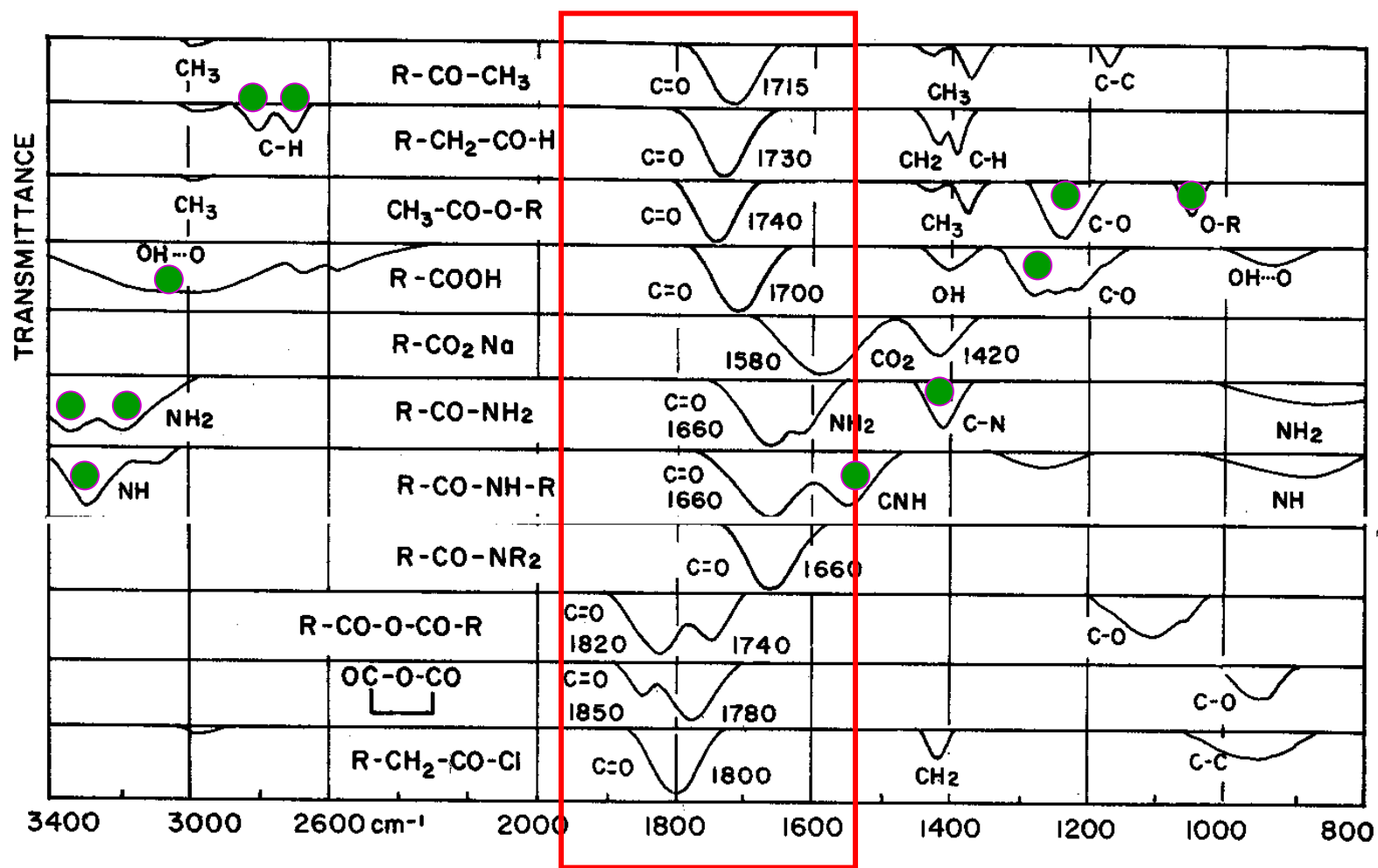


Classi di composti: derivati carbonilici



● Bande di controllo/conferma

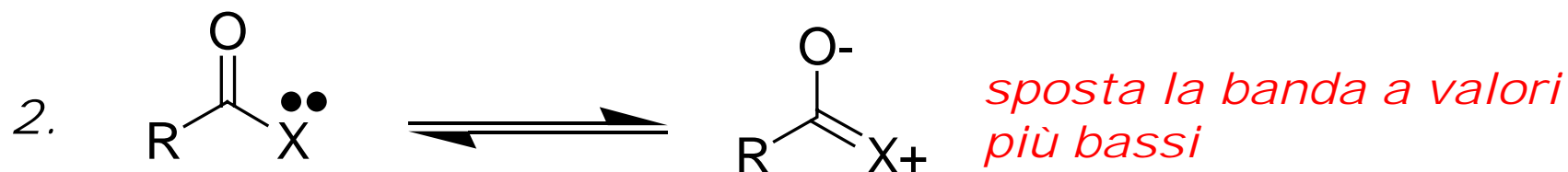
zona di stiramento del carbonile

Tabella sinottica della posizione della banda di stiramento del carbonile e della posizione delle bande di controllo

<i>Composto</i>	<i>C=O cm^{-1}</i>	<i>Altre bande</i>
<i>Alogenuro acilico (RCOX)</i>	<i>1800</i>	
<i>Anidride ciclica (RCOOCOR)</i>	<i>>1800 - <1800 +</i>	<i>1000-1100 C-O</i>
<i>Anidride aciclica (RCOOCOR')</i>	<i>>1800 + <1800 -</i>	<i>1000-1100 C-O</i>
<i>Estere (RCOOR')</i>	<i>1740</i>	<i>1000-1300 C-O (2 bande)</i>
<i>Aldeide (RCOH)</i>	<i>1730</i>	<i>2750-2850 C-H (2 bande)</i>
<i>Chetone (RCOR')</i>	<i>1715</i>	
<i>Acido carbossilico (RCOOH)</i>	<i>1700</i>	<i>3000 O-H molto larga 1000-1300 C-O (1 banda)</i>
<i>Ammide primaria (RCONH₂)</i>	<i>1680</i>	<i>3200, 3300 N-H (2 bande) 1450 C-N</i>
<i>Ammide secondaria (RCONHR)</i>	<i>1680</i>	<i>3300 N-H (1 banda) 1550 C-N</i>
<i>Ammide terziaria (RCONR₂)</i>	<i>1660</i>	
<i>Sale acido carbossilico (RCOONa)</i>	<i>1580</i>	<i>1420 (sec. banda CO₂)</i>

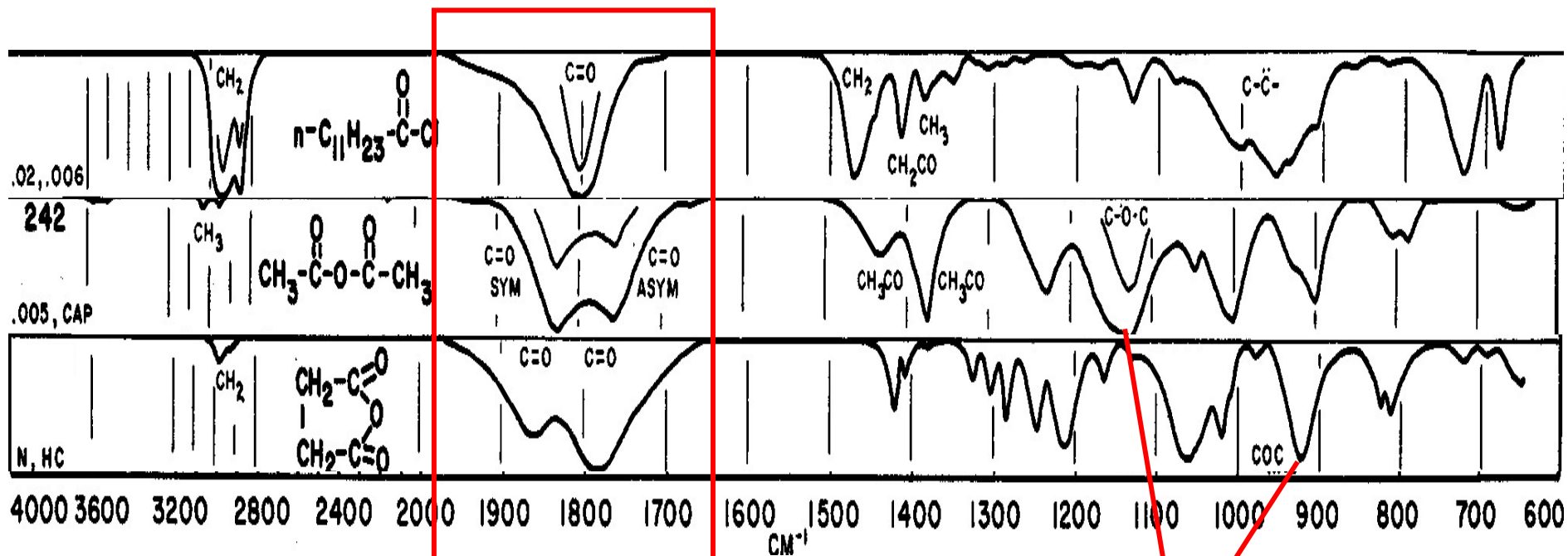
Fattori che influenzano la posizione della banda del carbonile

1. induttivi; 2. coniugativi; 3. legame ad idrogeno;
4. dimensione anello



4. La posizione della banda si sposta a valori di numero d'onda più alti al diminuire della dimensione d'anello

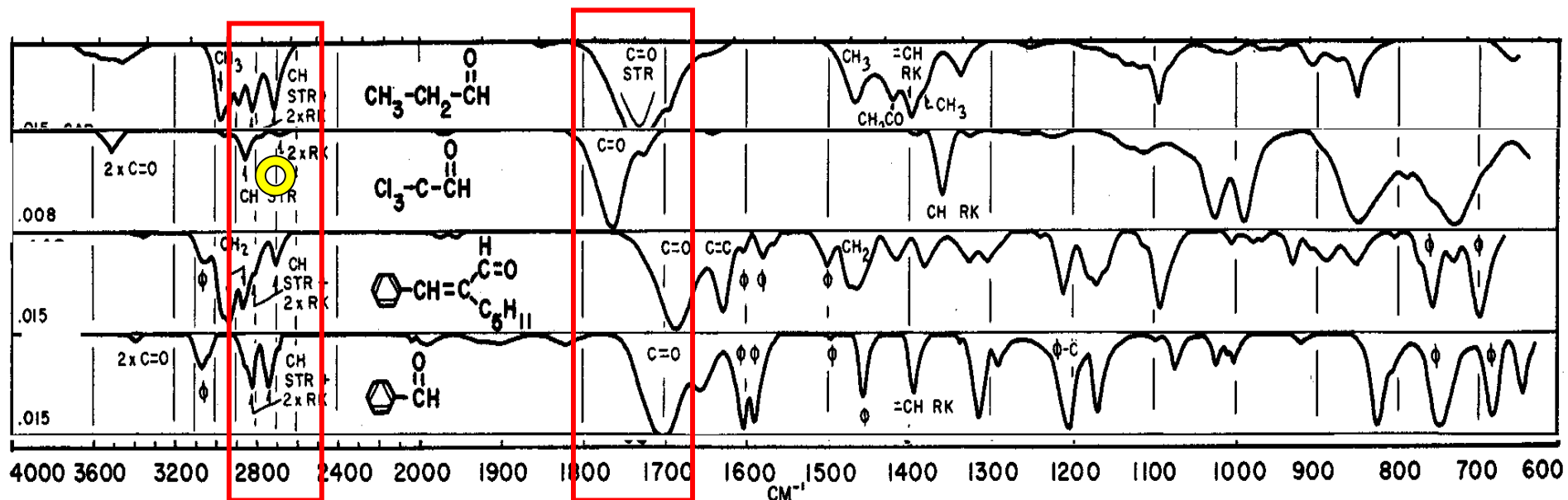
Esempi di spettri di anidridi e di un cloruro acilico



Zona della banda del carbonile: 2 bande nel caso di anidridi. La banda di sinistra è più intensa con anidridi acicliche, viceversa con anidridi cicliche

stiramento C-O-C: una sola banda, anidridi simmetriche

Esempi di spettri di aldeidi



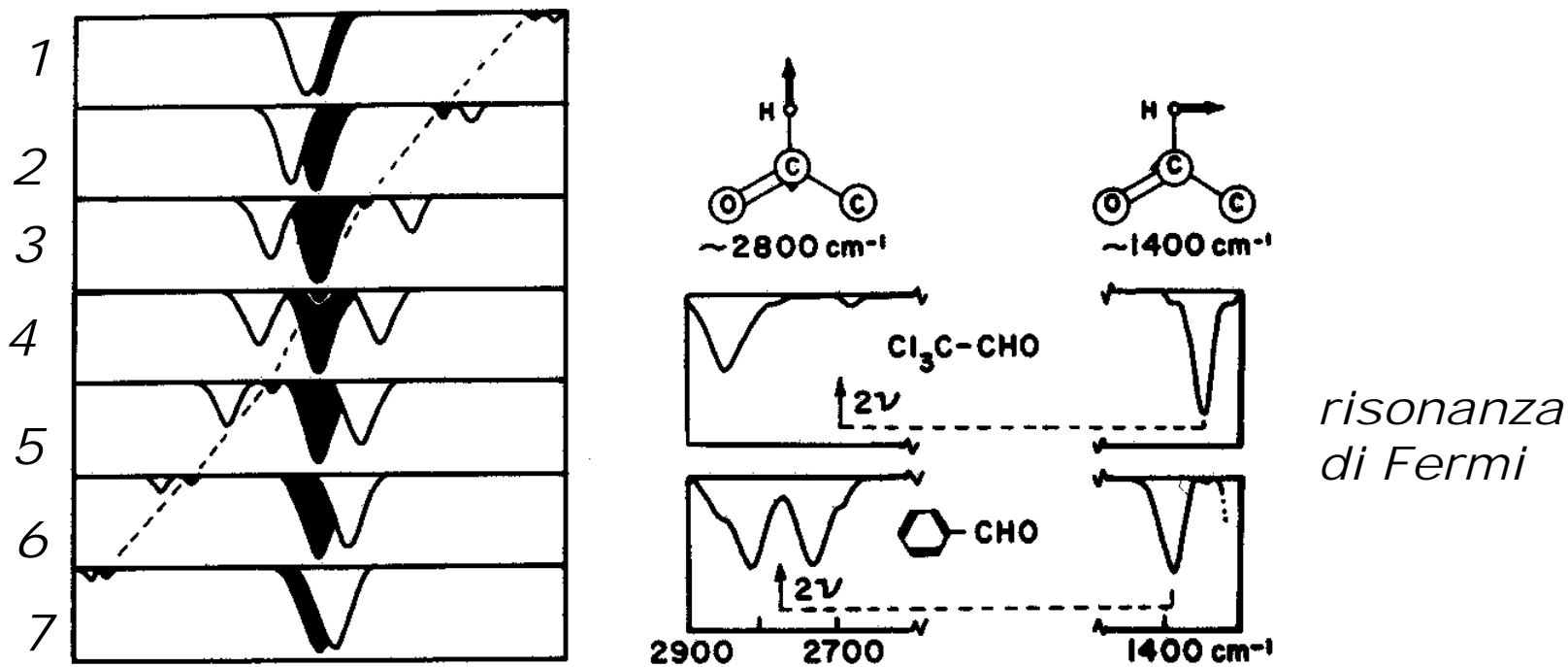
zona del C-H

zona del C=O

le due bande sono assenti!

La ragione delle due bande di stiramento del CO-H delle aldeidi

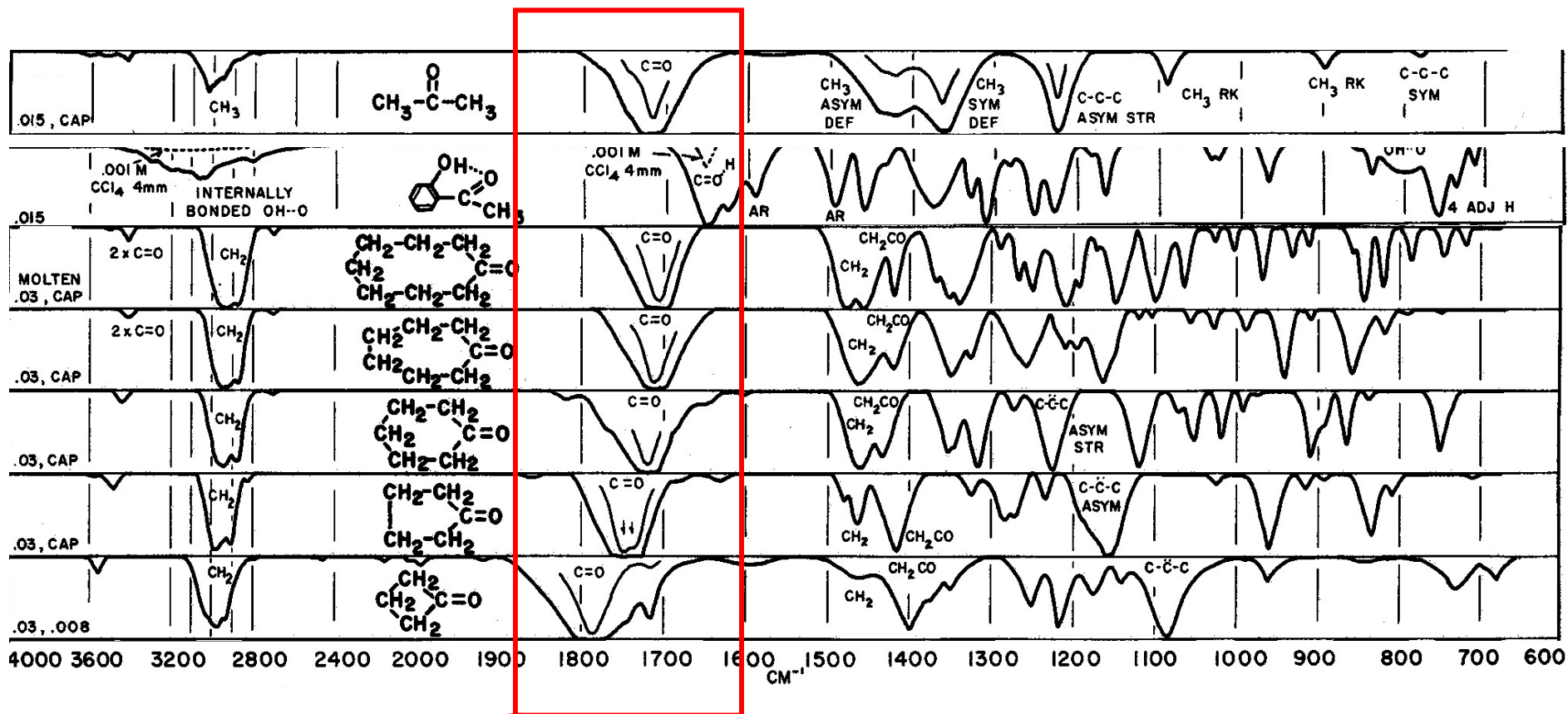
La sequenza di spettri teorici 1-7 fa vedere come variano le bande osservate (in bianco) in funzione della posizione relativa della banda fondamentale e di sovratono (in nero) mano a mano che si sposta la posizione della banda di sovratono (linea tratteggiata)



risonanza della banda di sovratono della fondamentale di piegamento con la fondamentale di stiramento del CO-H

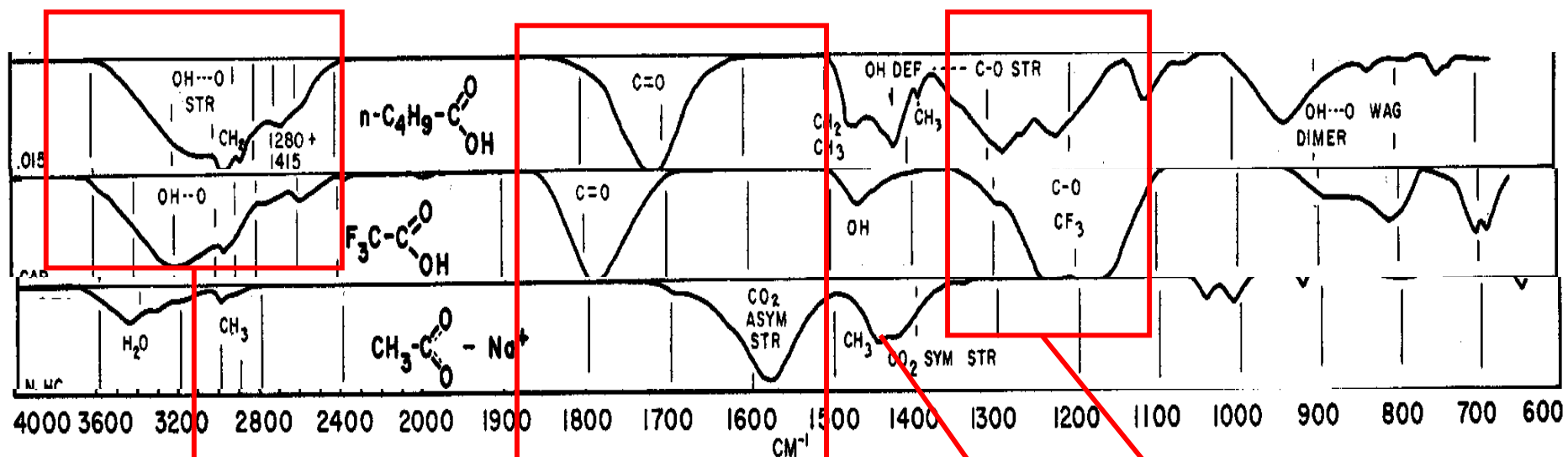
fondamentale di piegamento del CO-H

Esempi di spettri di chetoni; il ruolo della dimensione dell'anello



Zona di stiramento del C=O: ruolo del legame ad H e della dimensione di anello; al diminuire della dimensione la posizione della banda si sposta a numeri d'onda più alti

Esempi di spettri di acidi carbossilici e di un carbossilato



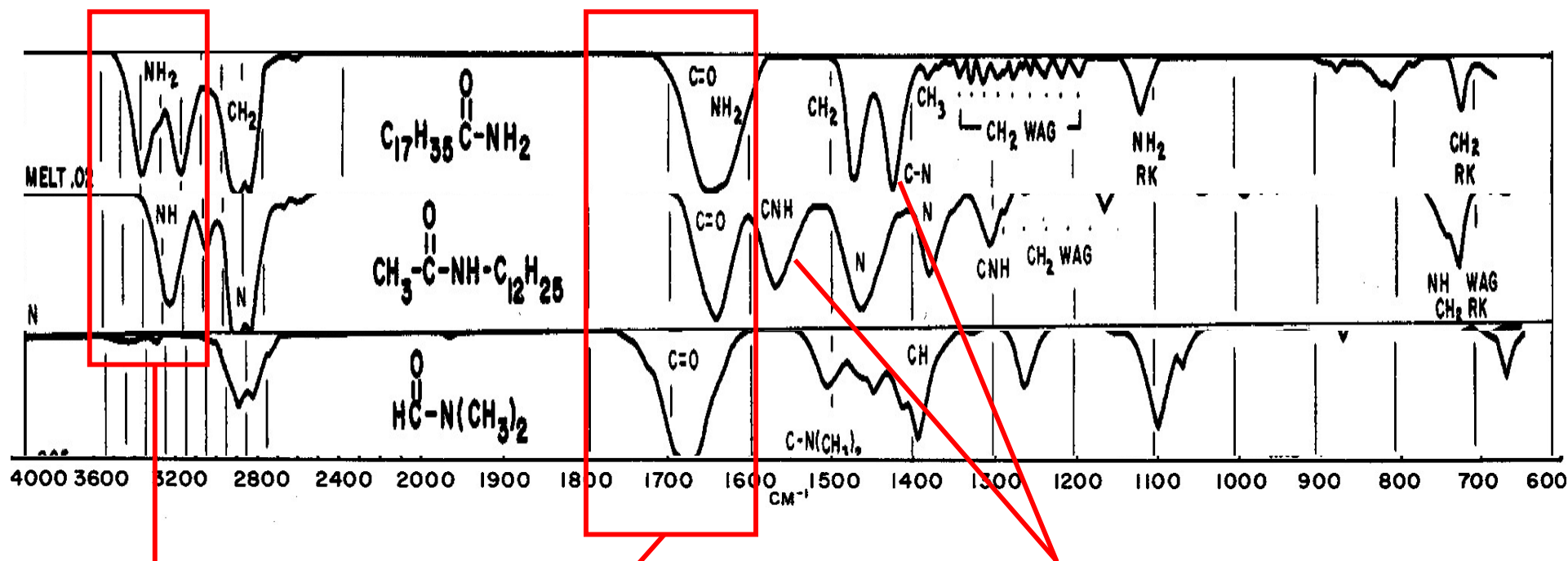
*stiramento O-H
legato a legame
ad H con il C=O*

*zona di stiramento
della banda del C=O;
dipendenza da
sostituenti -I*

stiramento del C-O

*seconda banda
stiramento simmetrico
COO-*

Esempi di spettri di ammidi

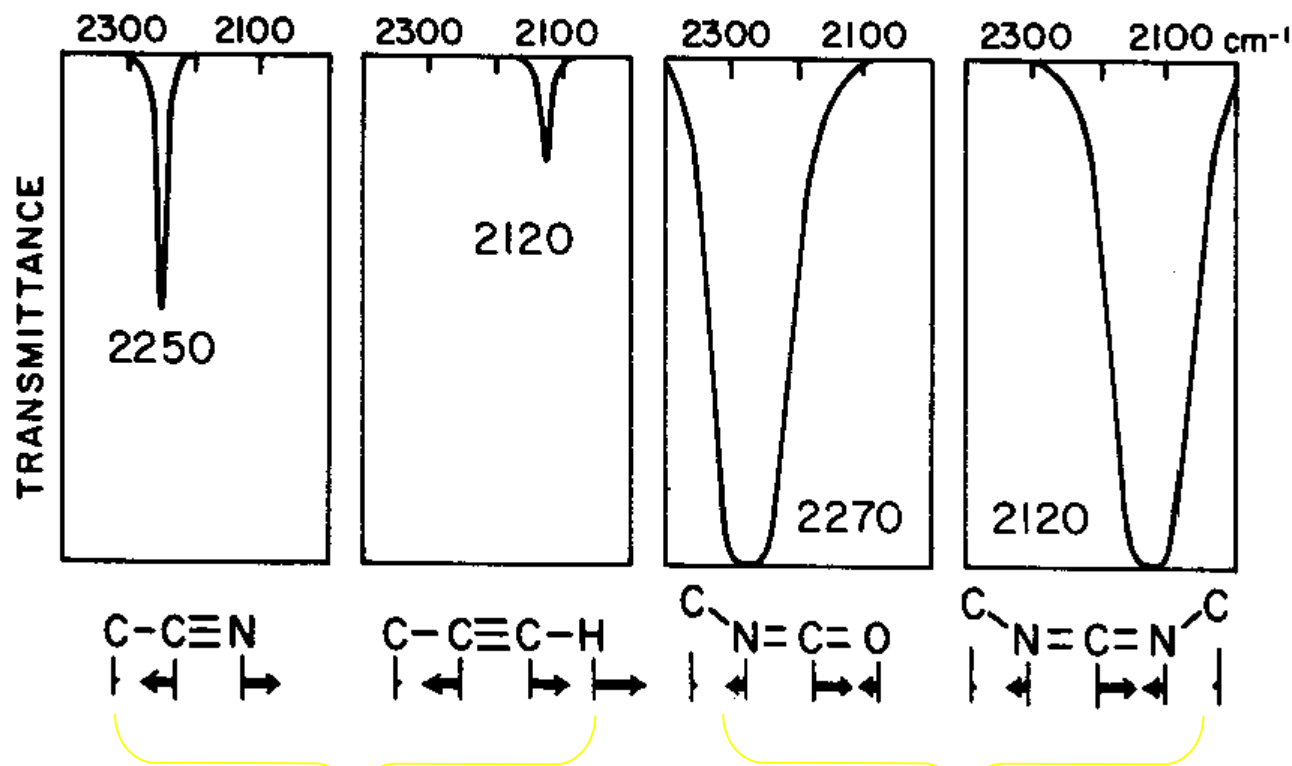


stiramenti degli N-H: 2 bande se ammidi primaria, 1 banda se ammidi secondaria, 0 bande se ammidi terziaria

zona del C=O

ammide "2° banda": stiramento C-N

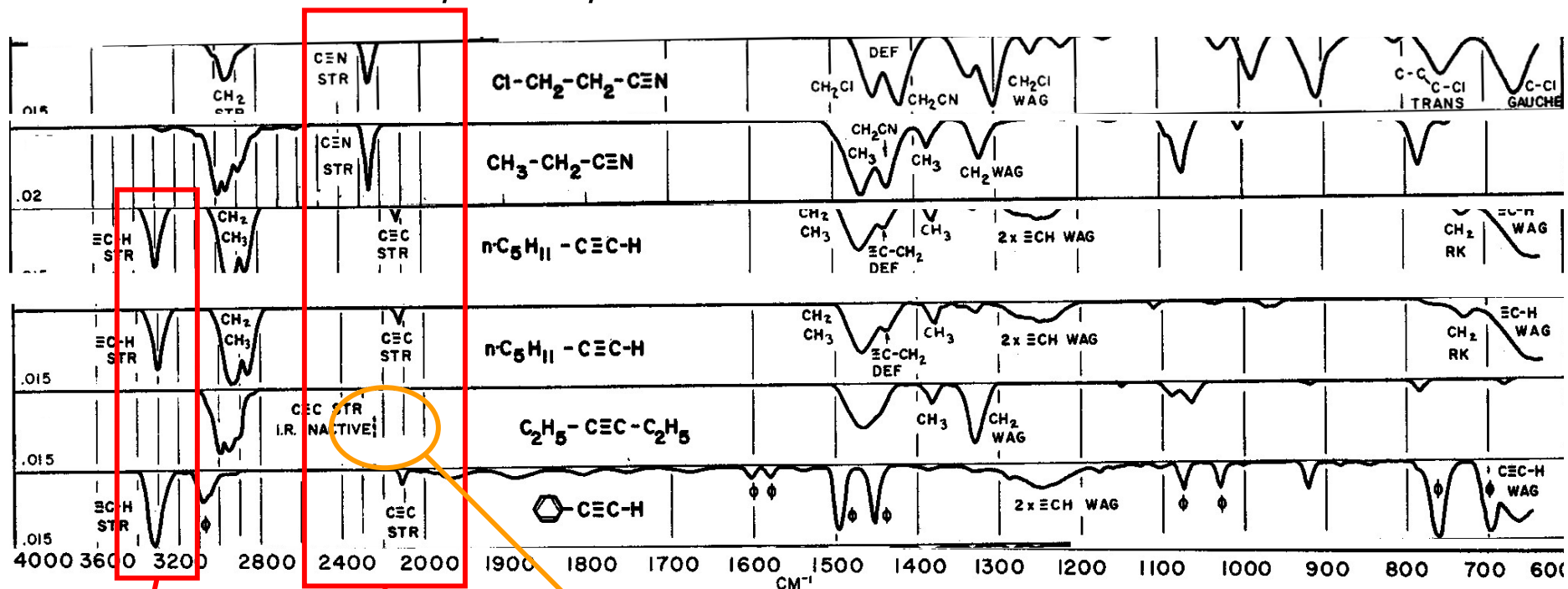
*Classi di composti: derivati con tripli legami e doppi legami cumulati
zona 2100-2400 cm^{-1}*



*Tripli legami: banda stretta
alchini poco intensa
nitrili media intensità*

*Doppi legami cumulati:
banda intensa e larga
(corrisponde allo stiramento
asimmetrico del sistema $\text{X}=\text{C}=\text{Y}$)*

Esempi di spettri di alchini e di nitrili



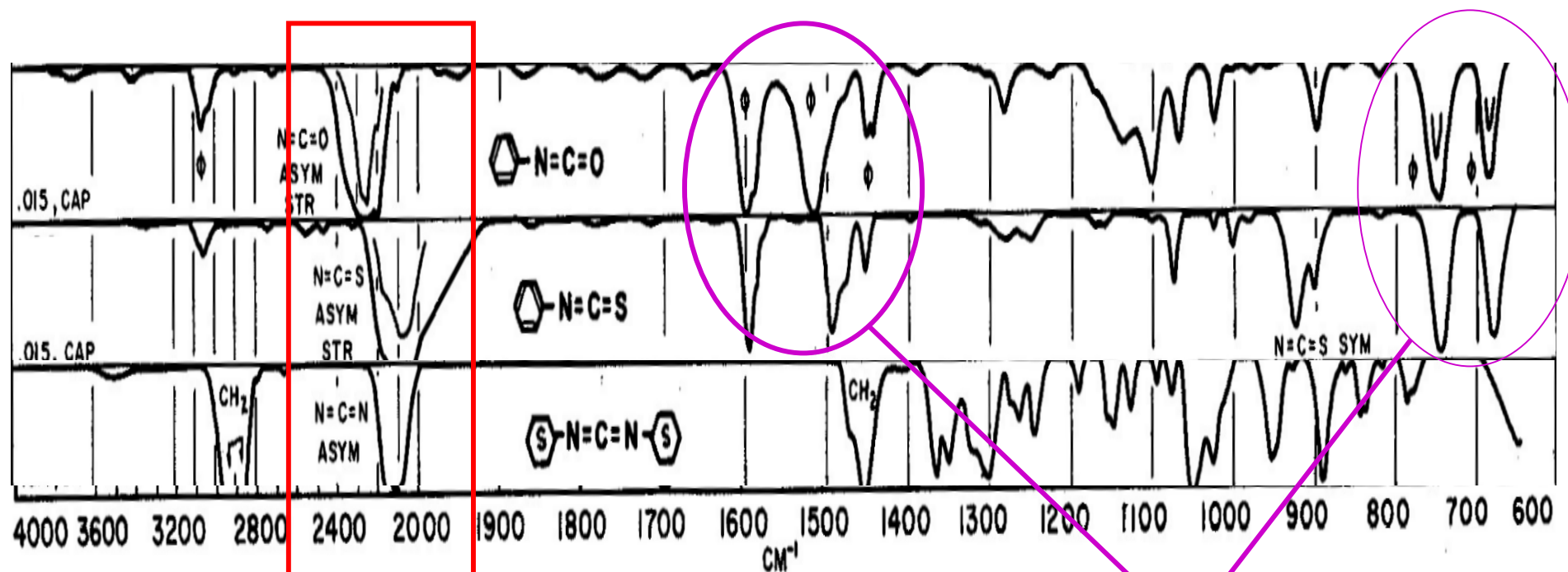
*C-H dell'
alchينو
terminale*

*Zona del
triplo legame*

Inattivo: la molecola è simmetrica e non varia il momento di dipolo nel corso della vibrazione

Notare la differenza di intensità tra la banda del $\text{C}\equiv\text{C}$ e quella del $\text{C}\equiv\text{N}$

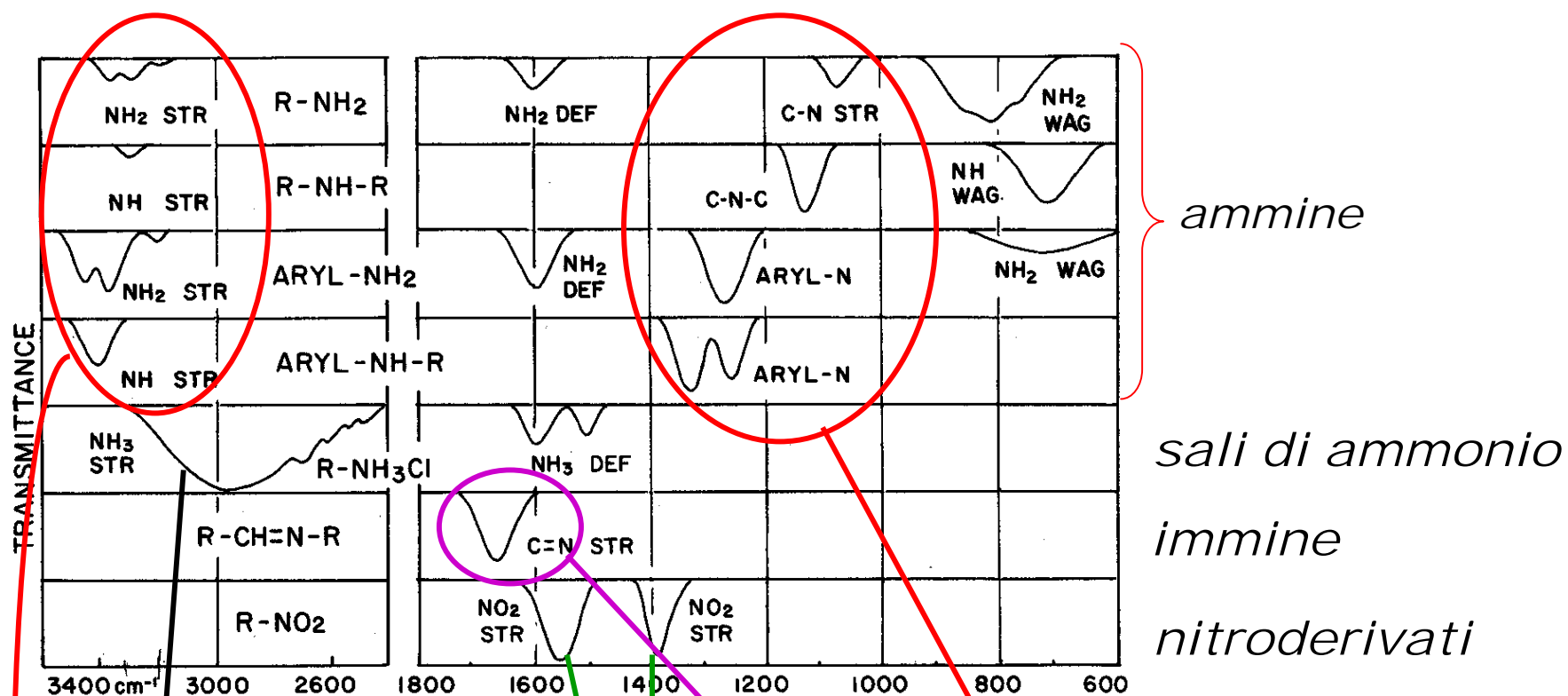
Esempi di spettri di derivati con doppi legami cumulati



Zona di stiramento asimmetrico del sistema X=C=Y

Derivato aromatico monosostituito

Classi di composti azotati: ammine, immine, nitroderivati



Stiramento N-H: (più debole di O-H!)
 ammine primarie 2 bande, 3300-3400 cm^{-1}
 ammine secondarie: 1 banda, ca. 3300 cm^{-1}

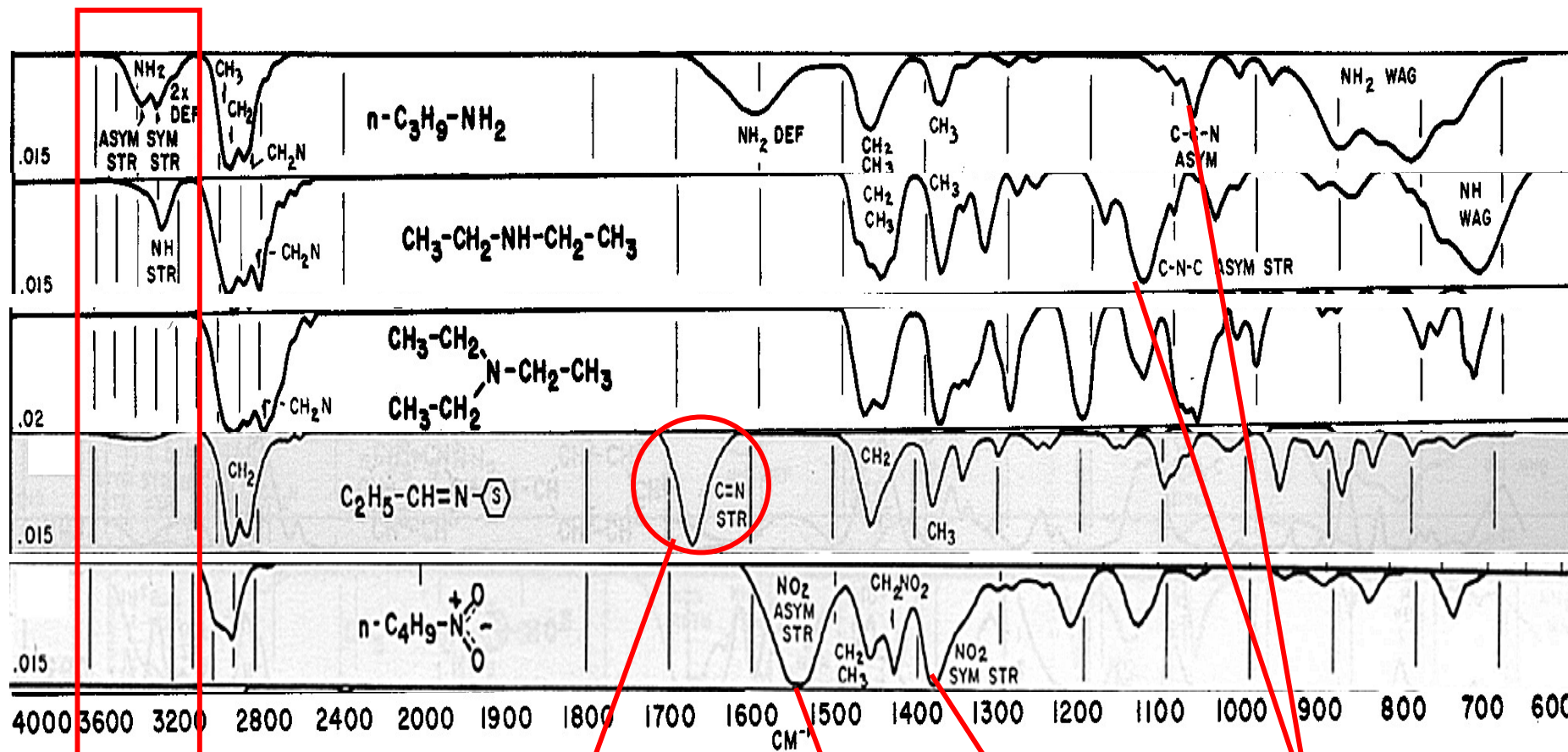
Gruppo NH_3^+

Stiramento C-N: 1000-1300 cm^{-1}

Stiramento C=N

Gruppo NO_2 : due bande a 1350 e 1550 cm^{-1}
 (stiramento asimmetrico e simmetrico)

Esempi di spettri di ammine, immine, nitroderivati

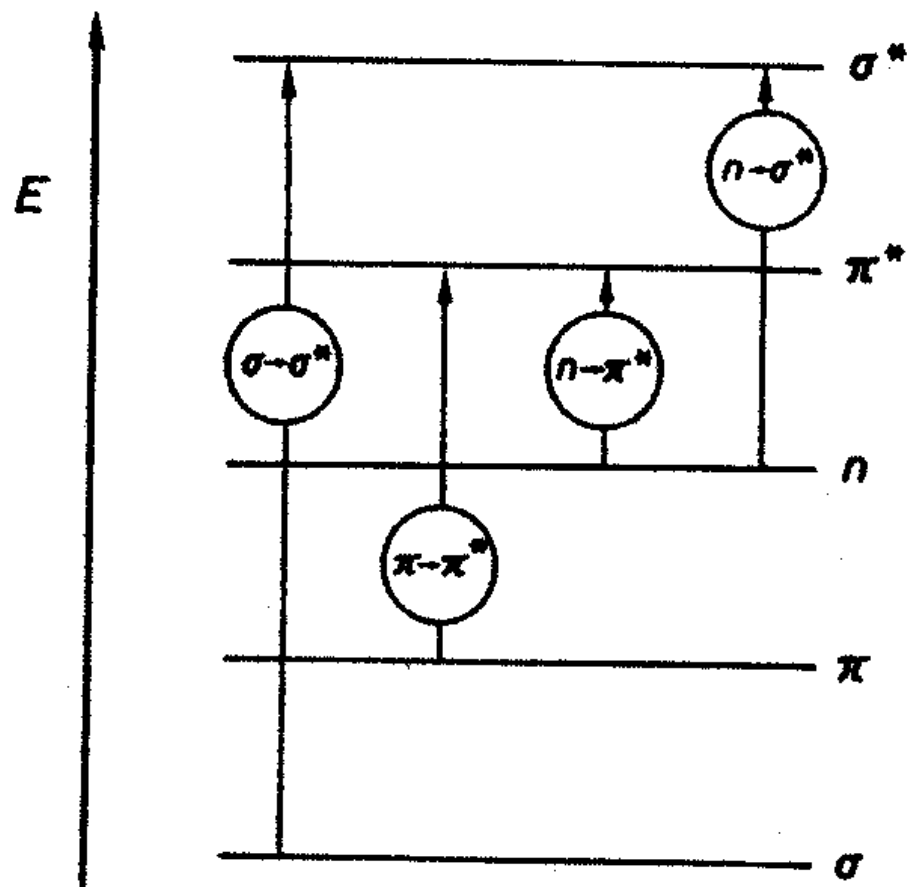


Stiramento
N-H

Stiramento
C=N
asimmetrico

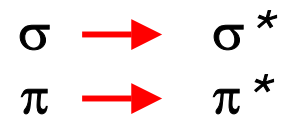
Stiramento
NO₂
simmetrico
C-N

Spettroscopia UV-Vis: il fenomeno fisico

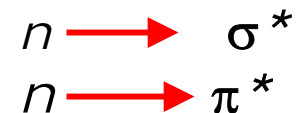


Transizioni di e^- esterni di una molecola da un orbitale di legame (σ , π) o di non legame (n) ai corrispondenti orbitali di antilegame (σ^* , π^*).

Transizioni permesse: (ϵ grande)

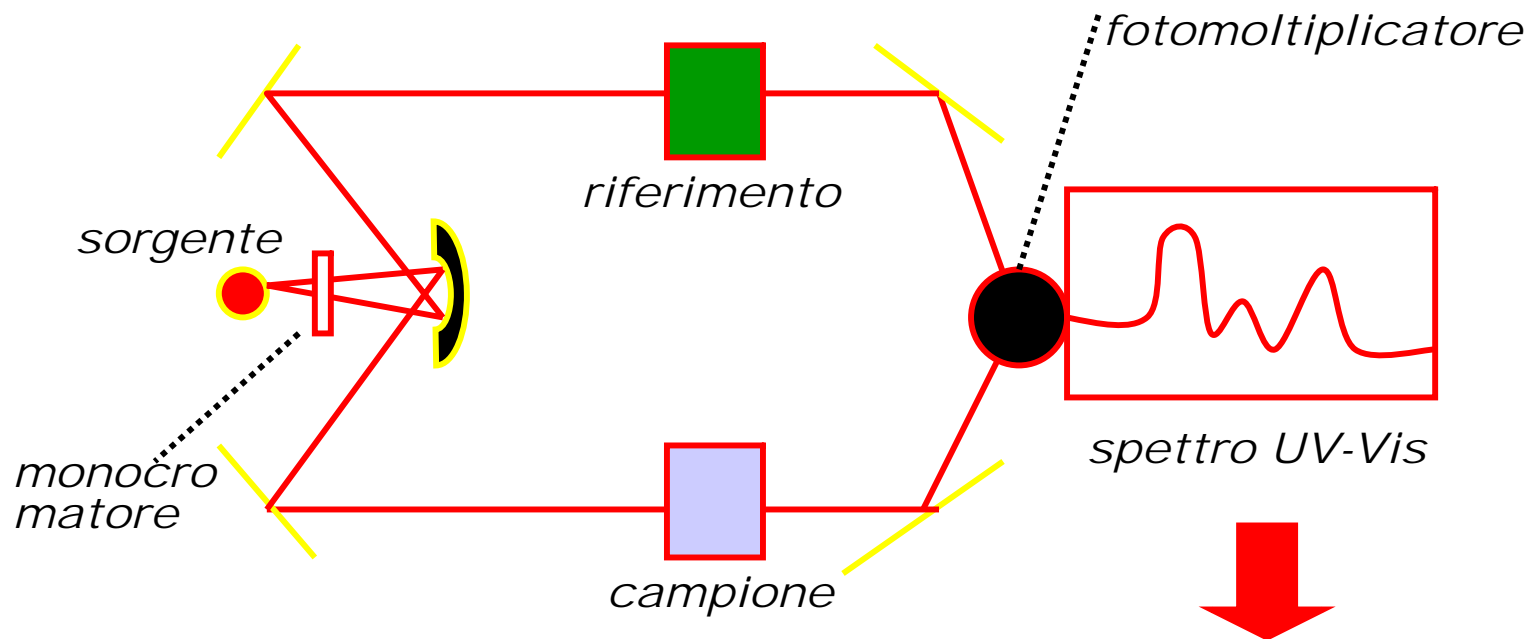


Transizioni vietate: (ϵ piccolo)



Solo queste transizioni sono possibili

Lo strumento (le parti costituenti sono analoghe a quelle di uno strumento per IR)



Il campione viene di norma sciolto in un solvente; il riferimento è il solvente

$$A(\lambda) = \epsilon c l$$

è un grafico di A in funzione di λ

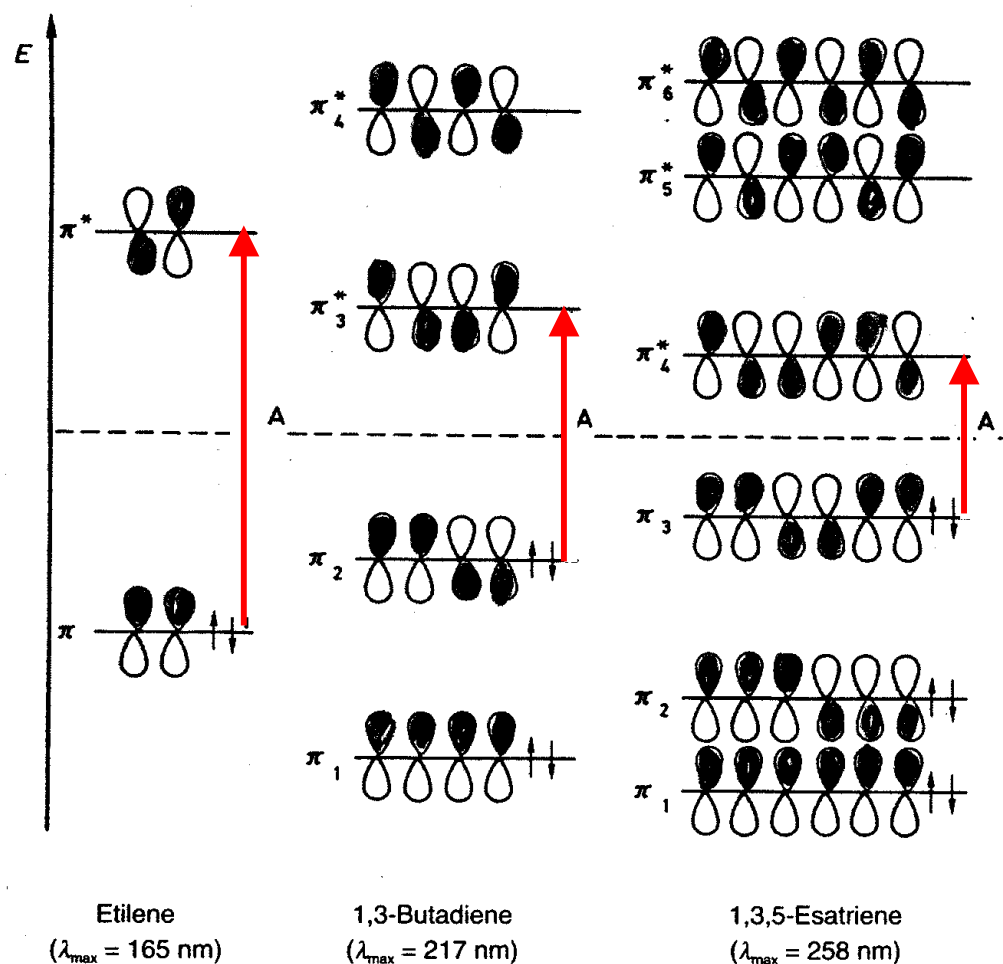
Il solvente non deve assorbire nell'intervallo di lunghezze d'onda 200-800 nm

Posizione di assorbimento di cromofori isolati

Cromo- foro	Transi- zione	Esempio	λ_{max} (nm)	ϵ_{max}
C-H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	CH ₄	122	intenso
C-C	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-CH ₃	135	intenso
$\text{--}\overline{\text{O}}\text{--}$	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₂ O	167	1 500
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-OH	183	200
	$n \rightarrow \sigma^*$	C ₂ H ₅ -O-C ₂ H ₅	189	2 000
$\text{--}\overline{\text{S}}\text{--}$	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-SH	235	180
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-S-CH ₃	228	620
	$n \rightarrow \sigma^*$	C ₂ H ₅ -S-S-C ₂ H ₅	250	380
$\text{--}\overline{\text{N}}\text{--}$ 	$n \rightarrow \sigma^*$	NH ₃	194	5 700
	$n \rightarrow \sigma^*$	C ₂ H ₅ -NH ₂	210	800
	$n \rightarrow \sigma^*$	C ₂ H ₅ -NH-C ₂ H ₅	193	3 000
	$n \rightarrow \sigma^*$	(C ₂ H ₅) ₃ N	213	6 000
-Alog.	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-Cl	173	200
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-Br	204	260
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-I	258	380
	$n \rightarrow \sigma^*$	CHI ₃	349	2 170
$\text{C}=\text{C}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	H ₂ C=CH ₂	165	16 000
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C ₂ H ₅ -CH=CH-C ₂ H ₅	185	7 940
$\text{--C}\equiv\text{C--}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	HC≡CH	173	6 000
	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-C≡C-C ₂ H ₅	172	2 500
$\text{C}=\overline{\text{O}}$	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-CH=O	293	12
	$\pi \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-C(=O)-CH ₃	187	950
$\text{C}=\overline{\text{S}}$	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-C(=S)-CH ₃	273	14
	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-C(=S)-CH ₃	460	debole
$\text{C}=\overline{\text{N}}\text{--}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-CH=N-OH	190	8 000
	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-CH=N-OH	279	15
$\text{--}\overline{\text{N}}=\overline{\text{N}}\text{--}$	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-N=N-CH ₃	353	240
	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-N=N-CH ₃	343	25
$\text{--}\overline{\text{N}}=\overline{\text{O}}\text{--}$	$n \rightarrow \pi^*$	(H ₃ C) ₃ C-NO	300	100
	$n \rightarrow \pi^*$	(H ₃ C) ₃ C-NO	665	20
-NO ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-NO ₂	210	10 000
	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-NO ₂	278	10

Solo gli assorbimenti a $\lambda > 200$ sono osservabili

La coniugazione diminuisce la differenza di energia (e quindi aumenta la λ di assorbimento) di una transizione $\pi \rightarrow \pi^*$



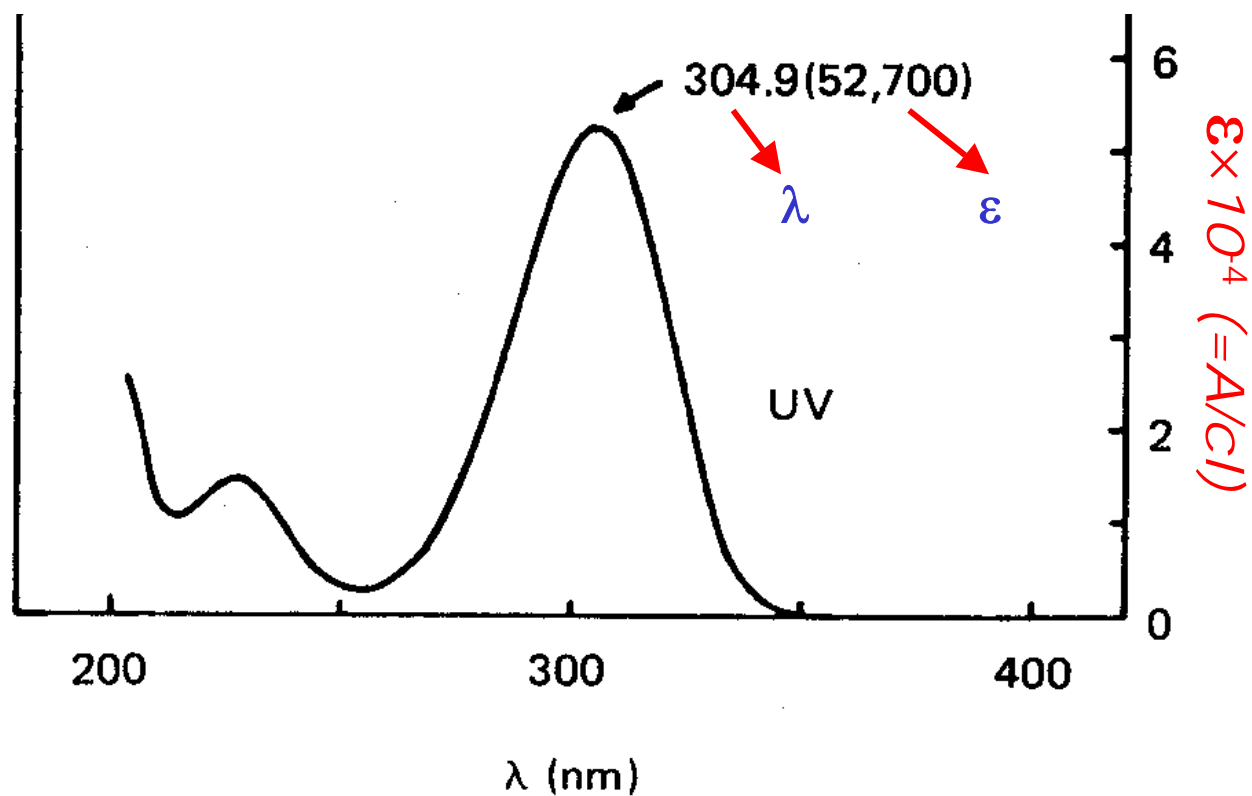
n	$R=CH_3$	
	λ_{\max}^a	ϵ_{\max}
1	174	24 000
2	227	24 000
3	275	30 200
4	310	76 500
5	342	122 000
6	380	146 500

ΔE *decrece al crescere della coniugazione*

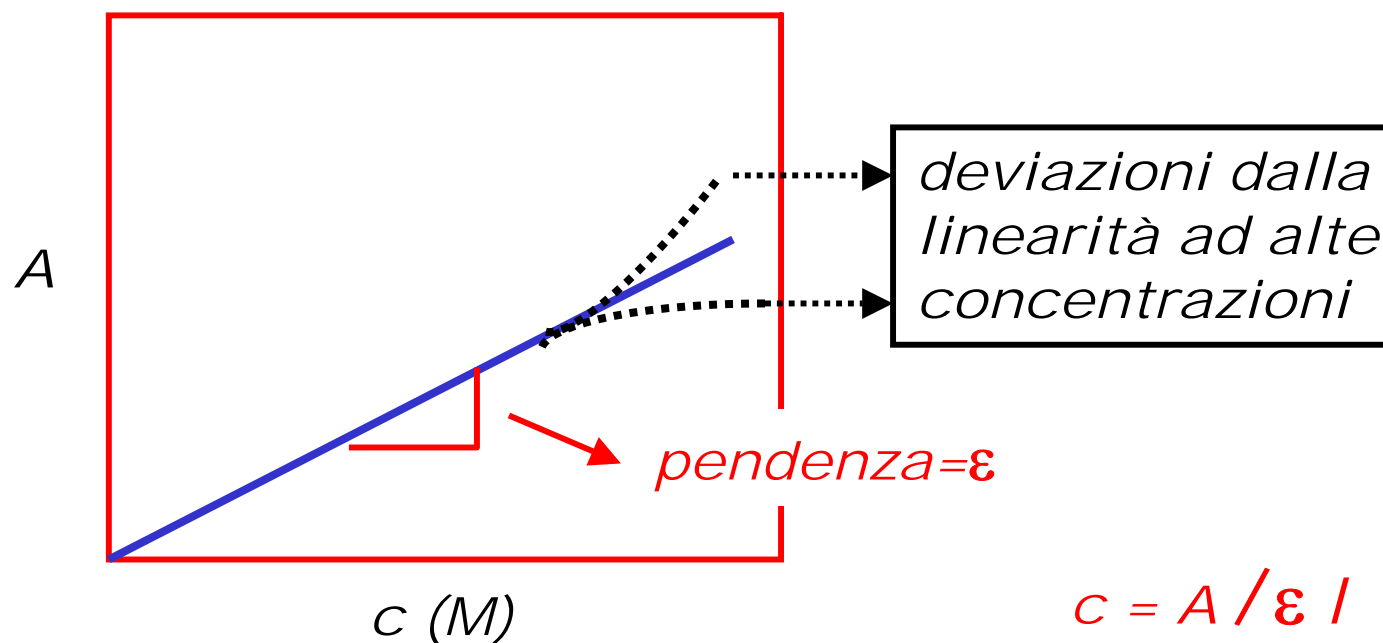
Al crescere della coniugazione cresce sia λ che ϵ

La spettroscopia UV-Vis rivela la presenza di sistemi aromatici e di sistemi coniugati

Spettro UV di un sistema coniugato



...ed è utilizzata per la determinazione quantitativa di una molecola in una soluzione



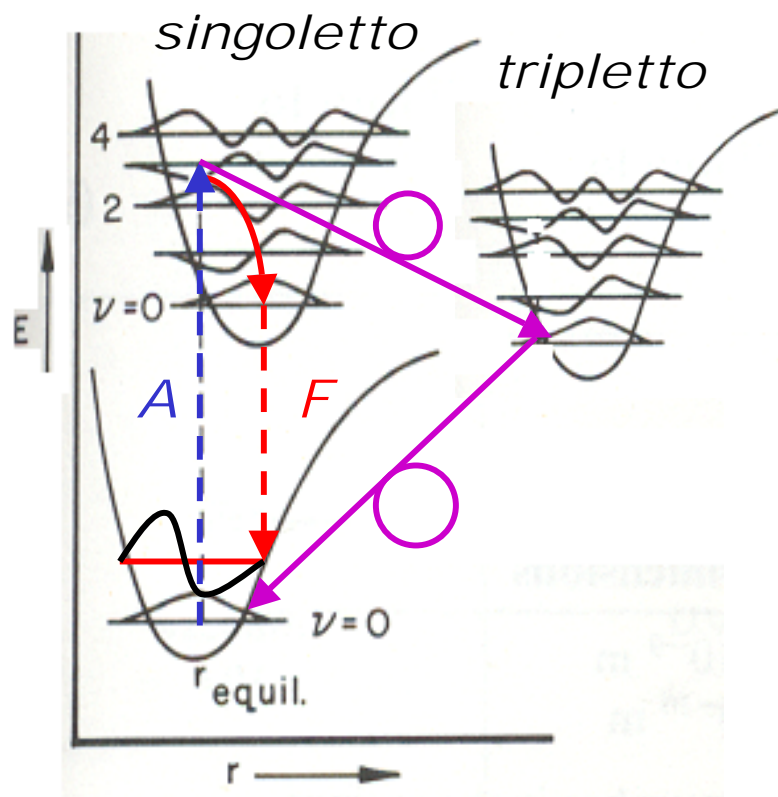
$$c = A / \epsilon l$$

ϵ si ricava mediante una retta di taratura determinando A di soluzioni a concentrazione, c, nota

Una volta conosciuta ϵ dalla A si ricava c di una soluzione di c non nota

A = assorbimento

F = emissione (fluorescenza)



La energia emessa è inferiore a quella assorbita
 ($\lambda_{\text{assorbimento}} < \lambda_{\text{emissione}}$)

Stato di singoletto: $\uparrow \downarrow$

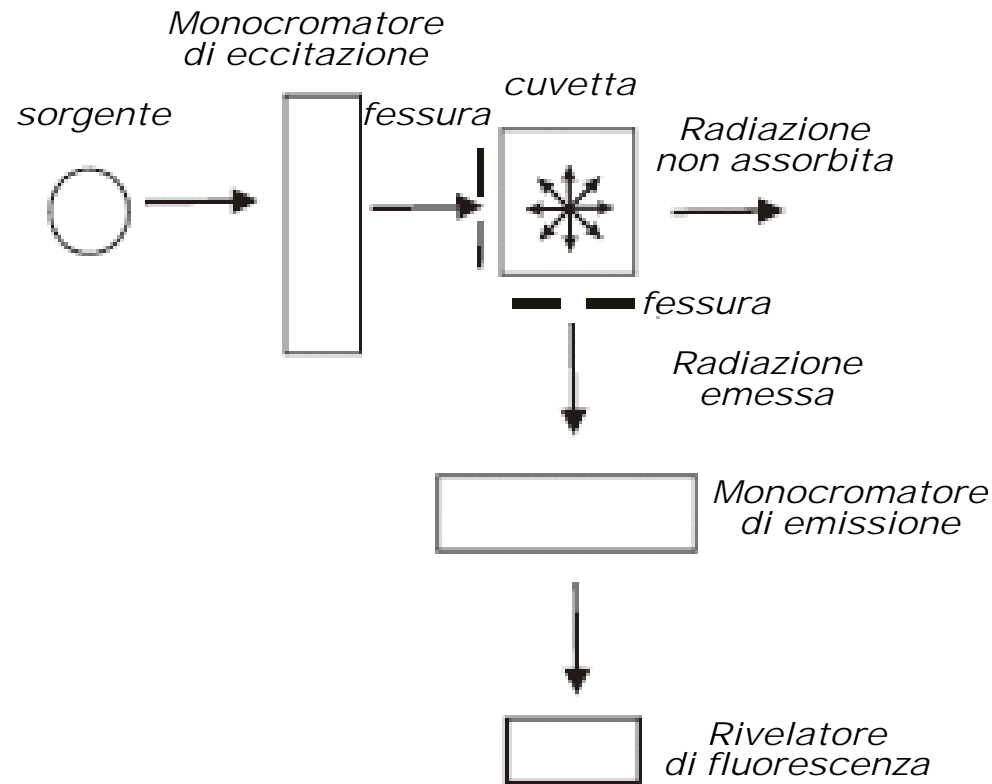
stato di tripletto: $\uparrow \uparrow$

$$F = I_0 \varepsilon c l \Phi$$

Φ = resa quantica; rappresenta l'efficienza di emissione; è un numero compreso tra 0 e 1

Elementi base di uno spettrofluorimetro

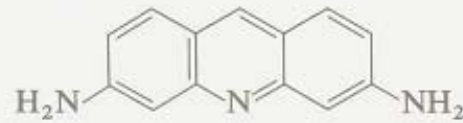
- La sorgente ed il rivelatore si trovano a 90°



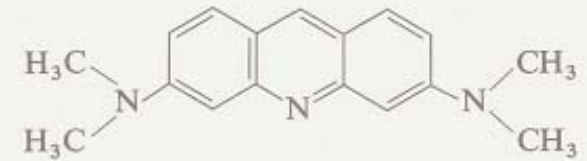
Molecole fluorescenti Usate per applicazioni Biologiche.

Per le proteine: - ANS,
dansil cloruro, rodamina;
fluoresceina

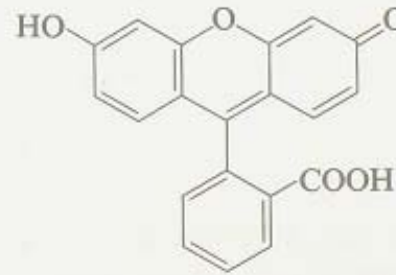
Per gli acidi nucleici: -
acridina arancione, bromuro
di etidio.



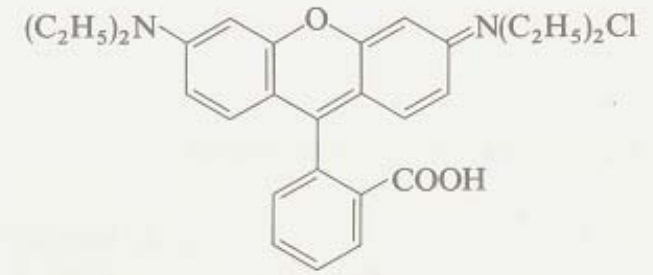
Proflavin



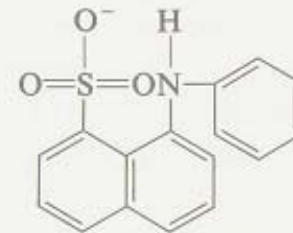
Acridine orange



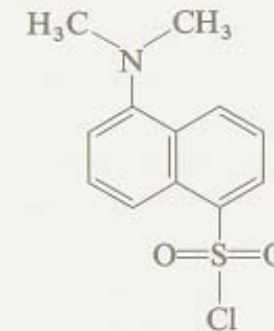
Fluorescein



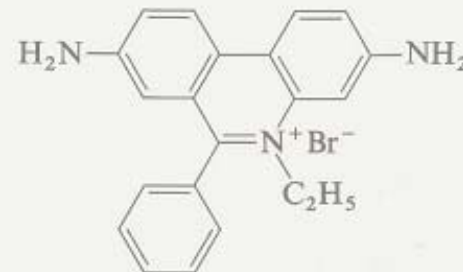
Rhodamine B



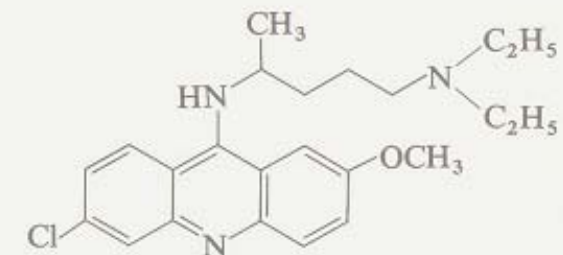
1-Anilino-8-naphthalene
sulfonate (ANS)



Dansyl chloride



Ethidium bromide



Quinacrine chloride