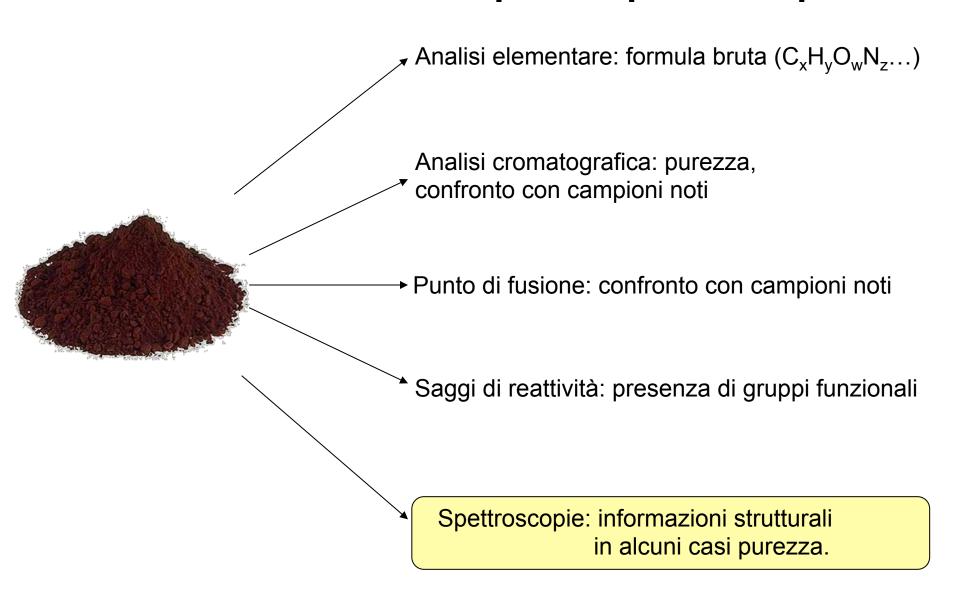


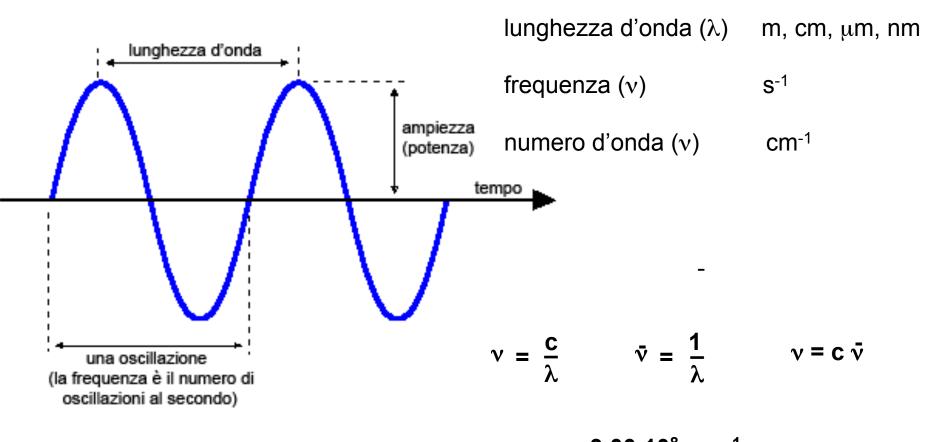
Identificazione composti: spettroscopia





Radiazione elettromagnetica

Secondo la meccanica quantistica, la radiazione elettromagnetica ha una duplice natura e può essere descritta come onda o come particella (fotone).



 $c = 3.00 \ 10^8 \ m \ s^{-1}$



Radiazione elettromagnetica

L'energia viene assorbita ed emessa sotto forma di fotoni.

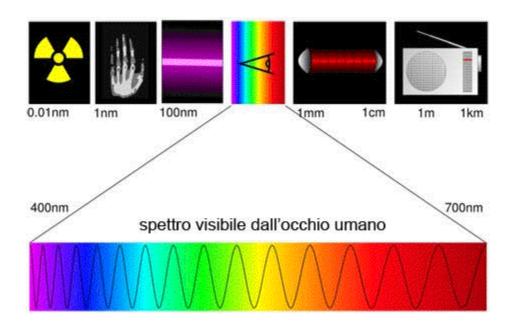
La caratteristica fondamentale del fotone è che la sua energia non può essere suddivisa in frazioni più piccole. L'energia di ogni fotone è proporzionale alla sua frequenza (v).

$$E = h v = \frac{hc}{\lambda} = h c \bar{v}$$

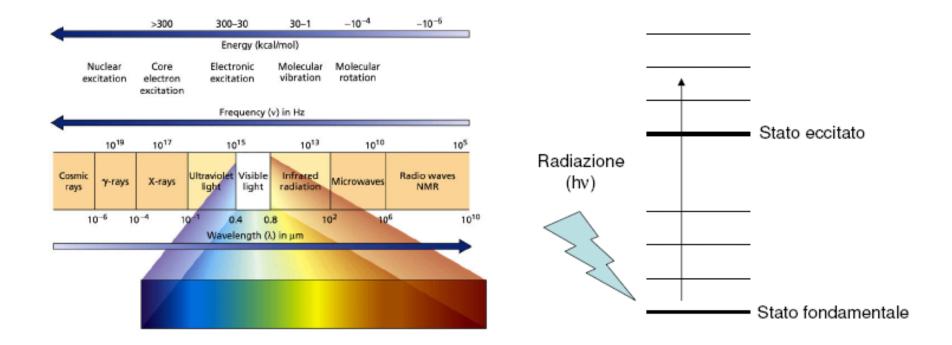
Lo spettro elettromagnetico viene suddiviso in regioni arbitrarie di lunghezze d'onda:

- •raggi γ
- •raggi X
- •UV
- •visibile
- •IR
- microonde
- onde radio

$$h = 6.63 \ 10^{-34} \ J \ s$$







I metodi di analisi spettroscopica si basano sull'assorbimento di energia, sotto forma di radiazione elettromagnetica, da parte delle molecole per raggiungere un stato eccitato.

Il particolare tipo di eccitazione (di spin, elettronica, vibrazionale, ecc...) dipende dalla quantità di energia associata alla radiazione.



Il moto di una molecola poliatomica può essere diviso in tre componenti: traslazione, rotazione e vibrazione.

L'energia totale della molecola (E_T) tiene conto dei tre contributi legati a queste tre componenti del moto (E_t , E_r , E_v) e del contributo dovuto all'energia dei legami o energia elettronica (E_e).

$$E_T = E_t + E_r + E_v + E_e$$

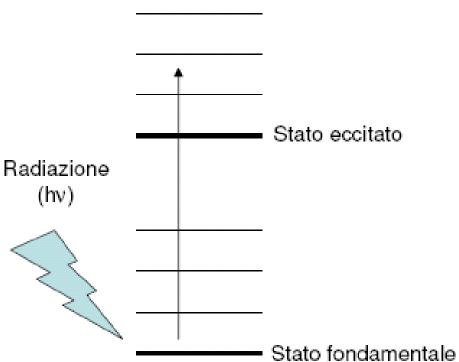
Il contributo maggiore è fornito dall'energia elettronica (dell'ordine delle centinaia di kJ mol⁻¹), segue quindi l'energia vibrazionale (qualche kJ mol⁻¹), mentre il contributo di E_r e E_t è generalmente molto piccolo (< 1 kJ mol⁻¹).





Con l'eccezione dell'energia traslazionale, le varie componenti dell'energia totale sono quantizzate, cioè le energie elettronica, vibrazionale e rotazionale possono variare solo di quantità discrete e ben definite.

Esistono cioè dei livelli energetici. Il passaggio da un livello all'altro può avvenire per assorbimento o per emissione di un fotone di energia corrispondente alla differenza fra le energie dei due livelli.

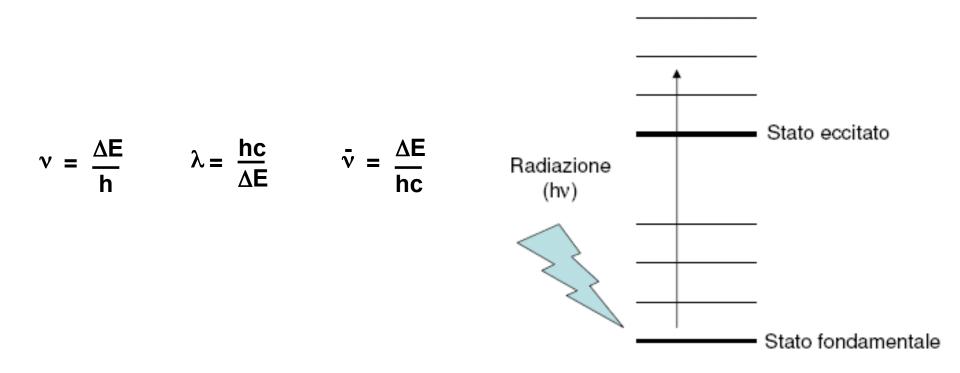




Ad ogni livello elettronico corrispondono diversi livelli vibrazionali, a ciascuno dei quali corrispondono diversi livelli rotazionali.

Il numero di molecole che occupano un certo livello rappresenta la popolazione di quel livello.

A temperatura ambiente la maggior parte delle molecole si trova nel primo livello vibrazionale del primo livello elettronico (stato fondamentale).

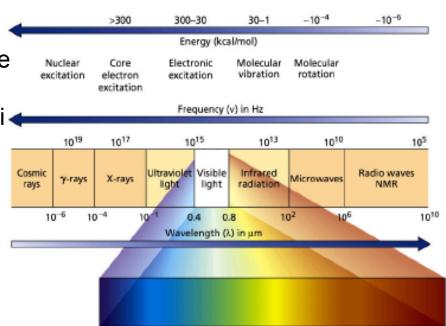




Come già detto, il passaggio da un livello all'altro può avvenire per assorbimento o per emissione di un fotone di energia corrispondente alla differenza fra le energie dei due livelli. Conoscendo questa differenza di energia (ΔE) si possono facilmente calcolare la frequenza, la lunghezza d'onda ed il numero d'onda del fotone

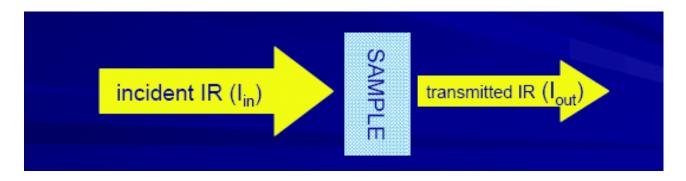
Data la diversa energia coinvolta nelle transizioni elettroniche, vibrazionali e rotazionali, gli assorbimenti e le emissioni corrispondenti coinvolgono fotoni di frequenze molto diverse.

I fotoni assorbiti nelle transizioni elettroniche elettroniche cadono nella regione UV-vis, i fotoni assorbiti nelle transizioni vibrazionali cadono nella regione IR, i fotoni assorbiti nelle transizioni rotazionali cadono nella regione delle microonde.





Spettroscopia: trasmittanza ed assorbanza



Si definiscono trasmittanza (T) ed assorbanza (A) le quantità

$$T = \frac{I}{I_o}$$

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_o} = \log \frac{I_o}{I}$$

Se il campione non assorbe fotoni della lunghezza d'onda considerata, si avrà

Se il campione assorbe tutti i fotoni della lunghezza d'onda considerata, si avrà



Spettroscopia: la legge di Lambert-Beer

L'assorbanza è direttamente proporzionale allo spessore del campione (*I*) ed alla sua concentrazione (*c*)

$$\mathbf{A} = \varepsilon \mathbf{I} \mathbf{c}$$
 (legge di Lambert-Beer)

La costante di proporzionalità ϵ è chiamata coefficiente di estinzione molare o assorbività molare ed è specifica per un composto ad una determinata lunghezza d'onda.

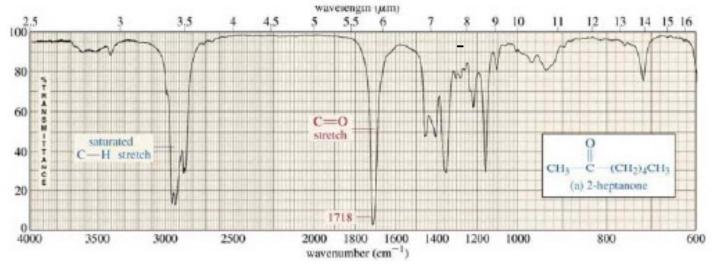
Il cammino ottico *I* viene espresso in centimetri (cm) La concentrazione *c* viene espressa in molarità (M) L'assorbanza è una grandezza adimensionale

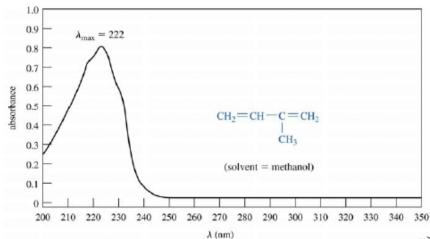
di conseguenza il coefficiente di estinzione molare ε viene espresso in cm-1 M-1



Spettroscopia: gli spettri di assorbimento

Un grafico dell'assorbanza A, trasmittanza T, della trasmittanza percentuale (%T=100×T) o del coefficiente di estinzione molare (ϵ) in funzione della lunghezza d'onda λ , della frequenza ν o del numero d'onda ν viene chiamato spettro di assorbimento.

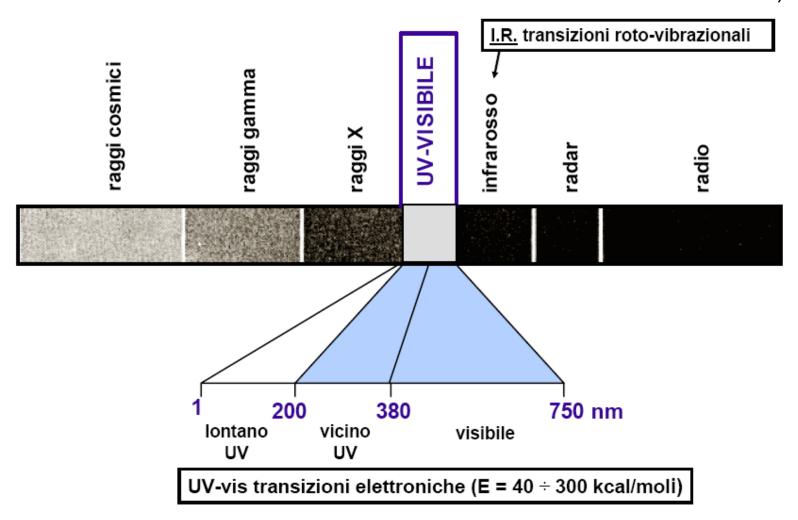






Spettroscopia: la regione UV-vis

La regione UV è solitamente divisa in due zone: il vicino UV ed il lontano UV (le parole "vicino" e "lontano" sono riferite alla distanza dalla zona del visibile).





Spettroscopia UV-vis: le sostanze colorate

Colore	Lunghezza d'onda
Violetto	380–450 nm
Blu	450–495 nm
Verde	495–570 nm
Giallo	570–590 nm
Arancione	590–620 nm
Rosso	620–750 nm

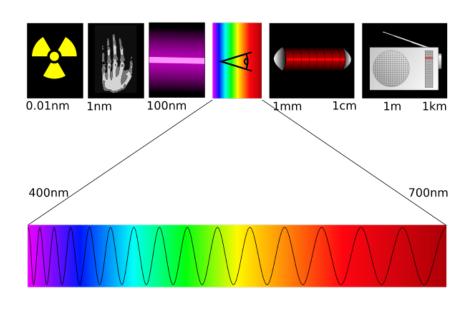
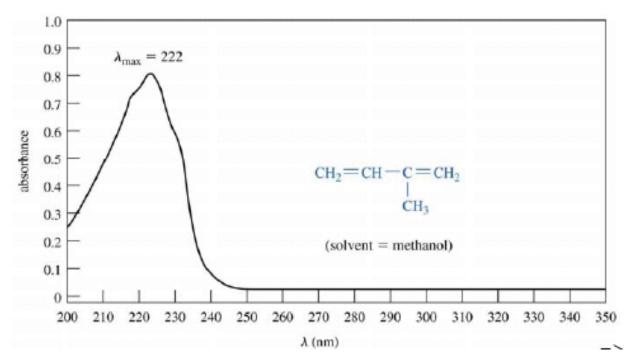


Table 8.4 Dependence of the Color Observed on the Wavelength of Light Absorbed Wavelengths absorbed (nm) Observed color 380-460 yellow 380-500 orange 440-560 red 480-610 purple 540-650 blue 380-420 and 610-700 green



Spettroscopia: la regione UV-vis

Gli spettrofotometri di uso comune operano esclusivamente nel visibile e nel vicino UV. Nella regione del lontano UV infatti è necessario operare sotto vuoto per impedire l'assorbimento della radiazione da parte delle molecole di ossigeno e di acqua presenti nell'aria. Per questo motivo ci interesseremo solo delle transizioni elettroniche che cadono nel visibile e nel vicino UV.

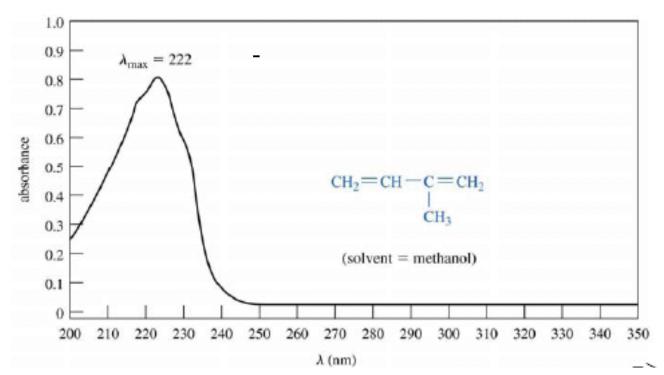


Negli spettri di assorbimento UV-vis solitamente si riporta l'assorbanza in funzione della lunghezza d'onda λ espressa in nanometri. Questa è infatti l'unità di misura più conveniente per esprimere le lunghezze d'onda della regione UV-vis senza usare numeri troppo grandi o troppo piccoli.



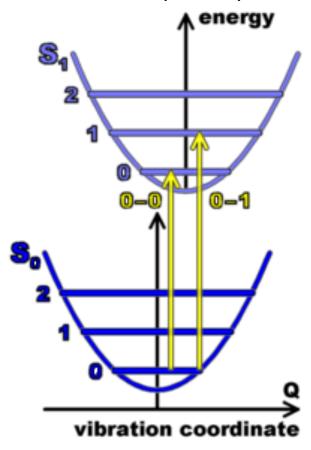
L'interazione fra la radiazione UV-vis ed un campione determina transizioni fra i livelli elettronici. Nella maggior parte dei casi, a temperatura ambiente l'unico livello elettronico significativamente popolato è quello ad energia più bassa, perciò anche nello studio degli spettri di assorbimento UV si possono prendere in considerazione solo le transizioni che partono dallo stato fondamentale.

Gli spettri sono caratterizzati da bande larghe che occupano un ampio intervallo di lunghezze d'onda a causa della presenza di sottolivelli rotazionali e vibrazionali che accompagnano ciascun livello elettronico.





LUMO(S) = LOWEST UNOCCUPIED MOLECULAR ORBITAL(S)
Orbitale molecolare non-occupato a più bassa energia

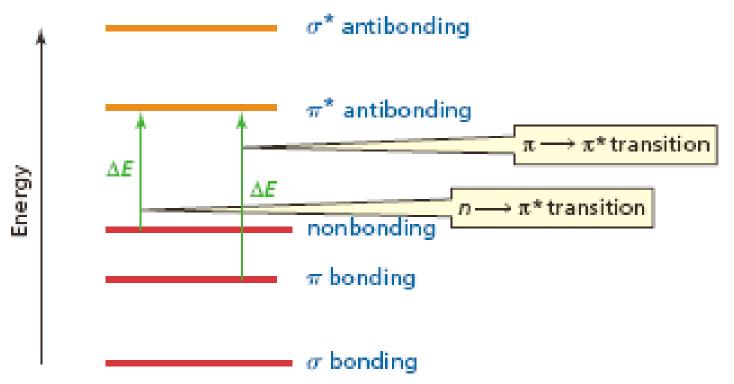


HOMO(S) = HIGHEST OCCUPIED MOLECULAR ORBITAL(S)
Orbitale molecolare occupato a più alta energia



I diversi stati elettronici si differenziano per gli orbitali molecolari occupati dagli elettroni. Nello stato fondamentale sono occupati esclusivamente gli orbitali ad energia più bassa. L'assorbimento di un fotone nella regione dell'UV-vis provoca il passaggio di uno o più elettroni da orbitali occupati nello stato fondamentale ad orbitali a maggiore energia.

Possiamo distinguere 5 tipi di orbitali, in ordine di energia crescente: σ , π , n, π^* , σ^* . Gli orbitali n sono orbitali di non legame; l'asterisco indica gli orbitali antileganti. Solo gli orbitali σ e σ * sono presenti in tutte le molecole organiche.

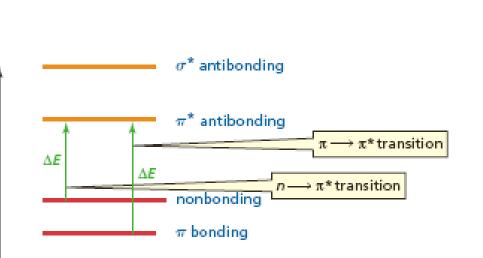




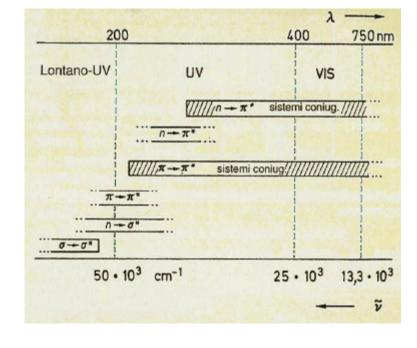
Energy

Spettroscopia UV-vis

La figura a destra mostra le zone dello spettro UV-vis nelle quali tipicamente cadono i diversi tipi di transizioni elettroniche nelle molecole organiche. Poiché, come detto in precedenza, gli spettrometri di uso comune operano nel visibile e nel vicino UV, le transizioni di interesse nella maggior parte dei casi sono le $\pi \rightarrow \pi^*$ e le $n \rightarrow \pi^*$.



 σ bonding



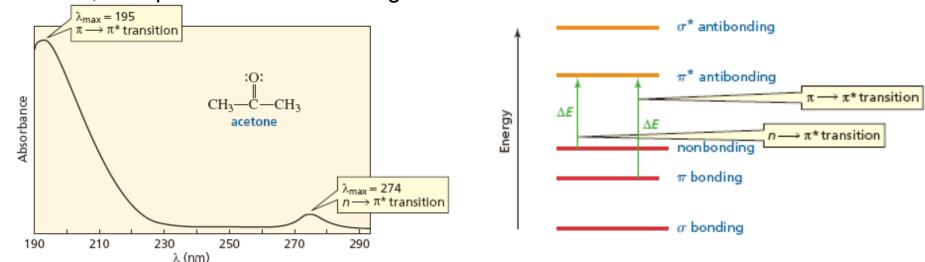
Notiamo inoltre che al crescere della coniugazione l'assorbimento si sposta a lunghezze d'onda maggiori (corrispondenti a frequenze minori e quindi ad energie più basse). Questo accade perché al crescere degli numero di orbitali di tipo π diminuisce la loro separazione.

N.B.: con l'espressione "orbitali di tipo π " si intende l'insieme degli orbitali π e π^* .



Spettroscopia UV-vis: lo spettro dell'acetone

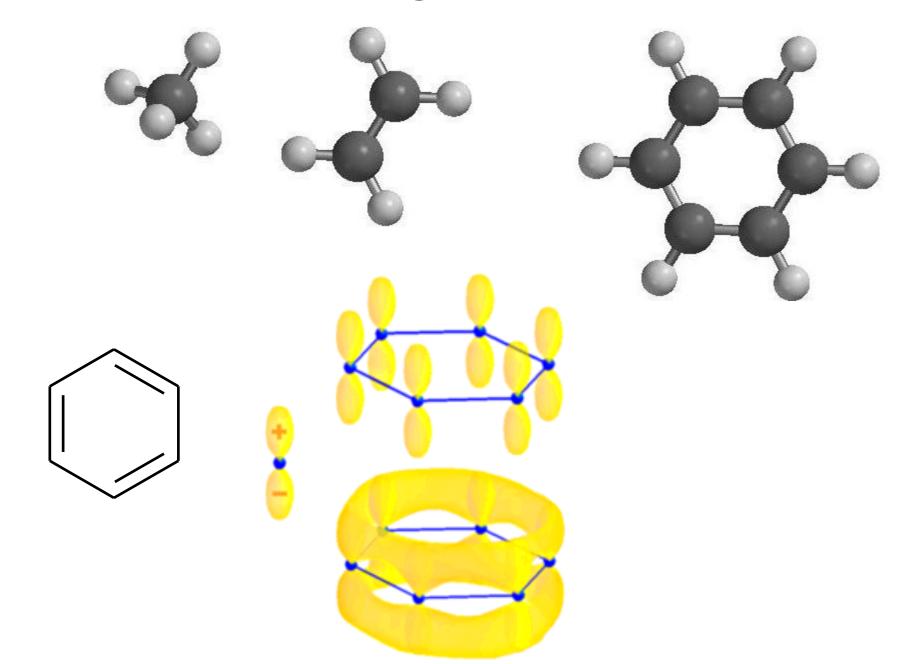
Poiché in entrambi i casi quello di arrivo è un orbitale p*, possiamo facilmente concludere che solo le molecole con sistemi π mostrano spettri di assorbimento nel vicino UV e nel visibile, che sono le regioni nelle quali operano gli spettrofotometri di uso comune. E' inoltre facile comprendere come di norma siano necessari sistemi estesamente coniugati per osservare assorbimenti nel visibile, cioè per avere molecole organiche colorate.



L'acetone, come tutti i composti carbonilici, possiede tutti i 5 tipi di orbitali. Nel suo spettro sono presenti sia la banda relativa alla transizione $\pi \to \pi^*$ che quella relativa alla transizione $n \to \pi^*$, naturalmente la seconda banda corrisponde ad un minore gap energetico e conseguentemente cade a lunghezza d'onda maggiore. La lunghezza d'onda corrispondente al punto di massimo assorbimento della banda viene chiamata λ_{max} . Le due bande dell'acetone hanno valori di λ_{max} pari a 195 nm e 274 nm

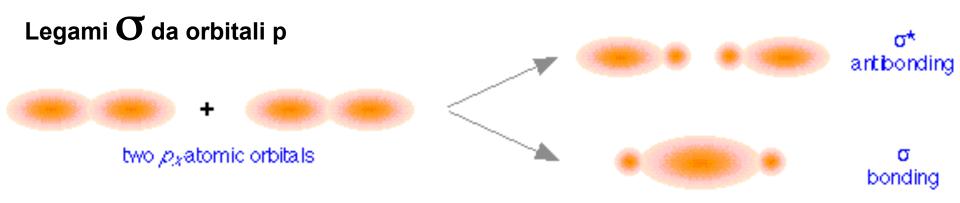


Diversi legami C-C

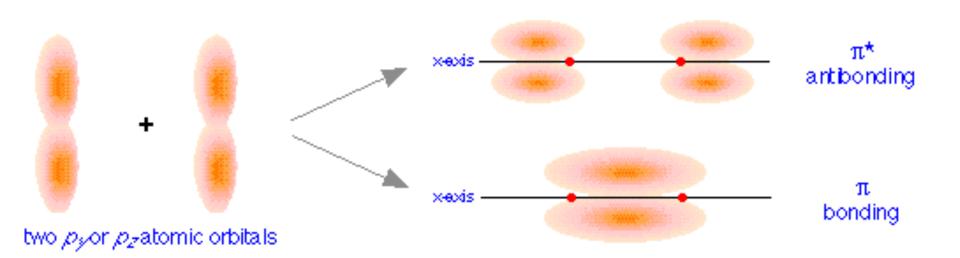




Costruzione orbitali molecolari



Legami π da orbitali p





Energia orbitali molecolari



$$--\sigma_{2p}^*$$

$$--- \pi_{2p}^*$$
 $---- \pi_{2p}^*$

$$--- \pi_{2p}$$
 $--- \pi_{2p}$

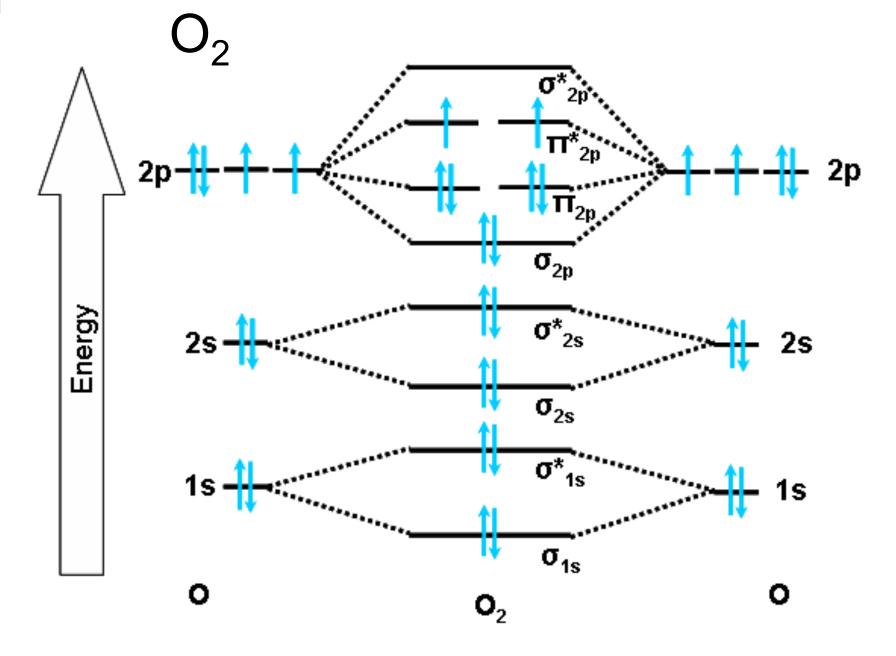
$$--\sigma_{2p}$$

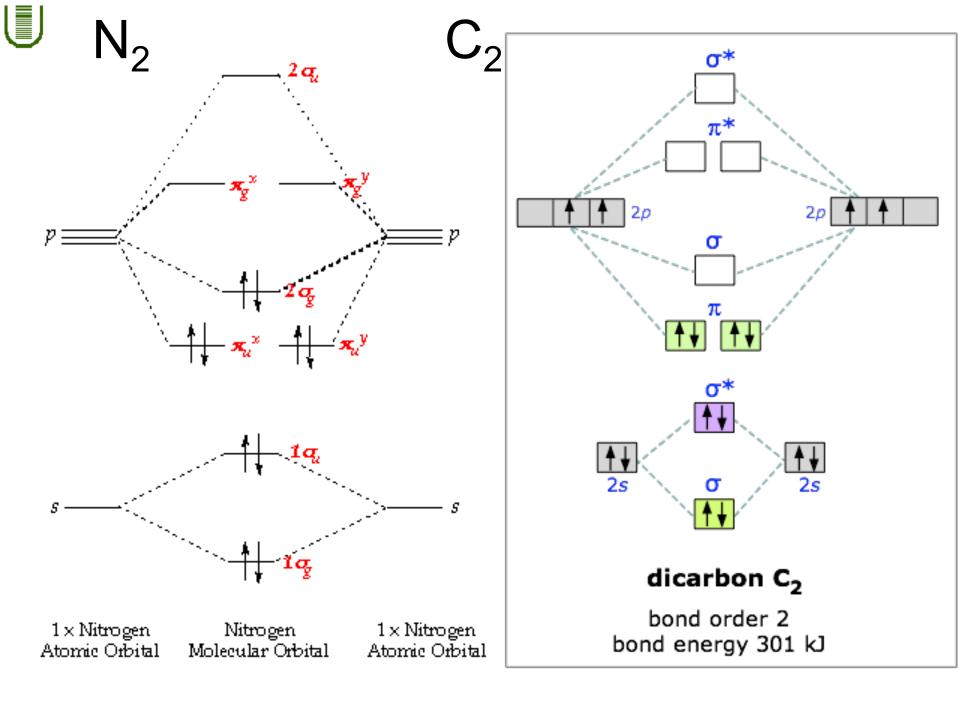
$$--\sigma_{2s}^*$$

$$--\sigma_{1s}^*$$

$$--\sigma_{1s}$$

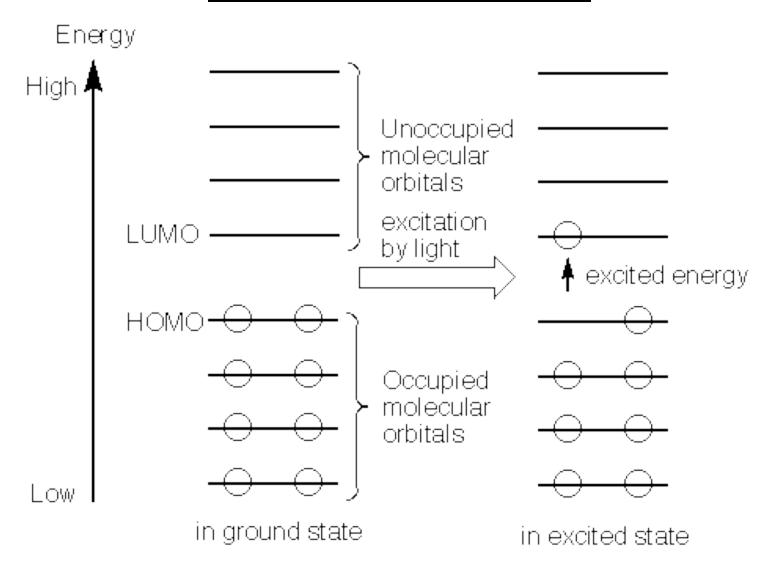






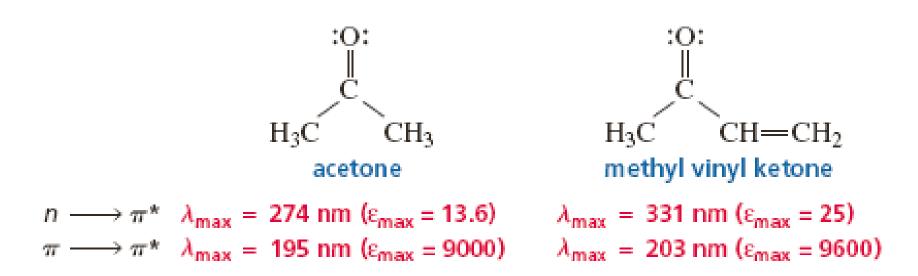


Assorbimento energia Uv-vis Transizioni elettroniche



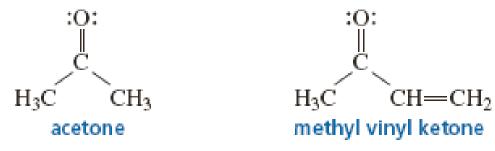


Nell'individuare un cromoforo, bisogna considerare tutto il sistema π . Uno stesso gruppo di atomi può quindi rappresentare l'intero cromoforo in una molecola ed essere solo una parte di un cromoforo più esteso in un'altra molecola.



Abbiamo già visto che all'estendersi della coniugazione il numero di orbitali π e π^* aumenta, la loro separazione diminuisce e conseguentemente i valori della λ_{max} aumentano. Questo è il motivo della differenza fra gli spettri dell'acetone e del metil vinil chetone.

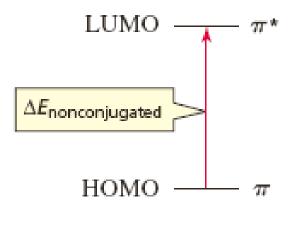




$$n \longrightarrow \pi^*$$
 $\lambda_{\text{max}} = 274 \text{ nm } (\epsilon_{\text{max}} = 13.6)$ $\lambda_{\text{max}} = 331 \text{ nm } (\epsilon_{\text{max}} = 25)$ $\pi \longrightarrow \pi^*$ $\lambda_{\text{max}} = 195 \text{ nm } (\epsilon_{\text{max}} = 9000)$ $\lambda_{\text{max}} = 203 \text{ nm } (\epsilon_{\text{max}} = 9600)$

Abbiamo già visto che all'estendersi della coniugazione il numero di orbitali π e π^* aumenta, la loro separazione diminuisce e conseguentemente i valori della λ_{max} aumentano. Questo è il motivo della differenza fra gli spettri dell'acetone e del metil vinil

chetone.



LUMO
$$\pi^*$$

AEconjugated HOMO π

nonconjugated π electrons

conjugated π electrons

$$C = C$$



Spettroscopia UV-vis: ancora sull'effetto della coniugazione

Vediamo l'effetto dell'estensione della coniugazione sulla serie dei polieni coniugati, il cui capostipite è l'etilene.

Table 8.3 Values of λ_{max} and ϵ for Ethylene and Conjugated Dienes			
Compound	λ_{\max} (nm)	$\varepsilon (\mathrm{M}^{-1} \mathrm{cm}^{-1})$	
$H_2C=CH_2$	165	15,000	
	217	21,000	
	256	50,000	
	290	85,000	
	334	125,000	
	364	138,000	

L'etilene assorbe solo nel lontano UV. Tutti i polieni invece assorbono nel vicino UV e possono essere studiati con i comuni spettrofotometri UV-vis. Ricordiamo che la regione del visibile convenzionalmente inizia a 400 nm, ma il limite percepibile dall'occhio umano varia da persona a persona e può arrivare fino a circa 380 nm. Notare anche l'aumento della ε_{max} .



Spettroscopia UV-vis: ancora sull'effetto della coniugazione

Come prevedibile quindi quando il numero di doppi legami coniugato diventa ancora più grande si arriva a composti colorati. Il β -carotene è un precursore della vitamina A e si trova nelle carote, nelle albicocche e nelle patate dolci.

$$\beta$$
-carotene
$$\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$$

$$\text{lycopene}$$

$$\lambda_{max} = 474 \text{ nm}$$



Spettroscopia UV-vis: le sostanze colorate

Il licopene è un composto rosso e si trova nei pomodori, nei cocomeri, nei peperoni rossi, nelle arance rosse e in altri frutti

$$\begin{array}{c} \text{lycopene} \\ \lambda_{\text{max}} = 474 \text{ nm} \end{array}$$

Ricordiamo che quello che si vede è il colore opposto rispetto alla lunghezza d'onda assorbita!

Infatti all'occhio arrivano le radiazioni con lunghezze d'onda che <u>non</u> vengono assorbite.

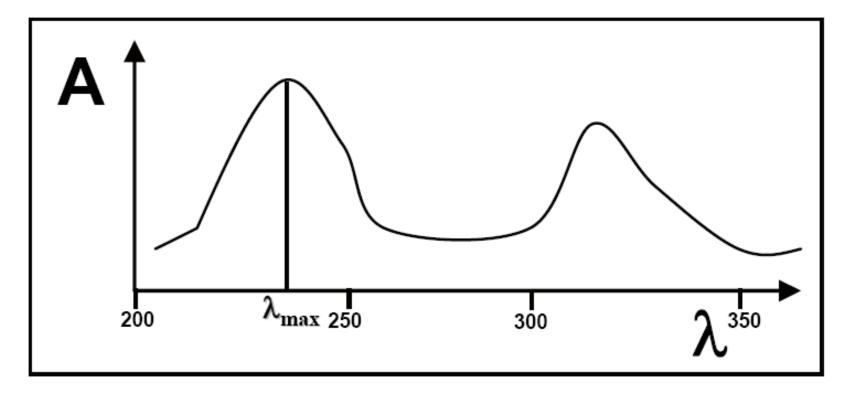


Table 8.4 Dependence of the Color Observed on the Wavelength of Light Absorbed		
Wavelengths absorbed (nm)	Observed color	
380–460	yellow	
380–500	orange	
440–560	red	
480–610	purple	
540–650	blue	
380–420 and 610–700	green	



Spettroscopia UV-vis: impieghi

La spettroscopia UV-vis è largamente usata sia per scopi qualitativi (riconoscere un composto) che per scopi quantitativi (misurarne la concentrazione).



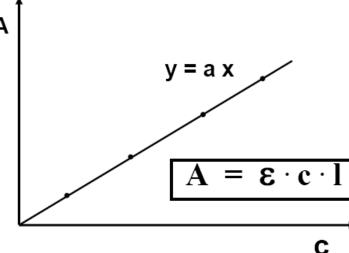


Spettroscopia UV-vis: determinazioni quantitative

Poiché la legge di Lambert-Beer fissa una relazione lineare fra l'assorbanza di una sostanza in soluzione e la sua concentrazione, è possibile determinare una concentrazione incognita per mezzo mediante una misura di assorbanza. Per fare ciò è necessario conoscere l ed ε.

(il cammino ottico) è una caratteristica di fabbricazione della celletta impiegata.

Il coefficiente di estinzione molare \mathbf{E} può essere determinato mediante una retta di taratura: misurando l'assorbanza di soluzioni a concentrazione nota alla lunghezza d'onda λ scelta per la misura, si ottiene una retta passante per l'origine il cui coefficiente angolare è \mathbf{E} . Poiché \mathbf{I} è noto, si può facilmente ricavare il valore di \mathbf{E} a quella lunghezza d'onda.



Spettroscopia UV-vis: assorbimenti caratteristici dei più comuni gruppi funzionali

Cromoforo	Transizione	λ _{max}	log(ε)
nitrile	$\eta \rightarrow \pi^*$	160	<1.0
alchino	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	3.0
alchene	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	3.0
alcol	$\eta \rightarrow \sigma^*$	180	2.5
etere	$\eta \rightarrow \sigma^*$	180	3.5
chetone	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0
	η → *	280	1.5
aldeide	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2.0
	$\eta \rightarrow \pi^*$	290	1.0
ammina	$\eta \rightarrow \sigma^*$	190	3.5
acido	$\eta \rightarrow \pi^*$	205	1.5
estere	$\eta \rightarrow \pi^*$	205	1.5
amide	$\eta \rightarrow \pi^*$	210	1.5
tiolo	$\eta \rightarrow \sigma^*$	210	3.0
nitro	$\eta \rightarrow \pi^*$	271	<1.0
azo	$\eta \rightarrow \pi^*$	340	<1.0

Ricordare che gli spettrofotometri di uso comune lavorano nel vicino UV e nel visibile e quindi dai 180-200 nm in su.

Naturalmente i valori elencati sono solo indicativi!

Esiste anche un effetto del solvente che può produrre variazioni fino a 10 nm in più o in meno.



Spettroscopia UV-vis: assorbimenti dei composti aromatici

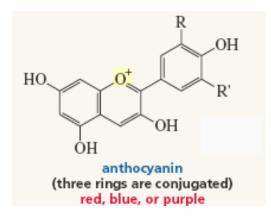
Composto	λ_{max} (ϵ_{max})	Ricordare che gli spettrofotometri di uso comune lavorano nel vicino UV e nel	
Benzene	185 (46000)	visibile e quindi dai 180-200 nm in su.	
	200 (7000) 255 (180)	Naturalmente i valori elencati sono solo indicativi!	
Ar-CO ₂ R	230	Esiste anche un effetto del solvente che può produrre variazioni fino a 10 nm in più o in meno.	
Ar-OH	280		
		Naturalmente auxocromi e coniugazioni	
Naftalene	220 (110000)	più estese provocheranno variazioni di questi valori.	
	275 (5500)	questi valuti.	
	310 (180)		

Notiamo che l'ultima banda del benzene a 255 nm non è lontanissima dalla $n\to\pi^*$ dei chetoni (a 280 nm). Sono però molto diverse le ϵ_{max} : circa 180 per i sistemi benzenici e circa 30 per i chetoni.



Spettroscopia UV-vis: l'autunno...

Il licopene, il b-carotene e le antocianine si trovano nelle foglie degli alberi, ma i loro colori sono solitamente sovrastati dal verde della clorofilla. In autunno, quando la clorofilla viene degradata, i loro colori possono finalmente determinare la colorazione delle foglie.



R = H, OH, or OCH₃ R' = H, OH, or OCH₃

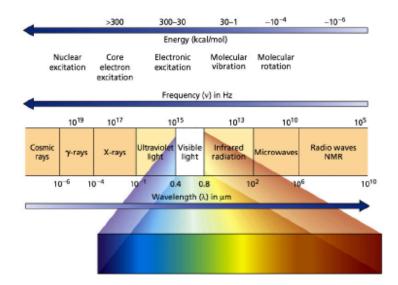


Il moto di una molecola poliatomica può essere diviso in tre componenti: traslazione, rotazione e vibrazione.

L'energia totale della molecola (E_T) tiene conto dei tre contributi legati a queste tre componenti del moto (E_t , E_r , E_v) e del contributo dovuto all'energia dei legami o energia elettronica (E_e).

$$E_T = E_t + E_r + E_v + E_e$$

Il contributo maggiore è fornito dall'energia elettronica (dell'ordine delle centinaia di kJ mol⁻¹), segue quindi l'energia vibrazionale (qualche kJ mol⁻¹), mentre il contributo di E_r e E_t è generalmente molto piccolo (< 1 kJ mol⁻¹).

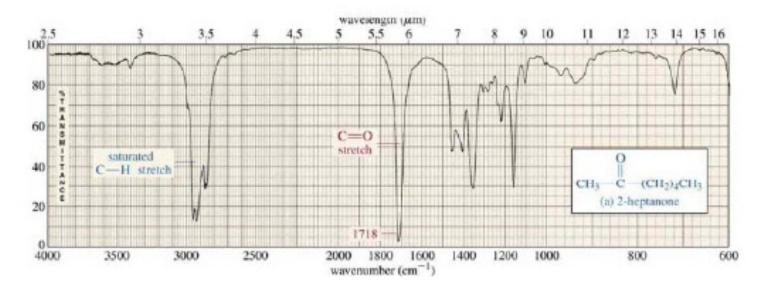




L'interazione fra la radiazione infrarossa ed un campione determina transizioni fra i livelli vibrazionali. Nella maggior parte dei casi, a temperatura ambiente l'unico livello vibrazionale significativamente popolato è quello ad energia più bassa, perciò nello studio degli spettri di assorbimento IR si possono prendere in considerazione solo le transizioni che partono dallo stato fondamentale.

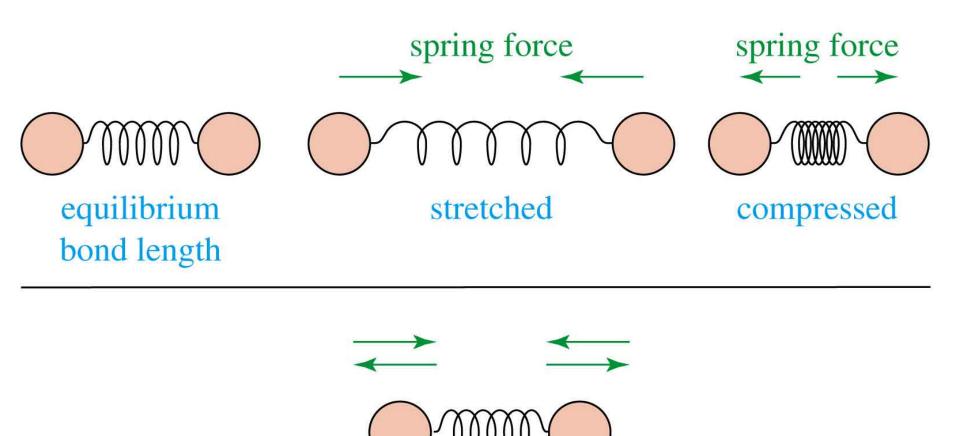
Convenzionalmente, negli spettri IR si riporta quasi sempre la trasmittanza percentuale (%T) in funzione del numero d'onda (ν). I valori dell'ascissa più piccoli si trovano nella parte destra dello spettro.

La maggior parte delle molecole organiche assorbe la radiazione infrarossa nella regione compresa fra 4000 e 666 cm⁻¹.



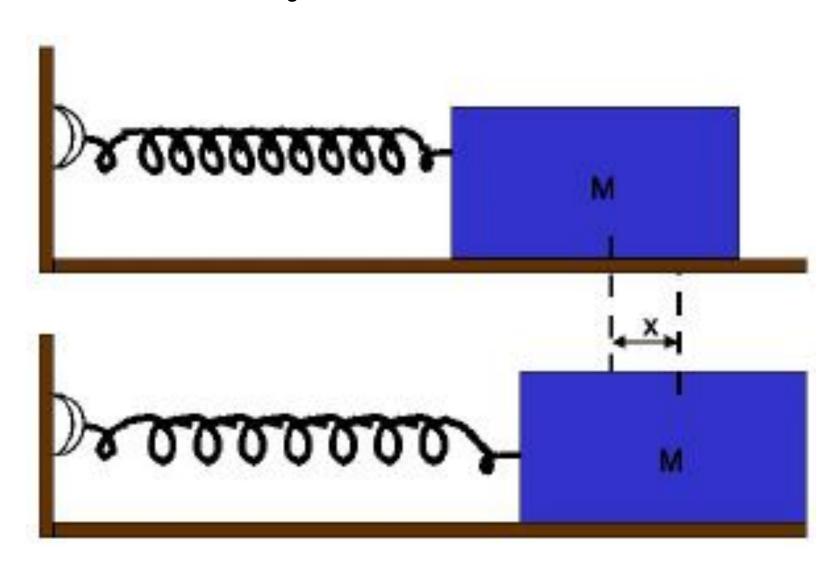


Consideriamo una molecola biatomica come un sistema di due palline collegate da una molla ed assumiamo che venga rispettata la legge di Hooke, secondo la quale la forza di richiamo è direttamente proporzionale allo spostamento.





Forza di un legame = Forza di un molla con costante k





Spettroscopia IR

La vibrazione seguirà un *moto armonico*, la cui frequenza di vibrazione è data dalla formula seguente. In questo caso si deve usare la *massa ridotta* m_r .

$$\mathbf{v}_{\mathrm{o}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_r}}$$

$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Attraverso la meccanica quantistica, si dimostra che l'energia vibrazionale è quantizzata ed i livelli energetici possono essere calcolati con la formula

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) h \nu_o$$
 $(n = 0, 1, 2, 3....)$

Passando da un livello all'altro varia l'ampiezza dell'oscillazione, ma non la sua frequenza.



$$E_n = (n + \frac{1}{2}) h \nu_0$$
 $(n = 0, 1, 2, 3....)$

n si chiama numero quantico vibrazionale.

Poiché, come abbiamo detto precedentemente, l'unico livello popolato è di norma quello fondamentale, la transizione più importante è la $E_o \rightarrow E_1$.

L'energia assorbita sarà quindi

$$\Delta E = E_I - E_o = (1 + \frac{1}{2}) \text{ h } v_o - (0 + \frac{1}{2}) \text{ h } v_o = \text{ h } v_o$$

Ricordiamo la relazione fra frequenza ed energia di un fotone:

$$v = \frac{\Delta E}{h}$$

La frequenza della radiazione assorbita coincide con la frequenza di oscillazione del legame.



A differenza di quanto accade nelle molecole biatomiche, le vibrazioni delle molecole poliatomiche sono molto complesse a causa del moto simultaneo di tutti gli atomi.

Poiché però la frequenza corrispondente alla vibrazione di un legame è grosso modo indipendente dal moto del resto della molecola, vibrazioni complesse possono essere ricondotte alla combinazione delle vibrazioni di legami semplici. Ad esempio un gruppo carbonilico vibra sempre nello stesso intervallo di numeri d'onda (1650-1800 cm⁻¹) indipendentemente dalla natura del gruppo funzionale cui appartiene.

N.B.: ricordiamo la definizione di numero d'onda.

$$v = \frac{\Delta E}{h}$$
 $\lambda =$

$$\bar{\mathbf{v}} = \frac{\Delta \mathbf{E}}{\mathbf{hc}}$$

L'intorno chimico del legame (natura degli atomi vicini, effetti sterici...) ha un effetto piccolo, ma rilevabile, sulla frequenza di vibrazione. Queste piccole variazioni forniscono utili informazioni strutturali sulle sostanze studiate.



Spettroscopia IR: stretching e bending

Le vibrazioni molecolari importanti negli spettri IR sono di due tipi: lo *stretching* e il *bending*. Le vibrazioni di stretching corrispondono allo stiramento e compressione di un legame e sono ben esemplificate dalla vibrazione del HCl vista in precedenza. Le vibrazioni di bending corrispondono all'oscillazione degli angoli di legame a al movimento di un gruppo di atomi rispetto al resto della molecola, senza che gli atomi del gruppo si muovano l'uno rispetto all'altro.

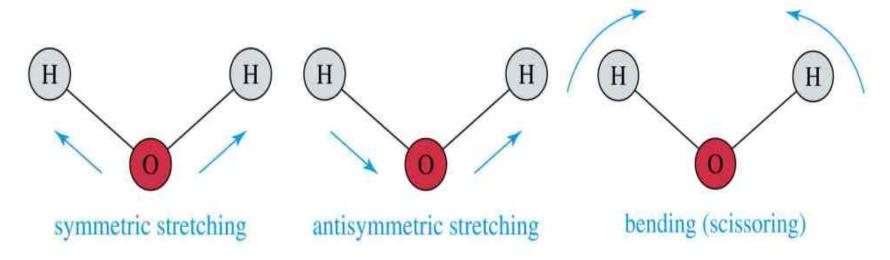
Il numero di vibrazioni presenti in una molecola non lineare è <u>3N-6</u> dove N è il numero di atomi che la compongono. Nelle molecole lineari il numero di vibrazioni è <u>3N-5</u>.

Si deve tenere presente che <u>i legami con un atomo in comune si comportano come</u> <u>oscillatori indipendenti solo se le frequenze sono molto diverse</u>. Nel caso molto comune in cui le frequenze sono vicine, queste appaiono accoppiate e danno origine ad assorbimenti IR molto diversi da quelli che si osserverebbero con due oscillatori indipendenti.



Spettroscopia IR, stretching e bending: il caso dell'acqua.

Si deve tenere <u>i legami con un atomo in comune si comportano come oscillatori indipendenti solo se le frequenze sono molto diverse</u>. Nel caso molto comune in cui le frequenze sono vicine, queste appaiono accoppiate e danno origine ad assorbimenti IR molto diversi da quelli che si osserverebbero con due oscillatori indipendenti.

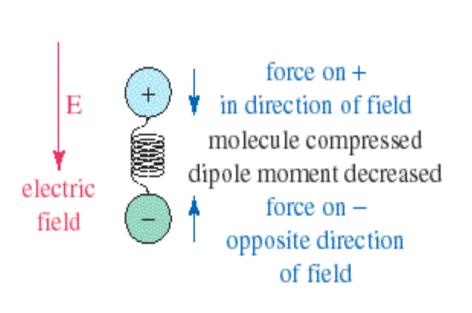


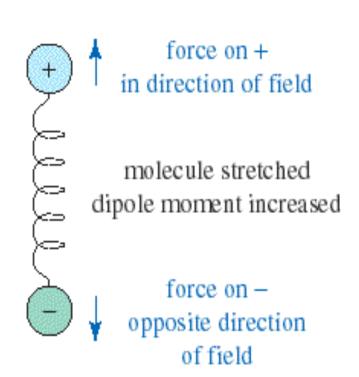
Quella dell'acqua è una molecola triatomica non lineare, quindi il numero di vibrazioni è $3N-6 = 3\times3-6 = 9-6 = 3$

Se non ci fosse accoppiamento, i due legami O-H oscillerebbero con la stessa frequenza e produrrebbero una sola banda di assorbimento IR. A causa dell'accoppiamento invece se ne osservano 3 a v_s = 3652 cm⁻¹, v_{as} = 3756 cm⁻¹ e δ_s = 1596 cm⁻¹.



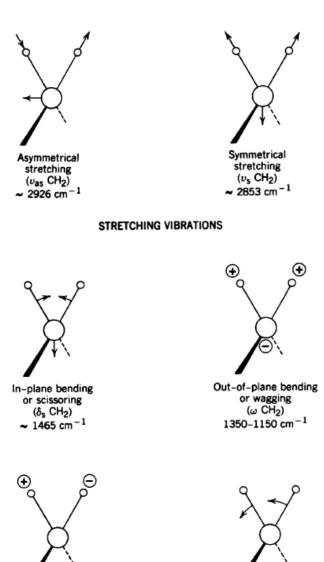
Non tutte le vibrazioni producono assorbimenti: affinché una vibrazione sia attiva all'IR è necessario che essa produca un cambiamento periodico del momento di dipolo della molecola.







Un generico gruppo -AX₂- all'interno di una molecola ha normalmente 6 vibrazioni, due di stretching e 4 di bending. Un caso di particolare importanza è il gruppo metilenico -CH₂- in quanto si trova nella maggior parte delle molecole organiche, per cui le sue bande sono presenti in gran parte degli spettri IR. In questo caso non vale la regola delle 3N-6 vibrazioni perché abbiamo a che fare con una parte di una molecola e non con una molecola intera.



BENDING VIBRATIONS

In-plane bending or rocking

> (ρ CH₂) ~ 720 cm⁻¹

Out-of-plane bending

or twisting (τ CH₂)

1350-1150 cm⁻¹



Spettroscopia IR: il numero di bande

Come abbiamo già avuto modo di vedere, il numero di bande osservabili in uno spettro IR non coincide necessariamente con il numero di vibrazioni. La presenza di overtones (doppie eccitazioni) e combinazioni di bande (somme di due vibrazioni) aumenta il numero di bande, mentre altri fattori possono ridurne il numero:

- 1. Bande che cadono fuori della regione 4000-400 cm⁻¹ (la regione nella quale operano i comuni spettrometri IR).
- 2. Bande troppo deboli per poter essere osservate.
- 3. Vibrazioni tanto vicine da andare in coalescenza.
- 4. La presenza di assorbimenti della stessa frequenza (bande degenerate).
- 5. La presenza di vibrazioni che non provocano variazioni del momenti di dipolo.



Spettroscopia IR: gli spettrofotometri



Esempio di spettrofotometro IR. Si tratta in genere di strumenti molto compatti, dal costo limitato.

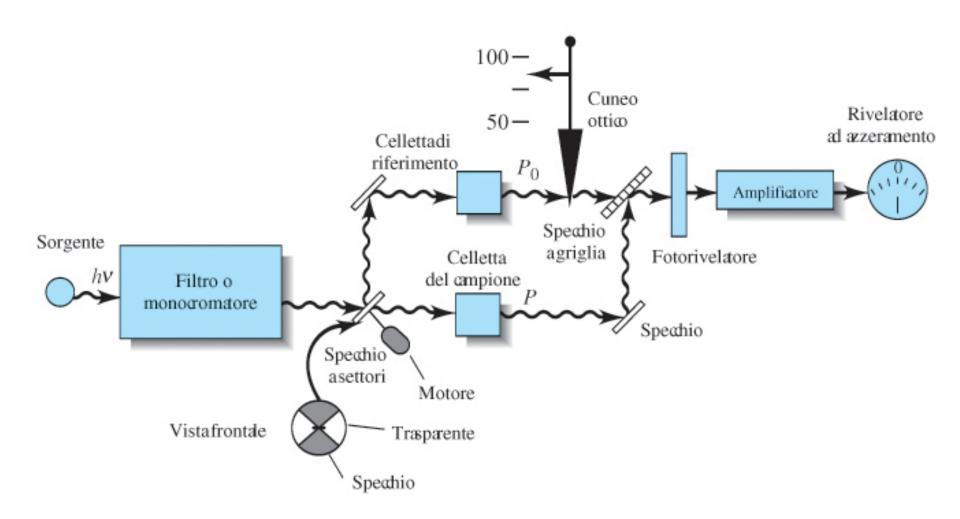
Il campione è irraggiato in un intervallo più o meno ampio di λ. La risposta è visibile sotto forma di *spettro di assorbimento* o di *trasmittanza*.

Gli spettrofotometri IR sono di due tipi:

- *dispersivi*, in cui è presente un elemento che disperde sequenzialmente la radiazione.
- a trasformata di Fourier, in cui l'acquisizione è contemporanea su tutto il range spettrale.



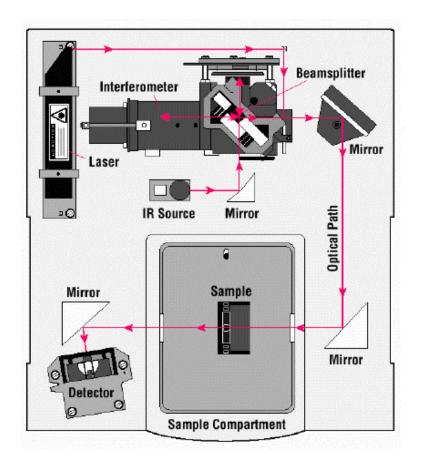
Spettroscopia IR: gli spettrofotometri dispersivi



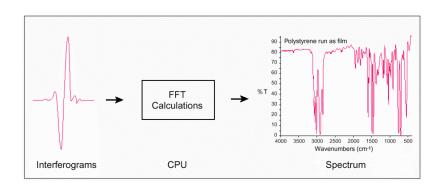
Attualmente gli spettrofotometri IR dispersivi sono poco utilizzati.



Spettroscopia IR: gli spettrofotometri a trasformata di Fourier



Gli spettrofotometri IR più diffusi sono quelli a trasformata di Fourier, nei quali, attraverso un sistema di raccolta della radiazione luminosa noto come Interferometro di Michelson e basato su uno specchio in movimento, lo spettro IR è registrato contemporaneamente in tutto l'intervallo richiesto.



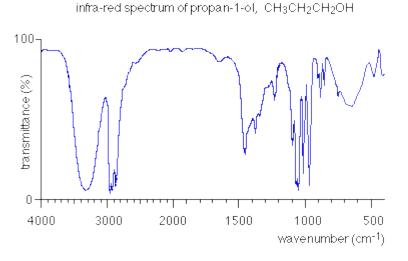
Vantaggi: 1) si registra tutto lo spettro simultaneamente, guadagnando tempo; 2) i dati in uscita sono digitali e quindi facilmente manipolabili con i computer; 3) lo strumento è ha una risoluzione molto maggiore; 4) si possono mediare tanti spettri e quindi ottenere eccellenti spettri da piccoli campioni.

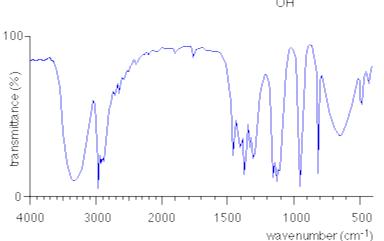


Gli spettri IR possono essere convenientemente divisi in tre regioni, quella 4000-1300 cm⁻¹, quella 1300-900 cm⁻¹ e quella 900-400 cm⁻¹.

La regione 4000-1300 cm⁻¹ è chiamata "regione dei gruppi funzionali"; qui cadono le bande caratteristiche dello stretching di alcuni gruppi funzionali (O-H, N-H, S-H, C=O, tripli legami, sistemi aromatici...). L'assenza di queste tipiche bande può essere presa come una forte indicazione (ma non come una certezza!) dell'assenza del corrispondente gruppo funzionale. In questa zona compaiono anche le overtones e le bande di combinazione.

La regione 1300-900 cm⁻¹ viene chiamata *fingerprint*. Qui la forma e la posizione delle bande sono fortemente influenzate dall'interazione fra diversi modi vibrazionali. Questa regione è utile quando si confronta lo spettro di un campione incognito con quello di composti di riferimento infra-red spectrum of propan-1-ol, CH₃CH₂CH₂OH





I due composti possiedono lo stesso gruppo funzionale e gli stessi legami: osservate quale è l'unica regione nella quale gli spettri sono molto diversi!



Ecco una utile tabella con i segnali caratteristici di alcuni gruppi comuni:

Grupp o	Classe di composti	Intervallo, cm ⁻¹	Intensità
C – H	Alcano	2965-2850 (stretch)	forte
	- CH ₃	1450 (bend)	media
		1380 (bend)	media
	- CH ₂ -	1465	media
	Alchene	3095-3010 (stretch)	media
		700-1000 (bend)	forte
	Alchino	3300 (circa)	forte
	Aldeide	2900-2820	debole
		2775-2700	debole



C - C	Alcano	700-1200 (generalmente non utilizzabile)	debole
	Alchene *	1680-1620	variabile
	Alchino *	2260-2100	variabile
C=O*	Chetone	1715	forte
	Aldeide	1725	forte
	Acido carbossilico	1710	forte
	Estere	1735	forte
	Ammide	1650	forte
	Anidride	1820-1760	forte

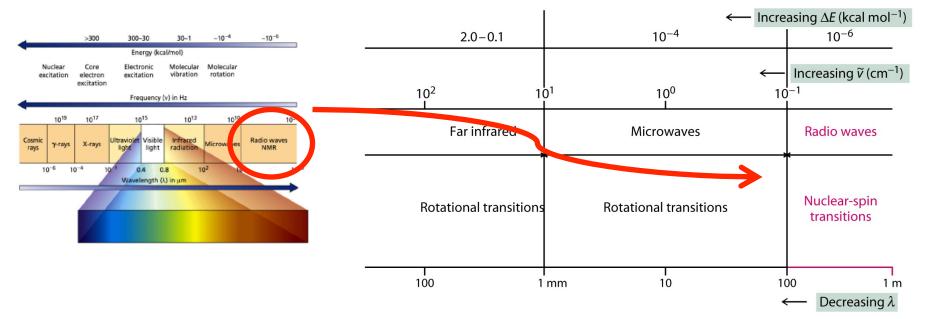
monomero 3650-3590 variabile e netta legato con legame H 3400-3200 forte e allargata Acido carbossilico legato con legame H 3300-2500 variabile e allargata				
monomero 3650-3590 variabile e netta legato con legame H 3400-3200 forte e allargata Acido carbossilico legato con legame H 3300-2500 variabile e allargata N − H Ammina primaria e ammide 3500 (circa), stretch** media Ammina secondaria e ammide 3500, stretch** media C≡N Nitrile * 2260-2240 media C − X Fluoruro 1400-1000 forte Cloruro 800-600 forte Bromuro 600-500 forte	C - O	Alcoli, esteri, acidi carbossilici, eteri	1300-1000	forte
legato con legame H 3400-3200 forte e allargata Acido carbossilico legato con legame H 3300-2500 variabile e allargata N − H Ammina primaria e ammide 3500 (circa), stretch** media Ammina secondaria e ammide 3500, stretch** media C≡N Nitrile * 2260-2240 media C − X Fluoruro 1400-1000 forte Cloruro 800-600 forte Bromuro 600-500 forte	0 – H	Alcol		
Acido carbossilico legato con legame H 3300-2500 variabile e allargata N − H Ammina primaria e ammide 3500 (circa), stretch** media Ammina secondaria e ammide 3500, stretch** media C≡N Nitrile * 2260-2240 media C − X Fluoruro 1400-1000 forte Cloruro 800-600 forte Bromuro 600-500 forte		monomero	3650-3590	variabile e netta
N − H Ammina primaria e ammide 3500 (circa), stretch** media Ammina secondaria e ammide 3500, stretch** media C≡N Nitrile * 2260-2240 media C − X Fluoruro 1400-1000 forte Cloruro 800-600 forte Bromuro 600-500 forte		legato con legame H	3400-3200	forte e allargata
Ammina secondaria e ammide 3500, stretch** media C≡N Nitrile * 2260-2240 media C - X Fluoruro 1400-1000 forte Cloruro 800-600 forte Bromuro 600-500 forte		Acido carbossilico legato con legame H	3300-2500	
C≡N Nitrile * 2260-2240 media C - X Fluoruro 1400-1000 forte Cloruro 800-600 forte Bromuro 600-500 forte	N - H	Ammina primaria e ammide	3500 (circa), stretch**	media
C - X Fluoruro 1400-1000 forte Cloruro 800-600 forte Bromuro 600-500 forte		Ammina secondaria e ammide	3500, stretch**	media
Cloruro 800-600 forte Bromuro 600-500 forte	C≣N	Nitrile *	2260-2240	media
Bromuro 600-500 forte	C - X	Fluoruro	1400-1000	forte
		Cloruro	800-600	forte
loduro 500 (circa) forte		Bromuro	600-500	forte
		loduro	500 (circa)	forte

^{*} Non coniugato. La coniugazione con un doppio legame abbassa la frequenza di stretching di circa 30 cm-1

^{**} Più basso se legato con legami a idrogeno

La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR) è lo strumento più potente per la determinazione della struttura di una sostanza organica.

La spettroscopia NMR del protone (¹HNMR) consente di ottenere informazioni sui diversi tipi di atomi di idrogeno presenti in una molecola, sul numero di atomi di idrogeno di ogni tipo, sull'intorno chimico dei diversi atomi di idrogeno e sul modo in cui i diversi gruppi che portano questi atomi sono legati fra loro (connettività).



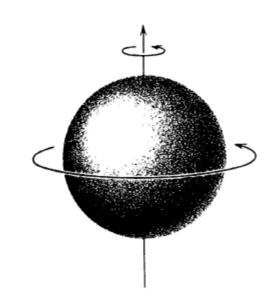
La spettroscopia NMR si basa sull'assorbimento da parte del campione di radiazione nella regione delle radiofrequenze.

Ma perché queste onde elettromagnetiche vengono assorbite?



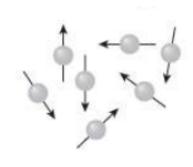
Perché queste onde elettromagnetiche vengono assorbite?

Alcuni nuclei atomici come ¹H e ¹³C "ruotano" attorno ad un asse nucleare e il momento angolare può essere descritto da un "numero quantico di spin" *I* che può assumere i valori 0, ½, 1, 3/2... (se *I*=0 non c'è "rotazione"). Il numero quantico di spin *I* di ciascun nucleo dipende dalla massa atomica e dal numero atomico:

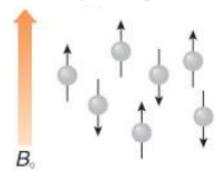


Un protone che gira crea un campo magnetico





I magneti nucleari sono orientati a caso In un campo magnetico...



I magneti nucleari sono orientati con o contro B₀...



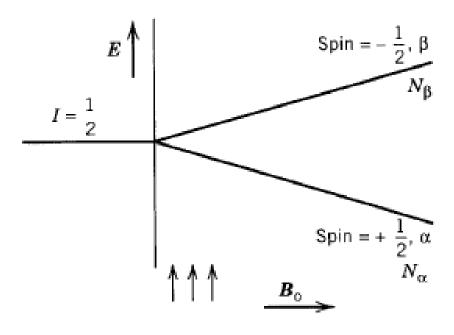
Alcuni nuclei atomici come 1 H e 13 C "ruotano" attorno ad un asse nucleare e il momento angolare può essere descritto da un "numero quantico di spin" I che può assumere i valori 0, ½, 1, 3/2... (se I=0 non c'è "rotazione"). Il numero quantico di spin I di ciascun nucleo dipende dalla massa atomica e dal numero atomico:

I	Atomic Mass	Atomic Number	Example (I)
Half-integer	Odd	Odd or even	${}^{1}_{1}H(\frac{1}{2}), {}^{17}_{8}O(\frac{5}{2}), {}^{15}_{7}N(\frac{1}{2})$
Integer	Even	Odd	² ₁ H(1), ¹ / ₇ N(1), ¹⁰ / ₅ B(3)
Zero	Even	Even	${}^{12}_{6}C(0), {}^{16}_{8}O(0), {}^{34}_{16}S(0)$

Dal punto di vista della meccanica quantistica, il "numero quantico di spin" nucleare I determina il numero di orientazioni che può assumere un nucleo in un campo magnetico esterno B_o , che sono pari a 2I+1. Ogni orientazione corrisponde ad una caratteristica energia potenziale del nucleo.

Noi ci occuperemo dei nuclei con I=1/2, come il protone (¹H). In questo caso sono possibili due livelli energetici ed il livello ad energia più bassa ha una popolazione <u>lievemente</u> superiore.

Noi ci occuperemo dei nuclei con I=1/2, come il protone (¹H). In questo caso sono possibili due livelli energetici ed il livello ad energia più bassa ha una popolazione <u>lievemente</u> superiore.



Questo significa che, a differenza di quanto accade nelle spettroscopie IR e UV, a causa della piccola separazione energetica il livello energetico superiore non solo è significativamente popolato, ma la differenza di popolazione è estremamente piccola.

Una volta che il campo magnetico applicato ha creato questi livelli, è possibile trasferire energia sotto forma di radiazione elettromagnetica (che, data la piccola differenza di energia cadrà nel campo delle onde radio, le onde a frequenza più bassa) per provocare una transizione fra un livello e l'altro.



La differenza di energia fra i due stati di spin dipende dalla forza del campo magnetico esterno applicato B_o:

$$\Delta E = hv = \frac{h\gamma B_o}{2\pi} = \frac{\mu B_o}{I}$$
 dove $\gamma = \frac{2\pi\mu}{hI}$

 γ è una costante nucleare fondamentale che dipende dal nucleo in esame. Si chiama *rapporto giromagnetico* e lega il momento magnetico nucleare μ e il numero quantico di spin nucleare I (vale 42.5756 MHz/T per il nucleo 1 H e 10.7052 MHz/T per il nucleo 1 C).

La frequenza v necessaria per provocare la transizione fra i due stati è chiamata frequenza di risonanza e dipende dal rapporto giromagnetico (cioè dal nucleo in esame) e dal campo magnetico esterno applicato B_o :

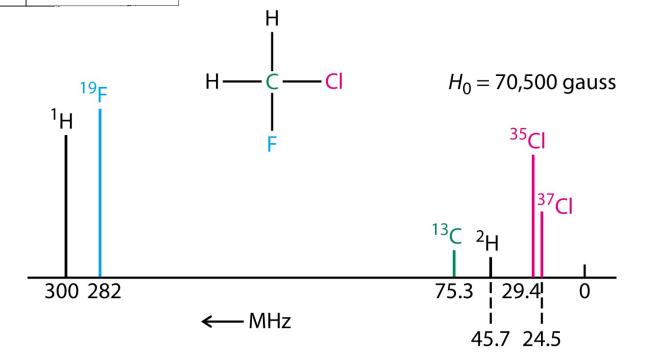
$$v = \frac{\gamma B_o}{2\pi}$$
 (equazione fondamentale della NMR)

Perciò in uno stesso strumento (caratterizzato da un suo valore costante di B_o) nuclei diversi (diversi valori di γ) risuoneranno a frequenze diverse.



Nucleo	$\gamma/2\pi~({ m MHz/T})$	I(numero di spin)
1 H	42.58	1/2
$^{2}\mathrm{H}$	6.53	1
$^{13}{ m C}$	10.71	1/2
^{14}N	3.08	1
$^{15}{ m N}$	4.31	1/2
$^{16}\mathrm{O}$	_	0
$^{19}{ m F}$	40.05	1/2
$^{23}\mathrm{Na}$	11.26	3/2
^{31}P	17.23	1/2
$^{39}\mathrm{K}$	1.99	3/2

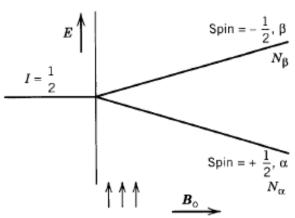
Nucleus	NMR activity	Natural abundance (%)	Nucleus	NMR activity	Natural abundance (%)
¹ H	Active	99.985	¹⁶ O	Inactive	99.759
${}^{2}H(D)$	Active	0.015	¹⁷ O	Active	0.037
³ H (T)	Active	0	¹⁸ O	Inactive	0.204
¹² C	Inactive	98.89	¹⁹ F	Active	100
¹³ C	Active	1.11	³¹ P	Active	100
¹⁴ N	Active	99.63	³⁵ Cl	Active	75.53
15N	Active	0.37	³⁷ Cl	Active	24.47



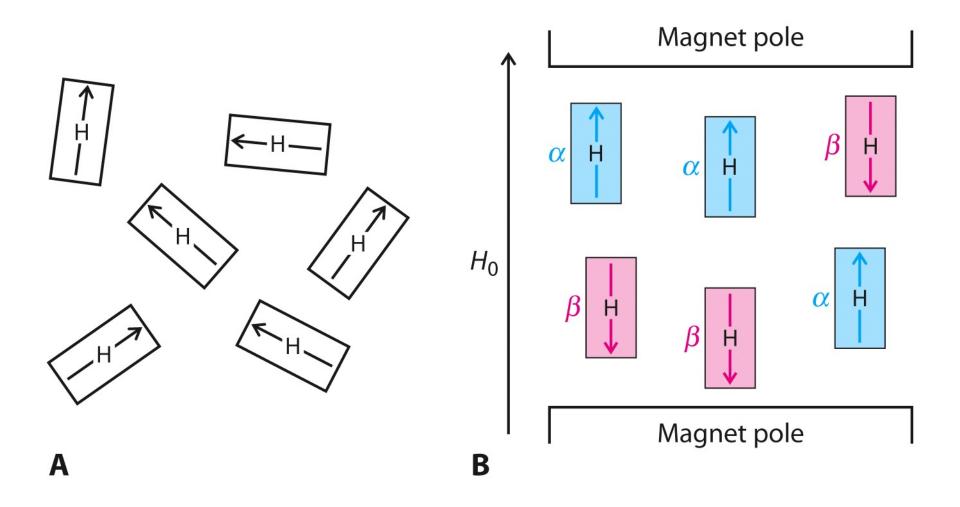


La frequenza v necessaria a provocare la transizione viene espressa in MHz (ricordiamo che le radiazioni elettromagnetiche possono essere caratterizzate mediante la loro frequenza, la lunghezza d'onda o il numero d'onda e ogni spettroscopia fa uso di una grandezza e di una unità di misura differente, per motivi sia storici che pratici). I vari spettrometri NMR vengono classificati in base alla frequenza di risonanza del nucleo ¹H nel campo da essi generato; naturalmente questa frequenza è legata all'intensità del campo dall'equazione fondamentale della NMR, per cui indicando la frequenza si indica di fatto la potenza del campo magnetico. Così uno strumento da 100 MHz genera un campo da 2,35 tesla (T).

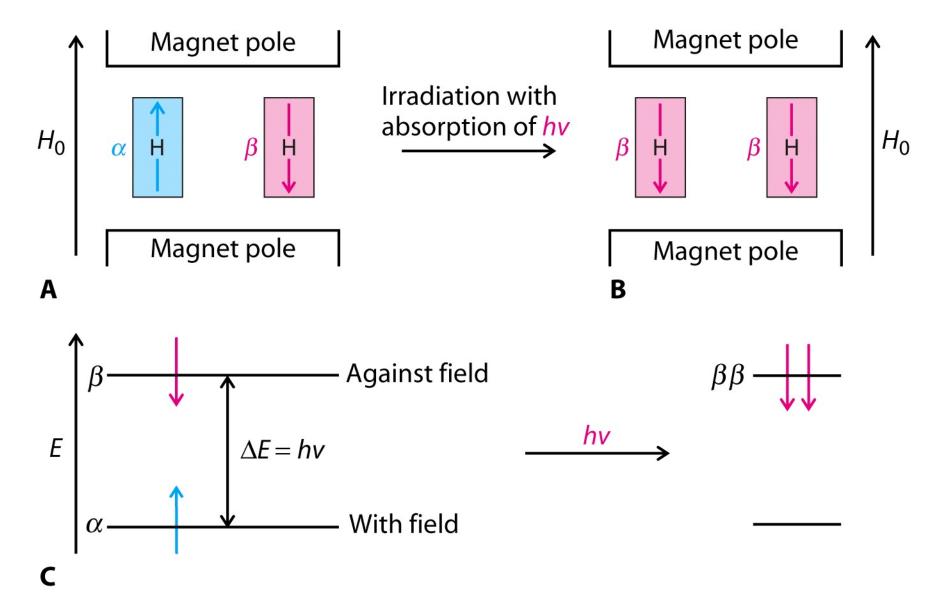
Quando al campione vengono inviate onde elettromagnetiche di frequenza pari alla frequenza di risonanza del protone, queste vengono assorbite ed <u>alcuni protoni che si trovano nel livello energetico più basso sono promossi in quello più alto</u>. Così è possibile registrare uno spettro. Di qui il nome *risonanza magnetica nucleare* (o NMR, dall'acronimo inglese).











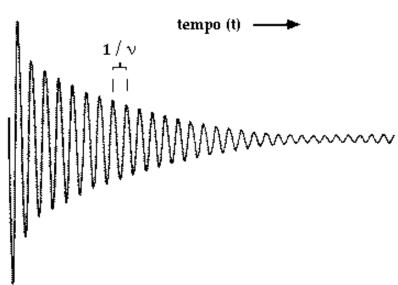


L'energia necessaria può essere introdotta sia esplorando sequenzialmente un intervallo di radiofrequenze (variando cioè in continuo la frequenza inviata, da cui il nome di spettrometri CW o "ad onda continua") che <u>inviando simultaneamente tutte le frequenze dell'intervallo (spettrometri "ad impulsi" o "a trasformata di Fourier").</u>

Gli spettrometri ad onda continua non sono praticamente più usati, perciò ne parleremo solo brevemente per introdurre più facilmente alcuni degli aspetti della spettroscopia NMR.

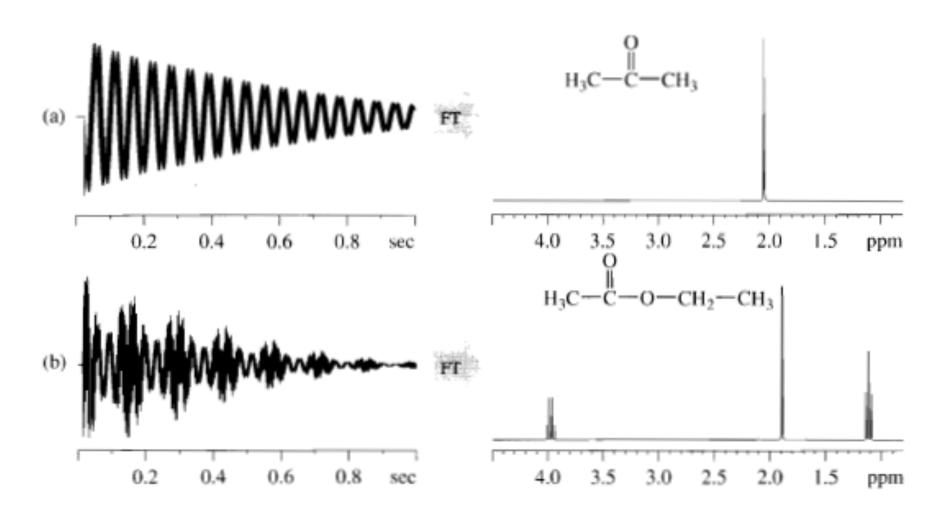
Gli spettrometri NMR sono molto differenti dagli strumenti utilizzati nelle altre spettroscopie, sia per la presenza del campo magnetico che per il fatto che i componenti che producono e ricevono le radioonde sono assai diversi da quelli che si utilizzano nel campo delle radiazioni IR e UV.

Il segnale in uscita di chiama "FID" (free induction decay):



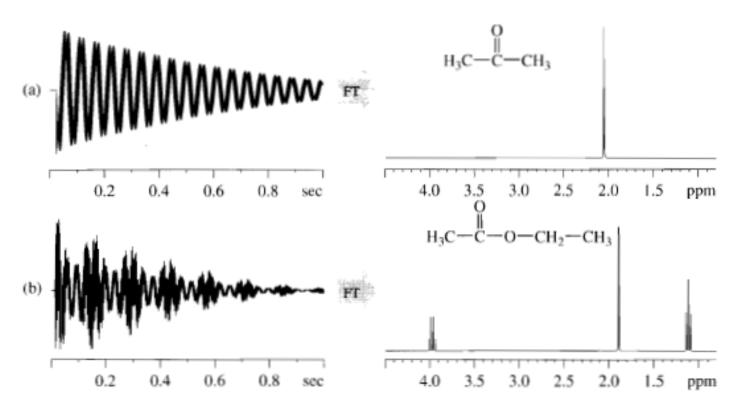


In pratica la trasformata di Fourier converte un segnale registrato in funzione del tempo (l'ascissa è il tempo) in un segnale in funzione delle frequenze (l'ascissa è la frequenza).



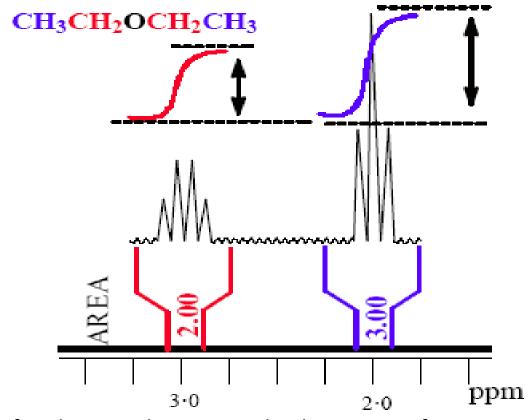


Come abbiamo già accennato, uno spettro NMR consiste in una serie di picchi, riportati in funzione della frequenza di precessione, le cui aree sono proporzionali al numero di atomi di idrogeno che rappresentano:



e questo introduce una delle informazioni utili fornite da uno spettro ¹HNMR: consentire di conoscere il rapporto fra i numeri dei diversi tipi di atomi di idrogeno presenti nella molecola del campione.





N.B.: il rapporto fra gli integrali corrisponde al rapporto fra i numeri dei tipi di atomi di idrogeno, non a i numeri stessi. Questo significa che un rapporto 2:3 indica che gli atomi dei due tipi possono essere effettivamente 2 e 3, ma anche 4 e 6 oppure 6 e 9 oppure 8 e 12....

Ma perché ogni tipo di atomo di idrogeno produce un segnale ad una frequenza di precessione diversa?



In base all'equazione fondamentale della NMR

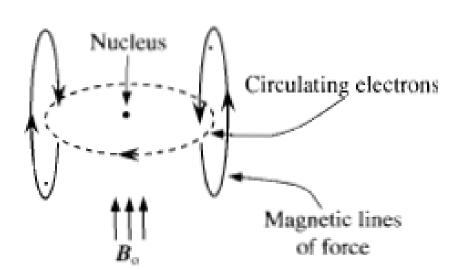
e della NMR
$$v = \frac{\gamma B_o}{2\pi}$$

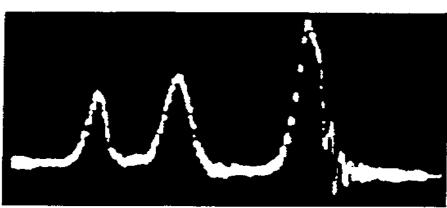
ci aspetteremmo che la frequenza di risonanza dipenda esclusivamente dal campo applicato e dal rapporto giromagnetico, per cui in uno stesso strumento tutti i nuclei dello stesso tipo dovrebbero avere una sola frequenza di risonanza. In altre parole tutti i nuclei ¹H dovrebbero dare un solo segnale, indipendentemente dalla molecola alla quale appartengono e dalla loro posizione all'interno della molecola.

In realtà le cose stanno diversamente le cose stanno diversamente perché il campo magnetico nel quale il nucleo è immerso non è semplicemente uguale a quello generato dallo strumento (campo magnetico esterno). Sotto l'influenza del campo magnetico esterno, gli elettroni iniziano a circolare (ricordare la legge di Faraday-Neumann-Lenz o legge dell'induzione elettromagnetica che quantifica l'induzione elettromagnetica, ovvero l'effetto di produzione di corrente elettrica in un circuito posto in un campo magnetico variabile oppure un circuito in movimento in un campo magnetico costante ed è alla base del funzionamento di alternatore, dinamo e trasformatore).



Le molecole del campione si muovono per agitazione termica e di conseguenza, quando sono immerse in un campo magnetico, i loro elettroni iniziano a circolare generando delle **correnti indotte che a loro volta un campo magnetico opposto a quello esterno**. Di conseguenza i nuclei <u>"sentono" un campo magnetico reale inferiore a quello esterno</u>; questo effetto si chiama **"effetto schermante".** Poiché l'entità dell'effetto schermante è diversa in ogni molecola ed in ogni posizione delle stessa molecola, <u>diversi nuclei ¹H "sentono" campi magnetici reali diversi e di conseguenza hanno frequenze di risonanza differenti. Per questo motivo uno spettro NMR mostra un segnale diverso per ogni tipo di nucleo presente nella molecola.</u>

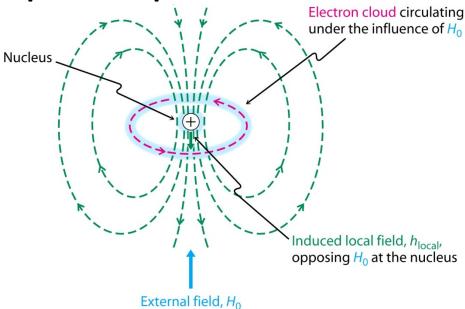




The three peaks of ethyl alcohol as first observed in 1951 at Stanford University.

La posizione dei segnali di un protone è ovviamente molto importante perché fornisce informazioni sul suo *intorno chimico*, cioè sulla natura dei gruppi e dei sostituenti vicini.





l'entità dello schermaggio è legata alla densità elettronica attorno ai nuclei in esame, e quindi all'elettronegatività dell'atomo al quale l'idrogeno è attaccato ed alla presenza di sostituenti elettron-attrattori ed elettron-donatori.

Si può dimostrare che l'equazione fondamentale della NMR può essere modificata, per tenere conto dell'effetto di schermo, introducendo una costante di schermo σ

$$v = \frac{\gamma B_o}{2\pi} (1-\sigma)$$

la quantità $1-\sigma$ si chiama anche fattore di schermo.



Poiché <u>la frequenza</u> di risonanza non è una caratteristica fisica assoluta di un certo nucleo, ma <u>dipende dal campo magnetico esterno</u>, nel campo delle ascisse degli **spettri NMR** si preferisce utilizzare una grandezza differente, definita in maniera tale che la posizione del segnale di un certo tipo di nucleo in una certa molecola sia sempre la stessa, indipendentemente dal campo (e quindi dallo strumento usato).

si definisce una posizione di riferimento, alla quale si assegna convenzionalmente ascissa 0; questa è la posizione dei segnali del tetrametilsilano:

- H₃C-Si-CH₃

 CH₃

 CH₃

 CH₃

 CH₃

 CH₃

 CH₃
- ▶è chimicamente inerte (non reagisce con le molecole del campione)
- ➤ha un solo tipo di nuclei ¹H (e quindi un solo segnale NMR)
- ➤è volatile (p.e. = 27 °C, quindi si allontana facilmente per evaporazione e non inquina il campione se si intende recuperarlo dopo l'esperimento)
- ➤è solubile in quasi tutti i solventi organici
- ➤i suoi protoni sono molto schermati, quindi risuonano a frequenze più basse rispetto a quasi tutti i protoni dei comuni composti organici (questo è un vantaggio, perché consente di assegnare valori positivi di ascissa a quasi tutti questi protoni).



Quindi nell'asse delle ordinate <u>non si riportano le frequenze</u>, ma le **differenze rispetto alla frequenza del picco del tetrametilsilano (TMS)**, alla quale si assegna convenzionalmente valore 0 Hz. Per rendere la posizione di ogni segnale indipendente dal campo magnetico esterno, le frequenze vengono divise per la frequenza applicata (quella ricavabile dall'equazione fondamentale della NMR) e moltiplicate per 10^6 (un milione). L'unità di misura nella scala così definita si chiama parte per milione (p.p.m.) e si indica con la lettera greca δ . Si può verificare che la posizione di un nucleo nella scala δ non dipende dal campo magnetico esterno:

$$v' = \frac{\gamma B_o}{2\pi} \quad \text{(1-o')} \quad v_{\text{TMS}} = \frac{\gamma B_o}{2\pi} \quad \text{(1-o_{TMS})} \qquad v = \frac{\gamma B_o}{2\pi} \qquad \delta = \frac{v' - v_{\text{TMS}}}{v} = \frac{10^6}{v}$$

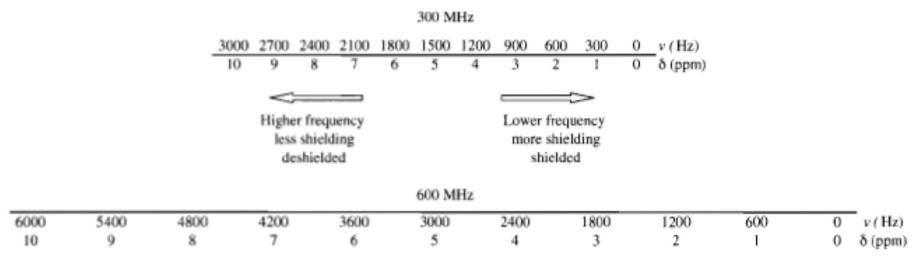
La verifica è banale. Perché si usa il fattore 10⁶? Per avere una unità di misura di grandezza confrontabile con le separazioni fra i segnali.

Altrimenti dovremmo dire che la distanza fra due segnali non è 1 p.p.m., ma 0,000001!

Quindi, se un segnale ha un chemical shift pari a 1 p.p.m. il protone che lo genera ha una frequenza di risonanza che dista 100 Hz da quella del TMS se operiamo con uno strumento a 100 MHz e dista 600 Hz con uno strumento a 600 MHz.

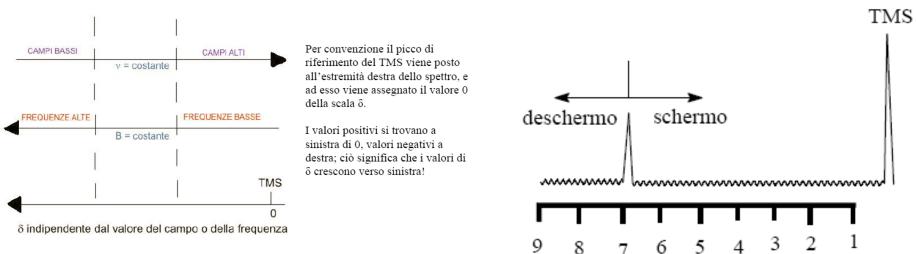


Confrontiamo le scale di due strumenti con frequenza diverse::



Convenzionalmente gli spettri vengono riportati con le frequenze (e quindi anche le p.p.m.) crescenti verso sinistra.

Più un protone è schermato, più il suo segnale cade a destra.



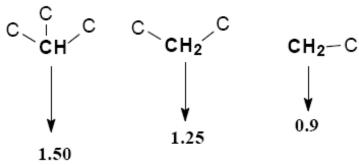


Passiamo ora ad esaminare i diversi fattori che influenzano il chemical shift.

Come accennato in precedenza, **l'elettronegatività è uno dei fattori principali** nel determinare l'entità dell'effetto di schermo (e quindi la posizione del segnale nello spettro). Ad esempio in questo modo si spiega facilmente perché il segnale del TMS è particolarmente schermato.

<u>Poiché il carbonio è più elettronegativo dell'idrogeno, l'effetto di schermo diminuisce lungo la serie:</u>

$$CH_4 > RCH_3 > R_2CH_2 > R_3CH$$



quindi i segnali degli atomi di idrogeno sui carboni più sostituiti si trovano più a sinistra nello spettro.

In maniera analoga è possibile razionalizzare i valori sperimentali nella tabella seguente:

Compound	δ	Compound	δ
(CH ₃) ₄ Si	0.00	CH ₃ F	4.30
(CH ₃) ₂ O	3.27	RCO ₂ H	~10.80



Chemical shift: esempi

Composto	(CH ₃) ₄ C	(CH ₃) ₃ N	(CH ₃) ₂ O	CH ₃ F
δ	0.9	2.1	3.2	4.1

Composto	(CH ₃) ₄ Si	(CH ₃) ₃ P	(CH ₃) ₂ S	CH ₃ Cl
δ	0.0	0.9	2.1	3.0

Il chemical shift aumenta all'aumentare dell'elettronegatività degli atomi adiacenti