

METODI CHIMICO FISICI IN CHIMICA ORGANICA

6 CFU, 48 ore di lezione

Prof. Giacomo Filippini

Ufficio: Il piano ed. C11

E-mail: gfilippini@units.it

Orario

PERIODO LEZIONI: 30/09/2025 – 18/12/2025

- **Martedì:**

ore 11:00-13:00 – AULA B (EDIFICIO A)

- **Giovedì:**

ore 11:00-13:00 – AULA V (EDIFICIO G)

Programma

- Spettroscopia
 - Spettroscopia ultravioletto/visibile (UV/VIS)
 - Spettroscopia Infrarossa (IR)
 - Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR)
- Spettrometria di massa (MS)
- **Obiettivo del corso:** conoscendo la formula molecolare, lo spettro UV/VIS, lo spettro IR, gli spettri NMR e lo spettro di massa di una molecola organica incognita, saper ricavare la sua formula di struttura.

Modalità d'esame

L'esame finale prevede una **prova orale**. Nella prova orale vengono poste alcune domande sulle tecniche e le tematiche illustrate nel Corso.

Testi di riferimento

- R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, D.L. Bryce **"Identificazione Spettrometrica di Composti Organici"**, CEA, Casa Editrice Ambrosiana, Milano, III ed., 2016.
- M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh. «**Metodi Spettroscopici nella chimica organica**», II Edizione, EdiSES, Napoli, 2010. Skoog, Holler, Crouch, **Chimica Analitica Strumentale**, II Edizione, EdiSES, Napoli, 2009.

Spettroscopia

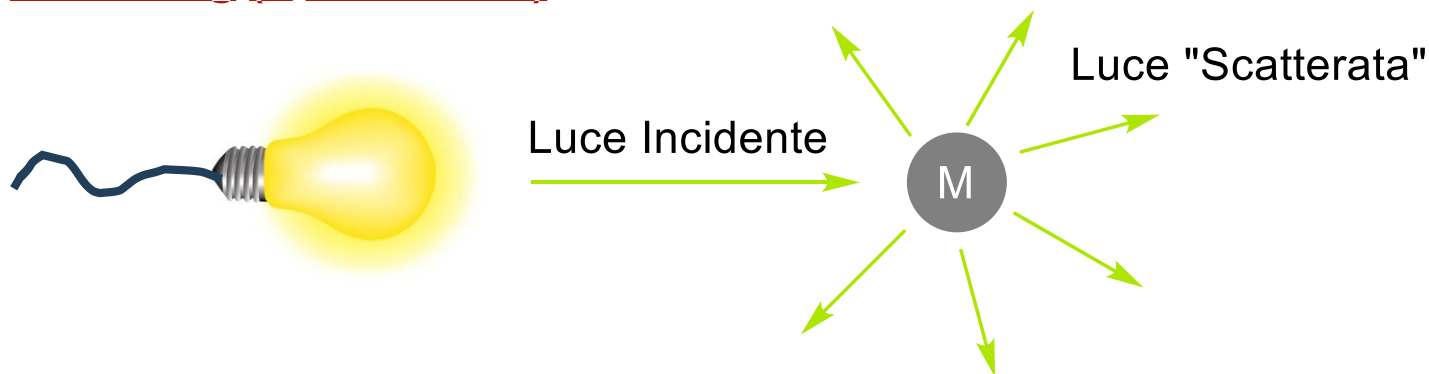
Definizione: È lo studio della interazione tra la **luce** (*onde elettromagnetiche*) e la **materia** (*tutti i sistemi materiali che occupano spazio e possiedono una massa, es: atomi, molecole, ecc.*)

L'interazione tra luce e materia può determinare:

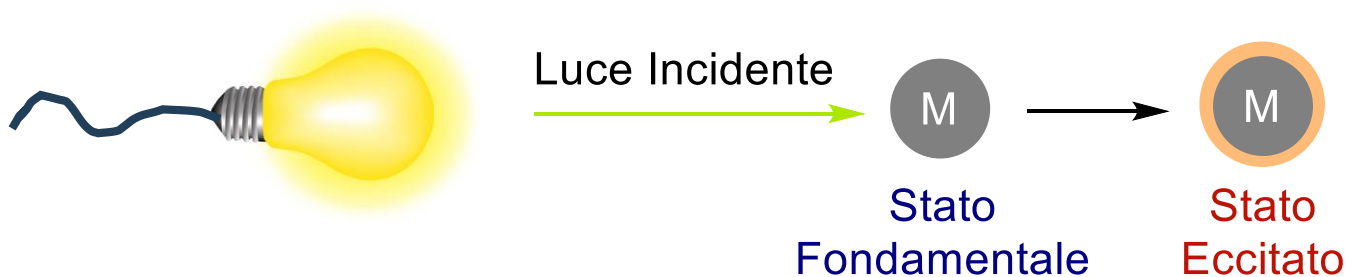
- una variazione nella direzione di propagazione della radiazione elettromagnetica (luce) «*scattering*»
- una transizione tra i livelli energetici della materia, tra uno stato fondamentale e uno eccitato «*assorbimento*»

Spettroscopia

Scattering (o Diffusione)



Assorbimento



In questo corso ci occuperemo prevalentemente del fenomeno dell'**ASSORBIMENTO** della luce e come da questo fenomeno è possibile ottenere informazioni qualitative, sulla struttura della molecola organica ma anche quantitative (es: concentrazione di una soluzione).

Spettroscopia

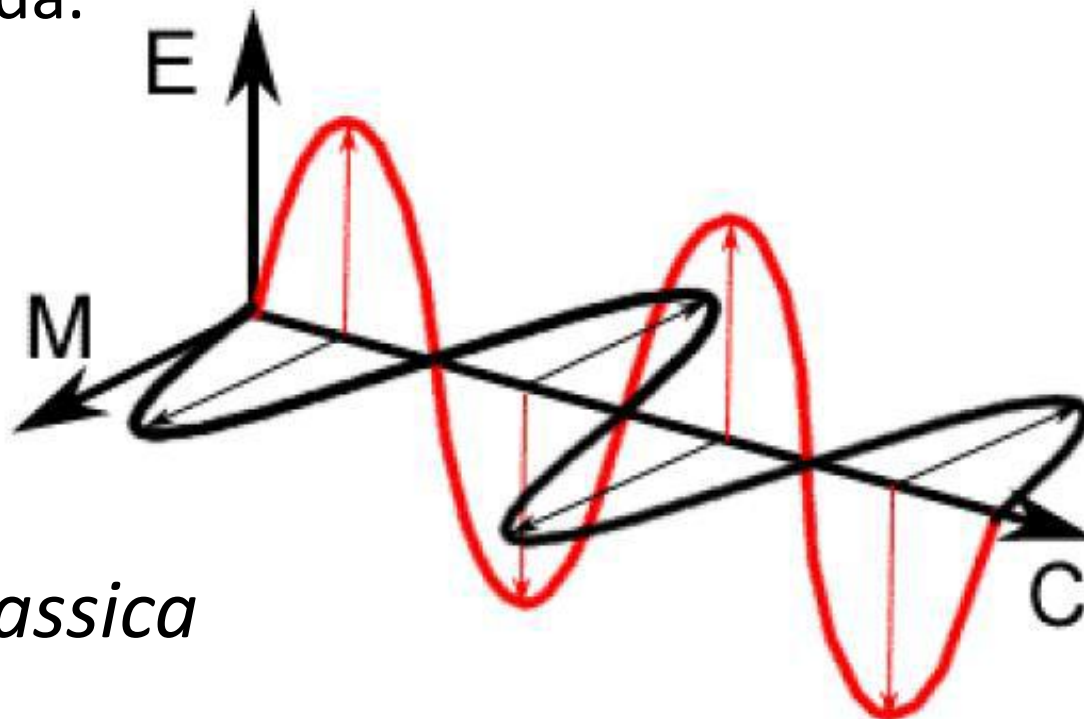
Luce = Radiazione elettromagnetica

«**Dualismo onda-particella**»: la luce possiede proprietà sia ondulatorie che corpuscolari. Anche gli elettroni (materia) possono comportarsi sia come onde che come particelle.

- Un raggio di una radiazione elettromagnetica (luce) può essere descritto come un' **onda** (*Fisica Classica*) o come un **fascio di fotoni** (*Fisica Quantistica*)
- **Fotoni**: particelle di **massa nulla** che rappresentano il quanto di energia elettromagnetica (quanto: unità più piccola e indivisibile)

RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA

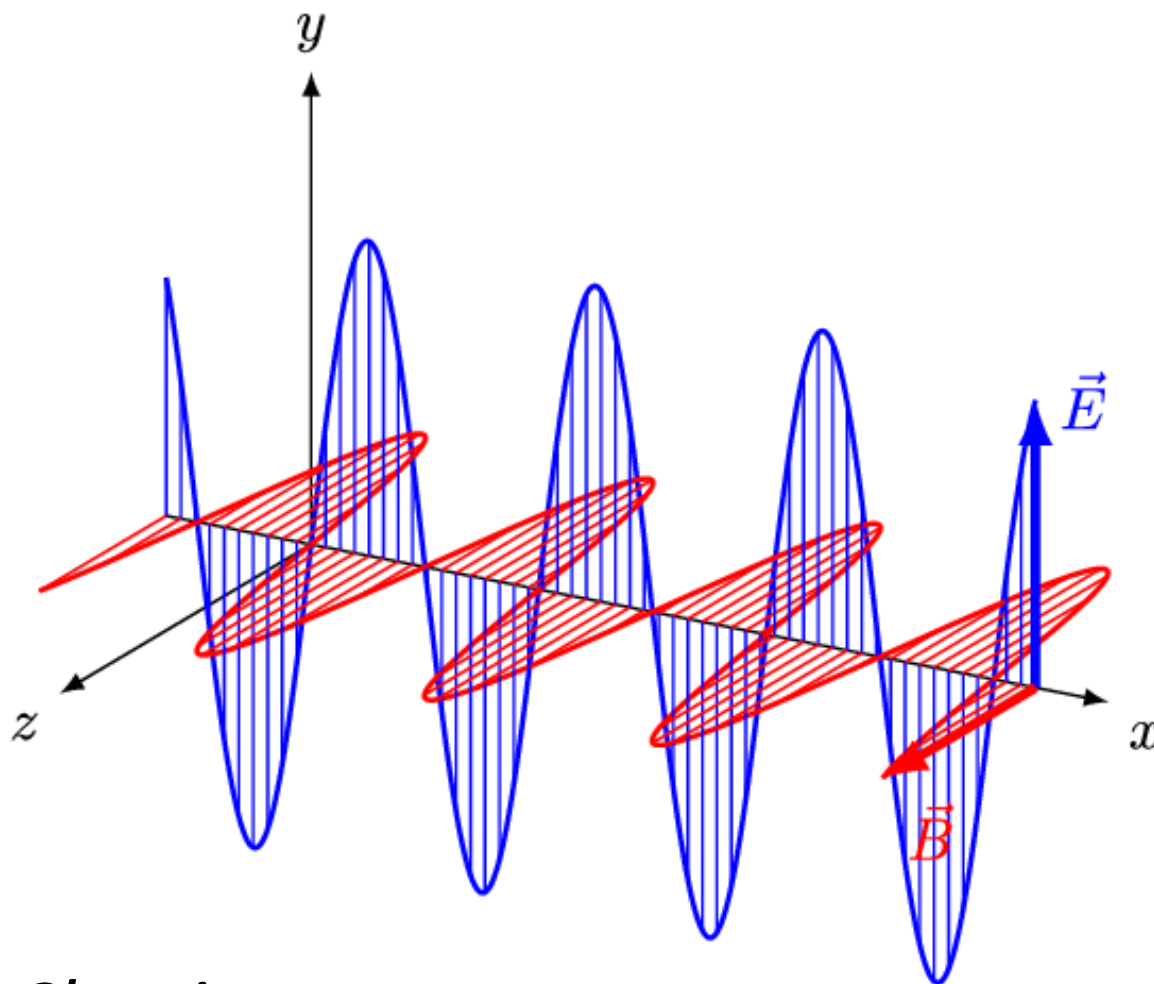
- DEFINIZIONE: Una radiazione elettromagnetica consiste in un campo elettrico ($\mathbf{E}$) e un campo magnetico ($\mathbf{M}$ o $\mathbf{B}$) perpendicolari tra loro che si propagano lungo una direzione dello spazio perpendicolare ad entrambi oscillando come un'onda.



direzione di
propagazione

Fisica Classica

RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA

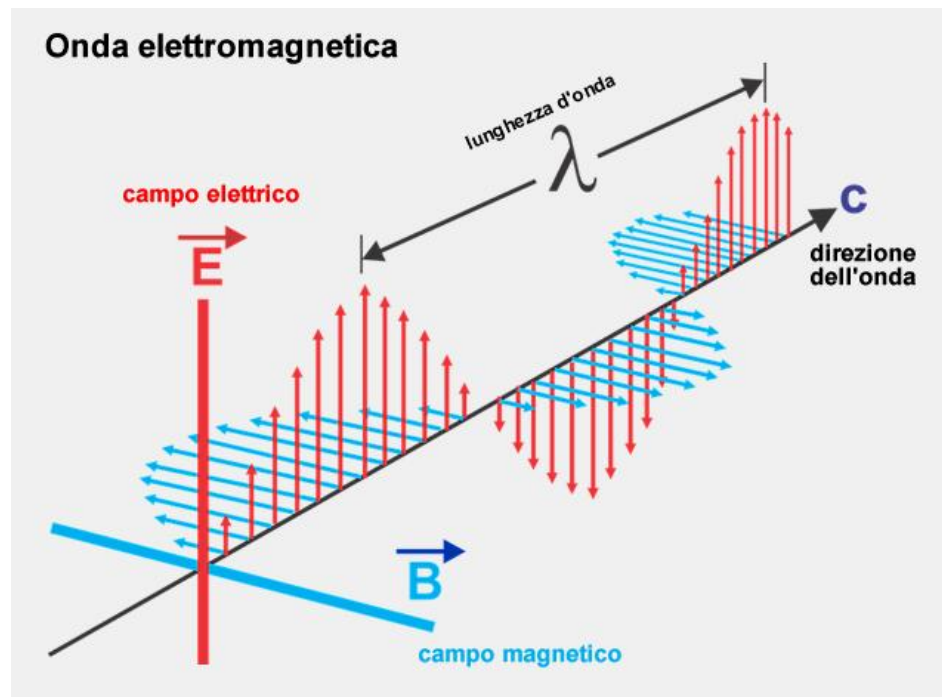


direzione di
propagazione

Fisica Classica

RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA

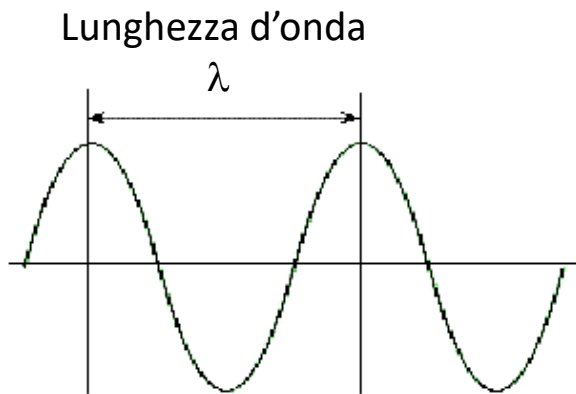
- Il campo elettrico (**E**) e il campo magnetico (**B** o **M**) sono **associati** e sono **perpendicolari** tra loro e nei confronti della direzione dell'onda. Quando aumenta il campo elettrico (**E**) aumenta il campo magnetico (**B**) e viceversa.



Fisica Classica

RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA

- **Lunghezza d'onda λ** (lambda): è la distanza tra due qualsiasi punti consecutivi identici su un'onda, o spazio percorso da due punti in fase dell'onda durante un'oscillazione



Espressa in metri (m)

millimetri (mm) $1 \text{ mm} = 10^{-3} \text{ m}$

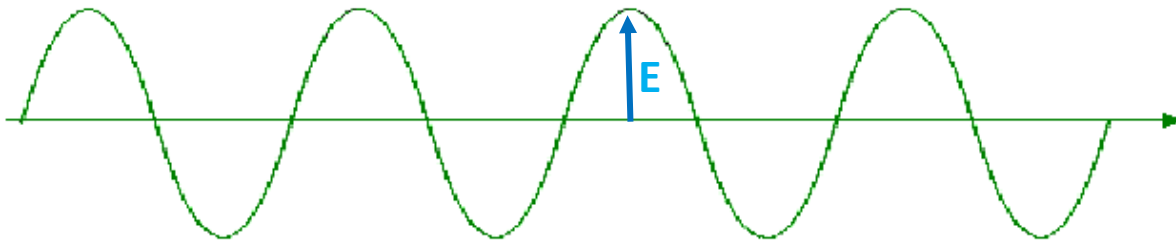
micrometri (μm) $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$

nanometri (nm) $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$

Angstrom ($\text{\AA}$) $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$

RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA

- **Frequenza ν** (ni): numero di cicli interi di un'onda che passano attraverso un dato punto in un secondo, numero di oscillazioni al secondo compiute dal vettore campo elettrico **E**.



unità: s^{-1} o Hertz (Hz)

$1\text{Hz} = 1 \text{ ciclo per secondo} = 1s^{-1}$

RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA

- L'onda elettromagnetica **viaggia nel vuoto** alla velocità **c**

$$c = \nu \lambda = 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

$3 \times 10^8 \text{ m/s} = 300000 \text{ km/s} = 7.5 \text{ volte il giro del mondo in un secondo}$

- In un mezzo la velocità della luce (v_{mezzo}) diminuisce
- L'indice di rifrazione del mezzo (n_{mezzo}) esprime tale diminuzione:

$$n_{\text{mezzo}} = c/v_{\text{mezzo}} \text{ (sempre maggiore di 1)}$$

- Se diminuisce la velocità, diminuisce λ perché la frequenza deve rimanere costante (cioè, come vedremo successivamente, l'energia del fotone)
- Nel passaggio da un mezzo all'altro, a cambiare è la lunghezza d'onda e non la frequenza dell'onda ($v_{\text{mezzo}} = \nu \lambda_{\text{mezzo}}$)

RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA

- La lunghezza d'onda λ e la frequenza ν sono inversamente proporzionali:

$$\nu\lambda = c$$

dove c = velocità della luce (3.00×10^8 m/s)

- Es. una radiazione di lunghezza d'onda 1.5×10^{-5} m ha una frequenza di

$$\nu = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{1.5 \times 10^{-5} \text{ m}} = 2.0 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

2.0×10^{13} cicli interi di questa onda passano
attraverso un dato punto in un secondo

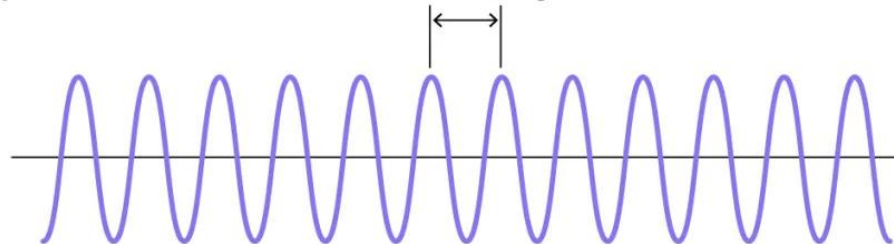
RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA

- Un'onda con frequenza alta ha lunghezza d'onda bassa.
- Un'onda con frequenza bassa ha lunghezza d'onda alta.

Inversamente proporzionali

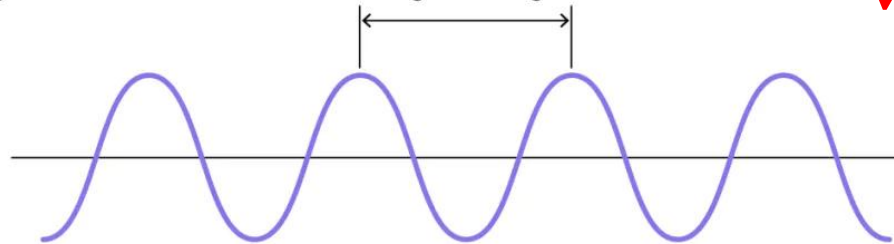
High frequency

short wavelength



Low frequency

long wavelength



$$\nu = c/\lambda$$

RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA

- **Numero d'onda**: numero di onde che occupano 1 cm di lunghezza. È il reciproco della lunghezza d'onda espressa in cm.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{unità: cm}^{-1}$$

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

- La frequenza e la lunghezza d'onda sono inversamente proporzionali
- Ma la frequenza e il numero d'onda sono direttamente proporzionali

Esempio

- La frequenza in FM (Modulazione di Frequenza) a 103.7 MHz a quale lunghezza d'onda corrisponde?
- Frequenza (ν) = 103.7 MHz = $103.7 \times 10^6 \text{ Hz} = 1.037 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$
- $\lambda = c/\nu$
- $\lambda = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} / 1.037 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$
- **$\lambda = 3.0 \text{ metri}$**



«Doppia Natura della Luce»

- Descrizione classica: Un movimento ondulatorio che si propaga in modo continuo, che non è suddivisibile in unità discrete e che può essere considerato come un flusso continuo di energia.
- **Quando la radiazione invece viene a interferire con la materia, le sue proprietà sono quelle appartenenti alle particelle e non alle onde.**
- La descrizione quantitativa di molte interazioni tra la radiazione e la materia è possibile solo se ci si riferisce a un modello corpuscolare dove la radiazione elettromagnetica è rappresentabile da un flusso di particelle dette **fotoni**.
- L'energia di un fotone è proporzionale alla frequenza della radiazione da esso rappresentata.

Secondo la fisica quantistica l'energia di una particella è quantizzata, cioè può assumere solo alcuni valori ben precisi.



Questi valori possono essere ottenuti dalla risoluzione dell'equazione di Schrödinger:

$$H\psi = E\psi$$

Solo particelle molto piccole possono assumere valori ben definiti di energia

H = operatore hamiltoniano: è una funzione che consente di calcolare l'energia totale associata ad un certo sistema fisico descritto da una funzione d'onda

ψ (psi) = autofunzioni che descrivono gli stati corrispondenti ai diversi scalini della scala

E = energia associata ai diversi scalini

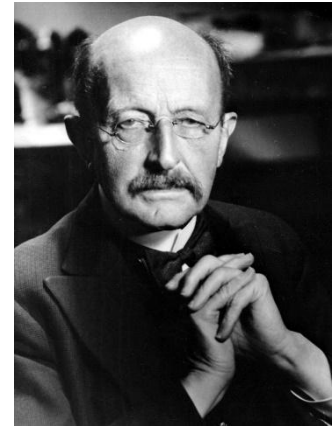
Legge di Planck

- La radiazione elettromagnetica può essere considerata come un flusso di particelle: i **fotoni**
- L'energia di un fotone, particella priva di massa, è in relazione con la frequenza della radiazione:

$$E = h\nu$$

h = costante di Planck = 6.63×10^{-34} J s

ν = frequenza della radiazione (s^{-1})



Max Planck

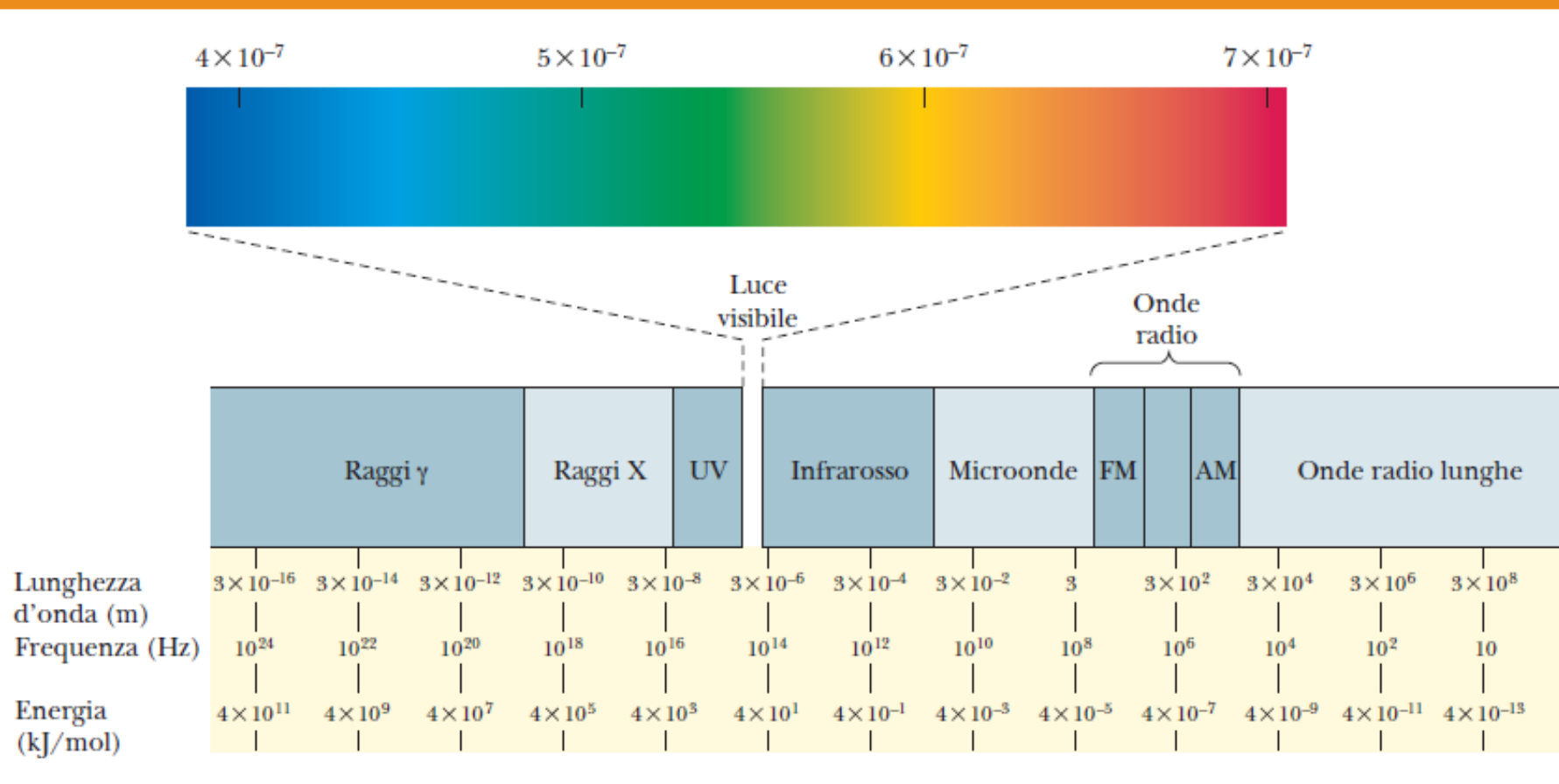
frequenza dell'onda più alta = energia fotone maggiore

lunghezza d'onda più corta = energia fotone maggiore

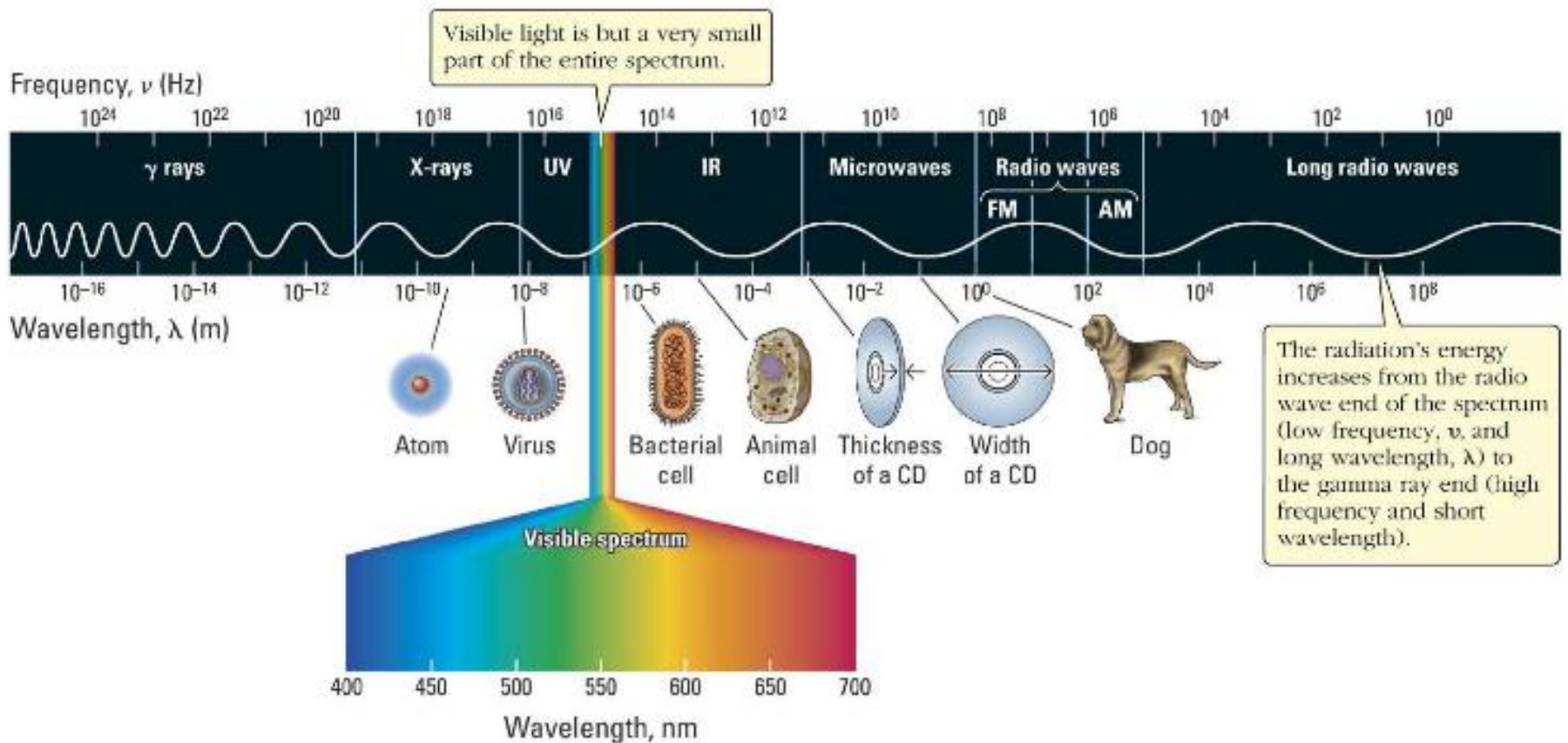
numero d'onda più alto = energia fotone maggiore

Spettro Elettromagnetico

TABELLA 20.1 Relazioni tra lunghezza d'onda, frequenza ed energia di alcune regioni dello spettro elettromagnetico



Spettro Elettromagnetico



L'**ENERGIA** delle radiazioni è direttamente proporzionale alla loro frequenza, e inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda. Quindi per esempio i Raggi X hanno alta frequenza ed energia, e piccola lunghezza d'onda, mentre le onde radio hanno una bassa frequenza ed energia, e una lunghezza d'onda elevata.

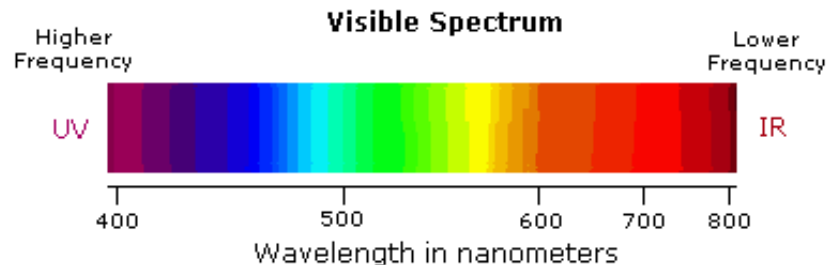
Regioni Spettrali di Interesse

- UV: Ultravioletto

- UV-A (400 - 315 nm), UV-B (315 - 280 nm) e UV-C (280 - 100 nm)

- Visibile

- 400 - 780 nm



- IR infrarosso

- 780 nm - 1 mm (ma di interesse 4000 a 400 cm^{-1})

- Onde radio (NMR)

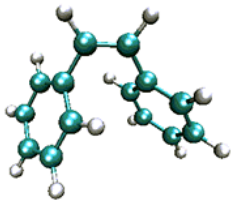
- 100-600 MHz (1 MHz = 10^6 Hz)

Spettro Elettromagnetico

- L'occhio umano è sensibile solo a una piccola parte dello spettro elettromagnetico - la regione del **visibile** - da 380 nm a 750 nm.
- La radiazione **infrarossa**, a lunghezza d'onda maggiore della luce rossa, noi la sentiamo come calore (non possiamo vederla).
- La radiazione **ultravioletta**, a lunghezza d'onda minore del blu, causa ustioni e danneggiamenti della retina.

Energia di una Molecola (E)

L'energia totale posseduta da una molecola (E_{tot}) in un dato momento può essere descritta dall'equazione:

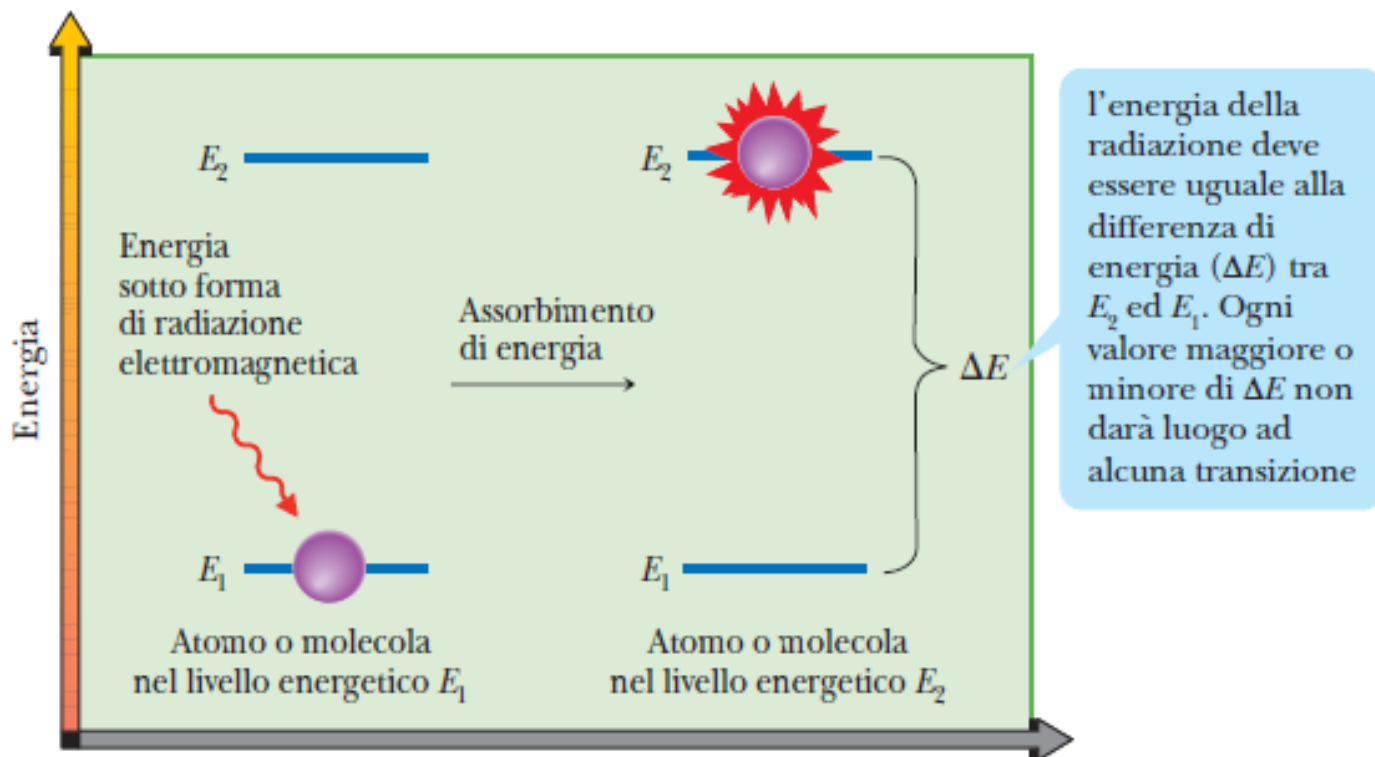


$$E_{\text{tot}} = E_{\text{trasl}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vibraz}} + E_{\text{elet}}$$

- E_{trasl} L'energia traslazionale è correlata allo spostamento della molecola nello spazio ed è funzione del normale moto termico della materia.
- E_{rot} Energia rotazionale è legata al moto rotazionale di una singola molecola.
- E_{vibraz} Energia vibrazionale associata alle vibrazioni degli atomi che costituiscono la molecola
- E_{elet} Energia elettronica è legata all'energia di transizione degli elettroni.

INTERAZIONE Luce - Materia

Atomi o molecole generalmente sono in uno stato fondamentale e possono assorbire energia dalla radiazione elettromagnetica. L'assorbimento di energia sotto forma di radiazione elettromagnetica causa il passaggio di una molecola da un livello energetico minore, E_1 , a uno maggiore, E_2 (stato eccitato). L'energia del fotone deve essere uguale alla differenza energetica tra i due livelli energetici.



INTERAZIONE Luce - Materia

- Tutte le **variazioni di energia** nell'ambito di una molecola (*elettronica, vibrazionale e rotazionale*) sono **quantizzate**: cioè, esse sono suddivise in piccoli, ma ben definiti, incrementi
- Quando la molecola ritorna a livello energetico fondamentale, viene **emessa** una quantità energia equivalente a quella assorbita (come luce o come calore)

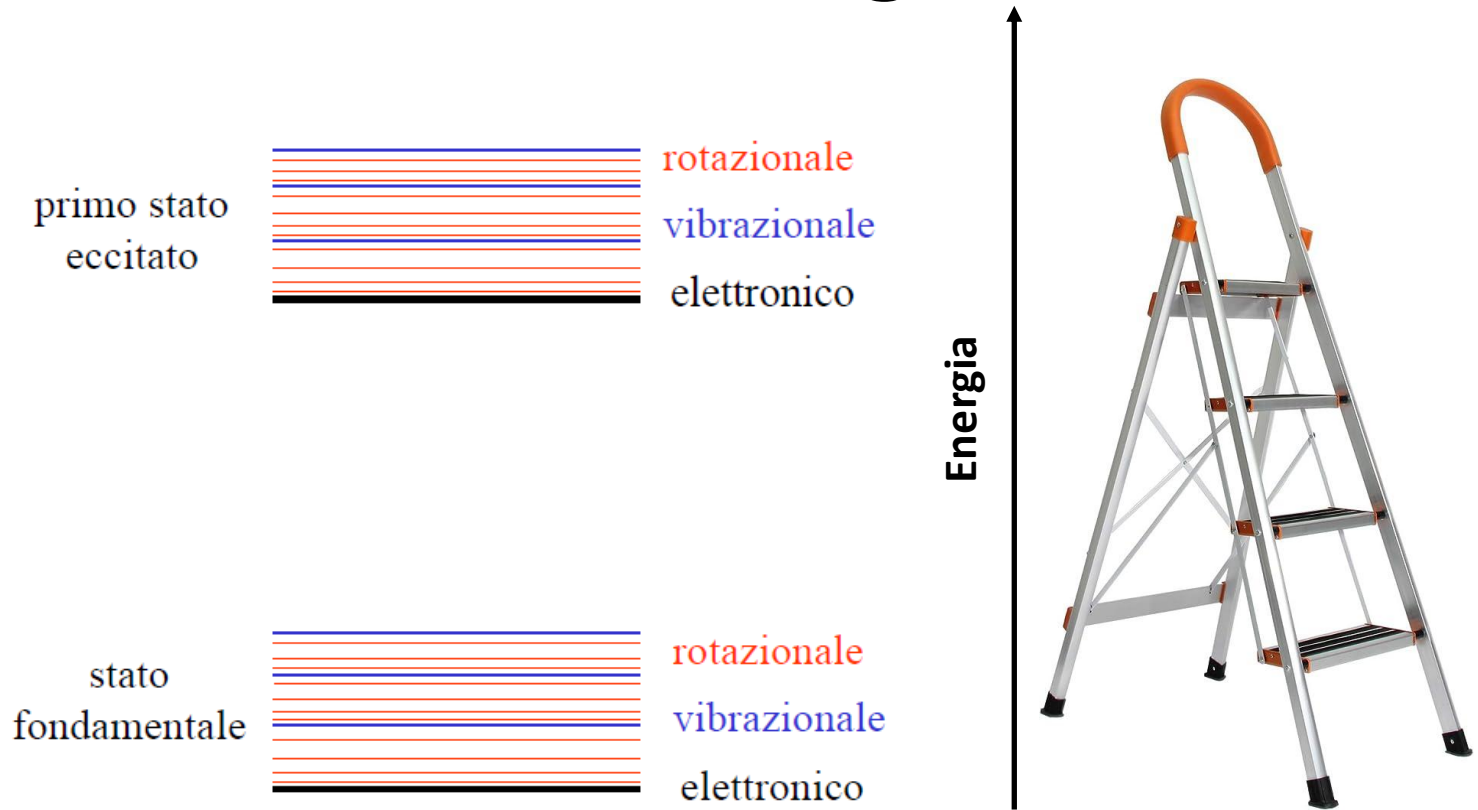


Molecola: Livelli Energetici Interni

Le molecole hanno 3 tipi di energia interna:

- **Energia Elettronica**: elettroni in livelli a energia discreta, come negli atomi
- **Energia Vibrazionale**: stretching e bending di legame livelli energetici vibrazionali
- **Energia rotazionale**: una molecola ruota nello spazio livelli energetici rotazionali

Molecola: Livelli Energetici Interni



Lo stato fondamentale elettronico di una molecola è costituito da sotto-livelli vibrazionali che a loro volta sono suddivisi in sotto-livelli rotazionali. Nello stato elettronico fondamentale la molecola può possedere differenti energie vibrazionali e rotazionali. Questo succede anche allo stato elettronico eccitato. **Tutte queste energie sono quantizzate, ovvero possono assumere solo alcuni valori.**

SPETTROSCOPIE DI ASSORBIMENTO



- Atomi e molecole allo stato fondamentale possono assorbire energia dalla radiazione elettromagnetica
- Atomi e molecole ad uno stato eccitato possono emettere energia sotto forma di una radiazione elettromagnetica



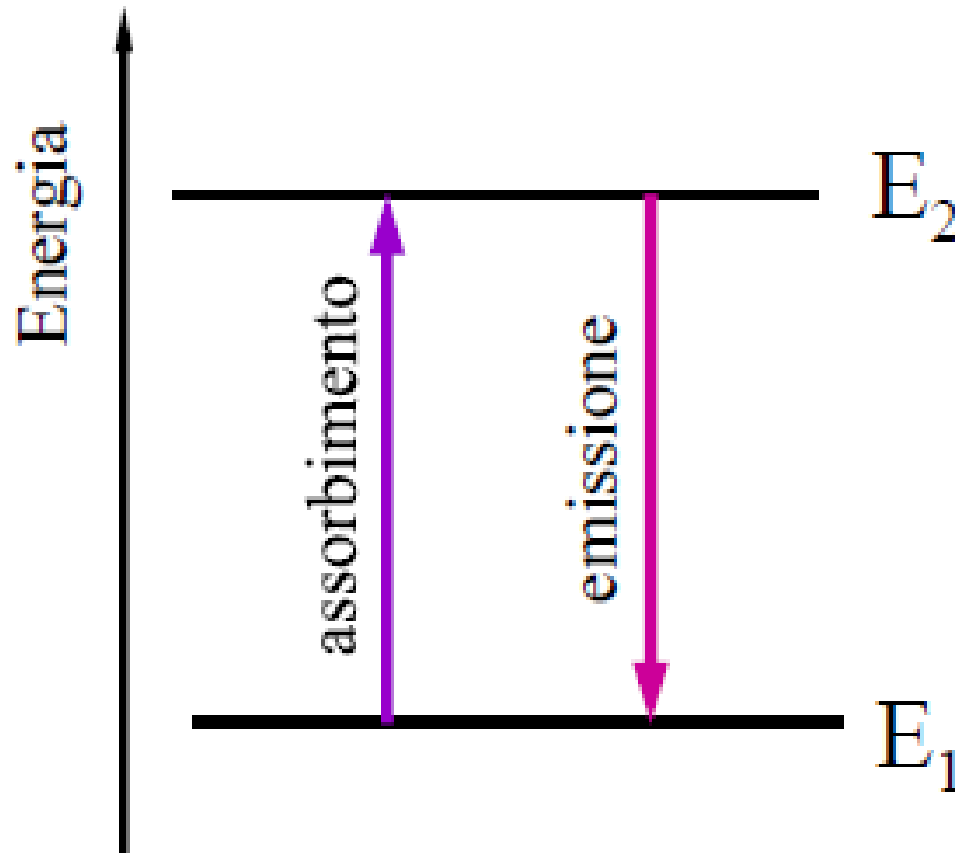
SPETTROSCOPIE DI EMISSIONE

TRANSIZIONI ENERGETICHE

Quando una molecola assorbe o emette un fotone la sua energia interna cambia:

- Un cambiamento da un livello energetico ad un altro è chiamato una **TRANSIZIONE**
- L'assorbimento di un fotone provoca una transizione a un livello a più alta energia: **ECCITAZIONE**
- L'**EMISSIONE** di un fotone provoca una transizione verso un livello a più bassa energia

TRANSIZIONI ENERGETICHE



$$E_{\text{fotone}} = h\nu = E_2 - E_1$$

Transizione Elettronica

- ΔE tra livelli elettronici sono della stessa grandezza della energia di un fotone di luce **ultravioletta** o **visibile**.
- Transizioni elettroniche hanno luogo nelle regioni UV e visibile dello spettro elettromagnetico.
- Transizione da un livello energetico elettronico ad un altro.

Transizione Vibrazionale

- Transizione da un livello energetico vibrazionale ad un altro.
- ΔE tra i livelli vibrazionali molto minore che tra i livelli elettronici.
- ΔE tra livelli vibrazionali della stessa grandezza della energia di un fotone di luce **infrarossa**.
- Transizioni vibrazionali hanno luogo nella regione dell'infrarosso dello spettro elettromagnetico.

Transizione Rotazionale

- Transizione da un livello energetico rotazionale ad un altro.
- ΔE tra i livelli rotazionali molto minore che tra i livelli vibrazionali.
- ΔE tra livelli rotazionali della stessa grandezza della energia di un fotone di luce **microonde**.
- Transizioni rotazionali hanno luogo nella regione delle microonde dello spettro elettromagnetico.

Transizione di Spin Nucleare (NMR)

- Transizione da un livello energetico di spin nucleare ad un altro.
- ΔE tra i livelli di spin nucleare molto minore che tra i livelli rotazionali.
- ΔE tra livelli di spin nucleare della stessa grandezza della energia di un fotone di luce delle **frequenze radio**.
- Transizioni di spin nucleare hanno luogo nella regione delle **radiofrequenze** dello spettro elettromagnetico (N.B.: *si osservano solo in presenza di un campo magnetico esterno*).

Numero di Insaturazioni (NI)

Formula che permette, conoscendo la formula bruta di una molecola organica, di ricavare il numero di insaturazioni:



w = numero di atomi tetraivalenti

x = numero di atomi monovalenti

y = numero di atomi trivalenti

z = numero di atomi bivalenti

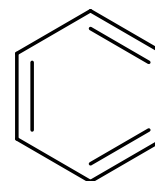
$$NI = w - \frac{1}{2}x + \frac{1}{2}y + 0z + 1$$

Mediante Spettrometria di Massa è possibile valutare la massa della molecola e da questa ricavare la formula bruta. Dalla formula bruta è già possibile ottenere informazioni sulla struttura della molecola.

Esempi



- C_6H_6
- $NI = w - \frac{1}{2}x + \frac{1}{2}y + 0z + 1$
- $6 - \frac{6}{2} + 1 = 6 - 3 + 1 = 4$ (tre doppi legami e un ciclo)



- $C_9H_{11}NO$
- $9 - \frac{11}{2} + \frac{1}{2} + 1 = 9 - 5 + 1 = 5$
(quattro doppi legami e un ciclo)

