

## Espectroscopia no ultravioleta

A maioria das moléculas orgânicas e dos grupos funcionais é transparente nas regiões do espectro eletromagnético que chamamos de *ultravioleta* (UV) e *visível* (VIS) – isto é, as regiões onde os comprimentos de onda vão de 190 nm a 800 nm. Conseqüentemente, a espectroscopia de absorção tem pouca utilidade nessa faixa de comprimentos de onda. Contudo, em alguns casos podemos obter informações úteis dessas regiões do espectro. Essas informações, quando combinadas com detalhes fornecidos por espectros no infravermelho e de ressonância magnética nuclear (RMN), podem gerar propostas estruturais valiosas.

### 7.1 A NATUREZA DAS EXCITAÇÕES ELETRÔNICAS

Quando uma radiação contínua atravessa um material transparente, uma parte da radiação pode ser absorvida. Se isso ocorrer, a radiação residual, ao atravessar um prisma, produzirá um espectro com intervalos transparentes, denominado *espectro de absorção*. Como resultado da absorção de energia, átomos ou moléculas passam de um estado de energia mais baixa (inicial ou *estado fundamental*) para um estado de energia maior (*estado excitado*). A Figura 7.1 descreve o processo de excitação que é quantizado. A radiação eletromagnética absorvida tem energia exatamente igual à *diferença* de energia entre os estados excitado e fundamental.

No caso das espectroscopias ultravioleta e visível, as transições que resultam em absorção de radiação eletromagnética nessa região do espectro ocorrem entre níveis de energia *eletrônicos*. Quando uma molécula absorve energia, um elétron é promovido de um orbital ocupado para um orbital desocupado de maior energia potencial. Em geral, a transição mais provável é do *orbital ocupado de maior energia* (HOMO) para o *orbital desocupado de menor energia* (LUMO). As diferenças de energia entre níveis eletrônicos na maioria das moléculas variam de 125 a 650 kJ/mol (quilojoules por mol).

Na maioria das moléculas, os orbitais ocupados de menor energia são os orbitais  $\sigma$ , que correspondem às ligações  $\sigma$ . Os orbitais  $\pi$  ficam em níveis de energia um pouco mais altos, e os dos pares isolados, ou *orbitais não ligantes* ( $n$ ), ficam em energia ainda mais altas. Os orbitais desocupados, ou *antiligantes* ( $\pi^*$  e  $\sigma^*$ ), são aqueles de maior energia. A Figura 7.2a mostra uma típica progressão de níveis de energia eletrônicos.

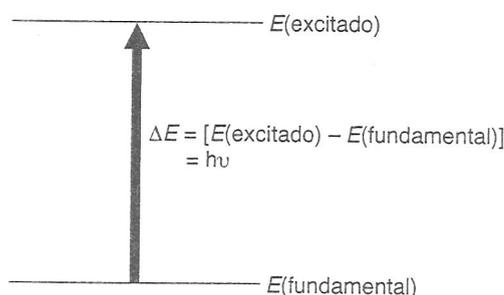


FIGURA 7.1 O processo de excitação.

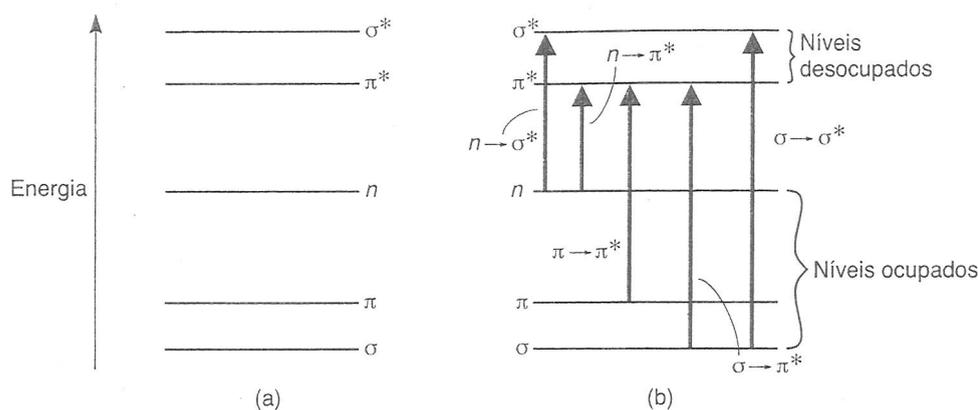


FIGURA 7.2 Níveis de energia eletrônica e transições.

Em todos os compostos que não sejam alcanos, os elétrons podem sofrer por diversas transições possíveis de diferentes energias. Algumas das mais importantes transições são

Energia crescente ↑	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	Em alcanos
	$\sigma \rightarrow \pi^*$	Em compostos carbonílicos
	$\pi \rightarrow \pi^*$	Em alcenos, compostos carbonílicos, alcinos, azo compostos e outros
	$n \rightarrow \sigma^*$	Em compostos de oxigênio, nitrogênio, enxofre e halogênio
	$n \rightarrow \pi^*$	Em compostos carbonílicos

A Figura 7.2b ilustra essas transições. Os níveis de energia eletrônicos em moléculas aromáticas são mais complicados do que os descritos aqui. A Seção 7.14 descreverá as transições eletrônicas de compostos aromáticos.

A energia necessária para ocasionar transições do nível ocupado de maior energia (HOMO), no estado fundamental, para o nível desocupado de menor energia (LUMO) é menor do que a energia necessária para causar uma transição de um nível ocupado de menor energia. Assim, na Figura 7.2b uma transição  $n \rightarrow \pi^*$  teria energia menor do que uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Para muitos objetivos, a transição de menor energia é a mais importante.

Nem todas as transições que, à primeira vista, parecem possíveis são observadas. Certas restrições, chamadas de *regras de seleção*, devem ser consideradas. Uma importante regra de seleção diz que transições que envolvam uma alteração do número quântico de *spin* de um elétron durante a transição não têm permissão de ocorrer, e, por isso, são denominadas *transições proibidas*. Outras regras de seleção lidam com os números de elétrons que podem ser excitados de cada vez, com propriedades de simetria da molécula e dos estados eletrônicos, e com outros fatores que não precisam ser abordados aqui. Transições formalmente proibidas pelas regras de seleção muitas vezes não são observadas. Contudo, os tratamentos teóricos são muito aproximados, e em certos casos são observadas transições proibidas, apesar de suas intensidades de absorção serem muito menores do que para transições *permitidas* pelas regras de seleção. A transição  $n \rightarrow \pi^*$  é o tipo mais comum de transição proibida.

## 7.2 A ORIGEM DA ESTRUTURA DA BANDA UV

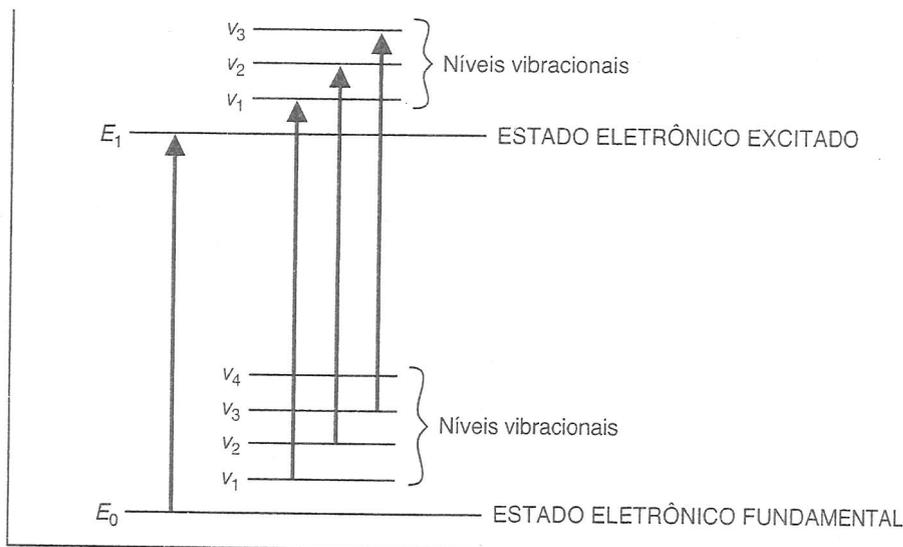
Para um átomo que absorve no ultravioleta, o espectro de absorção às vezes é composto de linhas muito agudas, como se espera de um processo quantizado entre dois níveis de energia discretos. Para mo-

lécúlas, entretanto, a absorção no UV ocorre, em geral, em uma ampla faixa de comprimentos de onda, pois as moléculas (ao contrário dos átomos) normalmente têm muitos modos excitados de vibração e rotação em temperatura ambiente. Na verdade, a vibração de moléculas não pode ser totalmente “congelada”, nem mesmo em zero absoluto. Conseqüentemente, os membros de um grupo de moléculas estão em vários estados de excitação vibracional e rotacional. Os níveis de energia desses estados são pouco espaçados, correspondendo a diferenças de energia consideravelmente menores do que os de níveis eletrônicos. Os níveis rotacionais e vibracionais são, assim, “sobrepostos” aos níveis eletrônicos. Uma molécula pode, portanto, passar simultaneamente por uma excitação eletrônica e vibracional-rotacional, como demonstra a Figura 7.3.

Como há muitas possíveis transições, com minúsculas diferenças, cada transição eletrônica consiste em um vasto número de linhas tão próximas que o espectrofotômetro não pode defini-las. Em vez disso, o instrumento traça um “envelope” sobre o padrão todo. Observa-se, a partir desses tipos de transições combinadas, que o espectro UV de uma molécula é, em geral, composto de uma *banda* larga de absorção centrada perto do comprimento de onda da transição principal.

### 7.3 PRINCÍPIOS DA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO

Quanto maior for o número de moléculas capazes de absorver luz de um certo comprimento de onda, maior será a extensão dessa absorção. Além disso, quanto maior for a eficiência que uma molécula tem de absorver luz de um certo comprimento de onda, maior será a extensão dessa absorção. Com base nessas ideias iniciais, pode-se formular a seguinte expressão empírica, chamada de *Lei de Beer-Lambert*.



**FIGURA 7.3** Transições eletrônicas com transições vibracionais sobrepostas. (Para clareza, foram omitidos níveis rotacionais que ficam muito próximos dos níveis vibracionais.)

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon cl \text{ para um certo comprimento de onda}$$

**Equação 7.1**

$A$  = absorvância

$I_0$  = intensidade de luz incidindo na cela de amostra

$I$  = intensidade de luz saindo da cela de amostra

$c$  = concentração molar do soluto

$l$  = comprimento da cela de amostra (cm)

$\epsilon$  = absorvância molar

O termo  $\log(I_0/I)$  é também conhecido como *absorbância* (ou, na bibliografia antiga, *densidade óptica*) e pode ser representado como  $A$ . Uma *absortividade molar* (antes conhecida como *coeficiente de extinção molar*) é uma propriedade da molécula que passa por uma transição eletrônica e não é uma função dos parâmetros variáveis envolvidos na preparação de uma solução. As dimensões do sistema absorvente e a probabilidade de a transição eletrônica ocorrer são os fatores que controlam a absortividade, que vai de 0 a  $10^6$ . Valores acima de  $10^4$  são denominados *absorções de alta intensidade*, enquanto valores abaixo de  $10^3$  são *absorções de baixa intensidade*. Transições proibidas (ver Seção 7.1) têm absortividades entre 0 e 1.000.

A Lei de Beer-Lambert é rigorosamente obedecida quando uma *única espécie* gera a absorção observada. No entanto, essa lei pode não ser obedecida quando diferentes formas de moléculas absorventes estão em equilíbrio, quando o soluto e o solvente formam complexos por meio de algum tipo de associação, quando existe equilíbrio *térmico* entre o estado eletrônico fundamental e um estado excitado de baixa energia, ou quando compostos fluorescentes ou compostos que são modificados pela irradiação estão presentes.

## 7.4 INSTRUMENTAÇÃO

O espectrofotômetro ultravioleta visível típico é composto de uma *fonte de luz*, um *monocromador* e um *detector*. A fonte de luz é, em geral, uma lâmpada de deutério que emite radiação eletromagnética na região ultravioleta do espectro. Uma segunda fonte de luz, uma lâmpada de tungstênio, é usada para comprimentos de onda na região visível do espectro. O monocromador é uma rede de difração e sua função é separar o feixe de luz nos comprimentos de onda componentes. Um sistema de fendas focaliza o comprimento de onda desejado na cela da amostra. A luz que atravessa a cela de amostra chega ao detector, que registra a intensidade da luz transmitida  $I$ . Em geral, o detector é um tubo fotomultiplicador, apesar de serem usados também fotodiodos, instrumentos mais modernos. Em um instrumento típico de feixe duplo, a luz que emana da fonte é dividida em dois feixes: *de amostra* e *de referência*. Quando não há cela de amostra no feixe de referência, conclui-se que a luz detectada é igual à intensidade da luz entrando na amostra,  $I_0$ .

A cela de amostra deve ser construída de material transparente à radiação eletromagnética usada no experimento. Para espectros na faixa visível do espectro, em geral são adequadas células feitas de vidro ou plástico. Para medições na região ultravioleta do espectro, porém, vidro e plástico não podem ser usados, porque absorvem radiação ultravioleta. Devem ser usadas celas feitas de quartzo, pois não absorvem radiação nessa região.

Esse projeto do instrumento é bastante adequado para medições em apenas um comprimento de onda. Se se pretende fazer um espectro completo, esse tipo de instrumento apresenta algumas deficiências. Um sistema mecânico é necessário para girar o monocromador e fornecer uma varredura de todos os comprimentos de onda desejados. Esse tipo de sistema funciona lentamente, e, portanto, é preciso uma quantidade de tempo considerável para registrar um espectro.

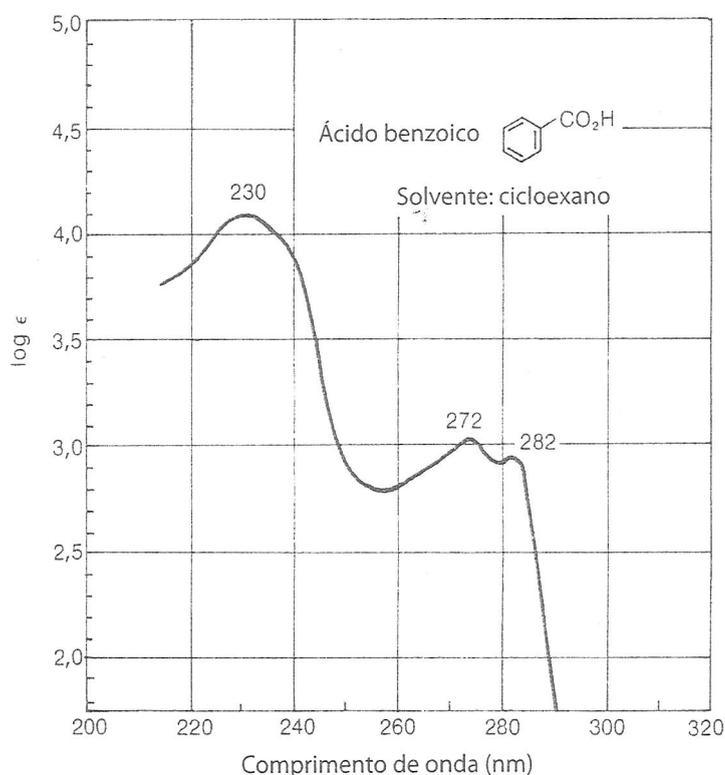
O *espectrofotômetro de matriz de diodos* é uma versão moderna e mais eficiente do espectrofotômetro tradicional. Uma matriz de diodos consiste em uma série de detectores de fotodiodos posicionados lado a lado em um cristal de silício. Cada diodo é projetado para registrar uma faixa estreita do espectro. Os diodos são conectados de forma que todo o espectro seja registrado de uma vez. Esse tipo de detector não tem partes móveis e pode registrar espectros muito rapidamente. Além disso, a sua saída pode ser transferida para um computador, que processaria a informação e possibilitaria uma variedade de formatos úteis de registro. Como o número de fotodiodos é limitado, a velocidade e a conveniência descritas aqui são obtidas em detrimento da resolução. Para muitas aplicações, contudo, as vantagens desse tipo de instrumento compensam a perda de resolução.

## 7.5 APRESENTAÇÃO DOS ESPECTROS

O espectro ultravioleta/visível é geralmente registrado como uma função de absorbância *versus* comprimento de onda. É normal, então, reesquematizar os dados com  $\epsilon$  ou  $\log$  de  $\epsilon$  no eixo das ordenadas e o comprimento de onda na abscissa. A Figura 7.4, o espectro do ácido benzoico, é típica do modo como são apresentados os espectros. Contudo, pouquíssimos espectros eletrônicos são reproduzidos na literatura científica, a maioria é descrita por indicações de comprimento de onda de máxima absorção e absorvidades dos principais picos de absorção. Para o ácido benzoico, uma típica descrição seria a seguinte:

$\lambda_{\text{máx}} = 230 \text{ nm}$	$\log \epsilon = 4,2$
272	3,1
282	2,9

A Figura 7.4 é o espectro real que corresponde a esses dados.



**FIGURA 7.4** Espectro ultravioleta do ácido benzoico em cicloexano. Fonte: Friedel & Orchin (1951). Reprodução autorizada.

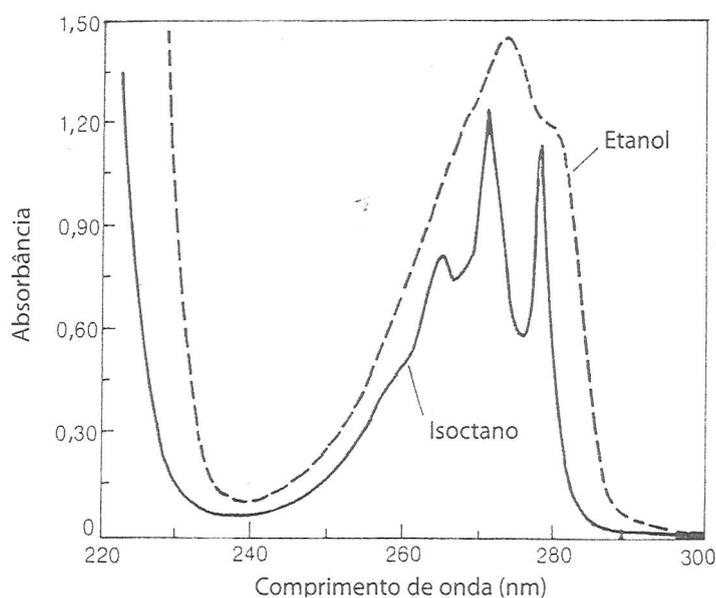
## 7.6 SOLVENTES

A escolha do solvente a ser usado na espectroscopia de ultravioleta é muito importante. O primeiro critério para um bom solvente é que ele não deve absorver radiação ultravioleta na mesma região que a substância cujo espectro está sendo determinado. Em geral, solventes que não contêm sistemas conjugados são mais adequados para isso, apesar de variarem em termos do menor comprimento de onda em que permanecem transparentes à radiação ultravioleta. A Tabela 7.1 lista alguns solventes comuns de espectroscopia no ultravioleta e seus limites de transparência.

Dos solventes indicados na Tabela 7.1, a água, o etanol 95% e o hexano são os mais usados. Todos são transparentes nas regiões do espectro ultravioleta em que é provável a ocorrência de picos de absorção interessantes das moléculas da amostra.

Um segundo critério para definir um bom solvente é seu efeito na estrutura fina de uma banda de absorção. A Figura 7.5 ilustra os efeitos de solventes polares e não polares em uma banda de absorção. Um solvente não polar não estabelece ligações de hidrogênio com o soluto, e o espectro do soluto fica bem próximo do espectro que seria produzido no estado gasoso, em que se observam com frequência estruturas finas. Em um solvente polar, as ligações de hidrogênio formam um complexo soluto-solvente, e a estrutura fina pode desaparecer.

Acetonitrila	190 mm	n-Hexano	201 mm
Clorofórmio	240	Metanol	205
Cicloexano	195	Isoctano	195
1,4-dioxano	215	Água	190
Etanol (95%)	205	Fosfato de trimetila	210



**FIGURA 7.5** Espectro ultravioleta do fenol em etanol e isooctano. Fonte: Coggeshall & Lang (1948). Reprodução autorizada.

Solvente	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	264,5	270	272	277	279

Um terceiro critério para um bom solvente é sua capacidade de influenciar o comprimento de onda na luz ultravioleta, que será absorvida por meio da estabilização, seja do estado fundamental seja do excitado. Solventes polares não formam ligações de hidrogênio tão facilmente com os estados excitados de moléculas polares quanto com seus estados fundamentais, e esses solventes polares aumentam as energias de transições eletrônicas nas moléculas. Solventes polares deslocam transições do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  para comprimentos de onda mais curtos. Em alguns casos, os estados excitados podem formar ligações de hidrogênio mais fortes do que os estados fundamentais correspondentes. Nesse caso, um solvente polar desloca uma absorção para o comprimento de onda maior, já que a energia da transição eletrônica é diminuída. Solventes polares deslocam transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  para comprimentos de onda maiores. A Tabela 7.2 ilustra os efeitos típicos de uma série de solventes em uma transição eletrônica.

## 7.7 O QUE É UM CROMÓFORO?

Apesar de a absorção de radiação ultravioleta resultar na excitação de elétrons do estado fundamental, os núcleos que os elétrons unem em ligações têm um papel importante na determinação de quais comprimentos de onda da radiação são absorvidos. Os núcleos determinam a força com a qual os elétrons são ligados e, assim, influenciam o espaçamento de energia entre os estados fundamental e excitado. Por conseguinte, a energia característica de uma transição e o comprimento de onda da radiação absorvida são propriedades de um grupo de átomos e não dos elétrons individualmente. O grupo de átomos que produz tal absorção é chamado de *cromóforo*. Quando ocorrem alterações estruturais em um cromóforo, espera-se que a energia exata e a intensidade da absorção sejam alteradas de acordo. Com muita frequência, é extremamente difícil prever, pela teoria, como a absorção será alterada quando a estrutura do cromóforo for modificada, e é necessário aplicar diretrizes empíricas para prever tais relações.

**Alcanos.** Para moléculas, como os alcanos, que contenham apenas ligações simples e sem átomos com pares isolados de elétrons, as únicas transições eletrônicas possíveis são as do tipo  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . Essas transições são de energia tão alta que acabam absorvendo energia ultravioleta em comprimentos de onda muito curtos – mais curtos do que os comprimentos de onda experimentalmente acessíveis por espectrofotômetros típicos. A Figura 7.6 ilustra esse tipo de transição. A excitação do elétron ligante  $\sigma$  para o orbital antiligante  $\sigma^*$  é mostrada à direita.

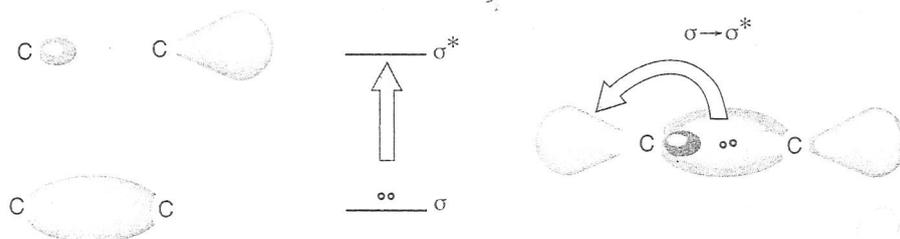


FIGURA 7.6 Transição  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ .

**Alcoóis, éteres, aminas e compostos de enxofre.** Em moléculas saturadas que contêm átomos com pares isolados de elétrons, transições do tipo  $n \rightarrow \sigma^*$  tornam-se importantes. Também são transições de energia um tanto alta, mas absorvem radiações dentro de uma faixa acessível experimentalmente. Alcoóis e aminas absorvem na faixa que vai de 175 a 200 nm, enquanto tióis orgânicos e sulfetos absorvem entre 200 e 220 nm. A maioria das absorções ocorre abaixo dos limites de corte dos solventes comuns, e, por isso, elas não são observadas em espectros de solução. A Figura 7.7 ilustra uma transição  $n \rightarrow \sigma^*$  de uma amina. A excitação do elétron sem o par isolado em relação ao orbital antiligante está mostrada à direita.

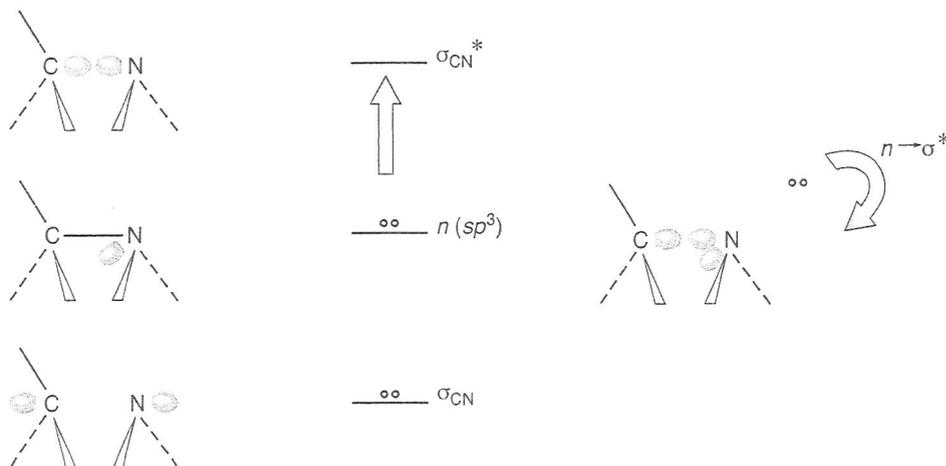
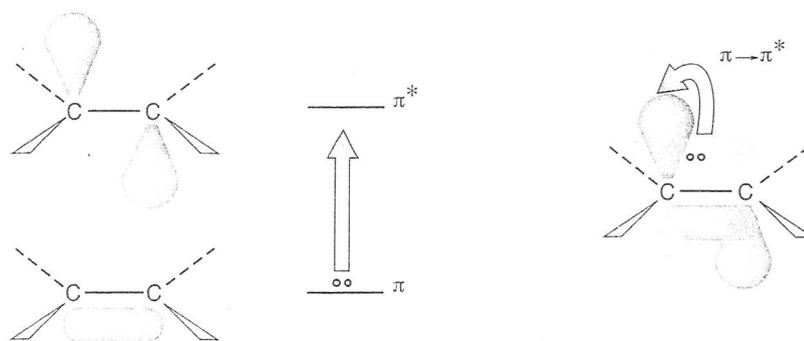


FIGURA 7.7 Transição  $n \rightarrow \sigma^*$ .

*Alcenos e alcinos.* Com moléculas não saturadas, transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  tornam-se possíveis. Essas transições apresentam também energia maior, mas suas posições são sensíveis à presença de substituintes, como esclareceremos mais adiante. Alcenos absorvem por volta de 175 nm, e alcinos, por volta de 170 nm. A Figura 7.8 mostra esse tipo de transição.



**FIGURA 7.8** Transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

*Compostos carbonílicos.* Moléculas não saturadas que contenham átomos como oxigênio e hidrogênio podem sofrer transições  $n \rightarrow \pi^*$ . Essas talvez sejam as transições mais interessantes e mais estudadas, particularmente entre compostos carbonílicos. São também bastante sensíveis à substituição na estrutura cromofórica. O composto carbonílico típico apresenta a transição  $n \rightarrow \pi^*$  por volta de 280 a 290 nm ( $\epsilon = 15$ ). A maioria das transições  $n \rightarrow \pi^*$  são proibidas e, portanto, de baixa intensidade. Compostos carbonílicos também têm uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  por volta de 188 nm ( $\epsilon = 900$ ). A Figura 7.9 mostra as transições  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$  do grupo carbonílico.<sup>1</sup>

A Tabela 7.3 lista absorções típicas de cromóforos isolados simples. Pode-se notar que quase todos esses cromóforos *simples* absorvem aproximadamente o mesmo comprimento de onda (de 160 a 210 nm).

A ligação de grupos substituintes no lugar do hidrogênio, em uma estrutura básica de cromóforo, altera a posição e a intensidade de uma banda de absorção do cromóforo. Pode ser que os grupos substituintes não gerem, eles mesmos, a absorção da radiação ultravioleta, mas sua presença modifica a absorção do cromóforo principal. Substituintes que aumentam a intensidade da absorção, e possivelmente o comprimento de onda, são chamados de *auxocromos*. Entre os auxocromos típicos, estão os grupos metila, hidroxila, alcoxi, halogênio e amina.

Outros substituintes podem ter qualquer um dos quatro tipos de efeitos na absorção:

1. *Deslocamento batocrômico* (deslocamento para o vermelho): um deslocamento para energia mais baixa ou para comprimento de onda maior.
2. *Deslocamento hipsocrômico* (deslocamento para o azul): um deslocamento para energia mais alta ou para comprimento de onda menor.
3. *Efeito hiperacrômico*: um aumento de intensidade.
4. *Efeito hipocrômico*: uma diminuição de intensidade.

<sup>1</sup> Diferentemente do que afirma a teoria simples, o átomo de oxigênio do grupo carbonila não é hibridizado  $sp^2$ . Espectroscopistas demonstraram que, apesar de o átomo de carbono ser hibridizado  $sp^2$ , a hibridização do átomo de oxigênio parece mais  $sp$ .

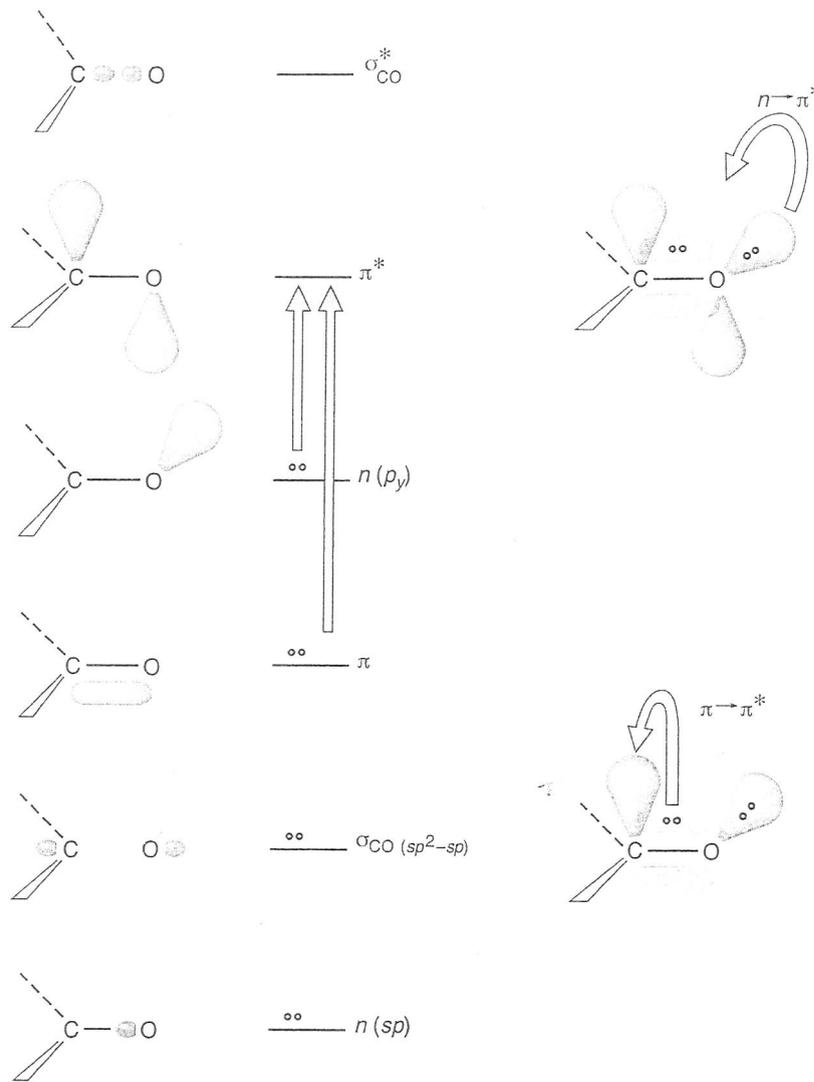
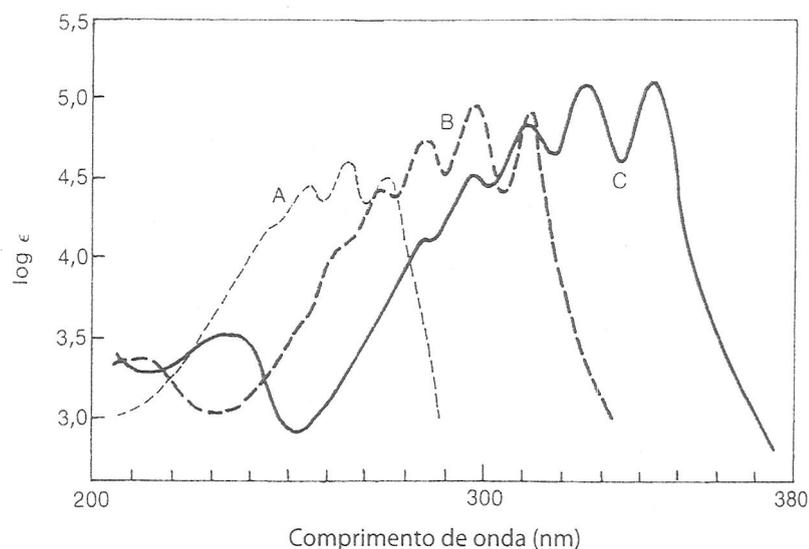


FIGURA 7.9 Transições eletrônicas do grupo carbonílico.

Tabela 7.3 Absorções típicas de cromóforos isolados simples							
Classe	Transição	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\log \epsilon$	Classe	Transição	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\log \epsilon$
R—OH	$n \rightarrow \sigma^*$	180	2,5	R—NO <sub>2</sub>	$n \rightarrow \pi^*$	271	<1,0
R—O—R	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3,5	R—CHO	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2,0
R—NH <sub>2</sub>	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3,5		$n \rightarrow \pi^*$	290	1,0
R—SH	$n \rightarrow \sigma^*$	210	3,0	R <sub>2</sub> CO	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3,0
R <sub>2</sub> C=CR <sub>2</sub>	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	3,0		$n \rightarrow \pi^*$	280	1,5
R—C≡C—R	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	3,0	RCOOH	$n \rightarrow \pi^*$	205	1,5
R—C≡N	$n \rightarrow \pi^*$	160	<1,0	RCOOR'	$n \rightarrow \pi^*$	205	1,5
R—N=N—R	$n \rightarrow \pi^*$	340	<1,0	RCONH <sub>2</sub>	$n \rightarrow \pi^*$	210	1,5

## 7.8 EFEITO DA CONJUGAÇÃO

Uma das melhores formas de produzir um deslocamento batocrômico é aumentar a extensão da conjugação em um sistema de ligação dupla. Na presença de ligações duplas conjugadas, os níveis de energia eletrônicos de um cromóforo ficam mais próximos. Conseqüentemente, a energia necessária para produzir uma transição de um nível de energia eletrônico ocupado para um nível desocupado diminui, e o comprimento de onda da luz absorvida fica maior. A Figura 7.10 ilustra o deslocamento batocrômico observado em uma série de polienos conjugados quando o comprimento da cadeia conjugada é aumentado.



**FIGURA 7.10** Espectros de ultravioleta de  $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}_3$  - dimetilpolienos. (A)  $n = 3$ , (B)  $n = 4$ , (C)  $n = 5$ . (Extraído de NAYLER, P.; WHITING, M. C. *Journal of the Chemical Society* (3042:1955).)

A conjugação de dois cromóforos não apenas resulta em um deslocamento batocrômico, mas também aumenta a intensidade da absorção. Esses dois efeitos são de grande importância no uso e na interpretação de espectros eletrônicos de moléculas orgânicas, porque a conjugação desloca a absorção seletiva de luz de cromóforos isolados de uma região do espectro não acessível de imediato para uma região que é facilmente estudada com espectrofotômetros disponíveis no mercado. A posição e intensidade exatas da banda de absorção do sistema podem ser correlacionadas com a extensão da conjugação no sistema. A Tabela 7.4 ilustra o efeito da conjugação em algumas transições eletrônicas típicas.

Tabela 7.4 Efeito da conjugação em transições eletrônicas		
	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon$
Alcenos		
Etileno	175	15.000
1,3-butadieno	217	21.000
1,3,5-hexatrieno	258	35.000
$\beta$ -caroteno (11 ligações duplas)	456	125.000
Cetonas		
Acetona		
$\pi \rightarrow \pi^*$	189	900
$n \rightarrow \pi^*$	280	12
3-buten-2-ona		
$\pi \rightarrow \pi^*$	213	7.100
$n \rightarrow \pi^*$	320	27

## 7.9 EFEITO DA CONJUGAÇÃO EM ALCENOS

O deslocamento batocrômico que resulta de um aumento do comprimento de um sistema conjugado implica que um aumento na conjugação diminuiu a energia necessária para uma excitação eletrônica. Isso é verdadeiro e pode ser explicado mais facilmente pelo uso da teoria de orbitais moleculares (TOM), que propõe que os orbitais  $p$  atômicos em cada átomo de carbono combinam-se para criar orbitais moleculares  $\pi$ . Por exemplo, no caso do etileno (eteno), há dois orbitais  $p$  atômicos,  $\phi_1$  e  $\phi_2$ . A partir desses dois orbitais  $p$ , formam-se dois orbitais moleculares  $\pi$ ,  $\psi_1$  e  $\psi_2^*$ , fazendo-se as combinações lineares. O orbital  $\psi_1$  ligante resulta da adição de funções de onda dos dois orbitais  $p$ , e o orbital  $\psi_2^*$  antiligante resulta

da subtração dessas duas funções de onda. O novo orbital ligante, um *orbital molecular*, tem uma energia menor do que qualquer um dos orbitais  $p$  originais; da mesma forma, o orbital antiligante tem uma energia mais elevada. A Figura 7.11 ilustra isso em um diagrama.

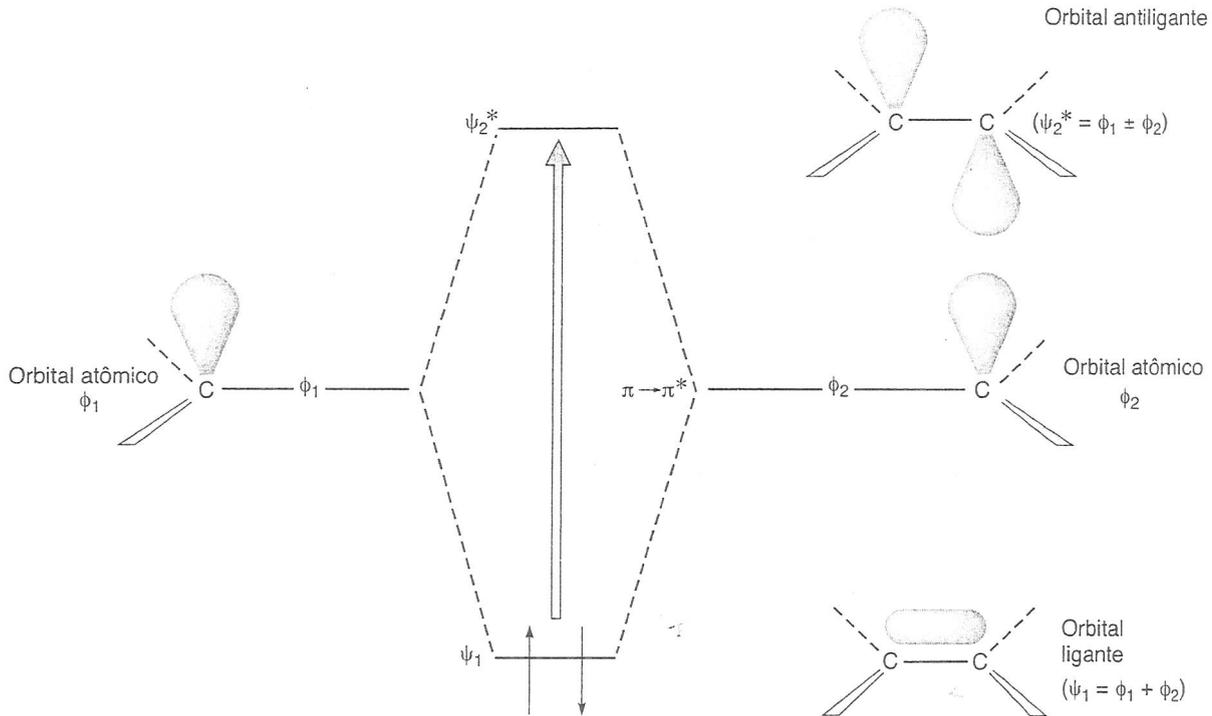


FIGURA 7.11 Formação dos orbitais moleculares no etileno.

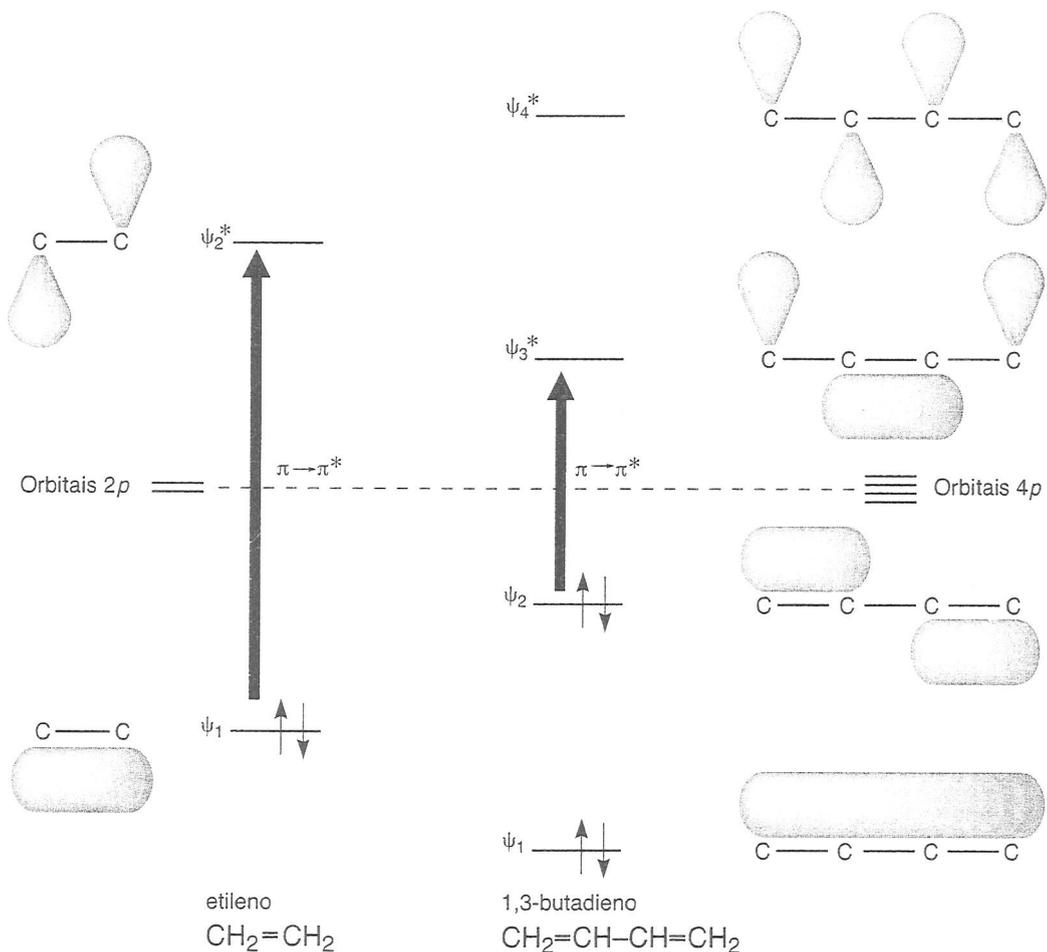


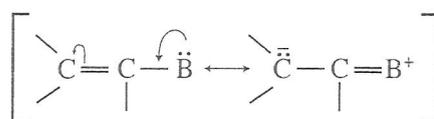
FIGURA 7.12 Uma comparação dos níveis de energia do orbital molecular e a energia das transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  no etileno e no 1,3-butadieno.

Note que foram combinados *dois* orbitais atômicos para construir os orbitais moleculares e, em consequência, foram formados *dois* orbitais moleculares. Havia também dois elétrons, um em cada orbital  $p$ . Como resultado da combinação, o novo sistema  $\pi$  contém *dois* elétrons. Como preenchemos os orbitais de energia baixa antes, esses elétrons acabam em  $\psi_1$ , o orbital ligante, e eles constituem uma nova ligação  $\pi$ . A transição eletrônica nesse sistema é uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  de  $\psi_1$  para  $\psi_2^*$ .

Agora, saindo desse caso simples de dois orbitais, consideremos o 1,3-butadieno, que tem *quatro* orbitais  $p$  atômicos, que formam seu sistema  $\pi$  de duas ligações duplas conjugadas. Como tínhamos quatro orbitais atômicos de partida, resultam *quatro* orbitais moleculares. A Figura 7.12 representa os orbitais do etileno, para fins de comparação, na mesma escala de energia que os novos orbitais.

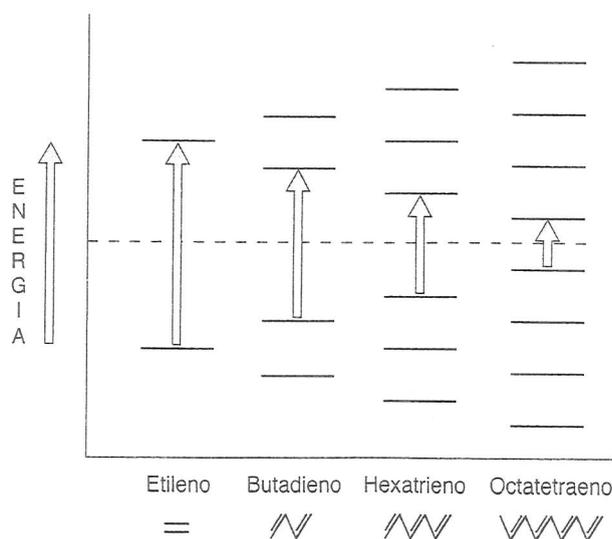
Note que a transição de energia menor no 1,3-butadieno,  $\psi_2 \rightarrow \psi_3^*$ , é uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que tem uma *energia menor* do que a transição correspondente no etileno,  $\psi_1 \rightarrow \psi_2^*$ . Esse resultado é geral. Conforme aumentamos o número de orbitais  $p$  no sistema conjugado, a transição do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO) tem energia cada vez menor. O espaçamento de energia separando os orbitais ligante e antiligante torna-se cada vez menor com o aumento da conjugação. A Figura 7.13 esquematiza os níveis de energia do orbital molecular de vários polienos conjugados de comprimento de cadeia crescente em uma escala de energia comum. As setas indicam as transições HOMO–LUMO. A conjugação crescente desloca o comprimento de onda observado da absorção para valores mais altos.

De uma maneira qualitativamente semelhante, muitos auxocromos manifestam seus deslocamentos batocrômicos por meio de uma extensão do comprimento do sistema conjugado. Os auxocromos mais fortes invariavelmente possuem um par de elétrons isolado no átomo ligado ao sistema de ligação dupla. A interação de ressonância desse par com a(s) ligação(ões) dupla(s) aumenta o comprimento do sistema conjugado.

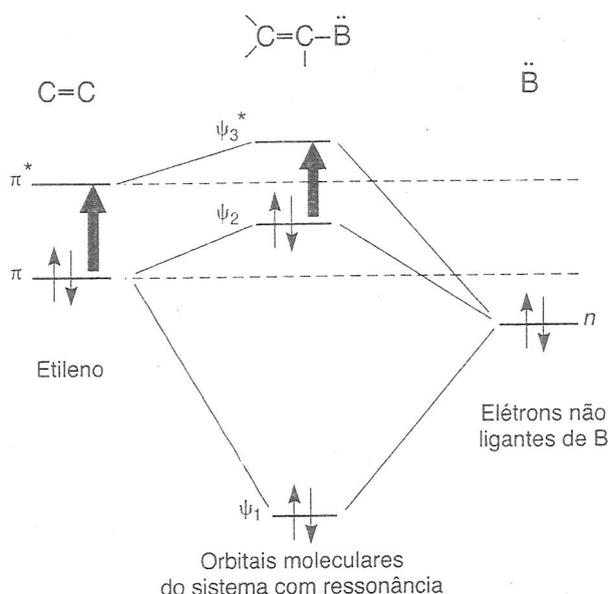


Como consequência dessa interação, conforme já mostrado, os elétrons do par isolado tornam-se parte do sistema  $\pi$  de orbitais moleculares, aumentando seu comprimento em um orbital a mais. A Figura 7.14 demonstra essa interação para o etileno e um átomo não especificado, B, com um par isolado. Entretanto, qualquer dos grupos auxocrômicos típicos,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{X}$  ou  $-\text{NH}_2$ , poderia ter sido especificamente ilustrado.

No novo sistema, a transição do orbital ocupado de maior energia  $\psi_2$  para o orbital antiligante  $\psi_3^*$  sempre tem energia menor do que a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  teria no sistema sem a interação. Apesar de a TOM poder explicar esse resultado geral, isso está além do escopo de nossa discussão.

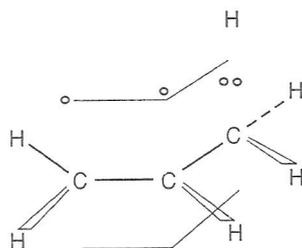


**FIGURA 7.13** Uma comparação do espaçamento de energia  $\pi \rightarrow \pi^*$  em uma série de polienos de comprimento de cadeia crescente.



**FIGURA 7.14** Relações de energia dos novos orbitais moleculares e o sistema  $\pi$  interagente e o seu auxocromo.

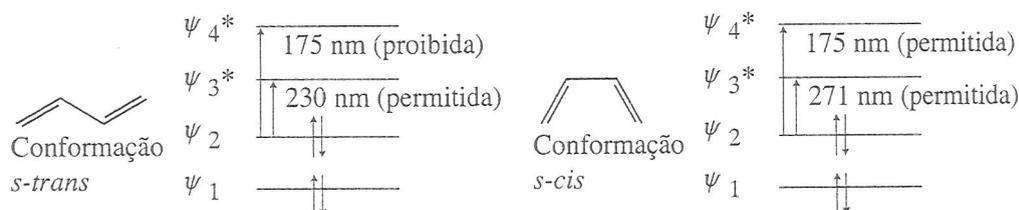
De maneira semelhante, grupos metila também produzem um deslocamento batocrômico. Porém, como os grupos metila não têm par isolado, acredita-se que a interação seja resultado de sobreposição de orbitais ligantes C—H com o sistema  $\pi$  da seguinte maneira:



Esse tipo de interação é frequentemente chamado de *hiperconjugação*. Seu efeito final é uma extensão do sistema  $\pi$ .

## 7.10 REGRAS DE WOODWARD-FIESER PARA DIENOS

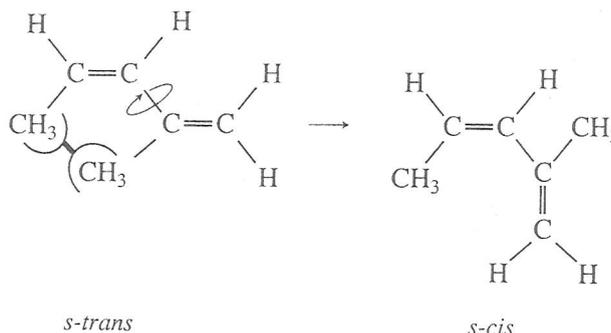
No butadieno, duas possíveis transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  podem ocorrer:  $\psi_2 \rightarrow \psi_3^*$  e  $\psi_2 \rightarrow \psi_4^*$ . Já abordamos a transição  $\psi_2 \rightarrow \psi_3^*$ , que é facilmente observada (ver Figura 7.12). A transição  $\psi_2 \rightarrow \psi_4^*$  não é muito observada por dois motivos. Primeiro, fica perto de 175 nm no butadieno; segundo, é uma transição proibida na conformação *s-trans* de ligações duplas no butadieno.



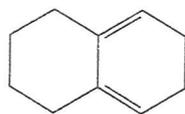
Uma transição em 175 nm fica abaixo dos limites dos solventes comumente usados para determinar espectros UV (Tabela 7.1) e, portanto, não é facilmente detectada. Além disso, a conformação *s-trans* é mais favorável para o butadieno do que a *s-cis*. Portanto, a banda em 175 nm normalmente não é detectada.

Em geral, dienos conjugados exibem uma banda intensa ( $\epsilon = 20.000$  a  $26.000$ ) na região de 217 a 245 nm, por causa de uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ . A posição dessa banda parece ser bastante insensível à natureza do solvente.

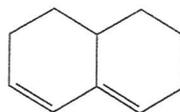
Como se vê, o butadieno e muitos dienos conjugados simples existem em uma conformação *s-trans* plana. Em geral, uma substituição alquila produz deslocamentos batocrômicos e efeitos hipercrômicos. Contudo, com certos padrões de substituição alquila, o comprimento de onda aumenta, mas a intensidade diminui. Nos 1,3-dialquilbutadienos existe um congestionamento dos grupos alquila impedindo as conformações *s-trans*. Essas se transformam, por rotação ao redor da ligação simples, em uma conformação *s-cis*, que absorve em comprimentos de onda maiores, mas de menor intensidade, que a conformação *s-trans* correspondente.



Em dienos cíclicos, nos quais a ligação central é uma parte do sistema de anel, o cromóforo dieno é normalmente mantido com rigidez na orientação *s-trans* (transoide) ou *s-cis* (cisoide). Espectros de absorção típicos seguem o padrão esperado:

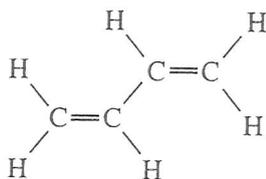


Dieno homoanular (cisoide ou *s-cis*)  
Menos intenso,  $\epsilon = 5.000-15.000$   
 $\lambda$  maior (273 nm)

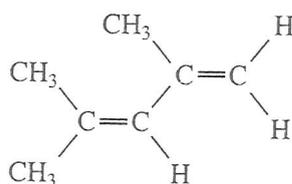


Dieno homoanular (transoide ou *s-trans*)  
Mais intenso,  $\epsilon = 12.000-28.000$   
 $\lambda$  mais curto (234 nm)

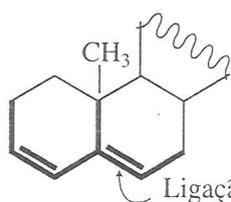
Pelo estudo de um grande número de dienos de cada tipo, Woodward e Fieser desenvolveram uma correlação empírica de variações estruturais que nos permite prever o comprimento de onda em que um dieno conjugado absorverá. A Tabela 7.5 resume as regras. A seguir estão alguns exemplos de aplicação dessas regras. Note que as partes pertinentes das estruturas são mostradas em negrito.



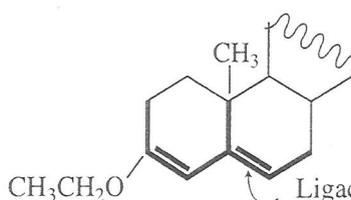
Transoide: 214 nm  
Observado: 217 nm



Transoide:	214 nm
Grupos alquila: $3 \times 5 =$	$\frac{15}{229 \text{ nm}}$
Observado:	228 nm



Transoide:	214 nm
Resíduos do anel: $3 \times 5 =$	15
Ligação dupla exocíclica:	5
	<hr/> 234 nm
Observado:	235 nm

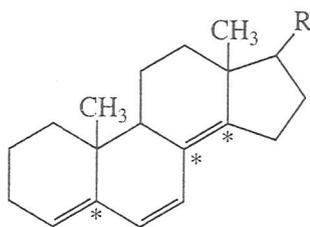


Transoide:	214 nm
Resíduos do anel: $3 \times 5 =$	15
Ligação dupla exocíclica:	5
-OU:	6
	<hr/> 240 nm
Observado:	241 nm

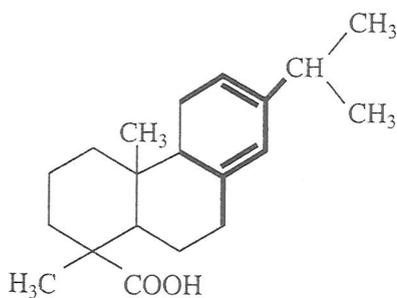
Tabela 7.5 Regras empíricas para dienos

	Homoanular (cisoide)	Heteroanular (transoide)
Original	$\lambda = 253 \text{ nm}$	$\lambda = 214 \text{ nm}$
Incrementos para:		
Conjugação extensora de ligações duplas	30	30
Substituinte alquila ou resíduo de anel	5	5
Ligação dupla exocíclica	5	5
Agrupamentos polares		
— OCOCH <sub>3</sub>	0	0
— OR	6	6
— Cl, — Br	5	5
— NR <sub>2</sub>	60	60

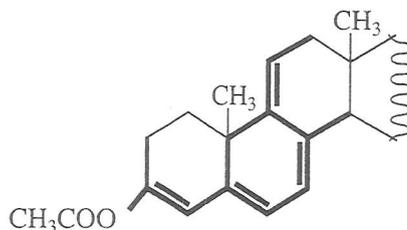
Nesse contexto, uma *ligação dupla exocíclica* é uma ligação dupla que fica fora de um certo anel. Note que a ligação exocíclica pode ficar dentro de um anel mesmo que esteja fora de outro anel. Com frequência, uma ligação dupla exocíclica será encontrada nos pontos de junção de anéis. Eis um exemplo de um composto com as ligações duplas exocíclicas indicadas por asteriscos:



Três ligações duplas exocíclicas =  $3 \times 5 = 15 \text{ nm}$



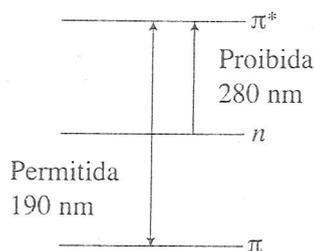
Cisoide:	253 nm
Substituintes alquila:	5
Resíduos de anel: $3 \times 5 =$	15
Ligação dupla exocíclica:	5
	<hr/> 278 nm
Observado:	275 nm



Cisoide:	253 nm
Resíduos de anel: $5 \times 5 =$	25
Conjugação extensora de ligação dupla: $2 \times 30 =$	60
Ligação dupla exocíclica: $3 \times 5 =$	15
CH <sub>3</sub> COO—:	0
	<hr/> 353 nm
Observado:	355 nm

## 7.11 COMPOSTOS CARBONÍLICOS; ENONAS

Como visto na Seção 7.7, compostos carbonílicos têm duas transições UV principais: a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  permitida e a transição  $n \rightarrow \pi^*$  proibida.



Dessas, apenas a transição  $n \rightarrow \pi^*$ , apesar de ser fraca (proibida), é comumente observada acima dos limites normais de solventes. Substituir um grupo carbonila por um auxocromo com um par isolado de elétrons, como  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{NH}_2$  ou  $-\text{X}$ , em amidas, ácidos, ésteres ou cloretos de ácidos gera um efeito hipsocrômico pronunciado na transição  $n \rightarrow \pi^*$  e um efeito menor, batocrômico, na transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Tais deslocamentos batocrômicos são causados por interação de ressonância semelhante à abordada na Seção 7.9. Raramente, porém, esses efeitos são grandes o suficiente para trazer a banda  $\pi \rightarrow \pi^*$  para a região de uso dos solventes. A Tabela 7.6 lista os efeitos hipsocrômicos de um grupo acetila na transição  $n \rightarrow \pi^*$ .

O deslocamento hipsocrômico do  $n \rightarrow \pi^*$  deve-se, principalmente, ao efeito indutivo do oxigênio, do nitrogênio e dos átomos de halogênios. Eles retiram elétrons do carbono carbonila, o que permite que o par isolado de elétrons no oxigênio seja mantido com mais firmeza do que seria na ausência de efeito indutivo.

Se o grupo carbonila for parte de um sistema conjugado de ligações duplas, tanto a banda  $n \rightarrow \pi^*$  quanto a  $\pi \rightarrow \pi^*$  são deslocadas para comprimentos de onda maiores. Contudo, a energia da transição  $n \rightarrow \pi^*$  não diminui tão rapidamente quanto a da banda  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que é mais intensa. Se a cadeia conjugada torna-se longa o suficiente, a banda  $n \rightarrow \pi^*$  é “enterrada” sob a banda mais intensa,  $\pi \rightarrow \pi^*$ . A Figura 7.15 ilustra esse efeito em uma série de aldeídos polienos.

A Figura 7.16 mostra os orbitais moleculares de um sistema enona simples, com os da ligação dupla não interagente e o grupo carbonila.

Tabela 7.6 Efeitos hipsocrômicos de auxocromos de par isolado na transição  $n \rightarrow \pi^*$  de um grupo carbonila

	$\lambda_{\text{máx.}}$	$\epsilon_{\text{máx.}}$	Solvente
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	293 nm	12	Hexano
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	279	15	Hexano
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	235	53	Hexano
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	214	—	Água
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$	204	60	Água
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	204	41	Etanol

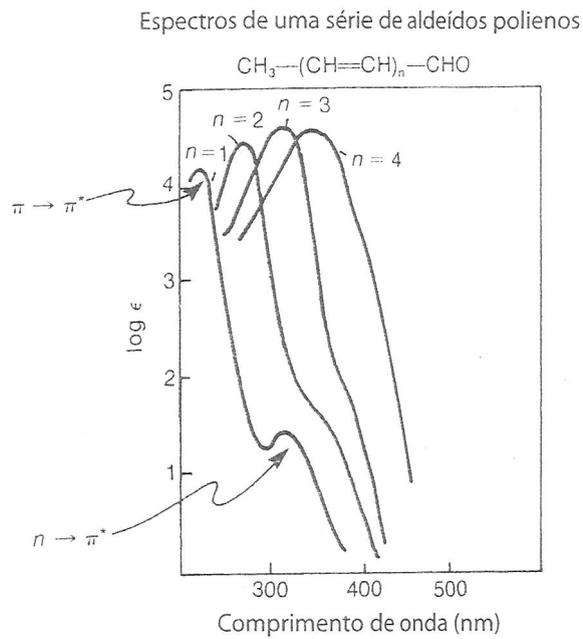


FIGURA 7.15 Espectros de uma série de aldeídos polienos. Fonte: Murrell (1963). Reprodução autorizada.

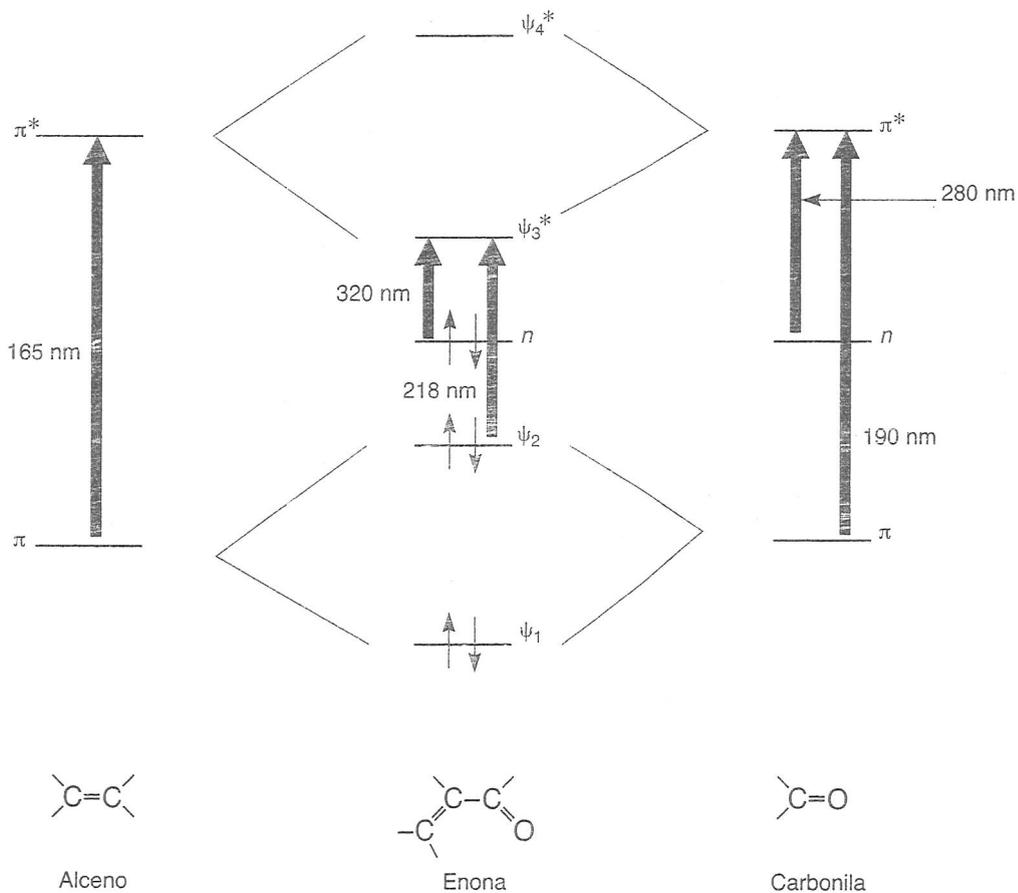


FIGURA 7.16 Orbitais de um sistema enona comparados aos dos cromóforos não interagentes.

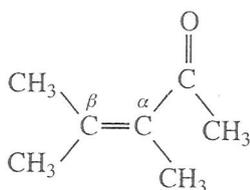
## 7.12 REGRAS DE WOODWARD PARA ENONAS

A conjugação de uma ligação dupla com um grupo carbonila leva a uma absorção intensa ( $\epsilon = 8.000$  a  $20.000$ ) correspondente a uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do grupo carbonila. A absorção é encontrada entre 220 e 250 nm em enonas simples. A transição  $n \rightarrow \pi^*$  é muito menos intensa ( $\epsilon = 50$  a  $100$ ) e aparece em 310 a 330 nm. Apesar de a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  ser afetada de um modo previsível por modificações estruturais do cromóforo, a transição  $n \rightarrow \pi^*$  não exhibe esse mesmo comportamento previsível.

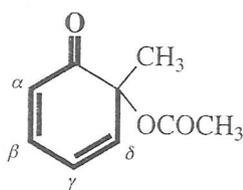
Woodward examinou os espectros ultravioleta de vários enonas e desenvolveu uma série de regras empíricas que nos possibilitam prever o comprimento de onda em que ocorre a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  em uma enona desconhecida. A Tabela 7.7 resume essas regras.

Tabela 7.7 Regras empíricas para enonas	
$\beta \quad \alpha \quad \quad \quad$ $\beta - \text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{O}$	$\delta \quad \gamma \quad \beta \quad \alpha \quad \quad$ $\delta - \text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C} =$
Valores-base:	
Anel de seis membros ou enona original acíclica	= 215 nm
Anel original enona de cinco membros	= 202 nm
Dienona acíclica	= 245 nm
Incrementos para:	
Conjugação extensora de ligação dupla	30
Grupo alquila ou resíduo de anel	$\alpha$ 10 $\beta$ 12 $\gamma$ e maior 18
Agrupamentos polares:	
—OH	$\alpha$ 35 $\beta$ 30 $\delta$ 50
—OCOCH <sub>3</sub>	$\alpha, \beta, \delta$ 6
—OCH <sub>3</sub>	$\alpha$ 35 $\beta$ 30 $\gamma$ 17 $\delta$ 31
—Cl	$\alpha$ 15 $\beta$ 12
—Br	$\alpha$ 25 $\beta$ 30
—NR <sub>2</sub>	$\beta$ 95
Ligação dupla exocíclica	5
Componente diena homocíclico	39
Correção de solvente	Variável
$\lambda_{\text{máx}}^{\text{EtOH}} (\text{calc}) = \text{Total}$	

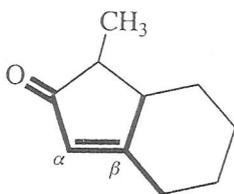
A seguir, mostramos algumas aplicações dessas regras. As partes pertinentes das estruturas estão apresentadas em negrito.



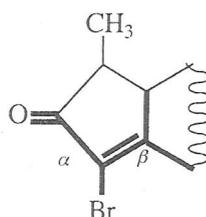
Enona acíclica:	215 nm
$\alpha$ -CH <sub>3</sub> :	10
$\beta$ -CH <sub>3</sub> : 2 × 12 =	24
	<hr/> 249 nm
Observado:	249 nm



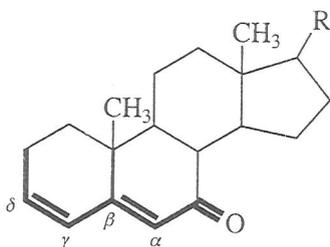
Enona de seis membros:	215 nm
Conjugação extensora de ligação dupla:	30
Dieno homocíclico:	39
$\delta$ -Resíduo de anel:	18
	<hr/> 302 nm
Observado:	300 nm



Enona de cinco membros:	202 nm
$\beta$ -Resíduo de anel: 2 × 12 =	24
Ligação dupla exocíclica:	5
	<hr/> 231 nm
Observado:	226 nm



Enona de cinco membros:	202 nm
$\alpha$ -Br:	25
$\beta$ -Resíduo de anel: 2 × 12 =	24
Ligação dupla exocíclica:	5
	<hr/> 256 nm
Observado:	251 nm



Enona de seis membros:	215 nm
Conjugação extensora de ligação dupla:	30
$\beta$ -Resíduo de anel:	12
$\delta$ -Resíduo de anel:	18
Ligação dupla exocíclica:	5
	<hr/> 280 nm
Observado:	280 nm

### 7.13 ALDEÍDOS, ÁCIDOS E ÉSTERES $\alpha,\beta$ -INSATURADOS

Em geral, aldeídos  $\alpha,\beta$ -insaturados seguem as mesmas regras das enonas (ver a seção anterior), com a diferença de que suas absorções são deslocadas por volta de 5 a 8 nm na direção do comprimento de onda menor em comparação às cetonas correspondentes. A Tabela 7.8 lista as regras empíricas para aldeídos insaturados.

Nielsen desenvolveu uma série de regras para ácidos e ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados, semelhantes às para enonas (Tabela 7.9).

Considere os ácidos 2-cicloexenoico e 2-ciclooptenoico como exemplos:

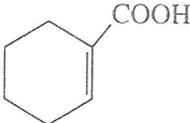
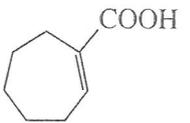
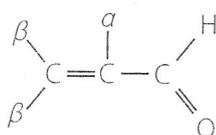
	$\alpha,\beta$ -dialquila	217 nm calc.
	Ligação dupla em um anel de seis membros, nenhuma adição	217 nm obs.
	$\alpha,\beta$ -dialquila	217 nm
	Ligação dupla em um anel de sete membros	+ 5
		222 nm calc.
		222 nm obs.

Tabela 7.8 Regras empíricas para aldeídos insaturados



Original	208 nm
Com grupos alquila $\alpha$ ou $\beta$	220
Com grupos alquila $\alpha,\beta$ ou $\beta,\beta$	230
Com grupos alquila $\alpha,\beta,\beta$	242

## 7.14 COMPOSTOS AROMÁTICOS

As absorções que resultam de transições dentro do cromóforo do benzeno podem ser bem complexas. O espectro ultravioleta contém três bandas de absorção que, às vezes, contêm uma boa quantidade de estrutura fina. As transições eletrônicas são basicamente do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , mas seus detalhes não são tão simples como nos casos de classes de cromóforos descritos nas seções anteriores deste capítulo.

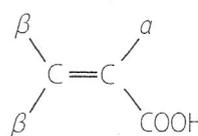
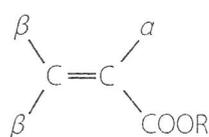
A Figura 7.17a mostra os orbitais moleculares do benzeno. Para obter uma explicação simples sobre as transições eletrônicas no benzeno, é fundamental saber que há quatro transições possíveis, todas com a mesma energia. O espectro ultravioleta do benzeno é composto de um pico de absorção. Contudo, por causa das repulsões elétron-elétron e considerações de simetria, os estados de energia reais a partir de onde ocorrem transições eletrônicas são de alguma forma modificados. A Figura 7.17b mostra os níveis de energia do benzeno. Três transições eletrônicas ocorrem para esses estados excitados. Essas transições, indicadas na Figura 7.17b, são as chamadas *bandas primárias* em 184 e 202 nm e a *banda secundária* (com estrutura fina) em 255 nm. A Figura 7.18 é o espectro do benzeno. Das bandas primárias, a banda em 184 nm (a *segunda banda primária*) tem uma absorvidade molar de 47.000. É uma transição permitida. Apesar disso, essa transição não é observada em condições experimentais normais, porque absorções nesse comprimento de onda estão na região do ultravioleta de vácuo do espectro, além do alcance da maioria dos instrumentos comerciais. Em compostos aromáticos policíclicos, a segunda banda primária é com frequência deslocada para comprimentos de onda maiores, caso em que pode ser observada em condições normais. A banda em 202 nm é muito menos intensa ( $\epsilon = 7400$ ), correspondendo a uma transição proibida. A banda secundária é a menos intensa das bandas do benzeno ( $\epsilon = 230$ ) e também corresponde a uma transição eletrônica proibida por simetria. A banda secundária, causada por in-

teração dos níveis de energia eletrônicos com modos vibracionais, aparece com uma boa quantidade de estrutura fina. Essa estrutura fina será perdida se o espectro do benzeno for determinado em um solvente polar ou se um único grupo funcional for ligado ao anel benzênico. Em tais casos, a banda secundária aparece como um pico largo, sem detalhes interessantes.

A substituição no anel benzênico pode causar deslocamentos batocrômicos e hipercrômicos. Infelizmente, é difícil prever esses deslocamentos. Consequentemente, é impossível formular regras empíricas para prever os espectros de substâncias aromáticas, como foi feito com dienos, enonas e outras classes de compostos abordados anteriormente neste capítulo. Classificar os substituintes em grupos pode ajudar na compreensão qualitativa dos efeitos da substituição.

Tabela 7.9 Regras empíricas para ácidos e ésteres insaturados

Valores-base para:



Com grupo alquila $\alpha$ ou $\beta$	208 nm
Com grupos alquila $\alpha,\beta$ ou $\beta,\beta$	217
Com grupos alquila $\alpha,\beta,\beta$	225
Para uma ligação dupla exocíclica $\alpha,\beta$	Adicione 5 nm
Para uma ligação dupla exocíclica $\alpha,\beta$ em um anel de cinco ou sete membros	Adicione 5 nm

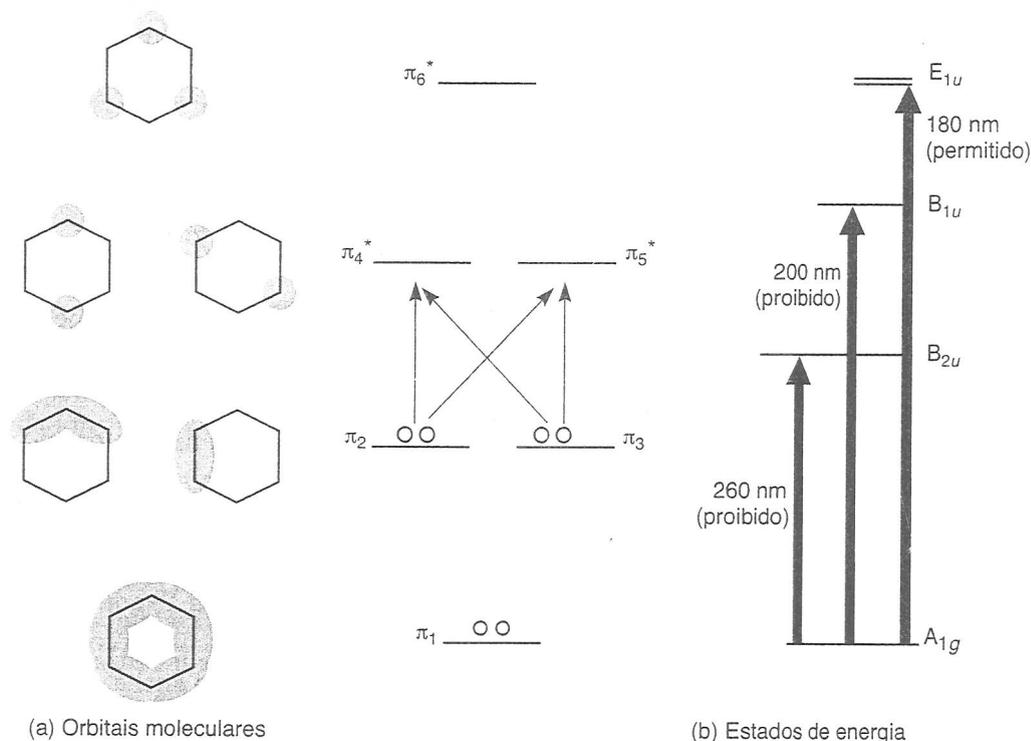
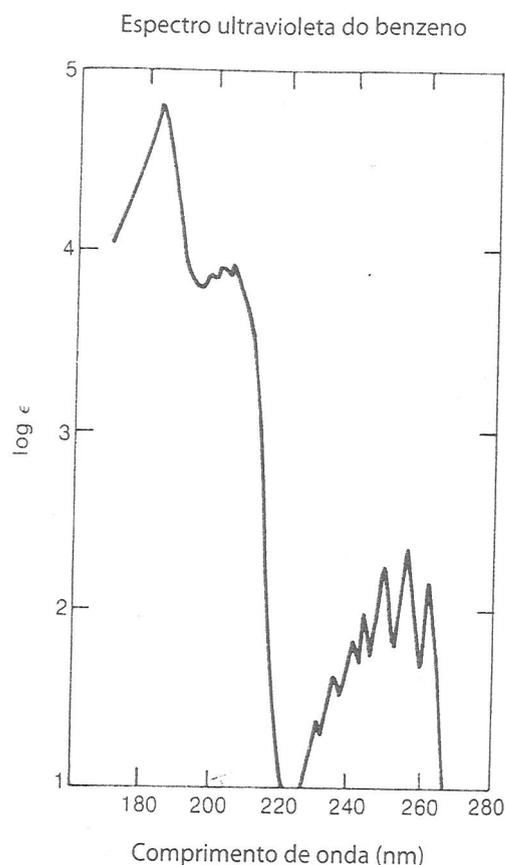


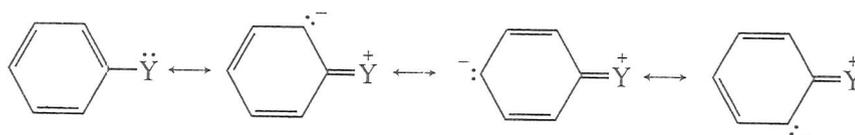
FIGURA 7.17 Orbitais moleculares e estados de energia do benzeno.



**FIGURA 7.18** Espectro ultravioleta do benzeno. Fonte: Petruska (1961). Reprodução autorizada.

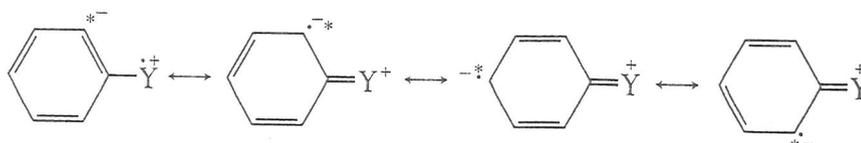
#### A. Substituintes com elétrons não ligantes

Substituintes com elétrons que não ligantes (elétrons  $n$ ) podem causar deslocamentos nas bandas de absorção primária e secundária. Por meio de ressonância, esses elétrons podem aumentar o comprimento do sistema  $\pi$ .



Quanto mais disponíveis esses elétrons  $n$  estiverem para interação com o sistema  $\pi$  do anel aromático, maiores serão os deslocamentos. Alguns exemplos de grupos com elétrons  $n$  são os grupos amina, hidroxila e metoxi, assim como os halogênios.

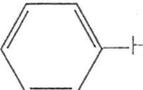
Em geral, interações desse tipo entre elétrons  $n$  e  $\pi$  causam deslocamentos nas bandas de absorção primária e secundária do benzeno para comprimentos de onda maiores (conjugação estendida). Além disso, a presença de elétrons  $n$  nesses compostos possibilita transições  $n \rightarrow \pi^*$ . Se um elétron  $n$  for excitado para dentro do cromóforo estendido  $\pi^*$ , o átomo do qual ele foi removido torna-se deficiente de elétrons, enquanto o sistema  $\pi$  do anel aromático (que também inclui um átomo Y) adquire um elétron extra. Isso causa uma separação de carga na molécula e é, normalmente, representado como uma ressonância normal, como demonstrado anteriormente. Contudo, o elétron extra no anel é, na verdade, um orbital  $\pi^*$  e seria mais bem representado por estruturas do seguinte tipo, com o asterisco representando o elétron excitado:



Tal estado excitado é comumente chamado de estado excitado de *transferência de carga* ou de *transferência de elétrons*.

Em compostos que são ácidos ou bases, mudanças de pH podem ter efeitos muito significativos nas posições das bandas primárias e secundárias. A Tabela 7.10 ilustra os efeitos da mudança de pH da solução nas bandas de absorção de vários benzenos substituídos. Ao passar de benzeno para fenol, note o deslocamento de 203,5 para 210,5 nm – um deslocamento de 7 nm – na banda primária. A banda secundária desloca-se de 254 para 270 nm – 16 nm. Porém, em íons fenóxidos, a base conjugada do fenol, a banda primária desloca-se de 203,5 para 235 nm (um deslocamento de 31,5 nm), e a banda secundária, de 254 para 287 nm (33 nm). A intensidade da banda primária também aumenta. Em íons fenóxidos, há mais elétrons  $n$ , e eles estão mais disponíveis para interação com o sistema  $\pi$  aromático do que em fenol.

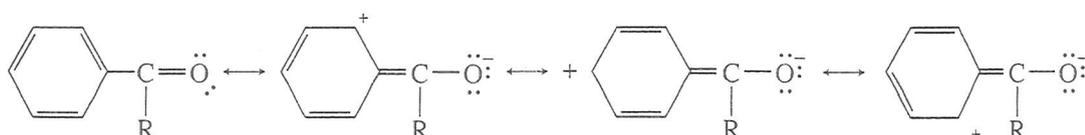
**Tabela 7.10 Efeitos de pH em bandas de absorção**

Substituente	Primário		Secundário	
	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$
	203,5	7.400	254	204
— OH	210,5	6.200	270	1.450
— O <sup>-</sup>	235	9.400	287	2.600
— NH <sub>2</sub>	230	8.600	280	1.430
— NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	203	7.500	254	169
— COOH	230	11.600	273	970
— COO <sup>-</sup>	224	8.700	268	560

A comparação entre anilina e íon anilínio ilustra um caso inverso. A anilina exibe deslocamentos semelhantes aos do fenol. De benzeno para anilina, a banda primária desloca-se de 203,5 para 230 nm (um deslocamento de 26,5 nm), e a banda secundária desloca-se de 254 para 280 nm (26 nm). Contudo, esses grandes deslocamentos não são observados no caso do íon anilínio, o ácido conjugado da anilina. No íon anilínio, as bandas primárias e secundárias não se deslocam. O nitrogênio quaternário do íon anilínio não tem pares isolados de elétrons para interagir com o sistema  $\pi$  do benzeno. Consequentemente, o espectro do íon anilínio é quase idêntico ao do benzeno.

### B. Substituintes capazes de conjugação $\pi$

Substituintes que são, eles mesmos, os cromóforos, contêm, em geral, elétrons  $\pi$ . Assim como no caso de elétrons  $n$ , uma interação de elétrons do anel benzênico com elétrons  $\pi$  do substituinte pode produzir uma nova banda de transferência de elétrons. Às vezes, essa nova banda pode ser tão intensa que encobre a banda secundária do sistema aromático. Note que essa interação induz a polaridade inversa, e o anel torna-se deficiente de elétrons.



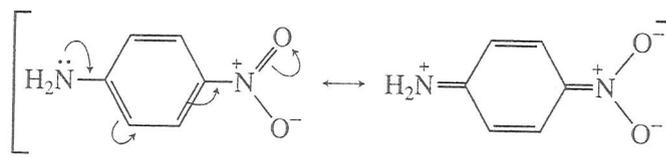
A Tabela 7.10 demonstra o efeito da acidez ou basicidade da solução em tal tipo de grupo substituinte cromofórico. No caso do ácido benzoico, as bandas primária e secundária são deslocadas substancialmente em comparação às do benzeno. Contudo, as magnitudes dos deslocamentos são, de alguma forma, menores no caso do íon benzoato, a base conjugada do ácido benzoico. As intensidades dos picos também são menores do que os do ácido benzoico. É esperado que a transferência de elétrons seja menos provável quando o grupo funcional já tem uma carga negativa.

### C. Efeitos de doação de elétrons e de retirada de elétrons

Substituintes podem ter diferentes efeitos nas posições de absorção máxima, dependendo do fato de doarem elétrons ou retirarem elétrons. Qualquer substituinte, não importando sua influência na distribuição de elétrons em outras partes da molécula aromática, desloca a banda de absorção primária para um comprimento de onda maior. Grupos que retiram elétrons não causam, essencialmente, nenhum efeito na posição da banda de absorção secundária, a não ser, é lógico, que o grupo que retira elétrons seja também capaz de agir como um cromóforo. Entretanto, grupos que doam elétrons aumentam tanto o comprimento de onda quanto a intensidade da banda de absorção secundária. A Tabela 7.11 resume esses efeitos, agrupando grupos de substituintes que liberam elétrons e outros que os retiram.

### D. Derivados de benzeno dissustituído

Com derivados de benzeno dissustituído, é necessário considerar o efeito de cada um dos dois substituintes. Para benzenos *para*-dissustituídos, há duas possibilidades. Se ambos os grupos liberam ou retiram elétrons, eles exercem efeitos semelhantes aos observados com benzenos monossustituídos. O grupo com efeito mais forte determina a extensão do deslocamento da banda de absorção primária. Se um dos grupos libera elétrons e o outro os retira, a magnitude do deslocamento da banda primária é maior do que a soma dos deslocamentos devidos a grupos individuais. O deslocamento intensificado deve-se a interações de ressonância do seguinte tipo:



Se os dois grupos de um derivado do benzeno dissustituído são *orto* ou *meta* um para o outro, a magnitude do deslocamento observado é aproximadamente igual à soma dos deslocamentos causados por grupos individuais. Com substituição desse tipo, não ocorre o tipo de interação de ressonância direta entre grupos substituintes que se observa com substituintes *para*. No caso de substituintes *orto*, a impossibilidade estérica de ambos os grupos atingirem coplanaridade inibe ressonâncias.

Para o caso especial de derivados benzoílas substituídos, foi desenvolvida uma correlação empírica de estrutura com a posição observada da banda de absorção primária (Tabela 7.12). Ela oferece um meio de estimar a posição da banda primária para derivados benzoíla com precisão de aproximadamente 5 nm.

Tabela 7.11 Valores de máximos no UV para vários compostos aromáticos

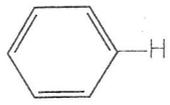
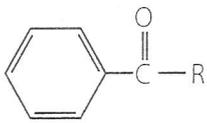
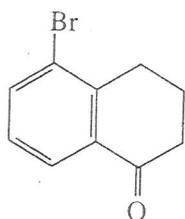
Substituinte	Primário		Secundário	
	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$
	203,5	7.400	254	204
— CH <sub>3</sub>	206,5	7.000	261	225
— Cl	209,5	7.400	263,5	190
— Br	210	7.900	261	192
— OH	210,5	6.200	270	1.450
— OCH <sub>3</sub>	217	6.400	269	1.480
— NH <sub>2</sub>	230	8.600	280	1.430
— CN	224	13.000	271	1.000
— COOH	230	11.600	273	970
— COCH <sub>3</sub>	245,5	9.800		
— CHO	249,5	11.400		
— NO <sub>2</sub>	268,5	7.800		

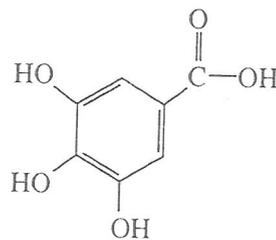
Tabela 7.12 Regras empíricas para derivados de benzoíla

Cromóforo original:		
R = alquila ou resíduo de anel		246
R = H		250
R = OH or Oalquila		230
Incremento para cada substituinte:		
— alquila ou resíduo de anel	<i>o, m</i>	3
	<i>p</i>	10
— OH, — OCH <sub>3</sub> , ou — alquila	<i>o, m</i>	7
	<i>p</i>	25
— O <sup>-</sup>	<i>o</i>	11
	<i>m</i>	20
	<i>p</i>	78
— Cl	<i>o, m</i>	0
	<i>p</i>	10
— Br	<i>o, m</i>	2
	<i>p</i>	15
— NH <sub>2</sub>	<i>o, m</i>	13
	<i>p</i>	58
— NHCOCH <sub>3</sub>	<i>o, m</i>	20
	<i>p</i>	45
— NHCH <sub>3</sub>	<i>p</i>	73
— N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>o, m</i>	20
	<i>p</i>	85

A seguir, apresentamos dois exemplos de aplicação dessas regras:



Cromóforo original:	246 nm
<i>o</i> -resíduo de anel:	3
<i>m</i> -resíduo de anel:	2
	<hr/>
	251 nm
	253 nm



Cromóforo original:	230 nm
<i>m</i> -OH: 2 × 7 =	14
<i>p</i> -OH:	25
	<hr/>
	269 nm
Observado:	270 nm

### E. Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares e compostos heterocíclicos

Pesquisadores notaram que as bandas primárias e secundárias nos espectros de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares deslocam-se para comprimentos de onda maiores. Na verdade, mesmo a segunda banda primária, que aparece em 184 nm no benzeno, é deslocada para um comprimento de onda dentro do alcance da maioria dos espectrofotômetros UV. Essa banda fica em 220 nm no espectro do naftaleno. Conforme aumenta a extensão da conjugação, a magnitude do deslocamento batocrômico também aumenta.

Os espectros de ultravioleta de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares possuem formas características e estrutura fina. Quando se estudam espectros de derivados aromáticos polinucleares substituídos, é normal compará-los com o espectro do hidrocarboneto não substituído. A natureza do cromóforo pode ser identificada com base na semelhança das formas dos picos e da estrutura fina. Essa técnica envolve o uso de compostos-modelo. A Seção 7.15 abordará isso um pouco mais.

A Figura 7.19 mostra os espectros no ultravioleta do naftaleno e antraceno. Note as formas características e a estrutura fina de cada espectro, assim como o efeito de conjugação estendida nas posições dos máximos de absorção.

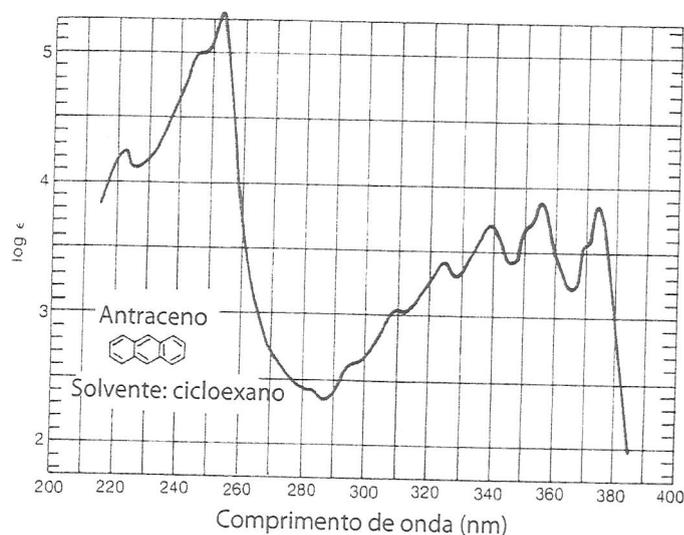
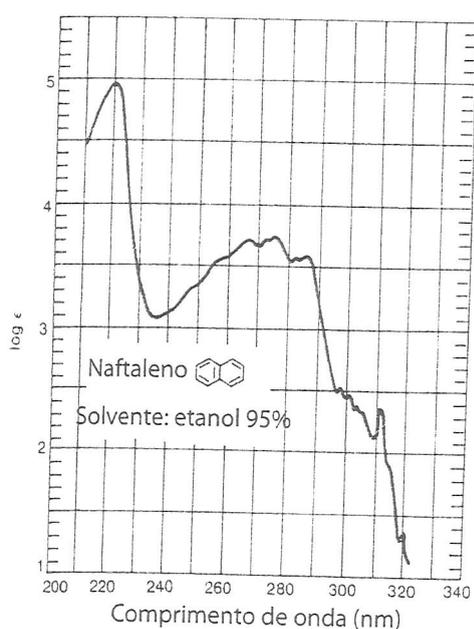
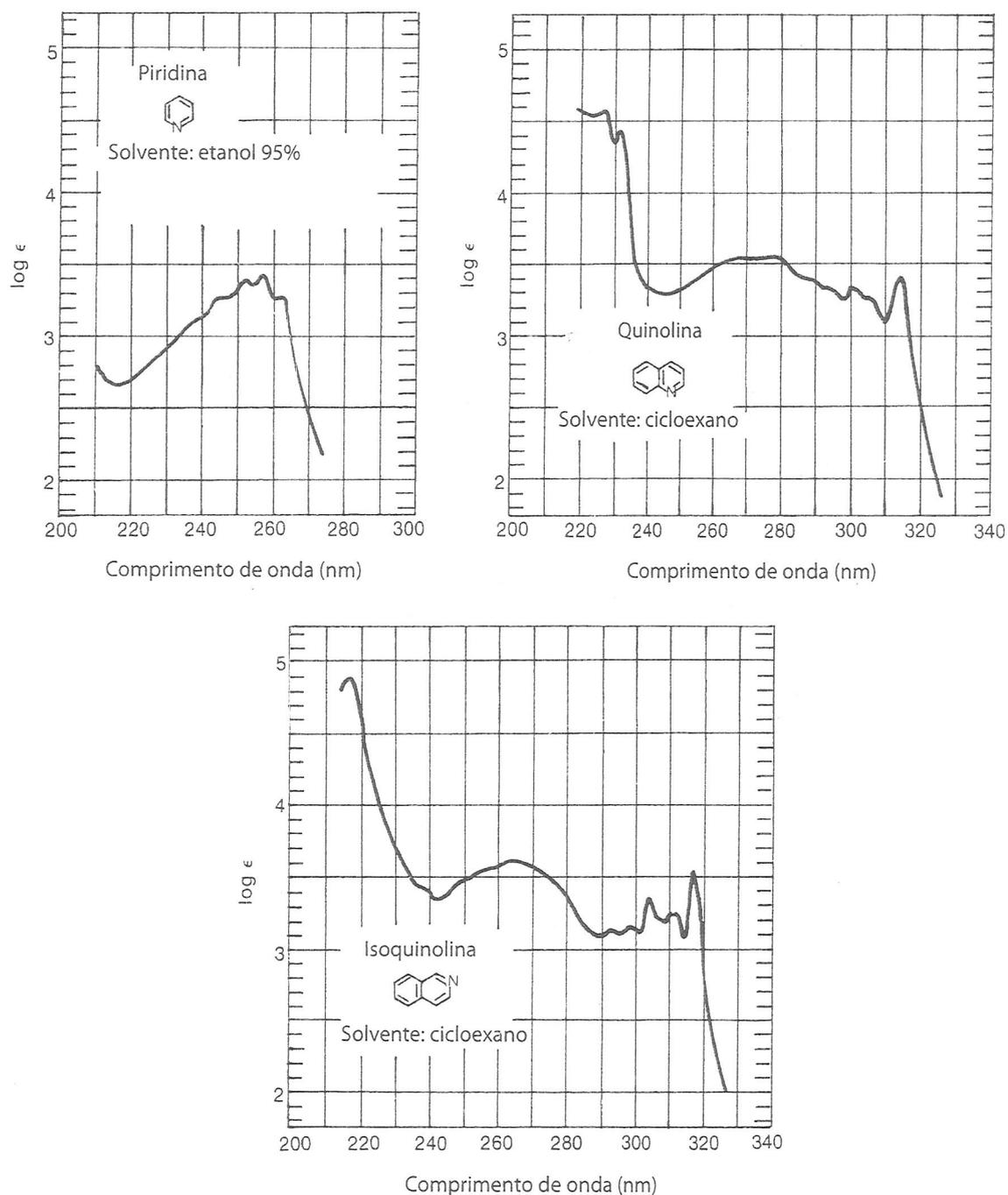


FIGURA 7.19 Espectros no ultravioleta do naftaleno e do antraceno. Fonte: Friedel & Orchin (1951). Reprodução autorizada.

Moléculas heterocíclicas têm transições eletrônicas que incluem combinações de transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$ . Os espectros podem ser um tanto complexos, e a análise das transições envolvidas será deixada para abordagens mais avançadas. O método comum de estudar derivados de moléculas heterocíclicas é compará-los aos espectros dos sistemas heterocíclicos de partida. A Seção 7.15 descreverá melhor o uso de compostos-modelo desse tipo.

A Figura 7.20 inclui os espectros no ultravioleta de piridina, quinolina e isoquinolina. Pode-se desejar comparar o espectro da piridina com o do benzeno (Figura 7.18) e os espectros da quinolina e da isoquinolina com o espectro do naftaleno (Figura 7.19).



**FIGURA 7.20** Espectros no ultravioleta da piridina, quinolina e isoquinolina.

Fonte: Friedel & Orchin (1951). Reprodução autorizada.

### 7.15 ESTUDOS DE COMPOSTOS-MODELO

Muito frequentemente, os espectros no ultravioleta de vários membros de uma certa classe de compostos são muito semelhantes. A não ser que se esteja bem familiarizado com as propriedades espectroscópicas de cada membro da classe de compostos, é muito difícil distinguir os padrões de substituição de cada molécula por seus espectros no ultravioleta. Pode-se, porém, por esse método determinar a natureza bruta do cromóforo de uma substância desconhecida. Então, com base no conhecimento do cromóforo, é possível aplicar as outras técnicas espectroscópicas descritas neste livro para elucidar a estrutura precisa e os substituintes da molécula.

Utilizar compostos-modelo é uma das formas mais eficazes de fazer a técnica da espectroscopia no ultravioleta funcionar. Quando se compara o espectro UV de uma substância desconhecida com o de um composto semelhante, mas menos complexo, é possível determinar se eles contêm ou não o mesmo cromóforo. Muitos livros indicados nas referências do fim deste capítulo contêm grandes coleções de espectros de compostos-modelo adequados, e, com base nisso, pode-se estabelecer a estrutura geral da parte da molécula que contém os elétrons  $\pi$ . É possível, então, utilizar espectroscopia no infravermelho ou de RMN para determinar a estrutura detalhada.

Como exemplo, considere uma substância desconhecida que tem a fórmula molecular  $C_{15}H_{12}$ . Uma comparação de seu espectro (Figura 7.21) com o do antraceno (Figura 7.19) mostra que os dois espectros são praticamente idênticos. Ignorando-se pequenos deslocamentos batocrômicos, as mesmas formas do pico e da estrutura fina aparecem nos espectros da substância desconhecida e do antraceno, o composto-modelo. Conclui-se, então, que a substância desconhecida é um derivado substituído do antraceno. Uma determinação mais detalhada da estrutura revela que a substância desconhecida é 9-metilantreno. Os espectros dos compostos-modelo podem ser obtidos em catálogos publicados de espectros ultravioleta. Em casos em que não estiver disponível um composto-modelo adequado, pode-se sintetizar um composto-modelo e determinar seu espectro.

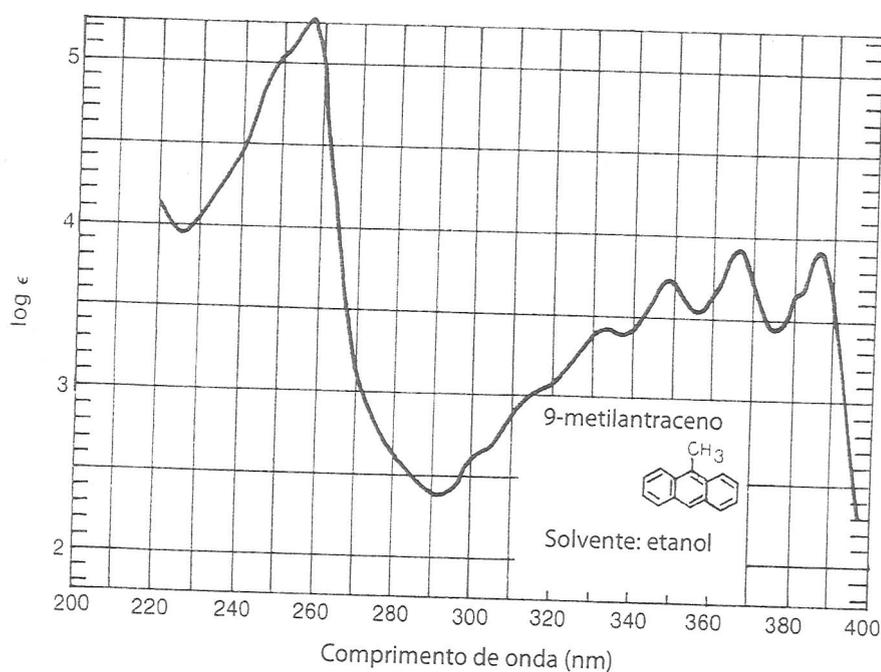


FIGURA 7.21 Espectro ultravioleta do 9-metilantreno. Fonte: Friedel & Orchin (1951). Reprodução autorizada.

## 7.16 ESPECTROS VISÍVEIS: CORES EM COMPOSTOS

A parte do espectro eletromagnético que fica entre mais ou menos 400 e 750 nm é a região *visível*. Ondas de luz com comprimentos de onda entre esses limites parecem coloridas para o olho humano. Como alguém que viu luz refratada por um prisma ou o efeito de difração de um arco-íris sabe, uma ponta do espectro visível é violeta, e a outra é vermelha. Luz com comprimentos de onda próximos de 400 nm é violeta, enquanto a com comprimentos de onda perto de 750 nm é vermelha.

O fenômeno da cor em compostos, no entanto, não é tão claro quanto a discussão anterior poderia sugerir. Se uma substância absorve luz visível, ela parece ter uma cor; se não, parece branca. Porém, compostos que absorvem luz na região visível do espectro não possuem a cor correspondente ao comprimento de onda da luz absorvida. Pelo contrário, há uma relação inversa entre a cor observada e a absorvida.

Quando observamos luz *emitida* de uma fonte, como uma lâmpada ou um espectro de emissão, observamos a cor correspondente ao comprimento de onda da luz sendo emitida. Uma fonte de luz emitindo luz violeta emite luz na ponta de alta energia do espectro, e uma fonte emitindo luz vermelha emite no extremo de baixa energia.

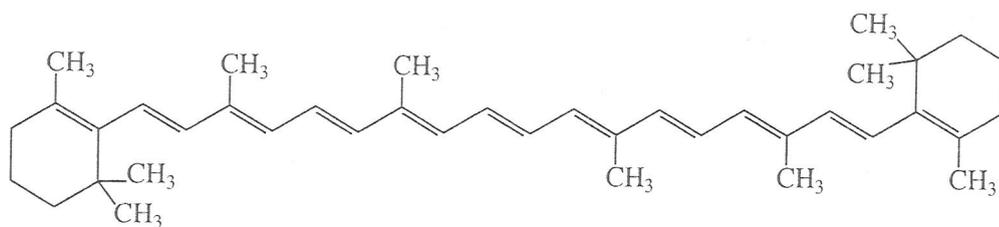
Porém, quando observamos a cor de um objeto ou de uma substância, não observamos o objeto ou a substância emitindo luz. (Certamente, a substância não brilha no escuro.) Em vez disso, observamos a luz que está sendo *refletida*. A cor que nosso olho percebe não é a cor correspondente ao comprimento de onda da luz absorvida, mas seu *complemento*. Quando cai luz branca sobre um objeto, é absorvida a luz de um certo comprimento de onda. O restante da luz é refletido. O olho e o cérebro registram toda a luz refletida como complementos da cor que foi absorvida.

No caso de objetos ou soluções transparentes, o olho recebe a luz que é *transmitida*. Mais uma vez, é absorvida a luz de um certo comprimento de onda, e o restante da luz chega ao olho. Como antes, o olho registra essa luz transmitida como a cor complementar à cor que foi absorvida. A Tabela 7.13 ilustra a relação entre o comprimento de onda da luz absorvida por uma substância e a cor percebida por um observador.

Alguns compostos conhecidos podem servir para confirmar essas relações entre espectro de absorção e cor observada. São mostradas as fórmulas estruturais desses exemplos. Note que cada uma dessas substâncias tem um sistema conjugado de elétrons altamente estendido. Tal conjugação extensa desloca seus espectros eletrônicos para comprimentos de onda tão longos que eles acabam absorvendo luz visível e parecem coloridos.

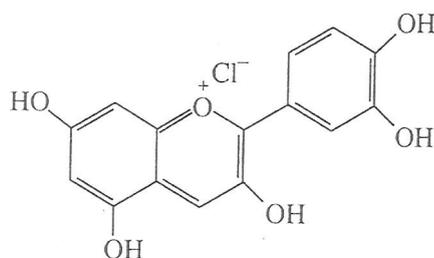
Tabela 7.13 Relação entre a cor de luz absorvida por um composto e a cor observada do composto

Cor da Luz Absorvida	Comprimento de Onda da Luz Absorvida (nm)	Cor observada
Violeta	400	Amarelo
Azul	450	Laranja
Verde-azulado	500	Vermelho
Verde-amarelado	530	Violeta-avermelhado
Amarelo	550	Violeta
Vermelho-alaranjado	600	Verde-azulado
Vermelho	700	Verde



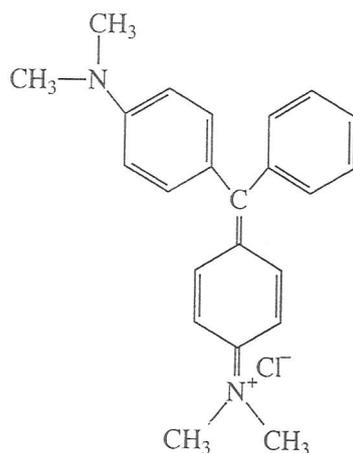
$\beta$ -caroteno (um carotenoide, que é uma classe de pigmentos de plantas)

$$\lambda_{\text{máx.}} = 452 \text{ nm}$$



Cloreto de cianidina (uma antocianina, outra classe de pigmentos de plantas)

$$\lambda_{\text{máx.}} = 545 \text{ nm}$$



Verde-malaquita (um corante de trifenilmetano)

$$\lambda_{\text{máx.}} = 617 \text{ nm}$$

## 7.17 O QUE SE DEVE PROCURAR EM UM ESPECTRO ULTRAVIOLETA: UM GUIA PRÁTICO

Por vezes, é difícil extrair muitas informações apenas de um espectro UV. Já deve estar claro que um espectro UV é mais útil quando já se tem, pelo menos, uma ideia geral da estrutura; dessa forma, podem-se aplicar as várias regras empíricas. Todavia, várias generalizações podem servir para guiar nosso uso de dados UV. Essas generalizações são muito mais relevantes quando combinadas com dados de infravermelho e de RMN — que podem, por exemplo, identificar com certeza grupos carbonila, ligações duplas, sistemas aromáticos, grupos nitro, nitrila, enona e outros importantes cromóforos. Na ausência de dados de infravermelho ou de RMN, as observações a seguir devem ser encaradas apenas como dicas:

1. Uma única banda de intensidade baixa para média ( $\epsilon = 100$  a  $10.000$ ) em comprimentos de onda menores que  $220 \text{ nm}$  indica, em geral, uma transição  $n \rightarrow \sigma^*$ . Aminas, alcoóis, éteres e tióis são possi-

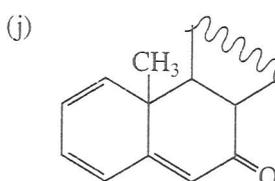
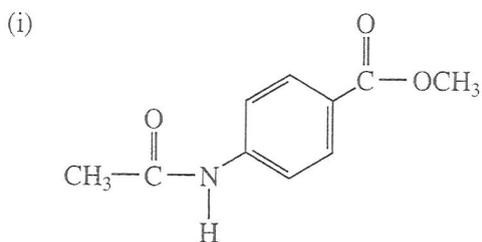
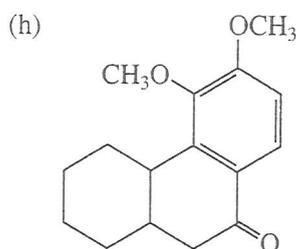
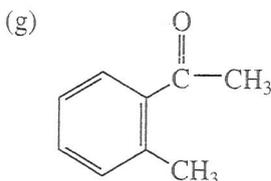
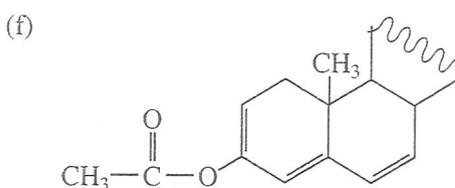
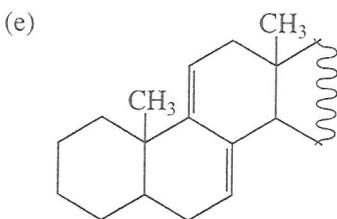
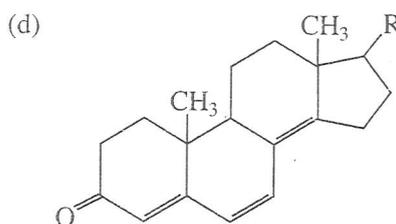
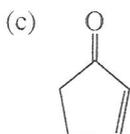
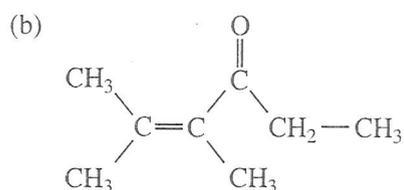
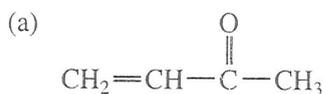
bilidades, desde que elétrons não ligados não estejam participando de um sistema conjugado. Uma exceção a essa generalização é a transição  $n \rightarrow \pi^*$  de grupos ciano ( $-\text{C}\equiv\text{N}:$ ) que aparece nessa região. Porém, é uma transição fraca ( $\epsilon < 100$ ), e o grupo ciano é facilmente identificado no infravermelho. Não se esqueça de olhar as bandas N—H, O—H, C—O e S—H no espectro infravermelho.

2. Uma única banda de intensidade baixa ( $\epsilon = 10$  a  $100$ ) na região entre  $250$  e  $360$  nm, sem nenhuma absorção forte em comprimentos de onda menores (de  $200$  a  $250$  nm) indica, em geral, uma transição  $n \rightarrow \pi^*$ . Como a absorção não ocorre em comprimentos de onda longos, indica um cromóforo simples, não conjugado, normalmente um que contenha um átomo O, N ou S. Alguns exemplos disso são C=O, C=N, N=N,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{COOH}$  ou  $-\text{CONH}_2$ . Mais uma vez, espectros no infravermelho e RMN são muito úteis nesse processo.
3. Duas bandas de intensidade média ( $\epsilon = 1.000$  a  $10.000$ ), ambas com  $\lambda_{\text{máx}}$  acima de  $200$  nm, indicam, em geral, a presença de um sistema aromático. Se estiver presente um sistema aromático, haverá uma boa quantidade de estrutura fina na banda de comprimento de onda maior (apenas em solventes não polares). A substituição nos anéis aromáticos aumenta a absorvidade molar acima de  $10.000$ , principalmente se o substituinte aumenta o comprimento do sistema conjugado. Em substâncias aromáticas polinucleares, uma terceira banda aparece próximo de  $200$  nm, uma banda que em aromáticos mais simples ocorre abaixo de  $200$  nm, que não pode ser observada. A maioria dos aromáticos polinucleares (e compostos heterocíclicos) tem padrões de intensidades e formas de banda (estrutura fina) característicos e podem muitas vezes ser identificados por comparação com espectros disponíveis nas referências (cf. Jaffé & Orchin, 1964; Scott, 1964).
4. Bandas de intensidade alta ( $\epsilon = 10.000$  a  $20.000$ ) que aparecem acima de  $210$  nm representam, em geral, uma cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada (ver o espectro de infravermelho), um dieno ou um polieno. Quanto maior for o comprimento do sistema conjugado, maior será o comprimento de onda observado. Em dienos, o  $\lambda_{\text{máx}}$  pode ser calculado com as Regras de Woodward-Fieser (Seção 7.10).
5. Cetonas, ácidos, ésteres, amidas e outros compostos simples que contenham tanto sistemas  $\pi$  quanto pares de elétrons isolados apresentam duas absorções: uma transição  $n \rightarrow \pi^*$  em comprimentos de onda maiores ( $>300$  nm, baixa intensidade) e uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  em comprimentos de onda menores ( $<250$  nm, alta intensidade). Com conjugação (enonas), o  $\lambda_{\text{máx}}$  da banda  $\pi \rightarrow \pi^*$  move-se para comprimentos de onda maiores e pode ser previsto pelas Regras de Woodward (Seção 7.12). O valor de  $\epsilon$  em geral fica acima de  $10.000$  com conjugação e, como é muito intensa, pode sobrepor ou enterrar a transição  $n \rightarrow \pi^*$ , mais fraca. Em ésteres e ácidos  $\alpha,\beta$ -insaturados, as Regras de Nielsen (Seção 7.13) podem ser usadas para prever a posição de  $\lambda_{\text{máx}}$  com conjugação e substituição crescentes.
6. Compostos altamente coloridos (têm absorção na região visível) devem conter um sistema conjugado de cadeia longa ou um cromóforo aromático policíclico. Compostos benzenoides podem ser coloridos se tiverem substituintes com conjugação em número suficiente. Em sistemas não aromáticos, normalmente é necessário um mínimo de quatro ou cinco cromóforos conjugados para produzir absorção na região visível. Contudo, alguns compostos simples, com grupos nitro, azo, nitroso,  $\alpha$ -diceto, polibromos e poliodos, também podem exibir cores, assim como muitos compostos com estruturas quinoides.

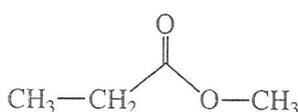
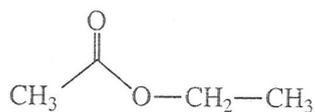
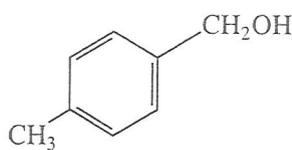
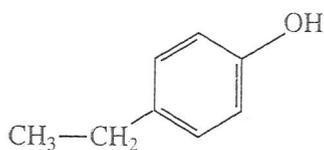
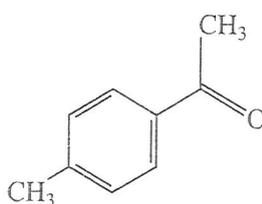
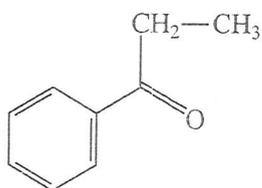
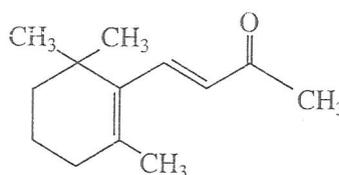
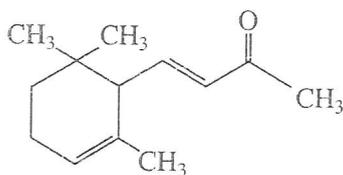
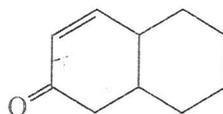
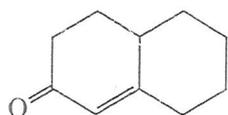


## PROBLEMAS

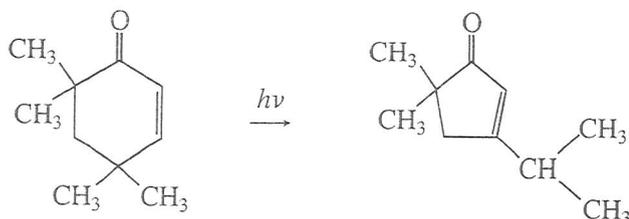
- \*1. O espectro ultravioleta da benzonitrila apresenta uma banda de absorção primária em 224 nm e uma banda secundária em 271 nm.
- (a) Se uma solução de benzonitrila em água, com uma concentração de  $1 \times 10^{-4}$  molar, é examinada em um comprimento de onda de 224 nm, a absorbância é de 1,30. O comprimento da célula é de 1 cm. Qual é a absorvidade molar dessa banda de absorção?
- (b) Se a mesma solução for examinada em 271 nm, qual será a leitura de absorbância ( $\epsilon = 1.000$ )? Qual será a razão de intensidades,  $I_0/I$ ?
- \*2. Desenhe fórmulas estruturais consistentes com as observações a seguir:
- (a) Um ácido  $C_7H_4O_2Cl_2$  mostra um máximo no UV em 242 nm.
- (b) Uma cetona  $C_8H_{14}O$  mostra um máximo no UV em 248 nm.
- (c) Um aldeído  $C_8H_{12}O$  absorve no UV com  $\lambda_{\text{máx.}} = 244$  nm.
- \*3. Preveja o máximo no UV de cada uma das substâncias a seguir:



- \*4. O espectro UV da acetona apresenta absorção máxima em 166, 189 e 279 nm. Que tipo de transição é responsável por cada uma dessas bandas?
- \*5. O clorometano tem uma absorção máxima em 172 nm, o bromometano mostra uma absorção em 204 nm, e o iodometano, uma banda em 258 nm. Que tipo de transição é responsável por cada banda? Como se pode explicar a tendência das absorções?
- \*6. Que tipos de transição eletrônica são possíveis para cada um dos compostos a seguir?
- Ciclopenteno
  - Acetaldeído
  - Dimetil éter
  - Vinil-metil éter
  - Trietilamina
  - Cicloexano
7. Preveja e explique se a espectroscopia visível/UV pode ser usada para distinguir os seguintes pares de compostos. Se possível, reforce suas respostas com cálculos.



8. (a) Preveja o máximo no UV do reagente e produto da reação fotoquímica a seguir:



- (b) A espectroscopia no UV é uma boa maneira de distinguir reagentes de produtos?
- (c) Como você usaria a espectroscopia no infravermelho para distinguir reagentes de produtos?
- (d) Como você usaria a RMN de prótons para distinguir reagentes de produtos (duas formas)?
- (e) Como você distinguiria reagente de produtos usando RMN DEPT (ver Capítulo 10)?

## REFERÊNCIAS

---

- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE RESEARCH PROJECT 44. *Selected ultraviolet spectral data*. Texas: Texas A&M University, College Station, 1945-1977. v. I-IV.
- COGGESHALL, N. D.; LANG, E. M. *Journal of the American Chemical Society*, v. 70, p. 3288, 1948.
- FRIEDEL, R. A.; ORCHIN, M. *Ultraviolet spectra of aromatic compounds*. Nova York: John Wiley and Sons, 1951.
- GRASELLI, J. G.; RITCHEY, W. M. (org.) *Atlas of spectral data and physical constants*. Cleveland: CRC Press, 1975.
- HERSHENSON, H. M. *Ultraviolet absorption spectra: index for 1954-1957*. Nova York: Academic Press, 1959.
- JAFFÉ, H. H.; ORCHIN, M. *Theory and applications of ultraviolet spectroscopy*. Nova York: John Wiley and Sons, 1964.
- MURRELL, J. N. *The theory of the electronic spectra of organic molecules*. Londres: Methuen and Co. 1963.
- PARIKH, V. M. *Absorption spectroscopy of organic molecules*. Reading: Addison-Wesley Publishing Co., 1974. cap. 2.
- PETRUSKA, J. *Journal of Chemical Physics*, v. 34, p. 1121, 1961.
- SCOTT, A. I. *Interpretation of the ultraviolet spectra of natural products*. Nova York: Pergamon Press, 1964.
- SILVERSTEIN, R. M. *et al. Spectrometric identification of organic compounds*. 7. ed. Nova York: John Wiley and Sons, 2005.
- STERN, E. S.; TIMMONS, T. C. J. *Electronic absorption spectroscopy in organic chemistry*. Nova York: St. Martin's Press, 1971.

### Site

<http://webbook.nist.gov/chemistry/>

O Instituto Nacional de Normas e Tecnologia (National Institute of Standards and Technology, Nist) desenvolveu o site WebBook que inclui espectros visíveis/UV, espectros de infravermelho de fase gasosa e dados espectrais de massa para diversos compostos.