8 Espectroscopia na região infravermelho



8.1 O espectro eletromagnético e a excitação molecular

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético entre as regiões do visível e das microondas (figura 8.01). A porção de maior utilidade para a análise de grupos funcionais de estruturas orgânicas, esta situada entre 4000 e 400 cm⁻¹.



Figura 8.01 Espectro eletromagnético e a excitação molecular. (Baseado em Bruice, 2006))

A espectroscopia no infravermelho, fornece evidencias da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular (figura 8.01). As ligações covalentes que constituem as moléculas orgânicas estão em constantes movimentos axiais e angulares. A radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. O processo é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma serie de bandas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional, desta forma, as linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas no espectro.As posições das bandas no espectro podem ser apresentadas em número de ondas, utilizando a unidade centímetro inverso (400- 400cm⁻¹) ou em micrômetros (2,5- 16 µm).

8.2 Espectrômetro

A radiação no infravermelho atravessa a amostra a ser analisada, a radiação transmitida é comparada com aquela transmitida na ausência de amostra. O espectrômetro (figura 8.02) registra o resultado na forma de uma banda de absorção. Um espectrômetro de grande sensibilidade é o espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR), que empregam um interferômetro de Michelson, que tem a finalidade de dividir o feixe da radiação da fonte de infravermelho de tal forma que ele reflita simultaneamente a partir de um espelho em movimento e de um espelho fixo. Os feixes refletidos voltam a se combinar e passam através da amostra para o detector e são reproduzidos na forma de um gráfico de tempo contra a intensidade do sinal denominado de interferograma.



Figura 8.02 Espectrômetro com transformada de Fourier .(Solomons, 2005)

8.3 Forma do espectro

A radiação infravermelha quando absorvida por uma molécula orgânica, converte-se em energia de vibração molecular. O espectro reflete o movimento vibracional e costuma aparecer em forma de bandas.



A localização de uma banda de absorção no infravermelho pode ser especificada em unidades relacionadas com a freqüência (v) pelo seu comprimento de onda (λ) medidos em centímetro ou através de seu comprimento de onda (λ) medidos em micrômeros: v = 1/ λ (λ em cm) ou v = 10000/ λ (λ em μ m).

A intensidade da banda é medida pela transmitância ou pela absorvância. A transmitância é definida pela razão entre a energia transmitida e a energia incidente na amostra analisada e a absorvância é o logaritmo na base dez do recíproco da transmitância:

T = Et / Ei A = log 1 / T

A possibilidade de dois compostos diferentes terem o mesmo espectro no infravermelho é improvável, é por este motivo, que cada função orgânica apresenta no espectro a região de impressão digital na faixa de 900 – 1300 cm⁻¹. A figura 8.3 mostra o espectro do octano, perceba que a intensidade da banda esta vinculada à transmitância (eixo das ordenadas) enquanto que a localização da banda é percebida no eixo das abicissas e é apresentada em número de onda (figura 8.03).



Figura 8.03 espectro do octano. (Solomons, 2005).

8.4 Vibrações moleculares

A energia fornecida pela radiação no infravermelho é da ordem de 2 a 15 Kcal e tende a afetar os níveis vibracionais de uma ligação química. As vibrações moleculares (figura 8.04) podem ser de dois tipos: deformações axiais e deformações angulares. Quando a deformação ocorre na direção do eixo da molécula, à distância interatômica aumenta e diminui alternadamente e o modo de vibração é denominado estiramento ou deformação axial. As vibrações de deformação angular correspondem ao movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula, sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem. Essa de formaçãos recebem a denominação de deformação angular simétrica e assimétrica no plano e deformação angular simétrica e assimétrica fora do plano.



Figura 8.04.Deformações angulares.(Solomons, 2005).

8.5 Estimativa matemática para freqüência de absorção

A rigidez das ligações é medida pela constante de força K. Esta é a mesma constante da lei de Hooke para força de restauração de uma mola. Força = -K x deslocamento. Em suas vibrações, as ligações covalentes comportam-se como se fossem molas minúsculas conectando os átomos, quando os átomos vibram, elas podem vibrar apenas em determinadas freqüências, como se as ligações estivessem "sintonizadas". Em função disso, os átomos ligados covalentemente têm apenas níveis de energia vibracionais específicos. A excitação de uma molécula de um nível de energia vibracional para outro ocorre apenas quando o composto absorve a radiação no infravermelho de uma energia específica, significando um comprimento de onda ou freqüência específico, desde que:

$$\Delta \mathbf{E} = \mathbf{h} \cdot \mathbf{v}$$

A freqüência de uma determinada vibração de estiramento em um espectro no infravermelho pode estar relacionada aos seguintes fatores: massa relativa dos átomos; constante de força das ligações; geometria dos átomos. Átomos leves vibram a freqüências mais altas do que os átomos mais pesados. As ligações triplas são mais rígidas do que as duplas, que são mais rígidas que as ligações simples, logo as ligações triplas vibram a freqüências mais altas. O valor numérico da freqüência de absorção pode ser estimado através da equação matemática derivada da lei de Hooke.

$$\overline{\nu} = \frac{1}{2 \pi C} \left(\frac{f}{\frac{M_x \cdot M_y}{M_x \cdot + M_y}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\overline{\nu}}{\nu} \text{ frequência vibracional em cm}^{-1}$$
C velocidade da luz em cm / seg
f constante de força da ligação em dinas/cm
M_x e M_y massas dos átomos X e Y em gramas

8.6 Freqüência dos modos de vibração de algumas ligações

Observe a freqüência de estiramento de alguns grupos envolvendo o hidrogênio (átomo leve), ocorrem a freqüências relativamente altas. As ligações formadas por carbonos com hibridação sp ocorrem na faixa de 2100 - 2260 cm⁻¹ (figura 8.05).

Ligação	Função	Faixa de absorção(cm ⁻¹)
-О-Н	Acool, fenol, enol, acido carboxilico	3650 – 3200, aguda aberta
-R2NH	Aminas secundarias, 1 banda	3400 – 3140, media
-NH2	Amina primarias. 2 bandas	3400 – 3350, media
-C-H	Em alcanos	2962 – 2853, forte
-C-H	Em alcenos	3095 - 3010
-СО-С-Н	Em aldeidos	2900 - 2800, 2700 - 2775
–C≡C–, C≡N	Alcinos e nitrilas	2500 - 2000
R2C=O	Em carbonilas	1630 - 1850
H2C=CH2	Em alcenos	1680 - 1650
-C=C-	Em aromáticos	1600 - 1650, 1450 - 1500

Figura 8.05. Freqüência de absorção de alguns grupos funcionais.(Silverstein, 1979)

Região de estiramento axial, 3600–3200 cm⁻¹. Bandas fortes nesta região indicam a presença do grupo –OH, –NH– e Carbono-Hidrogênio. Bandas fracas são na região de 2800–2900 cm⁻¹ podem indicar o estiramento axial da ligação –CH do grupo formila de aldeídos. Bandas fortes em torno de 2900 cm⁻¹ aparecem em quase todos os espectros de compostos orgânicos, pois são decorrentes da presença do estiramento C–H. Região de estiramento da carbonila, 1850–1650 cm⁻¹ (figura 8.05).

Bandas fortes nesta região indicam a presença do grupo carbonila dos diversos compostos carbonilados. Essas absorções são deslocadas de 30-40 cm⁻¹ para freqüências mais baixas em sistemas α , β insaturados.

Região de absorção de núcleos aromáticos, 900–650 cm⁻¹. Bandas fortes nesta região indicam a presença da vibração angular fora do plano de C–H de aromáticos. A confirmação do anel aromático é feita na região de 1600–1500 cm⁻¹, através da banda de absorção da ligação C=C do anel.Região de Nitrilas e alcinos, 2300–2000 cm⁻¹. Bandas fortes ou medias nesta região indicam a presença da absorção da ligação C=C e C=N de alcinos e nitrilas respectivamente. Região de estiramento de –C–O, 1200–1000. Bandas fortes nesta região indicam presença da ligação –C–O– de álcool, éteres e etc.

8.6.1 Grupos funcionais carbonilados

Um grupo que fornece um pico de absorção notável nos espectros no IV é o grupo carbonila. Esse grupo está presente nos aldeídos, nas cetonas, nos éteres, nos ácidos carboxílicos, nas amidas, assim por diante.

A freqüência de estiramento da ligação dupla carbono-oxigênio dá um pico forte entre 1630 e 1850 cm⁻¹. A localização exata do pico depende-se se ele é originário de uma cetona, de um aldeído, de um acido carboxílico, e assim por diante (figura 8.06).



Figura 8.06.Banda de absorção de carbonila de algumas funções.

8.7 Espectro de algumas funções orgânicas

As regiões mais importantes do espectro de infravermelho estão envolvendo o início e o final do espectro, e compreendem as faixas de 4000- 1300 cm⁻¹ (2,5-7,7 μ m) e 900-690 cm⁻¹ (11-15,4 μ m). A região inicial, de alta energia é chamada região dos grupamentos funcionais, aqui se encontra as absorções de hidroxila de álcool, acido carboxílico, fenol , enol, vibrações de –NH de aminas primárias e secundárias, grupo carbonila e outros. A ausência de bandas fortes na região de 900-690 cm⁻¹ (11-15,4 μ m) indica ausência de esqueleto aromático na estrutura. A região intermediária, que compreende a faixa de 1300-900 cm⁻¹ (7,7- 11 μ m) é conhecida como região de impressão digital por ser muito importante para a determinação da estrutura.

8.7.1 Compostos aromáticos

O espectro de compostos aromáticos apresenta na região de 5-6 micrometros as chamadas bandas de combinação. Na região de 700-690 cm⁻¹ aparecem as bandas de absorção de –CH angular fora do plano, essas bandas mostram informações a respeito da posição dos substituintes no anel. Na faixa de 1400-1600 cm⁻¹ estão localizadas as bandas de C = C do anel.

Bandas de -CH angular fora do plano.







As ligações carbono-hidrogênio do anel são responsáveis por uma banda intensa de absorção angular fora do plano de -CH, na região 900-690 $\rm cm^{-1}$



Figura 8.08. Espectro do 1,2-dimetilbenzeno.(Pavia, 1996).





Figura 8.09. Espectro do 1,3-dimetilbenzeno. (Pavia, 1996).





Figura 8.10. Espectro do 1,4-dimetilbenzeno. (Pavia,1996).

8.7.2 Álcoois e fenóis



Os grupos hidroxila de álcoois e fenóis são também fáceis de reconhecer nos espectros no infravermelho através de suas absorções de estiramento O – H (figura 8.11). Essas ligações fornecem também evidencias diretas para a ligação de hidrogênio.



Figura 8.11. Espectro do 2-butanol. (Pavia, 1996).

Se um álcool ou fenol está presente como uma solução muito diluída em um solvente que não pode contribuir para a ligação de hidrogênio, a absorção O – H ocorre como um pico muito pronunciado na região $3590 - 3650 \text{ cm}^{-1}$. As vibrações de estiramento axial da ligação –C – O em álcoois e fenóis se encontram na região de 1260-1000 cm⁻¹ (7,93-10 µm). A vibração angular no plano da ligação –O – H aparece na região de 1420 – 1330 cm⁻¹ (7,93-10 µm).



Figura 8.12.Espectro do p-hidróxitolueno. (Pavia, 1996).



Figura 8.13. Espectro do hexanol (Brown, 1995).







Figura 8.15. Espectro do Ciclopentanol (Fessenden, 1982).

8.7.3 Espectro de Ácidos carboxílicos

Os dímeros de ácidos carboxílicos produzem uma absorção de deformação axial do grupo hidroxila de forma intensa e muito larga na região de $3300 - 2500 \text{ cm}^{-1}$. As bandas de estiramento ou deformação axial aparecem superpostas com a banda da hidroxila.A banda de estiramento axial de carbonila, para ácidos carboxílicos alifáticos saturados é cerca de 1760 cm⁻¹.



Figura 8.16. Espectro do ácido propanóico. (Solomons, 2005)



Figura 8.17. Espectro do ácido pentanóico. (Bruice, 2006).



Figura 8.18. Ácido heptanóico.(Silverstein, 1979).

8.7.4 Aldeídos e cetonas

As cetonas normalmente mostram uma freqüência de absorção de carbonila por volta de1715 cm⁻¹ enquanto que a carbonila de aldeído se apresenta em torno de 1725cm⁻¹. O espectro da butanona apresenta a vibração de estiramento axial da ligação –C- H por volta de 3000 cm⁻¹. O grupo carbonila mostra vibração molecular em torno de 1715 cm⁻¹.



O grupo carbonila de aldeído mostra banda de absorção na região de 1690 - 1740 cm⁻¹. A substituição de hidrogênio alfa por um átomo eletronegativo aumenta a freqüência de absorção.

O acetaldeído absorve em 1730 cm⁻¹ e o tricloroacetaldeído em 1768 cm⁻¹. A presença de insaturação em aldeídos α, β insaturados desloca a absorção de carbonila para 1685 cm⁻¹. Os aldeídos apresentam duas bandas de deformação axial de –CH do grupo formila na região de 2830- 2695 cm⁻¹.

Quando existe a ocorrência de espectros de isômeros de função, esta banda por ser característica de aldeído, serve para diferenciar um aldeído de uma cetona.



Figura 8.20. Espectro do butiraldeído. (Fessenden, 1982).

8.7.5 Aminas

Soluções muito diluídas de aminas primárias e secundárias também fornecem picos pronunciados na região de 3300-3500 cm⁻¹ originários de vibrações de estiramento N – H livres. A amina primaria fornece dois picos pronunciados originários do estiramento simétrico e assimétrico das duas ligações N – H; a amina secundaria origina apenas uma absorção de estiramento. A amina terciária, uma vez que não têm ligação N – H, não absorve nessa região. O espectro no infravermelho das aminas primária, secundária e terciária estão nas figuras 8.21, 8.22, 8.23 e 8.24.



As aminas secundárias apresentam uma única banda fraca na região 3350 - 3310 cm⁻¹ (2,98 – 3,02 μ m). A formação de ligação hidrogênio desloca estas bandas de absorção para comprimentos de onda maiores.



A amina terciária não mostra banda na região de 3400-3330cm⁻¹. As bandas de absorção da ligação C-N não conjugada, em aminas primária, secundaria e terciária costumam aparecer na região entre 1250-1020 cm⁻¹ e são bandas de intensidade média a fraca.



Figura 8.23. Tripropilamina. (Fessenden, 1982).



Figura 8.24. Isopentilamina.(Bruice, 2006).



9.1 Introdução

A espectroscopia na região do ultravioleta e do visível fornece informações a respeito da interação entre a matéria e a radiação eletromagnética. Essa radiação apresenta tanto as propriedades de partícula quanto às de ondas. A absorção de luz ultravioleta ou visível por uma molécula é, geralmente, o resultado de uma transição eletrônica, e pode ser estudada pela espectroscopia eletrônica. Dependendo da energia necessária para a transição eletrônica, a estrutura orgânica absorverá a luz ultravioleta ou a luz visível. A luz ultravioleta é a radiação eletromagnética com comprimento de onda entre 180 e 400 nanômetros (nm), enquanto que a luz visível tem comprimento de onda entre 400 e 780 nm. O valor de 1 nm corresponde a 10^{-9} m. O comprimento de onda (λ) é inversamente proporcional a energia, sendo assim, a luz ultravioleta possuí maior energia que a luz visível.Quando uma molécula é irradiada com luz UV ou visível pode ocorrer uma transição eletrônica, durante a qual a molécula absorve um quantum de energia e um dos elétrons é excitado do orbital que ocupa no estado fundamental a outro de maior energia.A freqüência da absorção é dada pela relação:

$\Delta \mathbf{E} = \mathbf{h} \cdot \mathbf{c} / \lambda$

onde ΔE é a variação de energia envolvida na transição; h é a constante de Planck 6,62. 10^{-27} erg.s; c é a velocidade da luz da luz e λ é o comprimento de onda

A transição eletrônica só ocorre se a freqüência da radiação for correspondente a separação de energia entre dois orbitais moleculares envolvidos.

9.2 Energia e a Excitação Molecular.

Uma molécula absorvendo energia proveniente de radiação eletromagnética pode sofrer vários tipos de excitação.Esta excitação pode causar vários tipos de efeitos (movimentos mecânicos ou eletrônicos) na molécula. A radiação localizada na região do ultravioleta e do visível provoca excitação eletrônica na molécula. A localização da região ultravioleta do espectro eletromagnético é mostrada na figura 9.1.



Figura 9.1 Localização da região ultravioleta e visível (McMurry, 2005).

A absorção de energia na região do ultravioleta produz modificações na energia eletrônica da molécula em conseqüência de transições dos elétrons de valência da molécula. As transições correspondem à excitação de um elétron de um orbital molecular totalmente ocupado (usualmente um orbital não ligante ou um orbital pi ligante) a um orbital de energia superior (geralmente o primeiro orbital antiligante pi ou sigma). Chamamos de orbital não ligante aquele que contém os elétrons não envolvidos diretamente na ligação de um dado elemento, ainda que situados na camada de valência. Por exemplo, o oxigênio na molécula da água, os outros quatro encontram-se em dois orbitais ditos não ligantes.





Figura 9.2 Transições eletrônicas (Pavia, 1996).

Os espectros no UV e Visível, registrados para as moléculas, são espectros de absorção e são obtidos colocando-se as substâncias em um espectrômetro que analisa a energia transmitida e a compara com a energia incidente, a cada comprimento de onda.

Como muitos dos estados de excitados tem duração muito curta o excesso de energia acumulado no estado excitado favorece a reemissão de luz, como fluorescência ou fosforescência, ou conversão da energia em calor. A quantidade de energia envolvida na excitação é inversamente proporcional ao valor do comprimento de onda necessário para causar a transição. A luz de menor comprimento de onda contém mais energia do que a de maior comprimento de onda.

Chama-se $\lambda_{máx}$ o comprimento de onda correspondente a absorção do máximo da banda de absorção (o pico da banda). A intensidade da banda é dada pelo coeficiente de extinção molar (absortividade molar) ϵ , habitualmente utilizada como log ϵ , obtido da lei de Lambert-Beer como:

$$\mathbf{\mathcal{E}} = \frac{\log I_0 / I}{C \cdot L} \qquad \mathbf{\mathcal{E}} = \frac{A}{C \cdot L} \qquad \mathbf{\mathcal{E}} \cdot C \cdot L = A$$

 I_O é a intensidade da luz incidente; I é a intensidade da luz transmitida log $I_O/I = A$ (absorbância) ,como geralmente registram os instrumentos. C é a concentração em moles/I e L comprimento do tubo que contém a amostra.

9.3 Espectrofotômetro

Um espectrofotômetro fotoelétrico registrador moderno possui cinco áreas: *fonte de radiação, monocromador, fotômetro, área da amostra, área dos detectores.* A fonte de radiação adequada para a região do UV é um tubo de descarga de hidrogênio.Quando precisamos estudar absorções na região do visível, substituímos por uma lâmpada incandescente de tungstênio.O monocromador dispersa a luz proveniente da fonte em comprimentos de onda separados. Esta luz monocromatizada é subdividida em dois feixes: referência e amostra, que passam através das respectivas áreas e vão posteriormente ao fotômetro, onde suas intensidades são comparadas.Uma diferença de intensidade gera um sinal que é ampliado via uma série de tubos fotomultiplicadores e o sinal é registrado pela pena acoplada aos contatos de resistência variável. Um espectro no UV-Visível é normalmente obtido em fase vapor ou em solução. Para espectros de gases, utilizam-se células com entrada e saída, com caminhos óticos variando de 0,1 até 100nm.As células utilizadas para soluções são mais comumente de 1cm, feitas de quartzo e comportam aproximadamente 3ml de solução.

Ao preparar-se uma solução, pesa-se cuidadosamente a amostra e dilui-se a um volume conhecido.O processo é repetido no caso de absorções muito intensas.Os solventes mais usados em UV são o etanol 95%, o ciclo hexano e o 1,4-dioxano, principalmente pela sua região de absorção (geralmente abaixo de 200nm).

9.4 Excitação Eletrônica do butadieno

Quando a radiação ultravioleta incide na estrutura do 1,3-butadieno, ocorre uma excitação eletrônica e um elétron é promovido do orbital molecular ocupado de maior

energia (HOMO) para um orbital molecular desocupado de mais baixa enrgia (LUMO). Esta transição eletrônica é denominada de $\pi \rightarrow \pi^*$ (pi para pi asterístico).



Figura 9.3. Excitação eletrônica do butadieno.(Brown, 1995)

Esta transição eletrônica corresponde a uma banda de absorção visualizada no espectro, que mostra a absortividade molar como responsável pela intensidade da banda. A localização da banda é indicada no eixo das abicissas.



Figura 9.4 Espectro do 1,3-butadieno (McMurry, 2005).

9.5 Feição espectral – cromóforos

A feição espectral depende muitas vezes do grupo cromóforo presente na estrutura orgânica. É denominado de cromóforo qualquer grupo insaturado (sistema conjugado de ligações pi) presente na estrutura orgânica. Se uma série de compostos apresentar o mesmo grupo cromóforo e mostrar ausência de heteroátomos que são elementos que podem causar variação no comprimento de onda absorvido, certamente estas estruturas terão a mesma feição espectral e mostrarão quase o mesmo comprimento de onda para a absorção da radiação ultravioleta. As estruturas a seguir apresentam o mesmo cromóforo, e por este motivo terão espectros muito parecidos com comprimentos de onda de absorção bem próximos.



9.6 Efeitos que ocasionam variações no λ_{Max} de absorção

Efeito batocrômico: É o deslocamento das bandas de absorção para um comprimento de onda maior devido a efeitos de substituição ou de solvente. O efeito batocrômico provoca o deslocamento da banda de absorção para o vermelho. Este efeito aparece quando substituímos hidrogênio de um sistema conjugado por um radical alquila.





O efeito batocrômico que ocorre devido à substituição de grupo alquila é causado pelo efeito de hiperconjugação (mobilidade dos elétrons sigma do alquila para interação com o cromóforo).



Átomos como oxigênio, enxofre e nitrogênio perto da ligação etilênica produzem deslocamento batocrômico.

C=C
$$\lambda$$
=165 nm
C=C-SH λ =228 nm

Efeito hipsocrômico: É o deslocamento da banda de absorção para um comprimento de onda menor devido a efeitos de substituição ou de solvente. A banda de absorção é deslocada para o azul.

Efeito hipercrômico: É observado através do aumento da intensidade da banda de absorção.

Efeito hipocrômico: É observado pela diminuição da intensidade da banda de absorção.

9.7 Compostos carbonilados

As cetonas e aldeídos de cadeia saturada produzem três bandas de absorção, duas podem ser observadas na região do ultravioleta distante. A transição $\pi \to \pi^*$ absorve em 190 nm e a transição $n \to \sigma^*$ em 150 nm, a terceira banda (banda R) aparece na região de 270-300 nm do ultravioleta próximo. A banda R é fraca $\varepsilon_{max} < 30$ e resulta da transição proibida de um elétron n ao orbital π^* , que é o orbital desocupado de menor energia do grupo carbonila. A banda R ($n \to \pi^*$) de carbonilas e nitro-compostos $\varepsilon_{máx} < 30$, apresenta efeito hipsocrômico quando se aumenta a polaridade do solvente, devido à formação de ligação hidrogênio com o solvente.

Composto	$\lambda_{max}(nm)$	ϵ_{max}	Solvente	
Acetaldeído	293	11,8	Hexano	
Ácido acético	204	41	Etanol	
Acetato de etila	207	69	Éter de petrólec	
Acetamida	220 (om.)		Água	
Cloreto de acetila	235	53	Hexano	
Anidrido acético	225	47	Isooctano	
Acetona	279	15	Hexano	

Tabela 9.1 Transições $n^* \rightarrow \pi$ Banda R.(Silverstein, 1979).

O espectro de ultravioleta da acetona mostra o comprimento de onda máximo de absorção em 195 nm para a transição $\pi \to \pi^*$ e um ombro para a transição $n \to \pi^*$, (banda R).



Figura 9.6. Espectro da acetona (Bruice, 2006).

9.8 Compostos contendo sistema conjugado

A tabela 9.2 apresenta o comprimento de onda de absorção de varias olefinas conjugadas. O efeito batocrômico é percebido quando ocorre a substituição de grupos alquilas na estrutura do 1,3-butadieno.

Tabela 9.2. Dados de absorção para olefinas conjugadas (Silverstein, 1979).

		Transição $\pi \to \pi^*$ (banda K)			
Composto		$\lambda_{max}(nm)$	ϵ_{max}	Solvente	
1.3-Butadieno	10,7	217	21.000	Hexano	
2.3-Dimetil-1.3-butadier	no	226	21.400	Ciclo-hexano	
1.3.5-Hexatrieno		253	~ 50.000	Isooctano	
E I spectone		263	52.500		
		274	~ 50.000		
1.3-Ciclo-hexadieno		256	8.000	Hexano	
1,3-Ciclo-pentadieno		239	3.400	Hexano	

Os sistemas α,β conjugados do tipo C=C-C=O, para os quais as absorções são intensas e caem dentro do ultravioleta e do visível contém elétrons π e elétrons n e podem sofrer 3 tipos de transição eletrônica. Recebem a denominação de enonas as estruturas que apresentam um grupo carbonila em conjugação com um grupo etileno. Os espectros das enonas se caracterizam por uma banda K intensa na região de 215-250 nm, com $\varepsilon_{máx}$ entre 10000 e 20000 e por uma banda R fraca na região de 310-330 nm.



Tabela 9.3. Dados de absorção de aldeídos e cetonas conjugados (Silverstein, 1979).

	Banda K		Banda R		
Composto	$\lambda_{max}(nm)$	$\log \epsilon_{max}$	$\lambda_{max}(nm)$	$\log \epsilon_{max}$	Solvente
Metil-vinil-cetona	212.5	3,85	320	1,32	Etanol
Metil-isopropenil-cetona	218	3.90	315	1,4	Etanol
Acroleína	210	4.06	315	1,41	Água
Crotonaldeído	220	4.17	322	1,45	Etanol
Crotonaldeído	214	4.20	329	1,39	Isooctano
crotomatacido	211	.,===	341	1.38	
			352 (om.)	1,25	

Como os compostos carbonilados são polares, as posições das bandas K e R dependem do solvente. Aumentando-se a polaridade do solvente, a banda R, $\mathbf{n} \rightarrow \boldsymbol{\pi}^*$ sofre efeito hipsocrômico, e se desloca para menor comprimento de onda, precisa-se de maior energia para realizar a transição. A banda K, $\boldsymbol{\pi} \rightarrow \boldsymbol{\pi}^*$ sofre efeito batocrômico, e a banda se desloca para maior comprimento de onda.

O benzeno produz três bandas de absorção: 184 nm ($\varepsilon_{máx}$ 60000), 204nm ($\varepsilon_{máx}$ 7900) e 256 nm ($\varepsilon_{máx}$ 200).Estas bandas, originárias de transição π - π^* recebem as denominações respectivas de banda E₁, E₂ e B.

9.9 Método empírico para a previsão do efeito batocrômico

Foi Woodward quem formulou um método empírico para a previsão do efeito batocrômico. As regras de Woodward de forma resumida são relatadas a seguir: (a) cada grupamento alquila ou resíduo de anel ligado ao 1,3-butadieno desloca a absorção de 5 nm no sentido de maior comprimento de onda (b) o surgimento de uma dupla ligação exocíclica ocasiona um deslocamento batocrômico adicional de 5 nm (c) dupla exocíclica a dois anéis ocasiona um deslocamento batocrômico de 10 nm (d) grupamento polar do tipo –OR ocasiona um acréscimo de +6 nm (e) grupamento polar do tipo –SR ocasiona um acréscimo de +30 nm (f) os halogênios cloro e bromo promovem um acréscimo de +5 nm (g) o grupamento N (R)₃ favorece um deslocamento batocrômico de 60 nm.

A conformação preferencial do 1,3-butadieno é transóide enquanto que os dienos cíclicos são cisóide.



 λ max = 217 nm





Os exemplos a seguir mostram a importância das regras de Woodward nos estudos de estruturas de produtos naturais.





9.10 Espectros no ultravioleta



Figura 9.7. Espectros do benzeno e do ácido benzóico(Pavia, 1996).



Figura 9.8. Espectros da piridina e da quinolina. (Pavia, 1996)



Figura 9.9. Espectro da isoquinolina. (Pavia, 1996).



Figura 9.10. Espectro do 9-metilantraceno.(Pavia, 1996)