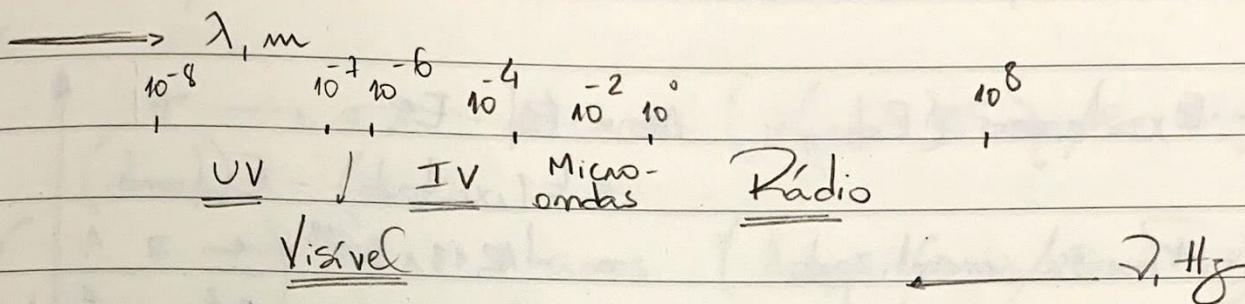


①

QUIETO - Métodos Físicos de Análise

Módulo 1. Espectroscopia UV-Vis

1. Espectroscopia de absorção: espectro eletromagnético



- Equações importantes: $c = \lambda \times \nu$ | $c = 299 \times 10^8 \text{ m/s}$

$$\lambda: \text{m} \quad \nu: \text{Hz}$$

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$E: \text{J} \quad \nu: \text{Hz}$$

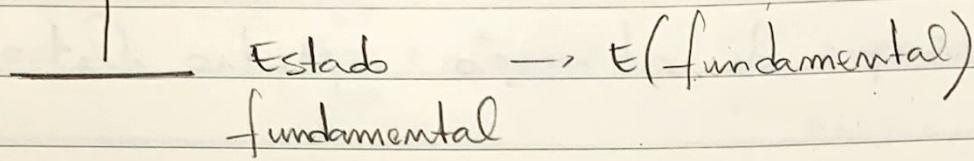
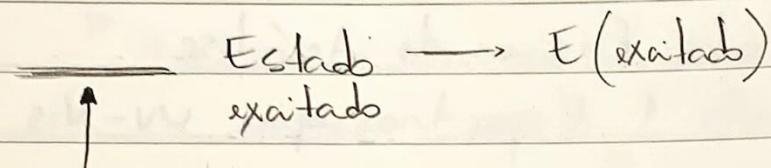
- Regiões importantes:

- * \rightarrow UV-Vis (10 nm - 750 nm): Transições eletrônicas

- \rightarrow IV (2500 nm - 25000 nm): Vibrações moleculares

- \rightarrow Rádio (0,5 m - 3 m): Transições nucleares

- Espectroscopia na região do UV-Vis: Transições eletrônicas



• Excitação (Bohr): $\Delta E = E_f - E_i$

$$= E(\text{exaltado}) - E(\text{fund.})$$

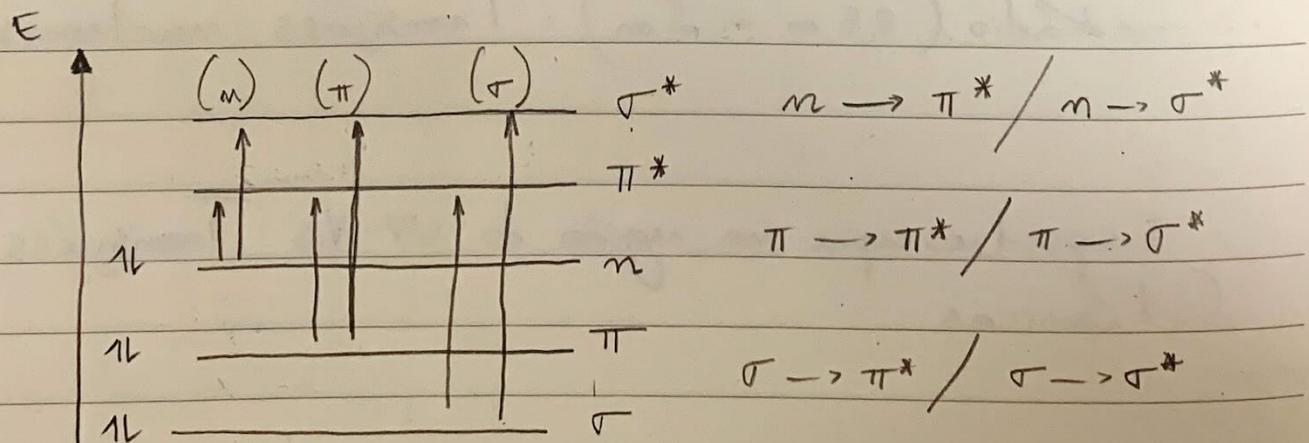
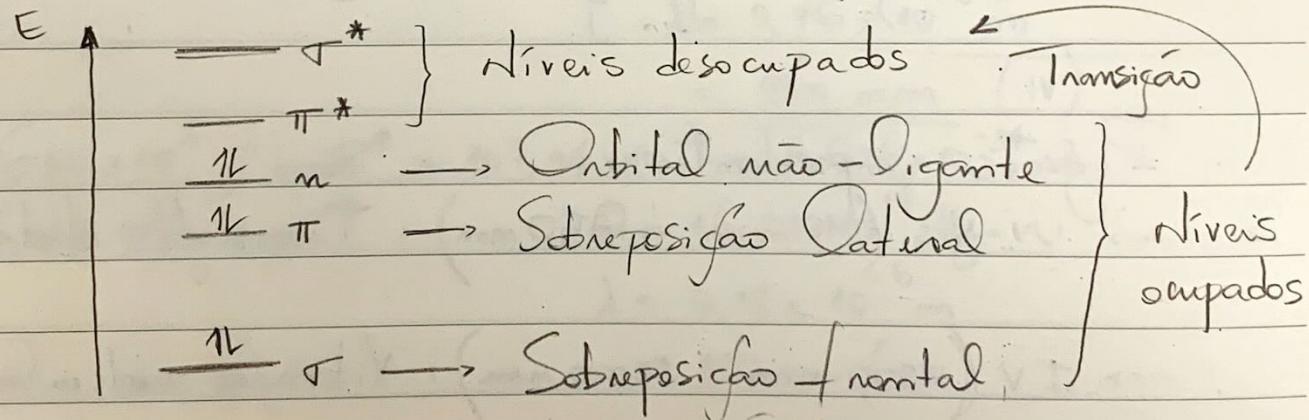
• Processo quantizado

$$\underline{\Delta E = h\nu}$$

$$= -2,18 \times 10^{-18} \left(\frac{1}{n_{\text{exc}}^2} - \frac{1}{n_{\text{fund}}^2} \right)$$

$$> 0 \quad (n_{\text{exc}} > n_{\text{fund}})$$

⇒ Estados excitado e fundamental na UV-VIS
são níveis letônicos (orbitais).



(3)

Na maioria dos casos, a transição mais provável de ocorrer será entre os orbitais HOMO e LUMO (125 kJ mol^{-1} a 650 kJ mol^{-1}) $\rightarrow \underline{\lambda?}$

Exemplos de transições eletrônicas:

E

$\sigma \rightarrow \sigma^*$: Alcanos ($\lambda_{\max} = 135 \text{ nm} / E = 886 \text{ kJ/mol}$)

$\pi \rightarrow \pi^*$: Alcanos ($\lambda_{\max} = 165 \text{ nm} / E = 725 \text{ kJ/mol}$)
Alcanos
Carbonilas

$n \rightarrow \sigma^*$: O, N, S, X ($\lambda_{\max} = 188 \text{ nm} / E = 636 \text{ kJ/mol}$)

$n \rightarrow \pi^*$: Carbonilas ($\lambda_{\max} = \underline{279} \text{ nm} / E = 429 \text{ kJ/mol}$)

As transições mais importantes são as de menor energia ($n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$).

Ex: Acroleína (handout)

\rightarrow Regras de seleção:

Base: Integral de momento de transição

$$m_{if} = \int \vec{\psi}_i^* \vec{\mu} \vec{\psi}_f d\tau, \quad \vec{\mu} = \text{operador de momento de dipolo de transição}$$

$m_{if} = 0$: proibida
 $\neq 0$: permitida

$$m_{1,2} = \int \rho_i \rho_f d\tau_e \int S_i S_f d\tau_S \int \Theta_i \Theta_f d\tau_N$$

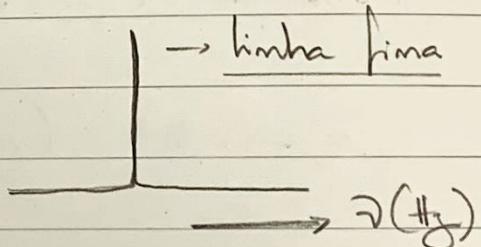
Momento de Integral de Overlap p/ vibrações
transição Ramanica sobrepósitiva nucleares

- Proibida por spin: $\Delta S = 0 \rightarrow$ permitida
- Proibida por Laporte: $u \rightarrow g$ e $g \rightarrow u$: permitida
- Quando não há sobreposição, não há transição

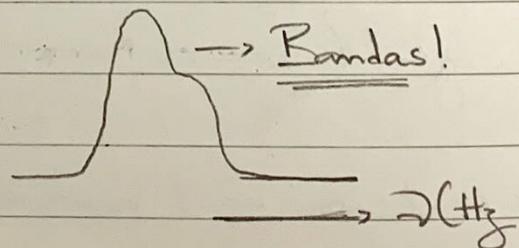
* Transições proibidas são observadas com intensidades muito baixas (ex.: $n \rightarrow \pi^*$, sobreposição)

→ Estadística de bandas

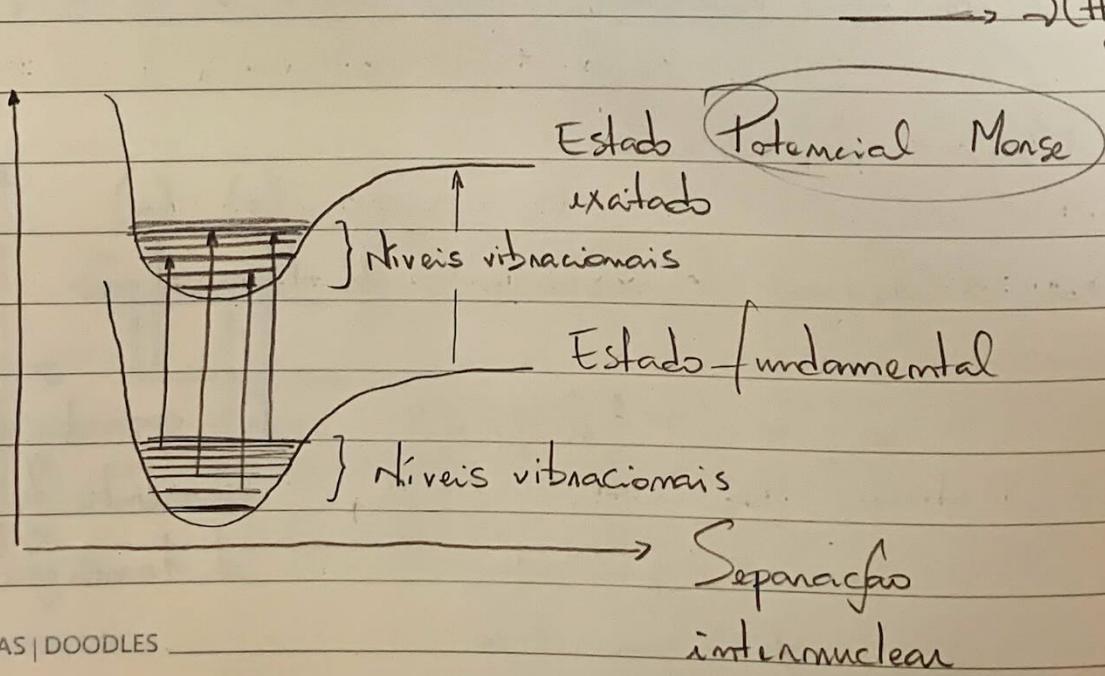
- Absorções de um átomo:



- Absorções em moléculas:



E



Níveis eletrônicos possuem níveis vibracionais anotados (excitados). Também possuem estados rotacionais mais excitados. Então, há vários DE com energias próximas para a mesma transição eletrônica, gerando uma estrutura de bandas.

Pode-se considerar que os níveis de energia eletrônicos possuem vibracionais e rotacionais sobrepostos, então, transições eletrônicas e rotacionais-vibracionais ocorrem simultaneamente.

A diferença de E entre as transições rotacionais e vibracionais é pequena e não consegue ser resolvida pelo espectrômetro, gerando as bandas.

17.03

* Jablomski!

→ Instrumentação:

Lâmpada → Monocromador → Amostra → Detector

(A)

(B)

(C)

(D)

(A) : UV (Lâmpada de deutério) ou Vis (Lâmpada de Tungstênio)

(B) : Separa a radiação nos comprimentos de onda individuais, o desejado é selecionado por um sistema de fendas

(C) : Cubeta (ampola) com caminho ótico definido

(D) : Fotomultiplicador ou array de diodos (moderno)

→ Apresentações de espectros

(A)

(1)

Gráfico de absorância * x comprimento de onda

* Pode ser trocado por absorvidade molar (ϵ)

Também, os valores podem ser reportados:

Ex.: Acroleína

(E)	Pode ser <u>$\log \epsilon$</u> !	
	$\lambda_{\text{max}} (\text{nm})$	$\epsilon (\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$
202	11600	nº fótons;
	20	concentração;
337		probabilidade / nm

→ O efeito do solvente

- O solvente não deve absorver na mesma região do espectro que o composto de interesse.
→ "Transparentes" na região

Ex.: Acetonitrila ($> 190 \text{ nm}$)

Clorofórmio ($> 240 \text{ nm}$)

H_2O ($> 190 \text{ nm}$)

Etanol 95% ($> 205 \text{ nm}$)

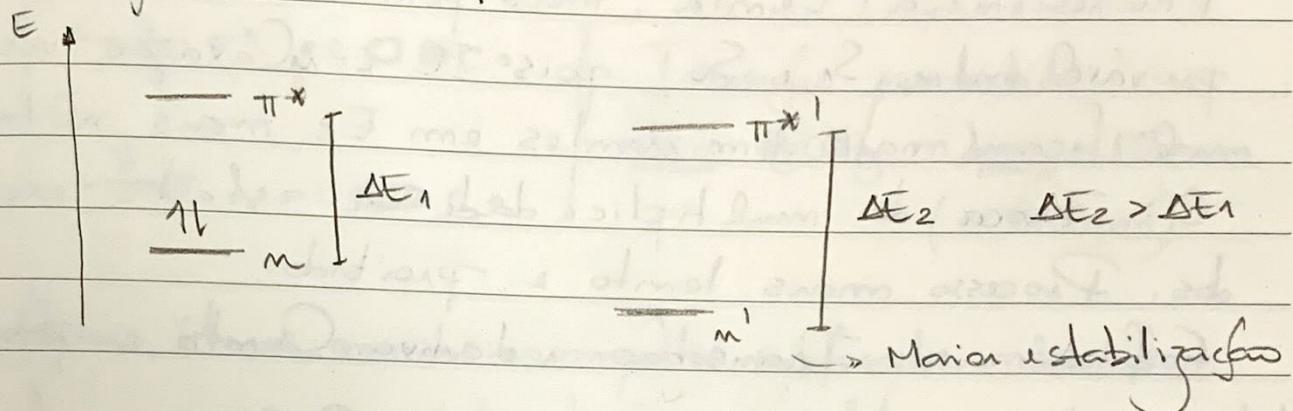
Hexano ($> 201 \text{ nm}$)

Qual seria bom p/
acroleína?

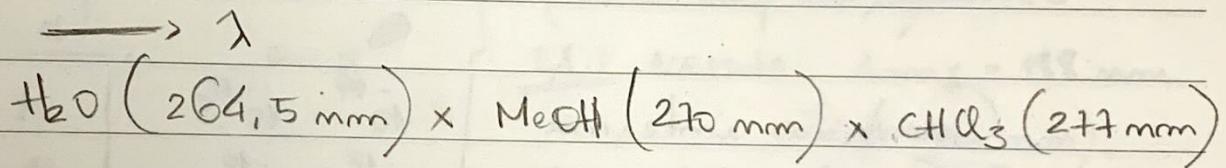
- Solventes polares realizam ligações de H com o soluto, fazendo com que estruturas finas de certas bandas desapareçam, o que

7) não ocorre com solventes apolares (homobut)

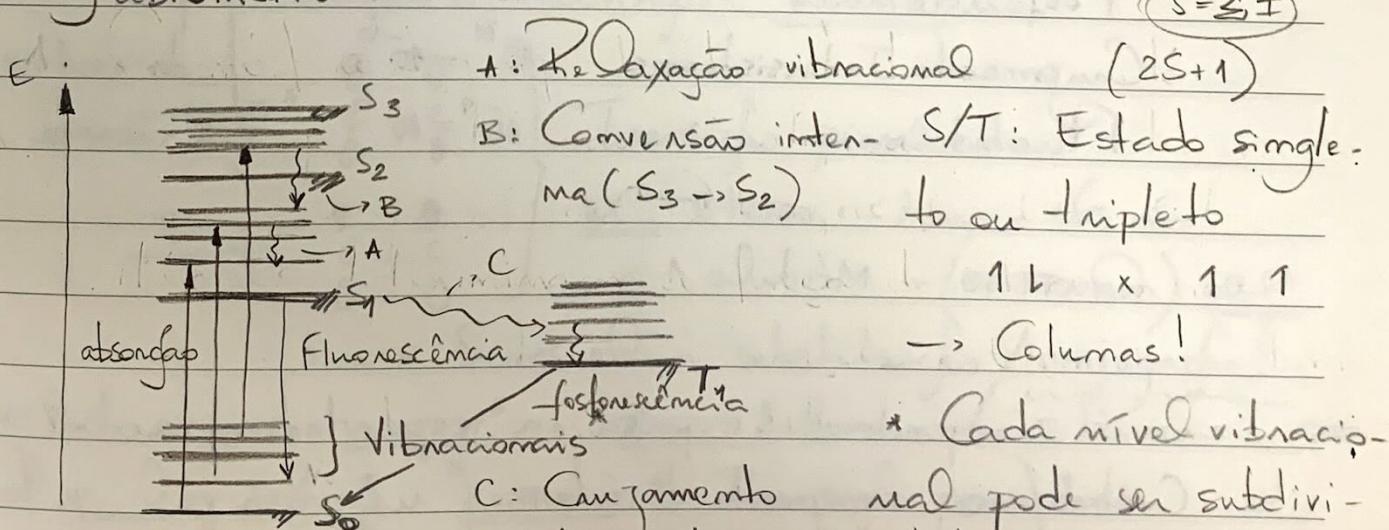
3. Solventes polares fazem ligações de H com o estado fundamental mais intensas que com o estado excitado, aumentando a energia de transições $m \rightarrow \pi^*$.



Ex.: $m \rightarrow \pi^*$ da acetona



* \Rightarrow Transições eletromóricas no diagrama de Jablonski



\rightarrow : Conversão foton \rightarrow elétron

\rightsquigarrow : Transições sem interações com luz (máx-radiativas), liberando energia térmica

A: Ocurre rápido e logo após absorção, não mudando estados rotacionais.

B: Pode ocorrer se o estado vibracional está acoplado ao rotacional. Quanto maior a E , maior o acoplamento e KIC .

Fluorescência: Lenta, mas permitida. Mais provável entre S_1 e S_0 , pois IC é relaxações vibracionais dominantes em E_S mais altas.

C: Troca de multiplicidade de estados excitados. Processo mais lento e proibido.

Fosforescência: Transição radiativa lenta e proibida.

Escalas temporais:

Conversão interna	$10^{-14} - 10^{-11}$	$t \propto 1/k$
Relaxação vibracional	$10^{-12} - 10^{-10}$	
Absorção	$\sim 10^{-15}$	
Fosforescência	$10^{-3} - 100$	
Envolvimento Intersistemas	$10^{-11} - 10^{-6}$	
Fluorescência	$10^{-9} - 10^{-6}$	

17.03 QUIDO - Módulo 1

⇒ Termos importantes para a espectroscopia UV-VIS:

a. Cromóforo: conjunto de átomos* responsável pela absorção de radiações.

* O núcleo, embora não faça parte de transições rotacionais, modula a energia dos orbitais moleculares e, por consequência, a das

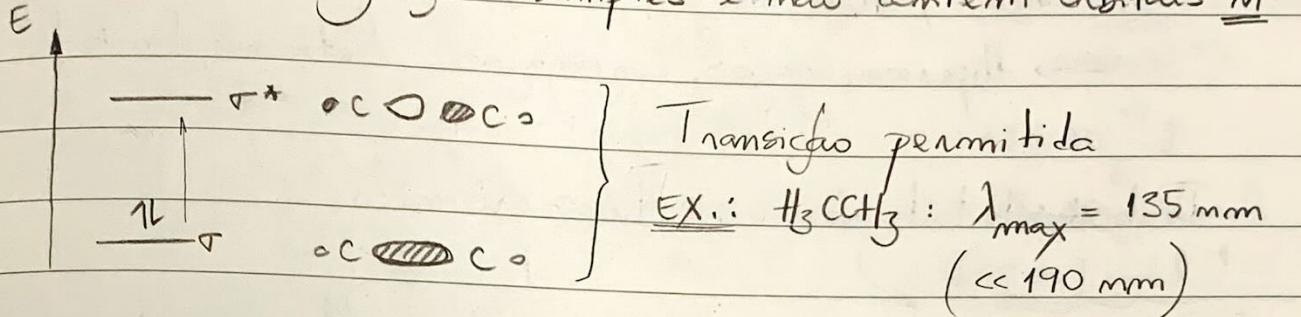
9

Date 17.03.25

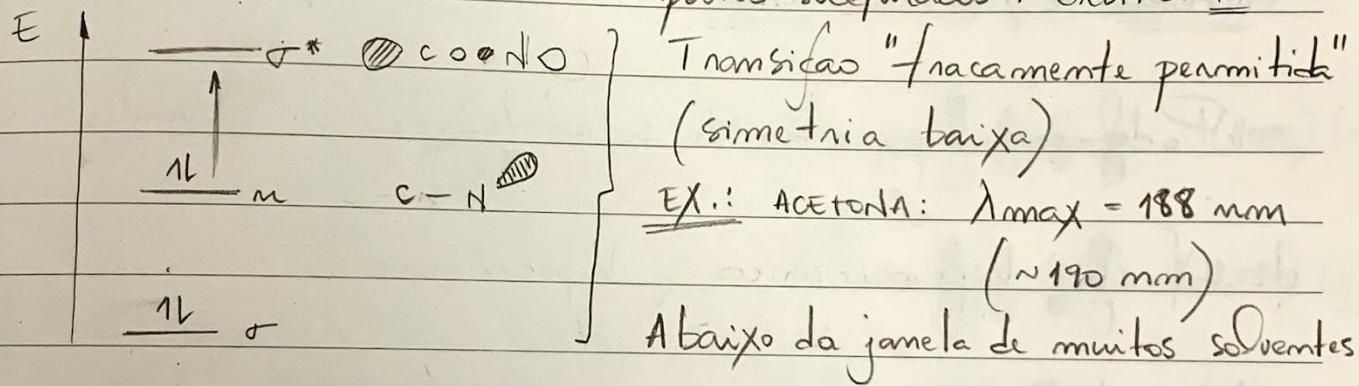
transições eletrônicas:

Exemplos de cromóforos:

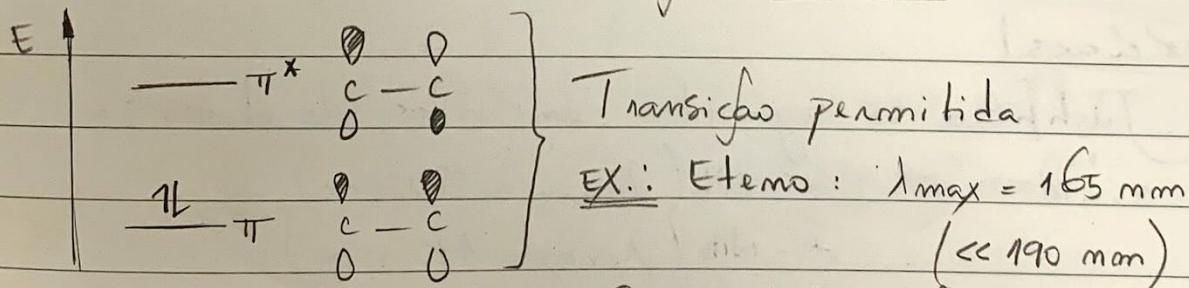
1. Alcanos: ligações simples e não contém orbitais m



2. Álcoois, éteres, aminas e compostos sulfonados: orbital m

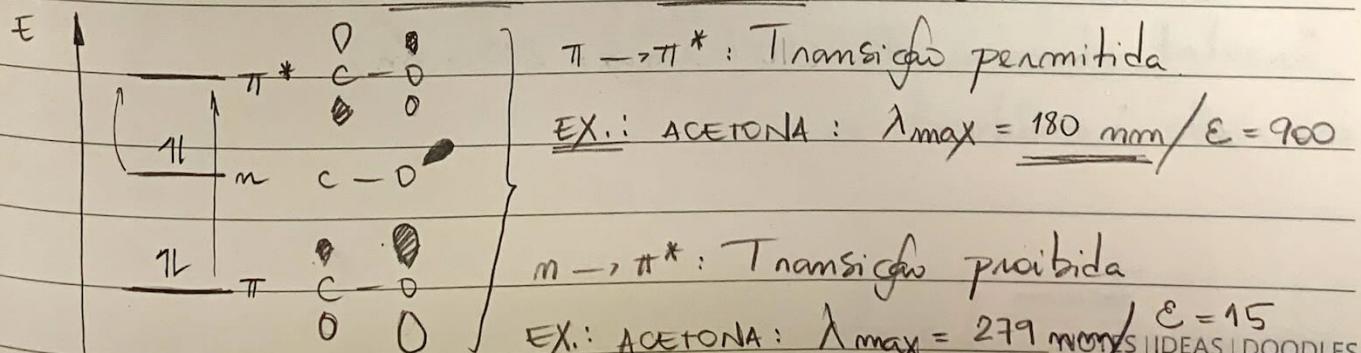


3. Alcanos e alcenos: transições $\pi \rightarrow \pi^*$



↳ Sensível à substituições / conjugações!

4. Carbonylás: $m \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ de menor E!



↳ Sensíveis à conjugação!

b. Auxócnomo: grupo que, ao se ligar a um cromóforo, modifica a posição (E) e intensidade (ϵ) de sua banda. O auxócnomo pode ou não abstrair na faixa do experimento.

Ex.: $\text{H}_3\text{C}-$, $\text{HO}-$, $\text{RO}-$, $X-$, $\text{R}_1\text{R}_2\text{N}-$

→ Hipercromia, conjugação, eletronegatividade

c. Deslocamento batocromico e hipsochromico

Deslocamento para menores ϵ / λ mais longos

Deslocamento para maiores ϵ / λ mais curtos

Pode ocorrer por ação de substituintes ou solventes

d. Efeito hipercromico e hipocromico

Aumento do ϵ

Diminuição do ϵ

EXERCÍCIOS

1. Justifique os seguintes conjuntos de dados

a. $m \rightarrow \sigma^*$: $R-\text{OH}$ ($\lambda_{\max} = 180 \text{ nm}$)

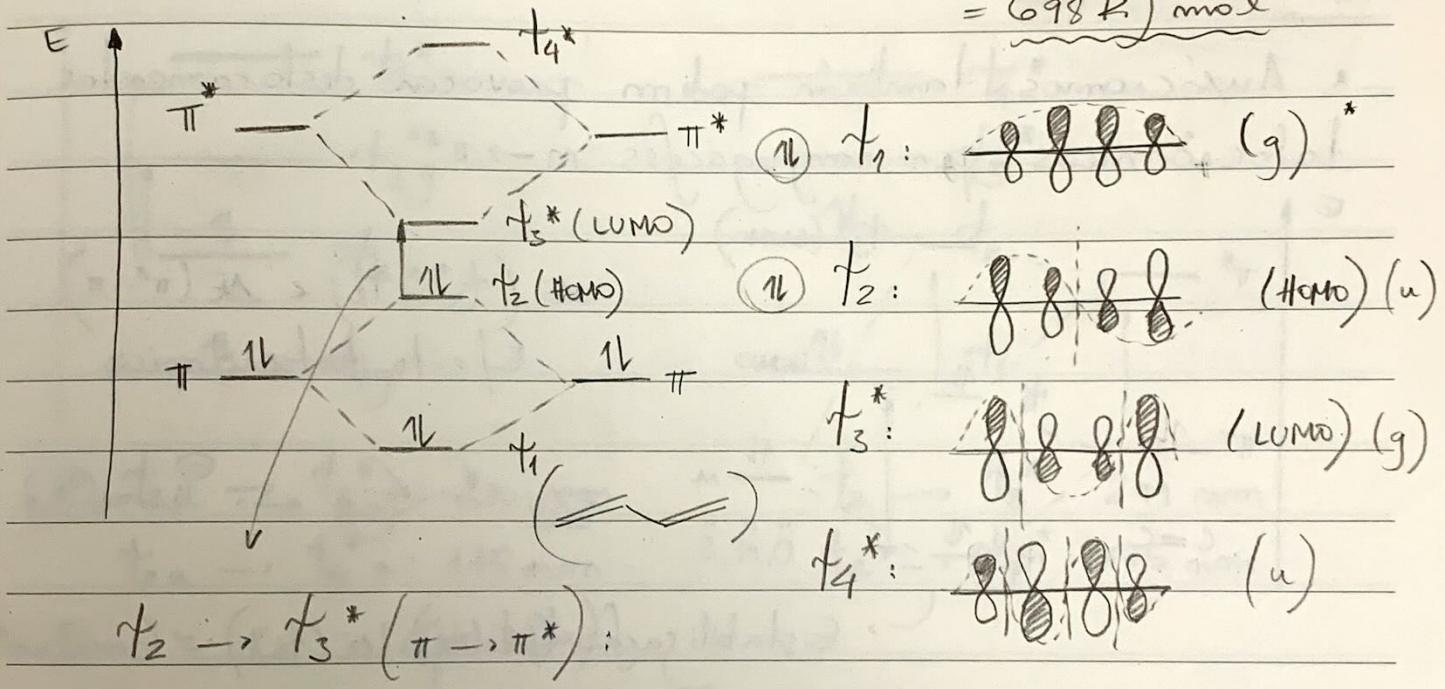
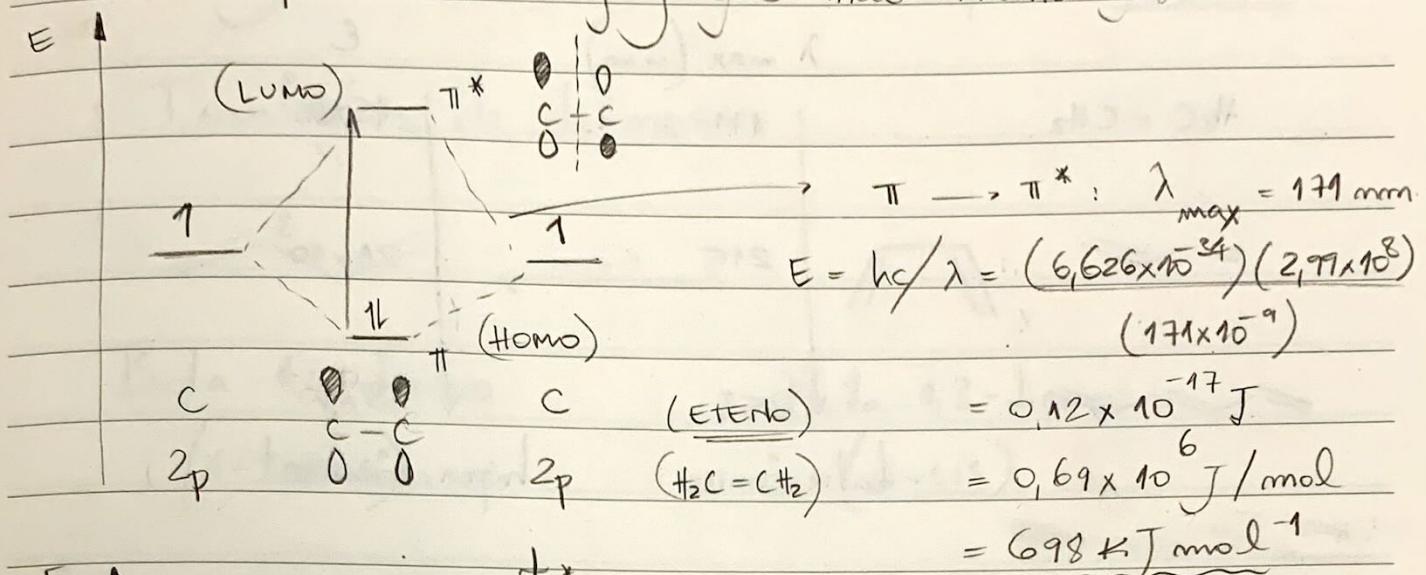
$R-\text{NH}_2$ ($\lambda_{\max} = 190 \text{ nm}$)

$R-\text{SH}$ ($\lambda_{\max} = 210 \text{ nm}$)

b. $m \rightarrow \pi^*$: $R-\text{NO}_2$ ($\lambda_{\max} = 271 \text{ nm}$)

$R-\text{CHO}$ ($\lambda_{\max} = 290 \text{ nm}$)

\Rightarrow O efeito da conjugação nas transições eletrônicas



$$\lambda_{\max} = 215 \text{ nm}$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6,626 \times 10^{-34})(2,99 \times 10^8)}{(215 \text{ nm})} = 0,092 \times 10^{-17} \text{ J}$$

$$= 555 \text{ kJ/mol}^{-1}$$

* Conjugação diminui, de forma cumulativa, o gap HOMO-LUMO, aumentando o comprimento de onda da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (deslocamento bathocromico). Um efeito hiperconômico também é observado

\rightarrow Handout

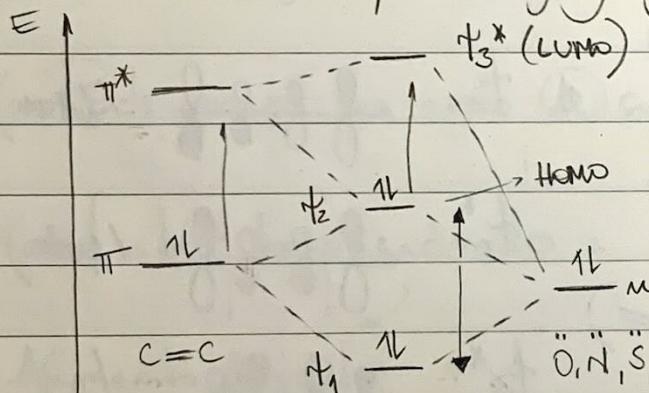
* u: dissimétrico } inversion
g: simétrico }

EXEMPLOS:

	$\lambda_{\text{max}} (\text{nm})$	E
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$	171	15×10^3
$= \text{=}$	215	21×10^3
$= \text{= = =}$	258	35×10^3

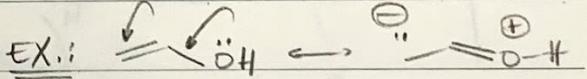
batocromico hiperchromico

* Auxícnomos também podem provocar deslocamentos batocromicos por conjugações $m \rightarrow \pi^*$



$$\Delta E(\pi^* - \pi) < \Delta E(\pi^* - \pi)$$

Efeito batocromico

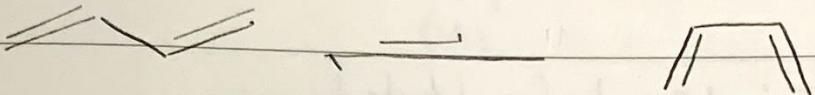


Estabilização ($|\Delta E(\pi)| > |\Delta E(\pi_1)|$) $\approx 6 \text{ kcal/mol}$

* Grupos alquil também produzem efeitos batocromicos, mas $E(\pi_{\text{CH}_3}) \ll E(m)$. Logo, a interação com o sistema π é menos pronunciada, assim como o efeito.

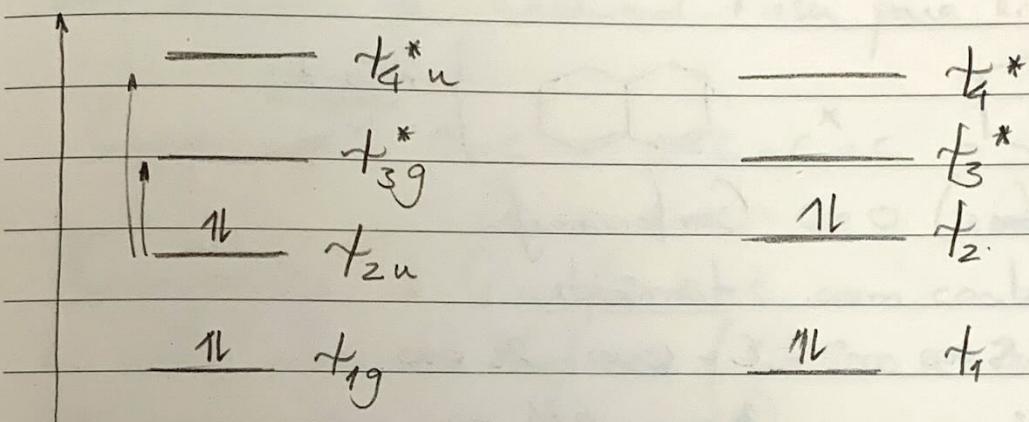
\Rightarrow Regras de Woodward - Fieser para dienos

- Transições de dienos:



Banda 1,3-dieno
(s-trans)

Banda 1,3-dieno
(s-cis)



$$\textcircled{*} \quad t_{2u} \rightarrow t_{3g}^*: 230 \text{ nm}$$

$$t_{2u} \rightarrow t_{4u}^*: 175 \text{ nm}$$

(proibida)

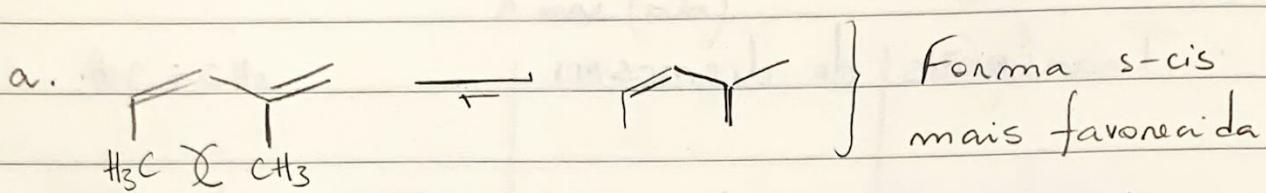
$$t_2 \rightarrow t_3^*: 271 \text{ nm}$$

$$t_2 \rightarrow t_4^*: 175 \text{ nm}$$

Banda em 175 nm costuma ficar abaixo do nível de conte da maioria dos solventes

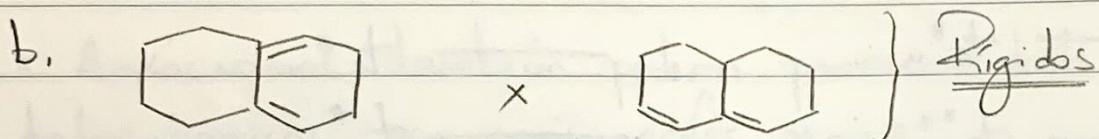
* Díenos conjugados: Banda intensa ($E = 20000 \text{ a } 26000$) entre 217 nm e 245 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), cuja posição é insensível ao solvente

EXEMPLOS de deslocamentos:



1,3 - dialquilbutadienos

Resultado: Deslocamento batocônico e efeito hipocônico na banda $\pi \rightarrow \pi^*$



Conformações
cisóide

$$\epsilon = 5000 - 15000$$

$$\lambda_{\max} = 273 \text{ nm}$$

Conformações
transóide

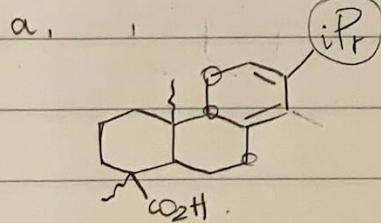
$$\epsilon = 12000 - 28000$$

$$\lambda_{\max} = 234 \text{ nm}$$

Correlação empírica: Handout

⇒ Dupla exocíclica está fora de um dado anel, mesmo que faça parte do sistema de interesse. Normalmente, estão em pontos de junção de anéis. → Atomas de carbono não fazem parte do mesmo anel!

Exemplos:



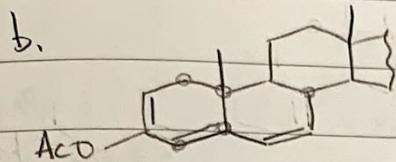
Parental: cisoide (253 nm)

Alquil: 5 nm

Resíduo: 5 x 3

Dupla exocíclica: 5

b.



Parental : círculoide (253 nm)

Dupla : 1x 30 nm

Resíduo : 3x 5 nm

Dupla exo : 1x 5 nm

Diacetoxi : 0

$$\Sigma = 303 \text{ nm}$$

$$\text{exp} = \underline{\underline{306 \text{ nm}}}$$

\Rightarrow Regras de Woodward-Fieser para emomas

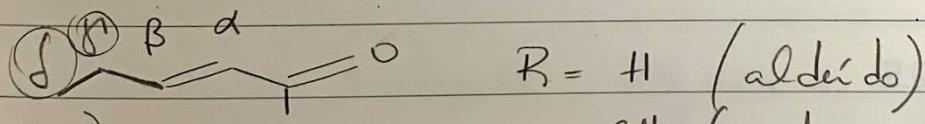
Comparação $C=C \times C=C-C=C =$

$C=C \times C=C-C=O$ (emomas)

Conjugação de ligas $C=C$ com carbonila leva a uma absorção intensa ($\epsilon = 8000$ a 20000), entre 220 nm e 250 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$).

Conceitos empírica: Handout

• Compostos carbonílicos α, β insaturados



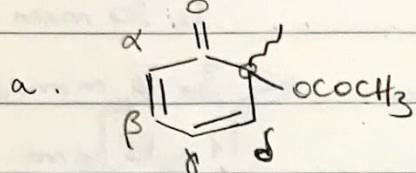
$R = H$ (aldeído)

CH_3 (cetona \rightarrow emoma)

OH (ácido)

\rightarrow Se δ e δ' for OR (éster)

$C=C$: diemoma

Exemplos:

Base: Enóma cíclica (6): 215

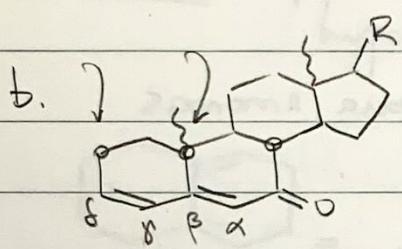
Dupla estendendo: 1×30

Diémo homocíclico: 1×39

Alquil / resíduo: $1 \times 18 (\delta)$

$\Sigma = 302 \text{ mm}$

$$\text{EXP} = \underline{\underline{300 \text{ mm}}}$$



Base: Enóma cíclica (6): 215

Dupla estendendo: 1×30

Dupla exocíclica: 1×5

Resíduo : $1 \times 12 (\beta)$

$1 \times 18 (\delta)$

$\Sigma = 280 \text{ mm}$

$$\text{EXP} = \underline{\underline{280 \text{ mm}}}$$

Conceitos de solventes: Handout

Pavia: exs.: 2, 3, 4, 5, 6 e 7