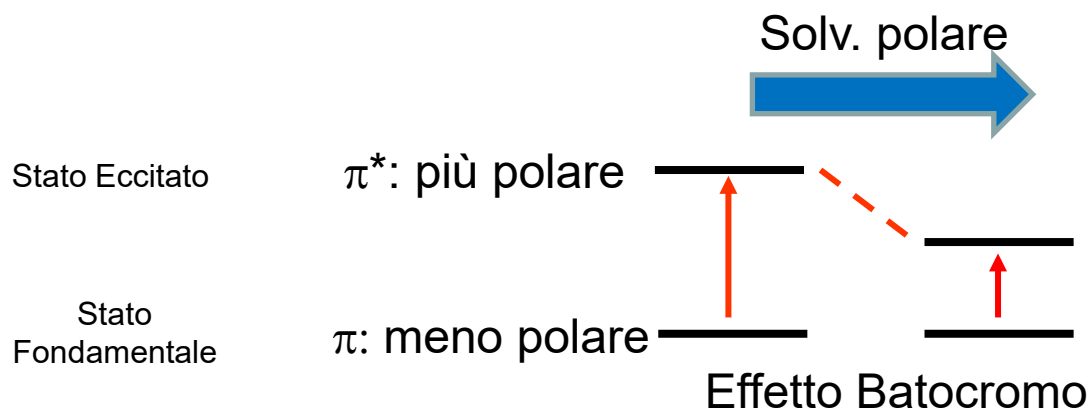
- Se lo spettro sperimentale è fatto in acqua alla lunghezza d'onda trovata sperimentalmente va sottratto 8 (-8) quando si confronta il valore con quello calcolato.
- Se lo spettro sperimentale è fatto in esano alla lunghezza d'onda trovata sperimentalmente va aggiunto 11 (+11) quando si confronta il valore con quello calcolato.

Effetto Solvente

- Gli stati eccitati nelle transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$ sono più polarizzati degli stati fondamentali.
- Gli stati eccitati nelle transizioni $n \rightarrow \pi^*$ 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 $n \rightarrow \pi^*$ un elettrone passa dall'orbitale di non legame dell'O all'orbitale molecolare antilegante del C—O, quindi la densità elettronica si sposta da O a C.
- Gli stati più polari sono stabilizzati da solventi polari, **quindi nel caso di transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$** lo stato eccitato ha minore energia se si utilizza un solvente polare, perciò la transizione sarà a λ maggiore = **effetto batocromo**
- 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 ipsocromo**

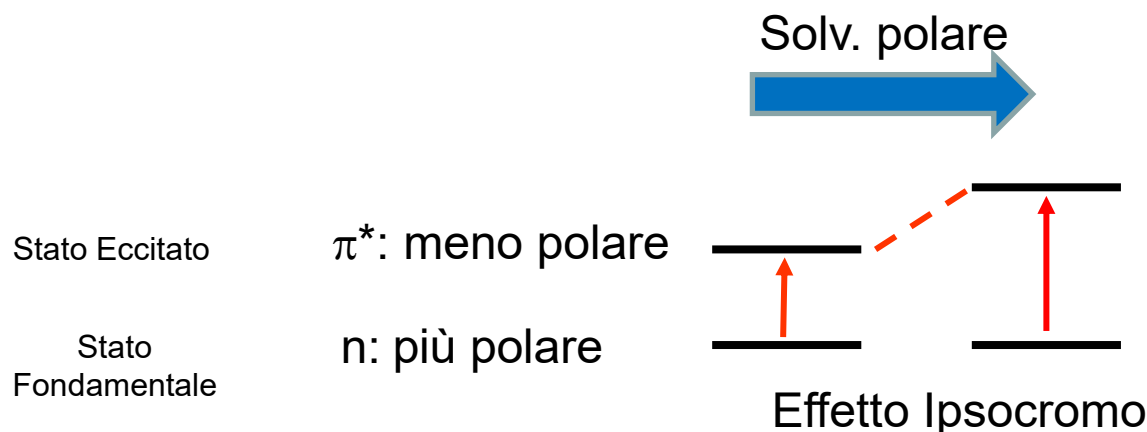
Effetto Solvente per Cromofori Polari

Transizione $\pi \rightarrow \pi^*$



In questo genere di transizioni lo stato eccitato è più polare dello stato fondamentale. Quindi solventi polari tendono a stabilizzarlo diminuendo la sua energia.

Transizione $n \rightarrow \pi^*$



In questo genere di transizioni lo stato eccitato è meno polare dello stato fondamentale. Quindi solventi polari tendono a destabilizzarlo aumentando la sua energia.

Effetto del Solvente: Spettro UV-Vis Benzofenone

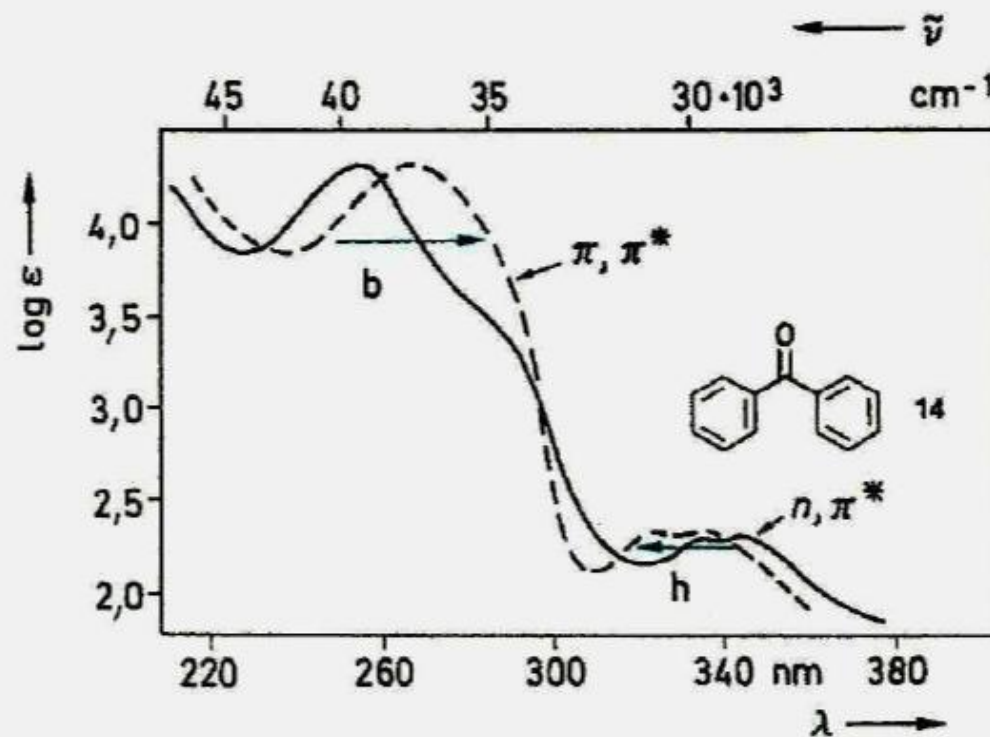


Fig. 1.25 - Spettro di assorbimento del benzofenone (14)
— in cicloesano
- - - in etanolo
b effetto solvente batocromico (per aumento della polarità)
h effetto solvente ipsocromico (per aumento della polarità)

La transizione $\pi \rightarrow \pi^*$ presenta uno stato eccitato che è più polare di quelli fondamentale. Infatti, questa banda osserva uno shift batocromico se misurata in etanolo piuttosto che in cicloesano. Il metanolo stabilizza lo stato eccitato. Viceversa, la transizione $n \rightarrow \pi^*$ presenta uno stato eccitato che è meno polare di quelli fondamentale. Questa banda osserva uno shift batocromico se misurata in cicloesano. Il cicloesano stabilizza lo stato eccitato.

Scelta del Solvente

- Aspetti importanti sono la **solubilità** del campione e il **cut off** del solvente, cioè la lunghezza d'onda al di sotto della quale il solvente assorbe troppo per poter essere usato.
- È opportuna la filtrazione per rimuovere particolati che determinano «scattering» della luce. La soluzione deve essere limpida.
- La purezza del solvente è molto importante.

Cut-off per i Comuni Solventi

λ al di sotto della quale il solvente non è più trasparente

Solvente	Minima λ (nm)
acetonitrile	190
acqua	191
cicloesano	195
esano	195
metanolo	201
etanolo	204
dietiletere	215
cloruro di metilene	220
cloroformio	237
carbonio tetracloruro	257

Cuvette (cella)

Polistirene 340-800 nm

Metacrilato 280-800 nm

Vetro 350-1000 nm

Quarzo 160-2500 nm

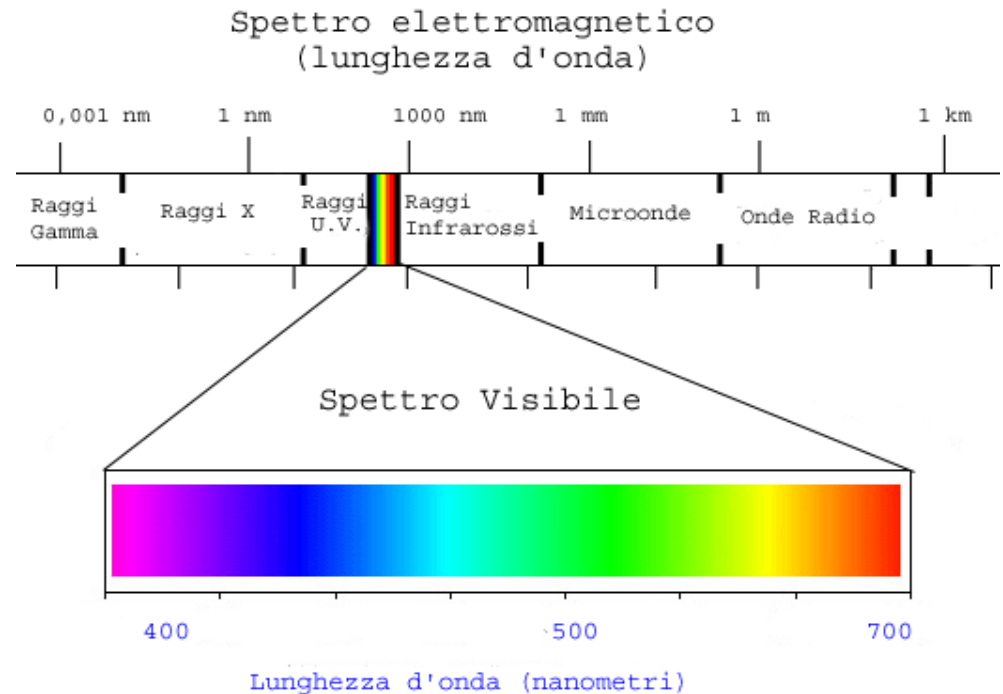
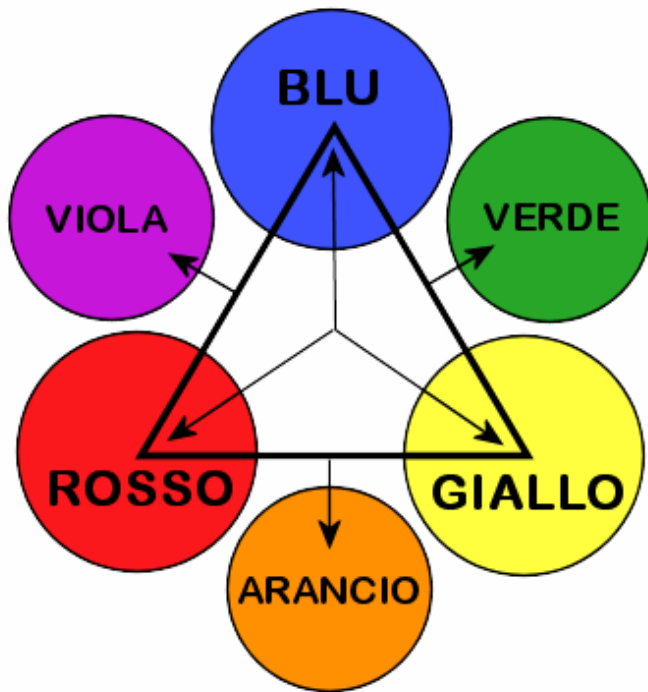


Visibile 380-750 nm

- Nel **visibile** assorbono le sostanze che **appaiono colorate**
- Il colore dipende dal tipo di luce che la colpisce, se parliamo di luce bianca (cioè tutte le lunghezze d'onda da 380 a 750) sono possibili 3 casi:
 - 1) la sostanza appare bianca = la luce è totalmente riflessa
 - 2) la sostanza appare nera = tutte le λ vengono assorbite
 - 3) se la sostanza appare colorata significa che la sostanza assorbe la λ della luce del colore complementare al colore che appare.

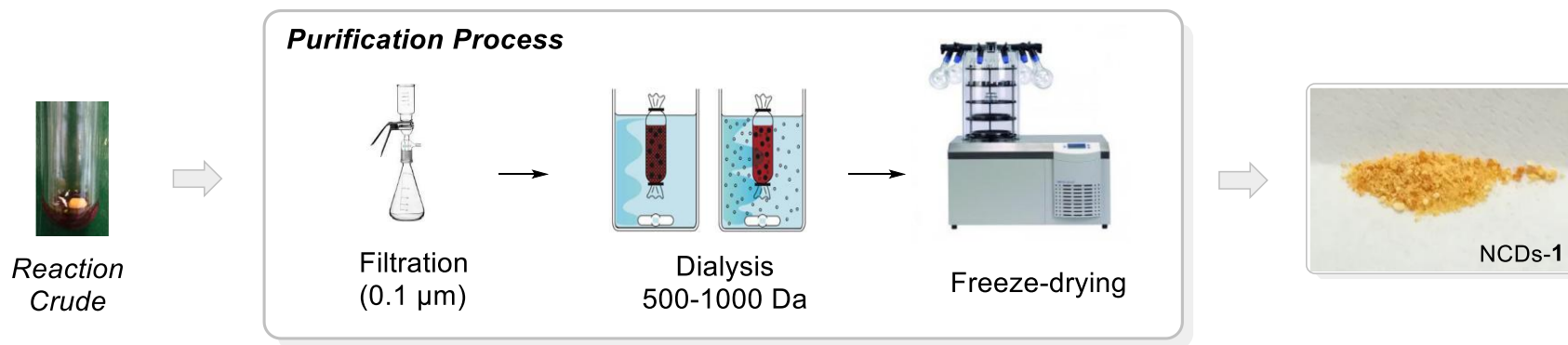
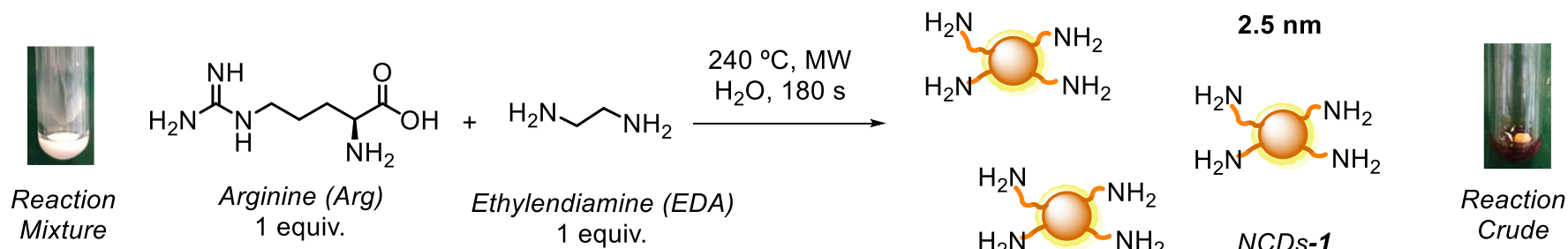
Es. la sostanza appare blu significa che assorbe luce arancio (complementare del blu).

Concetti Base del Colore



Se la sostanza appare **gialla** significa che la sostanza presenta un massimo di assorbimento corrispondente alla frazione viola della luce visibile. Se la sostanza appare **verde**, significa che assorbe bene la frazione rossa della luce visibile.

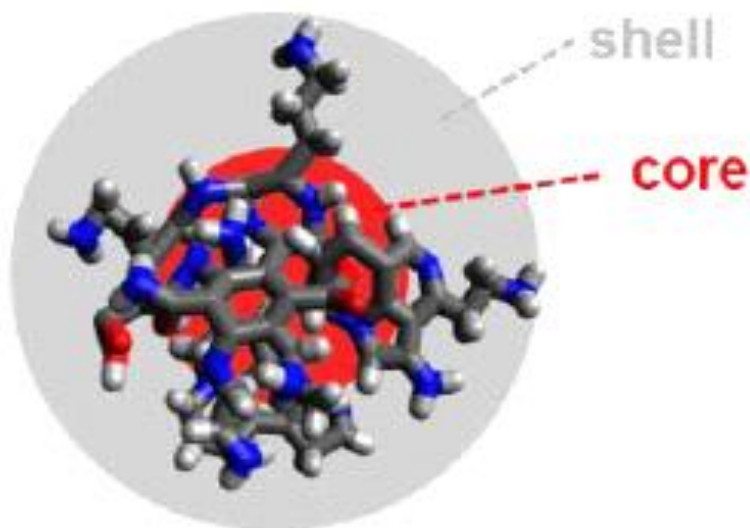
Esempio: Determinazione Numero Ammine su Nanoparticelle Mediante UV-Vis



Esempio: Determinazione Numero Ammine su Nanoparticelle Mediante UV-Vis

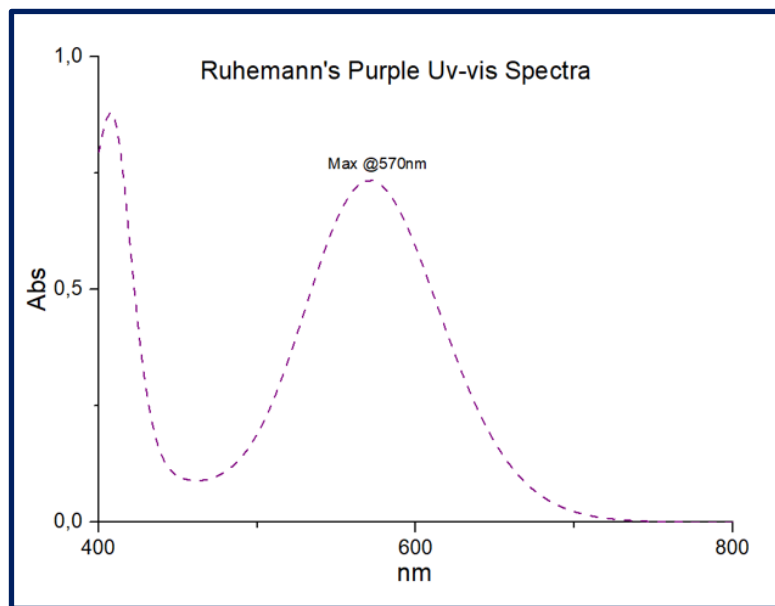
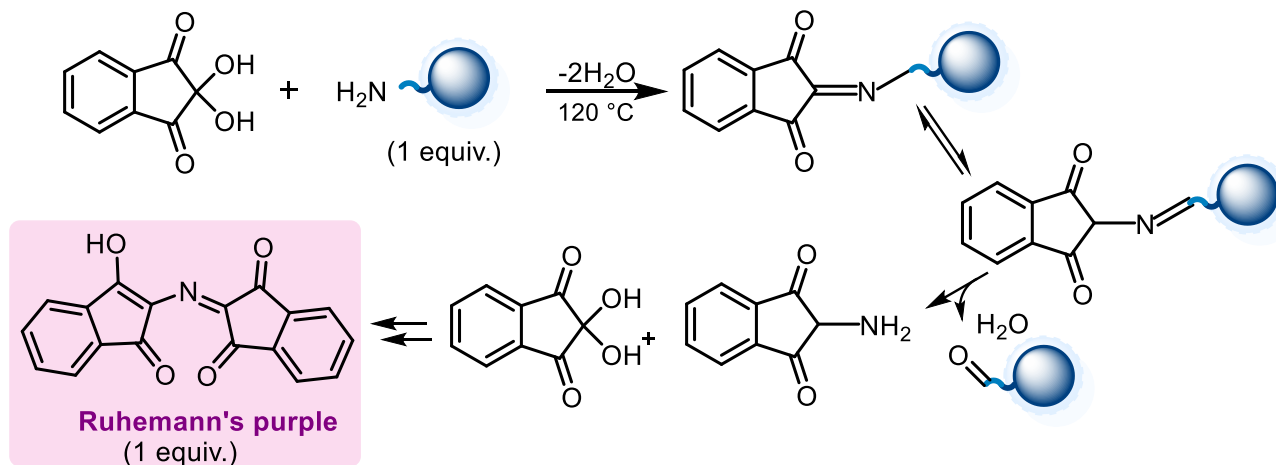
NCDs-1

AFM: (2.47 ± 0.84) nm



Kaiser Test (120°C): $1350 \mu\text{molg}^{-1}$ of primary amino groups

Esempio: Determinazione Numero Ammine su Nanoparticelle Mediante UV-Vis



$$\mu\text{mol/g} = \frac{[Abs * dil * 10^6]}{\epsilon * W}$$

Abs= Absorption at 570 nm

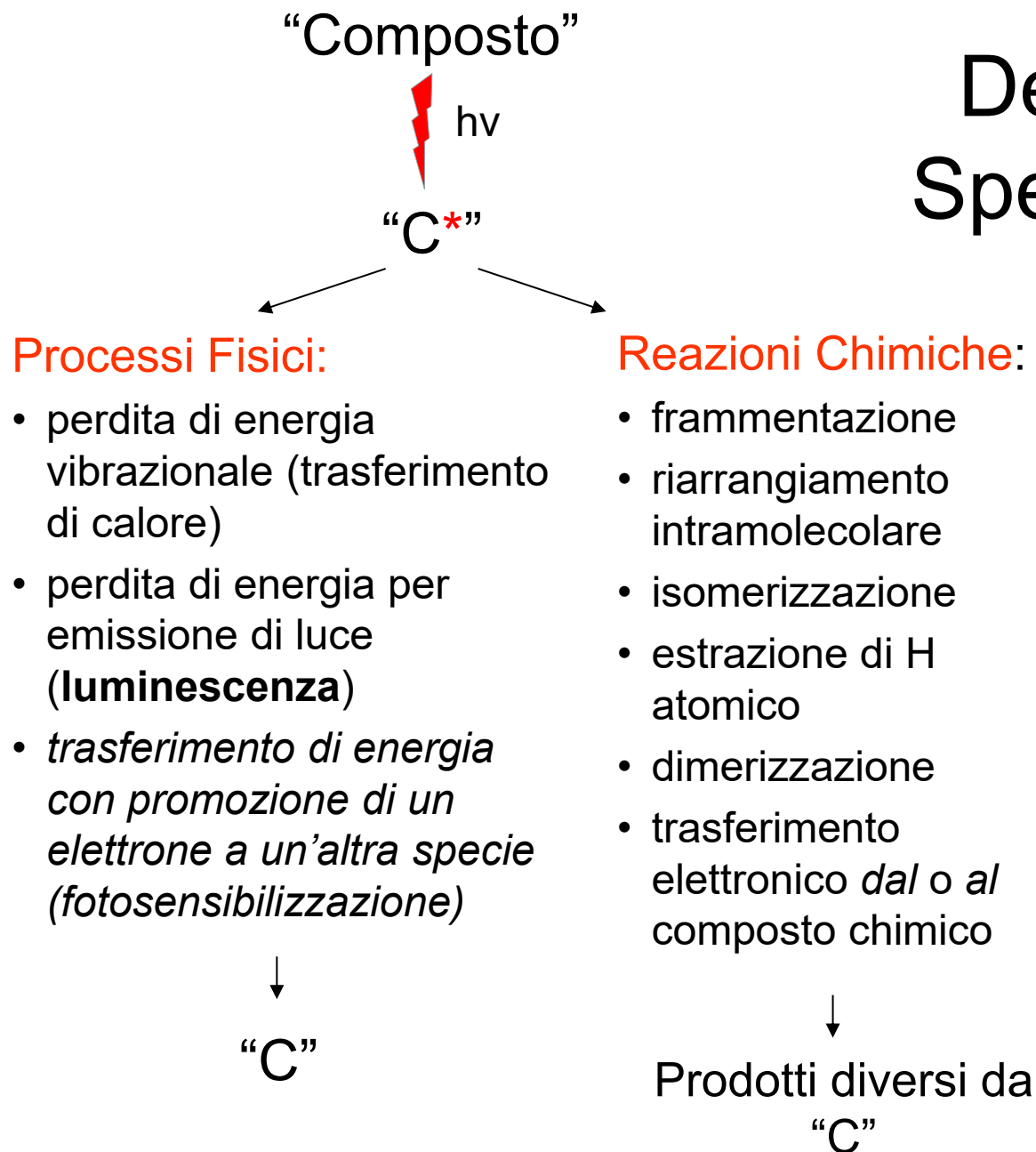
dil= Dilution factor

ϵ = Extinction Coefficient ($15000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

W= weight of NCDs (mg)

Luminescenza

Destino della Specie Eccitata



Resa quantica:

$$\Phi_r(\lambda)$$

frazione della specie passata allo stato eccitato che subisce una trasformazione

dipende dalla struttura chimica, dal solvente, dal pH, dalla forza ionica, ecc.

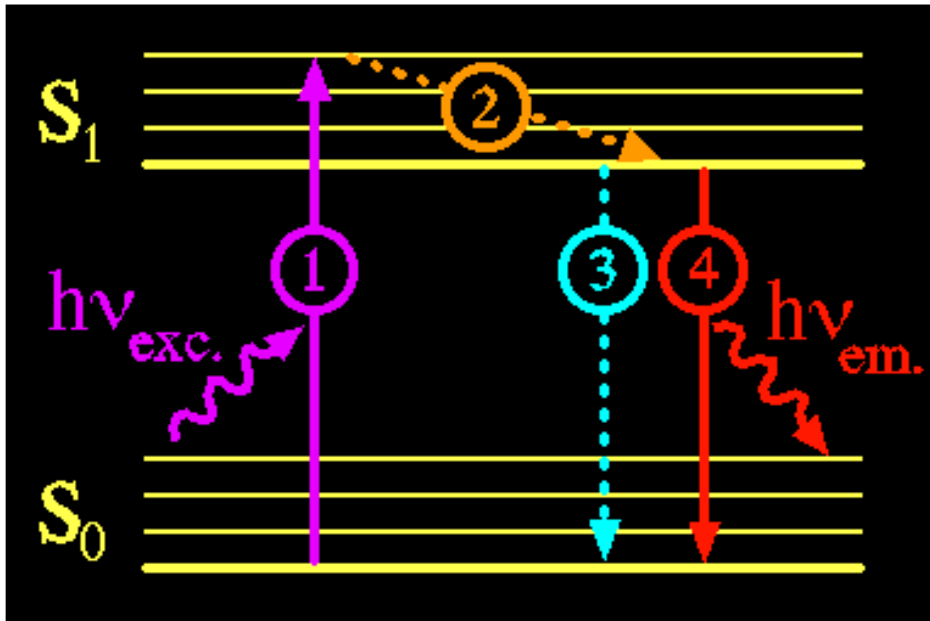
Luminescenza

Luminescenza: emissione di luce da atomi, molecole o cristalli eccitati elettronicamente. Si possono avere due possibilità:

- **Fluorescenza:** i materiali fluorescenti cessano di essere luminosi al cessare dello stimolo che ne determina la luminosità.
- **Fosforescenza:** i materiali fosforescenti continuano ad emettere la luce per un certo periodo dopo la fine dello stimolo.

Fluorescenza

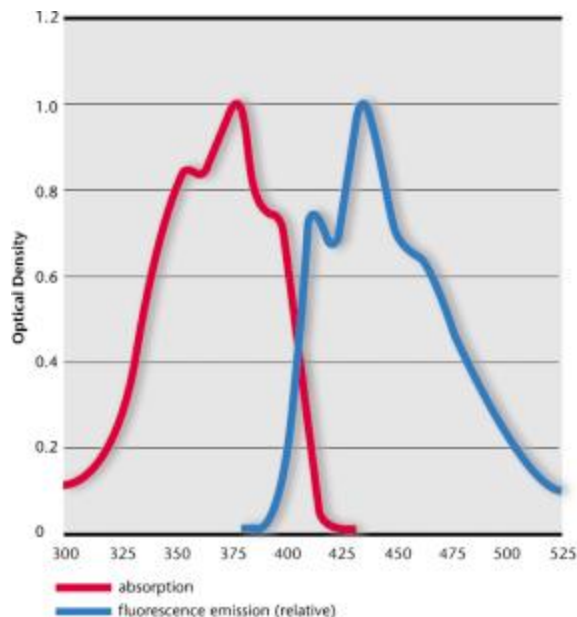
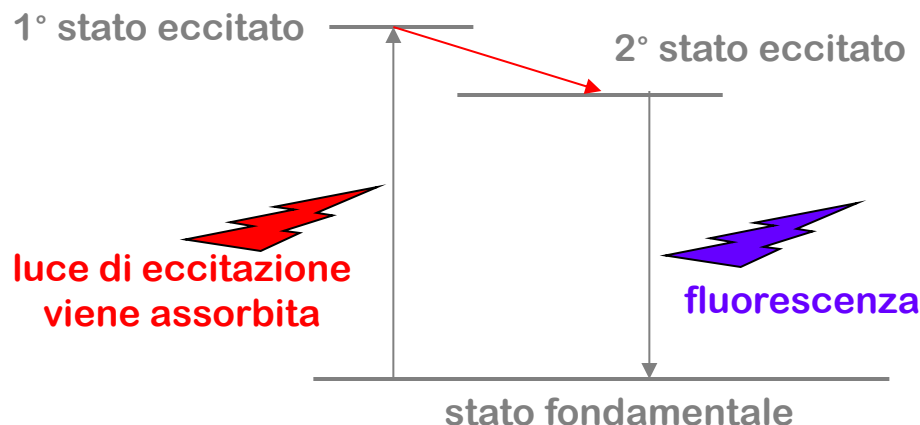
Emissione di radiazione da parte di una molecola eccitata. Il nome deriva dalla fluorite, minerale di calcio e fluoro, in cui è stato osservato per la prima volta il fenomeno.



S_0 stato elettronico fondamentale di singoletto
 S_1 stato elettronico eccitato di singoletto

- 1) Eccitazione
- 2) Rilassamento ($10^{-12}s$)
passaggio allo stato
vibrazionale fondamentale
dello stato eccitato, energia
rilasciata come calore
- 3) Decadimento non radiativo
(calore)
- 4) Decadimento radiativo con
emissione di un fotone a
energia minore di quella di
eccitazione (luce a λ
maggiore)

Fluorescenza



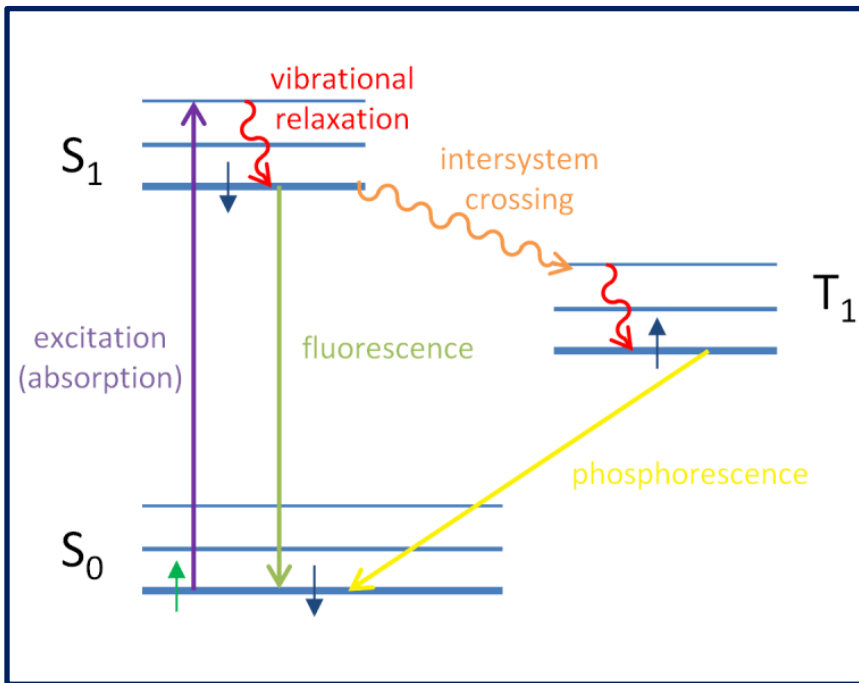
Una molecola organica può un fotone UV-Vis e subire una transizione elettronica dallo stato fondamentale (Singoletto) al primo stato elettronico eccitato (Singoletto). A seconda dell'energia del fotone assorbito, la molecola può essere promossa a degli stati vibrazionali superiori. A questo punto, l'eccesso di energia vibrazionale viene persa sotto forma di calore e la molecola raggiunge lo stato vibrazionale fondamentale dello stato elettronico eccitato (processo rapidissimo). Da qui, la molecola può tornare allo stato fondamentale emettendo calore (meccanismo non-radiativo) o emettendo un fotone (meccanismo radiativo). Questo meccanismo si definisce **Fluorescenza**. Il fotone riemesso presenta un'energia inferiore rispetto a quella del fotone assorbito.

Fluorescenza

- Una molecola organica fluorescente deve contenere un sistema di **doppi legami coniugati**, ovvero di doppi legami (tipo C=C, C=N, C=O, C=S) che si alternano a legami semplici, o **anelli benzenici**. **Deve possedere un sistema di elettroni π delocalizzato**.
- La struttura molecolare deve essere **planare e il più possibile rigida**, ovvero priva almeno nel suo scheletro fondamentale di legami semplici intorno ai quali ci possa essere libera rotazione.
- Nel caso di presenza di anelli aromatici, ad esempio benzenici, questi dovrebbero essere fusi con altri anelli di tipo eterociclico (contenenti ossigeno, azoto o entrambi)

Fosforescenza

Diagramma di Jablonsky



- La molecola, in seguito all'assorbimento di una radiazione luminosa, passa ad uno stato elettronico e vibrazionale eccitato.
- Perde parte dell'energia passando ad un altro stato vibrazionale.
- Nella fosforescenza il decadimento avviene con inversione di spin elettronico.
- **Si passa da uno stato di spin di singoletto ad uno stato di spin di tripletto**
- Quando il sistema ritorna allo stato elettronico fondamentale si ha nuovamente inversione di spin ed emissione di luce

S_0 : stato elettronico fondamentale di singoletto
 S_1 : stato elettronico eccitato di singoletto
 T_1 : stato elettronico eccitato di tripletto

Fosforescenza

- L'inversione di spin è in genere un processo proibito ma è reso possibile da un fenomeno detto «**accoppiamento spin-orbita**» (atomi pesanti come i metalli o alogeni: Br, I)
- Il tempo necessario per l'assorbimento di un fotone è di circa 10^{-14} s.
- L'emissione di fluorescenza ha tempi di vita da 10^{-5} a 10^{-8} s. Processo permesso.
- La fosforescenza richiede tempi superiori prima che l'emissione possa avvenire da 10^{-4} s a minuti o anche ore. Processo «proibito»