

10.9 ANALISI QUALITATIVA

Lo spettro di assorbimento molecolare che si ottiene nell'UV/visibile dipende dalla struttura elettronica della molecola che assorbe (nell'ambiente in cui si trova) e quindi dalle possibili transizioni²⁶ non solo fra livelli elettronici, ma anche fra livelli rotazionali e vibrazionali.

²⁶ Ovviamente le transizioni proibite dalle regole di selezione non danno luogo ad assorbimento o comunque danno bande di bassissima intensità.

²⁷ Nella figura non compaiono picchi dovuti a transizioni rotazionali perché lo spettro è stato registrato con una risoluzione bassa.

²⁸ In altre parole, come già ampiamente rilevato, la banda passante non è mai rigorosamente monocromatica.

Un caso particolarmente fortunato è quello del benzene in fase vapore (►fig. 10.17a), che dà uno spettro UV in cui si possono osservare in dettaglio numerosi picchi dovuti a transizioni vibrazionali²⁷, associati all'unica banda elettronica centrata su 254 nm.

La banda elettronica è tipica del sistema aromatico e corrisponde a una transizione proibita dalle regole di selezione in quanto riguarda stati simmetrici che, proprio perché tali, sono caratterizzati da piccoli momenti di dipolo. Il monocromatore, però, non riesce a discriminare in modo sufficiente fra fotoni di energia molto simile²⁸ e quindi si osservano picchi che corrispondono alle numerose transizioni dai livelli rotazionali e vibrazionali dello stato elettronico fondamentale ai livelli rotazionali e vibrazionali del primo stato elettronico eccitato. Il fenomeno è dovuto, oltre che alla particolare simmetria dell'anello aromatico, al fatto che si lavora con vapori di benzene; allo stato gassoso, infatti, la molecola è libera di ruotare e di vibrare mentre gli elettroni effettuano le transizioni ai livelli eccitati.

Nel caso dei vapori di nitrobenzene, che pure non è molto diverso dal benzene, la struttura fine dello spettro scompare del tutto (►fig. 10.18b): le centinaia di migliaia di righe si addensano e formano un'unica banda. Addirittura, se lo spettro viene registrato in soluzione (come nella maggior parte dei casi), scompaiono le bande dovute a transizioni rotazionali, perché le frequenti collisioni fra le molecole ne ostacolano la rotazione. Le collisioni, inoltre, provocano anche leggere variazioni nei livelli energetici e quindi si osserva un allargamento delle bande, più o meno accentuato, con una parziale sovrapposizione di alcune di esse; ciò è evidente, per esempio, nello spettro del benzene registrato in soluzione acquosa (►fig. 10.18c), in cui sono comunque visibili numerose delle bande elettronico-vibrazionali che lo caratterizzano.

Lo spettro UV/visibile, dunque, corrisponde all'*inviluppo* di tutte le bande elettronico-vibrazionali (e anche rotazionali, in alcuni casi) centrate in corrispondenza della lunghezza d'onda che corrisponde alla transizione più probabile (e quindi più intensa). In genere di queste bande si indica la lunghezza d'onda di massimo assorbimento (λ_{\max}) e il relativo coefficiente di assorbimento molare (ϵ_{\max}).

Per sfruttare lo spettro nelle analisi di tipo qualitativo, occorre conoscere i fattori da cui dipendono il valore di ϵ ²⁹ e la posizione di (λ_{\max}) per le principali porzioni strutturali delle molecole.

²⁹ Il coefficiente di assorbimento molare varia secondo il tipo di strumento, ma mantiene sempre lo stesso ordine di grandezza.

■ 10.9.1 Fattori che influenzano la posizione di λ_{\max}

Un gruppo funzionale, un legame o un sistema di legami che assorbe nella regione UV/visibile è detto cromoforo.³⁰ La posizione del massimo di assorbimento (λ_{\max}) di ogni cromoforo dipende sia dalla struttura del resto della molecola sia dall'ambiente in cui questa si trova.

³⁰ Originariamente il termine si riferiva solo ai sistemi che assorbono nel visibile che sono, appunto, «portatori di colore».

Effetto batocromo (o red shift). Consiste nello «spostamento verso il rosso», cioè a lunghezze d'onda maggiori, di (λ_{\max}). Questo effetto è causato dalla presenza, vicino al gruppo cromoforo, di particolari gruppi funzionali (detti, appunto, batocromi).

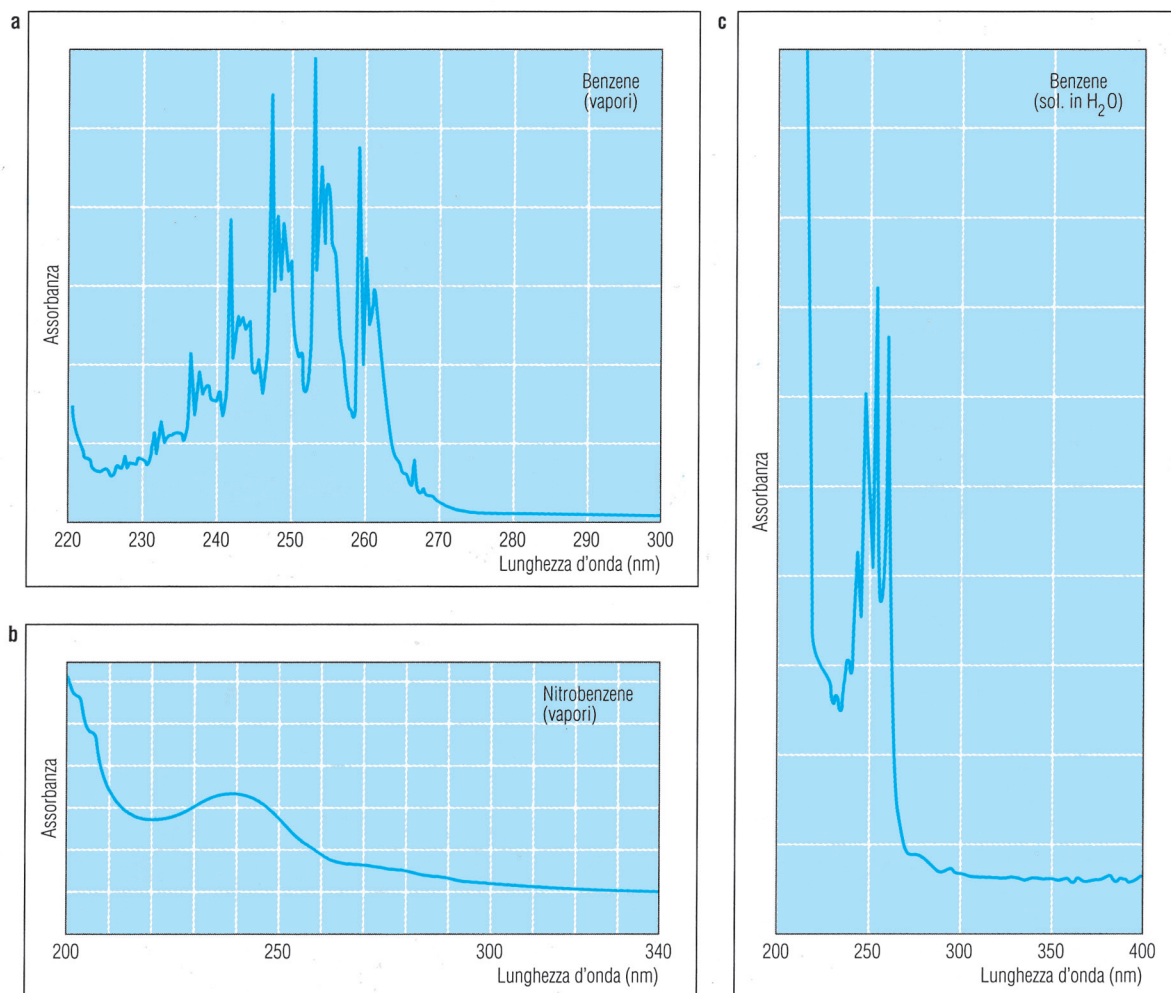


Figura 10.18

(a) Spettro del benzene (vapori); ogni picco rappresenta una banda vibrazionale, composta a sua volta da righe rotazionali non risolte (a causa dei limiti dello strumento). (b) Spettro del nitrobenzene (vapori). (c) Spettro del benzene (tracce, in acqua). [Spettrofotometro Shimadzu UV210]

Per esempio un doppio legame C=C in posizione α ³¹ a un carbonile comporta una delocalizzazione degli elettroni π e quindi la diminuzione dei dislivelli energetici fra orbitali, con un conseguente effetto batocromo.

I sostituenti alchilici hanno un simile effetto sulla banda B dell'anello benzenico (►fig. 10.19);³² infatti, a causa della iperconiugazione, gli elettroni a dei legami C-H alchilici partecipano alla risonanza dell'anello e quindi la delocalizzazione elettronica si amplia.

Effetto ipsocromo (o blue shift). Consiste nello spostamento di λ_{\max} verso lunghezze d'onda minori. Questo effetto è causato dalla presenza, vicino al gruppo cromoforo, di particolari sostituenti (detti, appunto, *ipsocromi*).

Per esempio in ambiente acido l'anilina si protona e si forma lo ione anilinio. Di conseguenza, il doppietto di non legame dell'azoto può partecipare in misura minore alla delocalizzazione con il sistema di elettroni π dell'anello aromatico e quindi al crescere dell'acidità lo spettro mostra uno spostamento di λ_{\max} verso lunghezze d'onda minori (►fig. 10.20), oltre alla comparsa delle caratteristiche «dita».³³

³¹ Si tratta di un sistema del tipo: $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$

³² Nella figura si nota anche la scomparsa della caratteristica struttura fine (a cinque «dita») della banda B del benzene, a causa della perdita di simmetria da parte dell'anello aromatico.

³³ Infatti con la protonazione dell'azoto si ricostituisce, sia pure in parte, la simmetria elettronica tipica dell'anello benzenico.

Effetto auxocromo. È dovuto alla presenza di un gruppo funzionale saturo (detto auxocromo) legato a un cromoforo; l'effetto, in genere, comporta un aumento sia di λ_{\max} sia di ϵ . I gruppi con doppietti di non legame (come $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, e così via) sono tipici auxocromi.

Effetto solvente. Il solvente può provocare una significativa variazione nei livelli energetici di una molecola. In particolare, un solvente polare, quando solvata una molecola, abbassa l'energia dello stato elettronico eccitato più di quella dello stato fondamentale, perché lo stato eccitato è più polare e quindi si solvata di più.

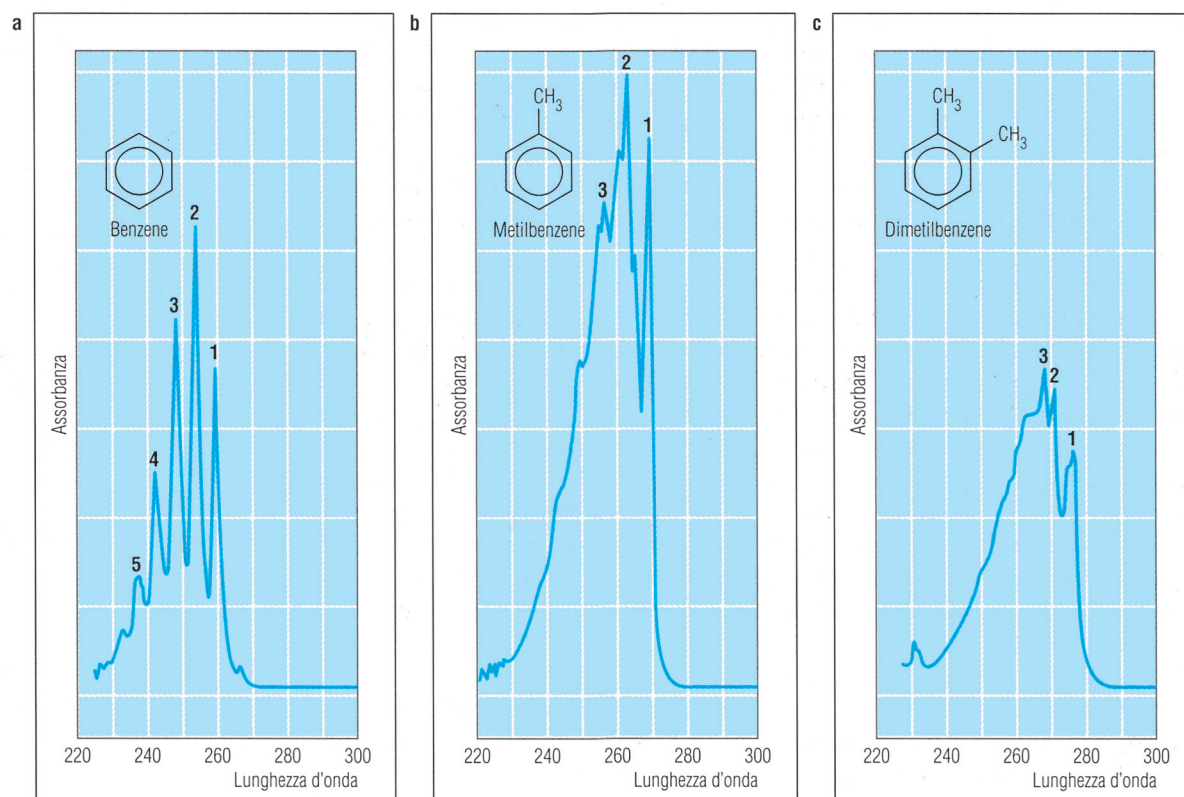


Figura 10.19

Effetto dei sostituenti alchilici sulla banda B del benzene; oltre a uno spostamento verso lunghezze d'onda maggiori, dovuto alla maggiore delocalizzazione del sistema elettronico, si osserva anche la scomparsa della caratteristica struttura fine dello spettro. **(a)** Benzene: **(1)** 260,5 nm; **(2)** 254,5

nm; **(3)** 248,5 nm; **(4)** 243 nm; **(5)** 238,5 nm. **(b)** Metilbenzene: **(1)** 268,5 nm; **(2)** 261,5 nm; **(3)** 255 nm, **(c)** 1,2-Dimetilbenzene: **(1)** 273,5 nm; **(2)** 265 nm. [Spettrofotometro Shimadzu UV210, fenditura 0,5 mm; tutte le soluzioni allo 0,1% in *n*-propanolo.

Per esempio la transizione $\pi \rightarrow \pi^*$, passando da *n*-esano a etanolo, sposta di $10 \div 20$ nm verso il rosso: la transizione, dunque, diventa «più facile» in un solvente più polare. La transizione $n \rightarrow \pi^*$ per l'acetone, invece, mostra il seguente comportamento:

<i>n</i> -esano	279 nm
etere etilico	277 nm
etanolo	272 nm
acqua	264,5 nm
HCl conc.	259 nm

La transizione, evidentemente, diventa «più difficile» e l'assorbimento si sposta verso lunghezze d'onda minori. Nello stato eccitato, infatti, diminuisce la tendenza della molecola a formare legami idrogeno con un solvente polare e di conseguenza aumenta il dislivello di energia con lo stato fondamentale.

Nel caso del fenolo (►fig. 10.21), il passaggio da un solvente non polare all'acqua e poi a una soluzione alcalina disturba la distribuzione elettronica dell'anello aromatico e perciò scompaiono le caratteristiche bande del sistema benzenico. Inoltre, la formazione di ioni fenato accentua la delocalizzazione elettronica e quindi λ_{\max} si sposta verso lunghezze d'onda maggiori.

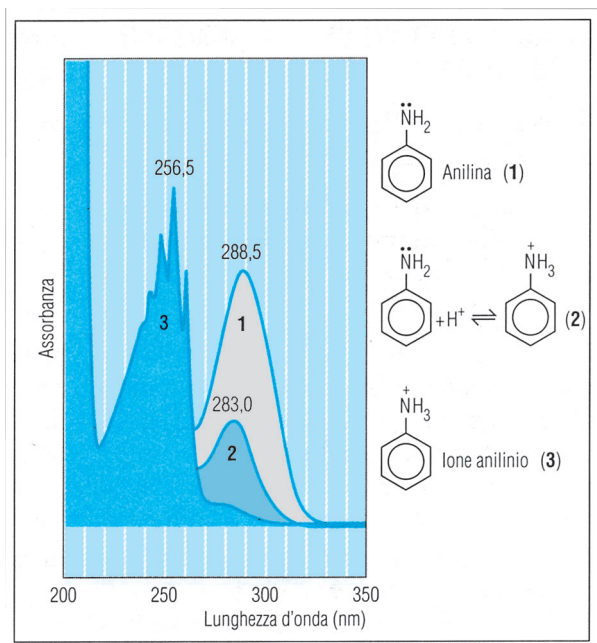


Figura 10.20

Effetto del pH sulla banda B dell'anilina. All'aumentare della acidità, oltre a uno spostamento verso lunghezze d'onda minori, dovuto alla minore delocalizzazione del sistema elettronico, si osserva anche la comparsa della caratteristica struttura fine dello spettro. (1) Anilina in *n*-propanolo: $\lambda_{\max} = 288,5$ nm; (2) in soluzione acquosa leggermente acida per HCl: $\lambda_{\max} = 283,5$ nm; (3) in soluzione acquosa acida: $\lambda_{\max} = 256,5$ nm. [Spettrofotometro Shimadzu UV210, fenditura 1 mm].

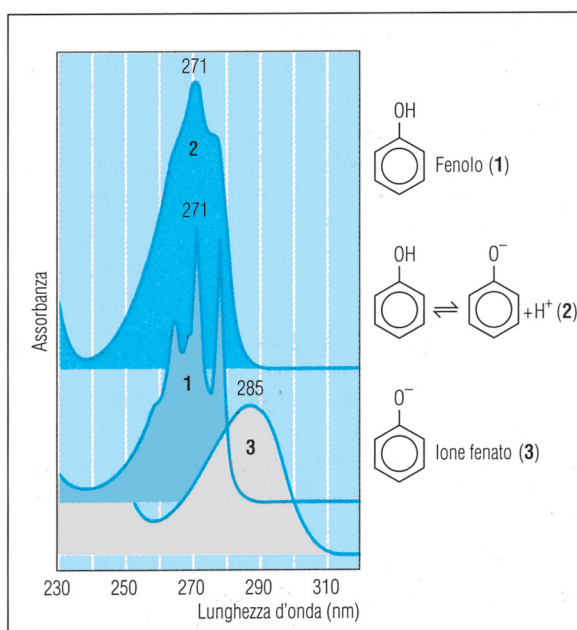


Figura 10.21

Effetto del solvente (e del pH) sulla banda B del fenolo: (1) in *n*-pentano: $\lambda_{\max} = 271$ nm; (2) in acqua: $\lambda_{\max} = 271$ nm (3) in NaOH circa 0,5 M: $\lambda_{\max} = 285$ nm. Oltre a uno spostamento verso lunghezze d'onda minori, dovuto alla minore delocalizzazione del sistema elettronico, si osserva anche la scomparsa della caratteristica struttura fine dello spettro. [Spettrofotometro Shimadzu UV210, fenditura 1 nm].

10.9.2 Fattori che influenzano l'intensità delle bande di assorbimento

Il valore del coefficiente molare di assorbimento (ϵ) di un cromoforo dipende da quattro fattori:

1. Probabilità della transizione elettronica.
2. Variazione del momento di dipolo che essa comporta.
3. Natura del solvente.
4. Tipo di sostituenti.

Per esempio in *n*-esano l'acetone mostra una banda debole ($\epsilon = 14,8$) a 279 nm e una intensa ($\epsilon = 10000$) a 188 nm; la prima transizione, dunque, è assai meno probabile della seconda. Ma non solo. La transizione $n \rightarrow \pi^*$ del carbonile riguarda esclusivamente

l'atomo di ossigeno e quindi non comporta una variazione significativa del momento di dipolo. La transizione $\pi \rightarrow \pi^*$ invece, comporta una grande variazione del momento di dipolo (in pratica, lo stato eccitato corrisponde alla struttura dipolare $\overset{+}{\text{C}} - \overset{-}{\text{O}}$) e quindi la banda ad essa relativa è più intensa.

In generale, per valutare quanto «pesa» la variazione del momento di dipolo sul valore di ϵ , si può scrivere la struttura elettronica dello stato eccitato: tanto maggiore è la separazione di carica, cioè la polarità dello stato eccitato, tanto più intenso è l'assorbimento.

L'influenza del solvente sul valore di ϵ , in realtà, è modesta. Per esempio, la banda dell'acetone a 279 nm in *n*-esano ($\epsilon = 14,8$) si sposta a 264,5 nm in acqua ($\epsilon = 17,4$).

Infine, alcuni sostituenti, agendo sull'assetto elettronico della molecola, possono influenzare sia la probabilità della transizione sia l'entità della variazione del momento di dipolo con un **effetto ipercromo** (aumento di ϵ) oppure **ipocromo** (diminuzione di ϵ) sull'assorbimento.

10.9.3 Scelta del solvente

Un ipotetico solvente «ideale», per la registrazione di spettri UV/visibile, non deve assorbire a nessuna lunghezza d'onda di questa gamma spettrale; tuttavia, nessun solvente «reale» (►fig. 10.22) soddisfa questo requisito.

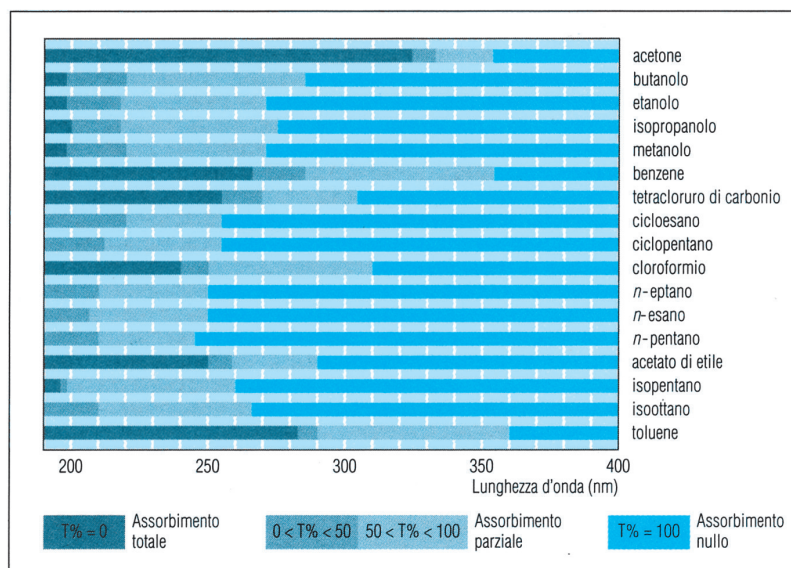


Figura 10.22

Trasmittanza percentuale dei principali solventi usati in spettrofotometria UV/visibile. Tutte le misure sono state effettuate con cuvette da 1 cm, usando acqua come riferimento.

L'acqua di grado analitico e disaerata (bollita di fresco) è il solvente di uso più comune, ma molti composti organici si solubilizzano solo in alcoli o in alcani.

Per evitare interferenze di eventuali impurezze, è consigliabile usare sempre solventi «puri per spettrofotometria»; *n*-esano e cicloesano, per esempio, contengono spesso tracce di benzene, che deve essere eliminato mediante passaggio su gel di silice.³⁴

³⁴ Per purificare 1,0-1,5 L di cicloesano, oppure 2 L di *n*-eptano o 4 L di *iso*-ottano occorrono circa 400 g di gel di silice.

10.9.4 Spettro di assorbimento dei composti organici

Gli spettri UV/visibile non sono particolarmente adatti all'analisi qualitativa. Essi, infatti, non consentono il livello di approfondimento tipico degli spettri IR (*v.* Capitolo 11) perché in genere sono poco dettagliati (soprattutto nel caso di soluzioni) e quindi possono essere usati ben poco per identificare le molecole. In generale, comunque, lo

spettro UV/visibile è utile per *escludere la presenza di particolari strutture (come doppi legami coniugati o anelli benzenici) nella molecola in esame.*

Infatti alcuni gruppi funzionali e alcuni legami, indipendentemente dalla molecola di cui fanno parte, assorbono in una zona spettrale caratteristica, più o meno ampia, e con una intensità caratteristica. Ciò consente di usare la spettrofotometria UV/visibile a due diversi livelli nell'indagine strutturale:

- anzitutto per scegliere fra diverse strutture alternative. Per esempio l'assenza di assorbimento apprezzabile intorno a 230-280 nm permette di escludere la presenza di anelli benzenici; oppure, l'assenza di assorbimento al di sopra di 180 nm permette di escludere la presenza di qualsiasi tipo di doppio legame;
- a un maggiore livello di approfondimento, è possibile imputare ai diversi gruppi funzionali un particolare effetto sulla λ_{\max} di un altro gruppo adiacente: è il caso di gruppi carbonilici α,β -insaturi e di doppi legami C=C coniugati.

La figura 10.23 riassume le principali transizioni nell'UV/visibile di composti organici; nel par. 10.11, invece, vengono trattati gli assorbimenti tipici delle principali classi di composti organici.

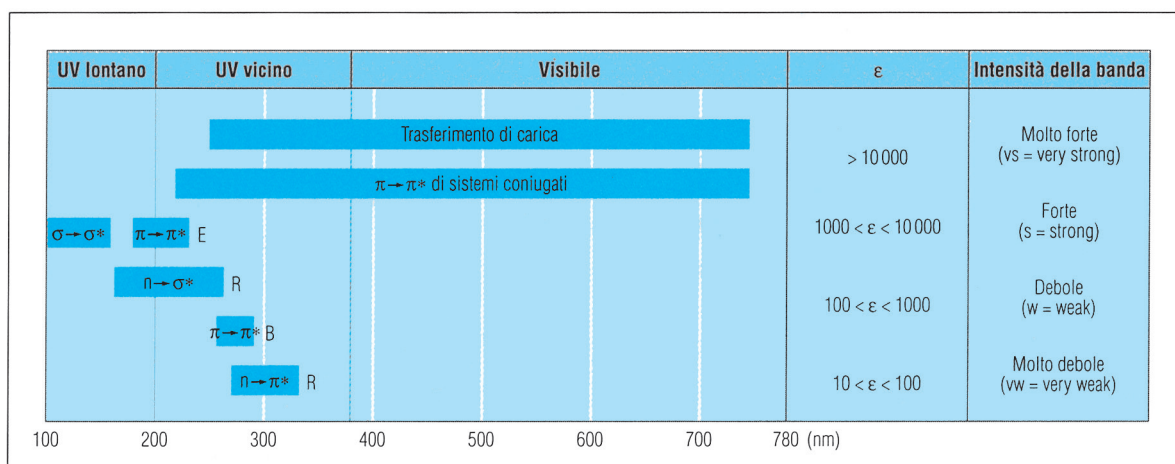


Figura 10.23
Transizioni elettroniche dei composti organici e caratteristiche delle relative bande di assorbimento.

10.9.5 Ricerca dei cromofori

In effetti, i casi in cui lo spettro UV/visibile può servire alla identificazione di gruppi funzionali nei composti organici non sono molti: dieni e trieni coniugati, composti aromatici e gruppi carbonilici coniugati con doppi legami.

Nella ricerca di gruppi funzionali è importante considerare sia λ_{\max} sia ϵ , con alcuni riferimenti generali.

- **Assorbimenti molto intensi** nell'intervallo 200-300 nm ($\epsilon = 10\,000 \div 20\,000$) indicano sistemi di almeno due cromofori coniugati, uguali o diversi fra loro. Se la banda è ancora più spostata verso il visibile, la coniugazione è ancora più estesa.
- **Assorbimenti deboli o di media intensità** nell'intervallo 210-300 nm ($\epsilon = 200 \div 8000$) indicano sistemi aromatici con sostituenti alchilici e anche transizioni $n \rightarrow \sigma^*$ di atomi con doppietti di non legame.

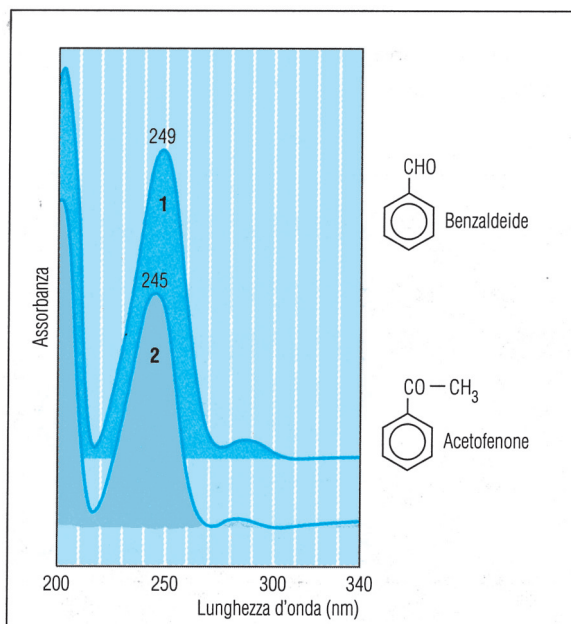
- **Assorbimenti molto deboli** nell'intervallo 200-300 nm ($\epsilon = 10 \div 100$) indicano transizioni $n \rightarrow \pi^*$ tipiche di C=O, N=O, N=N, C=S, e così via.
- **Assorbimenti molto deboli** nell'ampio intervallo 400-1500 nm ($\epsilon = 20 \div 1000$), sono dovuti a transizioni di tipo $d \rightarrow d$ o $f \rightarrow f$ di metalli di transizione o lantanidi.
- **Assorbimenti molto intensi** vicino al visibile ($\epsilon = 30\,000 \div 50\,000$) indicano bande di trasferimento di carica intermolecolari o intramolecolari. In genere, comunque, si riferiscono a composti di coordinazione.

10.9.6 Caratterizzazione e identificazione dei composti

Quando le bande di assorbimento nell'UV/visibile, in genere ampie, non hanno una struttura sufficientemente risolta, gli spettri di sostanze simili appaiono praticamente uguali. Per esempio gli spettri UV/visibile di benzaldeide e acetofenone (►fig. 10.24) appaiono molto simili, ma possono comunque essere usati per distinguere i due composti ricorrendo a particolari elaborazioni dei segnali: l'analisi differenziale degli *spettri in derivata* oppure il metodo dei *quozienti di assorbanza*.

Figura 10.24

(1) Benzaldeide (tracce, in acqua): $\lambda_{\max} = 249$ nm; (2) acetofenone (tracce, in acqua): $\lambda_{\max} = 245$ nm. [Spettrototometro Shimadzu UV210, fenditura 1 nm].



Nota: l'assorbimento UV/visibile dei composti organici è trattato nel paragrafo 10.11.