

10.11 Assorbimento UV/visibile dei composti organici

Alcani e cicloalcani

Le molecole degli alcani 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.

Alcheni

Alcheni lineari. Il doppio legame C=C isolato dà un intenso assorbimento, dovuto alla transizione $\pi \rightarrow \pi^*$, che quasi sempre cade nella regione del lontano UV. L'etilene in fase vapore, per esempio, assorbe a 165 nm ($\epsilon = 10000$).

L'inserimento di gruppi alchilici al posto degli atomi di idrogeno ha un effetto batocromo (tab. 10.3), dovuto al loro effetto induttivo o, più probabilmente, alla iperconiugazione.

L'intensità di assorbimento è praticamente indipendente dal solvente, data la natura non polare del doppio legame C=C.

Gli isomeri *cis* e *trans* di uno stesso composto mostrano sempre piccole ma significative differenze nel valore di λ_{\max} .

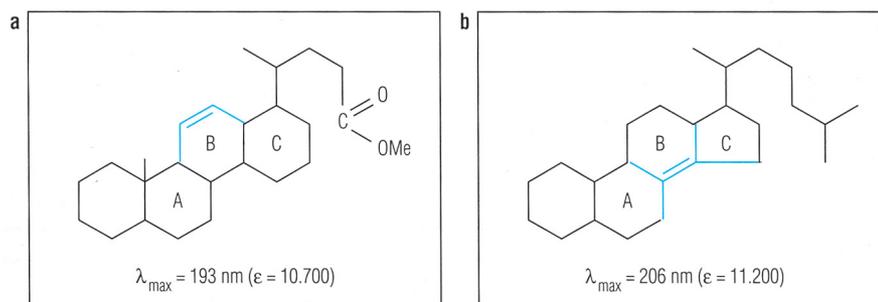
Tabella 10.3

Assorbimento per il doppio legame C=C	
Formula generale	λ_{\max} (nm)
CH ₂ =CH ₂	165
RCH=CH ₂	177
RCH=CHR'	182-188
RR'C=CHR''	188-193
RR'C=CR''R'''	196-200

Cicloalcheni. Hanno un comportamento simile a quello dei composti lineari. Il cicloesene sciolto in cicloesano, per esempio, assorbe a 190 nm ($\epsilon = 7250$). Nei sistemi policiclici l'effetto batocromo è tanto più marcato quanto più sostituito è il doppio legame e l'effetto è più intenso di quello dovuto alla sostituzione su alcheni lineari. Per esempio, il doppio legame tetrasostituito e inserito nell'anello B della molecola di figura 10.37b assorbe a 206 nm, mentre un alchene lineare tetrasostituito assorbe a 196-200 nm (v. tab. 10.3).

Figura 10.37

(a) Steroide con un doppio legame; (b) in questo steroide, invece, il doppio legame è tetrasostituito e congiunge i due anelli A e C. La geometria planare del doppio legame crea una tensione nella struttura della molecola e perciò λ_{\max} si sposta a lunghezze d'onda maggiori rispetto al caso di un alchene lineare.



Alleni. I doppi legami cumulati, cioè posti l'uno di seguito all'altro (C=C=C), provocano un intenso assorbimento intorno a 170 nm. In genere la banda di assorbimento è di forma asimmetrica, con una spalla che si allarga fino a raggiungere la regione del vicino UV.

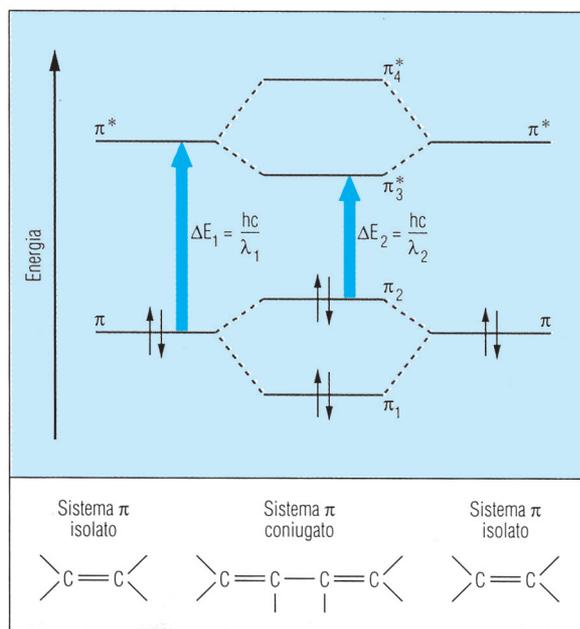


Figura 10.38

Dalla sovrapposizione degli orbitali π di due doppi legami C=C si formano i quattro orbitali di tipo π di un sistema coniugato; in termini matematici, dalla combinazione lineare di due orbitali π e due orbitali etilenici si ottengono i due orbitali π^* di legame (π_1 e π_2) e i due orbitali di antilegame (π_3^* e π_4^*) del sistema coniugato. La separazione (ΔE_1) tra gli orbitali π e del doppio legame isolato è più grande della separazione (ΔE_2) fra gli orbitali π_2 e π_3^* del sistema coniugato; perciò i sistemi coniugati assorbono a lunghezze d'onda maggiori rispetto ai doppi legami isolati.

Dieni. La separazione fra i livelli π e π^* di un doppio legame isolato è maggiore di quella fra gli orbitali π e π^* di un sistema coniugato, cioè con doppi legami C=C alternati a legami semplici C-C (fig. 10.38); la coniugazione, dunque, ha un forte effetto batocromo, tanto più marcato quanto più ampia è la coniugazione. In genere nei dieni coniugati lineari l'intensa banda dovuta alla transizione π e π^* (banda K) cade nell'intervallo 215-230 nm. L'1,3-butadiene in *n*-esano, per esempio, assorbe a 217 nm ($\epsilon = 21\,000$).

La presenza di sostituenti alchilici provoca un ulteriore effetto batocromo, dovuto all'interazione fra i legami σ dei sostituenti alchilici e il sistema π di doppi legami.

L'isomero *trans* di un diene coniugato assorbe in modo più intenso e a maggiore lunghezza d'onda rispetto all'isomero *cis*, che risente di un maggiore ingombro sterico. I dieni ciclici coniugati omoanulari, in cui i doppi legami fanno parte di uno stesso anello, hanno λ_{\max} maggiori dell'1,3-butadiene. Per esempio in *n*-esano l'1,3-cicloesadiene assorbe a 256 nm ($\epsilon = 8000$) e l'1,3-ciclopentadiene assorbe a 239 nm ($\epsilon = 3400$).

Confrontando un gran numero di dati sperimentali si è constatato che λ_{\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 10.4 riassume le **regole di Woodward-Fieser** per calcolare λ_{\max} nel caso di dieni.

Polieni. Tanto maggiore è il numero di doppi legami coniugati, tanto più λ_{\max} si sposta verso la regione del visibile; d'altra parte, anche ϵ_{\max} aumenta al crescere della coniugazione.

Per i primi composti della serie omologa $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CH}_3$, la λ_{\max} del picco più intenso aumenta in modo regolare di circa 30 nm per ogni nuovo doppio legame (tab. 10.5); al crescere di *n*, però, lo spostamento di λ_{\max} si riduce fino a raggiungere un valore limite (fig. 10.39).

Tabella 10.4

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

	λ_{\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
λ_{\max} totale	± 5

Tabella 10.5

Assorbimento di polieni $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CH}_3$

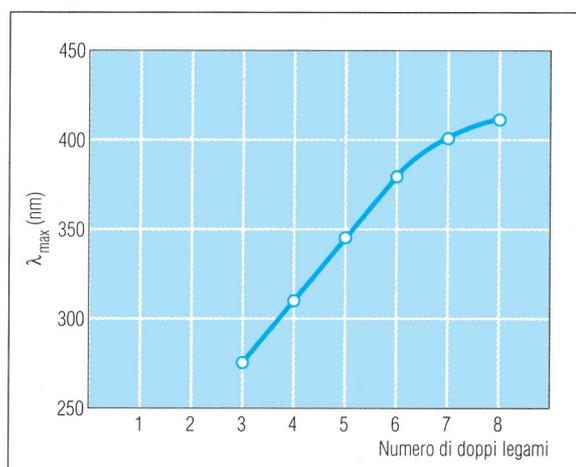
n	λ_{\max} (nm)	ϵ
3	274,5	30 000
4	310	76 500
5	342	122 000
6	380	146 000
7	401	–
8	412	–

Quando vengono registrati in fase vapore e in solventi non polari, gli spettri di assorbimento dei polieni mostrano una struttura fine vibrazionale. Anche per questi composti, per ragioni di tipo sterico, la configurazione *trans* provoca assorbimento a lunghezze d'onda maggiori della *cis*.

Un'interessante applicazione della spettrofotometria UV/visibile consiste nella ricerca negli oli alimentari di sistemi coniugati di 2-3 legami C=C; gli oli extravergine di oliva, infatti, devono essere privi di composti di questo tipo. La ricerca viene effettuata misurando l'assorbimento a 232 nm e quello (eventuale) a circa 270 nm.

Figura 10.39

Il valore di λ_{\max} del picco più intenso dei polieni della serie omologa $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CH}_3$ tende a un valore limite via via che il sistema coniugato si estende (cioè al crescere di n).



La molecola del β -carotene, che contiene ben 11 doppi legami coniugati, assorbe nella regione del blu-violetto ($\lambda_{\max} = 484$ e 452 nm) e perciò appare di colore giallo-arancio. Invece la molecola della vitamina A, di cui il β -carotene è il precursore, contiene un sistema coniugato molto meno esteso (solo 5 doppi legami coniugati) e perciò la vitamina appare incolore ($\lambda_{\max} = 324$ e 356 nm) come del resto anche il retinale (che ha 6 doppi legami coniugati, $\lambda_{\max} = 368$ nm).

► Alchini

L'acetilene in fase vapore mostra una debole banda di assorbimento a 173 nm, dovuta alla transizione $\pi \rightarrow \pi^*$; i sostituenti alchilici producono un debole effetto batocromo. Gli spettri dei composti con tripli legami C=C coniugati sono caratterizzati da bande intense a intervalli regolari.

► Areni

Il benzene in *n*-esano presenta tre distinti assorbimenti, tutti dovuti a transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$:

- la **banda E₁** a 184 nm ($\epsilon = 60\,000$);
- la **banda E₂** a 203,5 nm ($\epsilon = 7400$);
- la **banda B** a 254 ($\epsilon = 204$).

Le prime due bande sono di tipo etilenico, 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 E₁, che perciò risulta molto più intensa delle altre due.

La presenza di sostituenti sull'anello aromatico perturba la sua particolare struttura elettronica e ne modifica la simmetria; di conseguenza, la struttura fine della banda B si semplifica e addirittura, in molti casi, scompare. In particolare:

- i sostituenti alchilici producono un effetto batocromo sulla banda B, mentre l'effetto sulle altre due bande non è altrettanto chiaro (fig. 10.40);
- la coniugazione con doppi legami o con altri anelli aromatici accentua l'effetto batocromo (fig. 10.41), perché aumenta la delocalizzazione degli elettroni;

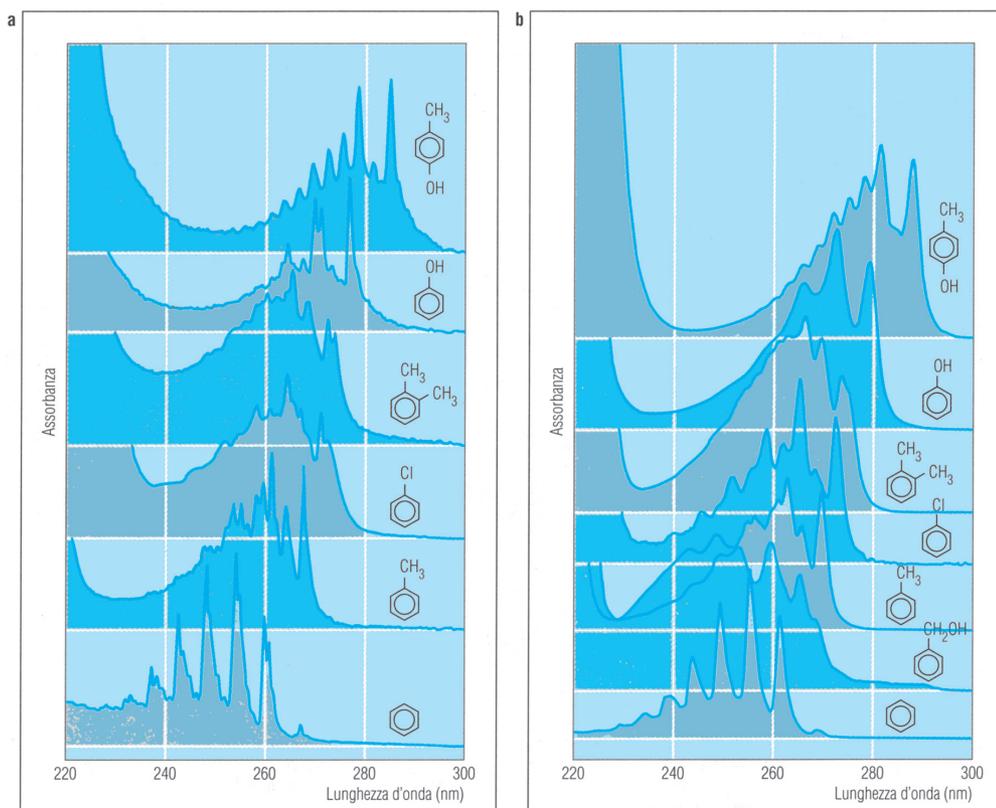
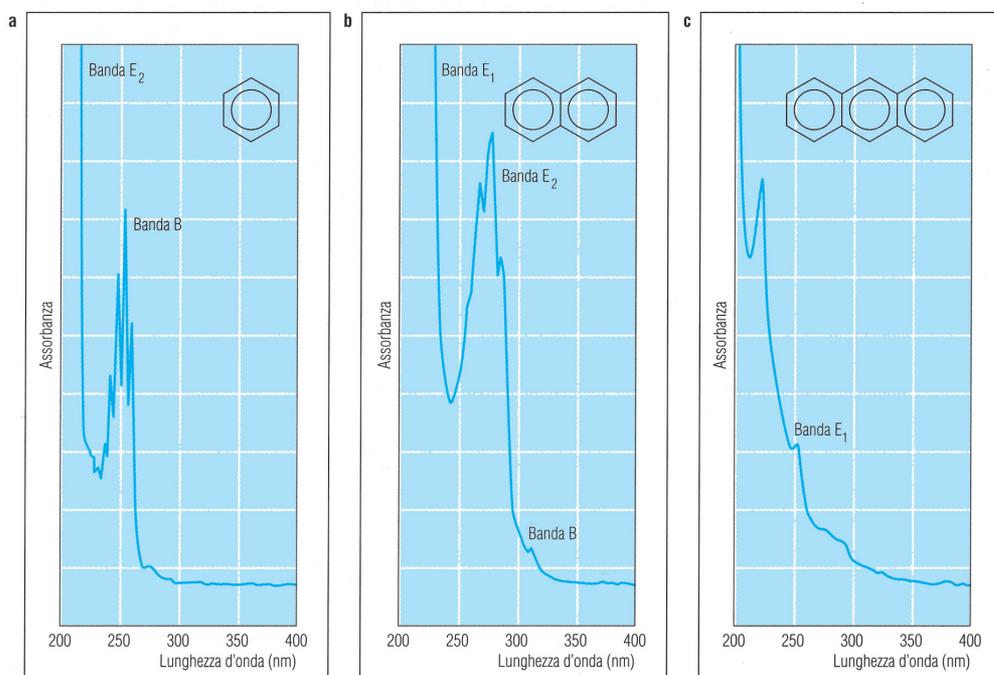


Figura 10.40

Spettri di assorbimento nell'UV/visibile di alcuni derivati del benzene: **(a)** in fase vapore e **(b)** in soluzione di isoottano. [Per gentile concessione del prof. Chiari, Reggio Emilia]

Figura 10.41

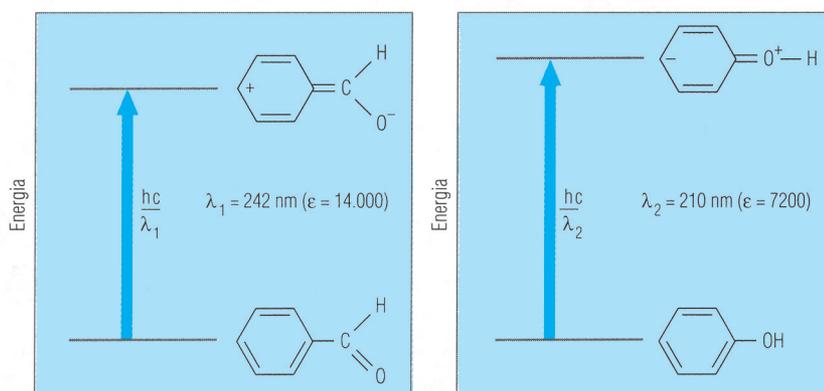
Spettri di assorbimento nell'UV/visibile (tracce in acqua) di semplici areni mono e policiclici. **(a)** Benzene: la banda E_1 (a circa 180 nm) è fuori campo; la banda E_2 (a circa 200 nm) è fuori scala; la banda B mostra la caratteristica struttura fine a cinque «dita» (259,5, 254,5, 247,5, 242,5 e 237 nm). **(b)** Naf-talene: la banda E_1 (a circa 220 nm) è fuori scala; la banda E_2 mostra tre picchi principali (283, 276 e 266 nm); la banda B (a circa 310 nm) è poco intensa e mostra perciò una serie di picchi difficili da rilevare. **(c)** Antracene: la banda E_1 cade a circa 250 nm. [Spettrofotometro Shimadzu UV 210; fenditura 1 nm]



- i sostituenti con doppietti di non legame (come C=O, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, e così via) producono un effetto ipercromico;
- quando un doppio legame o un eteroatomo con elettroni di tipo n sono legati direttamente all'anello aromatico (come nei fenoli e nelle ammine aromatiche), si possono osservare bande molto intense fra 220 e 370 nm dovute a trasferimento elettronico (fig. 10.42).

Figura 10.42

L'assorbimento di una radiazione UV caratteristica eccita la benzaldeide e il fenolo dallo stato fondamentale a uno stato eccitato caratterizzato da un elevato momento di dipolo; questo spiega i valori abbastanza elevati dei rispettivi coefficienti di assorbimento.



► Composti saturi con eteroatomi (alogeni, O, S, N)

Questi composti mostrano il caratteristico assorbimento dovuto alla transizione $n \rightarrow \sigma^*$ (tab. 10.7). Precisamente:

- gli **alcoli** (formula generale, $\text{R}-\text{OH}$) e gli **eteri** ($\text{R}-\text{O}-\text{R}'$) assorbono a 180-200 nm;
- i **tioli** ($\text{R}-\text{SH}$) e i **tioeteri** ($\text{R}-\text{S}-\text{R}'$) assorbono a circa 230 nm, cioè a lunghezze d'onda maggiori rispetto ai corrispondenti composti ossigenati;

Tabella 10.6

Bande di assorbimento di alcuni derivati del benzene							
Composto	Sostituenti	Transizioni elettroniche sull'anello aromatico			Trasferimento elettronico	Transizioni $n \rightarrow \pi^*$ sul sostituente	Solvente
		Banda E ₁	Banda E ₂	Banda B			
Benzene		184 (60 000)	204 (7900)	256 (200)	F –	–	alcano*
Toluene	–CH ₃	189 (55 000)	205 (7800)	262 (255)	F –	–	alcano
<i>p</i> -xilene	–CH ₃ (2)	193 (54 000)	212 (8000)	275 (490)	F –	–	alcano
Clorobenzene	–Cl	<i>nd</i>	210 (7600)	265 (240)	F –	–	etanolo
Anisolo	–OCH ₃	<i>nd</i>	<i>nd</i>	271 (2150)	d 222 (7200)	–	alcano
N,N-dimetilanilina	–N(CH ₃) ₂	176 (36 600)	200 (22 000)	296 (2300)	250 (13 700)	–	alcano
Fenolo	–OH	<i>nd</i>	<i>nd</i>	270 (1450)	d 210 (6200)	–	acqua
Acido benzoico	–COOH	<i>nd</i>	<i>nd</i>	275 (1050)	d 230 (14 000)	–	alcano
Benzaldeide	–CHO	<i>nd</i>	<i>nd</i>	280 (1400)	d 242 (14 000)	328 (88)	alcano
Acetofenone	–COCH ₃	199 (20 000)	246 (12 600)	279 (1000)	d 238 (13 000)**	320 (45)	etanolo
Stirene	–CH=CH ₂	<i>nd</i>	<i>nd</i>	282 (450)	248 (14 000)	–	etanolo
Nitrobenzene	–NO ₂	<i>nd</i>	200 (13 500)	300sp (400)	d 251 (9100)	340sp (400)	alcano

- l'assorbimento degli **alogenoderivati** (R–X, dove X=Cl, Br, I) cade a lunghezze d'onda tanto più alte quanto maggiore è la massa molare dell'alogeno;
- le **ammine** assorbono intorno a 220 nm.

► Composti carbonilici

Il gruppo carbonilico (C=O), in teoria, può dare luogo a quattro diversi tipi di assorbimento, dovuti alle transizioni elettroniche: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ (banda R).

Le prime due richiedono grandi energie e le bande di assorbimento corrispondenti cadono nella regione del lontano UV (al di sotto di 200 nm), perciò non sono molto utili per indagini di tipo qualitativo. Anche le transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$, nel caso di aldeidi e chetoni saturi, danno bande al di sotto di 200 nm (banda K). Infine, le transizioni

Tabella 10.7

Assorbimento di composti saturi contenenti eteroatomi (O, S, N, alogeni)			
Composto	λ_{\max} (nm)	ϵ	Solvente
CH ₃ OH	185	500	(–)*
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	185	160	(–)*
C ₄ H ₉ SH	231	126	cicloesano
C ₄ H ₉ SC ₄ H ₉	224	145	etanolo
CH ₃ NH ₂	213	600	(–)*
CH ₃ Cl	173	200	<i>n</i> -esano
CH ₃ I	259	400	<i>n</i> -esano

* Lo spettro è registrato in fase vapore.

$n \rightarrow \pi^*$, proibite dalle regole di selezione, danno bande molto deboli (banda R) nella regione del vicino UV (tra 230 e 300 nm; tab. 10.8).

Queste bande risentono anche, e in modo notevole, dell'effetto solvente: più il solvente è polare, più marcato è lo spostamento dell'assorbimento verso il blu (effetto ipso-cromo). Infatti la formazione di legami idrogeno con il solvente abbassa l'energia della molecola nel suo stato fondamentale, ma non nello stato eccitato, in cui gli elettroni di tipo n sono perturbati e perciò meno disponibili a interagire con il solvente.

Tabella 10.8

Assorbimento di composti carbonilici dovuto a transizioni $n \rightarrow \pi^*$					
Classe	Esempio	Formula	Banda R		Solvente
			λ_{\max} (nm)	ϵ	
Aldeidi	acetaldeide	CH ₃ CHO	293	11,8	<i>n</i> -esano
Chetoni	2-propanone	CH ₃ COCH ₃	279	15	<i>n</i> -esano
Acidi carbossilici	acido acetico	CH ₃ COOH	204	41	etanolo
Esteri	acetato di etile	CH ₃ COOC ₂ H ₅	207	69	etere di petrolio
Ammidi	acetammide	CH ₃ CONH ₂	220*	–	acqua
Alogenuri acilici	cloruro di acetile	CH ₃ COCl	235	53	<i>n</i> -esano
Anidridi	anidride acetica	(CH ₃ CO) ₂ O	225	47	isottano

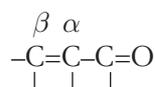
* È la spalla di una banda più intensa.

Aldeidi e chetoni saturi. Le bande corrispondenti alle transizioni elettroniche $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ cadono tutte al di sotto di 190 nm e perciò sono di scarsa utilità analitica; la transizione $n \rightarrow \pi^*$, invece, produce una banda di debole intensità ($\epsilon < 30$) fra 230 e 300 nm. Questa banda mostra un marcato effetto ipso-cromo all'aumentare della polarità del solvente; il 2-propanone (acetone), per esempio, assorbe a 279 nm in *n*-esano e a 264,5 nm in acqua.

I gruppi alchilici producono sempre un effetto batocromo sulla banda R e l'effetto è tanto più marcato, quanto più i sostituenti sono grandi e ramificati. Il diisobutilchetone, per esempio, assorbe a 288 nm, mentre il *t*-butilchetone in etanolo mostra un picco a 295 nm. Le aldeidi risentono dell'effetto dovuto alla sostituzione in misura minore rispetto ai chetoni.

Se al carbonile sono uniti gruppi con elettroni di non legame, la banda R si sposta verso lunghezze d'onda minori, sia per effetto induttivo sia per quello di risonanza. In *n*-esano, per esempio, l'acetaldeide (CH₃CHO) assorbe a 293 nm, mentre il cloruro di acetile (CH₃COCl) assorbe a 235 nm.

Aldeidi e chetoni α,β -insaturi (enoni). Il cromoforo è il sistema coniugato:



Come nel caso dei dieni, 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 (λ_{\max} compresa fra 220 e 260 nm, fra 10 000 e 20 000) sia sulla banda R (λ_{\max} compresa fra 310 e 330 nm).

Tabella 10.9

Effetto solvente per il 4-metil-3-penten-2-one		
Solvente	Banda K ($\pi \rightarrow \pi^*$) λ_{\max} (nm)	Banda R ($n \rightarrow \pi^*$) λ_{\max} (nm)
Isoottano	230,6	321
Cloroformio	237,6	314
Acqua	242,6	coperta dalla banda K

Gli enoni sono composti polari, perciò l'assorbimento risente della polarità del solvente; in particolare, la banda K 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. La tabella 10.9 riporta il comportamento del 4-metil-3-penten-2-one (ossido di mesitile) in diversi solventi.

La banda K subisce un effetto batocromo secondo il tipo e la posizione del sostituente nella molecola. La tabella 10.10 riassume le **regole di Fieser** per prevedere λ_{\max} di enoni e dienoni sostituiti.

Tabella 10.10

Regole di Fieser per il calcolo di λ_{\max} di enoni e dienoni* al variare dei sostituenti e del solvente	
	λ_{\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 -insature	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
<i>n</i> -esano, cicloesano	+11

Acidi carbossilici. La banda dovuta alla transizione $\pi \rightarrow \pi^*$ del gruppo carbossilico ($-\text{COOH}$) cade intorno a 180 nm e quella dovuta alla transizione intorno a 200-210 nm. Per esempio l'acido acetico in acqua mostra due massimi di assorbimento: a 180 nm (intenso) e a 204 nm ($\epsilon = 40$).

L'allungamento della catena alchilica produce un leggero effetto batocromo, soprattutto sulla banda R; l'acido palmitico in etanolo, per esempio, assorbe a 210 nm ($\epsilon = 50$).

L'anione carbossilato ($-\text{COO}^-$), a causa della delocalizzazione della carica negativa, subisce un lieve effetto batocromo rispetto all'acido indissociato.

Per gli acidi α, β -insaturi esistono tabelle che consentono di calcolare λ_{max} al variare dei sostituenti. La coniugazione e l'inserimento di gruppi alchilici hanno sempre un effetto batocromo.

Esteri. Si comportano sostanzialmente come gli acidi carbossilici. Gli esteri ciclici (lattoni) possono presentare variazioni rispetto agli omologhi a catena aperta.

Ammidi. La banda R (transizione $n \rightarrow \pi^*$) cade al di sotto di 200 nm. Per le ammidi cicliche (**lattami**) vale quanto detto per i lattoni.

Cloruri acilici. La banda R (transizione $n \rightarrow \pi^*$) subisce un forte effetto batocromo. Il cloruro di acetile in fase vapore, per esempio, assorbe a 274 nm ($\epsilon = 50$).

► Azotocomposti e nitrili

Gli azocomposti sono caratterizzati dal cromoforo $-\text{N}=\text{N}-$, che dà luogo a due tipi di assorbimento: uno nel lontano UV, dovuto alla transizione $\pi \rightarrow \pi^*$ (tipica del doppio legame $\text{C}=\text{C}$), e uno a 320-350 nm, dovuto alla transizione $n \rightarrow \pi^*$ (tipica del carbonile). Più precisamente, la banda per la transizione n cade a circa 350 nm ($\epsilon < 30$) per gli azocomposti alifatici in soluzione e a circa 320 nm ($\epsilon \simeq 21\,000$) per azocomposti aromatici.

I **nitrili** ($\text{R}-\text{CN}$) assorbono al di sotto di 160 nm; se sono coniugati l'assorbimento si sposta a circa 210 nm ($\epsilon \simeq 10\,000$).

► Nitro e nitrosoderivati nitrati e nitriti

Tutti questi composti contengono diversi tipi di legame fra l'azoto e l'ossigeno e mostrano un debole assorbimento nel vicino UV, dovuto alla transizione $n \rightarrow \pi^*$. Per esempio CH_3NO_2 in *n*-eptano assorbe a 275 nm ($\epsilon = 15$); $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ in etere assorbe a 300 nm ($\epsilon = 100$) e a 665 nm ($\epsilon = 20$).

I nitrati organici in *n*-pentano assorbono a circa 270 nm ($\epsilon \simeq 20$) e danno, invece di un massimo, un caratteristico punto di flesso. Il nitrito di butile in etanolo assorbe a 218 nm ($\epsilon = 1050$) e dà una serie di deboli bande ($\epsilon \simeq 17 \div 45$) fra 313 e 384 nm.