

**METODE
SPECTROSCOPICE DE ANALIZĂ**

```
graph TD; A[METODE SPECTROSCOPICE DE ANALIZĂ] --> B[ANALIZĂ CANTITATIVĂ]; A --> C[ANALIZĂ STRUCTURALĂ];
```

ANALIZĂ CANTITATIVĂ

- Se cunoaște natura compusului căutat și este necesară determinarea concentrației

ANALIZĂ STRUCTURALĂ

- Trebuie determinate natura compusului căutat și este necesară determinarea structurii lui

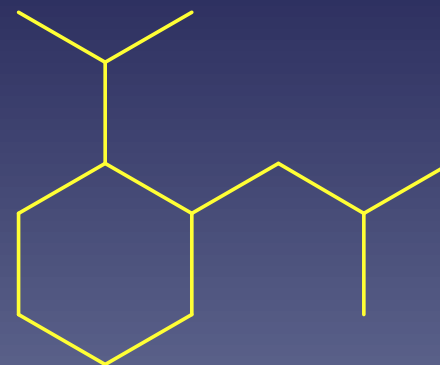
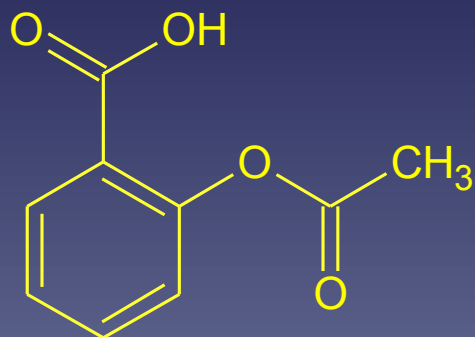
Elemente de structură ale compușilor organici și naturali

Structura – un concept complex → necesitatea modelării

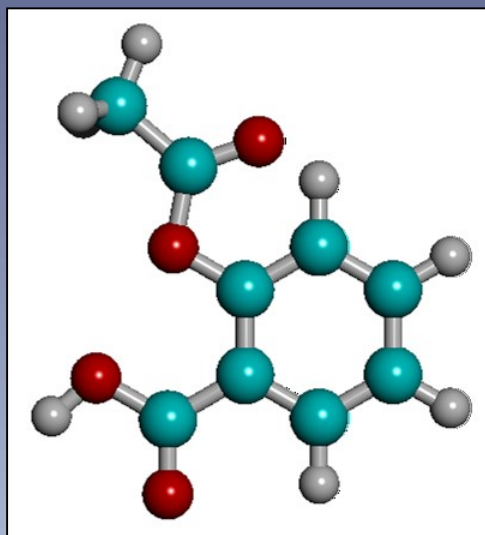
MODEL

- Un *model* reprezintă punerea în corespondență a unui sistem real cu un alt sistem, material sau abstract, în general mai simplu, astfel încât urmărind comportarea celui mai simplu să putem trage concluzii asupra comportării originalului.
- Un sistem utilizat ca model nu va fi niciodată identic cu originalul (nu ar mai avea sens modelarea), ci trebuie să urmărească doar anumite aspecte ale lui. Din această cauză un fenomen chimic – fizic – biologic poate fi descris de mai multe modele, fiecare contribuind cu câte ceva la întreaga imagine a originalului.

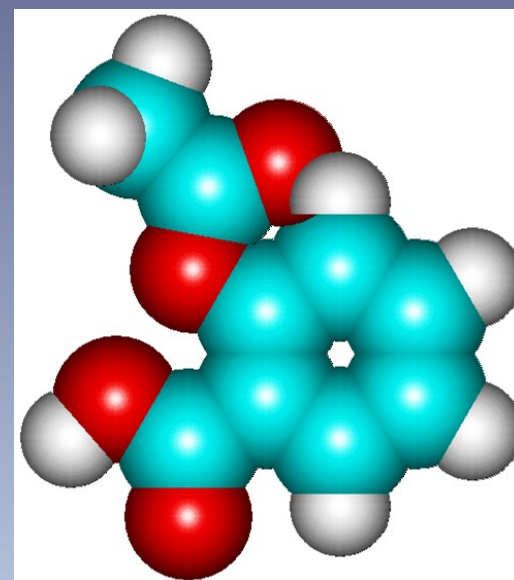
$C_9H_8O_4 = \text{ASPIRINA}$



Modelul topologic



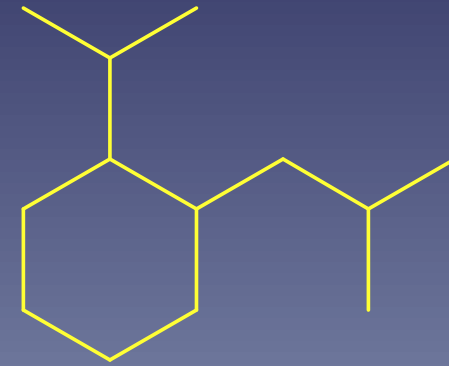
**Modelul geometric
(mecanica moleculară)**



Modelul cuantic

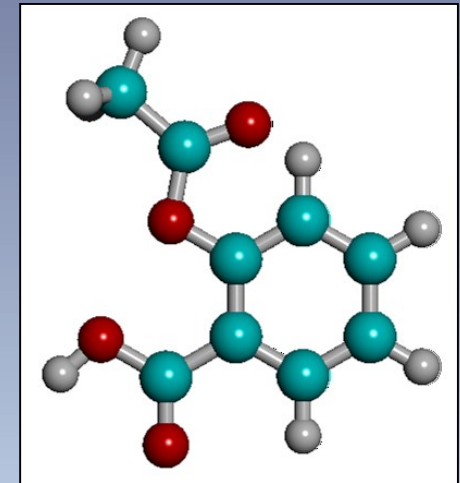
Modelul topologic

În cadrul acestuia moleculele sunt considerate niște obiecte matematice numite **grafuri** și contează în principal **relația de vecinătate între atomi** (sau mai bine spus **starea legat – nelegat direct**). În cadrul acestui model, într-o primă aproximație nu contează nici natura atomilor constituenți, iar prezența atomilor de hidrogen se neglijează.



Modelul geometric (mecanica moleculară)

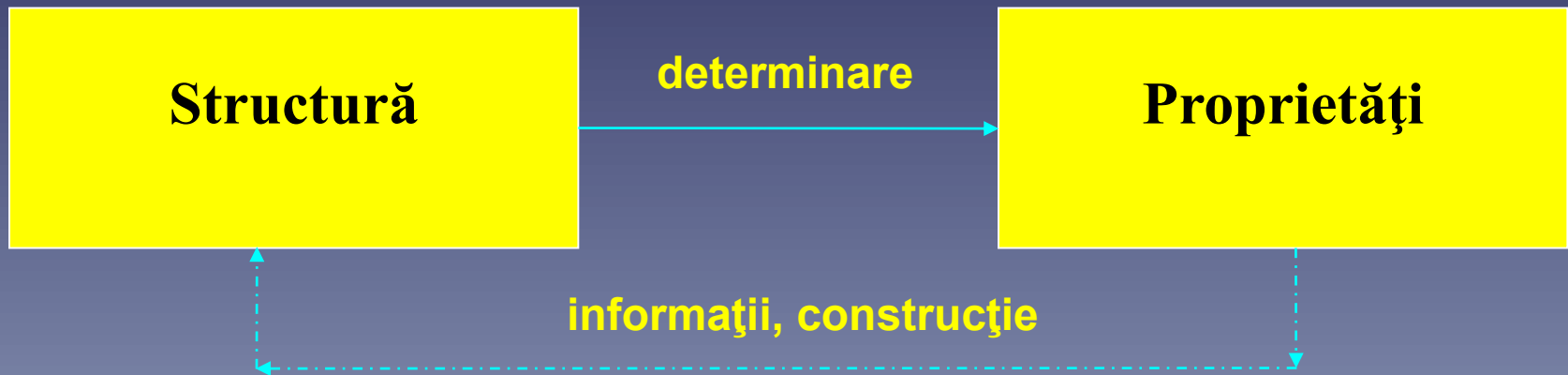
moleculele sunt constituite din atomi care la rândul lor sunt sfere incompresibile (nu se face distincție între nucleu și electroni) legate între ele prin arcuri care sunt oscilatoare armonice. Totul se supune legilor fizicii clasice.



Modelul cuantic

- **constituie nivelul superior de modelare și are la bază ecuațiile mecanicii cuantice (Schrödinger) în diverse grade de aproximare.**
- **Aproximările sunt necesare deoarece ansamblurile moleculare conțin mulți atomi iar rezolvarea ecuației Schrodinger pentru aceste sisteme devine dificilă.**
- **Urmărește atât geometria moleculelor cât și nivelele energetice (energia orbitalilor moleculari) și centrii de reacție posibili.**
- **Permite calcularea unor descriptori care se pot corela cu unele aspecte ale fenomenelor care au loc în timpul analizelor spectroscopice.**

Determinarea structurii compușilor organici



Mijloace:

- Chimice (metode distructive, reacții)
- Fizice în general nedistructive care presupun interacțiunea substanței cu o radiație de o anumită energie și înregistrarea modificărilor apărute urmată de interpretarea lor

Determinarea structurii unui compus organic se face pe baza informațiilor obținute cu ajutorul metodelor de analiză.

De regulă se obțin informații legate de fragmente (grupe funcționale, catena hidrocarbonată, fragmente rezultate în urma unor scindări) astfel încât după analiza tuturor informațiilor obținute să poată fi prezentat un rezultat cu privire la structura moleculară a compusului.

De regulă sunt necesare informații obținute cu ajutorul mai multor metode fie de natură spectrală fie analize chimice (elementară, funcțională, etc).

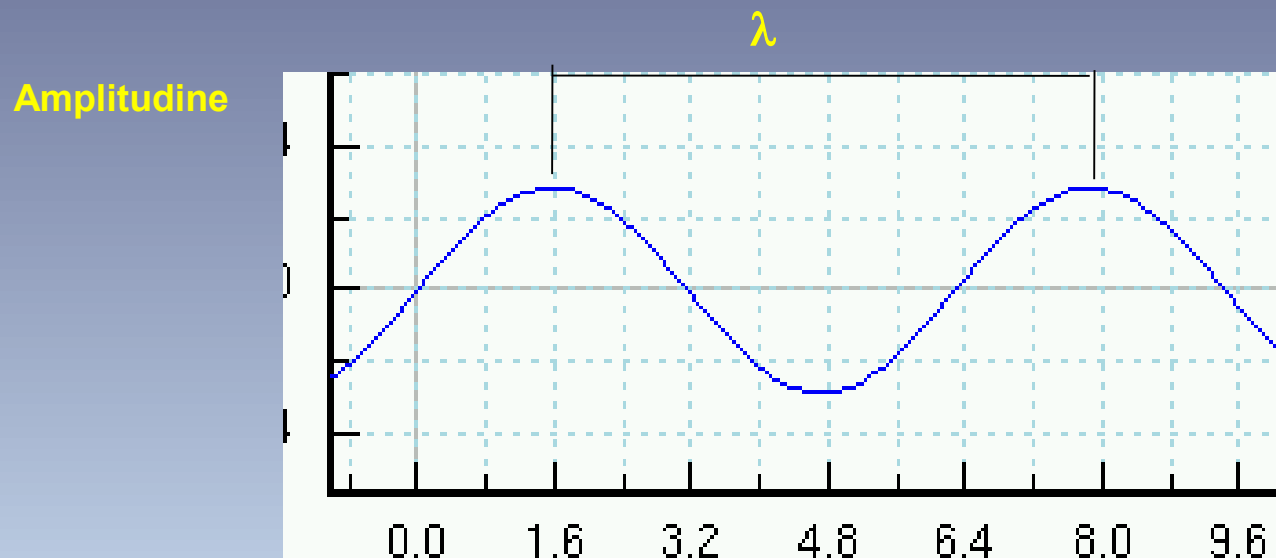
Necesitatea purității substanțelor!

- **Metodele studiate:**

- Spectroscopia de Ultraviolet – Vizibil (**UV – VIZ**)
- Spectroscopia de Infraroșu (**IR**) si Infra Rosu Apropiat (**NIR** = Near Infra red)
- Spectroscopia Raman
- Spectroscopia de Rezonanță Magnetică Nucleară (**RMN**)
- Spectrometria de masă (**SM** – este o metodă fizico-chimică; se produce fragmentarea compușilor organici)
- Polarimetrie

Natura radiației

- **Radiația electromagnetică** este reprezentată de combinarea undelor asociate unui câmp electric cu cele asociate unui câmp magnetic → undă



- **Caracteristici ale radiației electromagnetice**

- lungimea de undă: λ
- frecvența radiației: ν

$$c = \lambda \cdot \nu$$

c = viteza luminii

Unități de măsură pt. λ : m, cm (10^{-2} m), mm (10^{-6} m), nm (10^{-9} m), Å (10^{-10} m)

Unități de măsură pt. ν : 1/s, s^{-1} , Hz, cicli/s

Numărul de undă: $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$; $\tilde{\nu} = \frac{10^7}{\lambda}$ λ (Å)

Unități de măsură pt. numărul de undă: cm^{-1} Energia $E = h \nu$

Interacțiunea radiației cu substanța

Modificările au loc la nivel molecular:

În general moleculele se găsesc în stare “normală” (nivel energetic de bază – fundamental)

Supuse iradierii, moleculele absorb energie, rezultatul fiind trecerea pe nivele superioare (stări excitate)

Reprezentarea grafică a variației unei mărimi dependente de absorbția energiei, în funcție de lungimea de undă, de frecvență sau de numărul de undă = SPECTRU

Atomii – spectre de linii

Moleculele – spectre de benzi (complexitatea moleculelor)

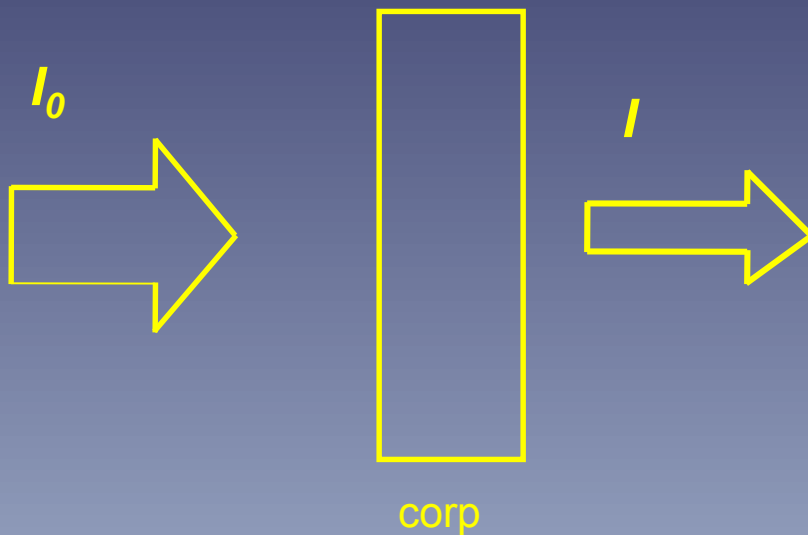
Moleculele absorb energie și trec în stare excitată

Nu toate moleculele suferă aceste tranziții. Distribuția este statistică.

Numărul de molecule care se găsesc la un moment dat pe un nivel energetic poartă numele de populația nivelului respectiv.

Domenii energetice

E (Kcal)	λ	Zona	Tip tranziție
286 – 143	10 – 200nm	UV – vid	Electronică
143 – 82	200 – 350nm	UV - cuarț	Electronică
82 – 36	350 – 800nm	Vizibil	Electronică
36 – 14,3	800 – 2000nm	NIR	Vibrații
14,3 – 8	2000 – 16000nm	IR	Vibrații
8 – 1	16 μm – 300μm	IR (FIR)	Vibrații
$\sim 10^{-4}$	$\sim 1\text{cm}$	Microunde	Rotații
$\sim 10^{-6}$	$\sim \text{m}$	radiofrecv	Spin nuclear si electronic

Legile absorbției radiației

T = transmisia

$$T = \frac{I}{I_0} 100$$

A = absorbția

$$A = \frac{I_0 - I}{I_0} 100$$

E = extincția (absorbanța, densitatea optică)

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$$

Legea Lambert - Beer

E = extincția

c = concentrația soluției prin care trece radiația (mol/L)

l = grosimea stratului (cm)

ε = absorbitivitatea molară sau **coeficientul molar de extincție**
(*utilizare log*)

Coeficientul molar de extincție este o caracteristică a substanței supuse analizei, este independentă de concentrația ei și variază cu lungimea de undă. Notând cu **a** absorbitivitatea substanței și cu **M** masa molară, coeficientul molar de extincție este:

$$\varepsilon = aM$$

Posibilități de analiză cantitativă

Calcularea concentrațiilor componentelor unui amestec

- Relația devine foarte utilă atunci când se dorește calcularea concentrațiilor componentelor dintr-un amestec, dacă se măsoară absorbanta la două lungimi de undă diferite (λ_1, λ_2). În acest caz se obține un sistem de două ecuații cu două necunoscute:

$$A^{\lambda_1} = \varepsilon_M^{\lambda_1} \cdot c_M \cdot l + \varepsilon_N^{\lambda_1} \cdot c_N \cdot l$$

$$A^{\lambda_2} = \varepsilon_M^{\lambda_2} \cdot c_M \cdot l + \varepsilon_N^{\lambda_2} \cdot c_N \cdot l$$

Spectroscopia electronică (UV – VIZ)

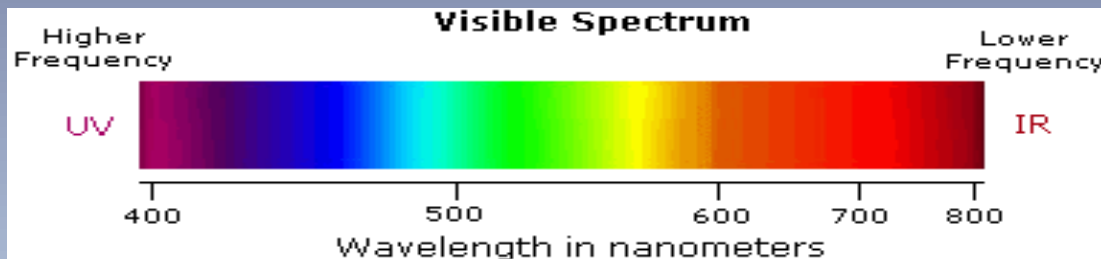
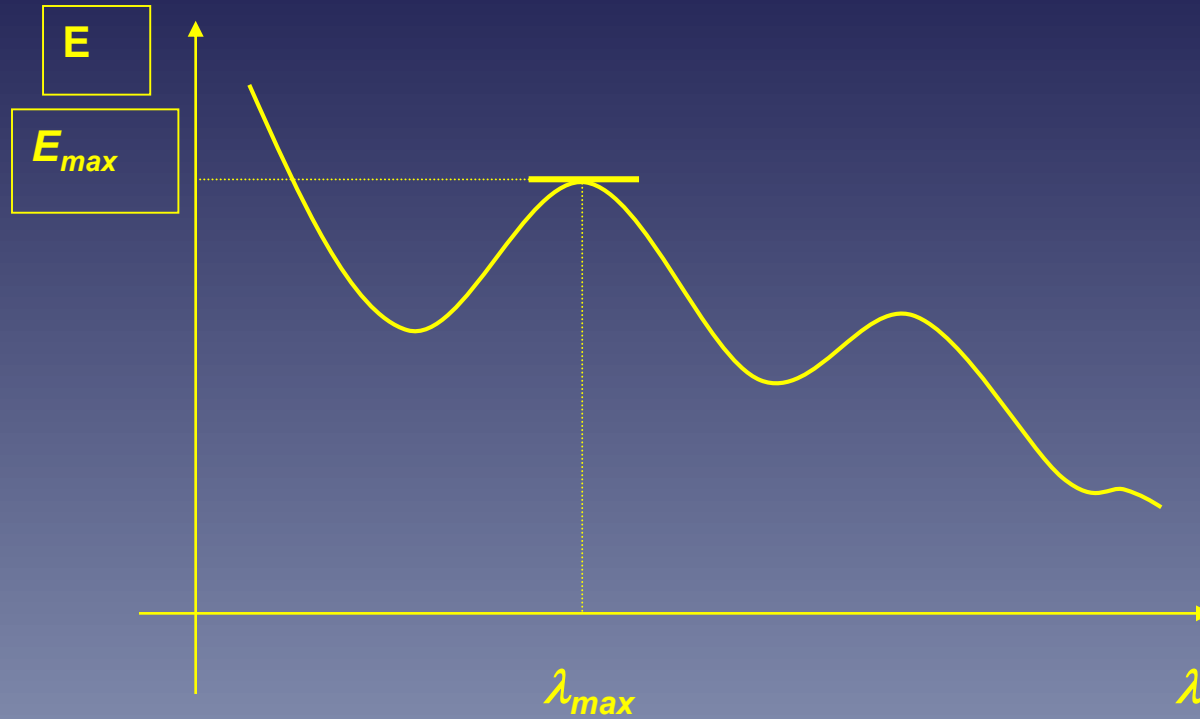
- Spectroscopia electronică studiază modificările produse în molecule ca urmare a tranzițiilor electronice induse de radiația din domeniile ultraviolet și vizibil.
- Spectrul este reprezentarea grafică a extincției (E) sau a coeficientului molar de extincție în funcție de lungimea de undă.

Spectroscopia electronică (UV – VIZ)

- Spectroscopia electronică studiază modificările produse în molecule ca urmare a tranzițiilor electronice induse de radiația din domeniile ultraviolet și vizibil (tranzițiile au loc datorită absorbției energiei).

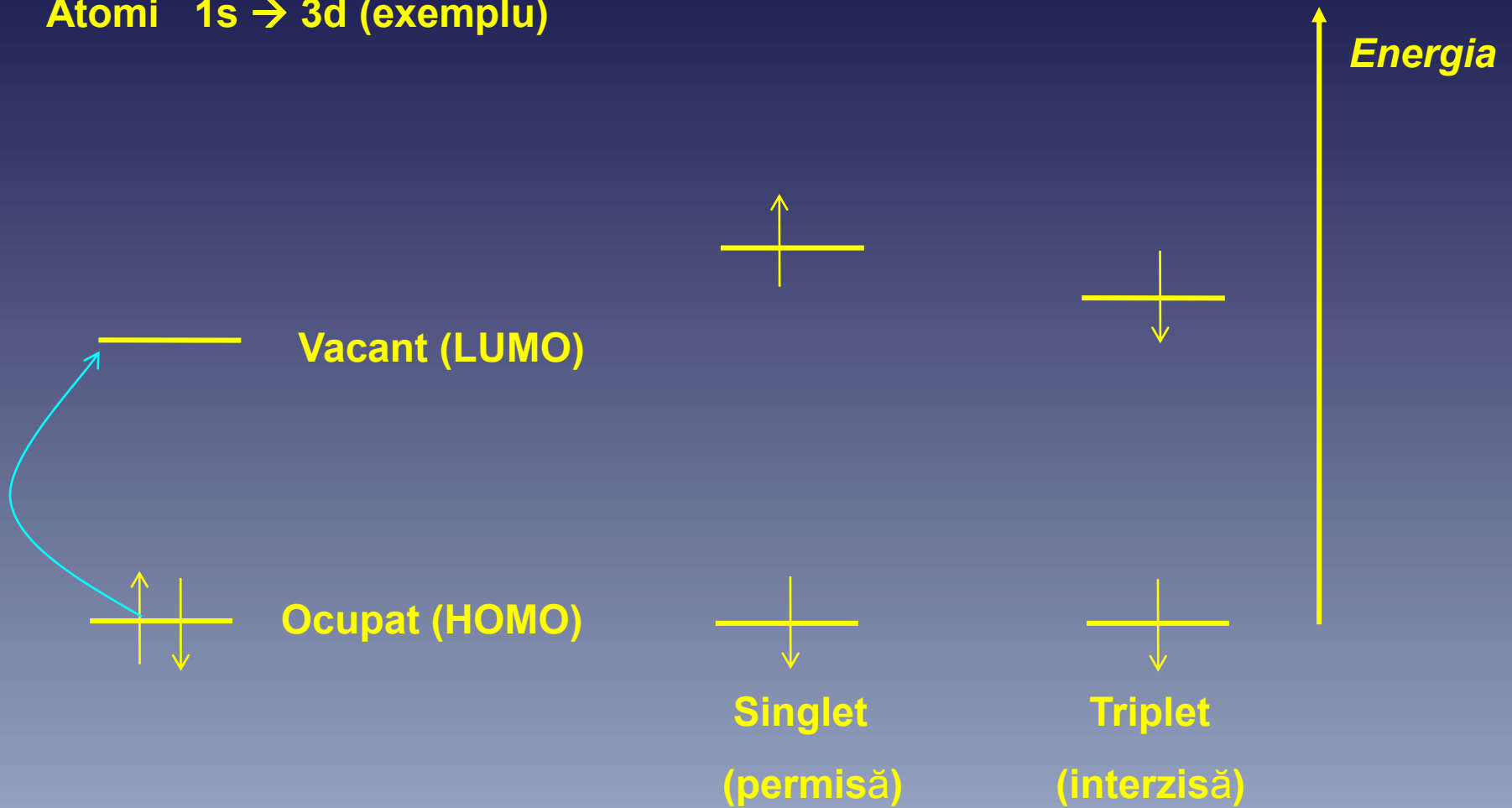
E (Kcal)	λ	Zona	Tip tranziție
286 – 143	10 – 200nm	UV – vid	Electronică
143 – 82	200 – 350nm	UV - cuarț	Electronică
82 – 36	350 – 800nm	Vizibil	Electronică

- Spectrul este reprezentarea grafică a extincției (E) sau a coeficientului molar de extincție în funcție de lungimea de undă.

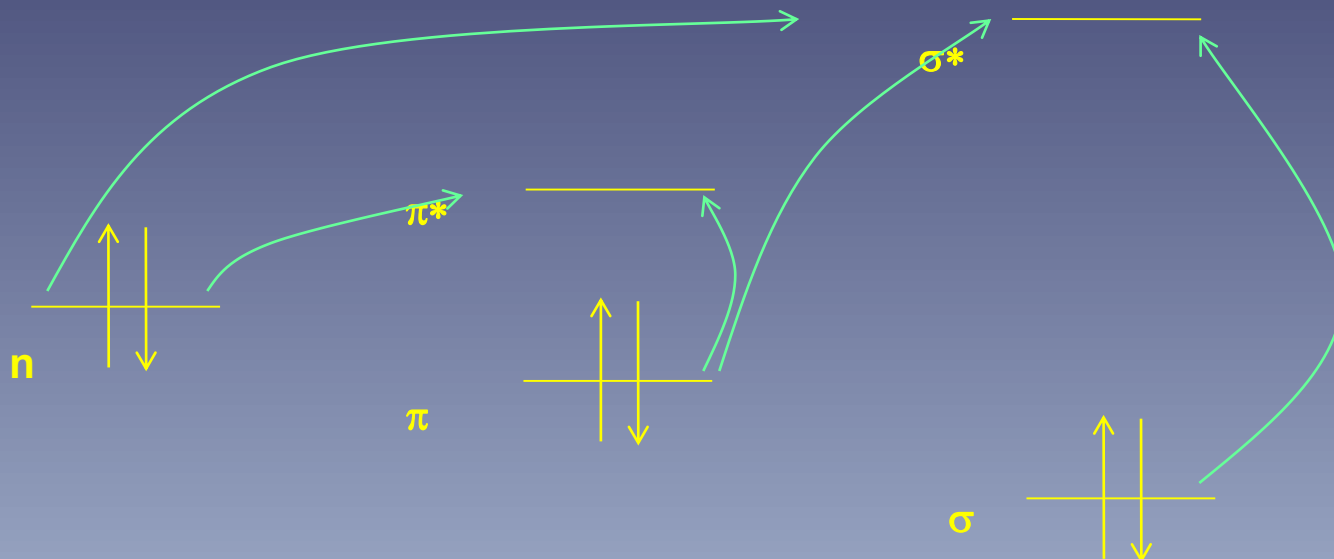


Violet: 400 - 420 nm
Indigo: 420 - 440 nm
Albastru: 440 - 490 nm
Verde: 490 - 570 nm
Galben: 570 - 585 nm
Portocaliu: 585 - 620 nm
Rosu: 620 - 780 nm

Atomi 1s → 3d (exemplu)



Modificarea stării energetice moleculare – are loc în întreaga moleculă, nu doar la nivelul celor doi orbitali. În realitate, în tranzițiile electronice reale nu sunt implicați doar cei doi orbitali amintiți ci și alții apropiați ca energie (în general încă 2-4 orbitali ocupați și 2-4 orbitali vacanți)
schema



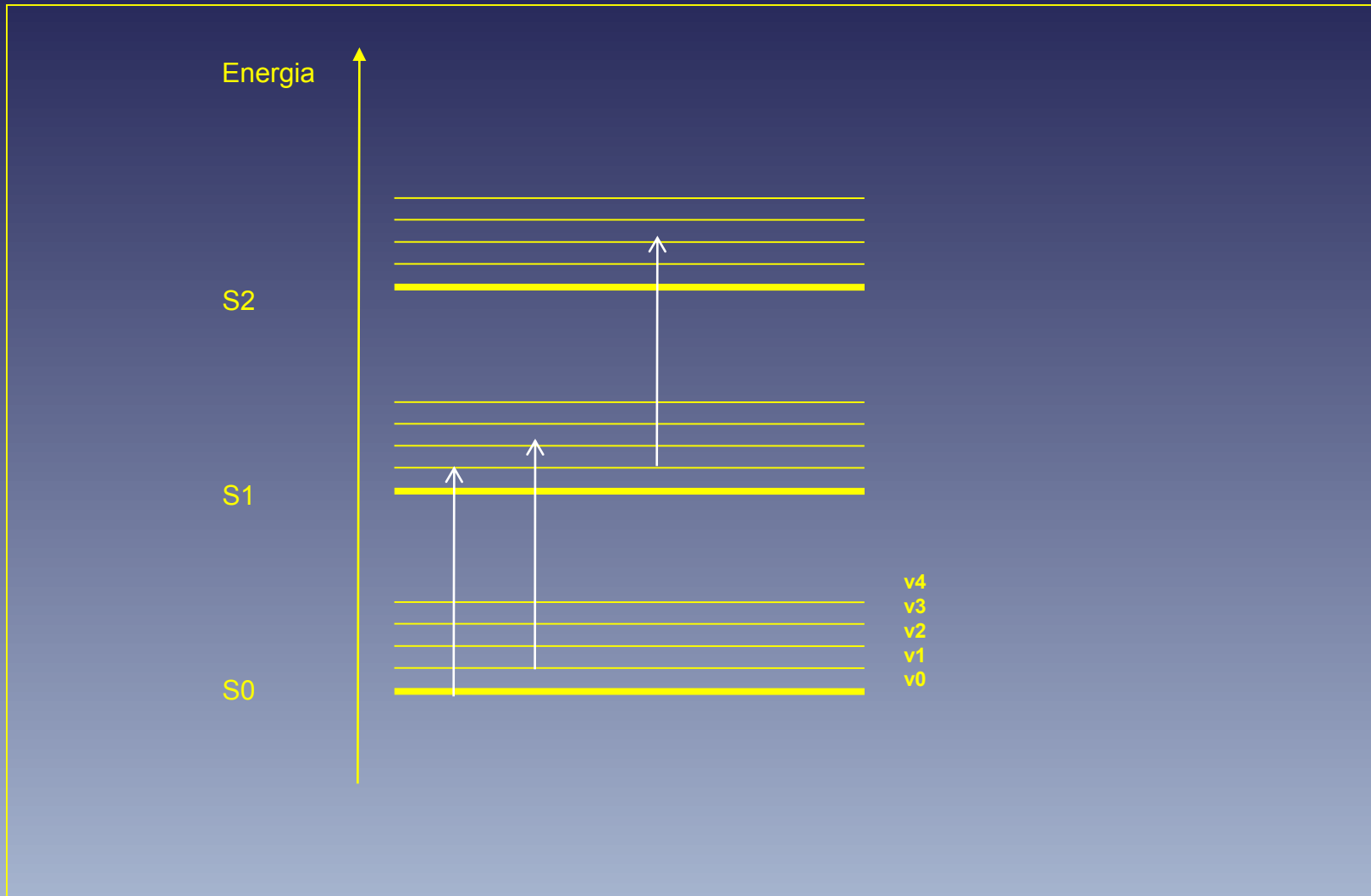
Din punct de vedere al tipurilor de orbitali distingem (teoretic) următoarele tranziții:

- După cum se poate constata, cele mai probabile tranziții sunt:



Aceste tranziții sunt caracteristice întregii molecule, deoarece sunt implicați orbitali delocalizați (π).

Tranzițiile de pe orbitalii σ pe σ^* sunt specifice unor legături simple, localizate, energiile implicate fiind mari și practic nu se folosesc în analiza spectrală UV uzuală a compușilor organici.



Schema fina de tranzitie

Definiții

- **Cromofor** – sistemul care conține electroni π sau n datorită cărora are loc absorbția de radiație: C=C, C=O, C=N, N=N, N=O, etc + triple leg + sist aromatice...
- **Auxocrom** – grupe de atomi care nu absorb în doemeniul de lucru (în general o grupă saturată), dar care provoacă modificări ale lungimii de undă maxime de absorbție și a intensității absorbției (-NH₂, -OH, -OCH₃, -NR₂, -SR...).

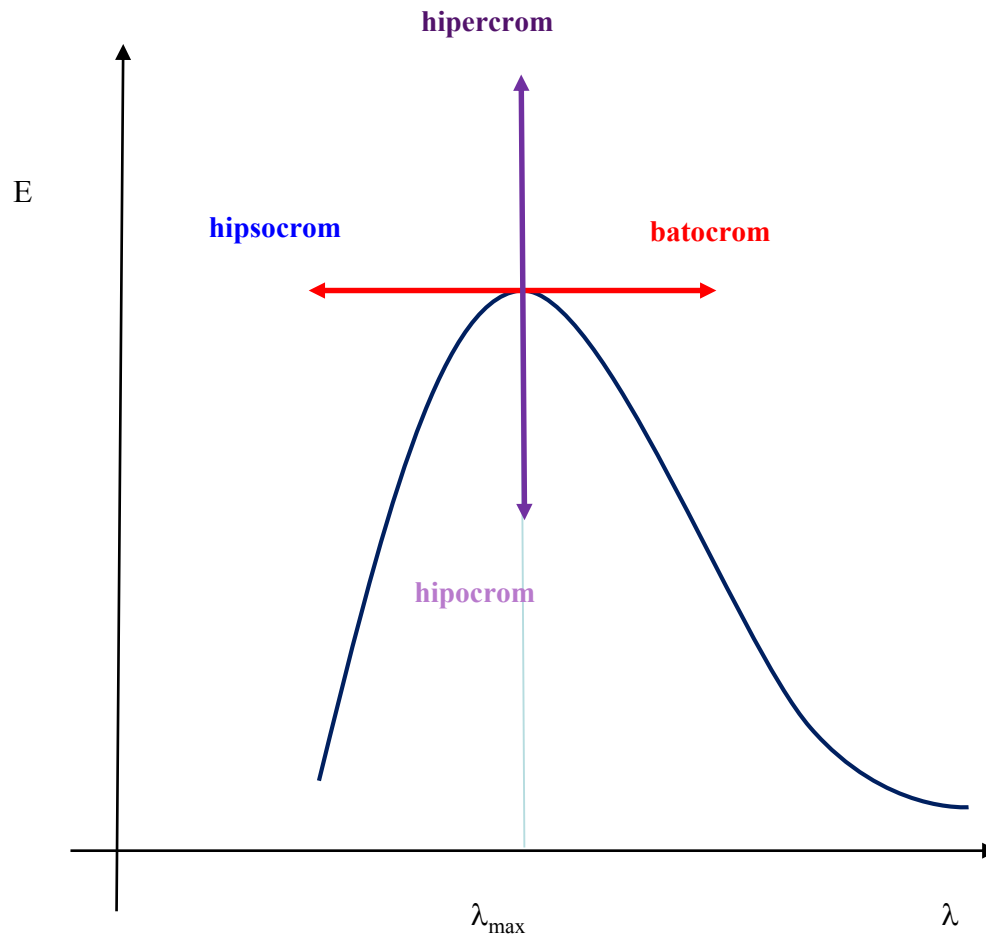
Efecte:

batocrom = deplasarea lungimii max de abs spre valori mai mari

hipsocrom = deplasarea lungimii max de abs spre valori mai mici

hipercrom = creșterea valorii intensității absorbției

hipocrom = scăderea valorii intensității



Tranzițiile electronice și corespondența cu benzile spectrale

- **Tranzițiile $\sigma \rightarrow \sigma^*$:**

Tranziția care necesită cea mai mare energie. Corespunde legăturilor localizate și apar la valori ale lungimii de undă sub 200 nm (UV – Vid). Sunt dificil de urmărit deoarece și componentele aerului prezintă tranziții la aceste lungimi de undă. Sunt necesare condiții speciale. Pentru chimia organică prezintă interes domeniul $> 200\text{nm}$.

- **Tranzițiile $\pi \rightarrow \pi^*$**

Tipice compușilor ce conțin duble legături și sunt extrem de sensibile la conjugare. Maximumul de absorbție apare la apox 170 – 250 nm. O legătură etilenică izolată este dificil de observat. Prezența substituenților care măresc conjugarea duce la creșterea lungimii de undă maxime de absorbție.

- **Tranzițiile $n \rightarrow \pi^*$ și tranzițiile $n \rightarrow \sigma^*$**

Sunt caracteristice sistemelor care conțin heteroatomi care au electroni neparticipanți (n).

$n \rightarrow \sigma^*$ sunt influențate de electronegativitatea atomilor (180 – 260 nm).

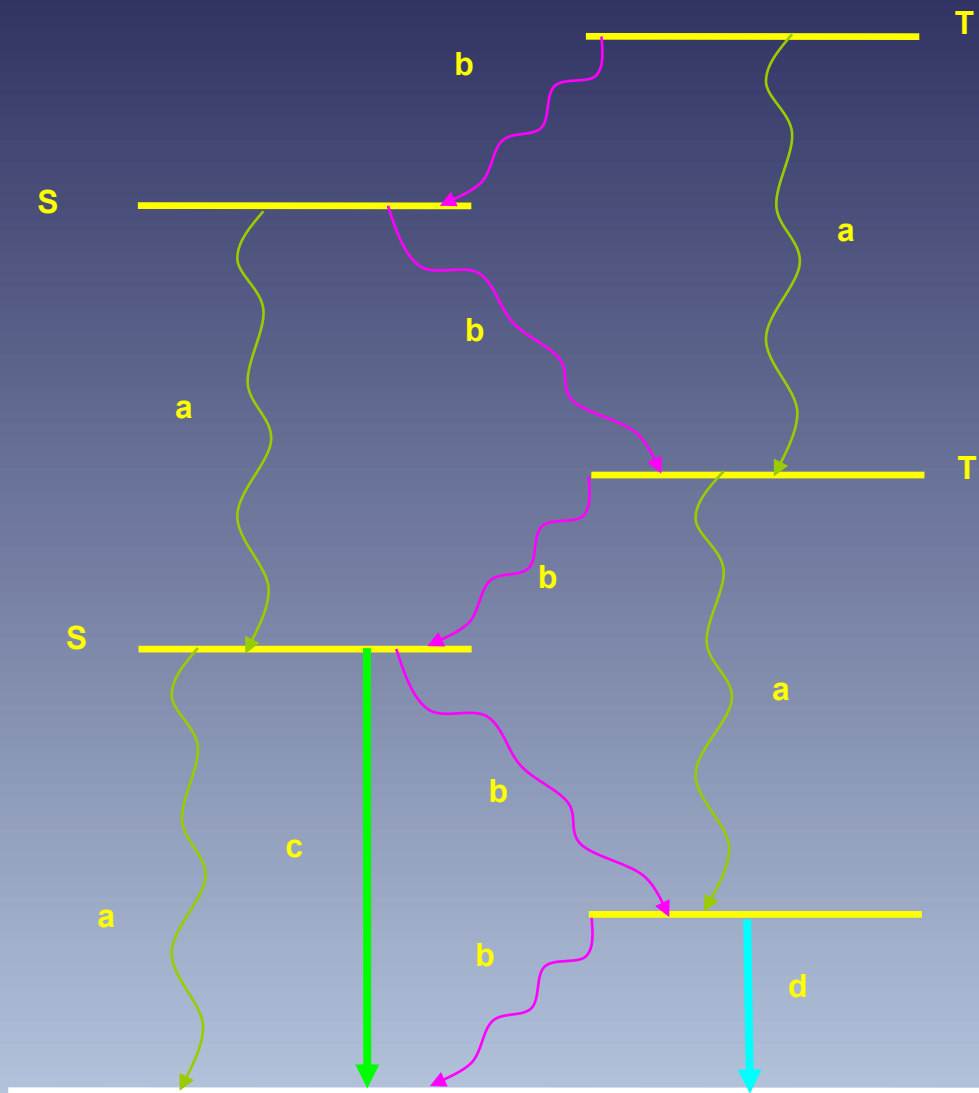
$n \rightarrow \pi^*$ sunt influențate de natura heteroatomului, de conjugare și efectele electronice (270 – 370 nm...700 nm).

- **Tranzițiile cu transfer de sarcină - apar în situația combinațiilor complexe, una dintre componente trebuind să aibă proprietăți electronice donoare, iar cealaltă acceptoare. În aceste situații absorbția radiației are ca și consecință transferul unui electron de la componenta donoare pe un orbital vacant al componentei acceptoare (ligand \rightarrow metal)**

Fenomene de relaxare

- Absorbția radiației de către molecule determină creșterea energiei acestora
- Dacă această energie nu este disipată rapid atunci se poate produce distrugerea moleculelor prin ruperea unor legături
- Prin urmare, fenomenul de disipare a energiei și revenire pe starea fundamentală (sau o stare de energie mai coborâtă) este un proces natural și se realizează fie prin transformarea energiei absorbite în energie de vibrație care este cedată mediului (moleculelor înconjurătoare) sub formă calorică, fie are loc o emisie radiativă care are ca rezultat scăderea energiei moleculelor

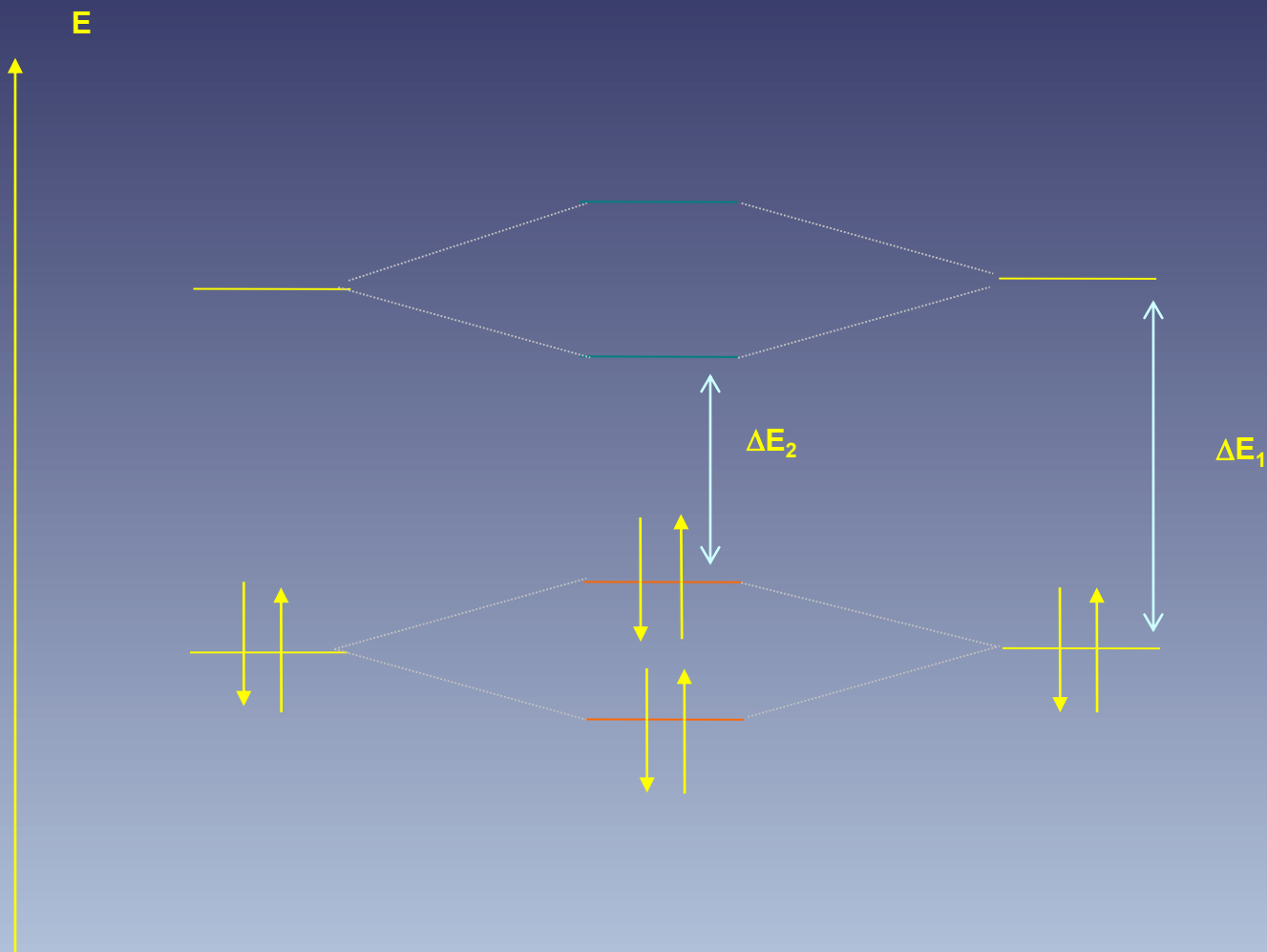
SCHEMA



VARIANTE:

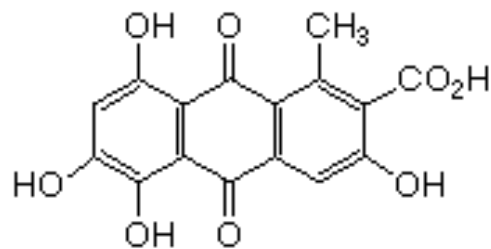
- conversie internă** și este un proces rapid ($\sim 10^{-12}\text{s}$) și implică numai stări de aceeași multiplicitate (ori singlet, ori triplet)
- Trecerea între stări este de asemenea posibilă și se numește **încrucișare intersistemică** și, fiind un proces cu schimbare de multiplicitate este interzis (deci are loc cu probabilitate scăzută) și este mai lent ($\sim 10^{-2}\text{s}$)
- Dacă trecerea se face din starea singlet în starea fundamentală, fenomenul radiativ este mai lent decât conversia internă, dar mai rapid decât încrucișarea intersistemică ($\sim 10^{-8}\text{s}$) și se numește **fluorescență**.
- Dacă trecerea are loc din starea triplet în starea fundamentală, fenomenul fiind interzis, probabilitatea este mult mai mică iar durata sa mai mare ($10^{-3} - 10\text{s}$), iar fenomenul se numește **fosforescență**.

Conjugarea cromoforilor = scaderea lungimii de unda



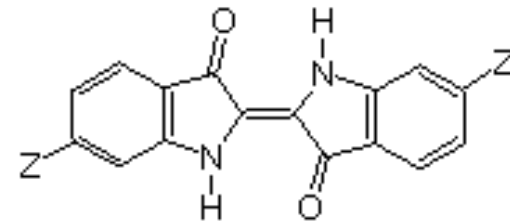
Coloranți naturali

Some Natural Organic Pigments



**Kermesic Acid
(Carminic Acid)**

from the insect *Coccus cacti*

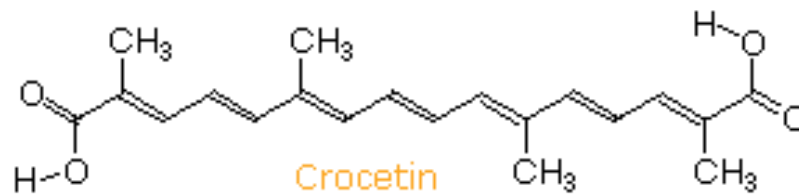


Z=H
Indigo

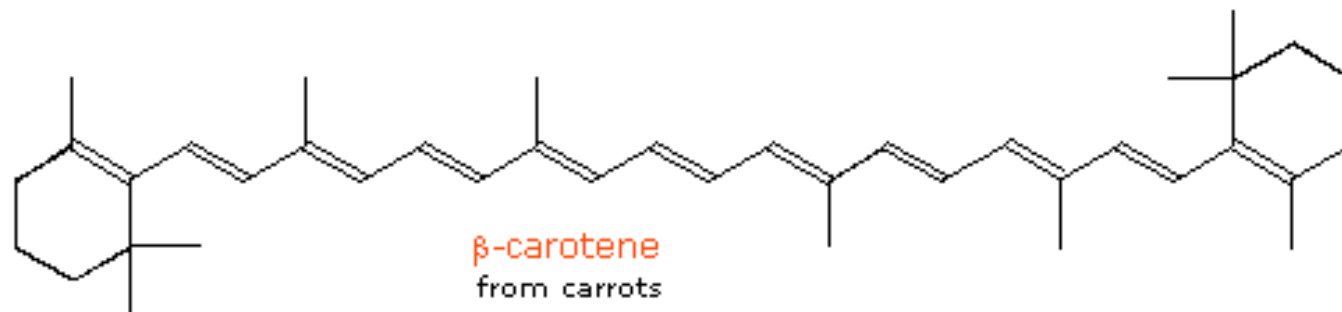
from *Isatis tinctoria* (woad)

Z=Br
Punicin or Tyrian Purple

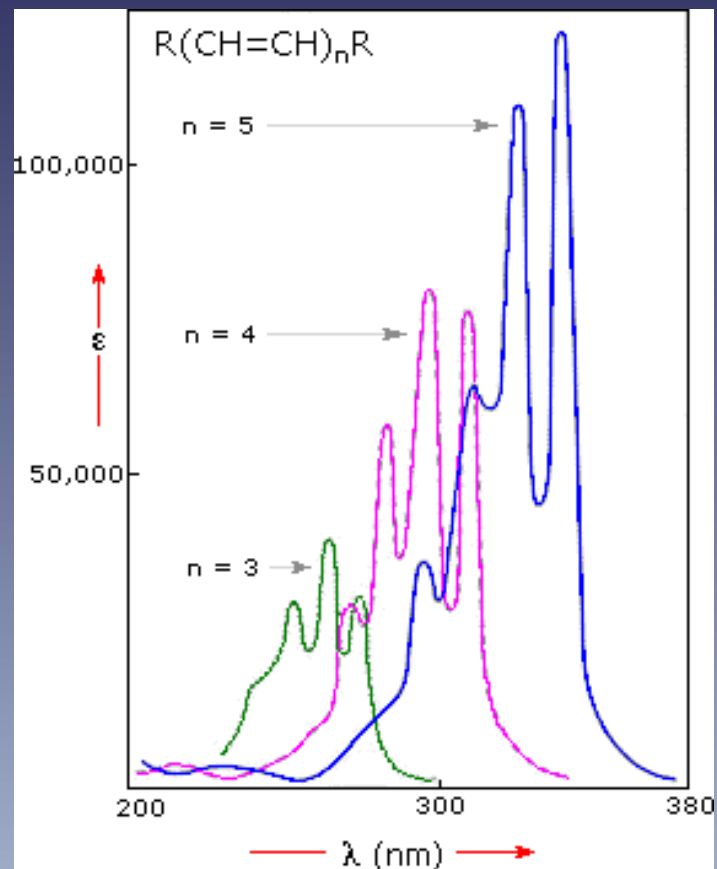
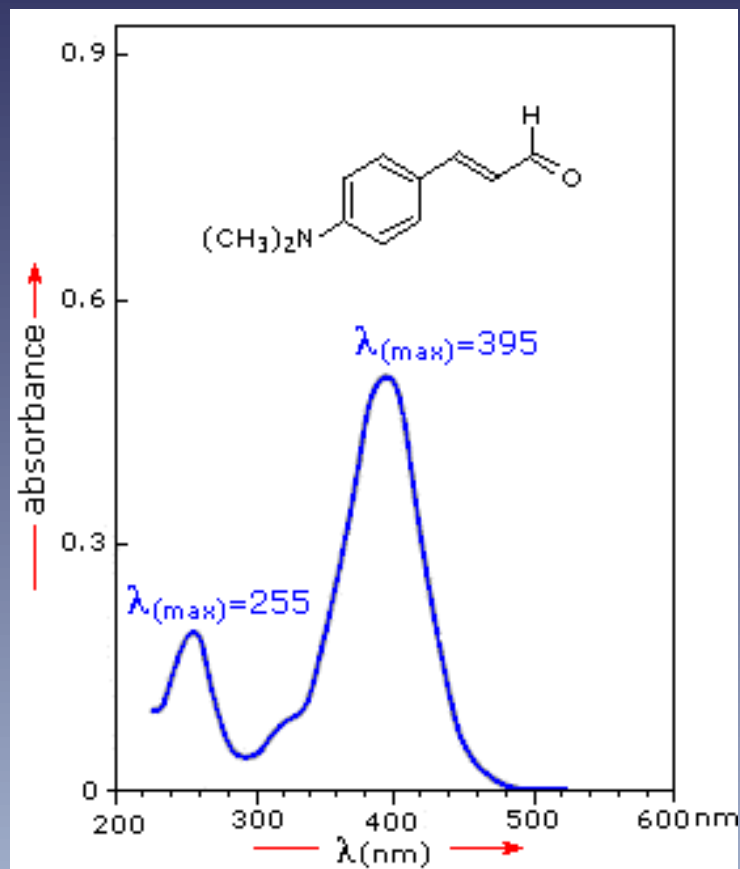
from mollusks of the genus *Murex*

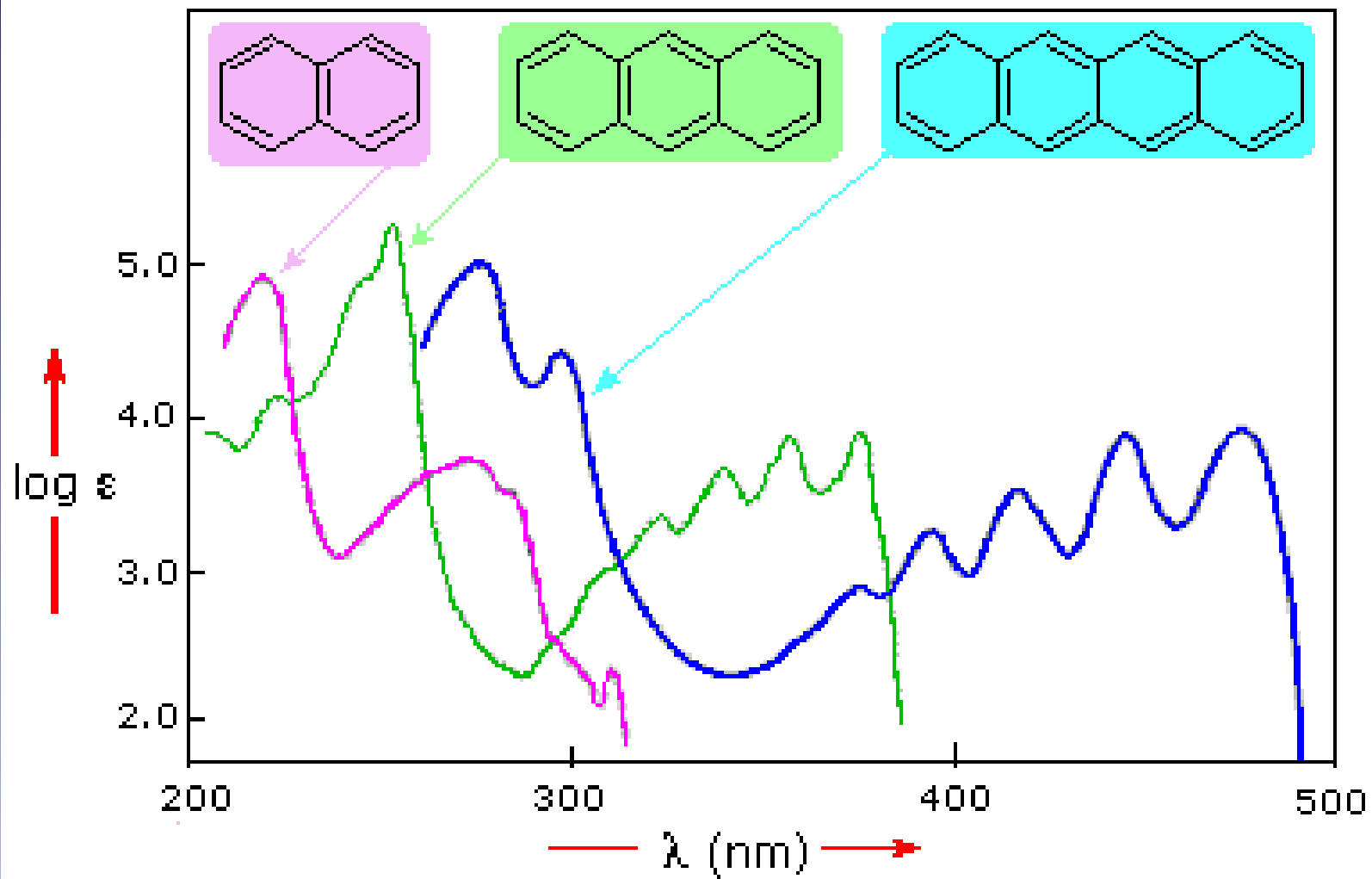


Crocetin
from saffron

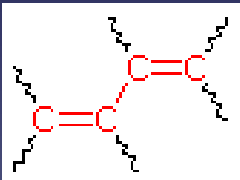
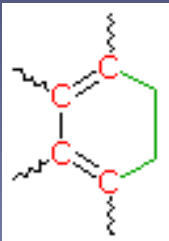


β -carotene
from carrots

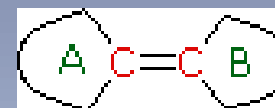




Reguli empirice de calcul a λ_{\max}

Cromofor - bază	Substituent	valoare increment
 <p>Diena transoida 215 nm</p>	R- (Alchil)	+5 nm
	RO- (Alcoxi)	+6
 <p>Ciclohexadiena* 260 nm</p>	X- (Cl- or Br-)	+10
	RCO ₂ - (Acil)	0
	RS- (Sulfura)	+30
	R ₂ N- (Amino)	+60
	Conjugare Π suplimentara	
	C=C (Douba legatura) . . .	+30
C ₆ H ₅ (Grupa fenil) . . .	+60	

(i) Fiecare legatura dubla exociclica adauga **5 nm**. In exemplul alaturat exista o legatura exociclica participant la doua cicluri: la inelul A si la inelul B (se ia de doua ori!).



(ii) Se considera ca efectele de solvent sun minore.

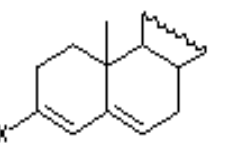
* daca exista posibilitatea de alegere intre forma ciclohexadianica si cea transoida, totdeauna se va alege forma ciclohexadienica ca baza. Adaosul datorat substituentilor se face raportat la structura de baza aleasa..

$$\lambda_{\max} (\text{calc}) = \text{Baza (215 sau 260)} + \text{Contributiile sunstiuentilor}$$

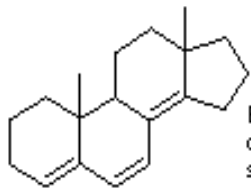
Regulele Woodward-Fieser aplicabile dienei

UV Data Sheet

Absorption maxima (λ_{max}) are in nanometers, molar absorptivities (ϵ) are in parentheses.

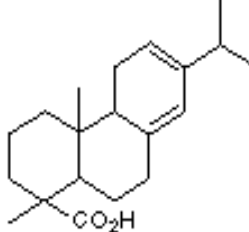


X	λ_{max}	(ϵ)	calc
H	235	19000	235
EtO	241	22000	240
Me S	268	22600	265
Br	238	23000	240

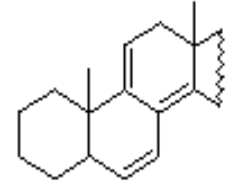


Base:	215
conj:	30
subs:	25
exo:	15
<hr/>	
	285

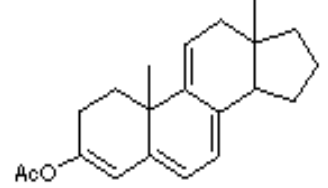
283 (33,000)
calc: 285



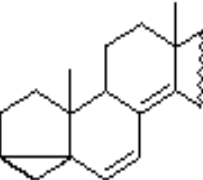
273 (7,000)
calc: 270



285 (9,100)
(calc: homo: 260 + 15 + 15 = 290)
(calc: hetero: 215 + 20 + 10 = 245)



365 (19,700)
(calc: 260 + 60 + 15 + 15 + = 350)



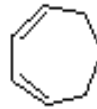
261 (26,800)
calc: 356



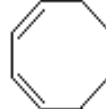
244
(2,500)



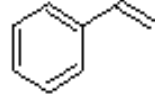
256
(8,000)



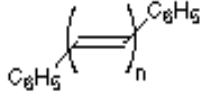
248
(7,400)



228
(5,600)



λ_{max}	(ϵ)	Type
203	58,000	E
248	14,000	K
282	750	B
291	500	B

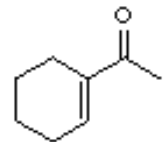


n	λ_{max}	(ϵ)
2	328	56,000
3	358	75,000
4	394	86,000
5	403	94,000
6	420	113,000

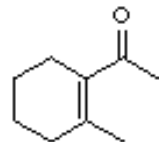
Regule Woodward-Fieser aplicate deriv. carbonilici

UV Data Sheet

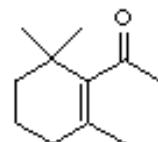
Absorption maxima (λ_{max}) are in nanometers, molar absorptivities (ϵ) are in parentheses.



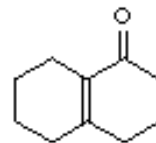
233 (13,000)
calc: 237



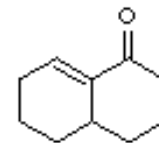
245 (6,500)
calc: 249



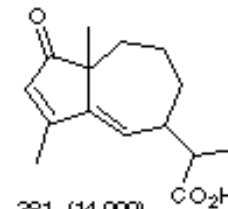
243 (1,400)
calc: 249



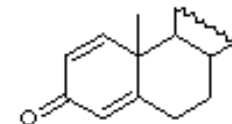
246 (12,300)
calc: 249



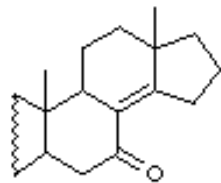
245 (5,500)
calc: 242



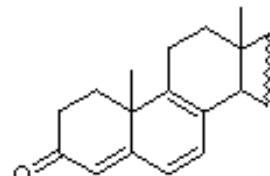
281 (14,000)
calc: 283



245 (15,000)
calc: 244 or 237

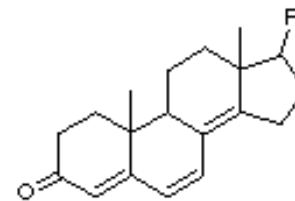


259 (9,500)
calc: 259



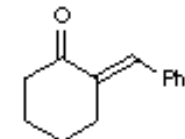
388 (18,000)
calc: 381

Base:	215
conj:	60
subs:	66
exo:	5
6-ring:	35
<hr/>	
	381

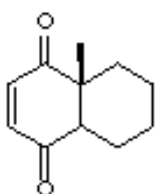


348 (40,000)
calc: 356

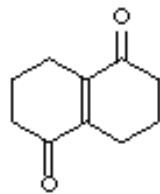
Base:	215
conj:	60
subs:	66
exo:	15
<hr/>	
	356



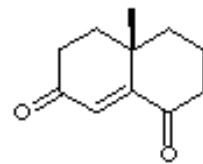
294 (17,000)
calc: 290
215 + 10 + 5 + 60 = 290



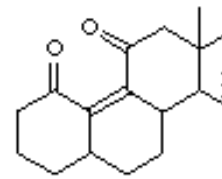
225
calc: 225



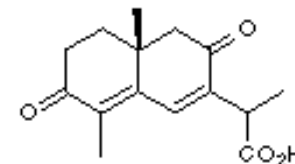
275
calc: 249



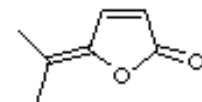
252
calc: 244



260
calc: 259



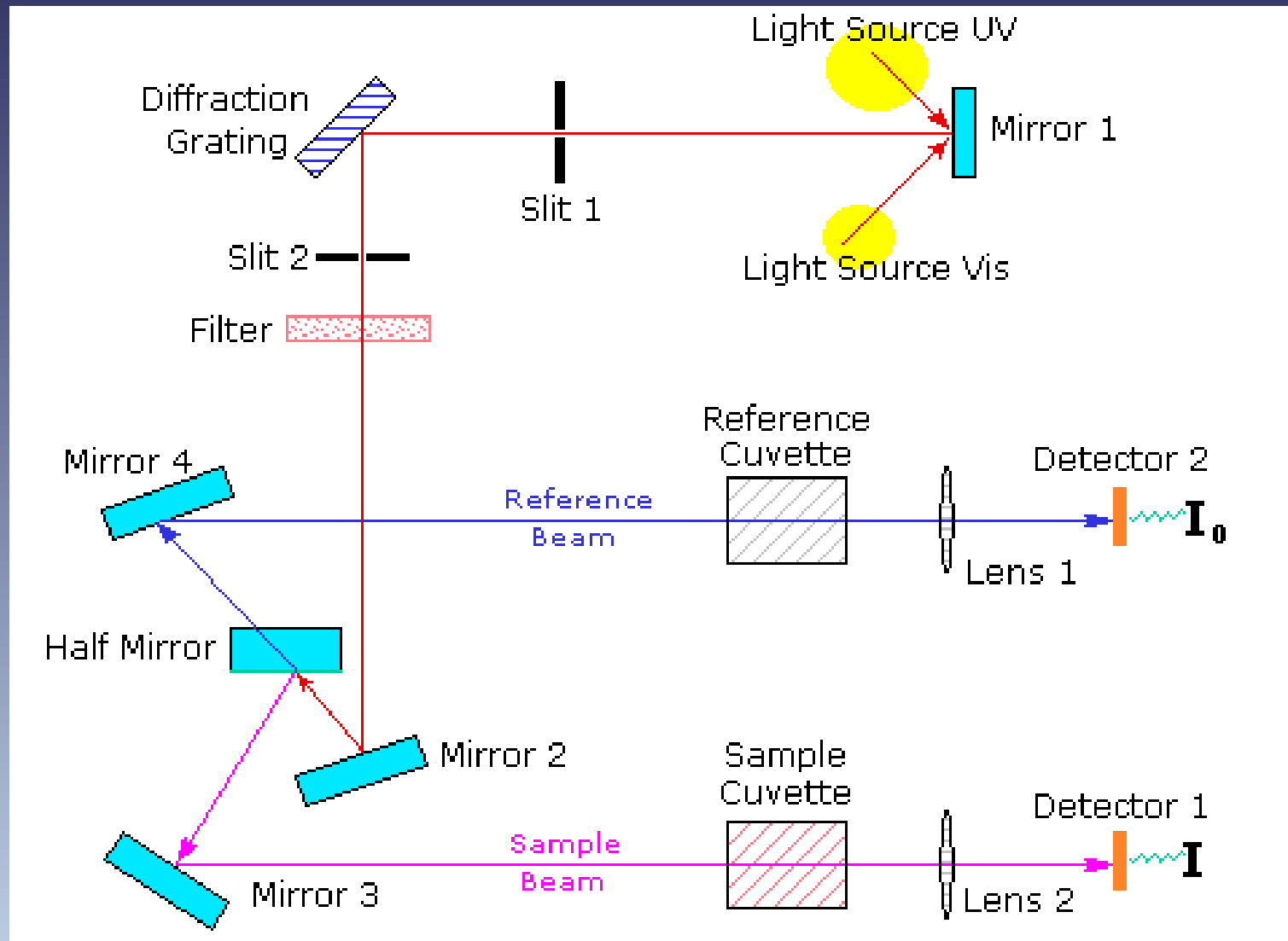
311 (20,000)
calc: 309 or 314



270 (23,000)
calc: 273 or 276

Aparatura

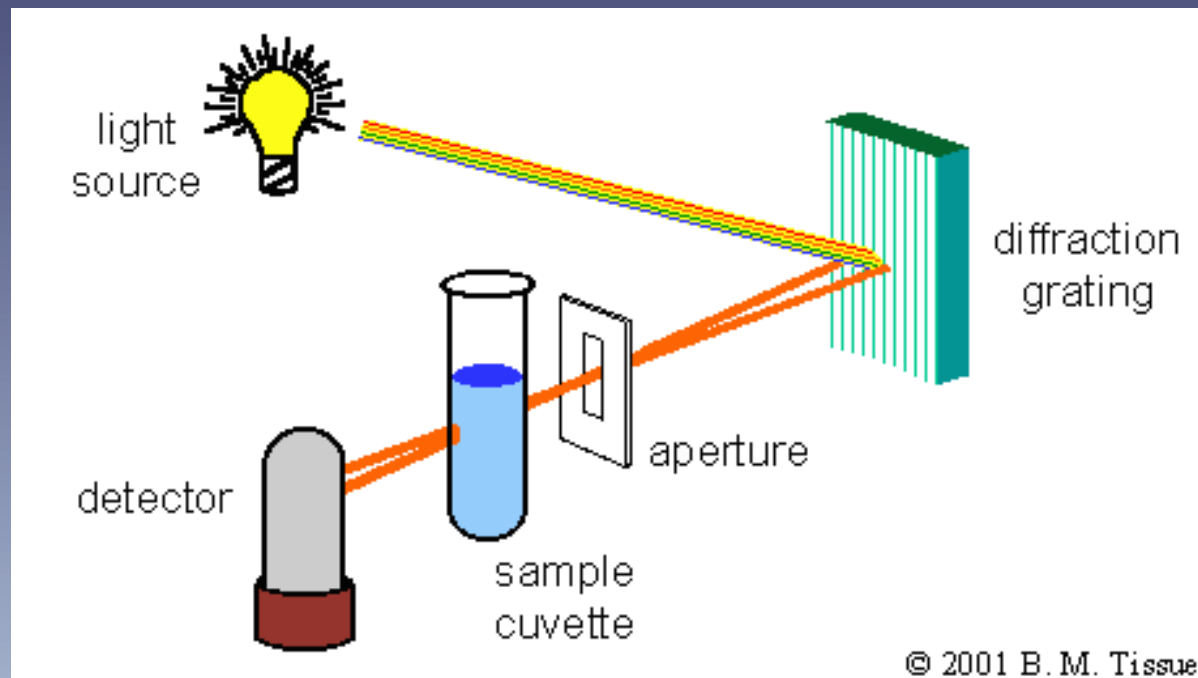
Cu sistem de două fascicule (medii transparente la UV-VIZ; cuarț)



Sistem monofascicol

Varianta simplă

- fie cu sursă de λ fixă, fie cu sursă continuă – rețea de difracție
- Necesită o referință pe baza căreia se calibrează instrumentul înainte



Sistem cu rețea de diode pentru detecție

- **Monofascicol.** Detectorul este format dintr-o rețea de diode calibrate fiecare pe anumite lungimi de undă. Sursa este continuă și acoperă un domeniu de 200 – 1000 nm. După trecerea radiației prin probă se produce dispersia cu o rețea de dispersie și fiecare lungime de undă este înregistrată de rețeaua de diode. Sensibilitatea aparatului depinde de rețeaua de difracție și de rețeaua de diode. Este necesară înregistrarea unei referințe (aer, solvent, etc) înainte de analiza probelor.

Tehnici de lucru

- Cele mai multe analize → soluție.
- Deoarece, din punct de vedere al analizei structurale benzile cele mai importante au intensități mari ($\epsilon > 10^4$), concentrația probelor trebuie să fie de ordinul $10^{-3} - 10^{-4}$ mol/l. Probe de 2 – 3 ml.
- Purificarea probelor și a solvenților
- Solvenții spectrali – transparentți pt. domeniul de lucru!
- Vizibil – suficient solvenții incolori.
- UV – solvenți fără sisteme π sau e^- neparticipanți.

Solvenți

Solventul	Domeniul ($\lambda > \lambda$ tabel)
Apa	191
Metanol	205
Pentan, hexan	210
Heptan, Ciclohexan	195
Decalina	200
Eter etilic	215
Dioxan	220
Acetonitril	195
Cloroform	245

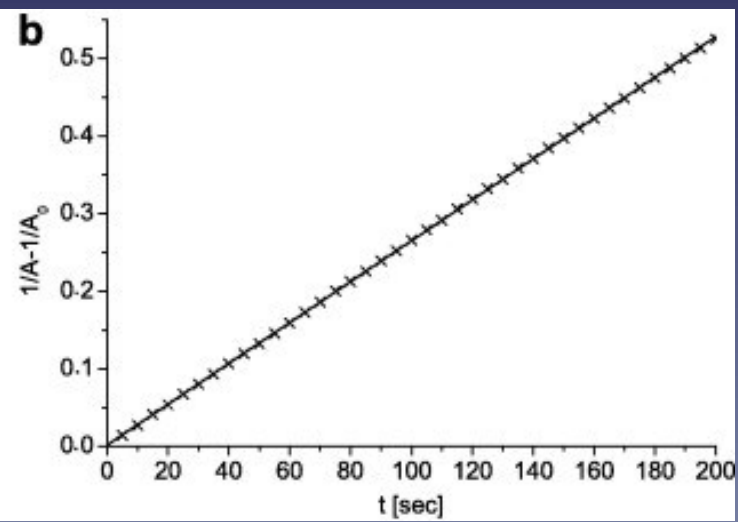
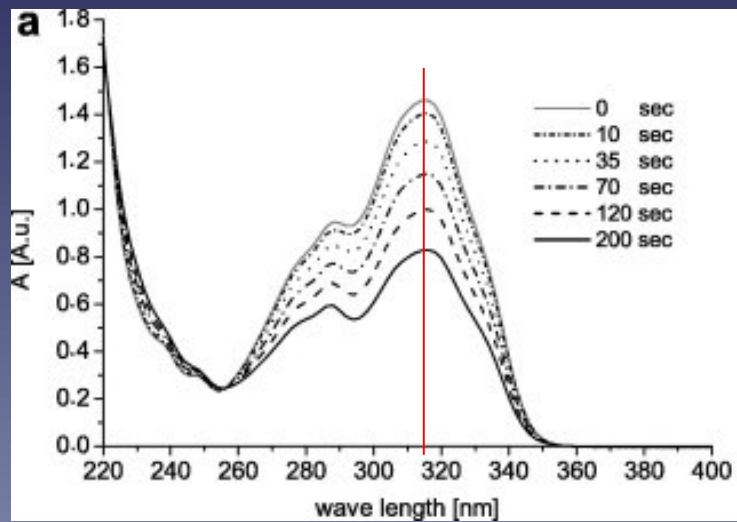
Solventul	Domeniul ($\lambda > \lambda$ tabel)
Tetracolrura de carbon *	260
Dimetil formamida *	270
Benzen*	280
Toluen*	285
Piridina*	305
Acetona*	330
KBr**	200
KCl**	200
* Utilizare limitata	** solv "solizi"

Influența solvenților asupra spectrelor electronice

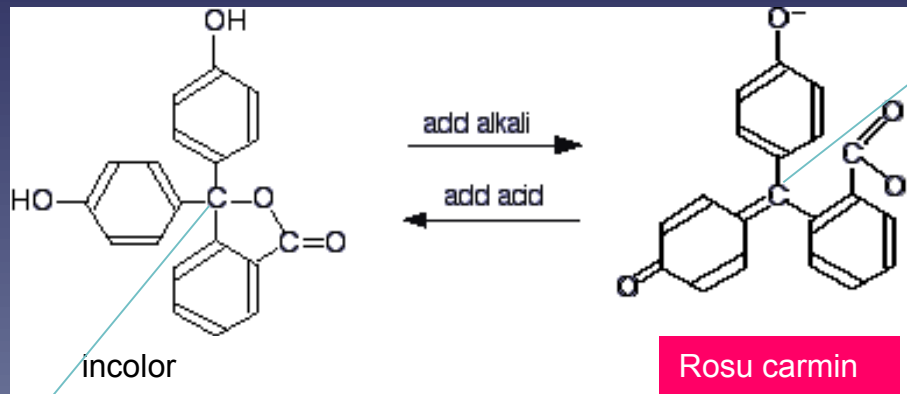
- **Tranziția $\pi \rightarrow \pi^*$:** benzile suferă deplasare batocromă la creșterea polarității solventului = ***Solvatocromie pozitivă***
- Tranzițiile respective conduc la ***stări excitate mai polare decât stările fundamentale***. Aceste stări excitate sunt mai bine stabilizate prin legături dipolare de solvenții mai polari → energie mai mică, efect batocrom. (ex hexan → etanol 1 – 20nm)
- Compușii care pot forma legături de hidrogen acționează similar pe măsură ce solventul este mai bun acceptor de H.

- **Tranziția $n \rightarrow \pi^*$:** benzile suferă deplasări hipsocrome la creșterea polarității solventului = ***Solvatocromie negativă***
- Ponderea diminuată a leg de H în starea excitată, scăzând astfel stabilitatea ei. În general fenomenul implică o ***stare excitată mai puțin polară decât starea fundamentală.***
- ***Efectele sunt cu atât mai puternice cu cât diferența de polaritate între stări este mai mare.***

Aplicatii in cinetica chimica



Modificarea culorii in mediu acid sau bazic



Conjugare extinsa

Delocalizarea este intrerupta
(nu exista conjugare extinsa)