

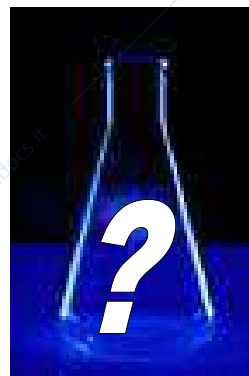
Caratterizzazione strutturale di composti organici

Docenti: Marco Lucarini

Dipartimento di Chimica "G. Ciamician"

Via S. Giacomo 11 - Tel 0512095691

E-mail: marco.lucarini@unibo.it



Quali domande?

Es. qual è la STRUTTURA di un composto di formula C_3H_8O ?

COME ARRIVARE ALLA FORMULA BRUTA DI UNA SOSTANZA INCOGNITA

- **Composizione elementare (analisi di C, H, N, X...)**
- **Spettrometria di massa (ione molecolare)**

Composizione elementare:

- per combustione ed analisi dei gas (CO_2 , H_2O , NO_x)
usualmente non si ricava la quantità di O
- per titolazione (X)

Si ottiene una composizione percentuale:

- %C, %H, %N, %X ma NON %O che si ricava per differenza

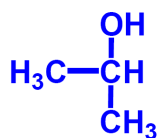
Esempio 1. Dal laboratorio di analisi ottengo la seguente informazione circa la composizione elementare della mia sostanza: C=70%, H=20%, N=5%, nessun alogeno. Vuol dire che O è il 5%. [$100-(70+20+5)=5$]

2

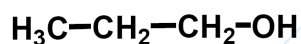
Quali domande?

Es. qual è la STRUTTURA di un composto di formula C_3H_8O ?

Ho tre possibilità!!!!



2-propanolo



1-propanolo



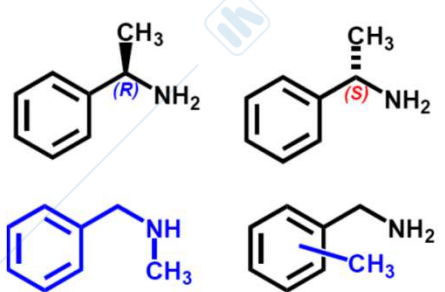
etilmetilere

Sono in grado di distinguere le tre molecole?

SI!

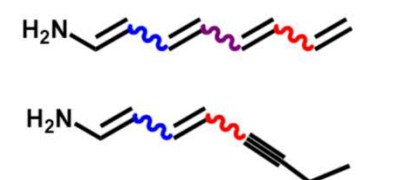
MEDIANTE TECNICHE SPETTROSCOPICHE e SPETTROMETRICHE OPPORTUNE

E se la complessità aumenta?
Es. un composto di formula $C_8H_{11}N$?
Ho più possibilità!!!!



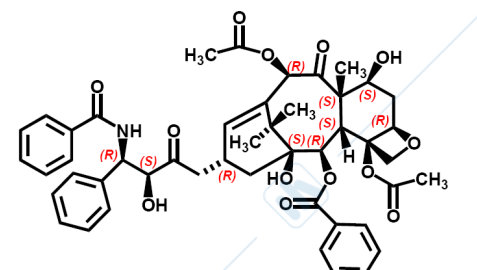
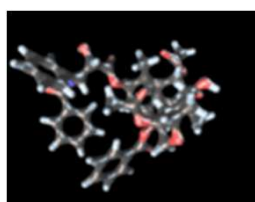
Devo determinare:

- I gruppi funzionali (Doppi legami, residui aromatici, funzioni amminiche, alcoliche, carboniliche...etc.)
- La connettività (isomeria strutturale)
- La presenza di isomeria:
 - configurazionale (R,S)
 - geometrica (cis, trans; E,Z)
 - di posizione (o, m, p)
 - conformazionale (sedia, eclissata, gouche..)



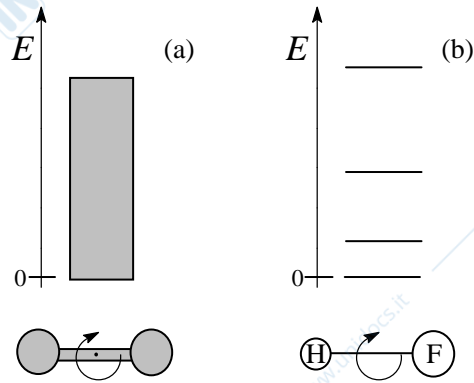
Alla fine del corso dovreste essere in grado di rispondere a questi quesiti!

$C_{47}H_{51}NO_{13}$
E adesso???

Molecola del Tassolo

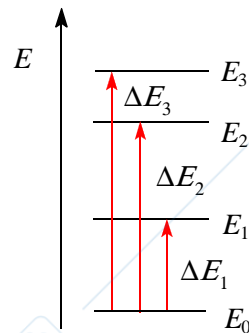
Il principio di quantizzazione dell'energia



Valori permessi di energia rotazionale:

- (a) per un corpo costituito da due sfere unite da una sbarretta
 (b) per una molecola biatomica.

Livelli di energia molecolare e righe spettrali dovute a tre possibili transizioni.



La distribuzione degli elettroni e delle molecole tra i vari livelli energetici quantizzati è regolata dalla legge di distribuzione di Boltzmann

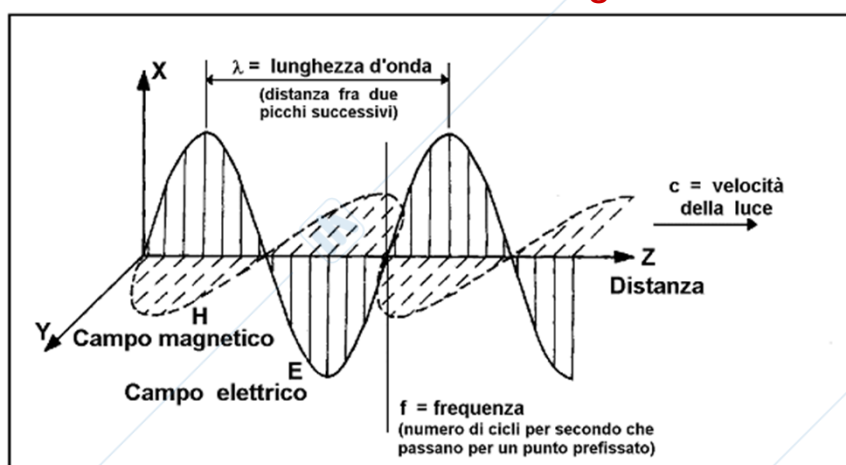
$$\frac{N_i}{N_0} = e^{-\frac{E_i - E_0}{kT}}$$

K = Costante di Boltzmann
 $1,38 \times 10^{-16}$ erg/grado

Maggiore è il ΔE minore è la popolazione nello stato eccitato

A un sistema atomico o molecolare può essere fornita energia sotto forma di una radiazione elettromagnetica

La radiazione elettromagnetica



Caratteristiche di una Radiazione

$\lambda =$ Lunghezza d'onda (in nm)

$I =$ ampiezza e corrisponde all'Intensità della radiazione

$\nu =$ Frequenza (in cps, Hz)

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

Frequenza in Hertz

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

Numero d'onda in cm^{-1}

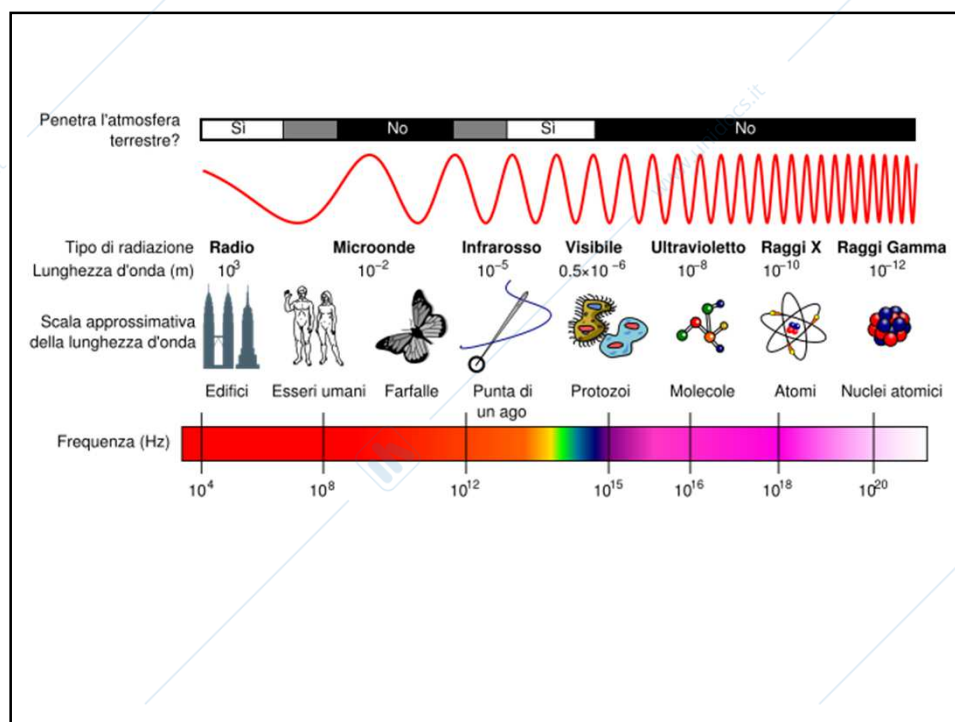
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

λ è inversamente proporzionale a E

ν è direttamente proporzionale a E

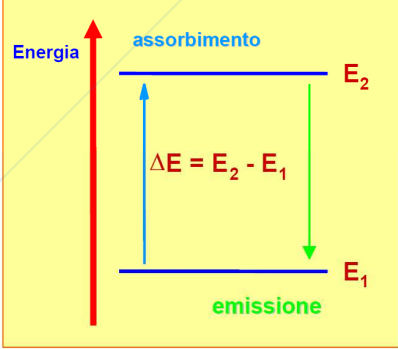
$c =$ velocità della luce nel vuoto
 2.99×10^{10} cm/sec

λ può essere espressa in:
 Å 10^{-10} m (Angstrom)
 nm 10^{-9} m (Nanometro)
 μm 10^{-6} m (micrometro)
 cm 10^{-2} m (centimetro)



INTERAZIONI TRA ENERGIA RADIANTE E MATERIA

L'interazione di una radiazione con una molecola determina il passaggio da uno stato energetico ad un altro ed è definito **TRANSIZIONE**.
In queste condizioni si parla di **assorbimento** della radiazione.

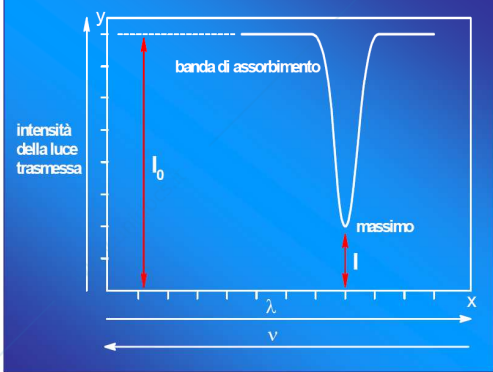


$E = h\nu = hc/\lambda = E_2 - E_1$

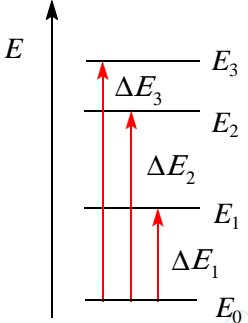
Ogni banda presenta:

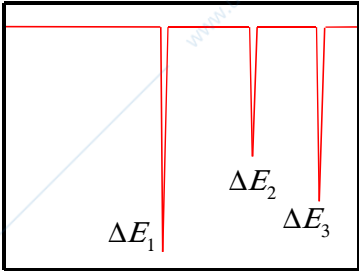
- λ alla quale si ha il massimo di assorbimento;
- un'intensità di assorbimento.

Spettro di assorbimento
E' il grafico della trasmittanza in funzione della lunghezza d'onda



Livelli di energia molecolare e righe spettrali dovute a tre possibili transizioni.





A un sistema atomico o molecolare può essere fornita energia sotto forma di una radiazione elettromagnetica di frequenza ν

$$\Delta E \text{ (J/molecola)} = h\nu \quad h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s/molecola}$$

Questa formula ci dà l'energia assorbita o emessa da una molecola; per avere l'energia assorbita o emessa da una mole occorre moltiplicare questo valore per il numero di Avogadro $L=6,022 \times 10^{23}$ molecole per mole.

L'energia assorbita o emessa da una **mole** di una data sostanza durante una transizione tra due livelli è correlata alla lunghezza d'onda della radiazione corrispondente, da:

$$\Delta E = h\nu$$

$$\nu = c / \lambda$$

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} L = \frac{6,62 \times 10^{-34} (\text{J s molecola}^{-1}) \cdot 3 \times 10^{10} (\text{cm s}^{-1}) \cdot 6,022 \times 10^{23} (\text{molecole mole}^{-1})}{\lambda (\text{cm})}$$

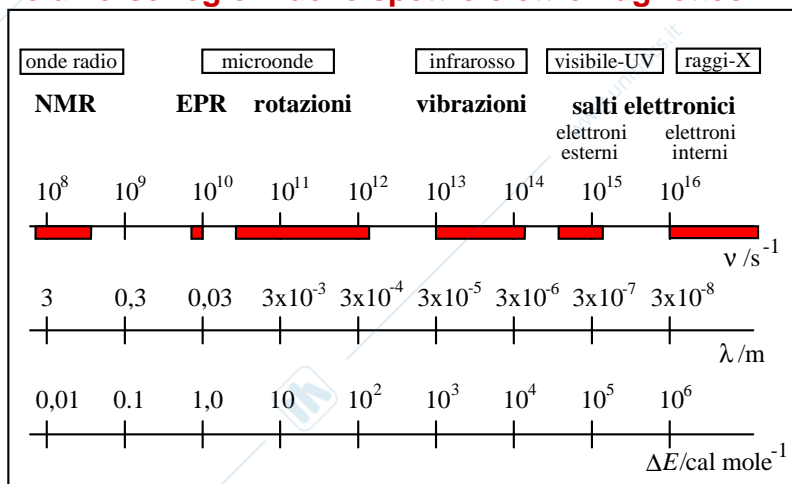
$$= \frac{11,962}{\lambda (\text{cm})} \text{ J mole}^{-1}$$

ovvero, passando alle calorie:

$$E(J) = 4,184E (\text{cal})$$

$$\Delta E = \frac{11,961}{\lambda} \text{ J mole}^{-1} \frac{1}{4,184 \times 10^3} \text{ kcal J}^{-1} = \frac{2,86 \times 10^{-3}}{\lambda (\text{cm})} \text{ kcal mole}^{-1}$$

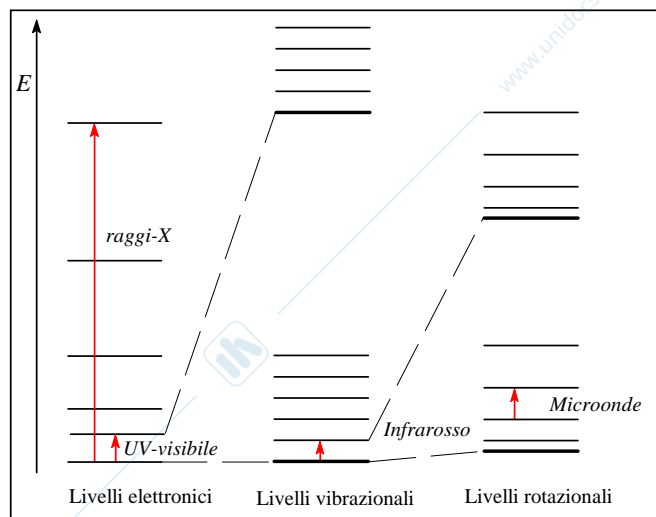
Le diverse regioni dello spettro elettromagnetico



Tipi di Spettroscopia

Tipo di variazione quantica:	Cambiamento di spin	Cambiamento di orientazione	Cambiamento di configurazione	Cambiamento di distribuzione elettronica	Cambiamento di configurazione nucleare	
	10^{-2}	1	100	10^4	10^6	
					Numero d'onda, cm^{-1} 10^8	
10 m	100 cm	1 cm	100 μm	1000 nm	10 nm	
					Lunghezza d'onda	
3×10^6	3×10^8	3×10^{10}	3×10^{12}	3×10^{14}	3×10^{16}	
					Frequenza, Hz	
10^{-3}	10^{-1}	10	10^3	10^5	10^7	
					Energia, J/mol	
Tipo di spettro-	NMR	ESR	Microonde	Infrarosso	Visibile e Ultravioletto	Raggi X
						Raggi γ

Energie caratteristiche delle varie tecniche spettroscopiche



Livelli di energia molecolare, e radiazioni in grado di indurre transizioni tra i livelli.

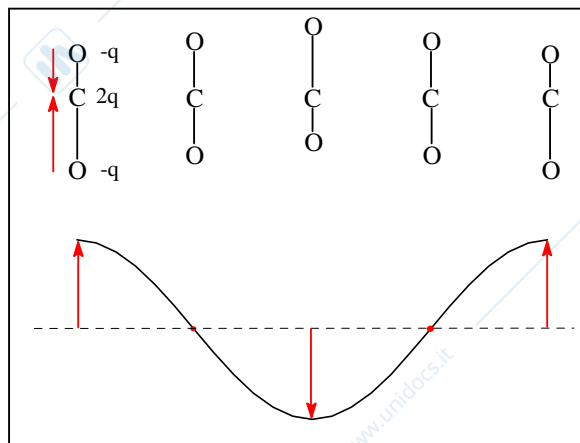
Interazione tra materia e radiazione elettromagnetica

Affinché una sostanza possa assorbire la radiazioni elettromagnetica occorrono due cose:

1. L'energia posseduta dalla radiazione deve essere esattamente eguale alla differenza d'energia tra due livelli molecolari.
2. Occorre che il moto molecolare che viene eccitato comporti dei cambiamenti delle proprietà elettriche o magnetiche della molecola che possano interagire con i campi elettrici o magnetici oscillanti della radiazione.

Nella *spettroscopia elettronica*, le transizioni sono sempre permesse perché esse comportano il passaggio di un elettrone da una regione ad un'altra della molecola, con conseguente variazione del momento di dipolo elettrico.

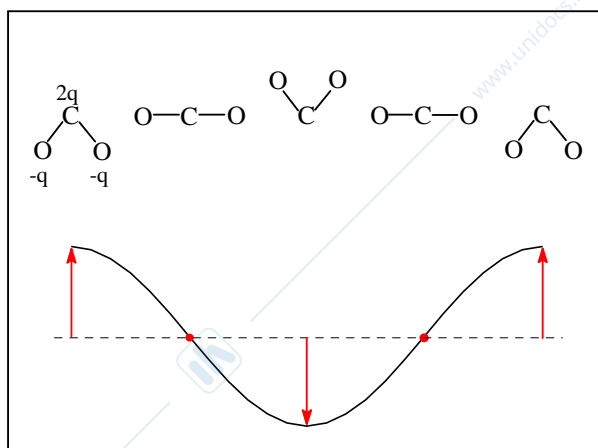
Interazione tra materia e radiazione elettromagnetica (Spettroscopia vibrazionale)



Fluttuazioni del momento di dipolo elettrico dell'anidride carbonica provocate dalla vibrazione di stiramento asimmetrico

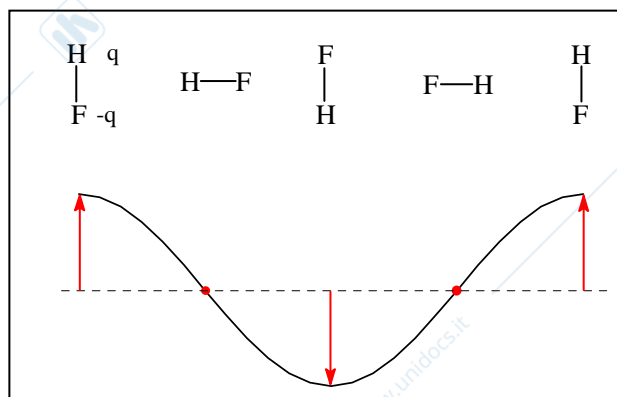
Due cariche q e $-q$ separate dalla distanza r costituiscono un dipolo elettrico di grandezza qr . Per convenzione il dipolo si considera orientato dall'estremità **negativa** verso quella **positiva**

Interazione tra materia e radiazione elettromagnetica



Fluttuazioni del momento di dipolo elettrico dell'anidride carbonica provocate dalla vibrazione di piegamento

Interazione tra materia e radiazione elettromagnetica (Spettroscopia rotazionale)



Fluttuazioni del momento di dipolo elettrico di una molecola biatomica che ruota, misurate lungo una direzione definita