

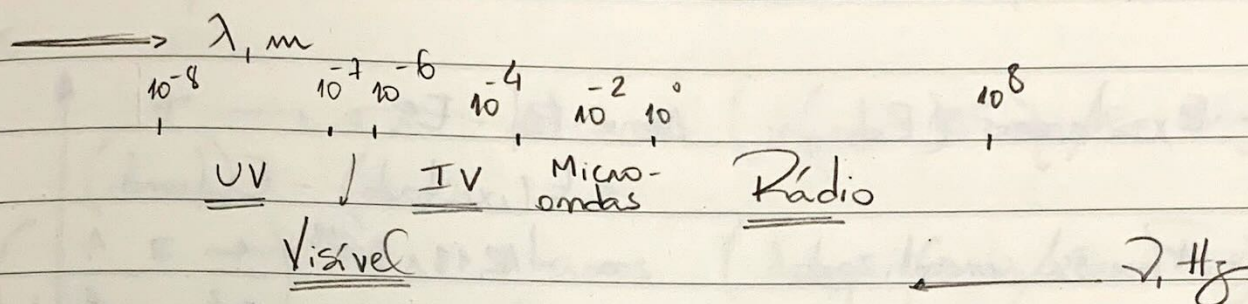
①

Date 14.03.25

QUI070 - Métodos Físicos de Análise

Módulo 1. Espectroscopia UV-Vis

1. Espectroscopia de absorção: espectro eletromagnético



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

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \left. \begin{array}{l} h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \\ E: \text{J} \end{array} \right\}$$

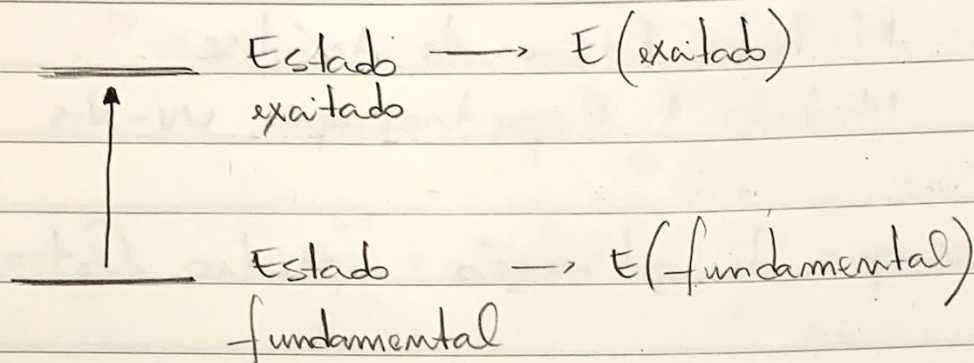
- Regiões importantes:

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

\rightarrow IV (2500 nm - 25000 nm): Vibração molecular

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

- Espectroscopia na região do UV-Vis: Transições eletrônicas



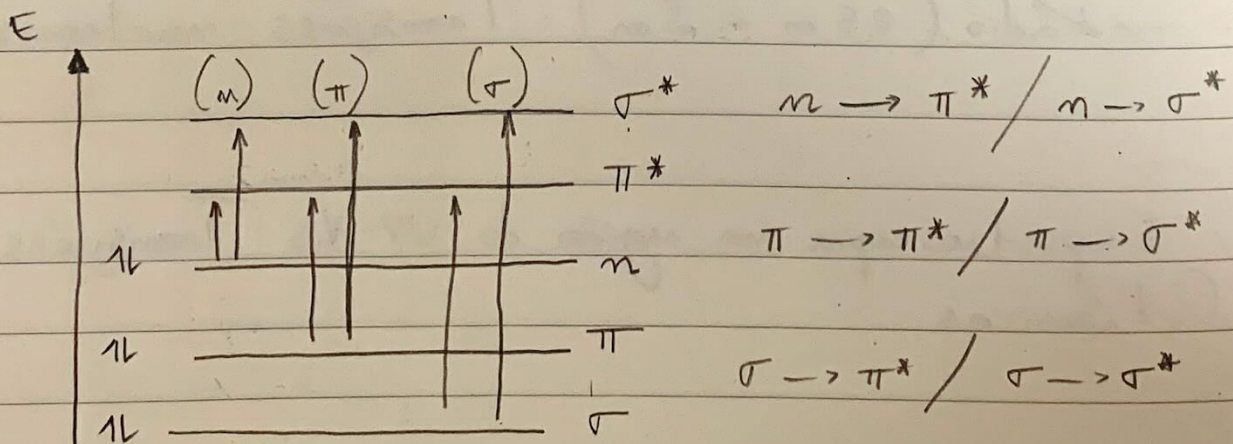
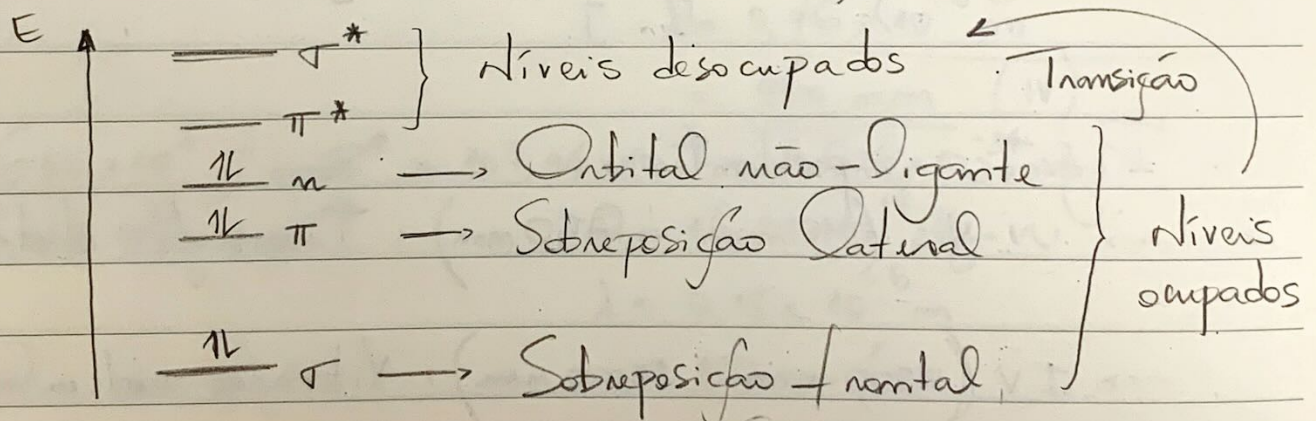
• Excitação (Bohr): $\Delta E = E_f - E_i$
 $= E(\text{excitado}) - E(\text{fund.})$

• Processo quantizado
 $\Delta E = h\nu$

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

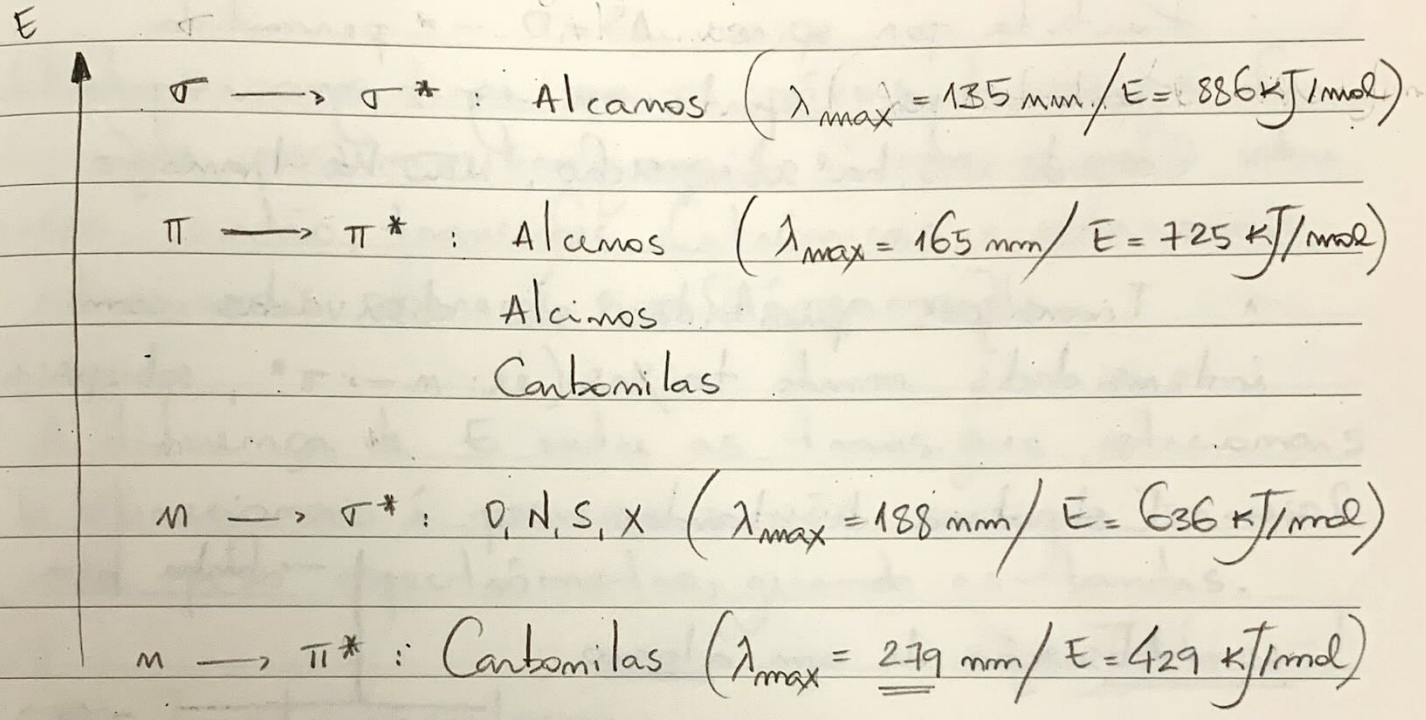
> 0 ($n_{\text{exc}} > n_{\text{fund}}$)

\Rightarrow Estados excitado e fundamental na UV-Vis são níveis eletrônicos (orbitais).



• 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}) $\rightarrow \lambda?$

Exemplos de transições eletrônicas:



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

$$m_{if} = \int \psi_i^* \hat{\mu} \psi_f d\tau, \quad \hat{\mu} = \text{operador de momento de dipolo de transição}$$

$\hookrightarrow = 0$: proibida
 $\neq 0$: permitida

$$m_{1,2} = \int \psi_i \hat{\mu} \psi_f d\tau_e \int S_i S_f d\tau_s \int \Theta_i \Theta_f d\tau_n$$

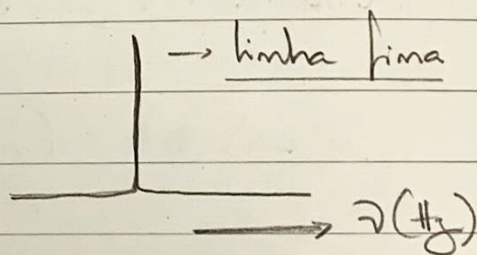
Momento de Transição Eletrônica Integral de sobreposição Overlap p/ vibrações nucleares

- 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

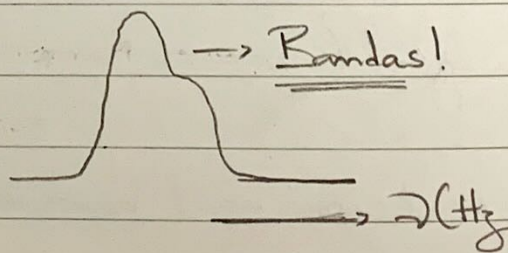
* Transições proibidas são observadas com intensidades muito baixas (ex.: $n \rightarrow \pi^*$, sobreposição)

→ Estrutura de bandas

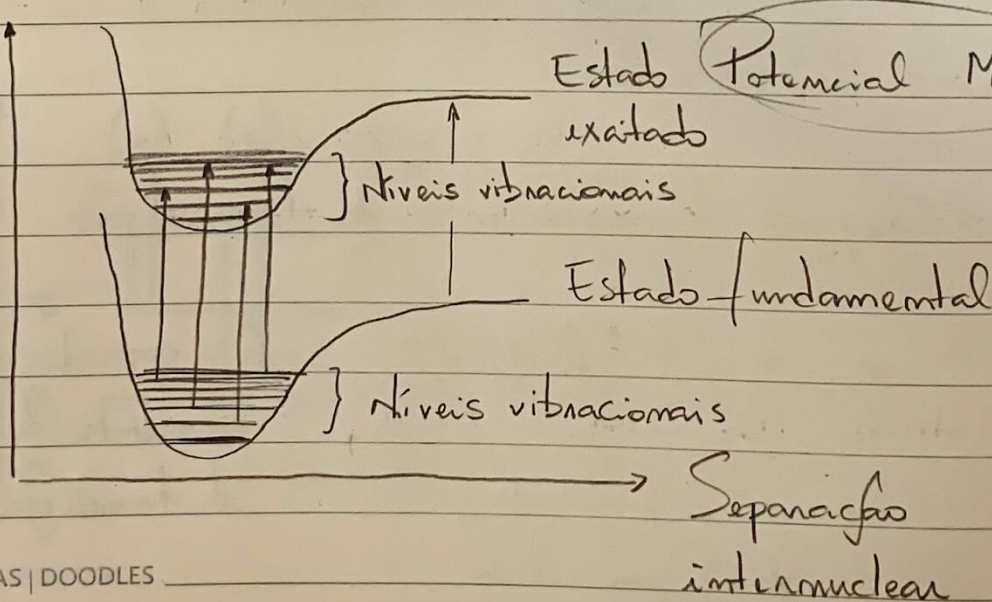
• Absorção de um átomo:



• Absorção em moléculas:



E



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

Podem-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

* Jablonski!

→ Instrumentação:

Lâmpada → Monocromador → Amostra → Detector

Ⓐ

Ⓑ

Ⓒ

Ⓓ

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

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

Ⓒ: Cubeta (quartzo) com caminho óptico definido

Ⓓ: Fotomultiplicador ou arranjo de diodos (moderno)

→ Apresentação de espectros

* (A) λ
Gráfico de absorbância x comprimento de onda

* Pode ser trocado por absortividade molar (ϵ)

Também, os valores podem ser reportados:

EX.: Acroleína

(E)	{	λ_{max} (nm)	ϵ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	} ϵ ! n° fótons; concentração; probabilidade (μ)
		202	11600	
		337	20	

→ O efeito do solvente

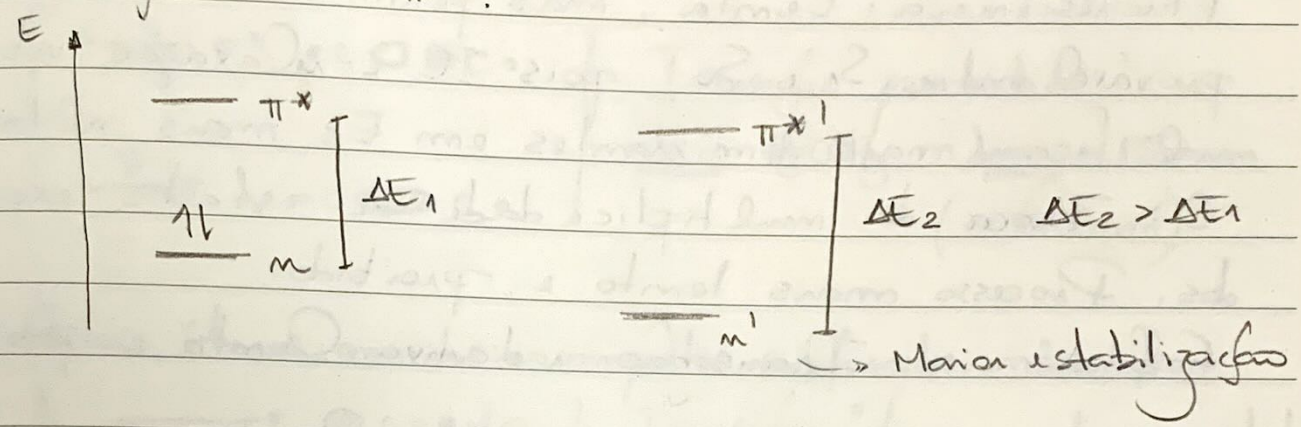
1. O solvente não deve absorver na mesma região do espectro que o composto de interesse.
↳ "Transparentes" na região.

EX.:	Acetonitrila (> 190 nm)	} Qual seria tom p/ acroleína?
	Clorofórmio (> 240 nm)	
	H ₂ O (> 190 nm)	
	Etanol 95% (> 205 nm)	
	Hexano (> 201 nm)	

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

não ocorre com solventes apolares (hardout)

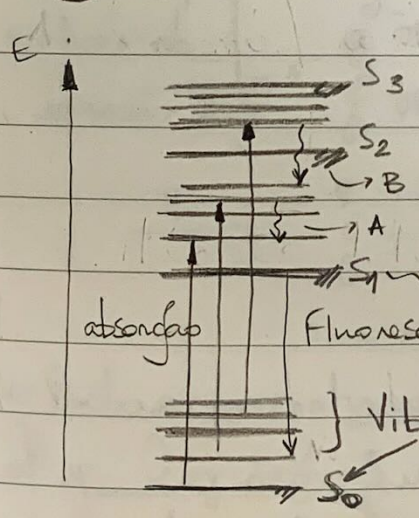
3. Solventes polares fazem ligações de H com o estado fundamental mais intensas que com o estado excitado, aumentando a energia de transições $n \rightarrow \pi^*$.



EX.: $n \rightarrow \pi^*$ da acetona

$\longrightarrow \lambda$
 $H_2O (264,5 \text{ nm}) \times MeOH (270 \text{ nm}) \times CHCl_3 (277 \text{ nm})$

* \Rightarrow Transições eletrônicas e o diagrama de Jablonski



A: Relaxação vibracional $(2S+1)$
 B: Conversão interna S/T : Estado single-
 to ou tripleto

$S = \uparrow \uparrow \uparrow$
 $T = \uparrow \downarrow \uparrow$
 \rightarrow Colunas!
 * Cada nível vibracional pode ser subdividido em rotacionais

\rightarrow : Conversão fóton \leftrightarrow elétron

\rightsquigarrow : Transições sem interação com luz (não-radiativas), liberando energia térmica

A: Ocorre rápido e logo após absorção, não mudando estados eletrônicos.

B: Pode ocorrer se o estado vibracional está acoplado ao eletrônico. Quanto maior a E , maior o acoplamento e k_{IC} .

Fluorescência: Lenta, mas permitida. Mais provável entre S_1 e S_0 , pois IC e relaxação vibracional ficam mais 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	$10^{-14} - 10^{-11}$ s	} $t \propto 1/k$ k é proporcional à probabilidade do evento ocorrer
Relaxação vibracional	$10^{-12} - 10^{-10}$ s	
Absorção	$\sim 10^{-15}$ s	
Fosforescência	$10^{-3} - 100$	
Cruzamento Intersistemas	$10^{-11} - 10^{-6}$	
Fluorescência	$10^{-9} - 10^{-6}$	

17.03 QUIOTO - Módulo 1

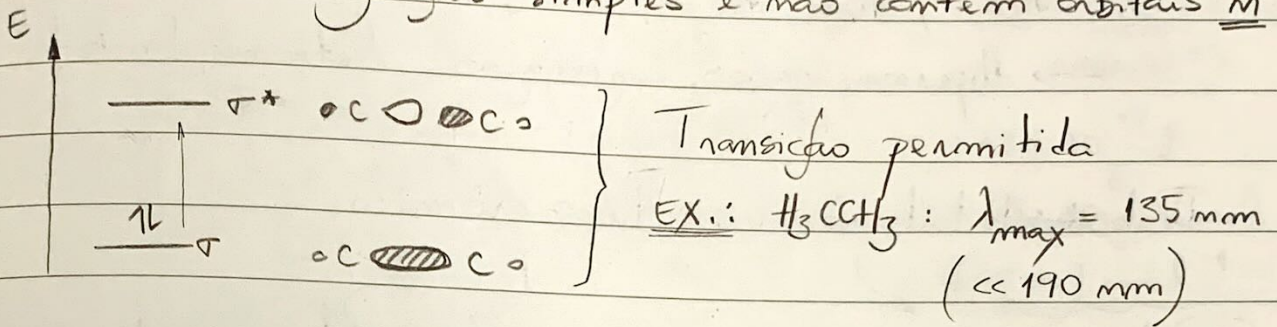
⇒ Termos importantes para a espectroscopia UV-Vis:
a. Cromóforo: conjunto de átomos* responsável pela absorção de radiação.

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

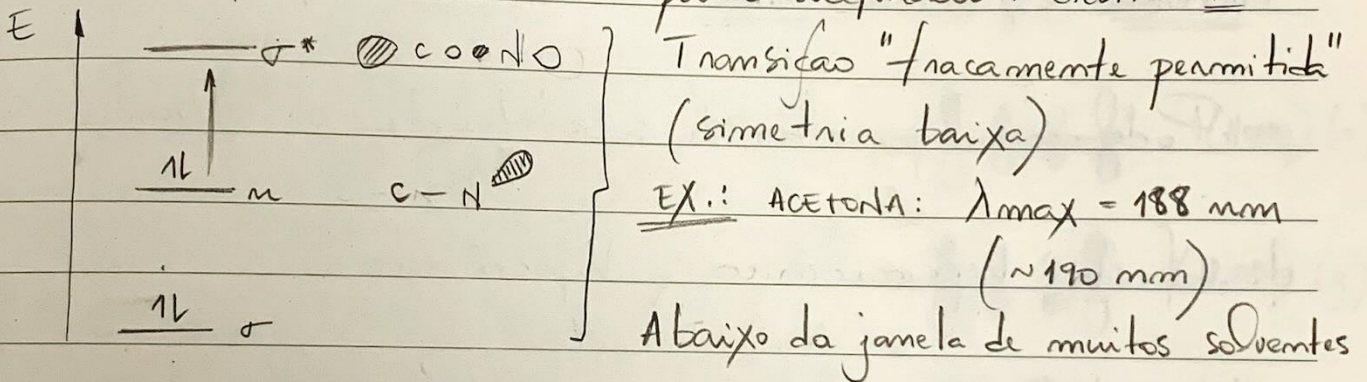
transições eletrônicas.

Exemplos de cromóforos:

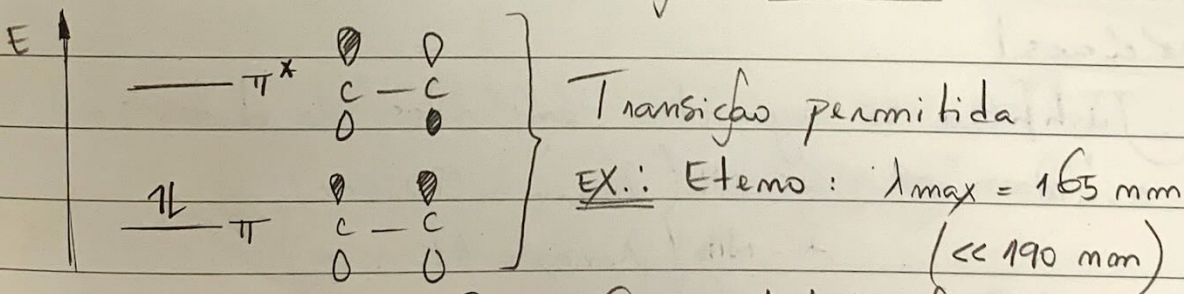
1. Alcanos: ligações simples e não contém orbitais π



2. Álcoois, éteres, aminas e compostos sulfurados: orbital n

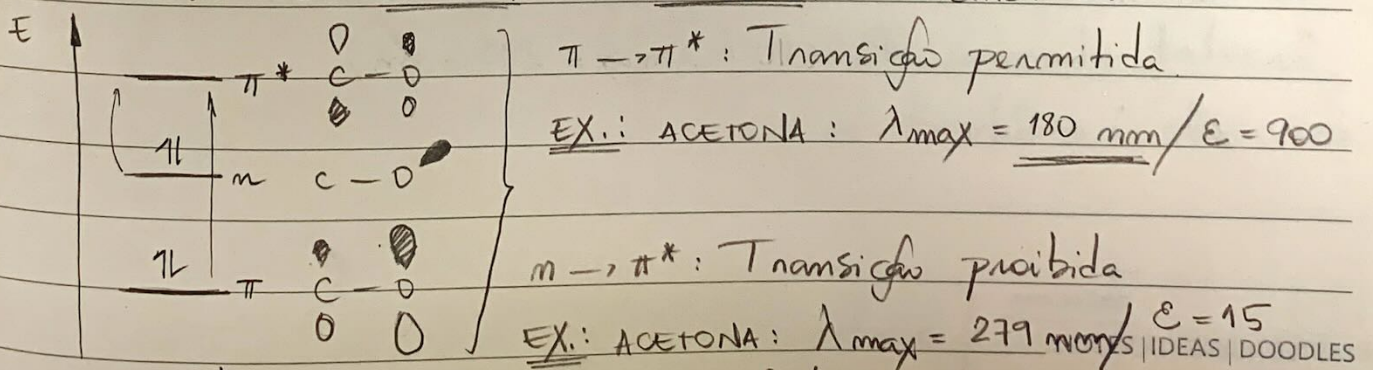


3. Alcenos e alcinos: transições $\pi \rightarrow \pi^*$



Sensível à substituição/conjugação!

4. Carbonilas: $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ de menor E!



Sensíveis à conjugação!

b. Auxócrono: grupo que, ao se ligar a um cromóforo, modifica a posição (λ) e intensidade (ϵ) de sua banda. O auxócrono pode ou não absorver na faixa do experimento.

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

→ Hiperconjugação, conjugação, eletronegatividade

c. Deslocamento batocrômico e hipsoacrômico

Deslocamento para
menores ϵ / λ mais longos

Deslocamento para
maiores ϵ / λ mais curtos

Pode ocorrer por ação de substituintes ou solventes

d. Efeito hipercrômico e hipocrômico

Aumento do ϵ

Diminuição do ϵ

EXERCÍCIOS

1. Justifique os seguintes conjuntos de dados

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

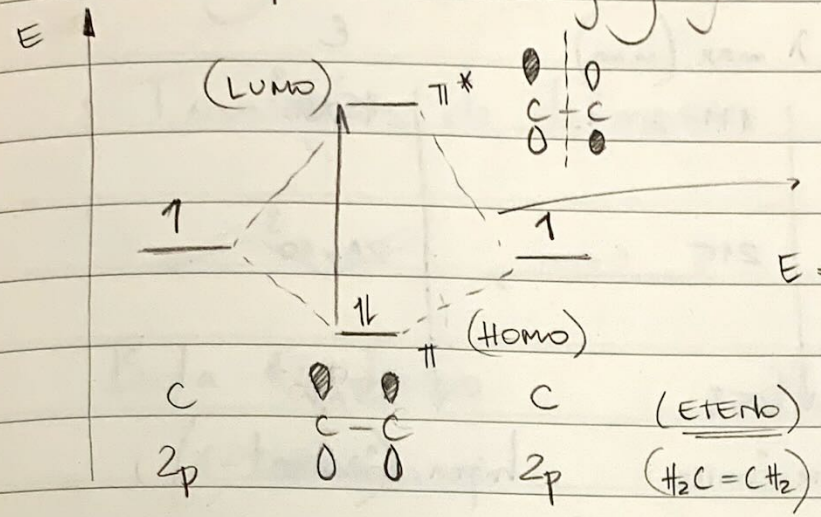
$\text{R}-\text{NH}_2$ ($\lambda_{\text{max}} = 190 \text{ nm}$)

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

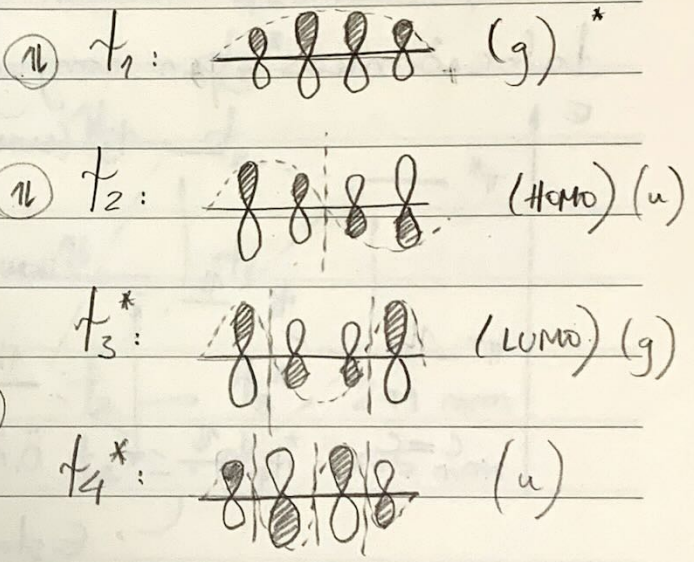
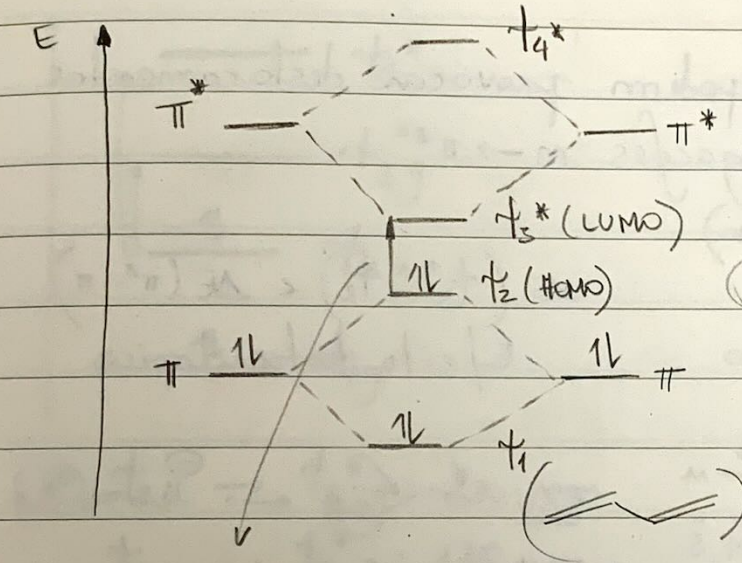
b. $n \rightarrow \pi^*$: $\text{R}-\text{NO}_2$ ($\lambda_{\text{max}} = 271 \text{ nm}$)

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

⇒ ○ efeito da conjugação nas transições eletrônicas



$\pi \rightarrow \pi^* : \lambda_{max} = 171 \text{ nm}$
 $E = hc/\lambda = (6,626 \times 10^{-34}) (2,99 \times 10^8) / (171 \times 10^{-9})$
 $= 0,12 \times 10^{-17} \text{ J}$
 $= 0,69 \times 10^6 \text{ J/mol}$
 $= \underline{698 \text{ kJ mol}^{-1}}$



$\pi_2 \rightarrow \pi_3^* (\pi \rightarrow \pi^*) :$

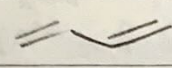
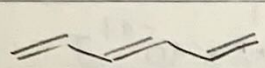
$\lambda_{max} = 215 \text{ nm}$
 $E = hc/\lambda = (6,626 \times 10^{-34}) (2,99 \times 10^8) / (215 \times 10^{-9}) = 0,092 \times 10^{-17} \text{ J}$
 $= \underline{555 \text{ kJ mol}^{-1}}$

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

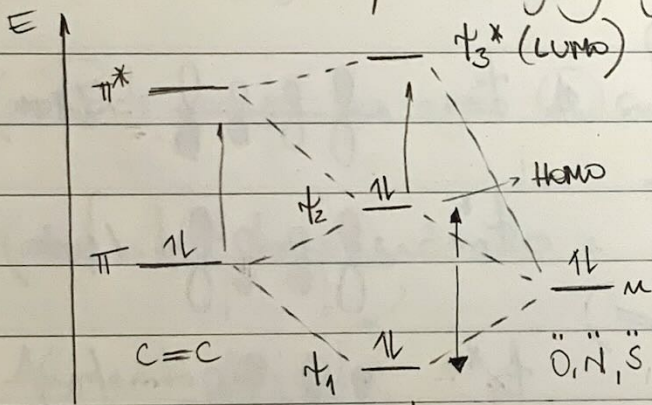
→ Hambout

* u: dissimétrico } inversos
 g: simétrico }
 NOTES | IDEAS | DOODLES

EXEMPLOS:

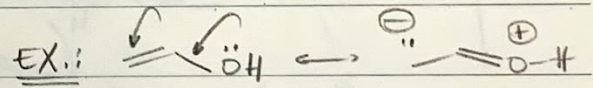
	λ_{max} (nm)	ϵ
$H_2C=CH_2$	171	15×10^3
	215	21×10^3
	258	35×10^3
	batocromico	hipercromico

* Auxóchromos; também podem provocar deslocamentos batocromicos por conjugações $n \rightarrow \pi^*$



$$\Delta E (\pi_3^* - \pi_2) < \Delta E (\pi^* - \pi)$$

Efeito batocromico

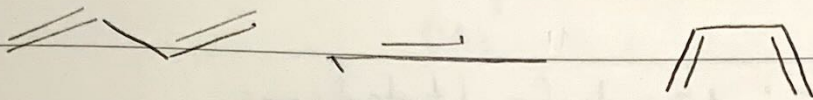


Estabilização ($\Delta E(\pi_1) > \Delta E(\pi_2)$) $\approx 6 \text{ kcal mol}^{-1}$

* Grupos alquil também produzem efeitos batocromicos, mas $E(\sigma_{CH_3}) \ll E(n)$. Logo, a interação com o sistema π é menos pronunciada, assim como o efeito.

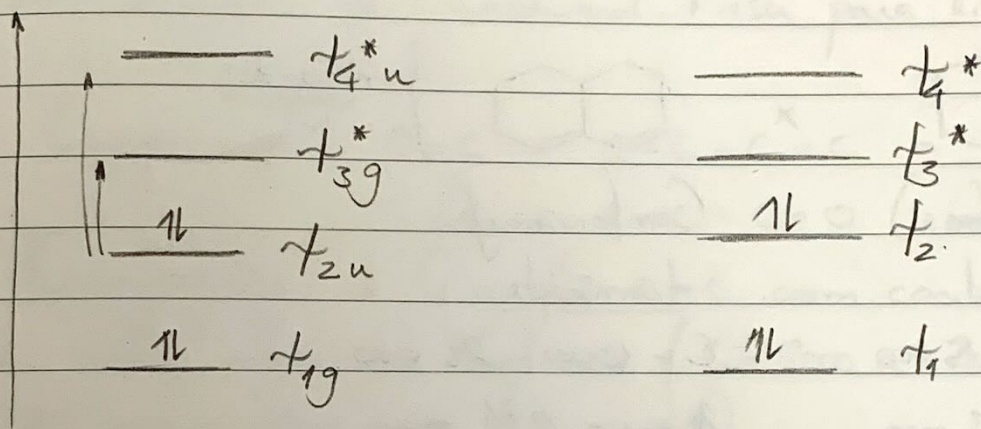
==> Regras de Woodward-Fieser para dienos

• Transições de dienos:



Buta-1,3-dieno (s-trans)

Buta-1,3-dieno (s-cis)



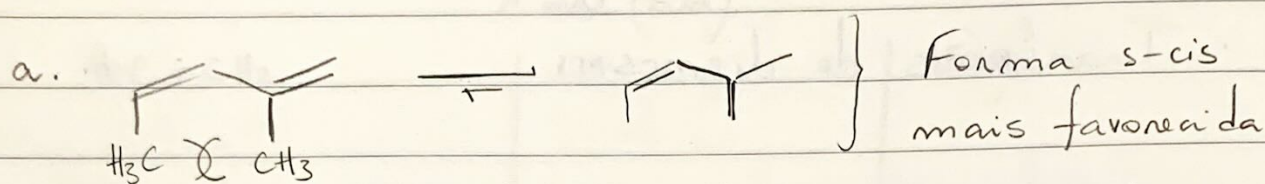
(*) $\pi_{2u} \rightarrow \pi_{3g}^*$: 230 mm
 $\pi_{2u} \rightarrow \pi_{4u}^*$: 175 mm
 (proibida)

$\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$: 271 mm
 $\pi_2 \rightarrow \pi_4^*$: 175 mm

Banda em 175 mm costuma ficar abaixo do nível de corte da maioria dos solventes

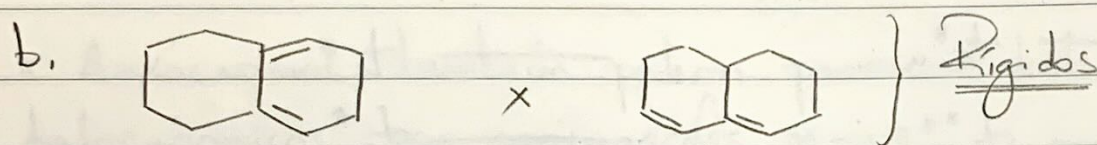
* Dienos conjugados: Banda intensa ($\epsilon = 20000$ a 26000) entre 217 mm e 245 mm ($\pi \rightarrow \pi^*$), cuja posição é insensível ao solvente

EXEMPLOS de deslocamentos:



↳ 1,3-dialquilbutadienos

Resultado: Deslocamento batocinômico e efeito hipocinômico na banda $\pi \rightarrow \pi^*$



Conformação
cisóide

Conformação
transóide

$$\epsilon = 5000 - 15000$$

$$\epsilon = 12000 - 28000$$

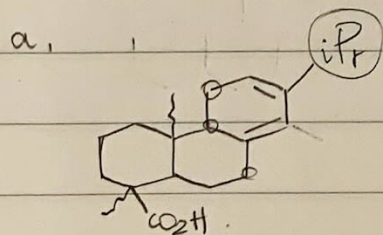
$$\lambda_{\max} = 273 \text{ nm}$$

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

CORRELAÇÃO empírica: Hammett

\Rightarrow Dupla exocíclica está fora de um dado anel, mesmo que faça parte do sistema de interesse. Normalmente, estão em pontos de junção de anéis. \rightarrow Átomos de carbono não fazem parte do mesmo anel!

EXEMPLOS:



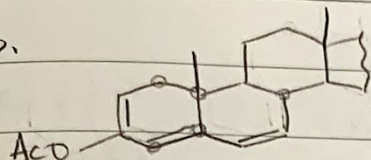
Parental: cisóide (253 nm)

Alquil: 5 nm

Resíduo: 5 x 3

Dupla exocíclica: 5

b.



Parental : cisalde (253 mm)

Dupla : 1x 30 mm

Resíduo : 3x 5 mm

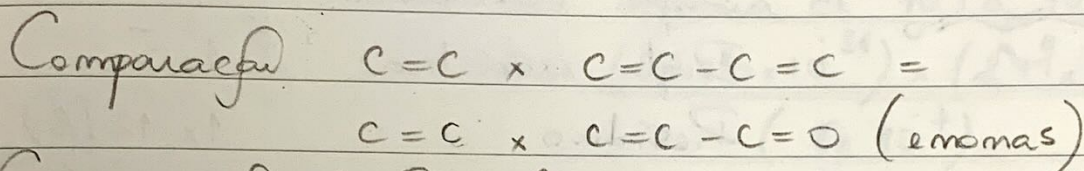
Dupla exo : 1x 5 mm

DAE : 0

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

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

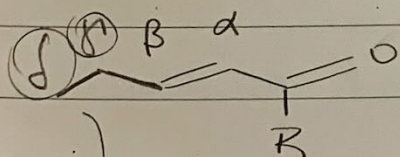
⇒ Regras de Woodward-Fieser para enomas



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

Conceito empírico: Handout

Compostos carbonílicos α, β insaturados



R = H (aldeído)

CH₃ (cetona → enoma)

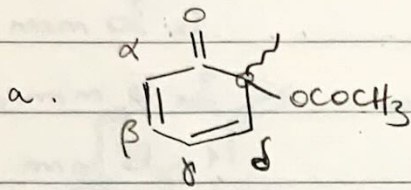
OH (ácido)

OR (éster)

Se δ e γ for

$C=C$: dienoma

Exemplos:



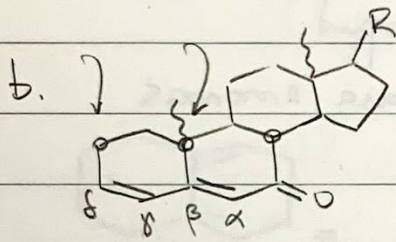
Base: Emoma cíclica (6): 215

Dupla estendendo: 1 x 30

Diemo homocíclico: 1 x 39

Alquil/resíduo: 1 x 18 (δ)

302 mm

EXP = 300 mm

Base: Emoma cíclica (6): 215

Dupla estendendo: 1 x 30

Dupla exocíclica: 1 x 5

Resíduo : 1 x 12 (β)

1 x 18 (δ)

Σ = 280 mm

EXP = 280 mm

Conceito de solventes: Handout

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