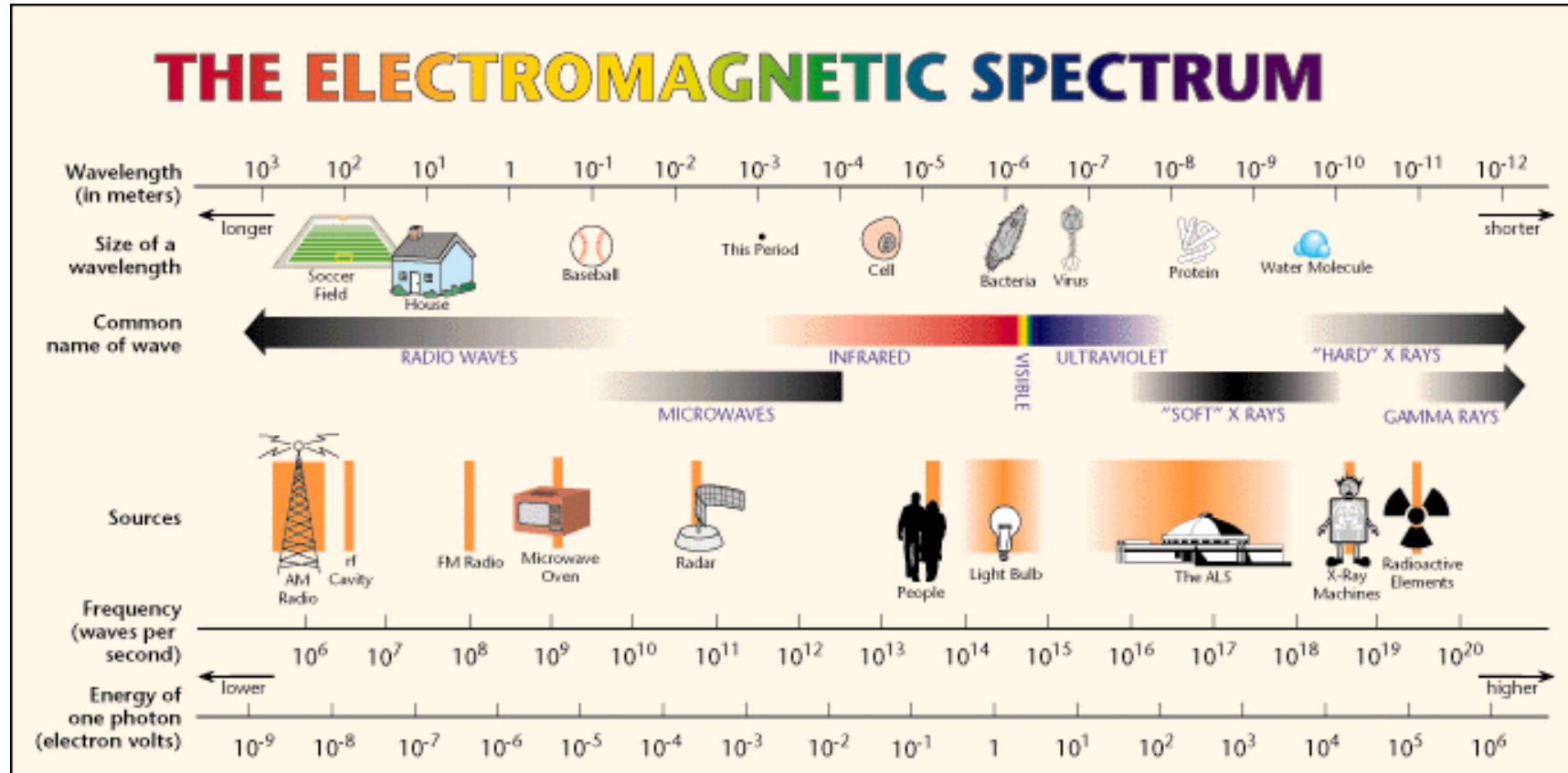


I nostri «occhi» per «vedere» le molecole

Prof.ssa Lucia Pasquato

interazione della luce con la materia



$E = h\nu$ l'energia è direttamente proporzionale alla frequenza (Hz)

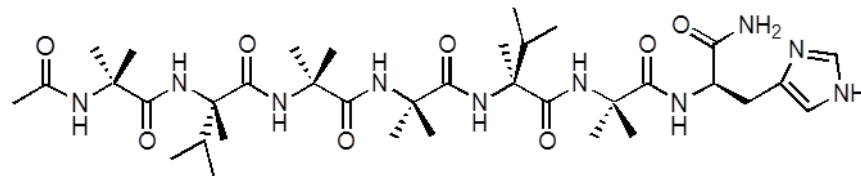
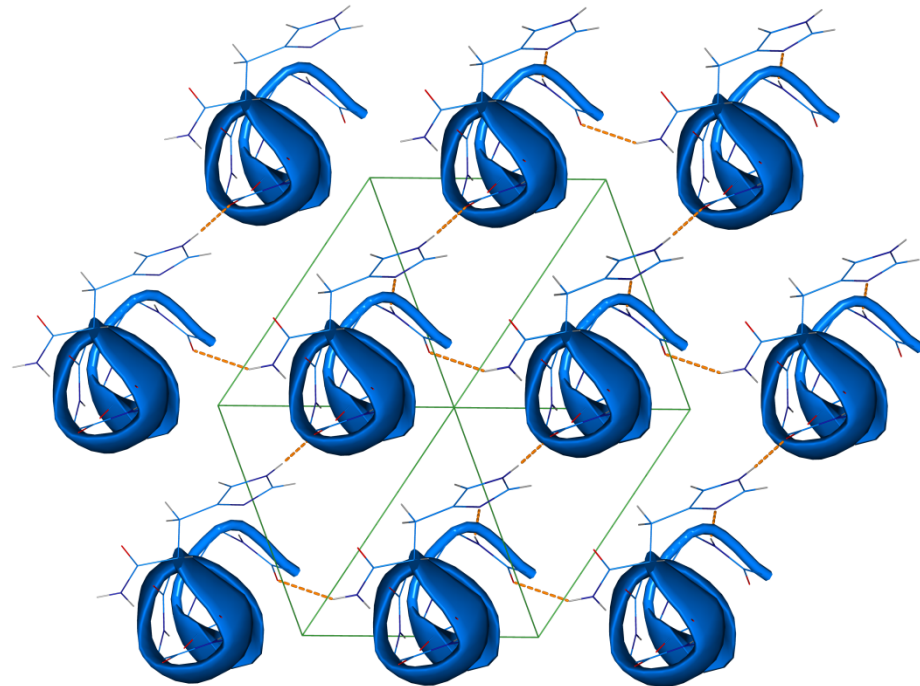
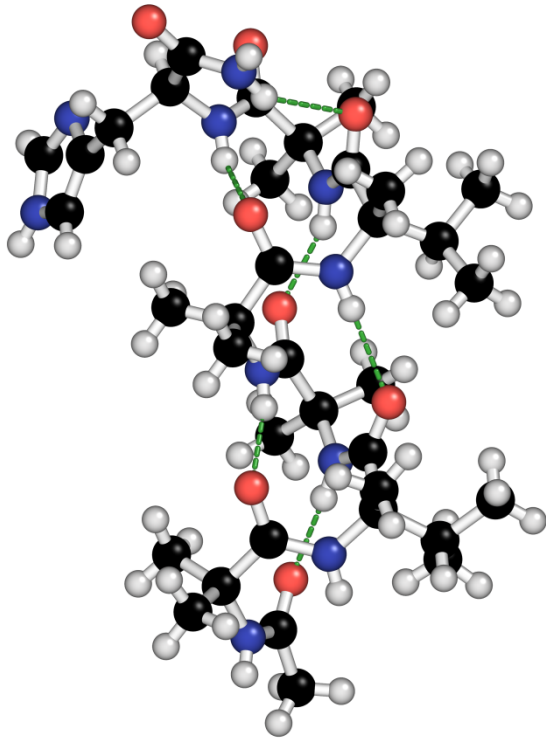
$E = h c/\lambda$ l'energia è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda (m)
c è la velocità della luce

X-Ray

Stato solido - cristalli
Energia elevata della radiazione

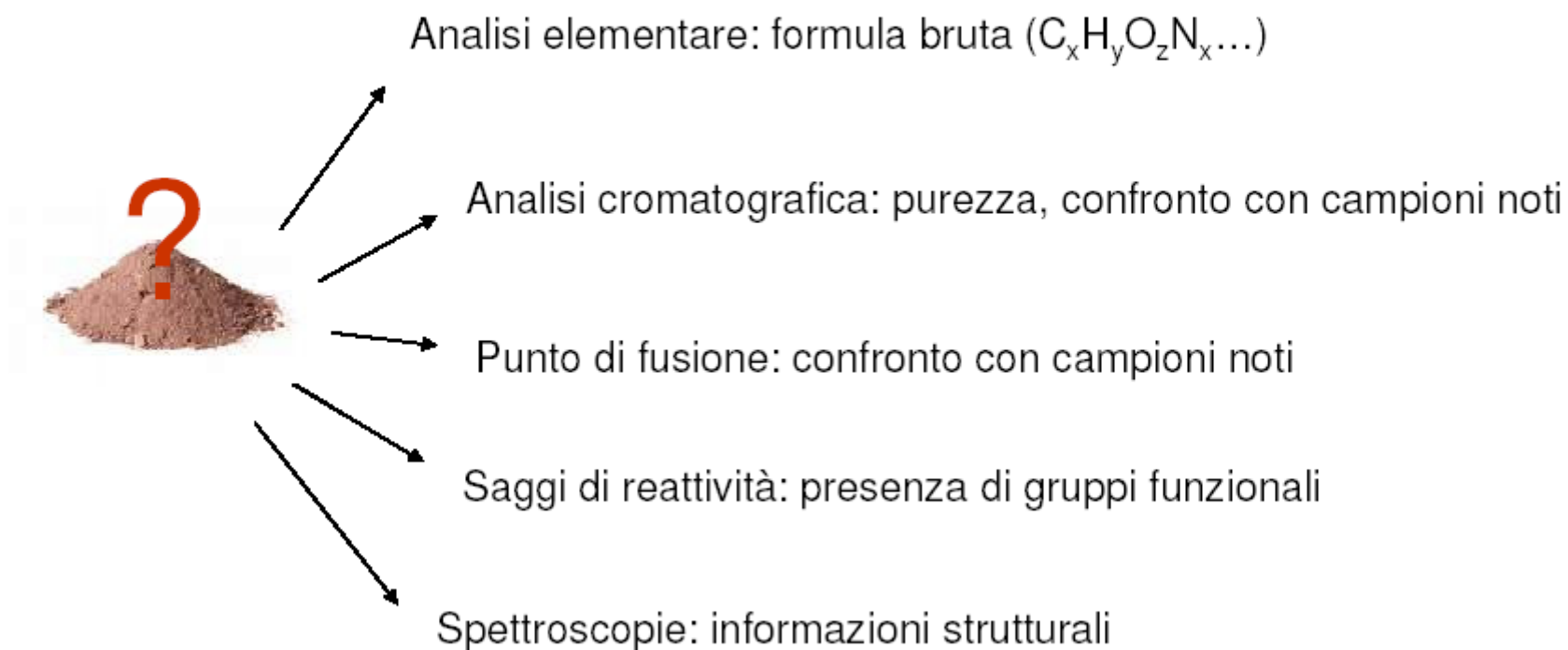
X-ray crystal structures

Eptapeptide:



Ac-Aib-L-(α Me)Val-Aib-Aib-L-(α Me)Val-Aib-His-NH₂

Identificazione di un composto organico:



La spettroscopia come strumento per l'identificazione strutturale di composti organici

informazioni sulla struttura molecolare e connettività dei legami

1. formula empirica
2. spettro IR
3. spettro NMR
4. spettro di massa

informazioni complementari

FORMULA

- composizione chimica e rapporti relativi tra gli atomi
- grado di insaturazione

SPETTRO IR

- tipi di legami presenti nella molecola
- gruppi funzionali

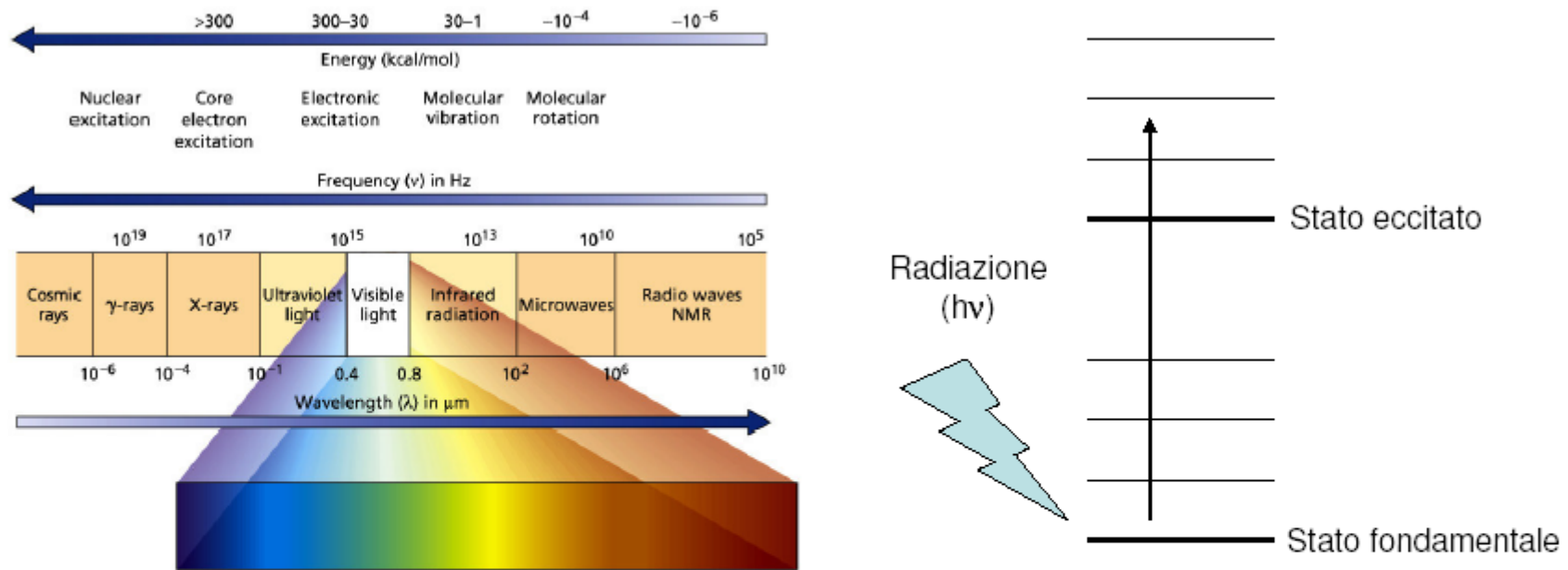
SPETTRO NMR

- gruppi di nuclei equivalenti e rapporti relativi
- intorno chimico del nucleo

SPETTRO DI MASSA

- peso molecolare/formula molecolare
- struttura attraverso analisi di frammentazione
- incorporazione isotopica

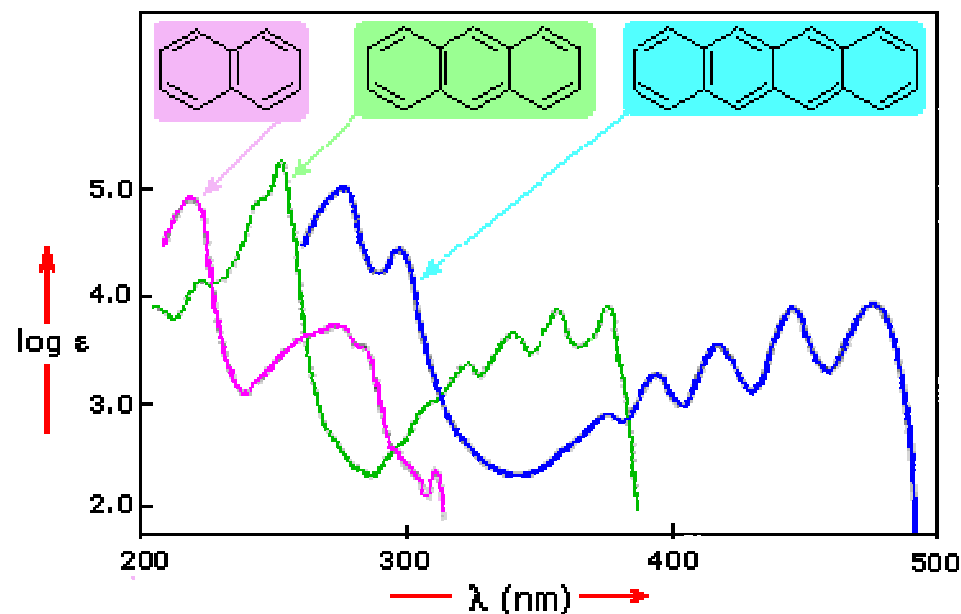
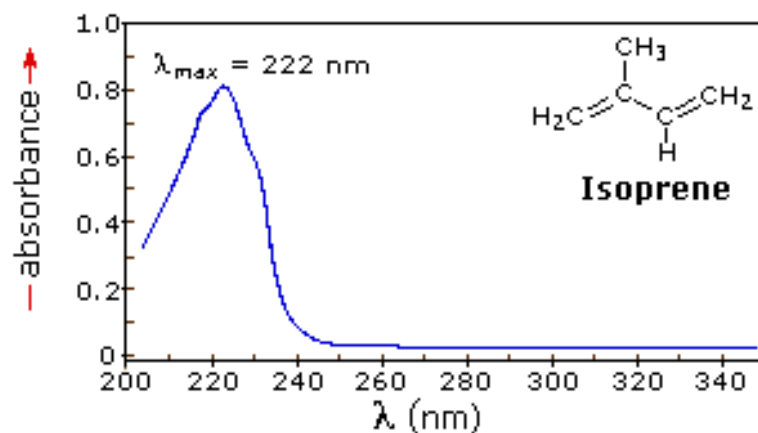
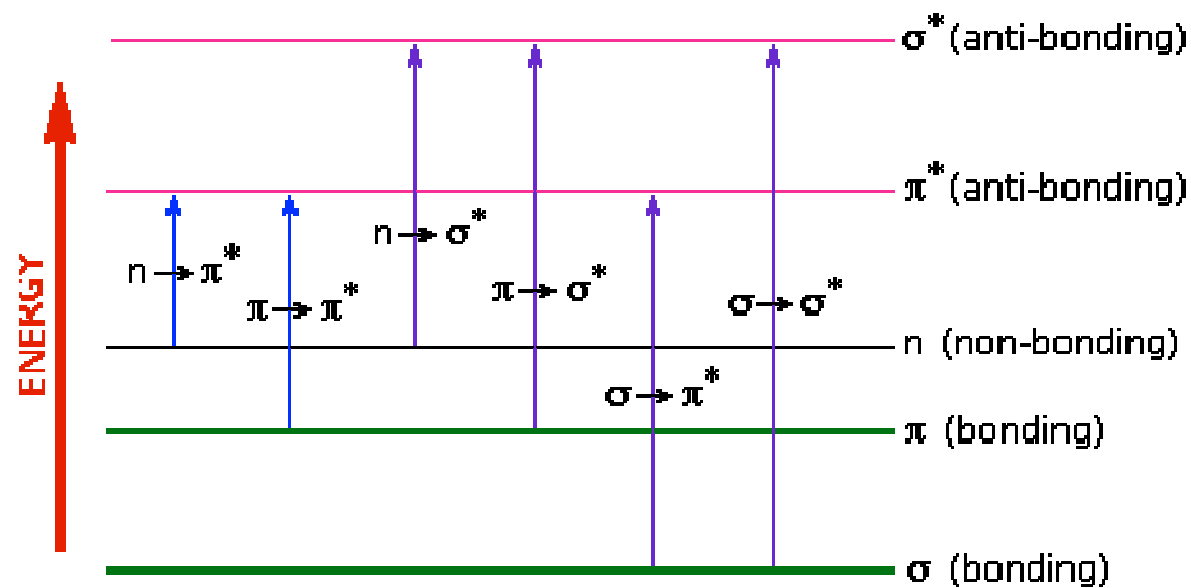
Spettroscopie:



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.

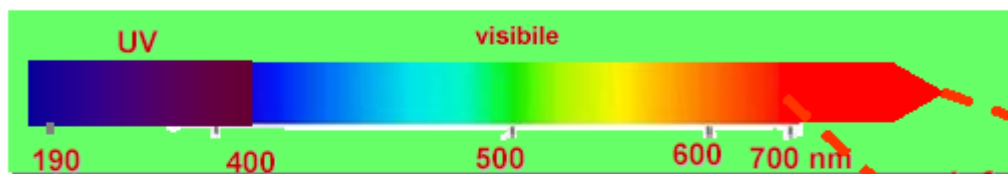
spettroscopia UV-Vis - λ 200 – 800 nm - transizioni elettroniche



spettroscopia IR – transizioni vibrazionali

Radiazione Infrarossa:

Lunghezza d'onda (λ) compresa tra 2.5 e 25 μm
 Numero d'onda (ν_{bar}) compreso tra 4000 e 400 cm^{-1}



VIS Vicino Medio Lontano Microonde

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Frequenza
in Hertz

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Numero
d'onda in cm^{-1}

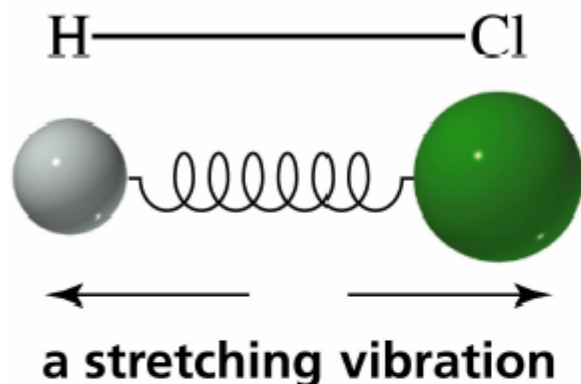
λ è inversamente proporzionale a E
 ν_{bar} è direttamente proporzionale a E

| λ , (cm) | λ , (μm) | ν_{bar} (cm^{-1}) | Energia |
|--|-------------------------------|---|-----------------|
| <u>Vicino</u> | | | |
| $7.8 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-4}$ (.000078-.0003) | 0.78 – 3 | 12820 – 4000 | 10-37 Kcal/mole |
| <u>Medio</u> | | | |
| $3 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-3}$ (.0003-.003) | 3 – 30 | 4000 – 400 | 1-10 Kcal/mole |
| <u>Lontano</u> | | | |
| $3 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-2}$ (.003-.03) | 30 – 300 | 400 – 33 | 0.1-1 Kcal/mole |



informazioni su gruppi funzionali

Spettroscopia IR:



La spettroscopia infrarossa (IR) utilizza la regione dello spettro elettromagnetico compresa tra 2500 nm e 20000 nm di lunghezza d'onda.

L'interazione con la radiazione elettromagnetica provoca transizioni vibrazionali: cambia l'energia della vibrazione di due o più atomi legati.

La frequenza di stretching di un particolare gruppo funzionale può essere calcolata in modo approssimato usando la **legge di Hooke** dell'oscillatore armonico semplice:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m^*}}$$

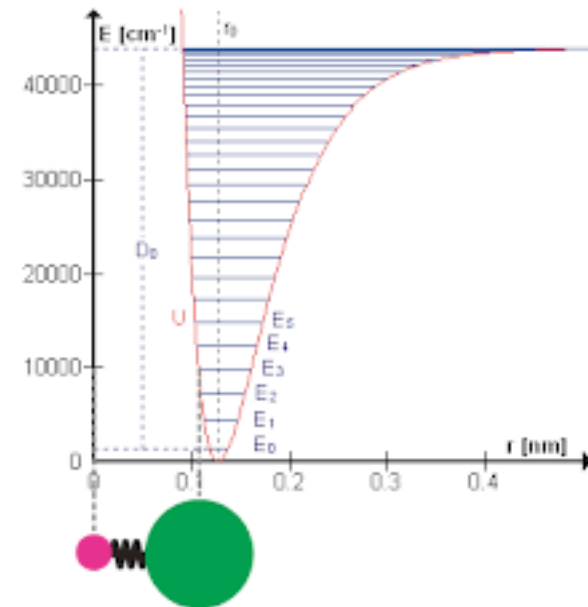
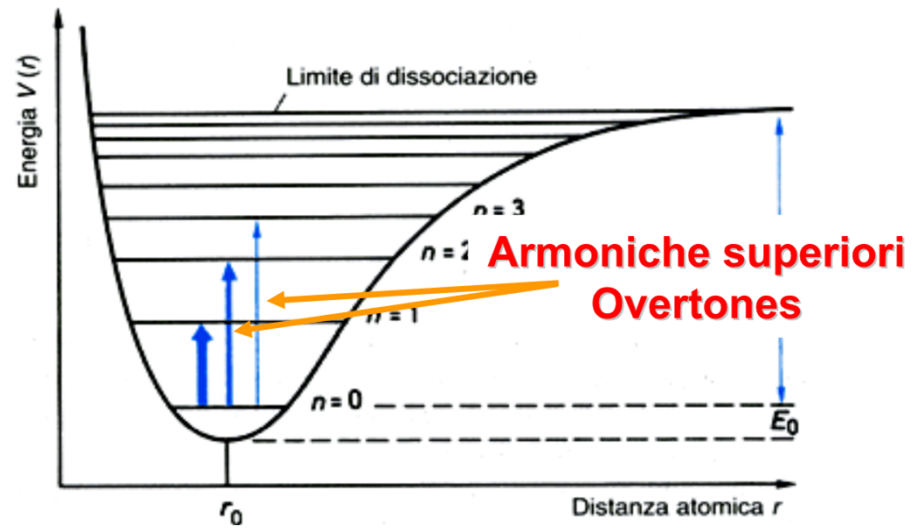
$\tilde{\nu}$ = lunghezza d'onda espressa in numeri d'onda (cm^{-1})

c = velocità della luce

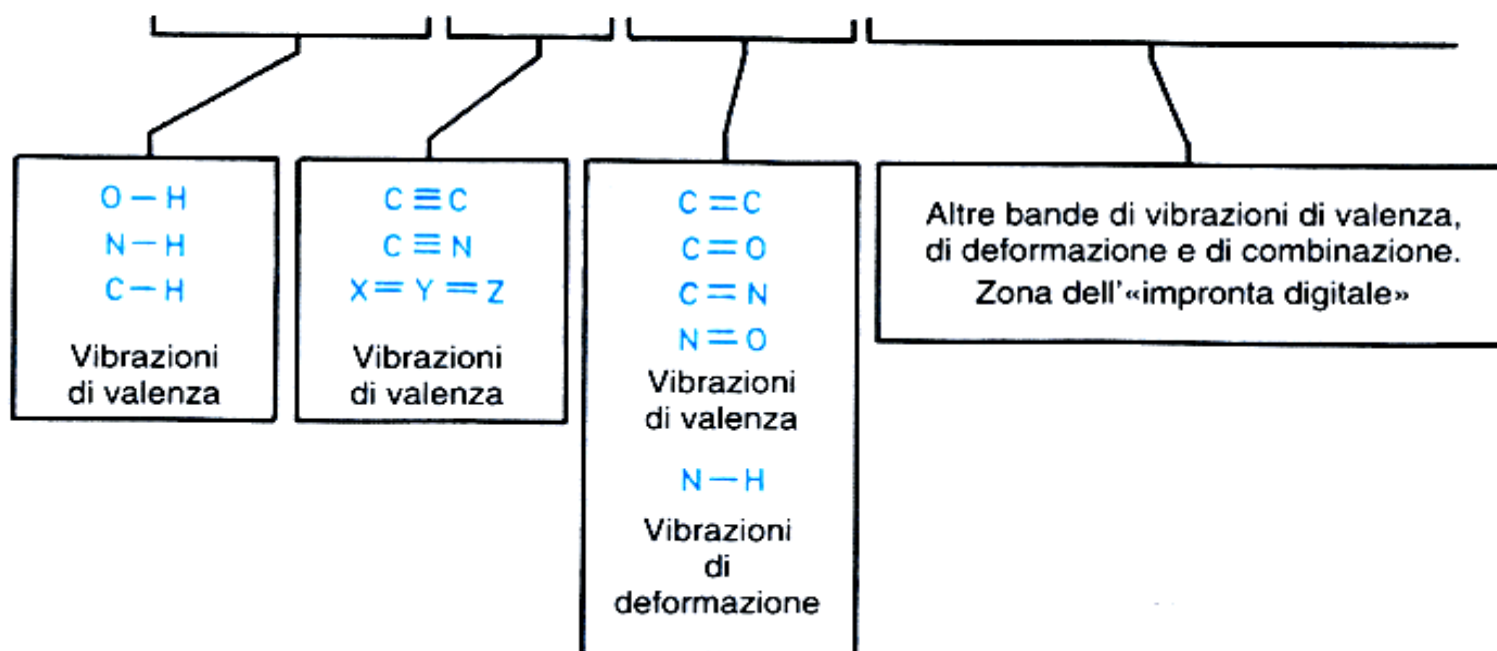
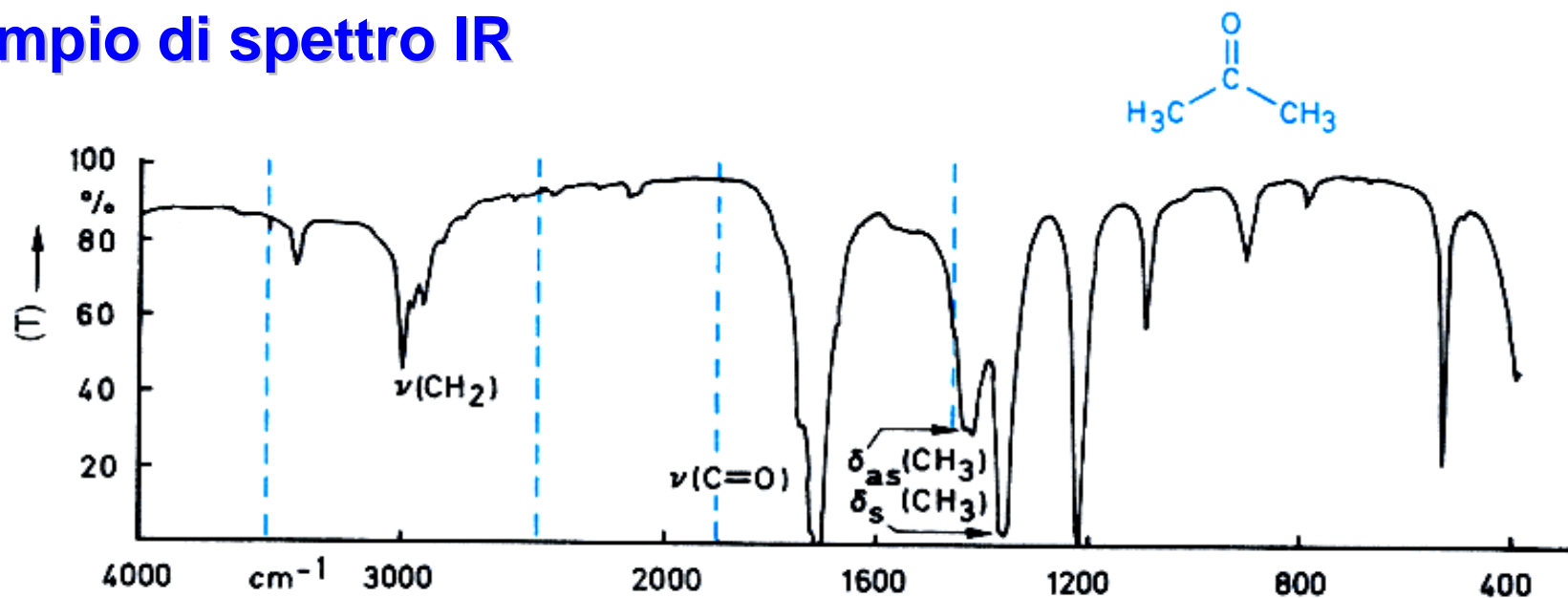
k = costante di forza del legame (5×10^5 dine cm^{-1})

m^* = massa ridotta degli atomi coinvolti ($m_A m_B / (m_A + m_B)$)

Oscillatore Anarmonico



Esempio di spettro IR



Nuclear Magnetic Resonance - NMR

transizioni di spin nucleare

Tutti i nuclei possiedono una carica e in alcuni di essi questa carica, ruotando sull'asse nucleare, produce un dipolo magnetico μ .

Se il nucleo viene immerso in un campo magnetico esterno uniforme il nucleo può assumere diverse orientazioni

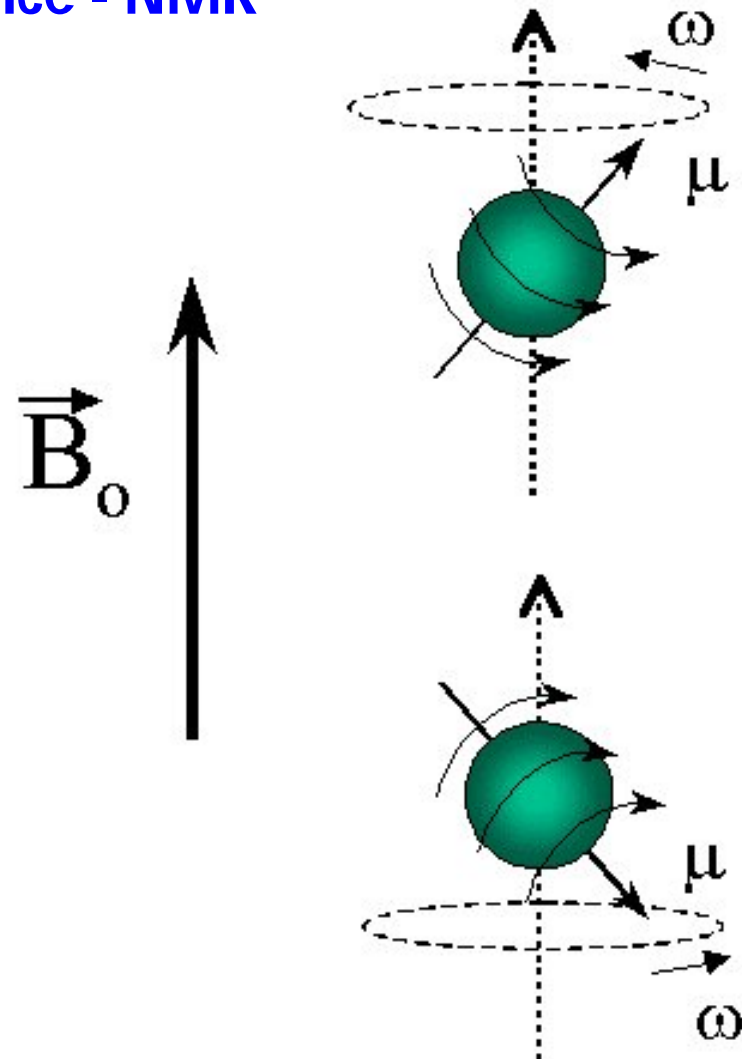
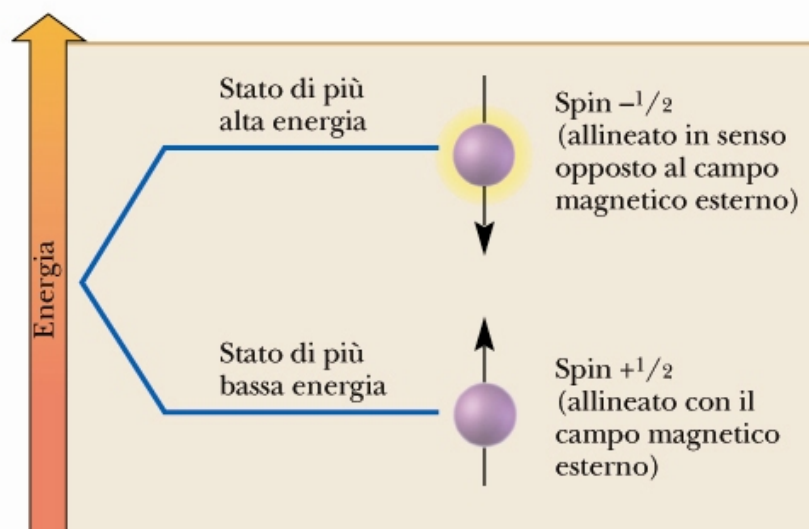


Tabella 13.1 Numeri quantici di spin e stati di spin permessi per alcuni isotopi degli elementi più comuni presenti nei composti organici

| Elementi | ^1H | ^2H | ^{12}C | ^{13}C | ^{14}N | ^{16}O | ^{31}P | ^{32}S |
|--|---------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Numero quantico di spin nucleare (I) | $\frac{1}{2}$ | 1 | 0 | $\frac{1}{2}$ | 1 | 0 | $\frac{1}{2}$ | 0 |
| Numero di stati di spin | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 1 |

Figura 13.1

I nuclei ^1H e ^{13}C con spin $+\frac{1}{2}$ sono allineati col campo magnetico applicato, B_0 , e sono nel più basso stato di energia; i nuclei con spin $-\frac{1}{2}$ sono allineati in opposizione al campo magnetico applicato e sono al più alto stato di energia.



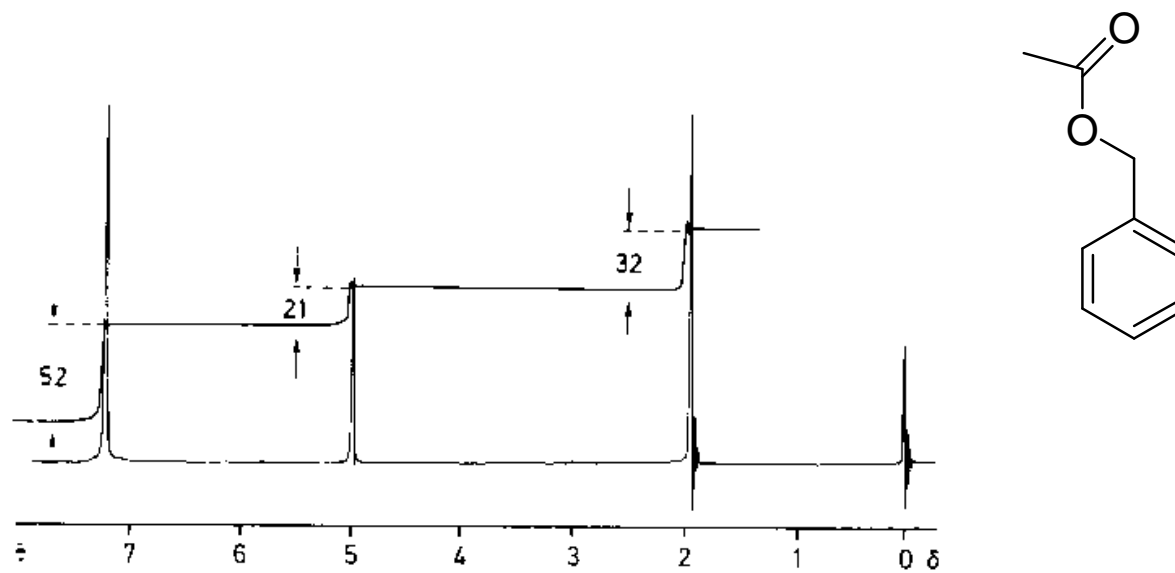
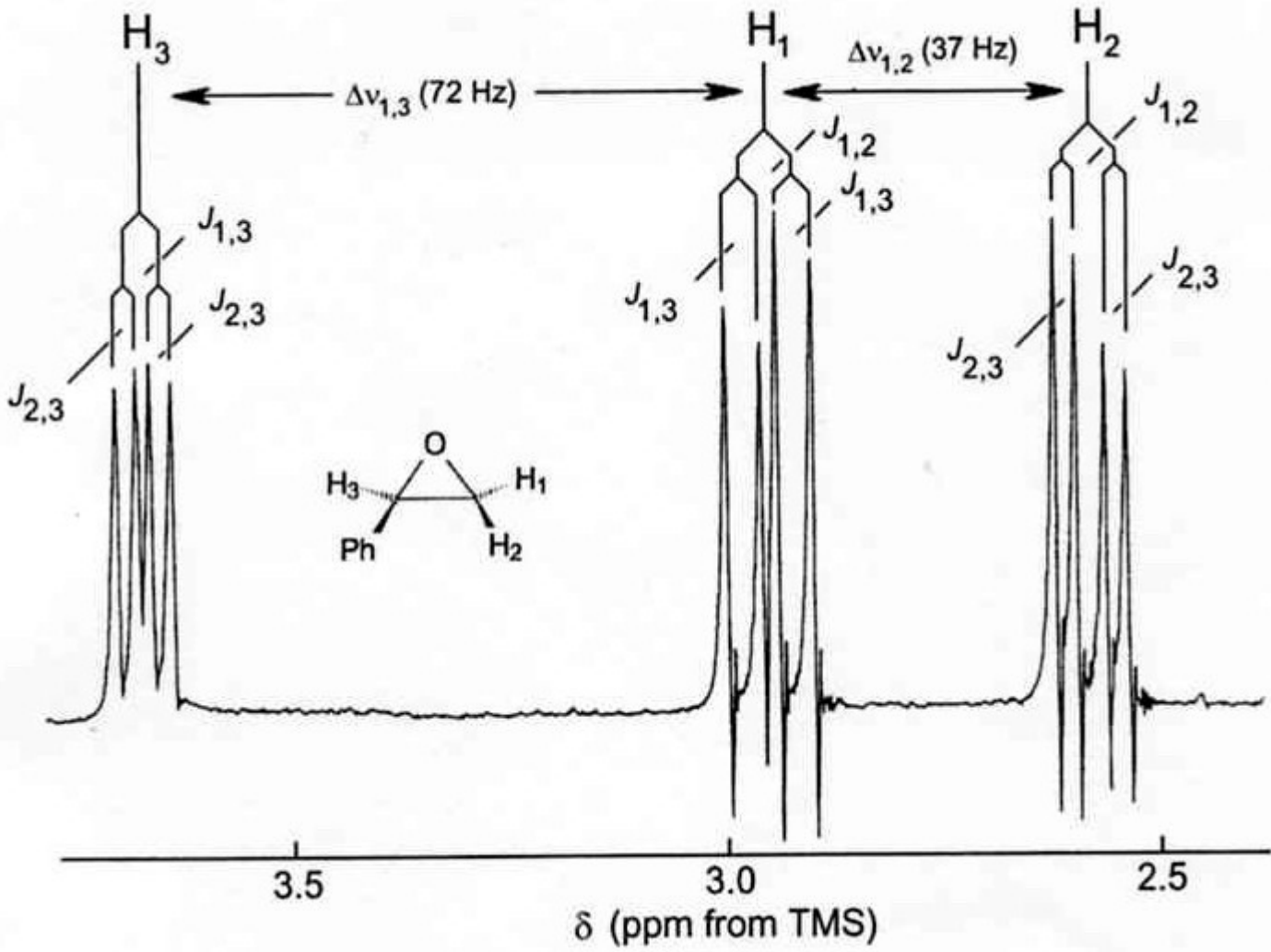
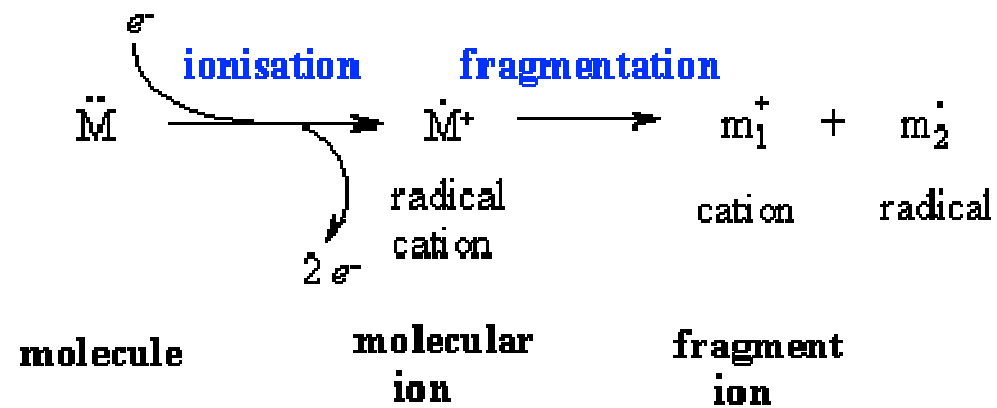
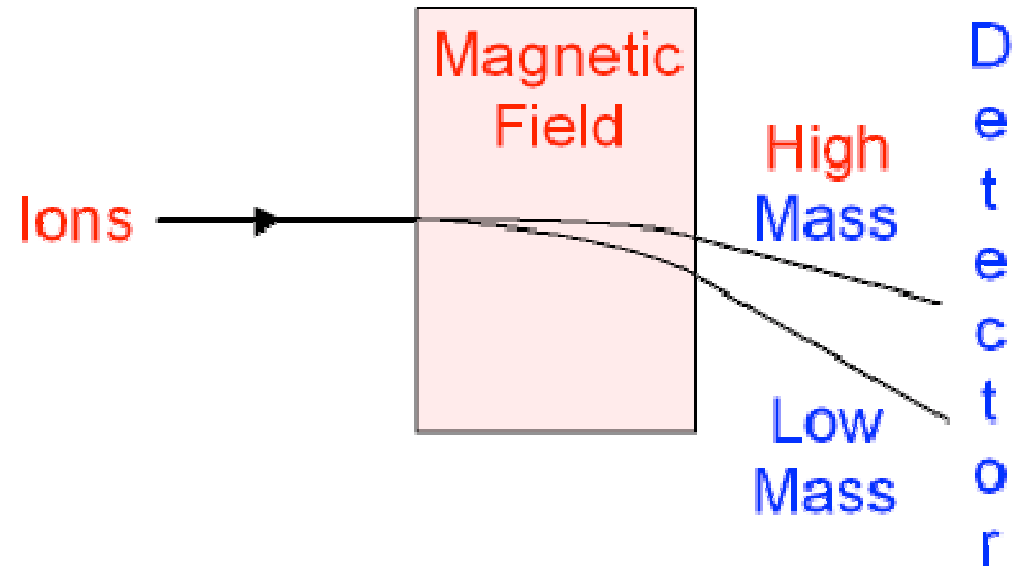


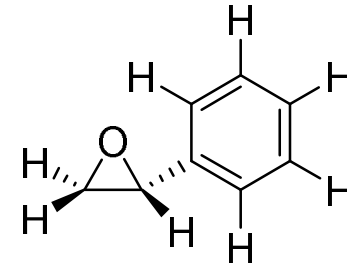
Figure 2.4 Proton magnetic resonance spectrum of benzyl acetate with integration; step heights indicated in millimetres

Sistema AMX



Spettrometria di massa





problem 72

