

Espectroscopia Ultravioleta-Visível

Prof^a. Dr^a. Patrícia Bulegon Brondani
(@patyqmc)

Conceitos prévios necessários

- ✓ Ligações químicas, orbitais atômicos e moleculares;
- ✓ Transições eletrônicas;
- ✓ Efeitos químicos;
- ✓ Conjugação e aromaticidade.

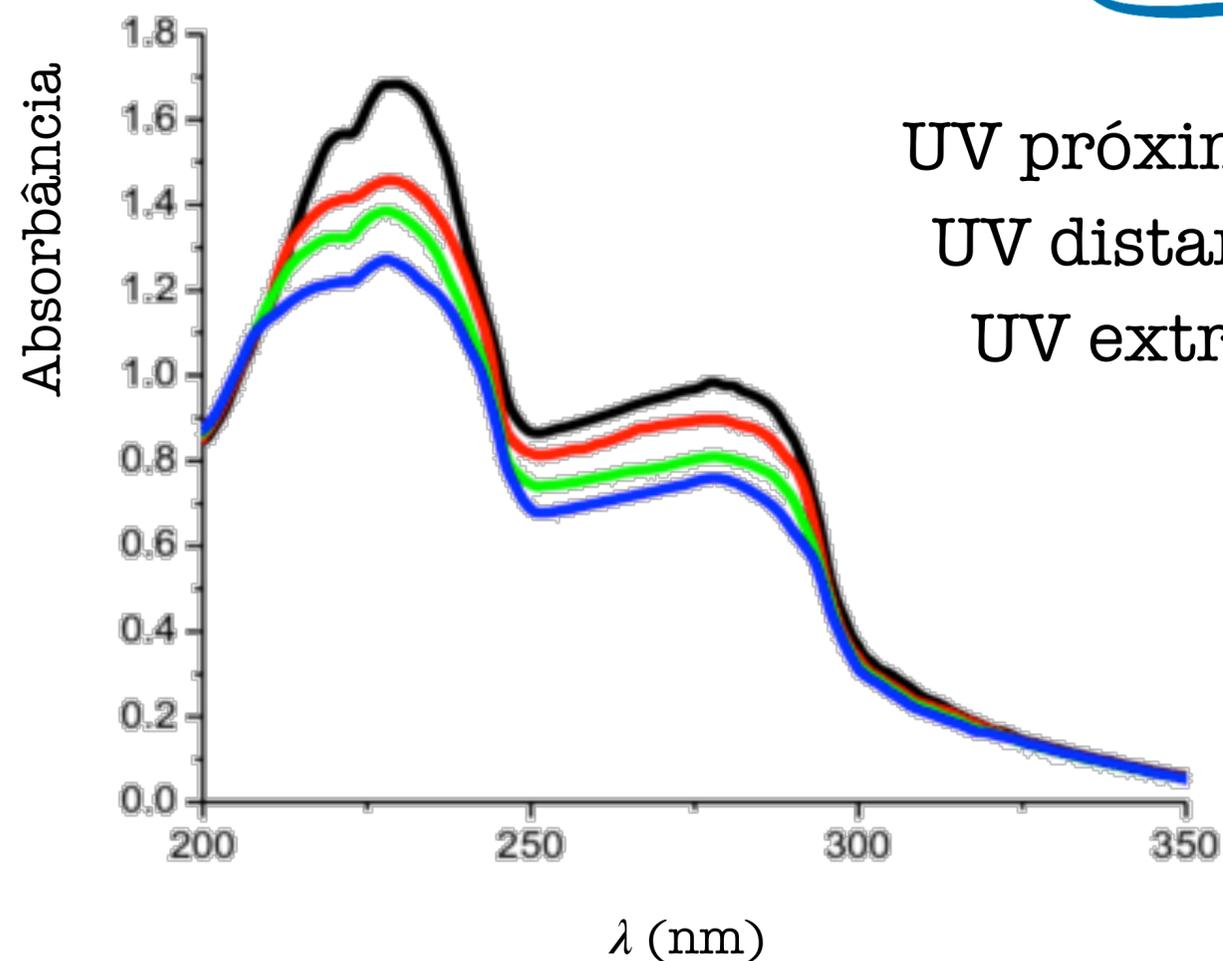
* Em caso de dúvidas, esses conceitos devem ser revisados anteriormente à aula!

* Material sobre esses assuntos pode ser encontrado em:

www.patyqmc.paginas.ufsc.br

Espectroscopia UV-Visível

Espectroscopia de absorção



UV próximo (380 a 200 nm)

UV distante (200 a 10 nm)

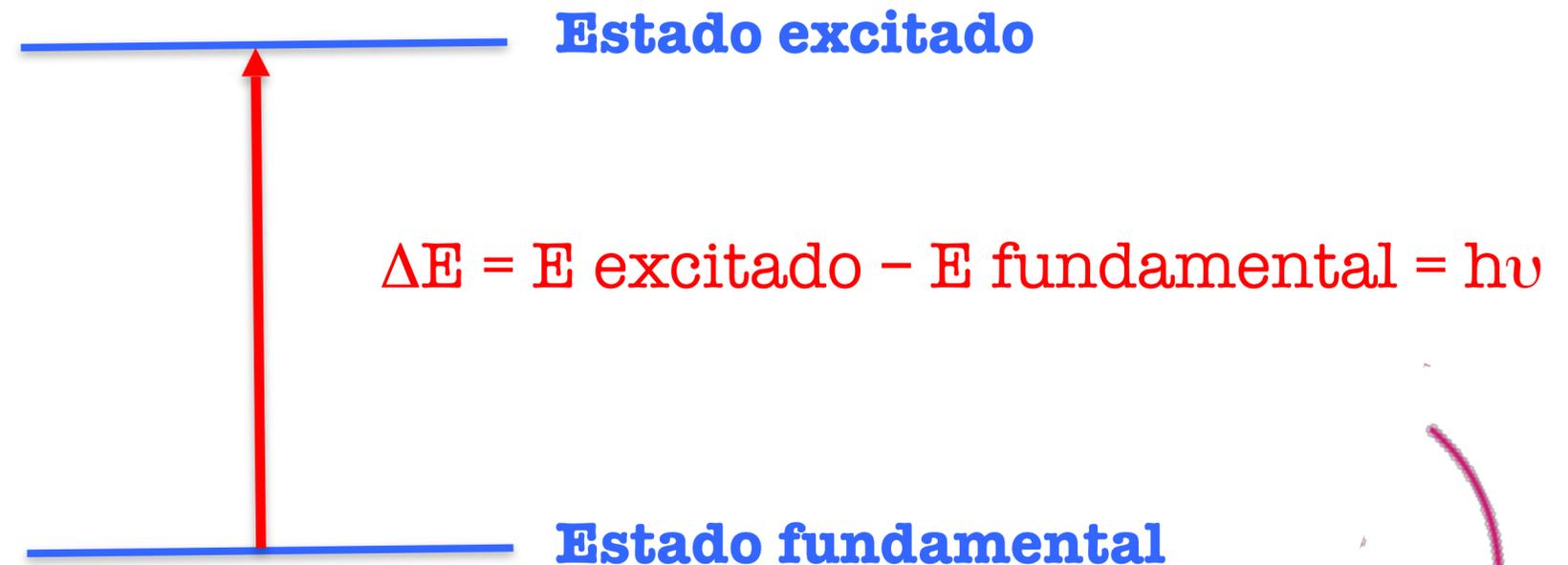
UV extremo (1 a 31 nm)

Visível: 36-72 Kcal/mol
UV: até 143 kcal/mol

Suficiente para
excitar um elétron

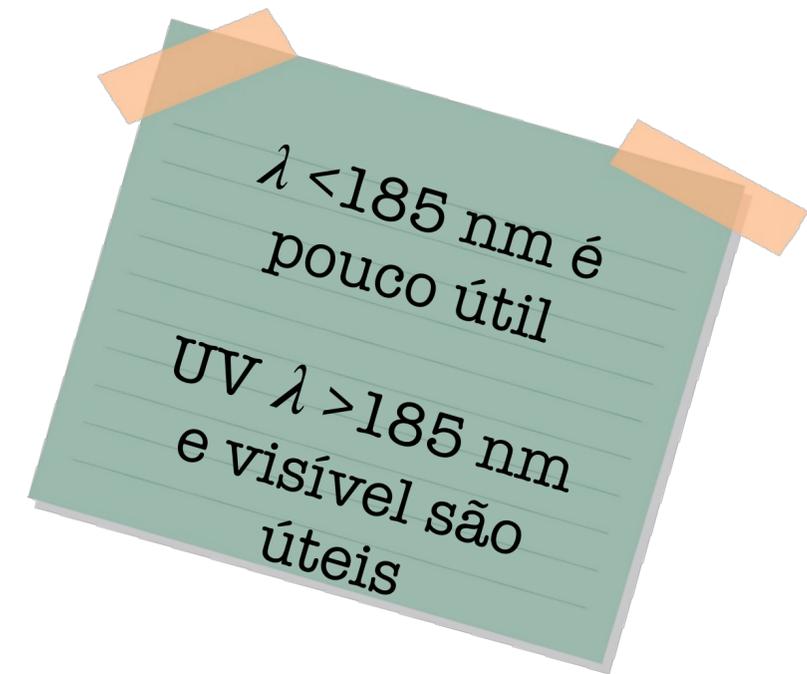
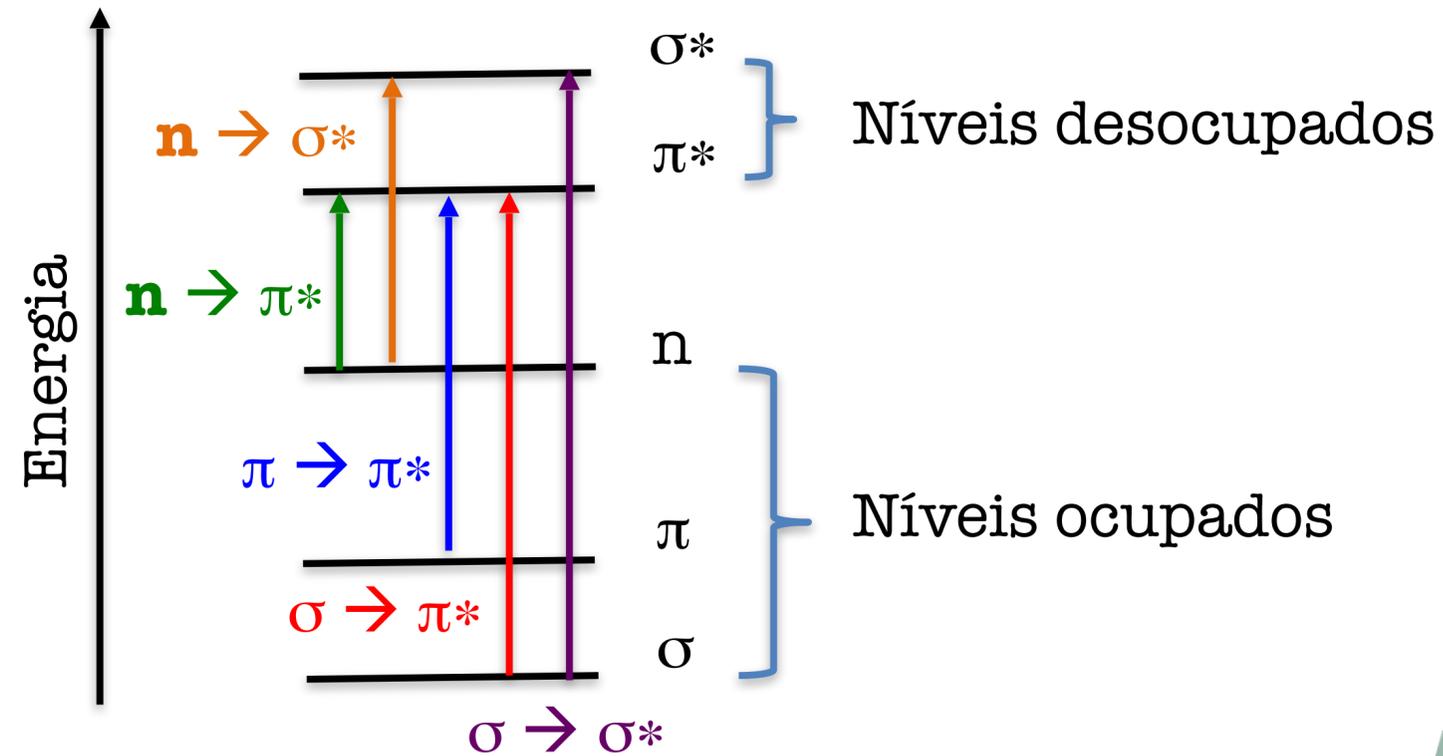
Transições eletrônicas

Absorção de energia
leva à promoção de
um elétron



- Transição mais provável: do HOMO para o LUMO;
- Maioria das moléculas com diferenças entre 125 e 650 kJ/mol (aprox. 30-150 kcal/mol).

Transições eletrônicas



- $\sigma \rightarrow \sigma^*$: Em alcanos
- $\sigma \rightarrow \pi^*$: Em compostos carbonílicos
- $\pi \rightarrow \pi^*$: Em alquenos, alquinos, compostos carbonílicos e azo compostos
- $n \rightarrow \sigma^*$: Em compostos contendo O, N, S e halogênios
- $n \rightarrow \pi^*$: Em compostos carbonílicos

Transições eletrônicas

As transições eletrônicas podem ser permitidas ou proibidas, como reflexo do aparecimento de uma banda (sinal) forte ou fraca, respectivamente.

Para saber se são proibidas ou permitidas, olham-se as **regras de seleção**:

(I) Regra geral:
 σ para π^* e π para σ^* são proibidas

(II) Regra do spin: $\Delta S = 0$
S para S e T para T: permitidas
S para T ou T para S: proibidas

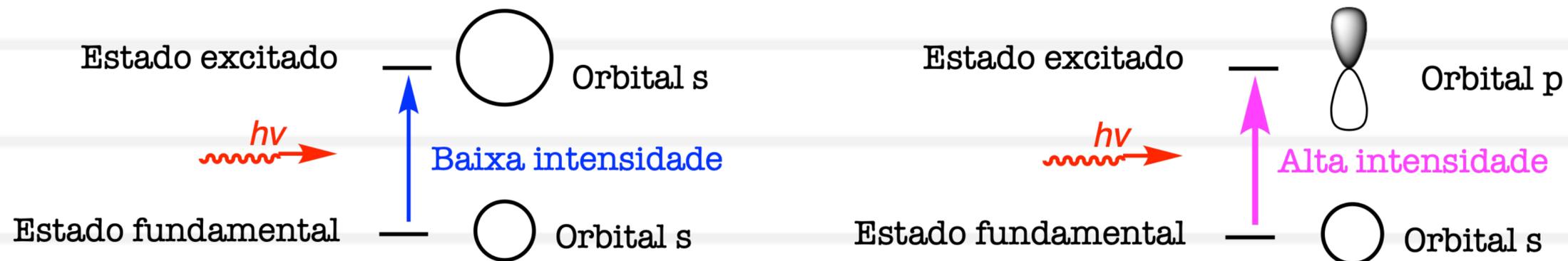
Estado Fundamental Excitado Singlete Excitado Triplete

Mudou o spin = Proibida

Transições eletrônicas

(III) Regra de Laporte (ou do orbital):

- * Para moléculas com centro de simetria
- * Transições em um conjunto de orbitais p ou d são proibidas
- * s para p são permitidas, mas s para s ou p para p são proibidas

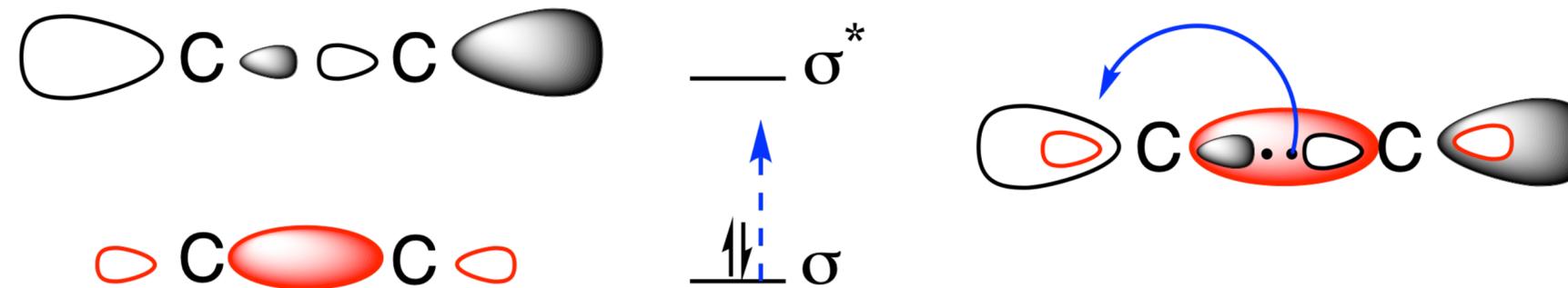


(IV) Regra do deslocamento anisotrópico:

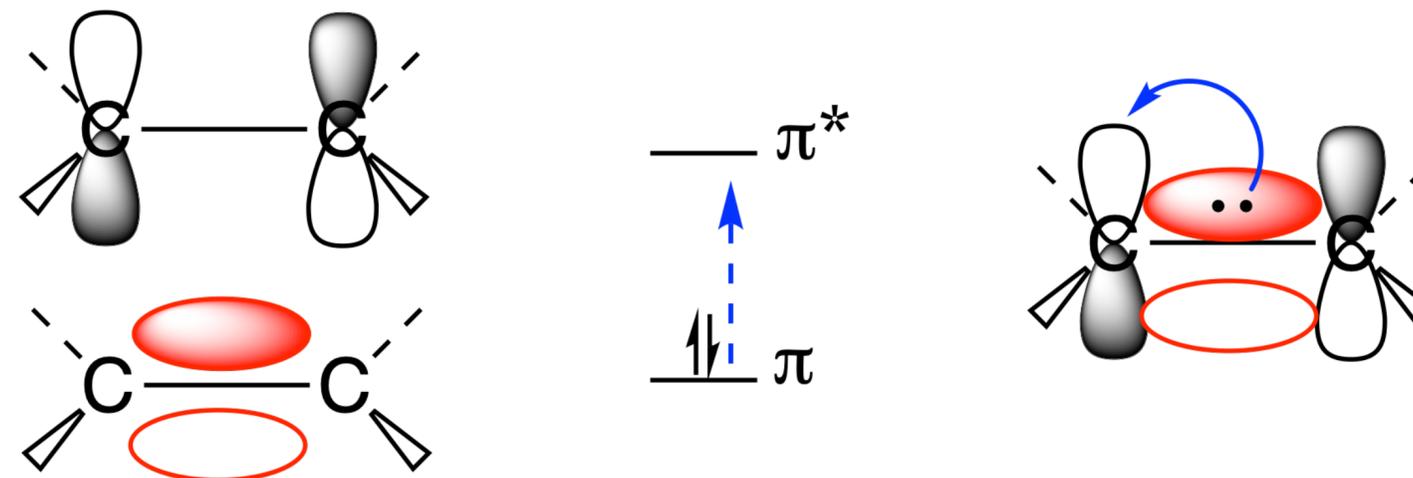
- * Transições com mudança no momento de dipolo são proibidas e terão intensidade aproximadamente zero.

Transições eletrônicas

Alcanos: σ para σ^*

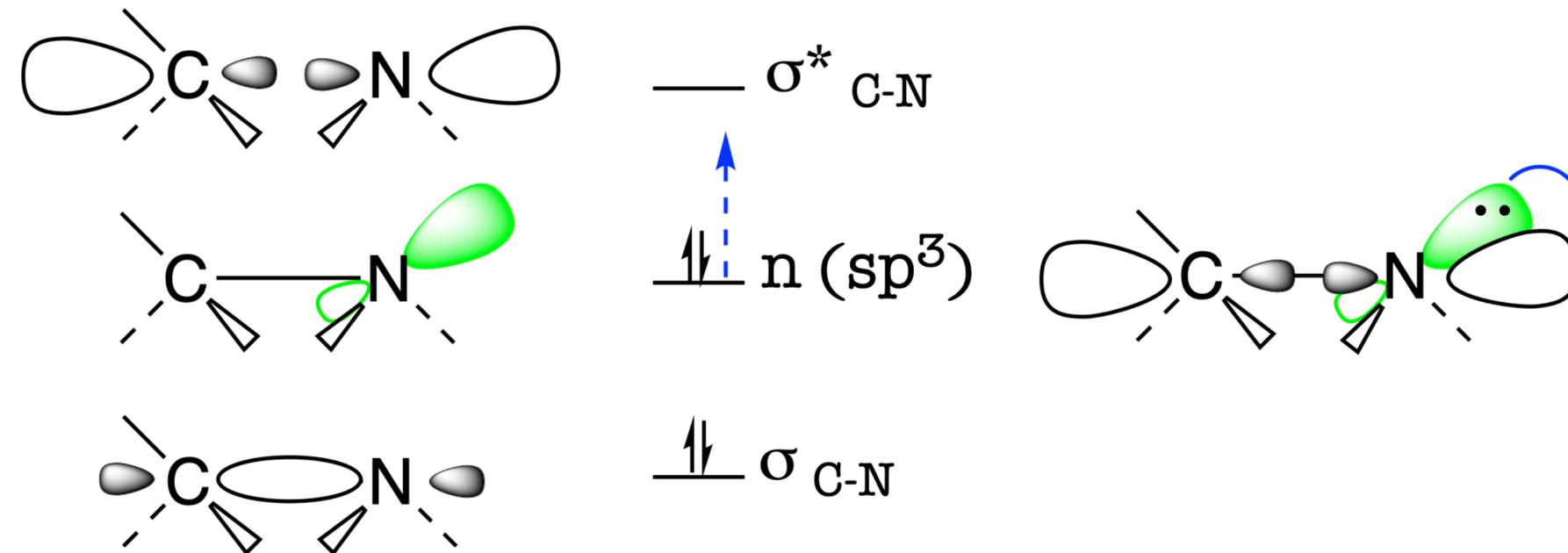


Alquenos: π para π^*



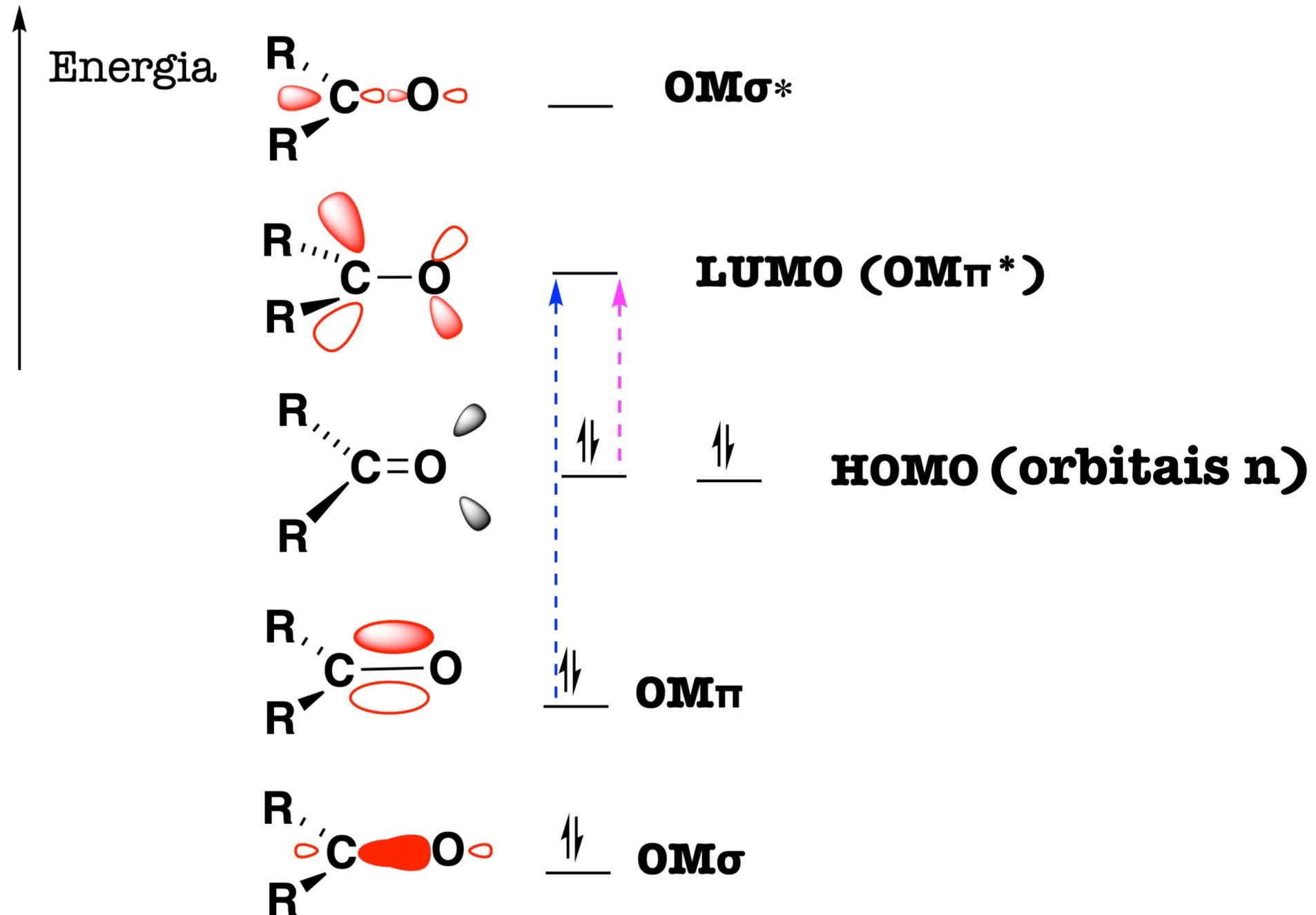
Transições eletrônicas

Aminas: n para σ^*

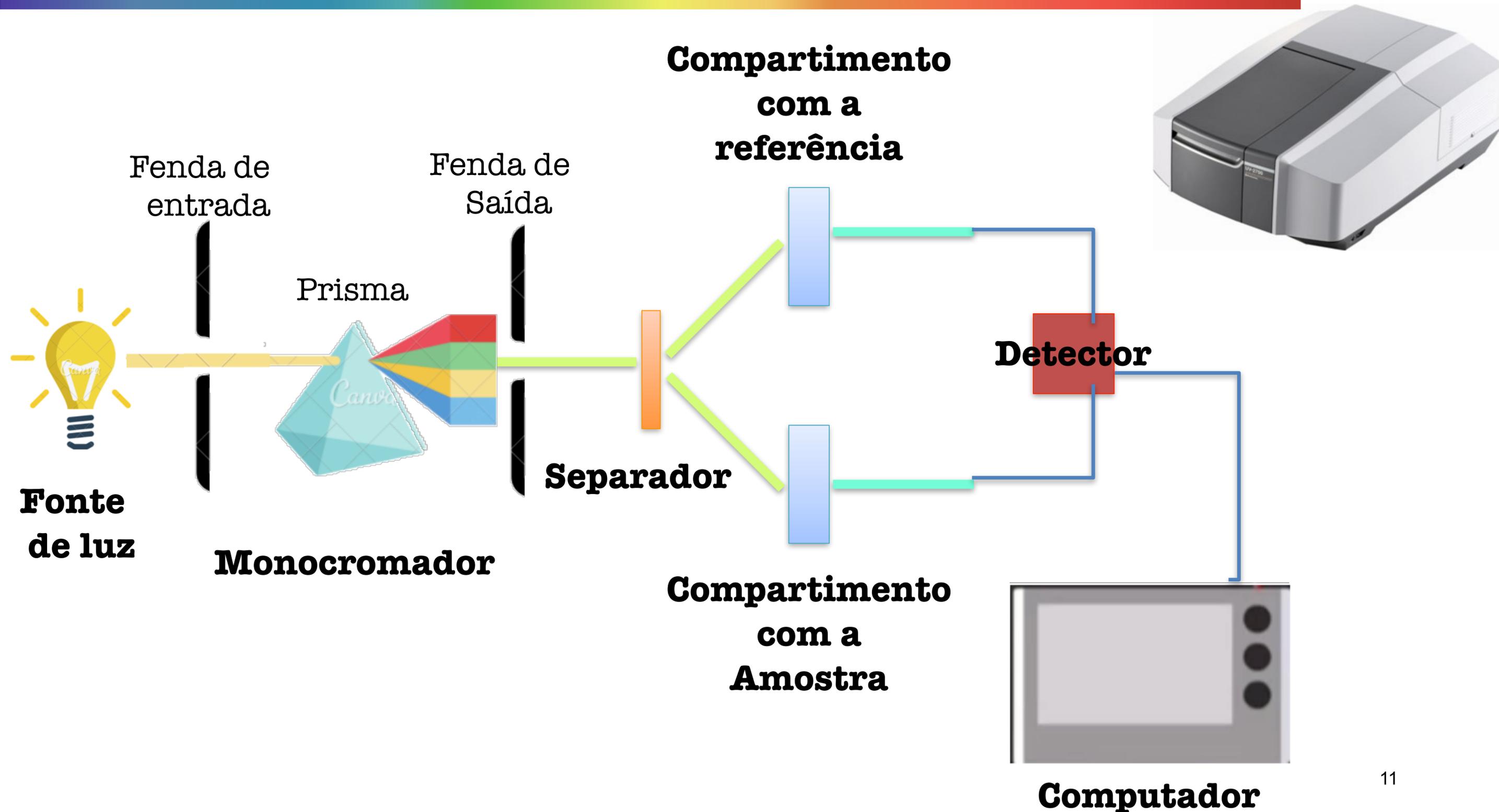


Transições eletrônicas

Compostos carbonílicos: n para π^* e π para π^*



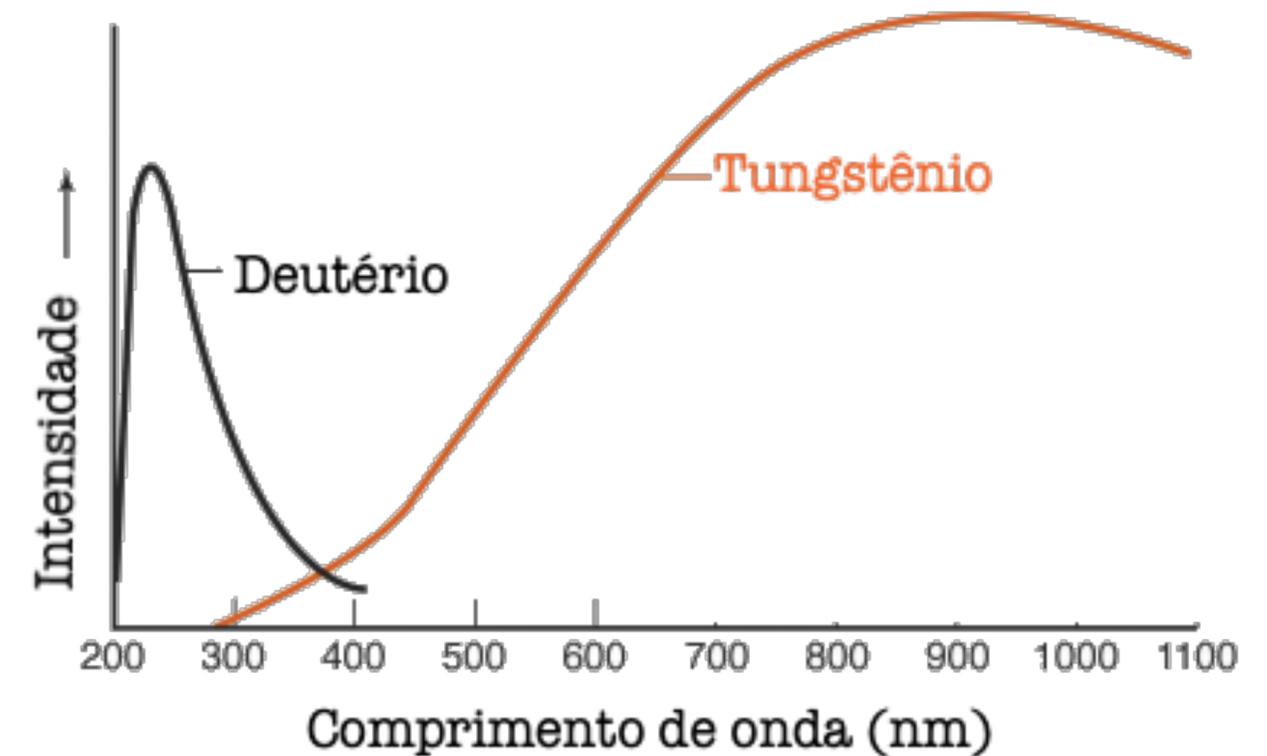
Princípios de espectroscopia de absorção



Princípios de espectroscopia de absorção

Tipos de lâmpada :

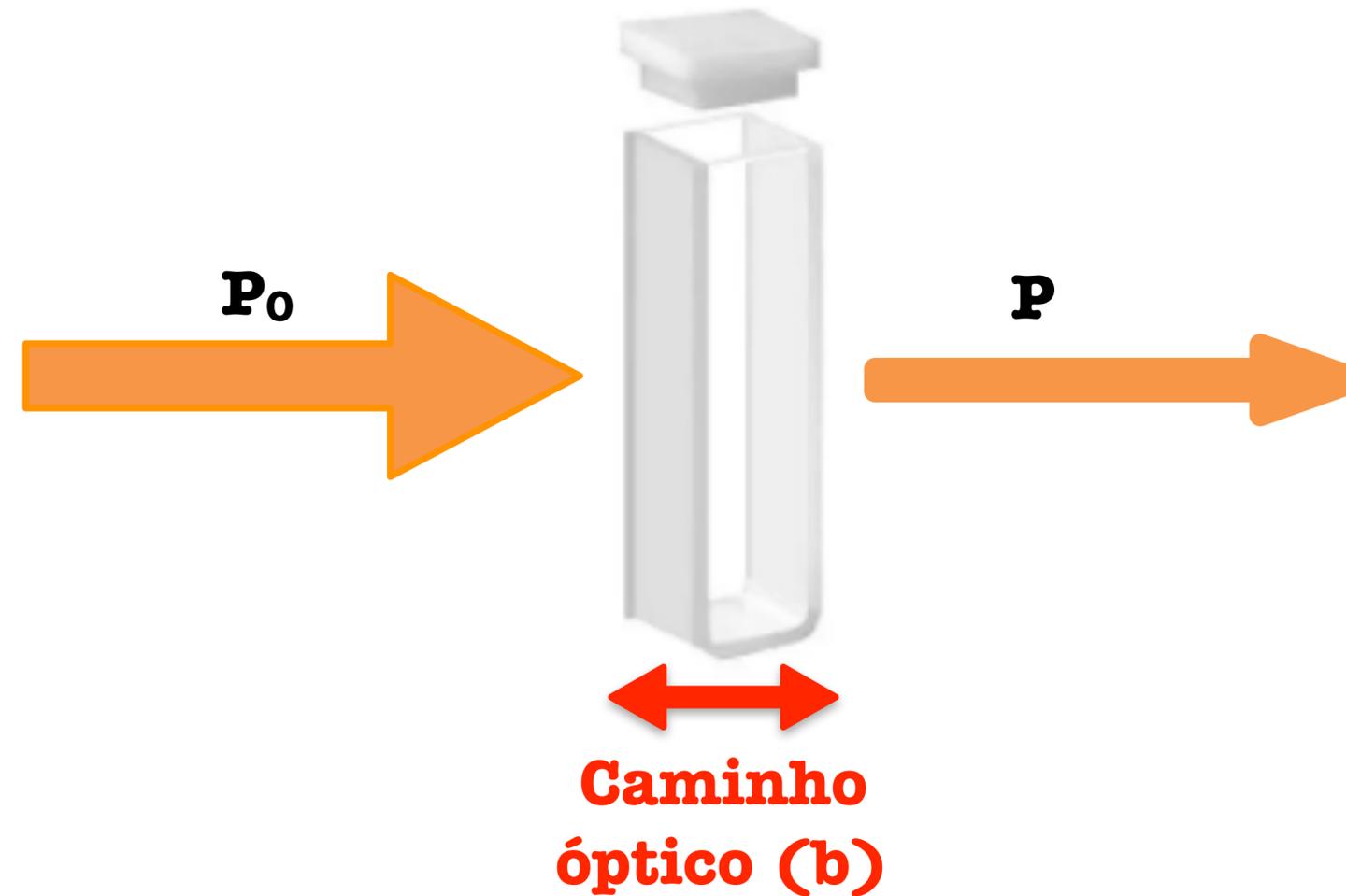
- * **Deutério:** λ 160 a 375 nm;
- * **Tungstênio:** λ 350 a 2500 nm (pode ser também W/halogênio – mais eficiente).



Tipos de Cubeta:

- * **Quartzo:** usada para região UV/Vis (mais usada);
- * **Vidro:** usada para região do visível somente (absorve abaixo de 350 nm);
- * **Acrílico:** usada para visível.

Princípios de espectroscopia de absorção



Absorbância (A): Fração absorvida

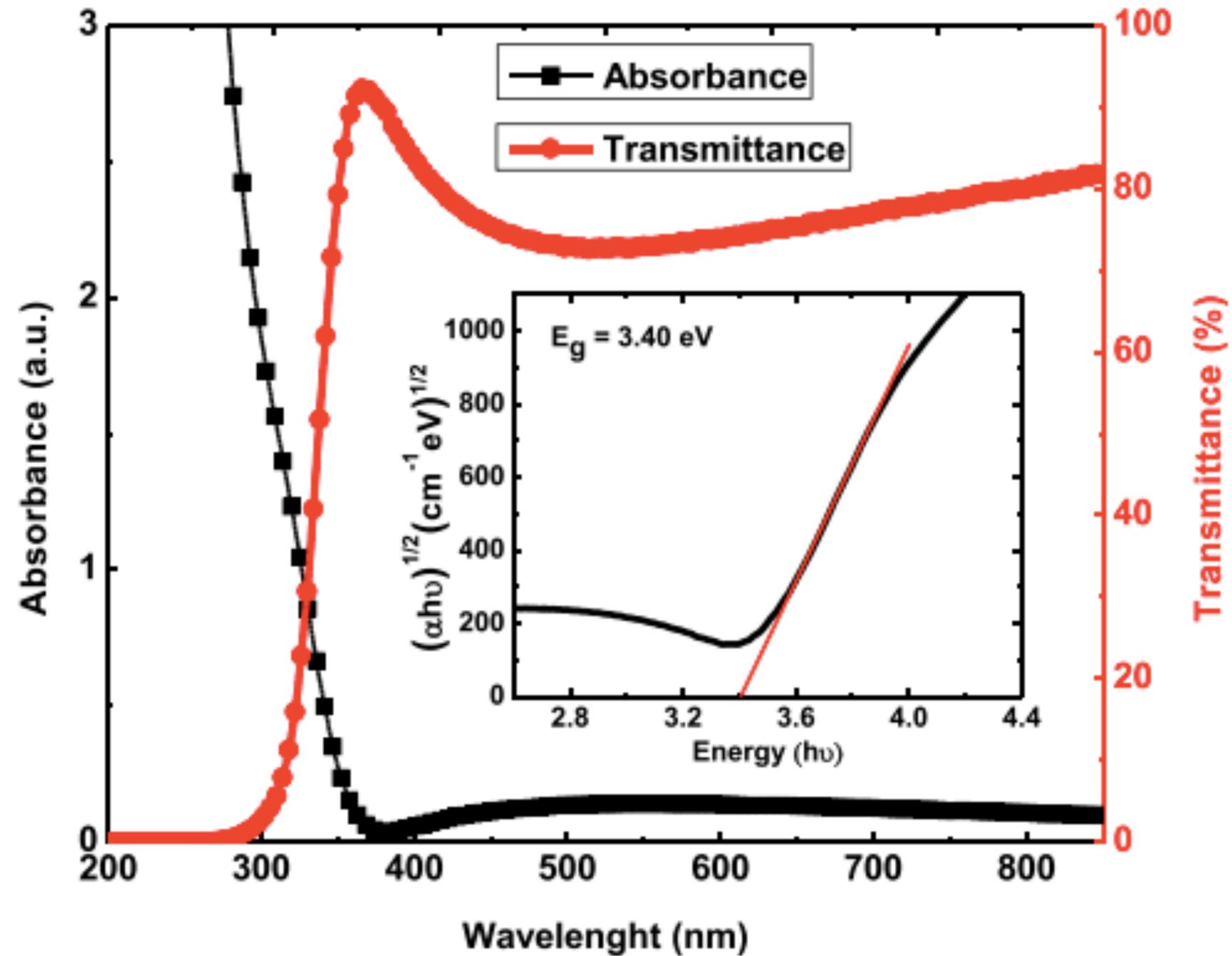
$$A = -\log T = -\log P/P_0$$

$$** A = 2 - \log_{10} \%T$$

Transmitância (T): Fração de luz incidente que passa pela amostra

$$T = P/P_0 \quad \text{ou} \quad \%T = P/P_0 \times 100\%$$

Princípios de espectroscopia de absorção



Princípios de espectroscopia de absorção

1ª Etapa: Excitação eletrônica



O tempo de vida de \mathbf{M}^* é curto (10^{-9} a 10^{-8} s)

2ª Etapa: Relaxação

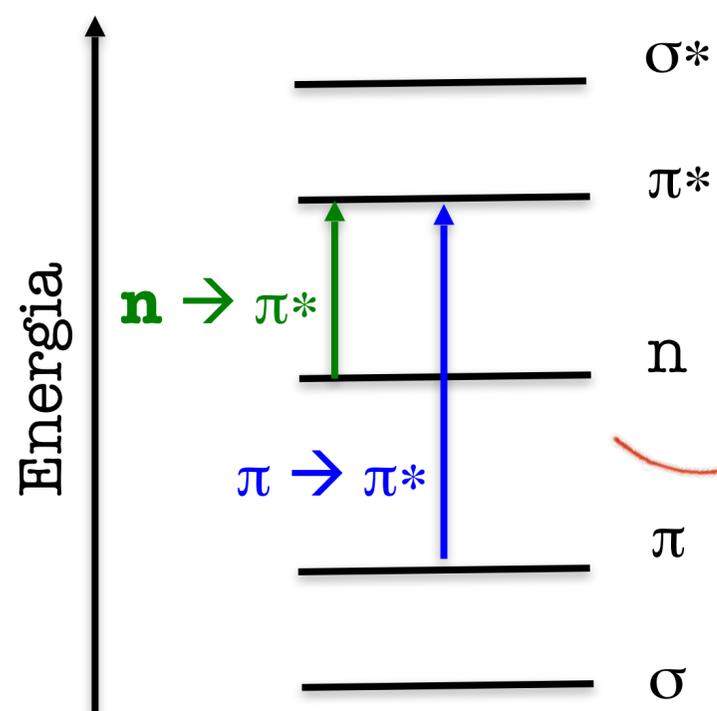
Conversão em calor (mais comum): $\mathbf{M}^* \rightarrow \mathbf{M} + \text{calor}$

Decomposição: $\mathbf{M}^* \rightarrow \mathbf{M}' + \mathbf{M}''$ (fotodecomposição)

Re-emissão de fluorescência ou fotofosforescência: $\mathbf{M}^* \rightarrow \mathbf{M} + h\nu'$

Princípios de espectroscopia de absorção

- ✓ Compostos orgânicos com elétrons π são efetivamente analisados através de espectros na região UV-Vis.
- ✓ A luz UV e Visível causam dois tipos de transições eletrônicas:



A transição $n \rightarrow \pi^*$ requer menor energia que a transição $\pi \rightarrow \pi^*$

Princípios de espectroscopia de absorção

Comprimentos de onda de absorção característicos
das transições eletrônicas:

Transição	Faixa de λ (nm)	Exemplos
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	<200	C-C, C-H
$n \rightarrow \sigma^*$	160-260	H ₂ O, CH ₃ OH, CH ₃ Cl
$\pi \rightarrow \pi^*$	200-500	C=C, C=O, C=N
$n \rightarrow \pi^*$	250-600	C=O, C=N, N=N, N=O

Princípios de espectroscopia de absorção

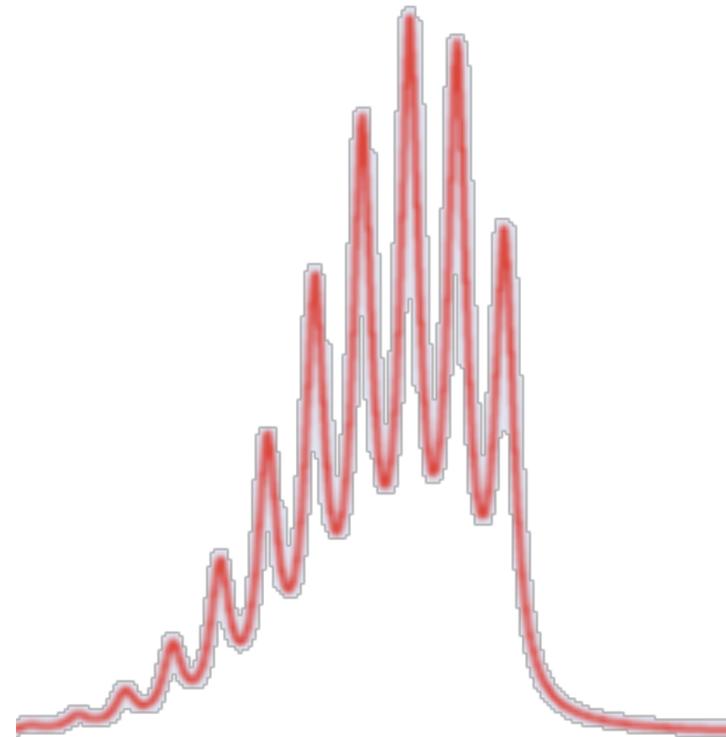
Características do espectro:

- * Frequência e comprimento de onda: relacionados à energia de excitação. λ é inversamente proporcional a energia.
- * Largura da banda: relacionada à excitação vibracional
- * Intensidade da banda: relacionada à concentração, ao caminho óptico e à probabilidade de transição

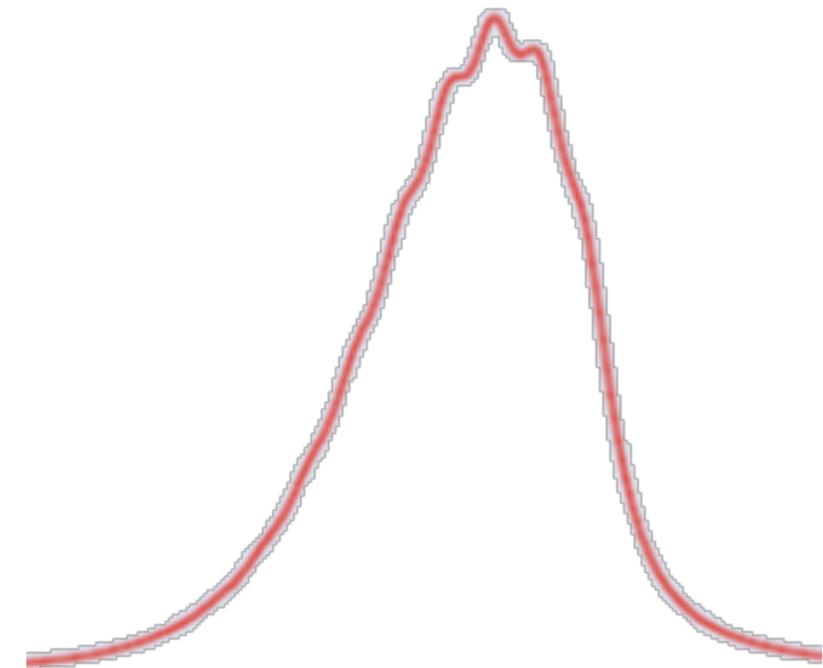
Princípios de espectroscopia de absorção



Sinal de absorção gerado por um átomo.

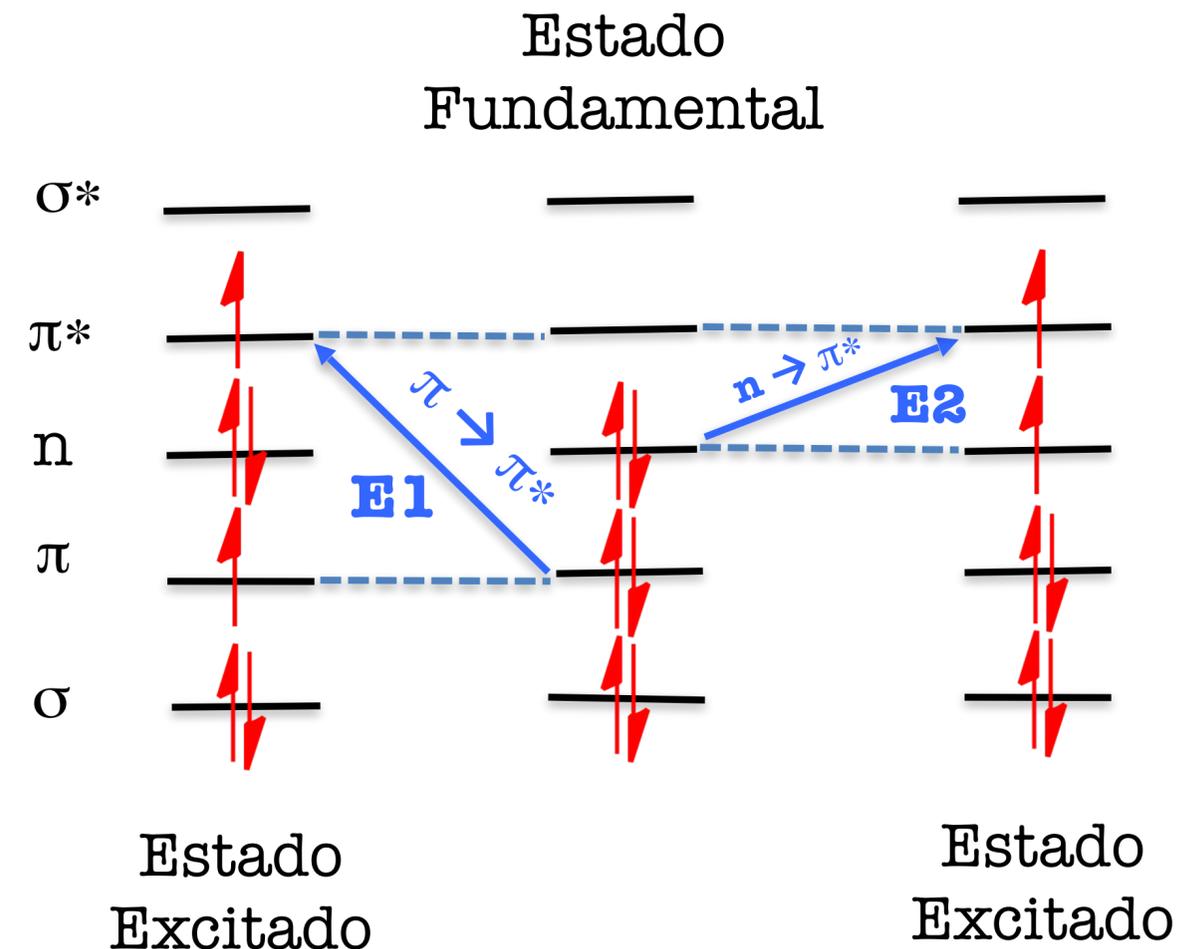
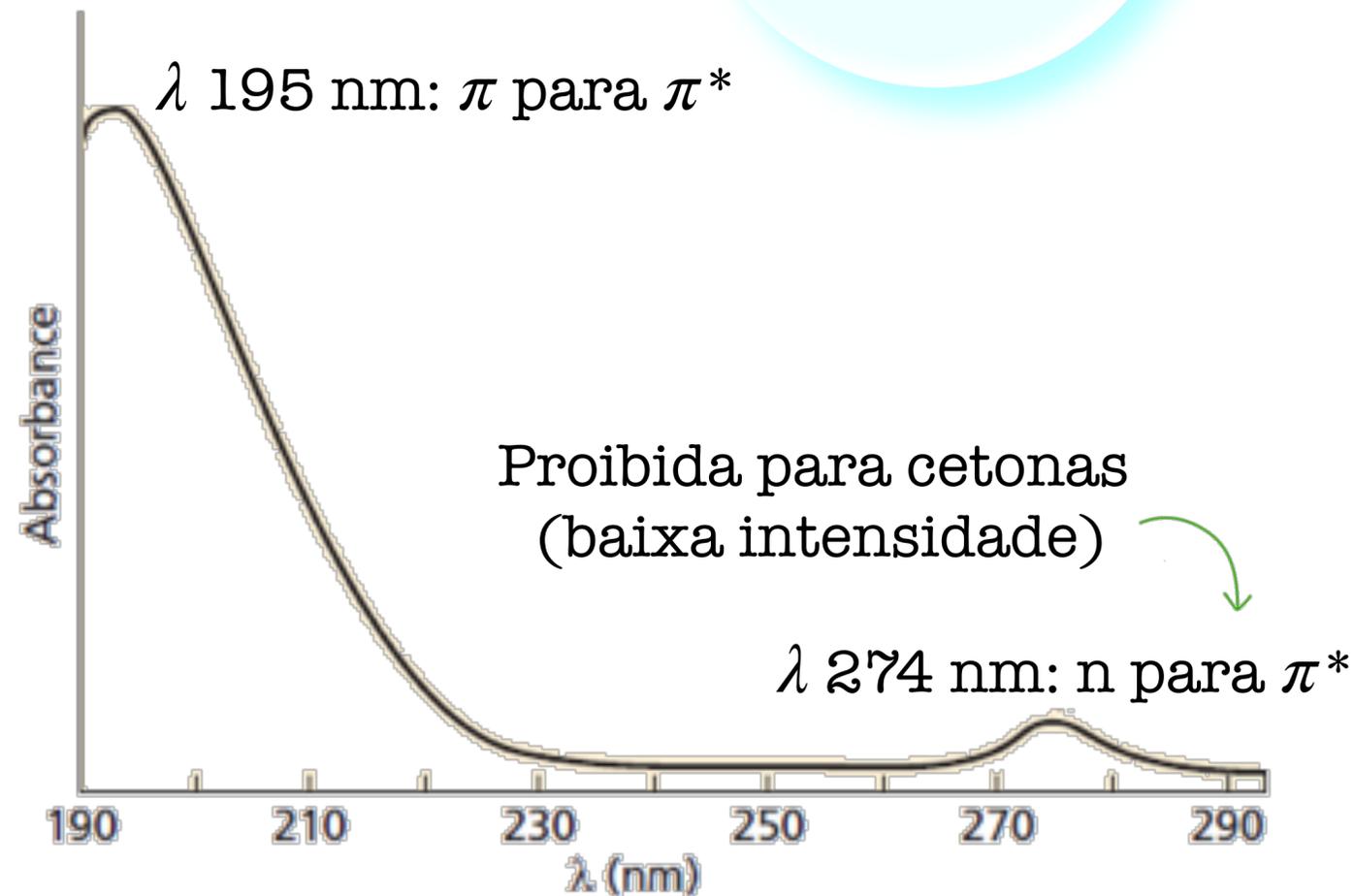


Sinal de absorção gerado por uma molécula diatômica.



Sinal de absorção gerado por uma molécula politômica.

Princípios de espectroscopia de absorção

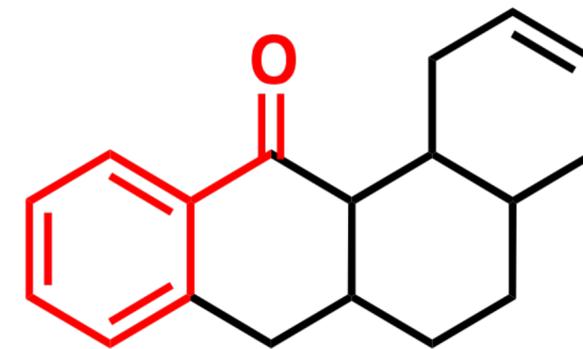
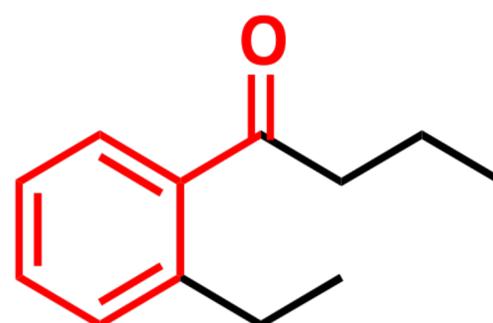
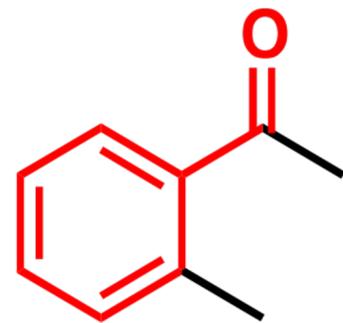
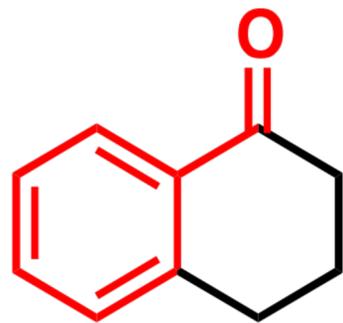


$E1 > E2, \lambda1 < \lambda2$

Grupo Cromóforo

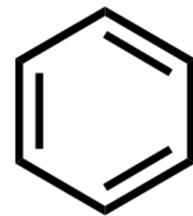
- * Comprimento de onda absorvido é propriedade de um grupo de átomos (**cromóforo**);
- * Modificações estruturais no cromóforo podem alterar absorção (difícil de prever exatamente como).

Mesmo **cromóforo** (vermelho):



Grupo Cromóforo

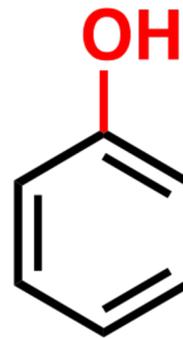
* Grupo que, isolado, não absorve luz UV ou visível, mas causa mudança no λ_{max} do cromóforo, é chamado de **auxocromo**.



Benzeno

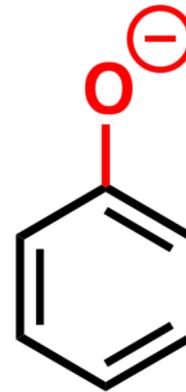
λ_{max}

255 nm



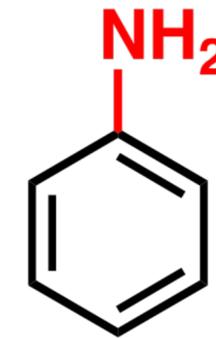
Fenol

270 nm



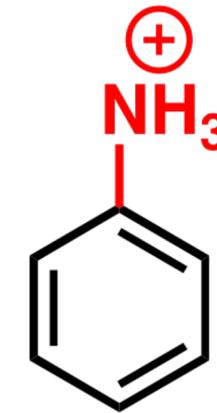
Fenóxido

287 nm



Anilina

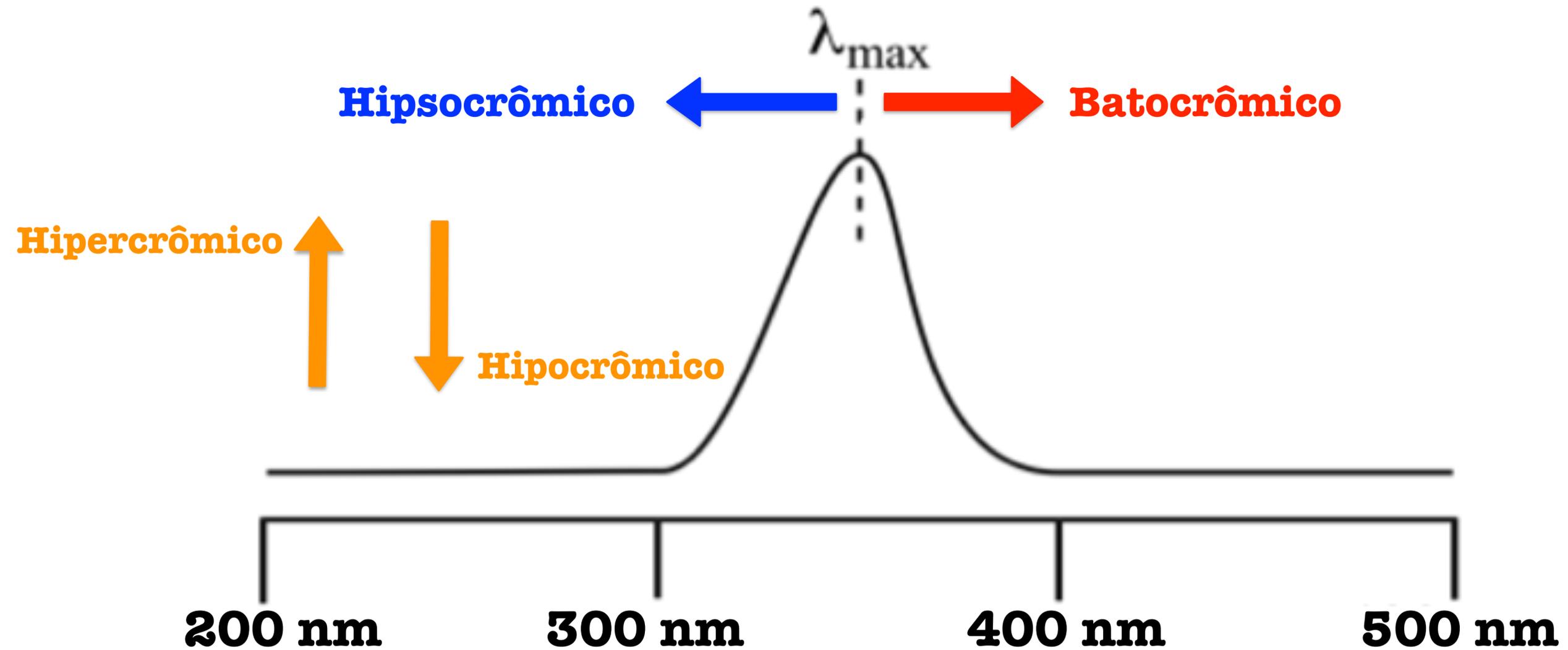
280 nm



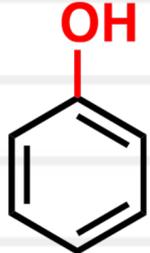
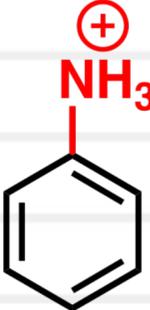
Anilínio

254 nm

Grupo Cromóforo

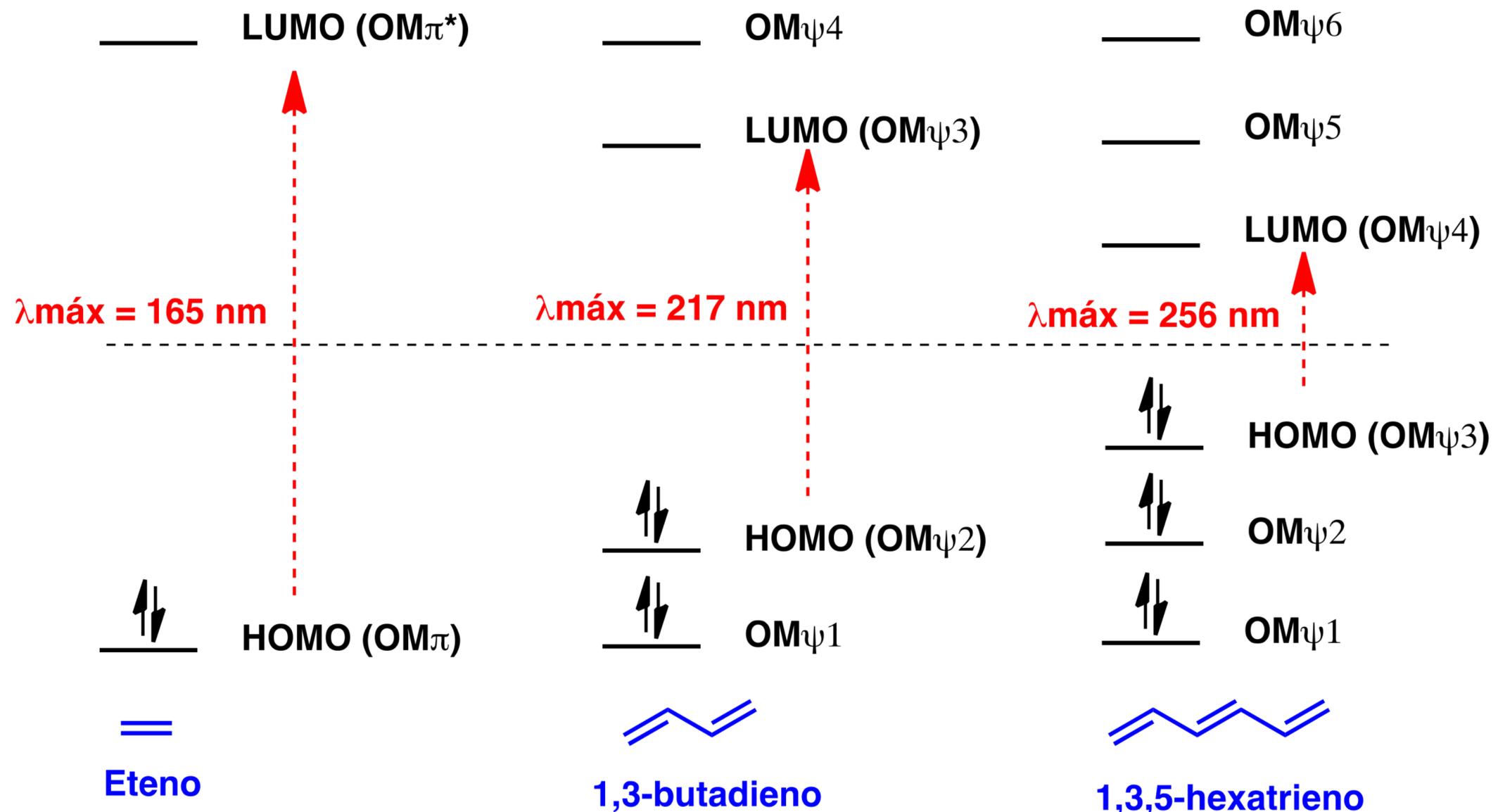


Grupo Cromóforo

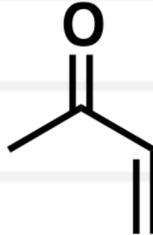
				Ex₁ : o grupo OH causa um deslocamento batocrômico na banda do benzeno.
	Benzeno	Fenol	Anilinio	Ex₂ : a protonação da anilina causa um deslocamento hipsocrômico em sua banda.
λ_{max}	255 nm	270 nm	254 nm	

Grupo Cromóforo

- * Maior conjugação, menor diferença entre HOMO e LUMO.
- * Menor energia e maior $\lambda_{\text{máx}}$.



Grupo Cromóforo

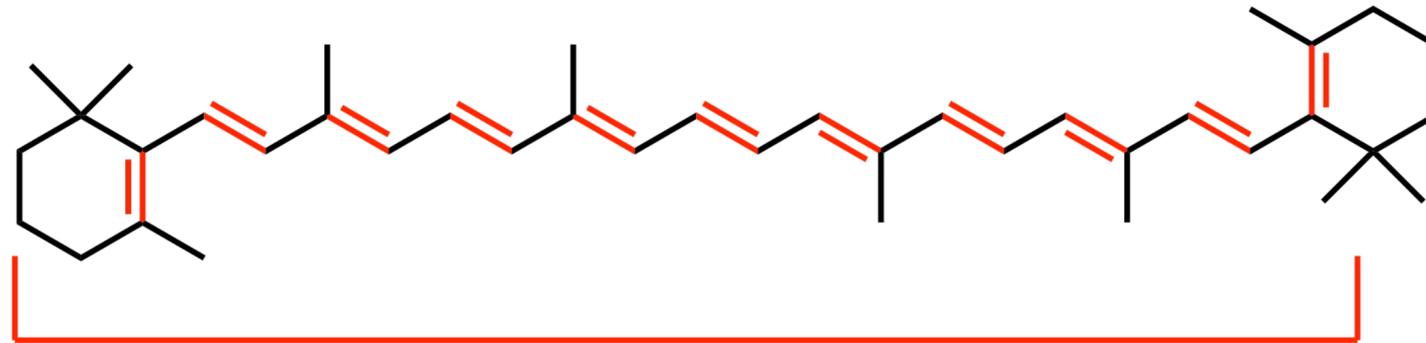
		
	Acetona	Metil vinil cetona
$n \rightarrow \pi^*$	$\lambda_{\max} = 274 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\max} = 13,6$)	$\lambda_{\max} = 331 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\max} = 25$)
$\pi \rightarrow \pi^*$	$\lambda_{\max} = 195 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\max} = 9000$)	$\lambda_{\max} = 203 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\max} = 9600$)

**Quanto mais ligações conjugadas,
maior será o λ da radiação absorvida**

Grupo Cromóforo

β -Caroteno

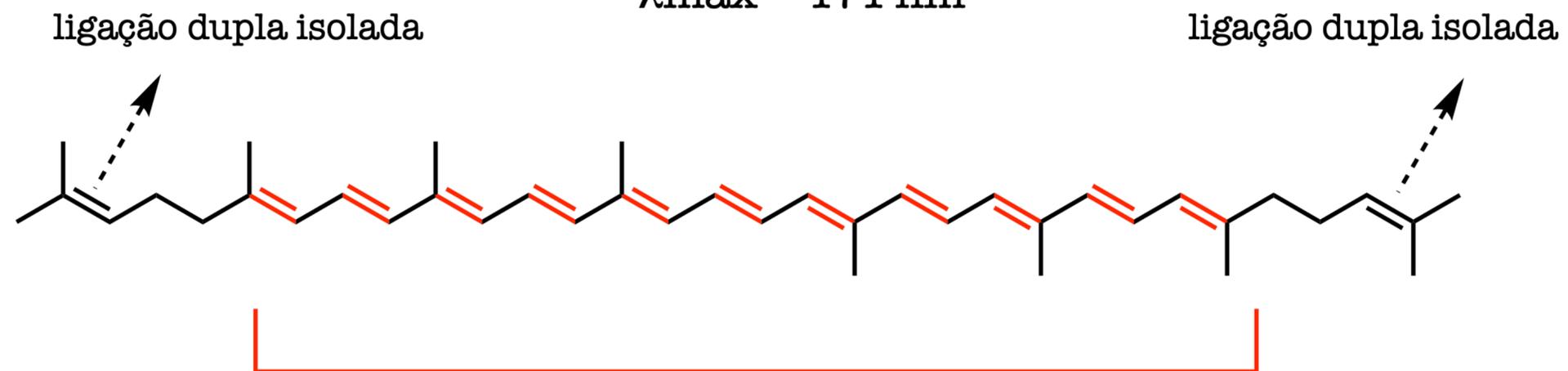
$\lambda_{\text{máx}} = 455 \text{ nm}$



Ligações duplas conjugadas

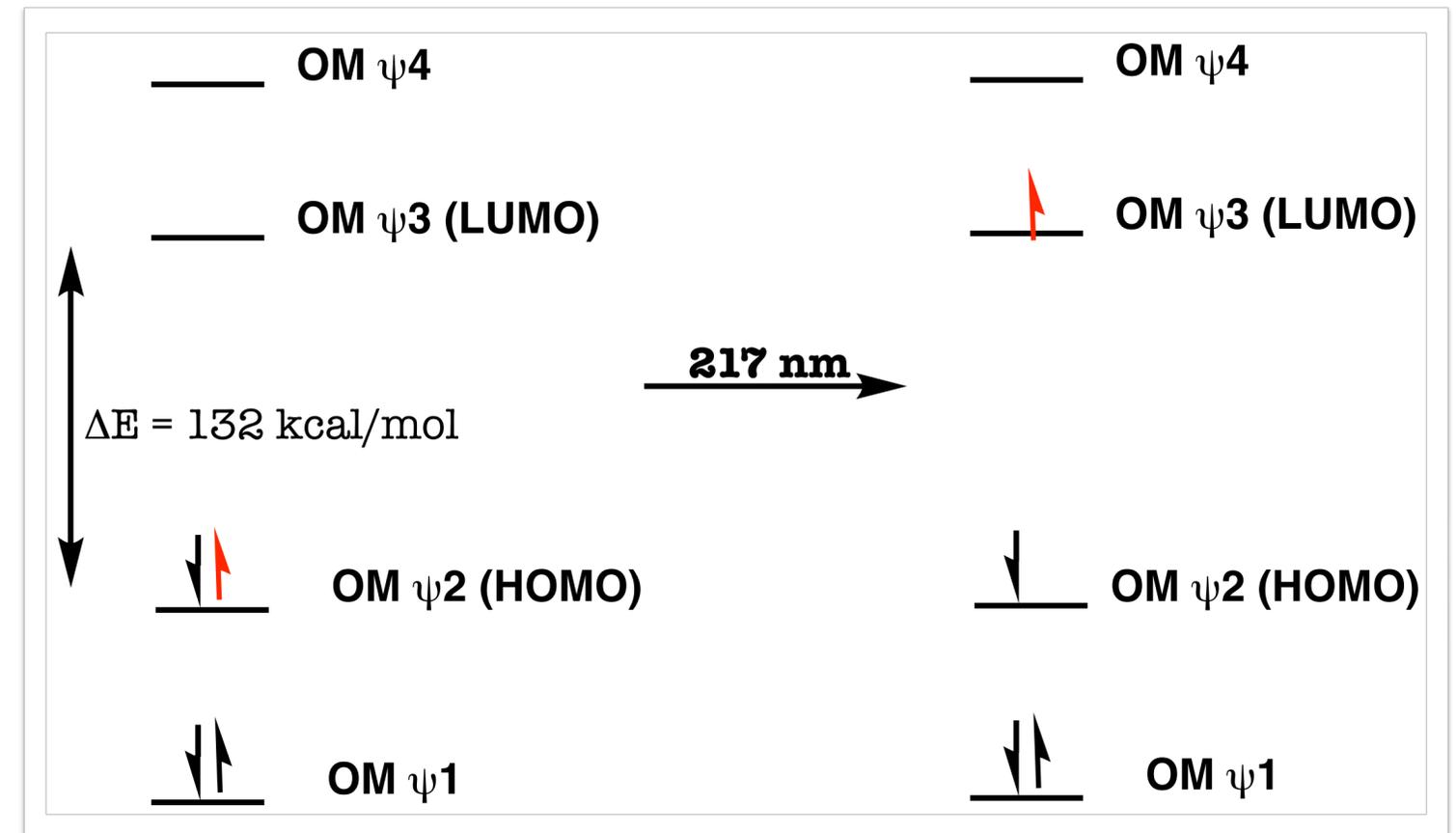
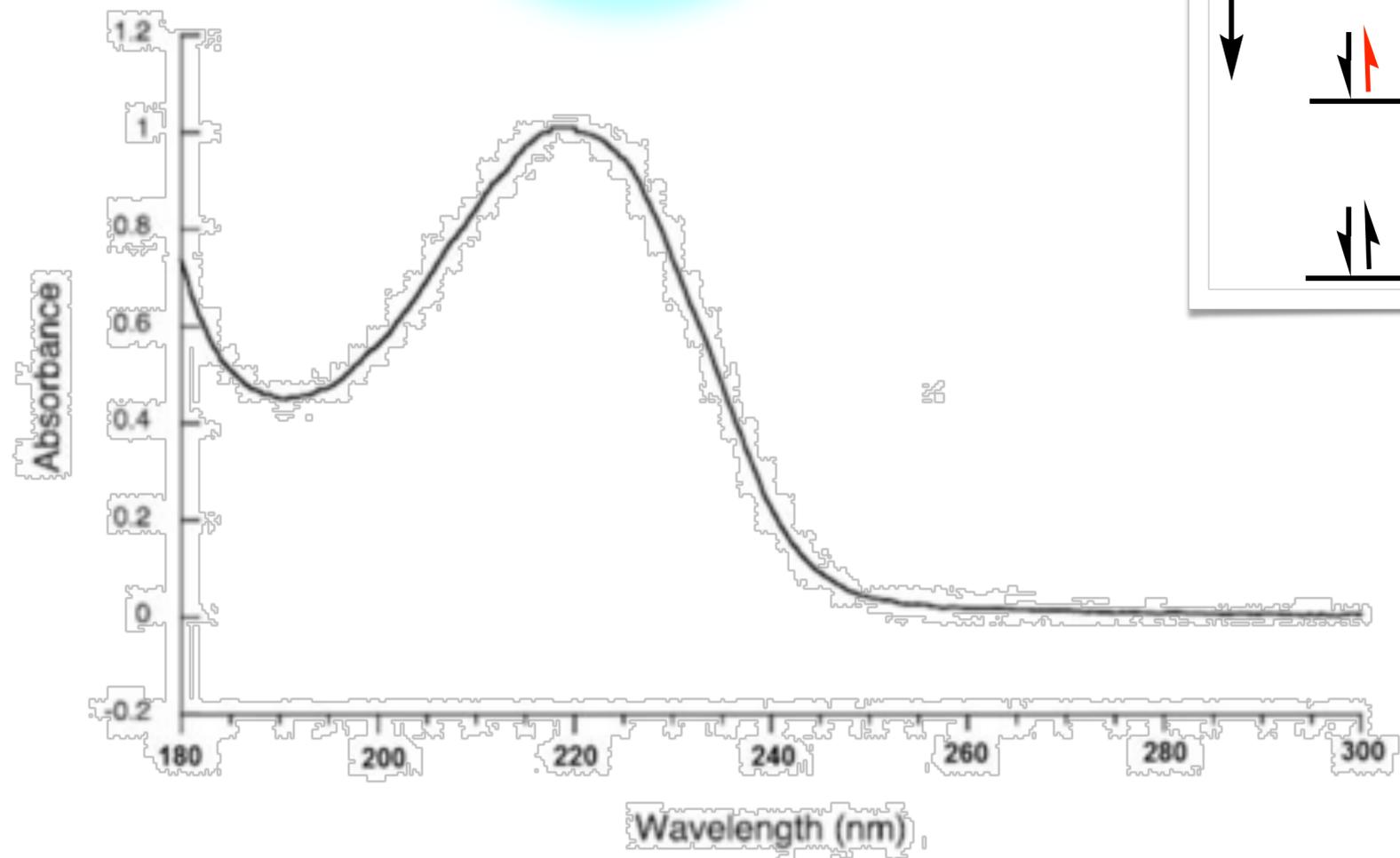
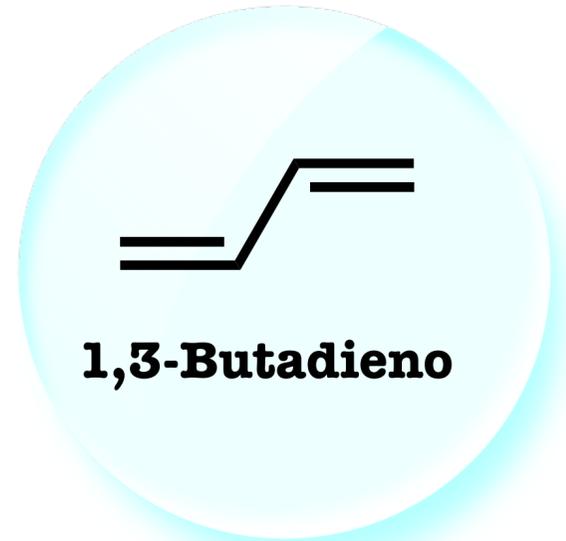
Licopeno

$\lambda_{\text{máx}} = 474 \text{ nm}$

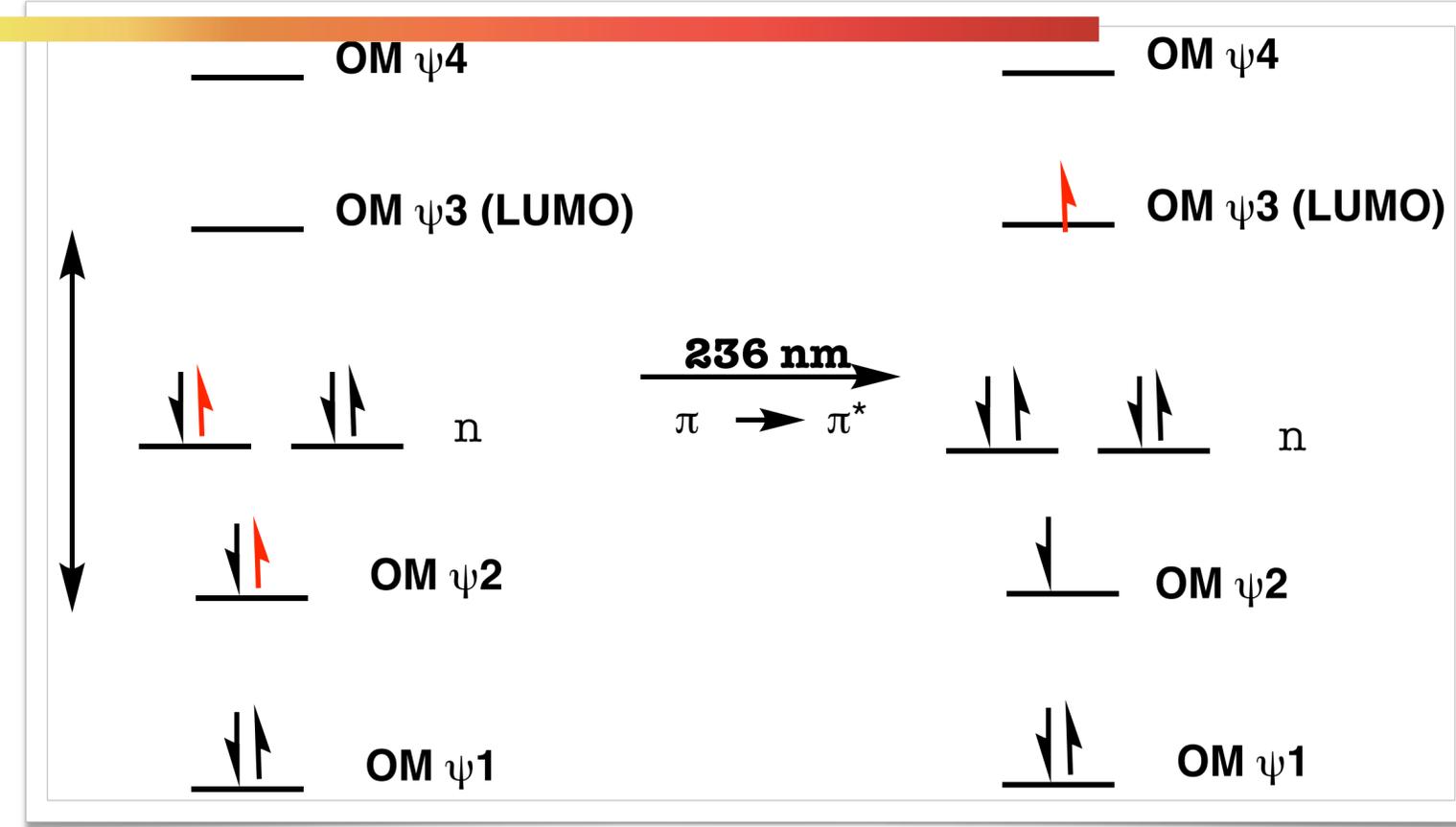
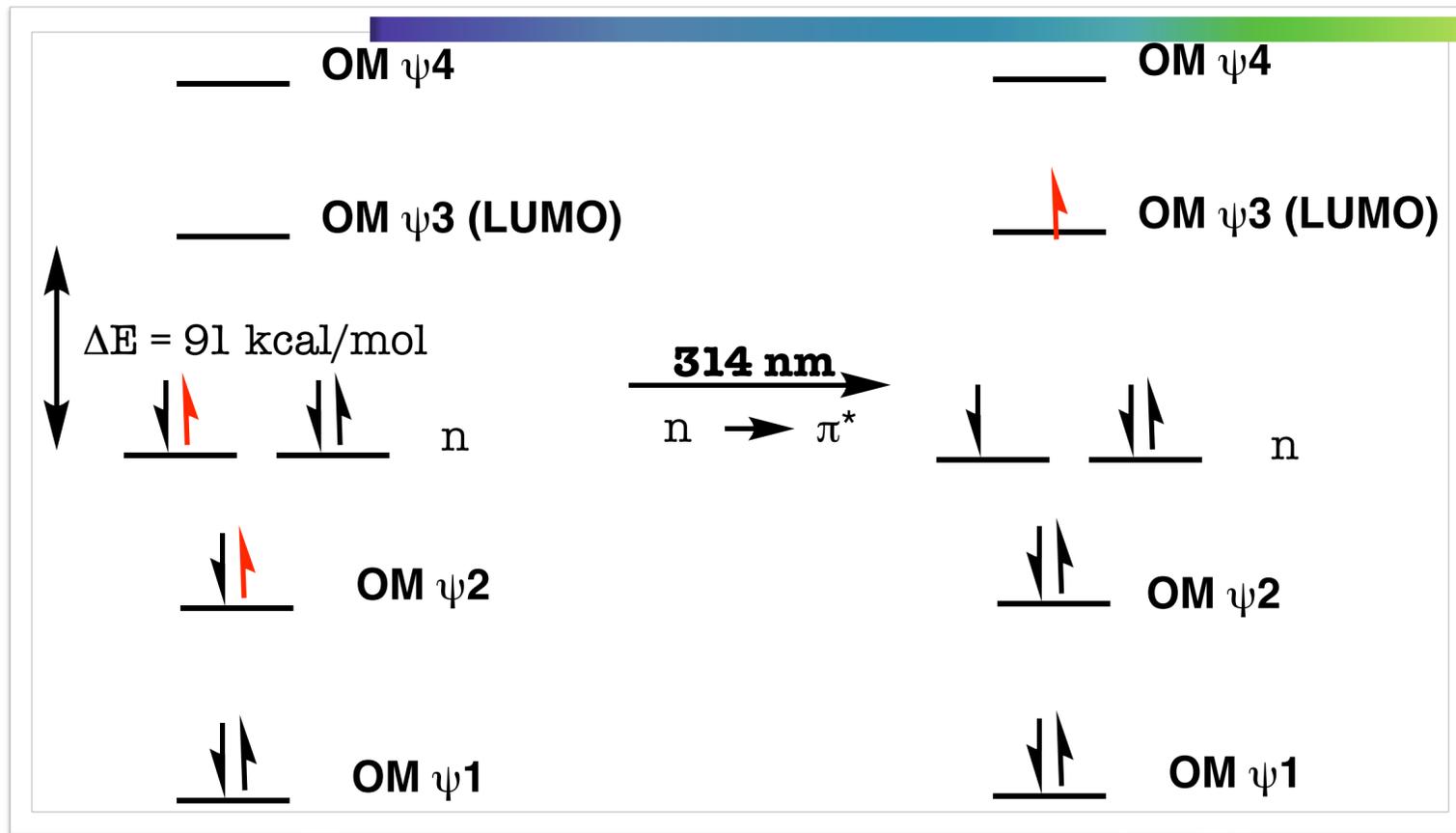


Ligações duplas conjugadas

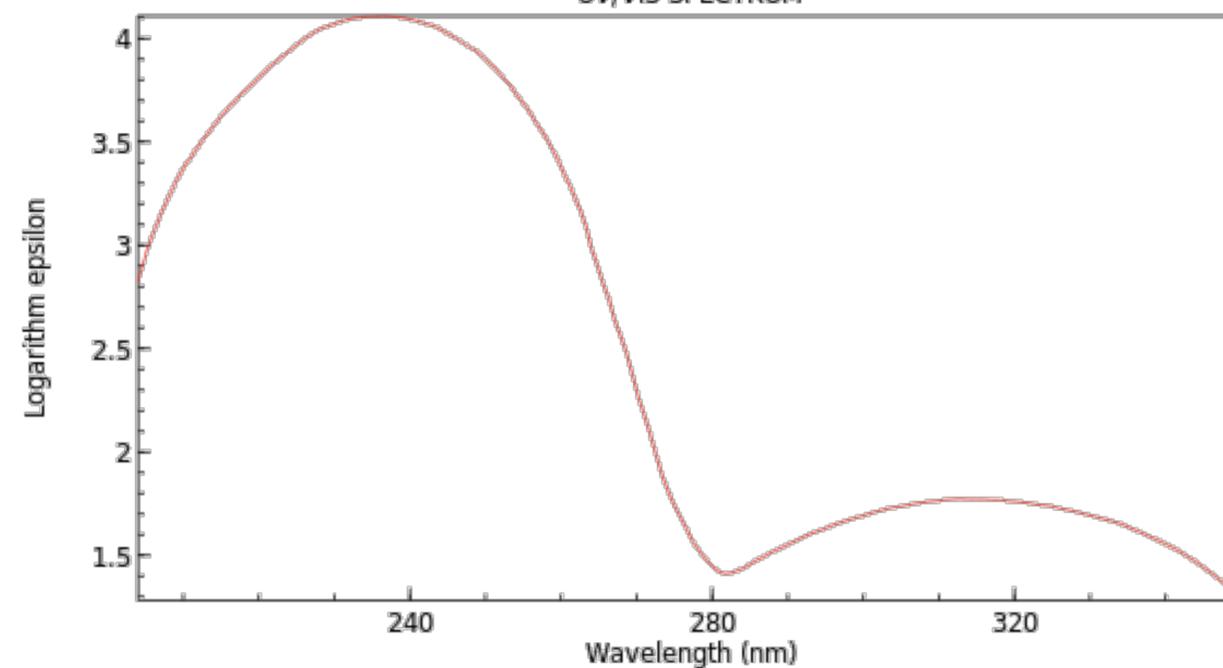
Grupo Cromóforo



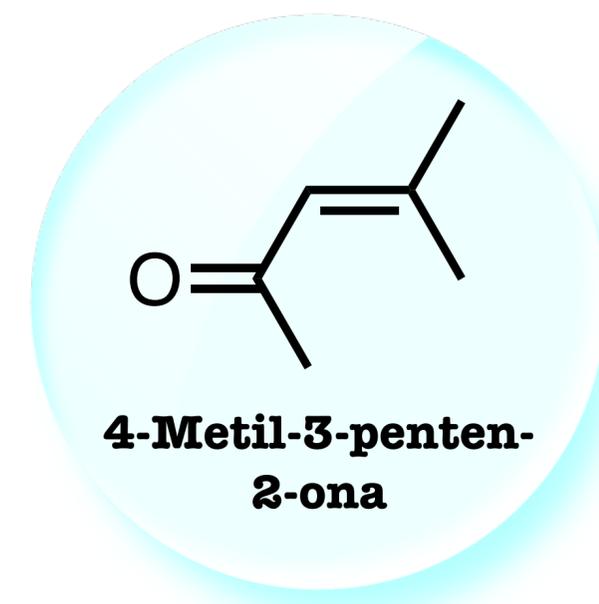
Grupo Cromóforo



UV/VIS SPECTRUM



NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)



Efeito da conjugação no espectro

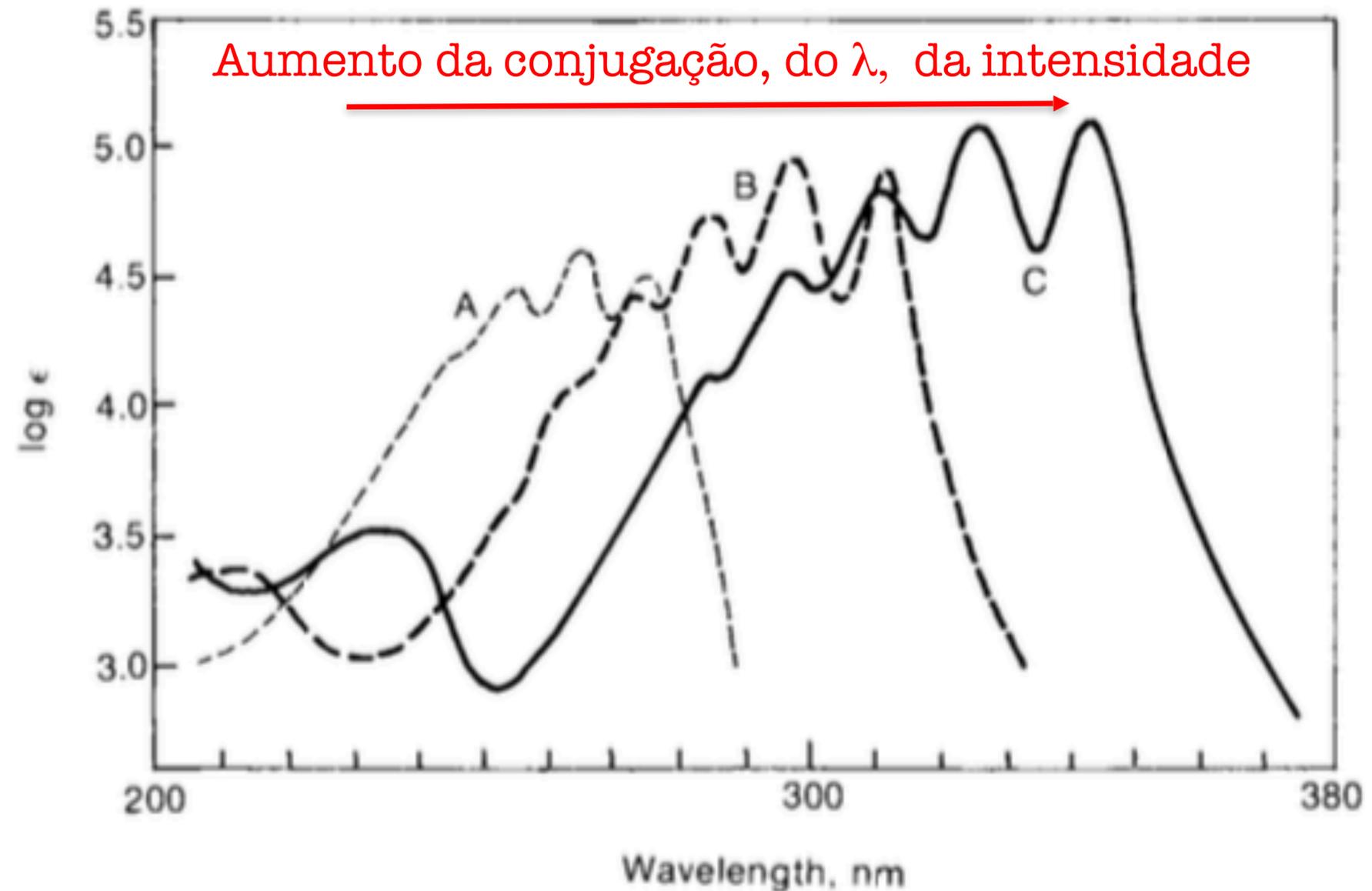
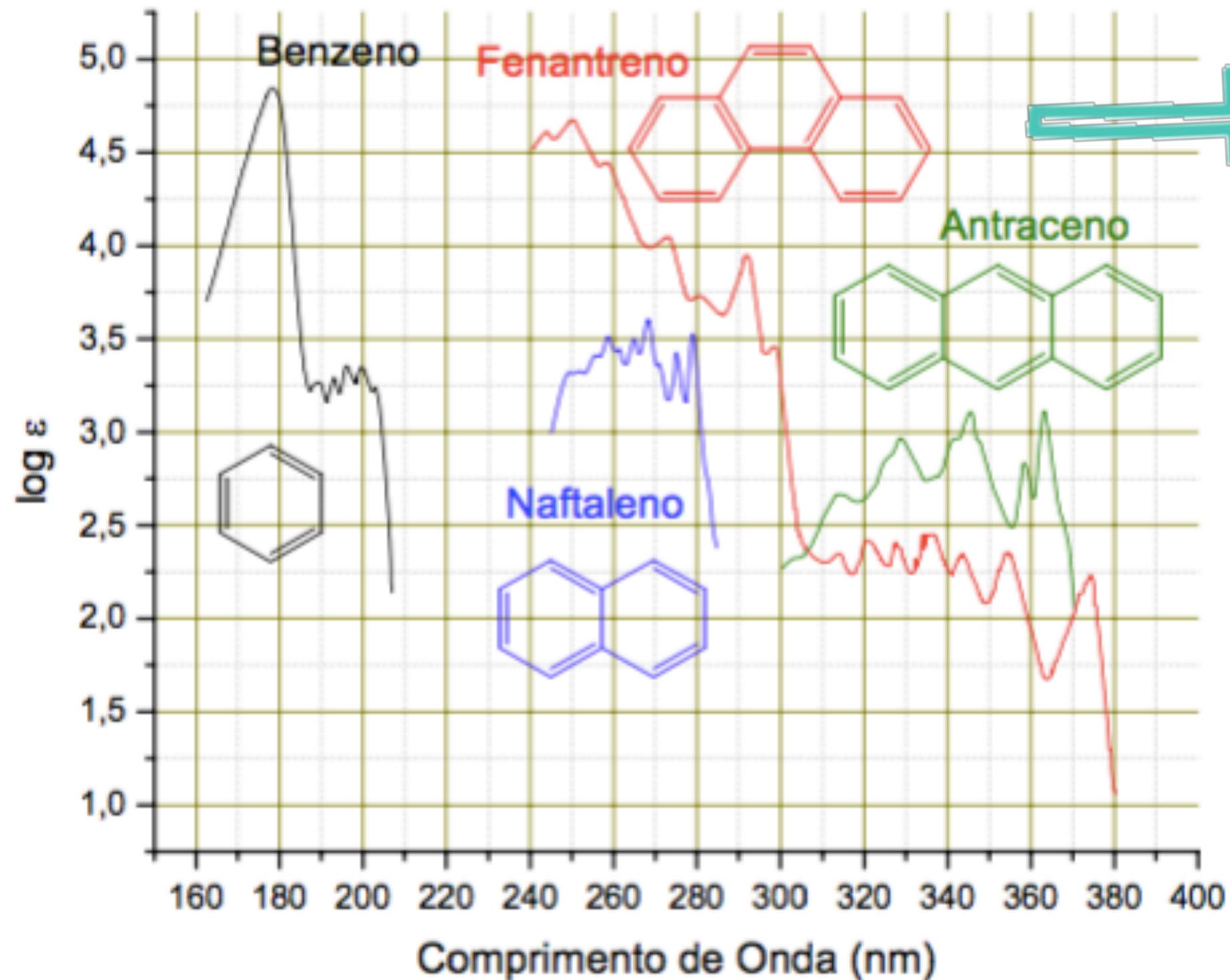


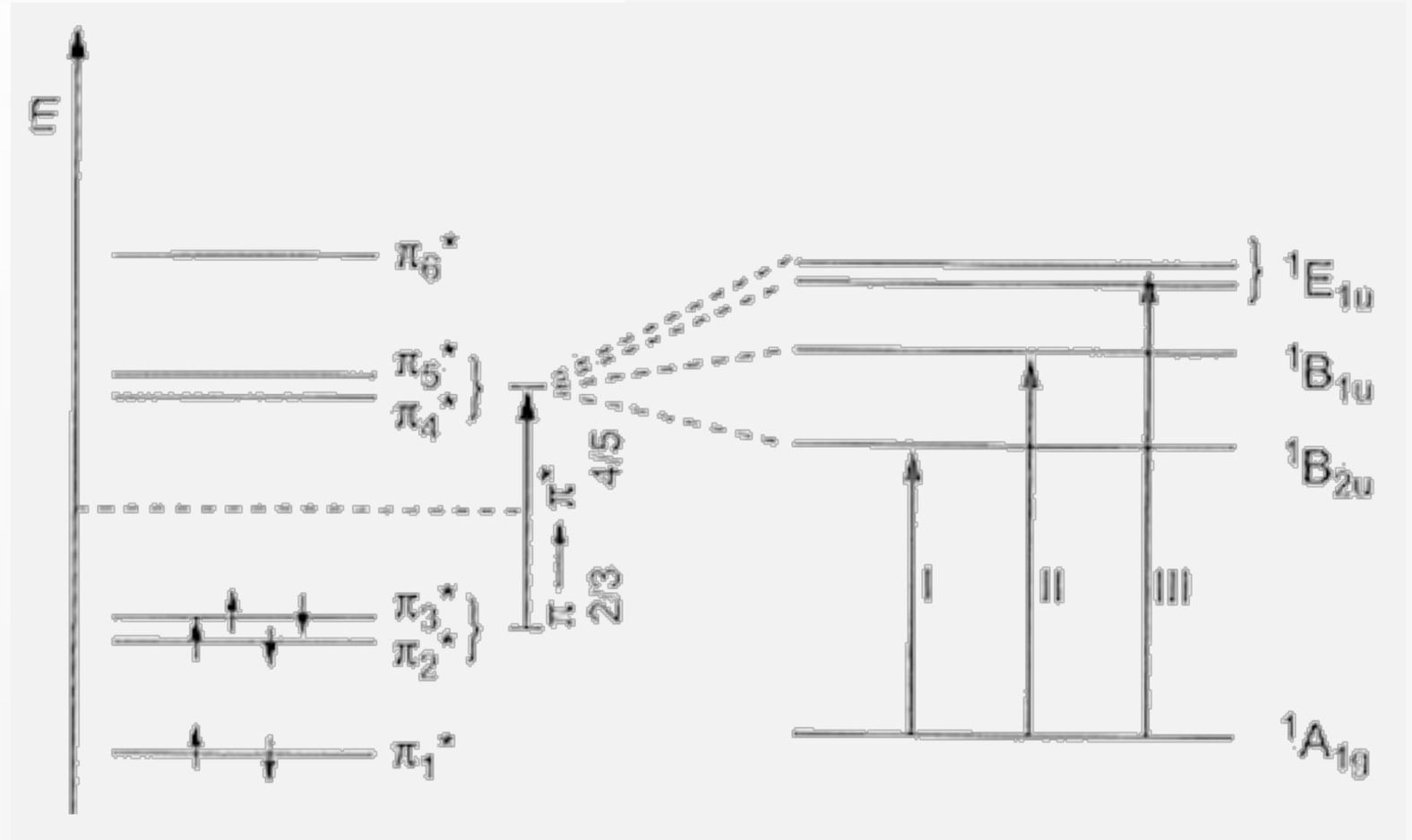
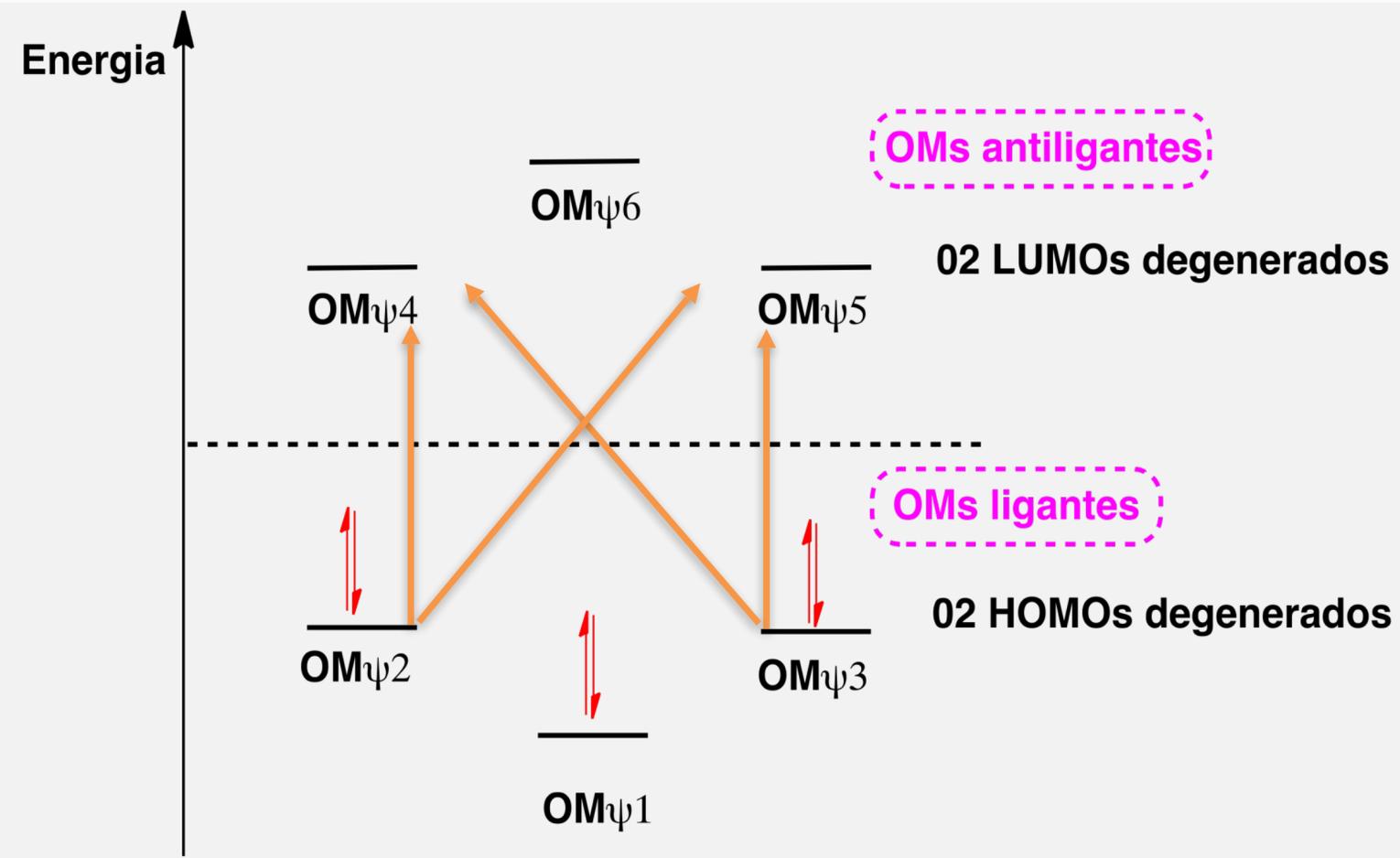
FIGURE 7.10 $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}_3$ ultraviolet spectra of dimethylpolyenes. (a) $n = 3$; (b) $n = 4$; (c) $n = 5$. (From Naylor, P., and M. C. Whiting, *Journal of the Chemical Society* (1955): 3042.)

Compostos aromáticos

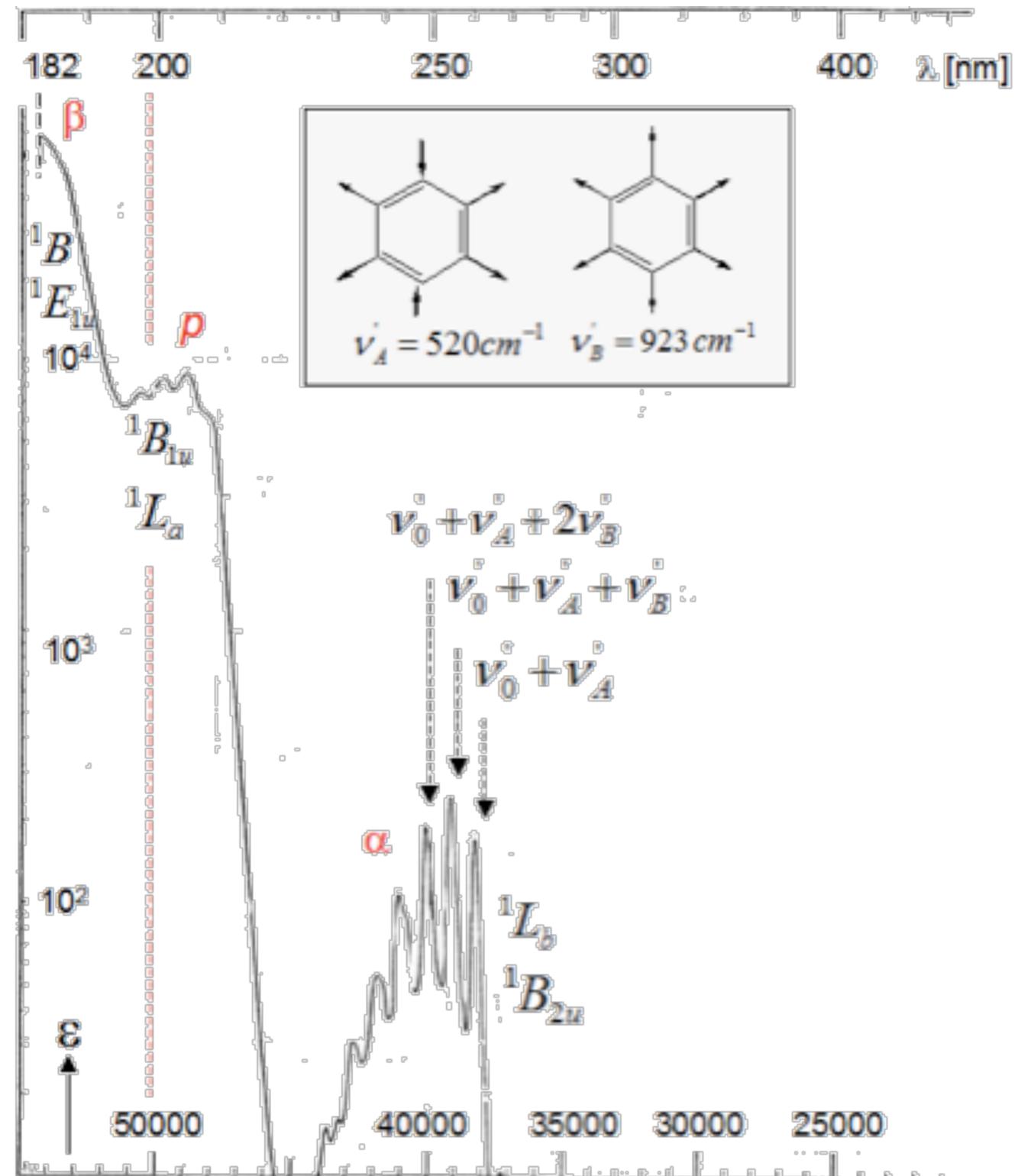


Aumento dos anéis
Aumento do λ

Compostos aromáticos

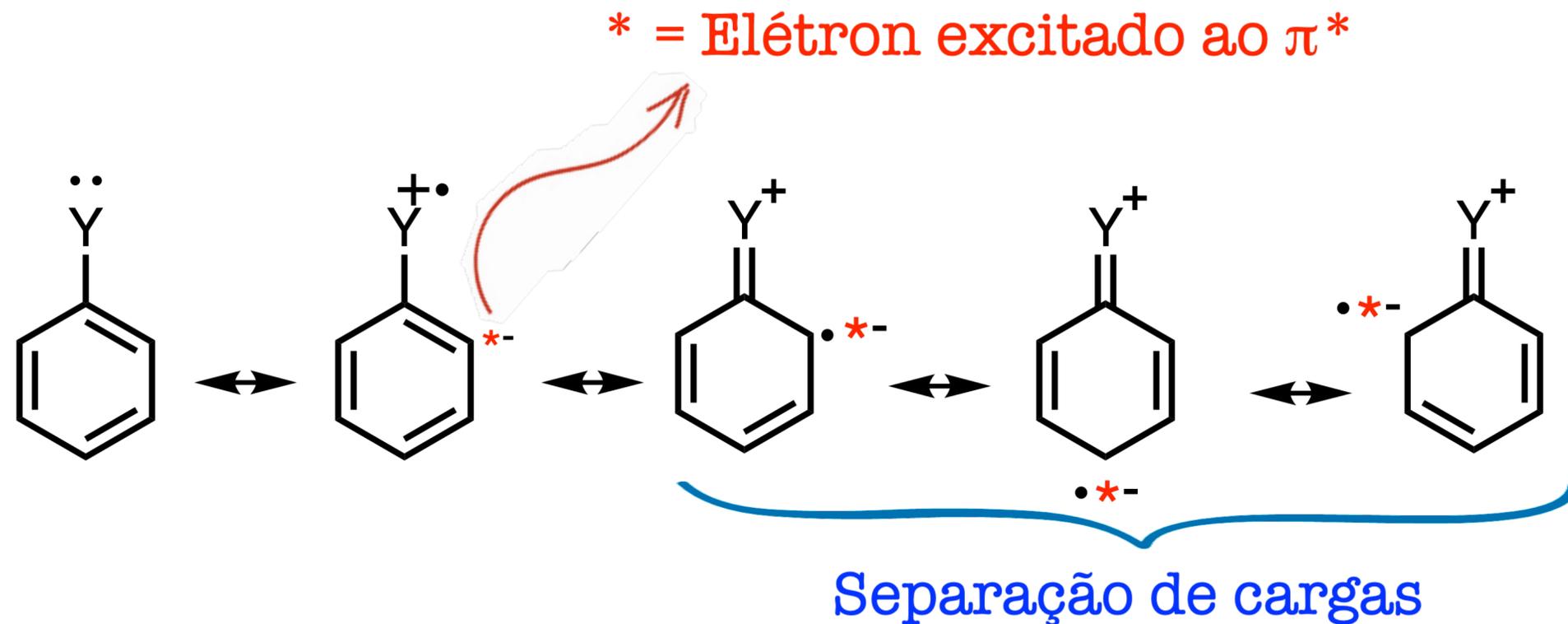


Compostos aromáticos



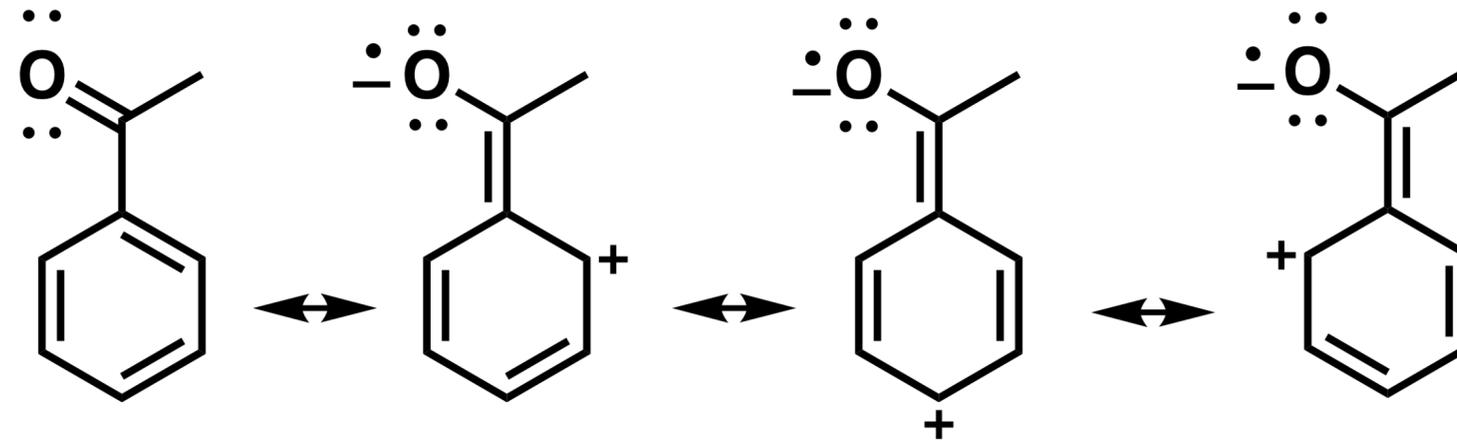
Compostos aromáticos

1) Efeito dos substituintes com elétrons não ligantes (Ex: OH, NH₂, OMe, Halogênios)



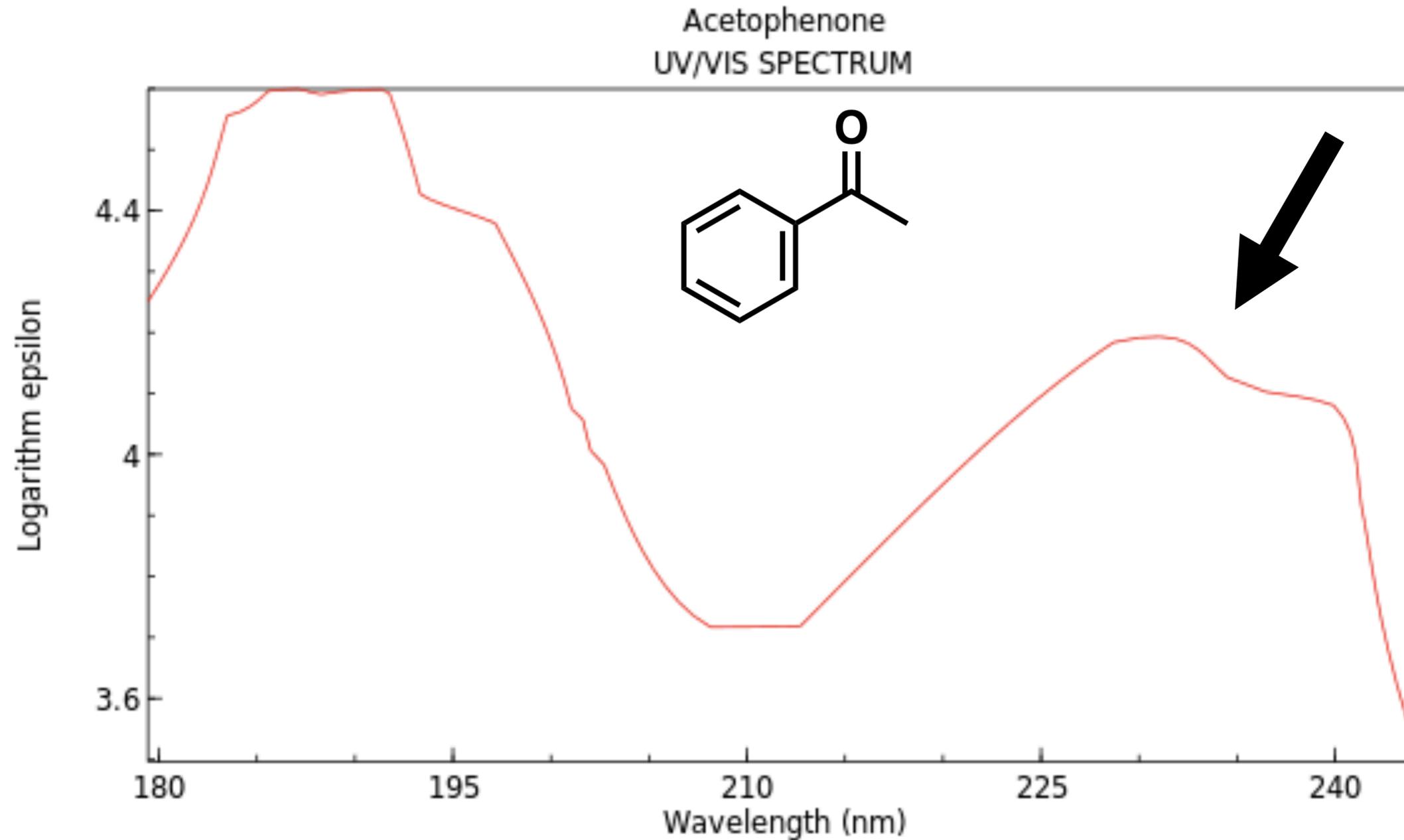
Compostos aromáticos

2) Efeito dos substituintes capazes de conjugação (Ex: COR, COOH)



Compostos aromáticos

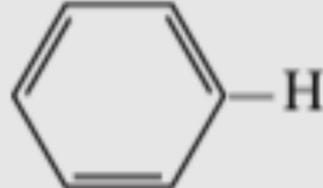
2) Efeito dos substituintes capazes de conjugação (Ex: COR, COOH)



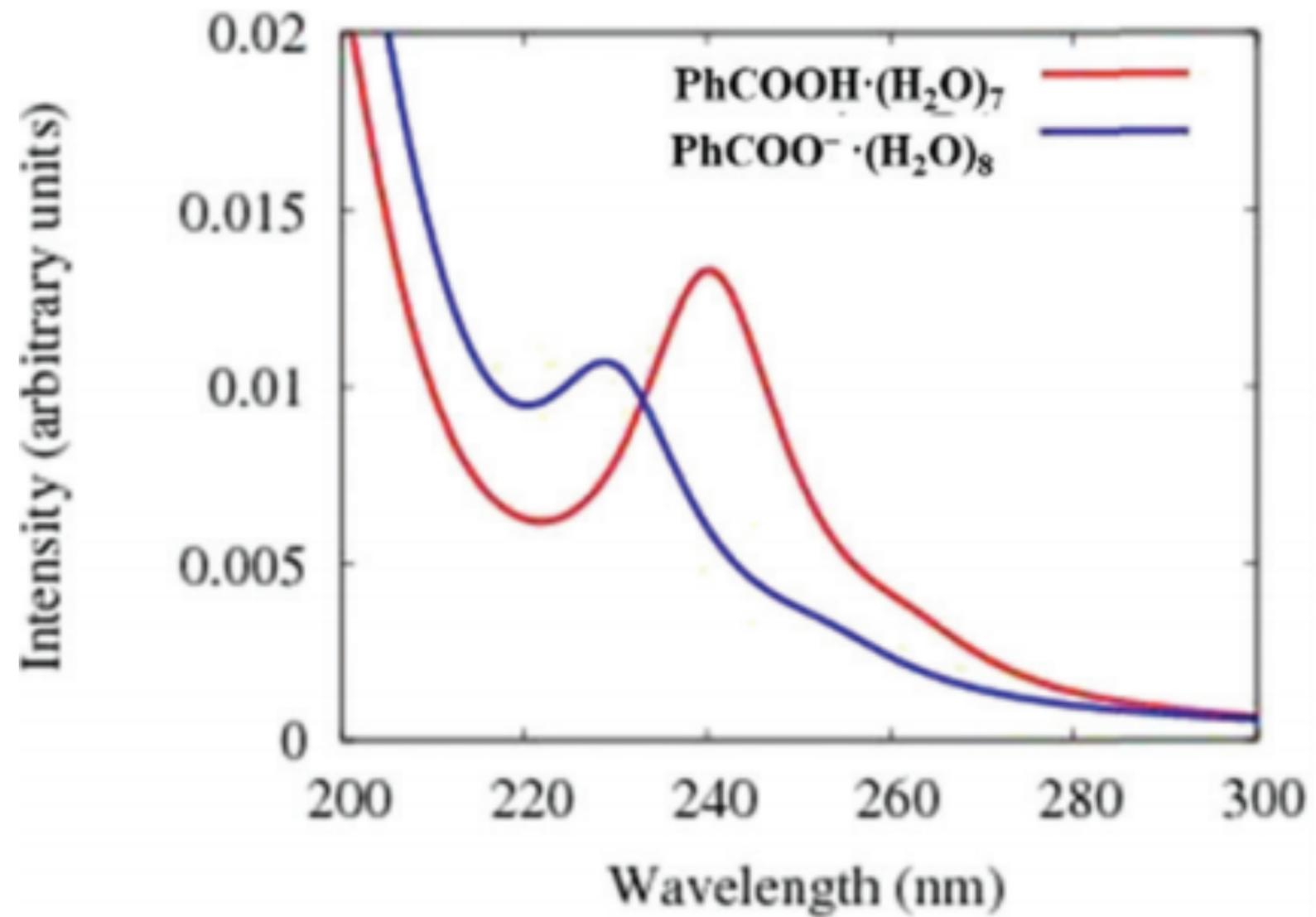
Compostos aromáticos

Dica de estudo: Desenhe as estruturas e reações ácido-base

TABLE 7.10
pH EFFECTS ON ABSORPTION

Substituent	λ (nm)	ϵ	λ (nm)	ϵ
 -H	203.5	7,400	254	204
-OH	210.5	6,200	270	1,450
-O ⁻	235	9,400	287	2,600
-NH ₂	230	8,600	280	1,430
-NH ₃ ⁺	203	7,500	254	169
-COOH	230	11,600	273	970
-COO ⁻	224	8,700	268	560

Compostos aromáticos



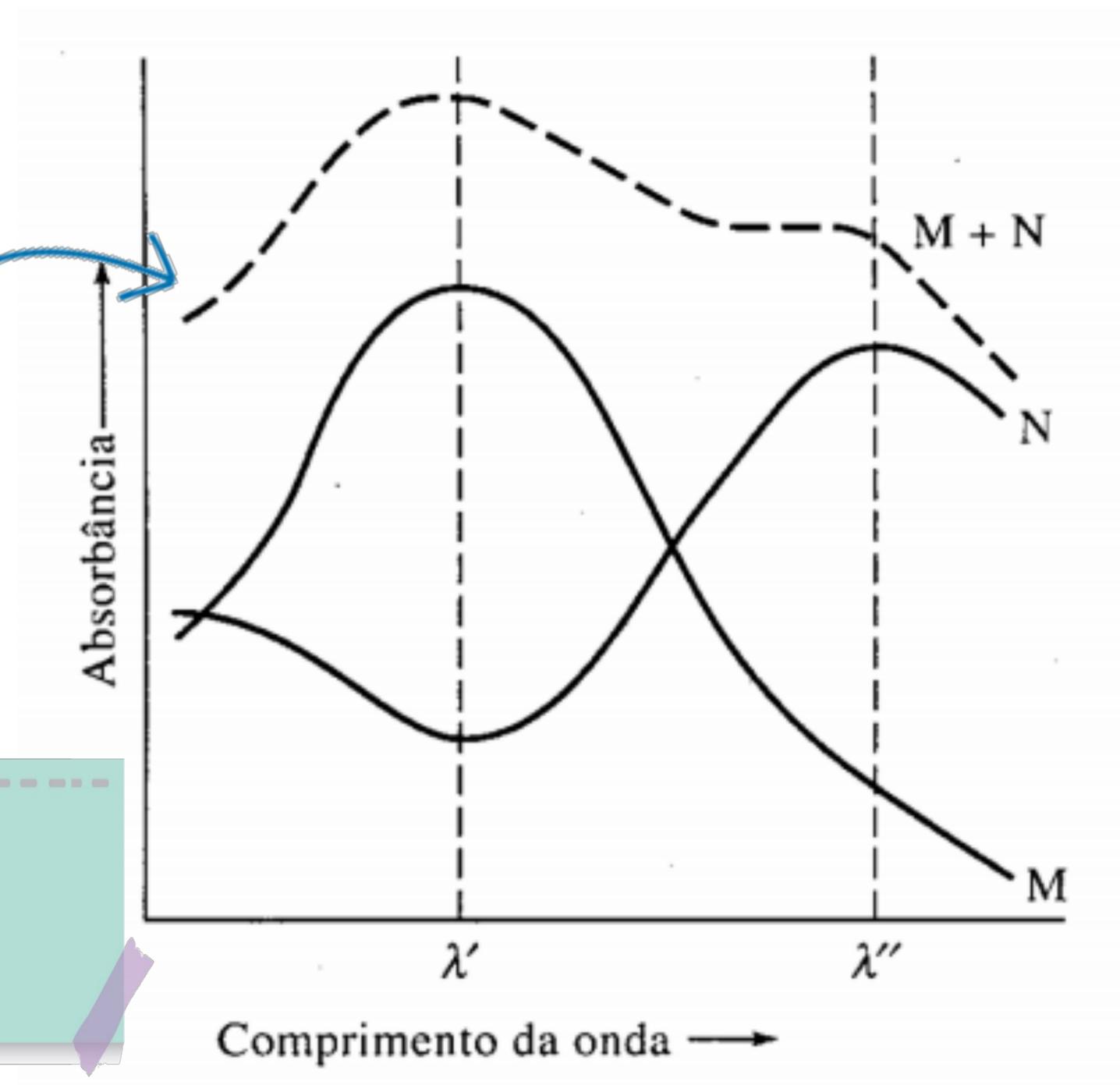
Análise de Misturas

Misturas:

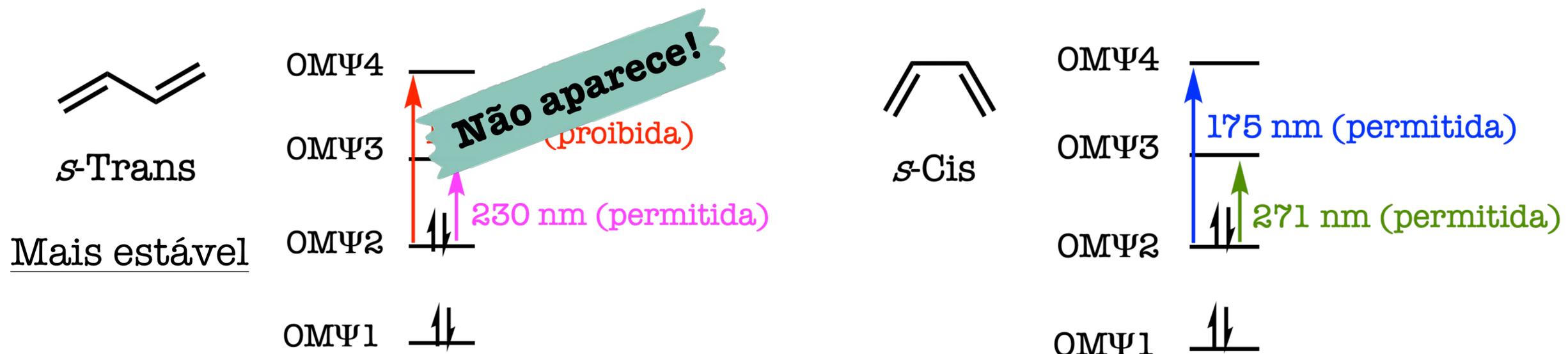
soma das absorvâncias de cada espécie.

As vezes pode difilcultar a análise

Comum em reações químicas, onde espécies vão sendo transformadas

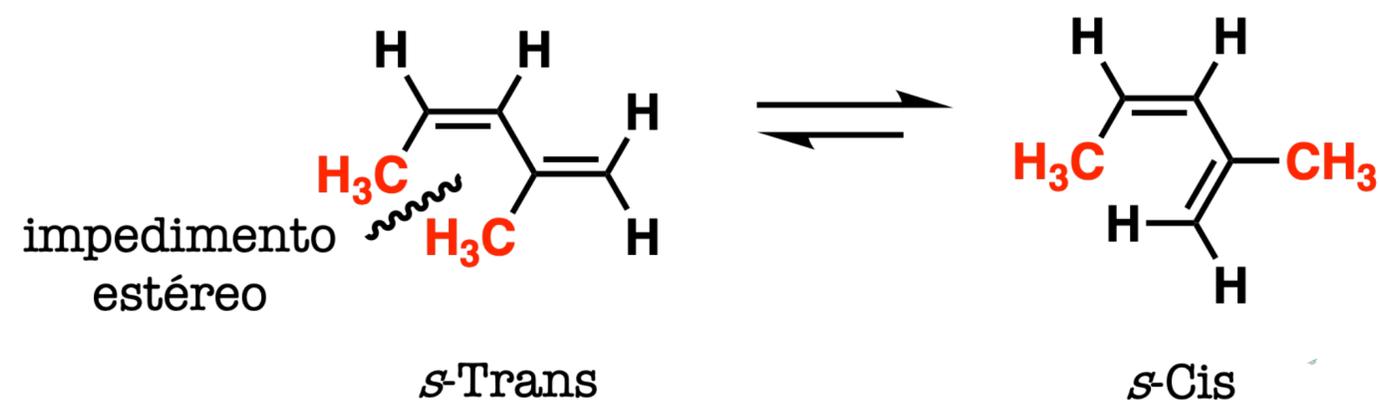


Regra de Woodward-Fieser



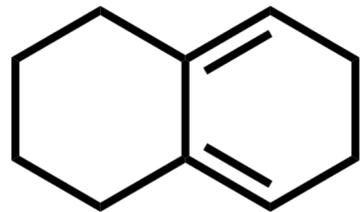
Adição de substituintes alquila: deslocamento batocrômico e hiperacrômico

Excessão: 1,3-dialquilbutadienos

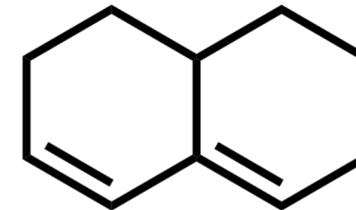


Absorvem em comprimentos maiores, mas de menor intensidade

Regra de Woodward-Fieser



Dieno homoanelar (Cisoide ou S-Cis)
 λ 273 nm, banda menos intensa



Dieno heteroanelar (Transoide ou s-Trans)
 λ 234 nm, banda mais intensa

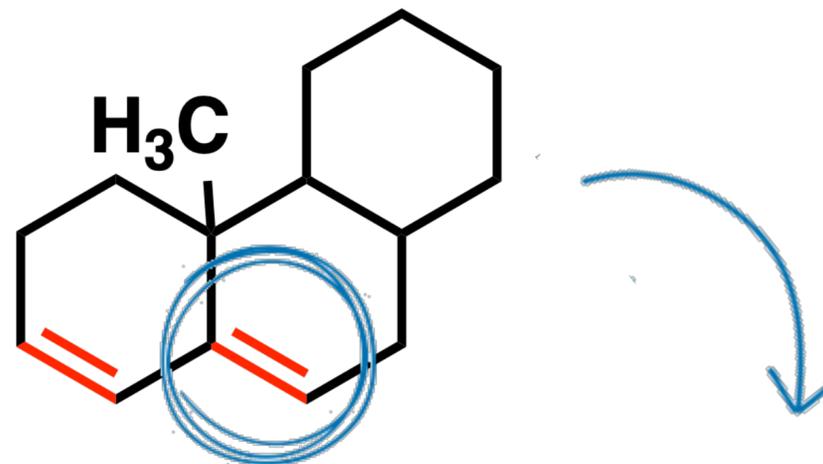
- * Existe um valor base **cisoide** ($\lambda = 253$ nm) ou **transoide** ($\lambda = 214$ nm);
- * Incrementos levando em conta os grupos em volta são somados

Regra de Woodward-Fieser

TABLE 7.5
EMPIRICAL RULES FOR DIENES

	Homoannular (cisoid)	Heteroannular (transoid)
Parent	$\lambda = 253$ nm	$\lambda = 214$ nm
Increments for:		
Double-bond-extending conjugation	30	30
Alkyl substituent or ring residue	5	5
Exocyclic double bond	5	5
Polar groupings:		
$-\text{OCOCH}_3$	0	0
$-\text{OR}$	6	6
$-\text{Cl}, -\text{Br}$	5	5
$-\text{NR}_2$	60	60

Regra de Woodward-Fieser



Valor base de dieno Transoide = 214 nm

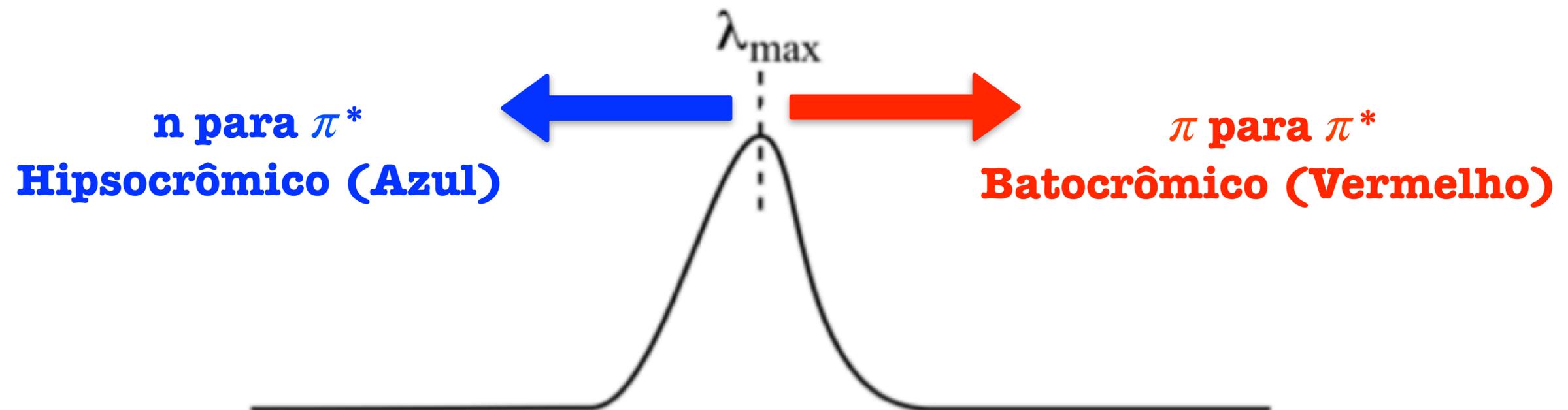
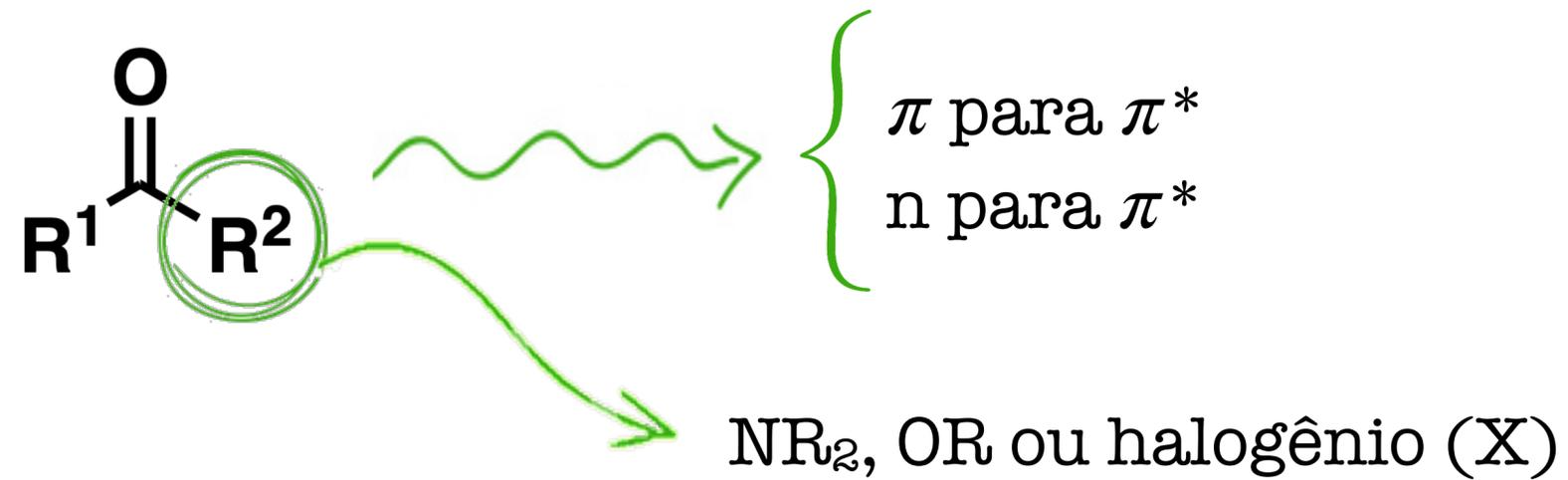
Ciclos = 3 x 5 = 15

dupla em junção = 5

Total: 234 nm

Observado: 235 nm

Regra de Woodward-Fieser



Regra de W-F

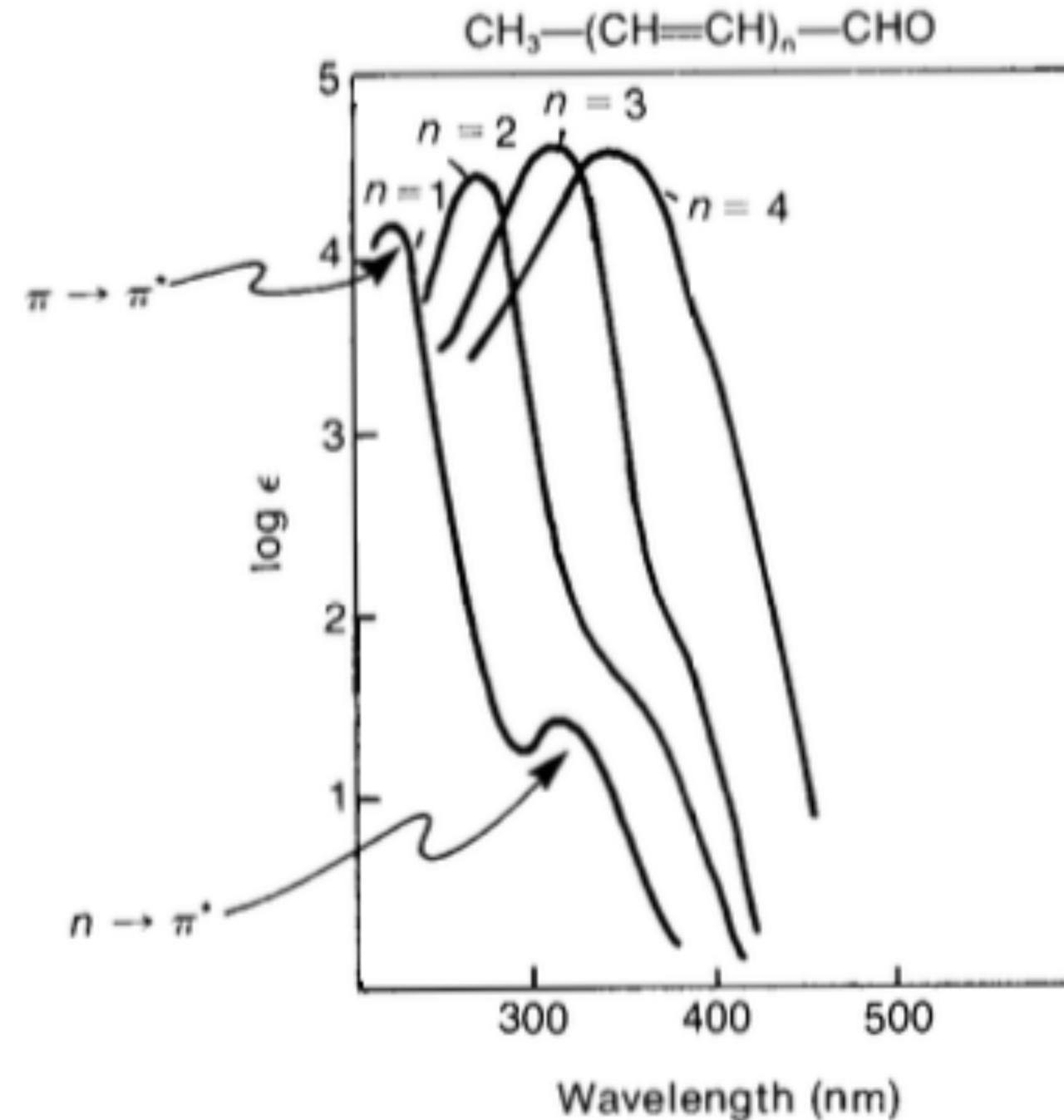
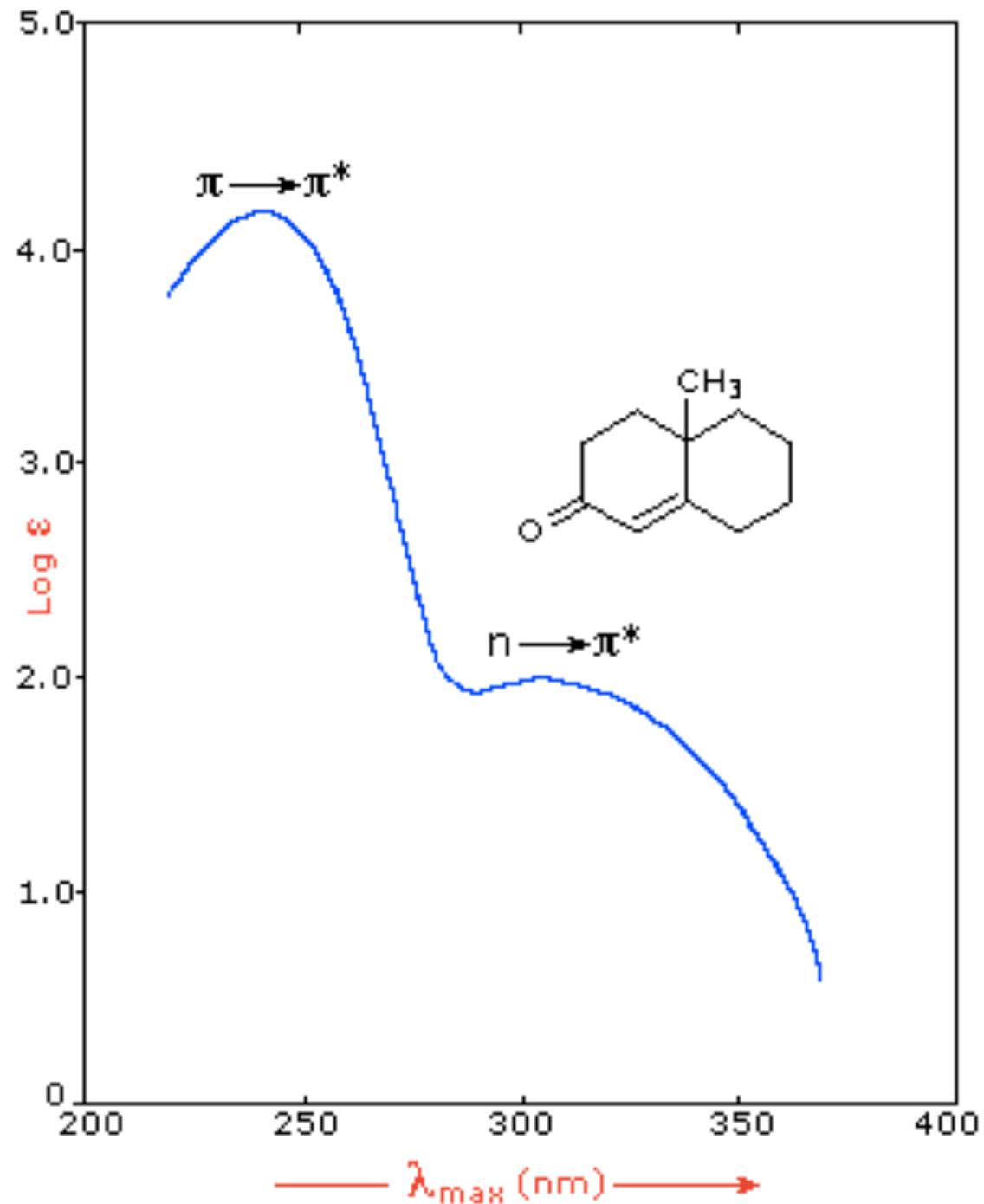
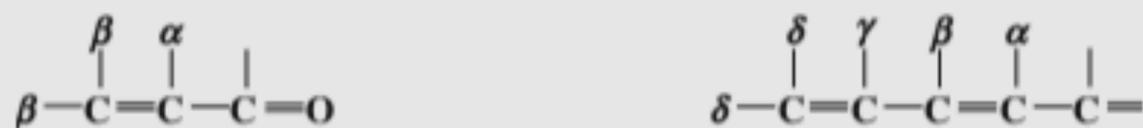


TABLE 7.7
EMPIRICAL RULES FOR ENONES



Base values:

Six-membered ring or acyclic parent enone	= 215 nm
Five-membered ring parent enone	= 202 nm
Acyclic dienone	= 245 nm

Increments for:

Double-bond-extending conjugation	30
Alkyl group or ring residue	α 10
	β 12
	γ and higher 18

Polar groupings:

-OH	α 35
	β 30
	δ 50
-OCOCH ₃	α, β, δ 6
-OCH ₃	α 35
	β 30
	γ 17
	δ 31
-Cl	α 15
	β 12
-Br	α 25
	β 30
-NR ₂	β 95

Exocyclic double bond 5

Homocyclic diene component 39

Solvent correction Variable

$$\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}(\text{calc}) = \text{Total}$$

Regra de W-F

Pavia, D. L; Lampman, G. M; Kriz, G. S;
Vyvyan, J. Introduction to spectroscopy, 5
ed., 2015, Cengage Learning

Efeito do Solvente

- De preferência, **não** devem absorver na mesma região da amostra (sem conjugação)

Água, etanol 95% e hexano

TABLE 7.1
SOLVENT CUTOFFS

Acetonitrile	190 nm	<i>n</i> -Hexane	201 nm
Chloroform	240	Methanol	205
Cyclohexane	195	Isooctane	195
1,4-Dioxane	215	Water	190
95% Ethanol	205	Trimethyl phosphate	210

Efeito do Solvente

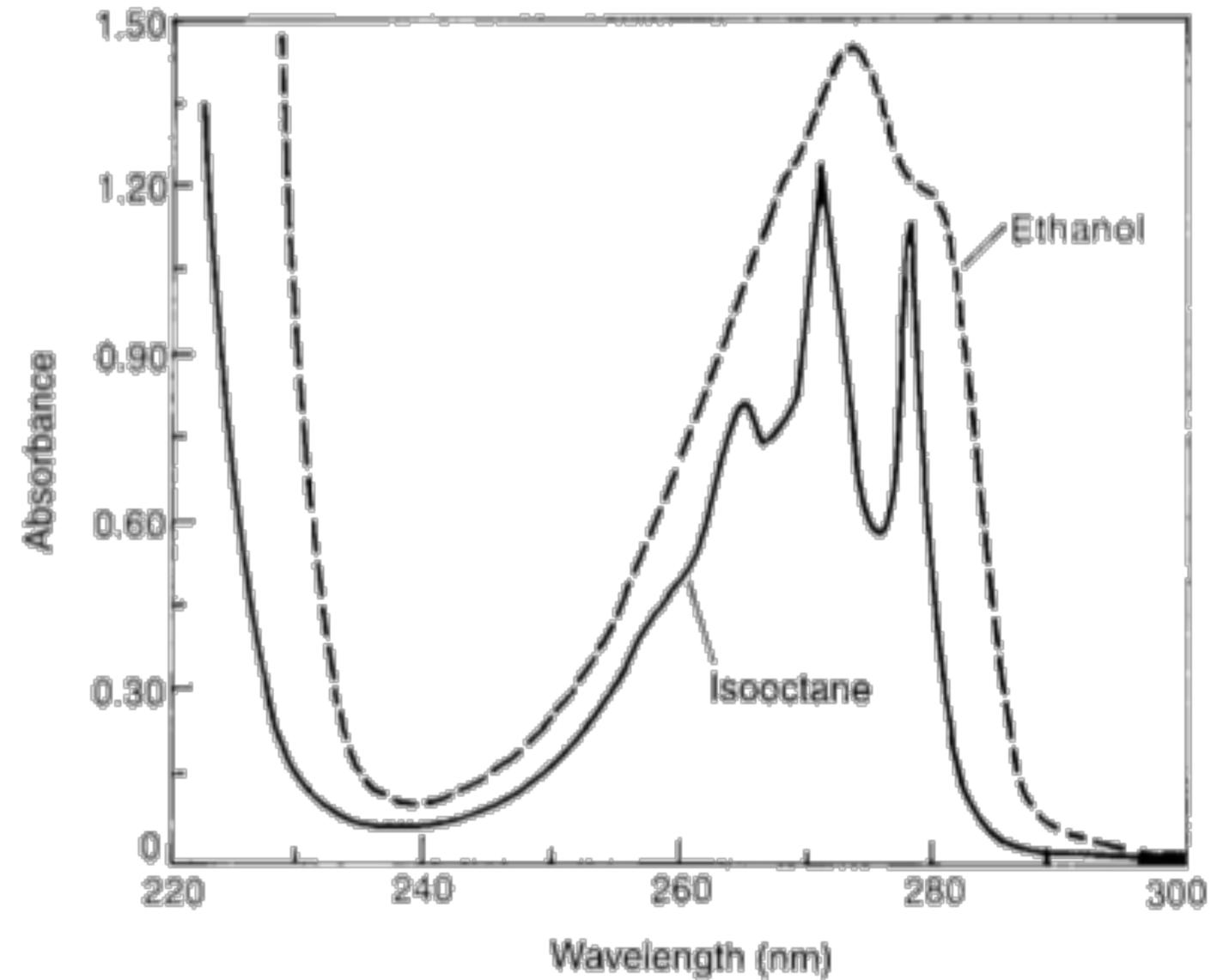


FIGURE 7.5 Ultraviolet spectra of phenol in ethanol and in isooctane. (From Coggeshall, N. D., and E. M. Lang, *Journal of the American Chemical Society*, 70 (1948): 3288. Reprinted by permission.)

Efeito do Solvente

- Capacidade de influenciar o comprimento de onda que será absorvido (estabilização)

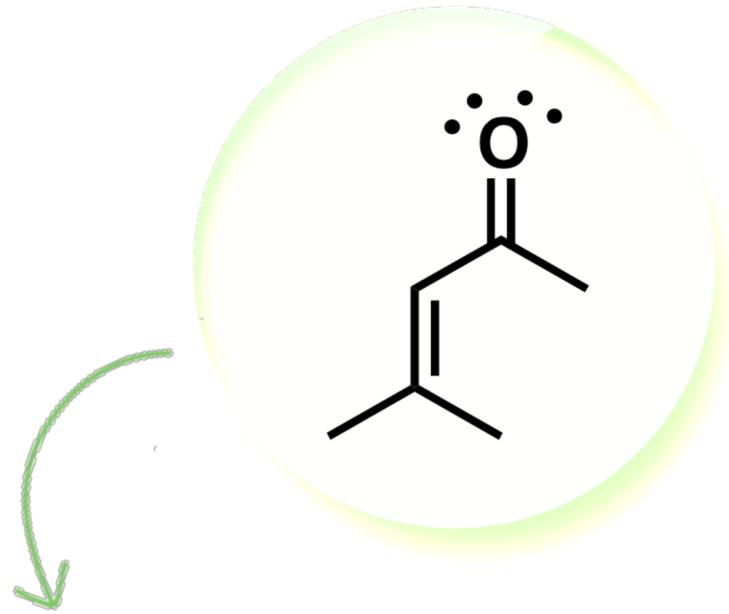
Transição $n \rightarrow \pi^*$: Solventes polares deslocam para comprimentos de onda mais curtos (deslocamento HIPSOCRÔMICO)

Transição $\pi \rightarrow \pi^*$: Solventes polares tem deslocamento BATOCRÔMICO (efeito pequeno)

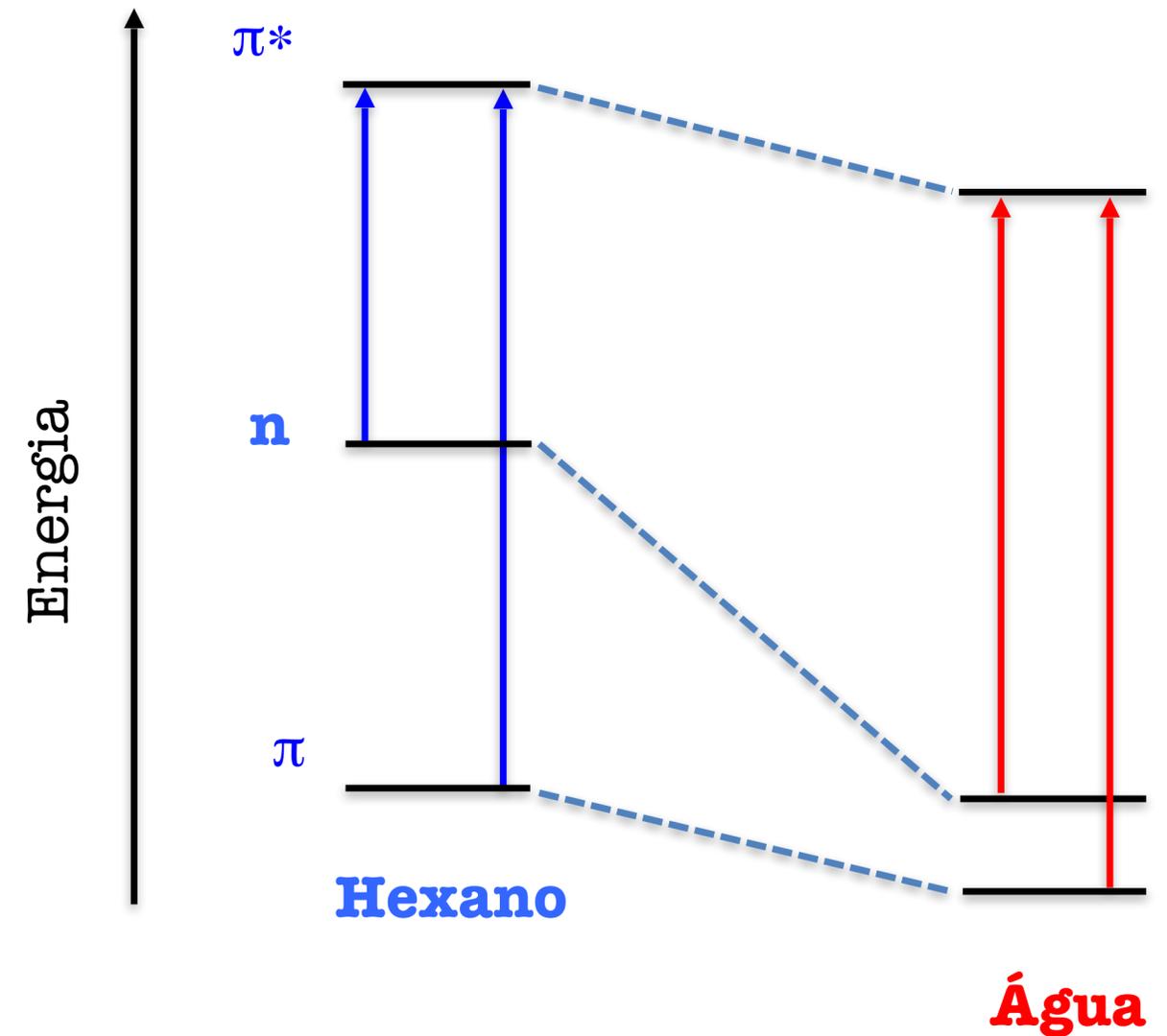
TABLE 7.2
SOLVENT SHIFTS ON THE $n \rightarrow \pi^*$ TRANSITION OF ACETONE

Solvent	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CHCl ₃	C ₆ H ₁₄
λ_{\max} (nm)	264.5	270	272	277	279

Efeito do Solvente

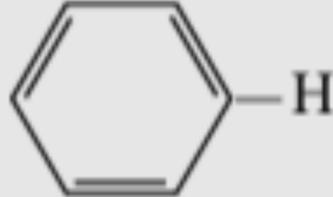


Solvente	$\pi \rightarrow \pi^*$ λ_{\max} (nm)	$n \rightarrow \pi^*$ λ_{\max} (nm)
Hexano	229,5	327
Água	244,5	305



Efeito do pH do meio

TABLE 7.10
pH EFFECTS ON ABSORPTION BANDS

Substituent	<i>Primary</i>		<i>Secondary</i>	
	λ (nm)	ϵ	λ (nm)	ϵ
 -H	203.5	7,400	254	204
-OH	210.5	6,200	270	1,450
-O ⁻	235	9,400	287	2,600
-NH ₂	230	8,600	280	1,430
-NH ₃ ⁺	203	7,500	254	169
-COOH	230	11,600	273	970
-COO ⁻	224	8,700	268	560

Efeito do pH do meio

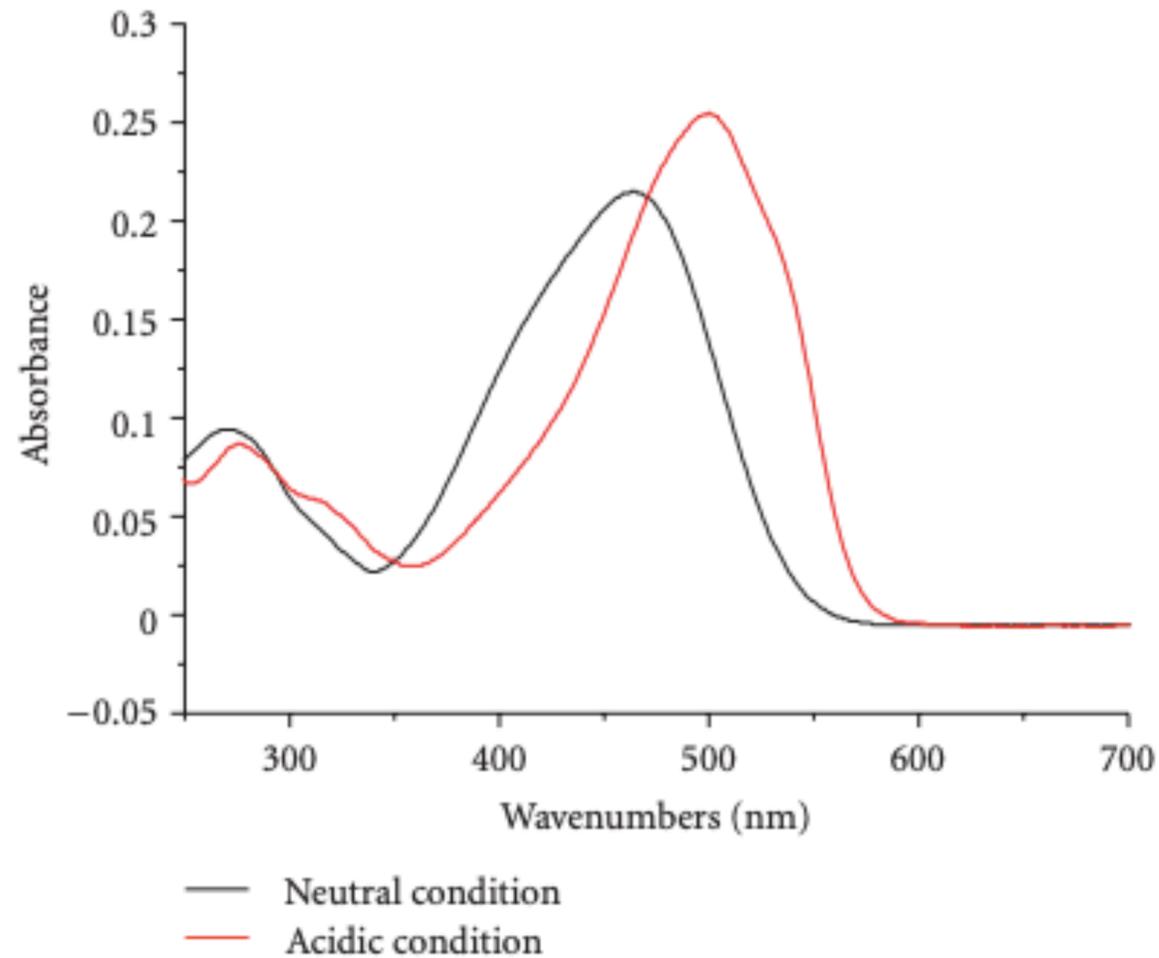
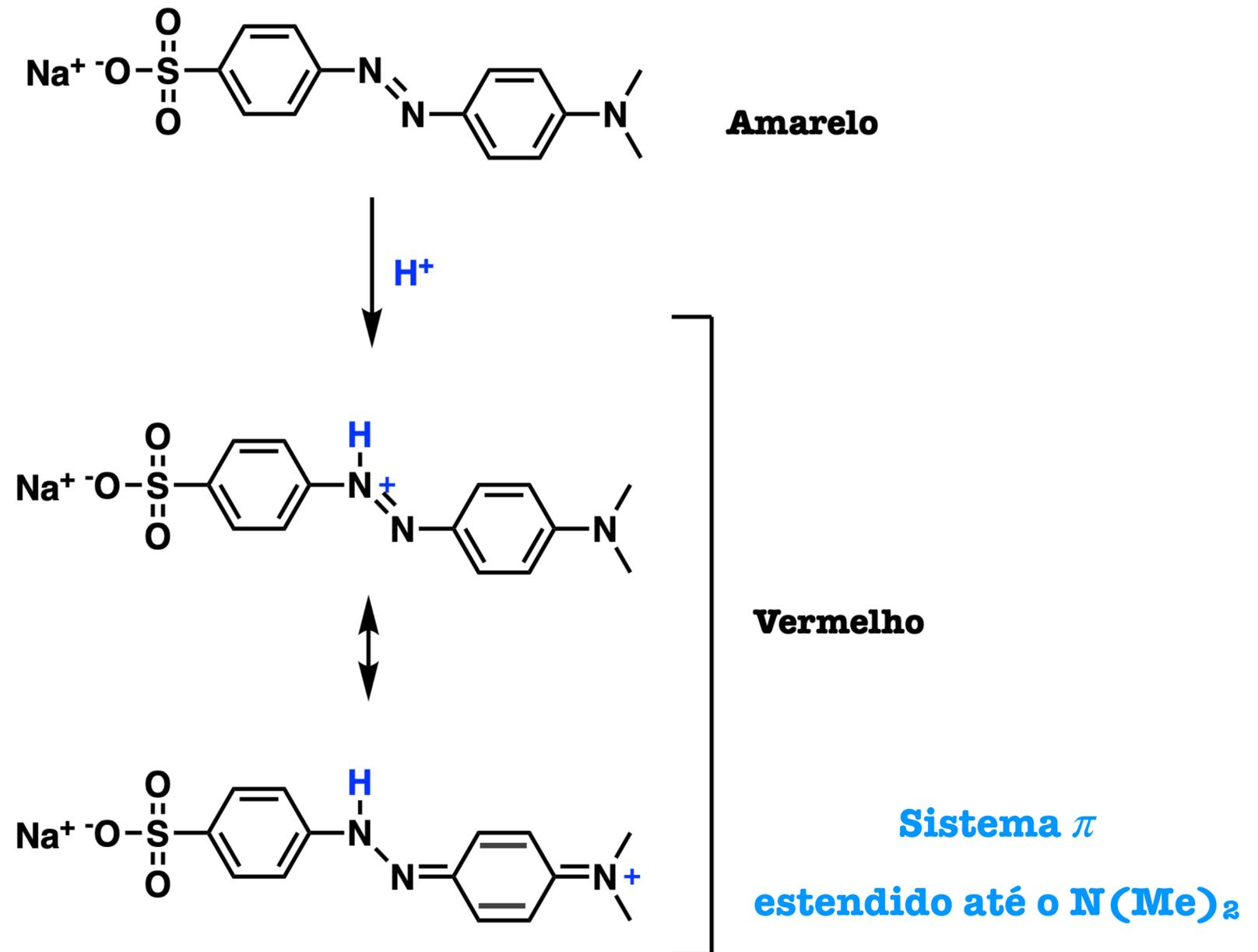


FIGURE 2: UV-vis spectra of methyl orange under neutral condition and acidic condition.

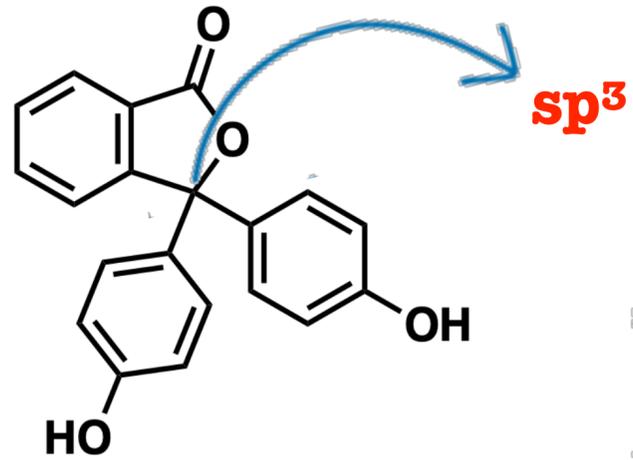
International Journal of Photoenergy
Volume 2012, Article ID 767905

Alaranjado de metila

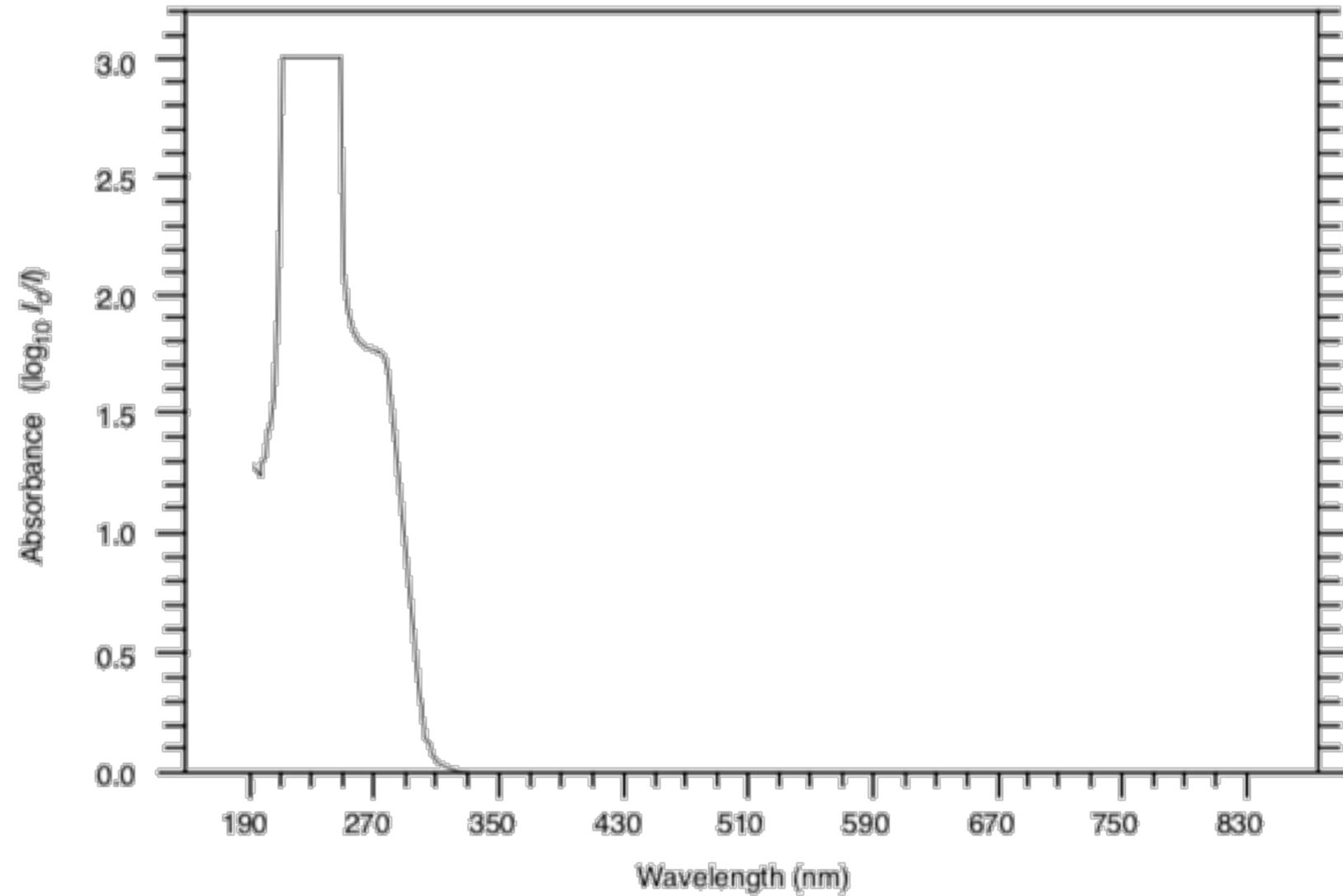


Efeito do pH do meio

Fenolftaleína

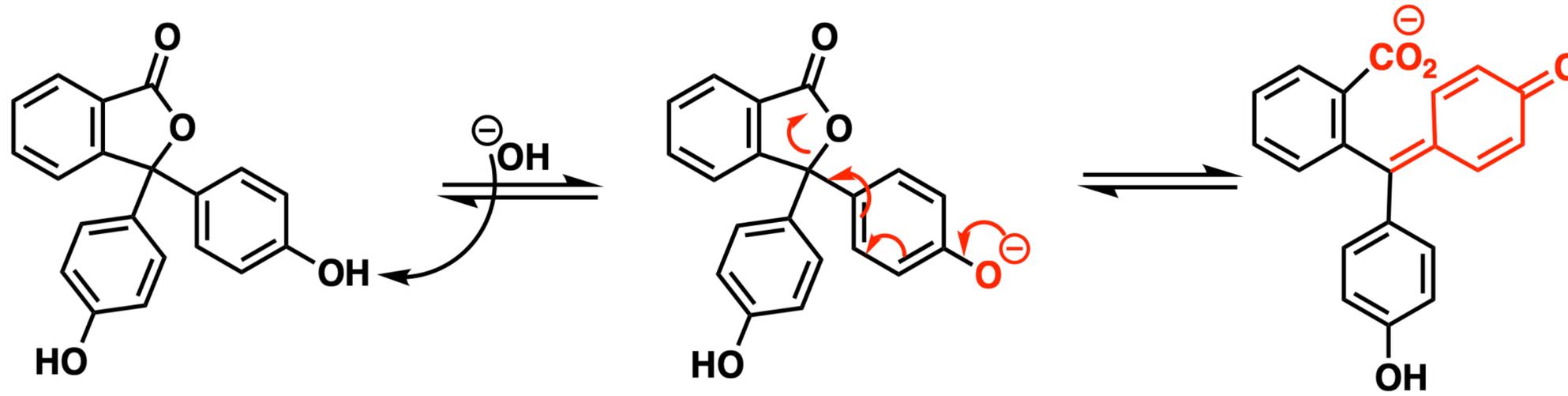


Meio ácido - pH 0 a 8,2
(incolor)

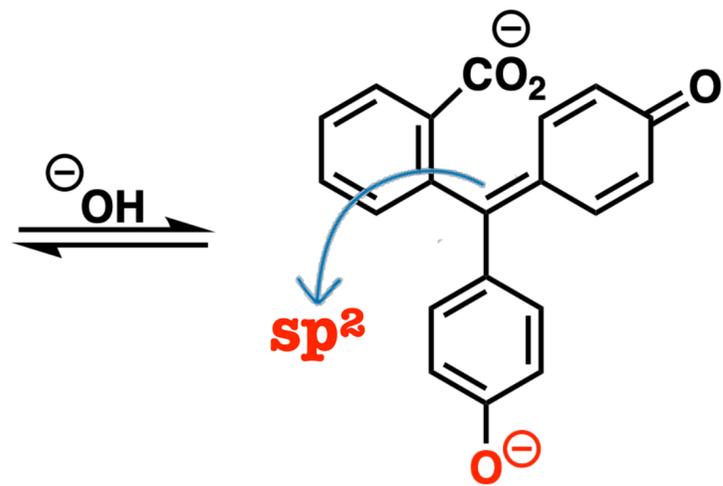


Efeito do pH do meio

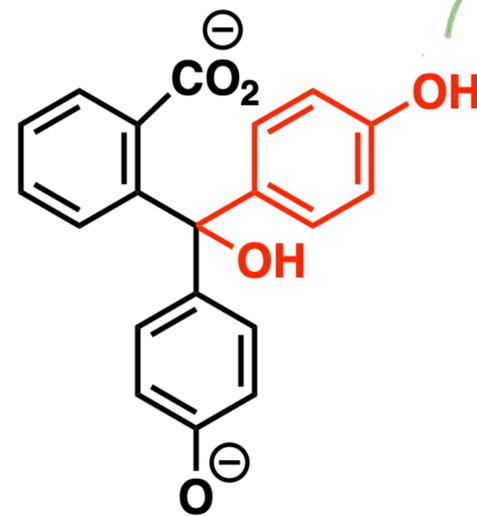
Fenolftaleína



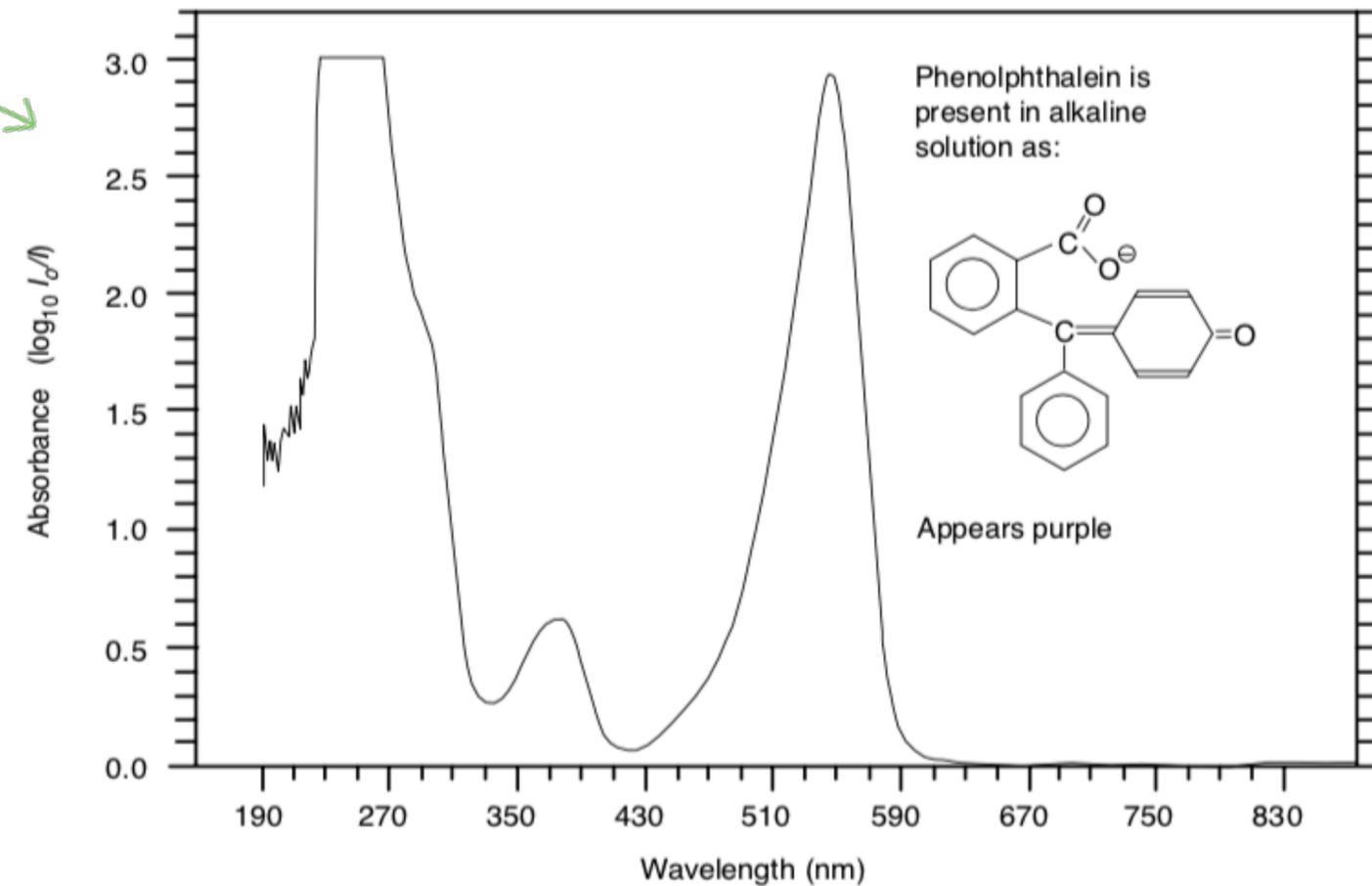
Meio ácido - pH 0 a 8,2
(incolor)



Meio Básico - pH 8,2-12
(Rosa)



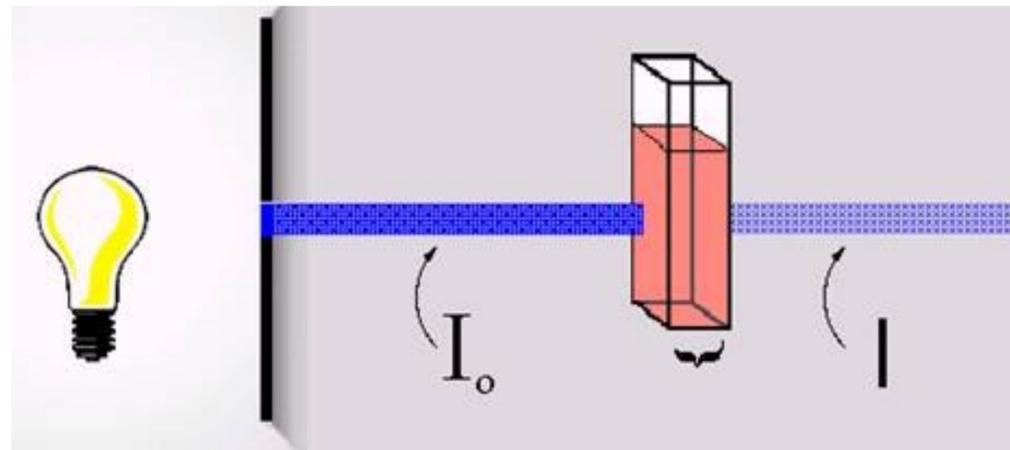
pH > 13
(incolor)



Lei de Lambert-Beer

Lambert (1870): relação entre transmissão da luz e a espessura do meio absorvente

" A intensidade da luz emitida decresce exponencialmente à medida que a espessura do meio absorvente aumenta aritmeticamente "



$$I = I_0 \cdot 10^{-x l}$$

Onde:

I = Intensidade da luz transmitida

I₀ = Intensidade da luz incidente

x = constante denominada coeficiente de absorção e que depende do meio absorvente empregado

l = Espessura do meio absorvente

Princípios de espectroscopia de absorção

Beer (1852): Relação entre a transmissão e a concentração do meio

$$I = I_0 \cdot 10^{-kc}$$

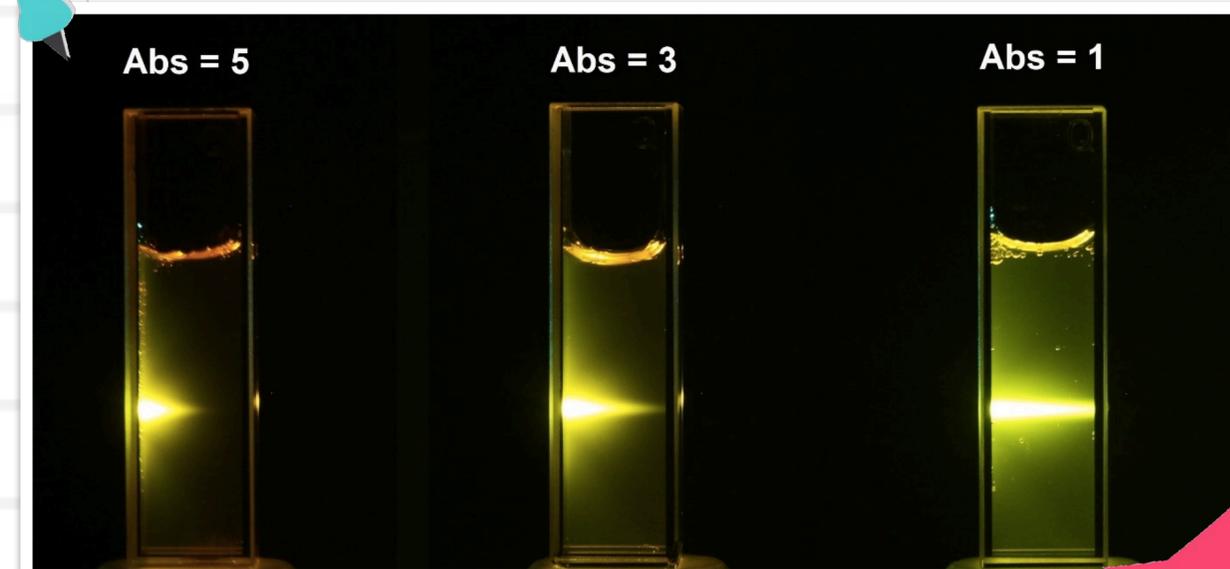
Onde:

I = Intensidade da luz transmitida

I₀ = Intensidade da luz incidente

k = Constante denominada
coeficiente de absorção

c = Concentração do meio absorvente



<https://www.edinst.com/blog/the-beer-lambert-law/>

Lei de Lambert-Beer

$$A = \epsilon c l$$

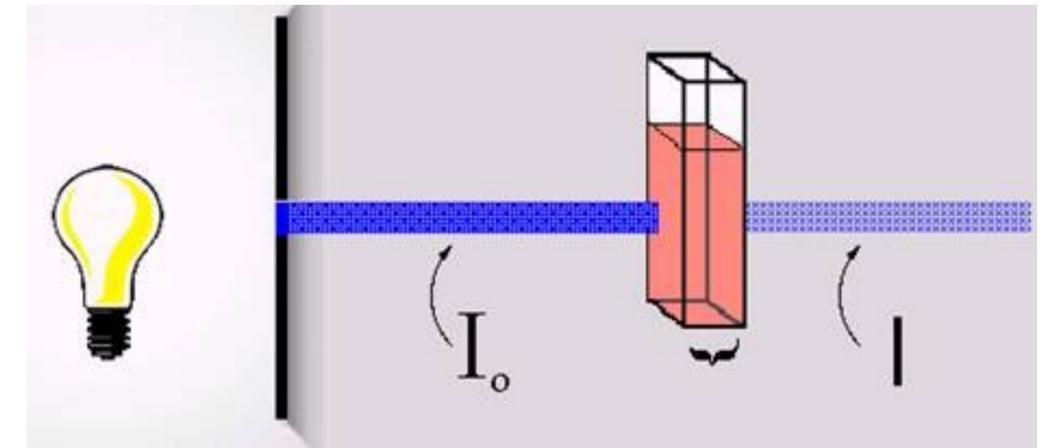
(lei de Lambert-Beer)

A = absorvância (intrínseca da substância em determinado comprimento de onda)

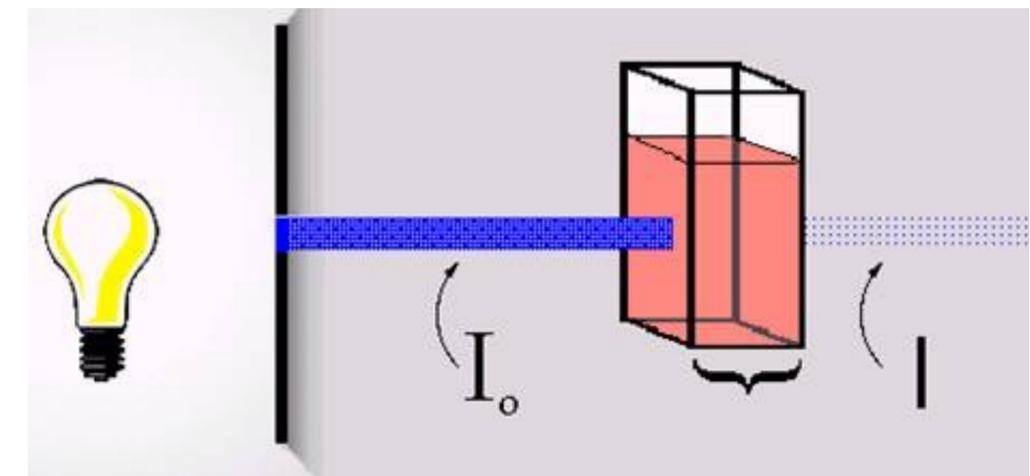
ϵ = absorvidade molar

c = concentração molar do soluto

l = comprimento da cela da amostra (cm)



Aumento do
caminho óptico



Lei de Lambert-Beer

$$A = \epsilon c l$$

(lei de Lambert-Beer)

A = absorvância (intrínseca da substância em determinado comprimento de onda)

ϵ = absorvidade molar

c = concentração molar do soluto

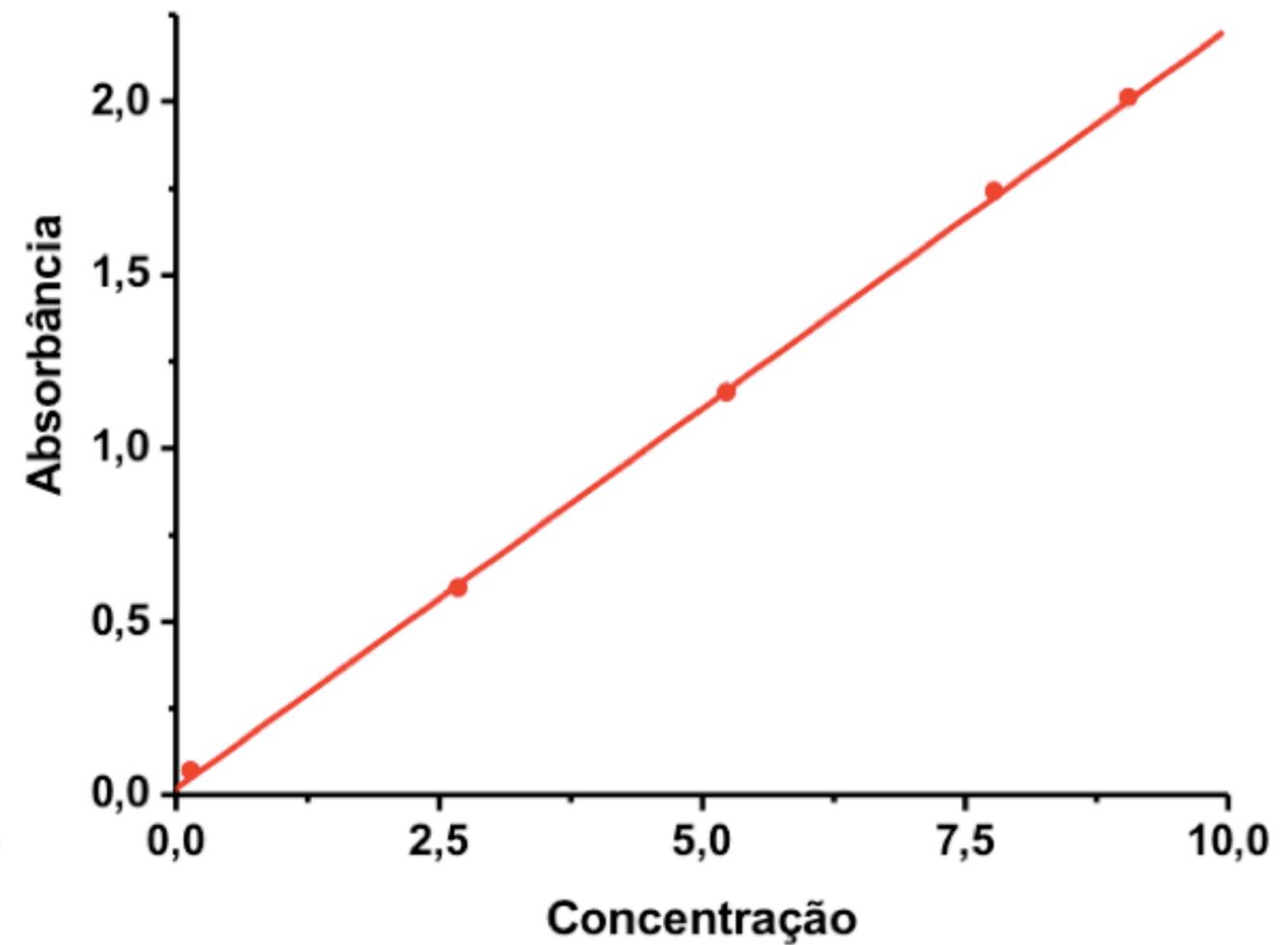
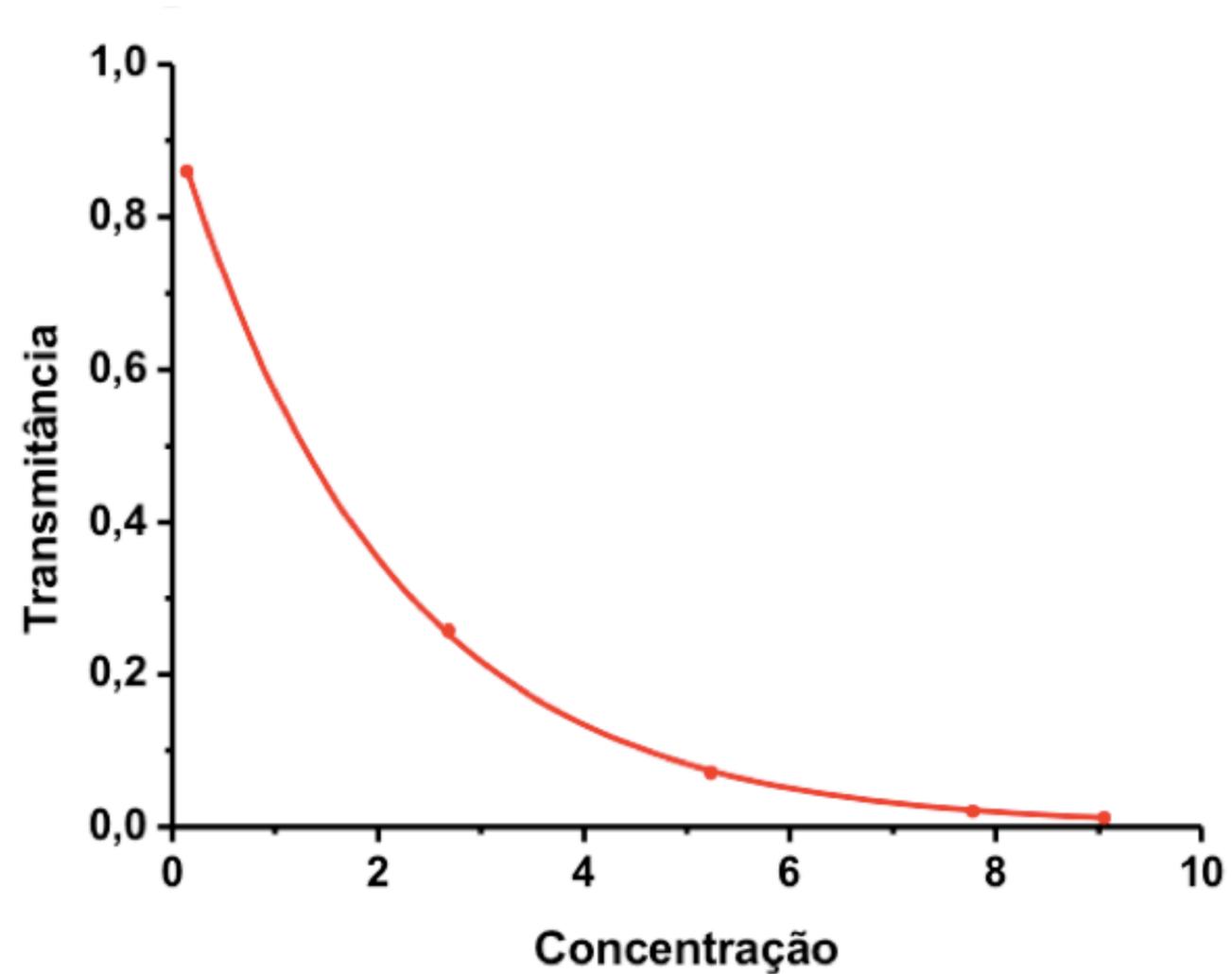
l = comprimento da cela da amostra (cm)

Absortividade molar (ϵ):
O que é?

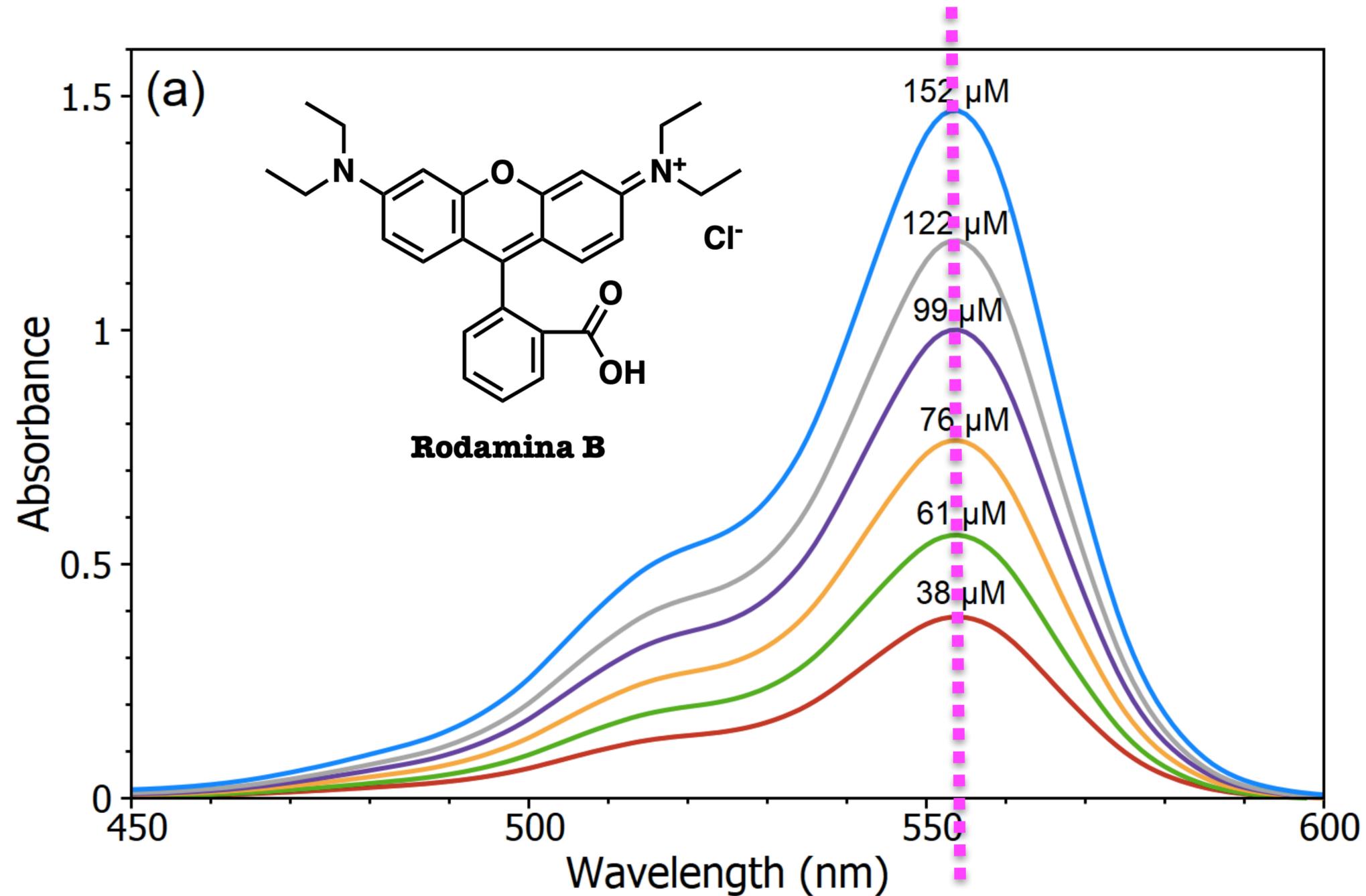
Capacidade de um mol de substância em atenuar luz incidida em um dado comprimento de onda

Lei de Lambert-Beer

Só a absorbância tem relação linear com a concentração.



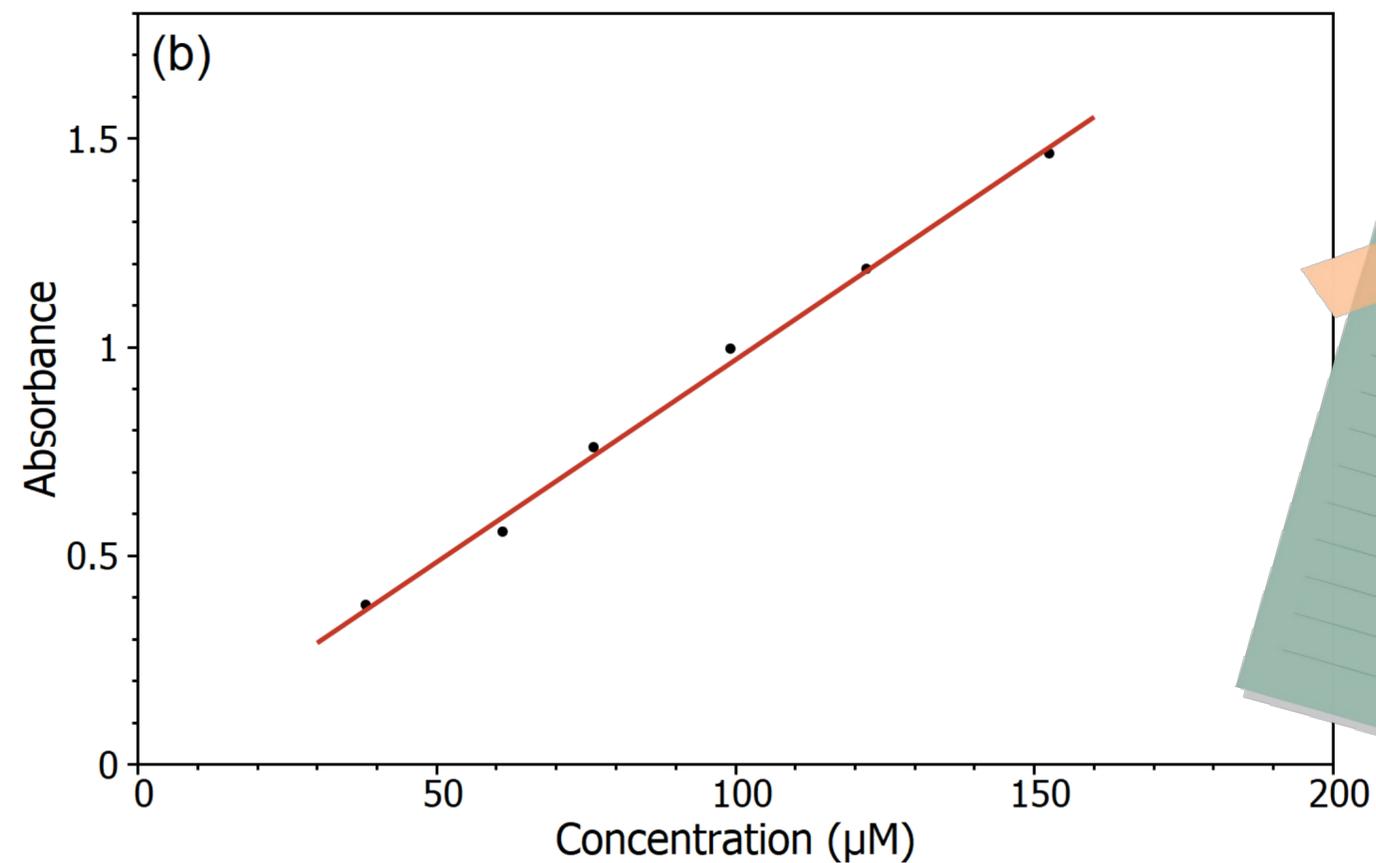
Princípios de espectroscopia de absorção



Lei de Lambert-Beer

Curva de calibração ou padrão: relação gráfica entre A e C .

(1) Verifica-se a **A** de soluções de concentrações conhecidas e constrói-se um gráfico:



Essa concentração deve estar dentro da faixa de trabalho!!!!

(2) Para saber a concentração de amostra conhecida, mede-se a A e faz-se a relação com o gráfico.

Lei de Lambert-Beer

Válida para:

- (1) Radiação monocromática;
- (2) Meio homogêneo;
- (3) Feixe completo pela amostra;
- (4) Ausência de espalhamento de luz e reações fotoquímicas;
- (5) Ausência de fluorescência;
- (6) Detecção e processamento ideais para I_0 e I ;

A lei é aplicável a mais de uma espécie absorvente, desde que não haja interação

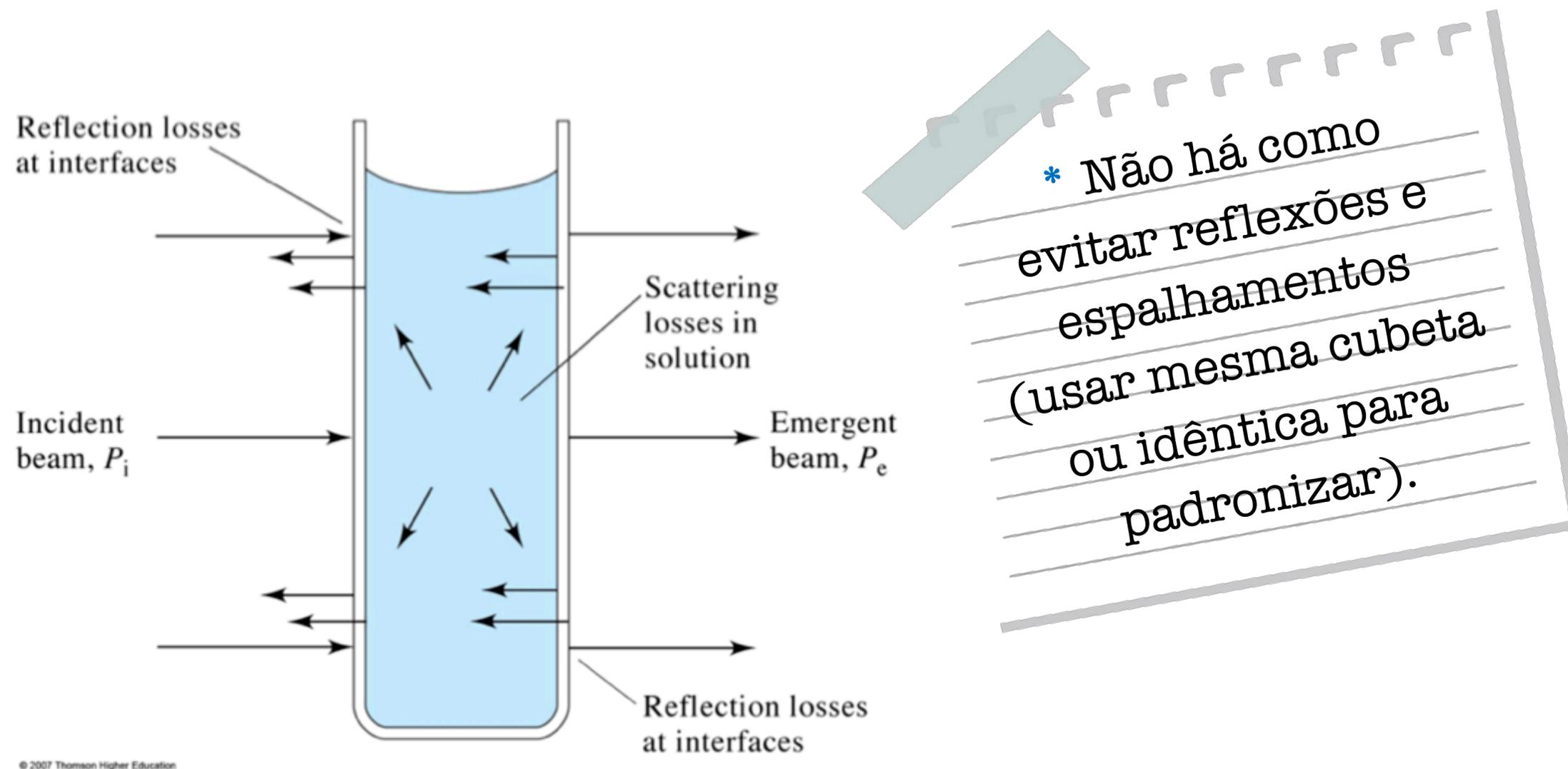
Lei de Lambert-Beer

Desvios da lei

- Concentrações superiores a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$
- Concentrações baixas de moléculas absorventes, mas concentrações altas de outras espécies como eletrólitos

Lei de Lambert-Beer

Perdas por reflexão e espalhamento em uma solução contida em uma cubeta de vidro típica:



© 2007 Thomson Higher Education

Lei de Lambert-Beer

Como usar a lei???

Se soubermos a absorvidade molar da espécie e a absorvância em determinado comprimento de onda, saberemos sua concentração

Solução de determina enzima: $\epsilon = 98125 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ em 280 nm

✓ Diluição de 40x a partir da solução original e medida da absorvância em 280 nm

→ Absorvância observada foi 0,205 e $l = 1 \text{ cm}$

$$A = \epsilon Cl : C = 0,459 \text{ mol/L}$$

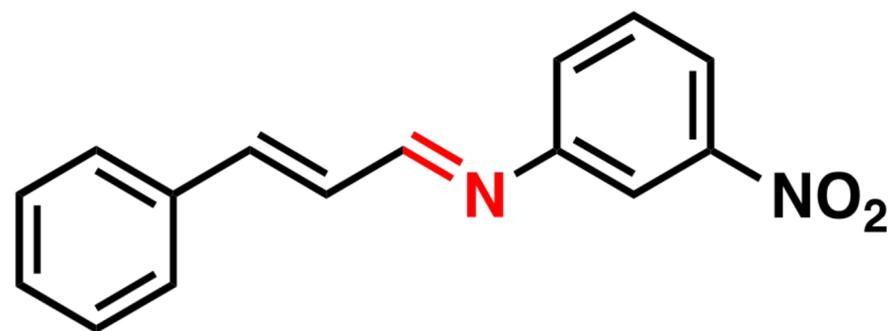
$$0,459 \times 40 = 18,36 \text{ mol/L}$$

Utilização da espectroscopia de absorção

- * Acompanhar reações químicas;
- * Medir velocidade de uma reação, realizar experimentos cinéticos;
- * Determinar pK_a de um composto;
- * Determinar a concentração de espécies químicas em solução;
- * Estimar composição nucleotídica do DNA;
- * Indústria de cosméticos, ...

Utilização da espectroscopia de absorção

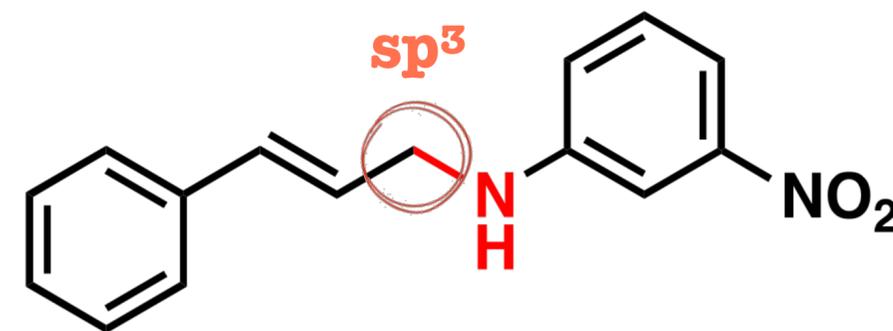
Acompanhamento de reações químicas



Imina Amarela

Completamente conjugada

Aqui só há transição $\pi \rightarrow \pi^*$

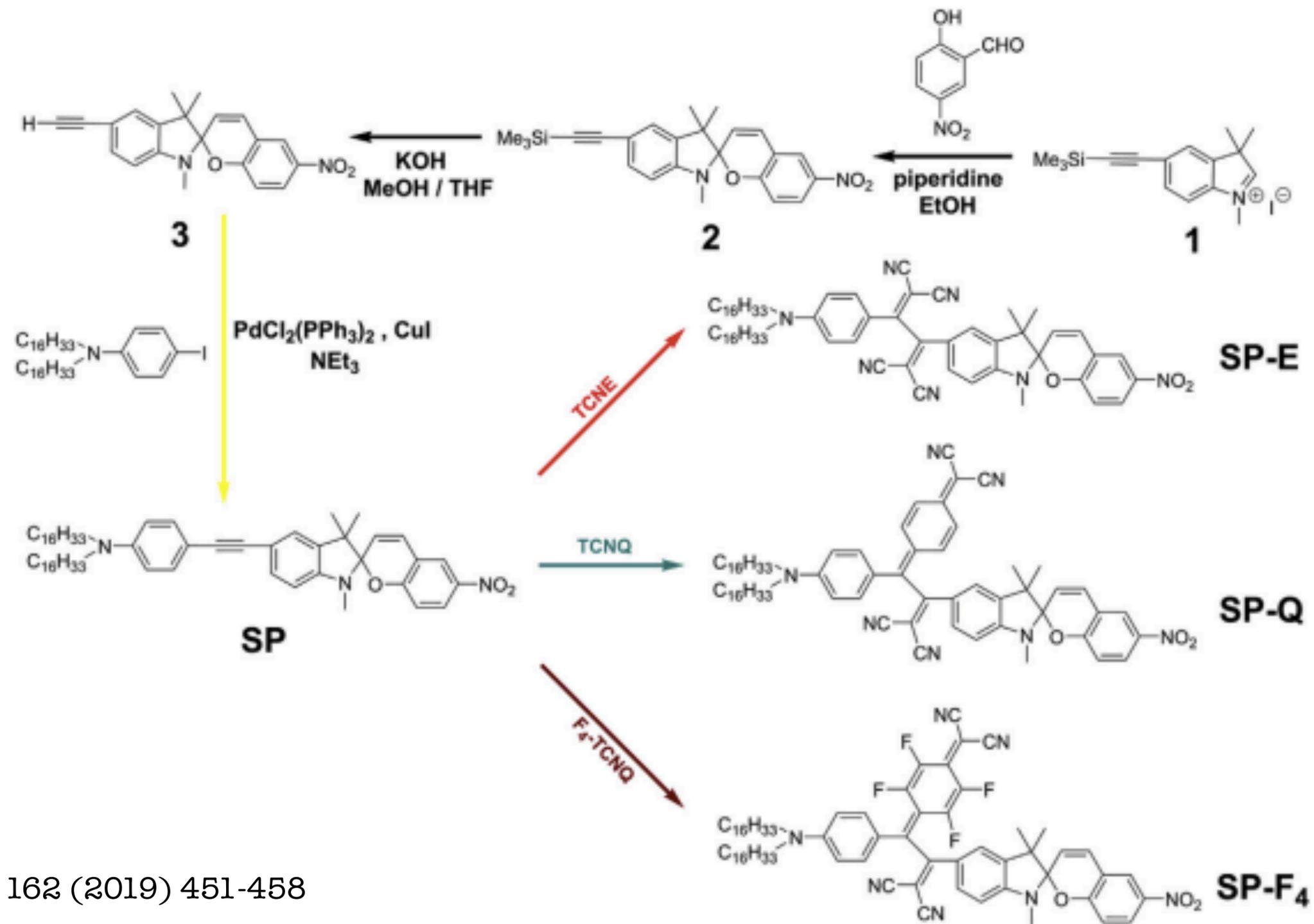


Amina Laranja

Aqui transição $n \rightarrow \pi^*$ dá a cor

Nitrogênio: consegue colocar o par de elétrons para conjugar com o aromático.

Utilização da espectroscopia de absorção



Dyes and Pigments 162 (2019) 451-458

Scheme 2. Molecular structures and synthetic routes of SP, SP-E, SP-Q, and SP-F₄.

Utilização da espectroscopia de absorção

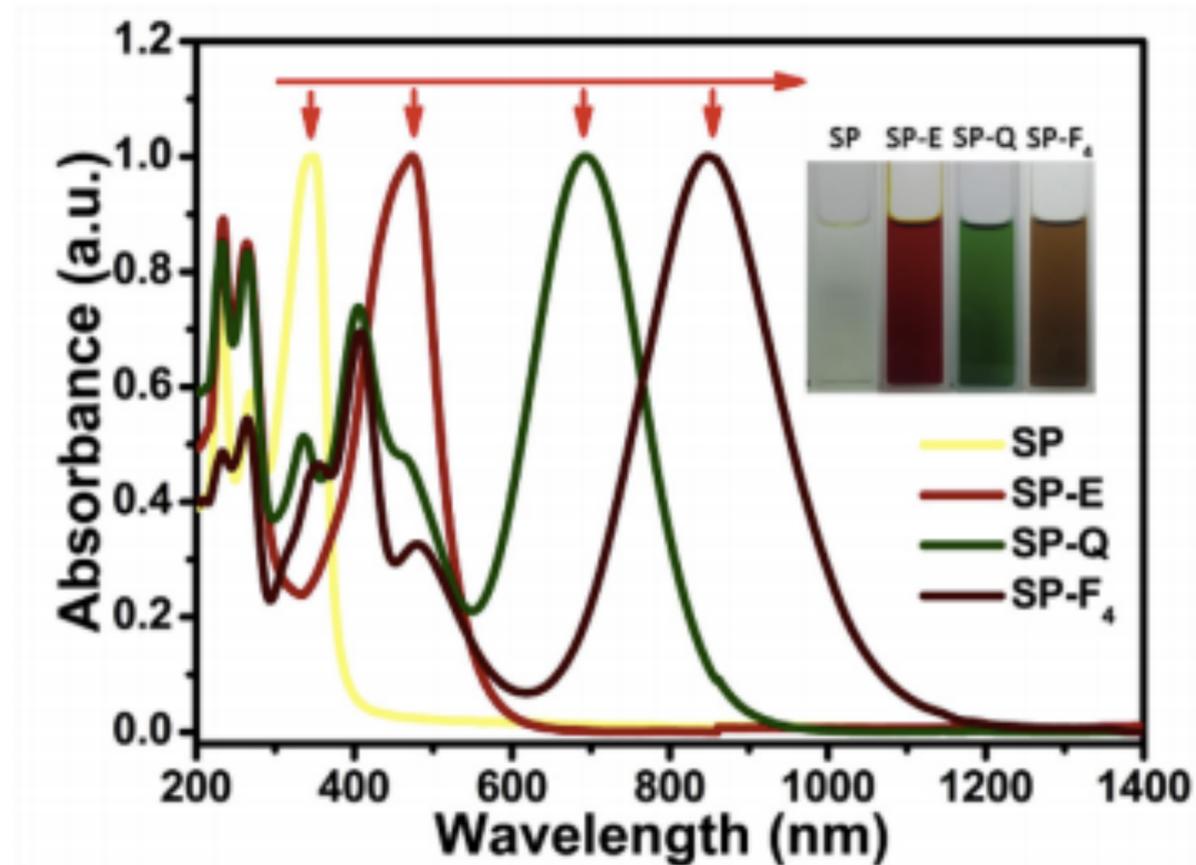


Fig. 1. UV-Vis absorption spectra and photos of solution of the products SP, SP-E, SP-Q and SP-F₄ in dichloromethane.

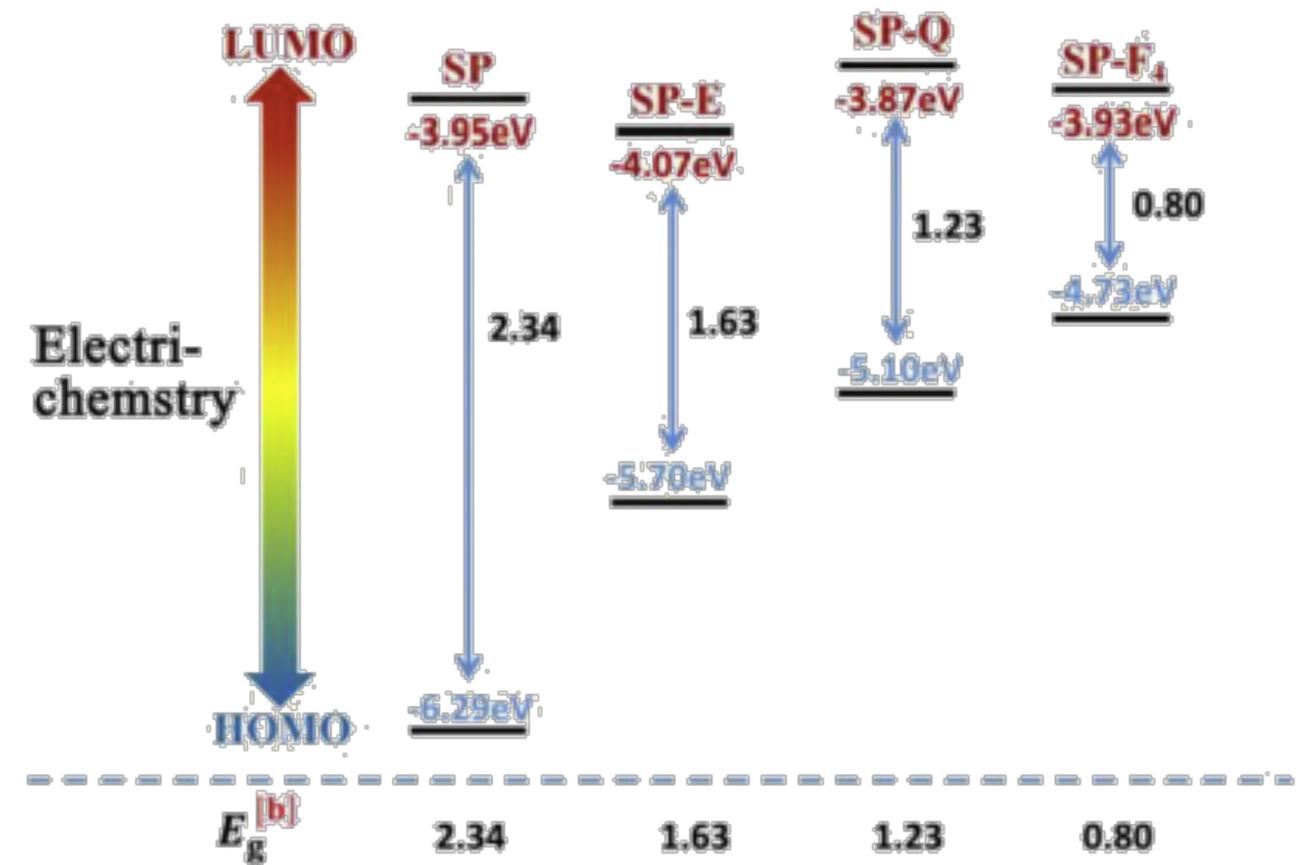
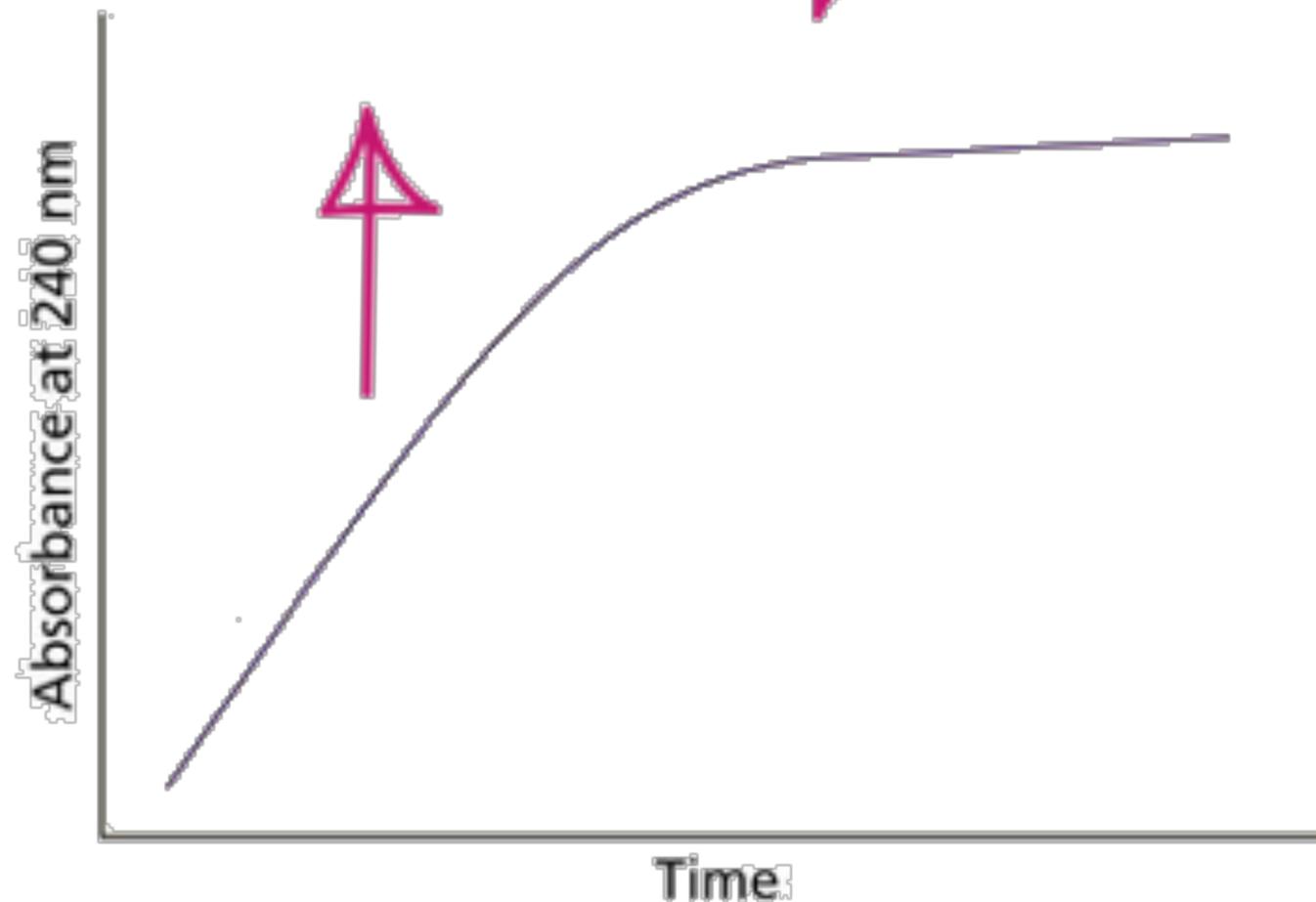
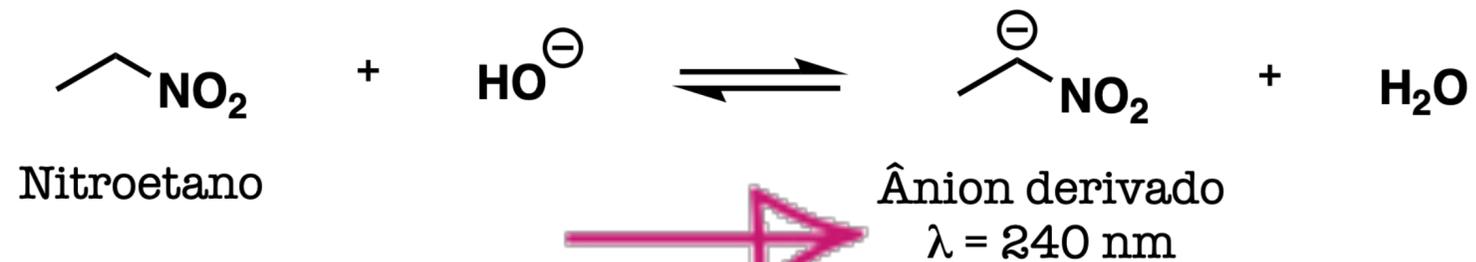


Fig. 4. The diagrammatic sketch of HOMO and LUMO energy levels of SP and click products.

Utilização da espectroscopia de absorção

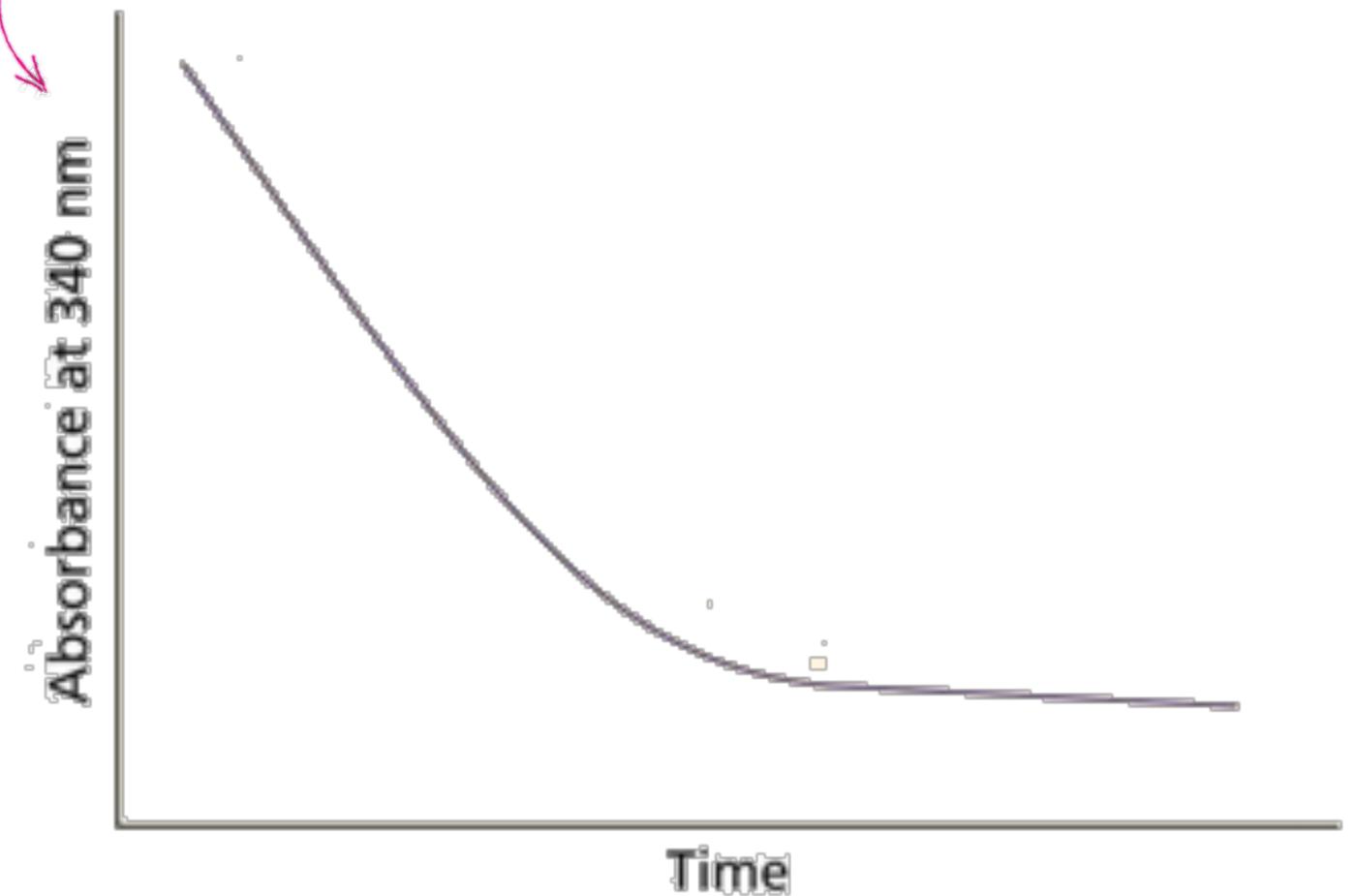
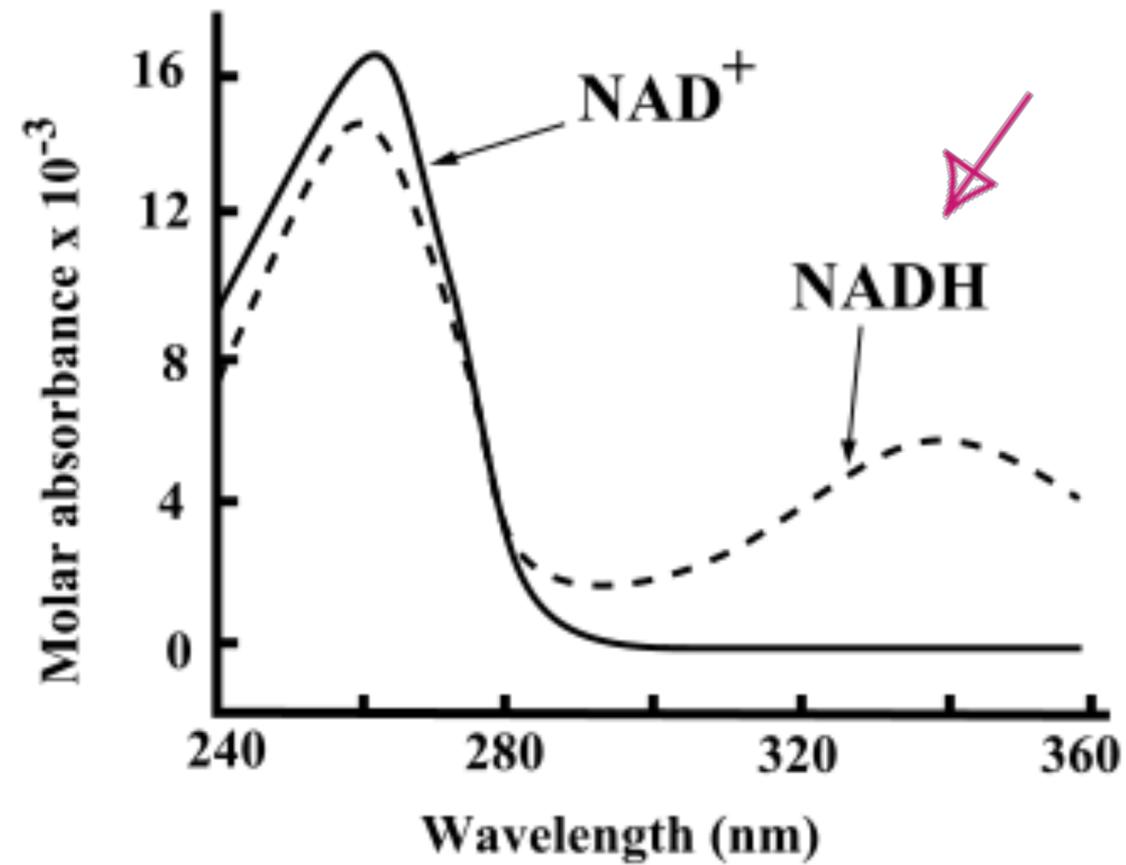
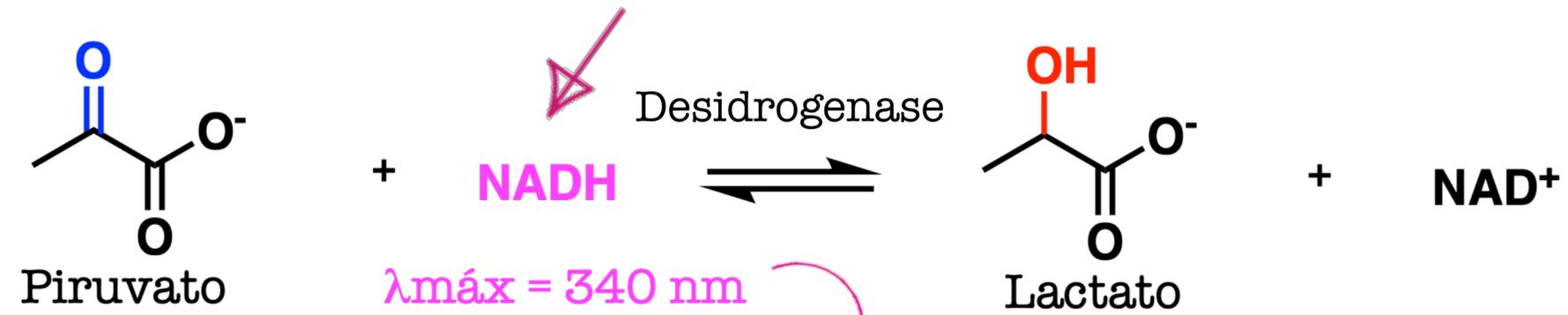
Velocidade de uma reação (Informações Cinéticas)



Modo Cinético: absorbância em λ único x tempo

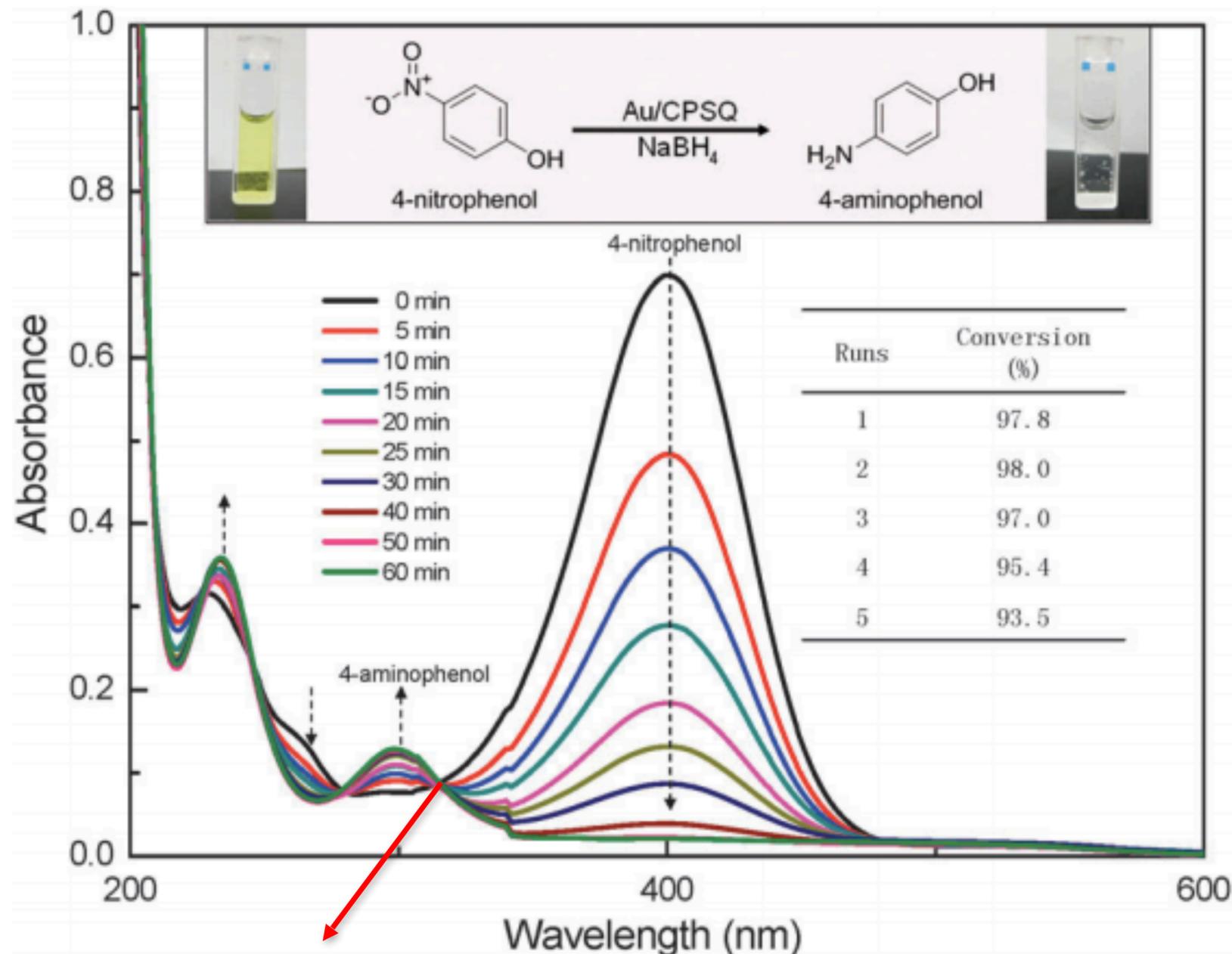
Velocidade na qual um próton é removido do nitroetano é determinada pelo monitoramento do aumento da absorbância a 240 nm

Utilização da espectroscopia de absorção



Utilização da espectroscopia de absorção

Ponto Isobéptico: Redução do p-Nitrofenol



Ponto Isobéptico

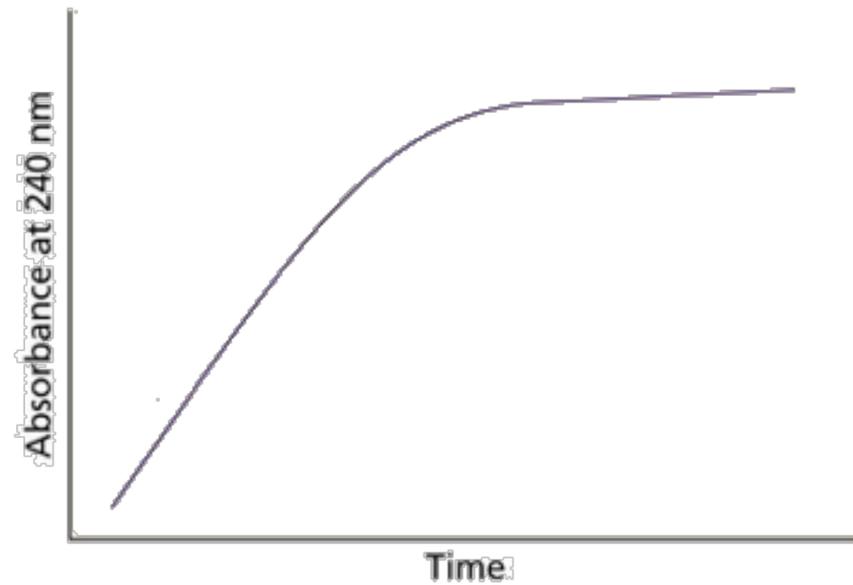
Ponto Isobéptico:

λ onde a
absorbância de
duas ou mais
espécies é igual

* Cinética
também pode
ser feita usando
o espectro.

Utilização da espectroscopia de absorção

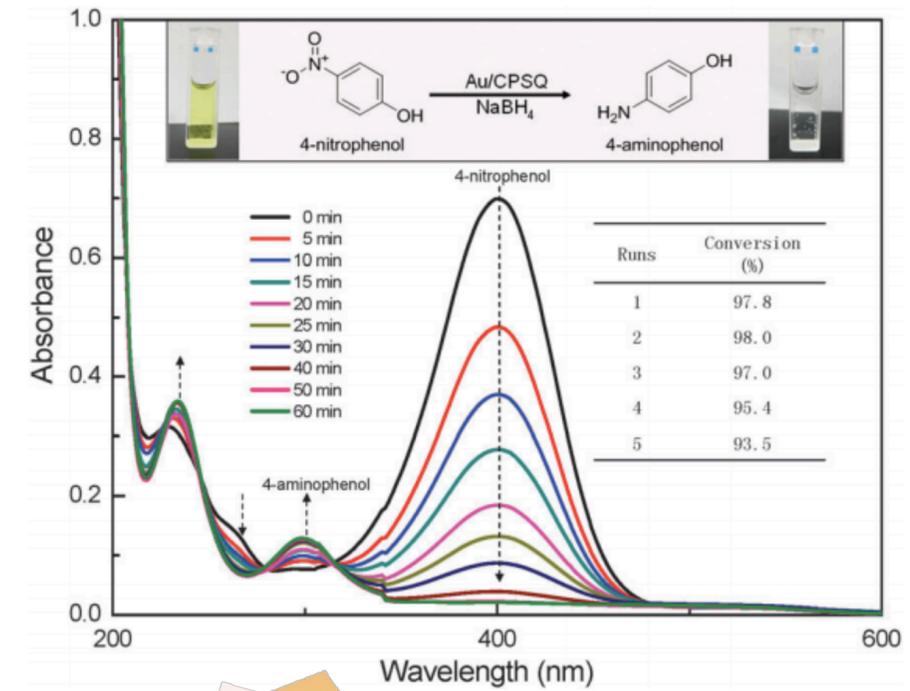
Modo Cinético



Análise contínua
Reação dentro da cubeta

X

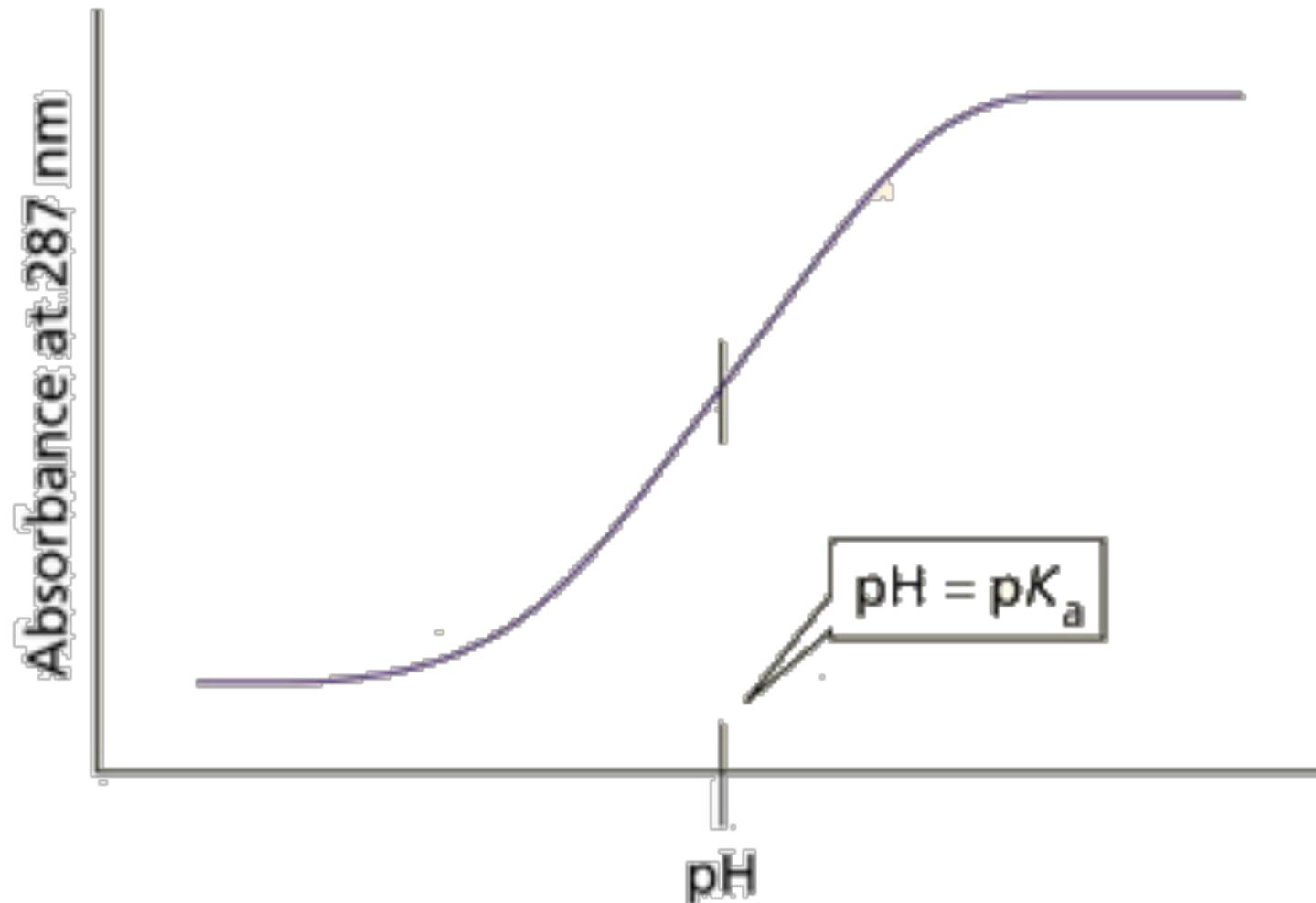
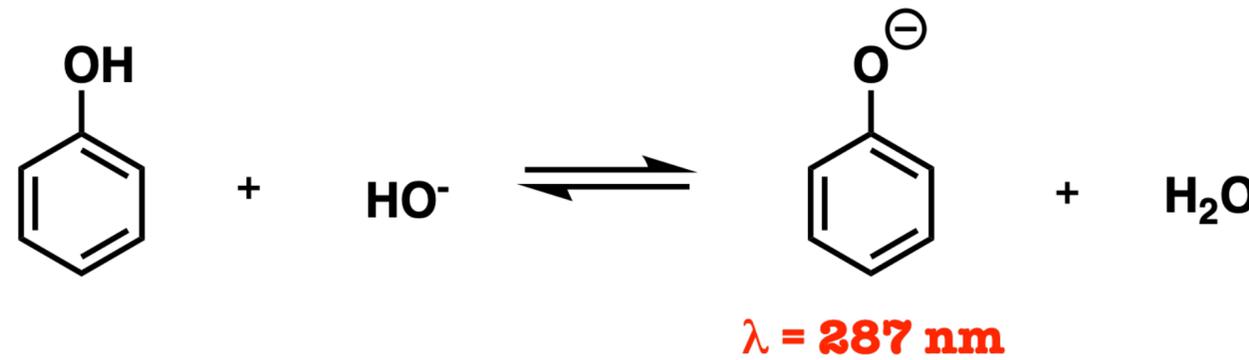
Modo Espectro



Análise não contínua
Reação dentro ou
fora da cubeta (alíquotas)

Utilização da espectroscopia de absorção

Determinação do pKa

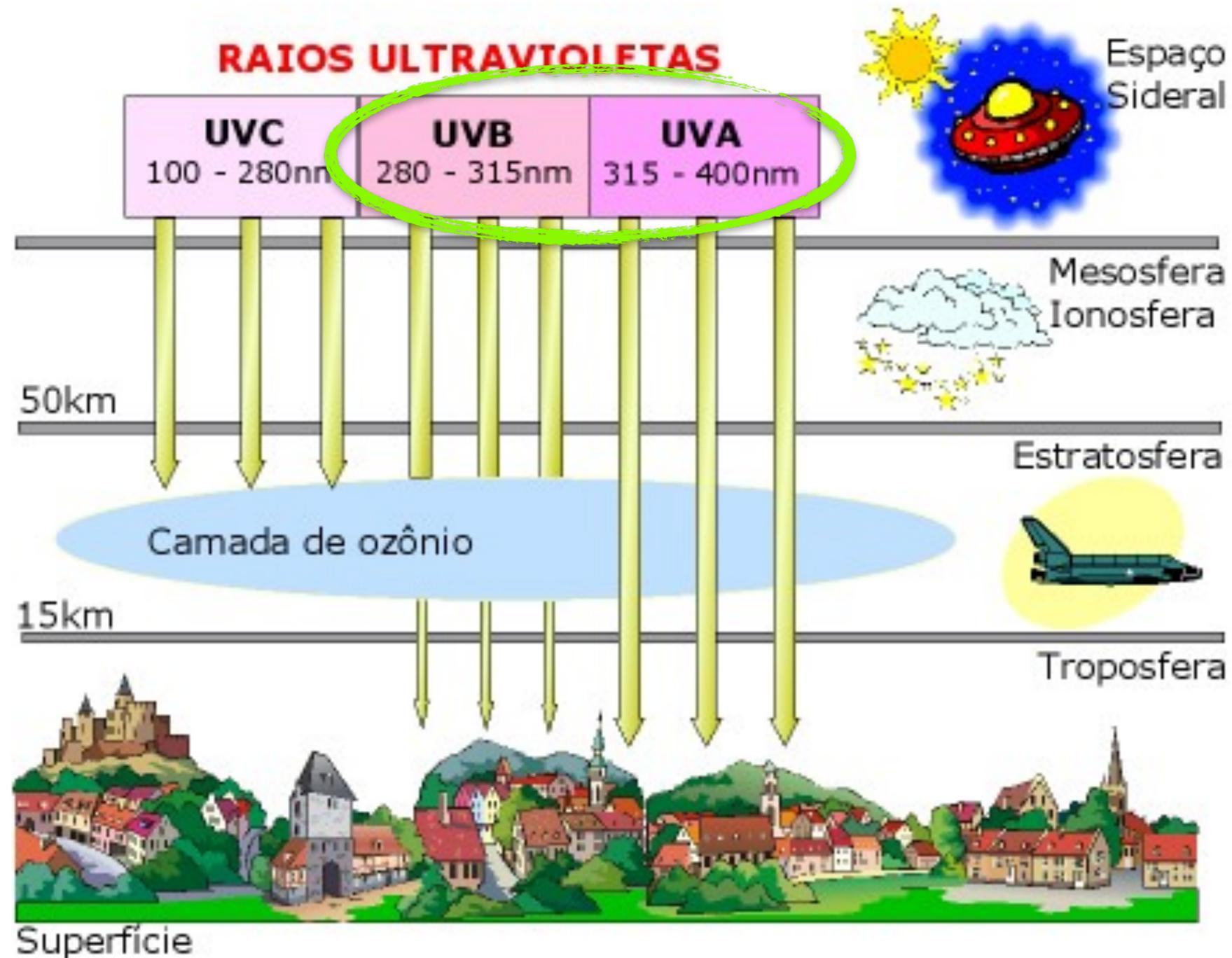


Absorção de uma solução aquosa básica de fenol em função do pH.

**Henderson
Hasselbach:**
Quando $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$,
 $\text{pH} = \text{pK}_a$

Utilização da espectroscopia de absorção

Indústria de cosméticos



Utilização da espectroscopia de absorção

Indústria de cosméticos

