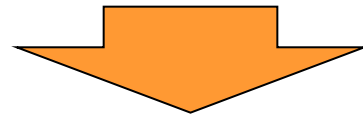
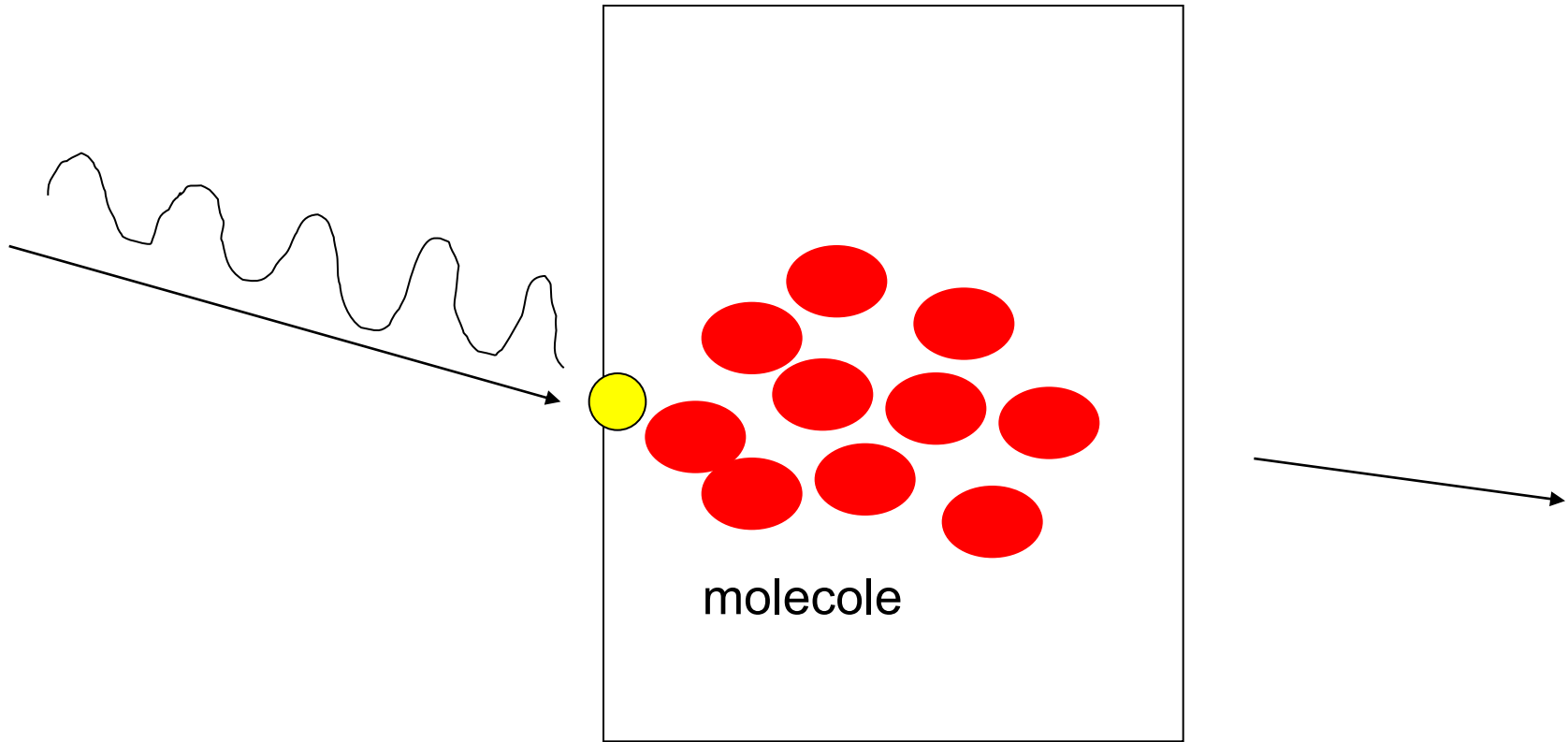


Spettroscopia

- **Assorbimento:** la radiazione viene “assorbita” dal campione e cioè l’energia della radiazione incidente viene utilizzata per delle transizioni energetiche all’interno del materiale.
- **Emissione:** Atomi o molecole che vengono eccitati a stati più elevati possono decadere a livelli più bassi emettendo radiazione (fluorescenza)
- **Scattering:** quando un’onda elettromagnetica incide su un materiale una parte viene scatterata.

Interazione fotone- molecole



Meccanica quantistica

Postulati della meccanica quantistica

1. Lo stato di un sistema di n particelle é descritto il più completamente possibile da una funzione delle coordinate di posizione per le particelle q_i al tempo t , chiamata funzione d'onda e identificata come $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n, t)$
2. La probabilità di trovare il sistema in un volume $d\tau$ con coordinate q_1, q_2, \dots, q_n, t é dato da : $\Psi^* \Psi d\tau$, con Ψ^* il complesso coniugato.
3. Ad ogni osservabile fisica (posizione, energia, momento di dipolo) di un sistema é associabile un operatore lineare H .
4. Il valor medio di qualunque osservabile fisica corrispondente all'operatore P sarà dato da

$$\bar{P} = \frac{\int \Psi^* \hat{P} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

5. Ogni operatore per posizione, momento, tempo, energia sono definiti.
6. La funzione d'onda per un sistema può essere determinato dall'equazione di Schroedinger:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Postulati della meccanica quantistica

1. Lo stato di un sistema (atomo, molecola, ...) è descritto da una funzione d'onda
2. Una quantità osservabile (energia, momento di dipolo, posizione nello spazio) è governato da un dispositivo matematico detto operatore.
3. Il risultato di una misura su uno stato può essere ottenuto prendendo il valor medio dell'operatore sullo stato. Questo risultato è detto valore di aspettazione.
4. Una transizione tra due stati di un sistema può essere indotto da una perturbazione, che è misurata da un operatore.
5. La capacità della luce di indurre transizioni nelle molecole può essere calcolata dalla sua capacità di indurre momenti di dipolo che oscillano con la luce.
6. Le direzioni preferenziali per indurre i momenti di dipolo sono fissate rispetto alla geometria delle molecole.

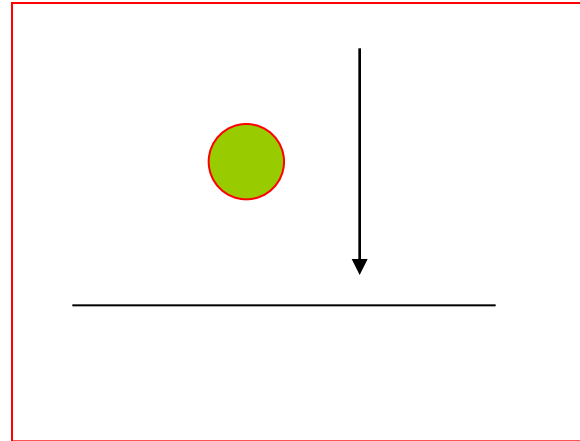
$$E_{\text{tot}} = E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}} \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{2}mv^2 + mgh = E_{\text{tot}}$$

Particella libera

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi(x) = E \psi(x)$$

$$\psi_{\pm} = N e^{\pm ikx}$$

$$\psi = C \sin kx + D \cos kx$$



Particella in una scatola

$$\left(-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \infty \right) \psi(x) = E \psi(x) \quad \text{per } x \leq 0; x \geq a$$

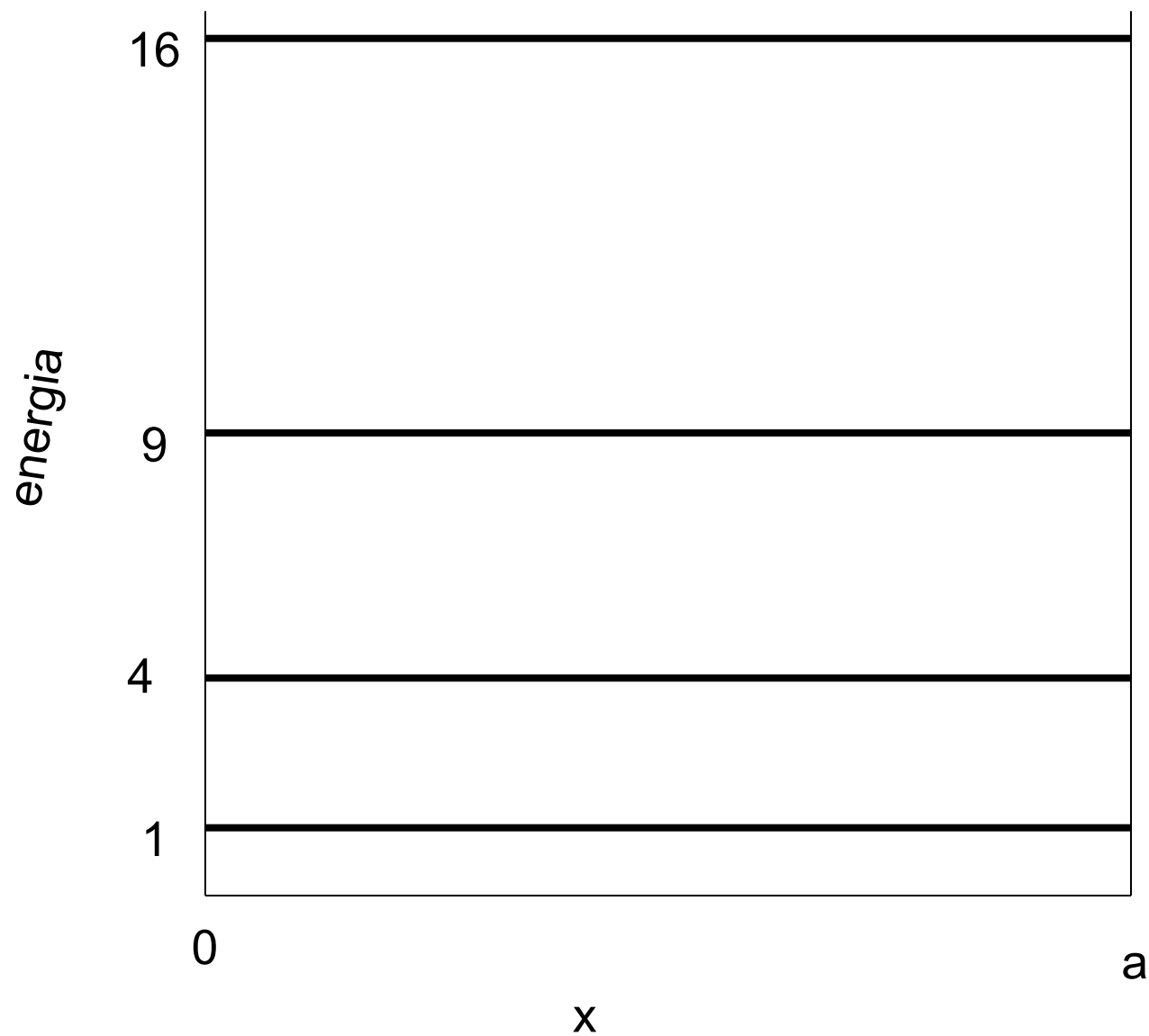
$$\left(-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi(x) = E \psi(x) \quad \text{per } 0 \leq x \leq a$$

$$\psi(x) = 0 \quad \text{per } x \leq 0; x \geq a$$

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{a} \right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a} \right) \quad n = 1, 2, \dots \quad \text{per } 0 \leq x \leq a$$

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2}$$

Particella in una scatola



Processi di assorbimento

- L'energia disponibile per i processi di assorbimento e' legata alla legge di Planck :

$$E = h\nu$$

h costante di Planck ($6.67 \cdot 10^{-27}$ erg sec)

- I livelli energetici relativi agli atomi e le molecole sono quantizzati.

Livelli energetici molecolari

I livelli energetici molecolari sono composti da:

- **Parte elettronica**, relativa ai livelli energetici degli elettroni
- **Parte vibrazionale**, relativa alla vibrazione del nucleo attorno ad una posizione di equilibrio
- **Parte rotazionale**, relativa alla rotazione dell'intera molecola

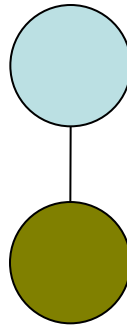
Movimento molecolare

- In generale, le molecole possono avere tre tipi di movimenti:

- Traslazionale, cioè lo spostamento di tutta la molecola

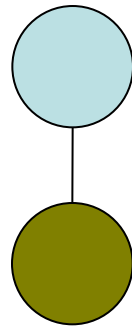
Movimento molecolare

- Rotazione



Movimento molecolare

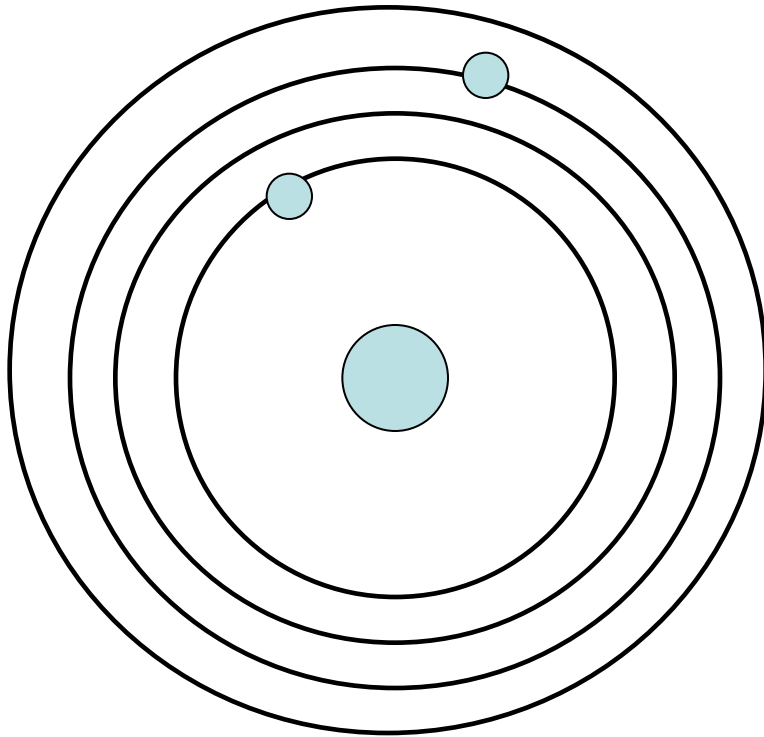
- Vibrazione



Movimento molecolare

- Tutti e tre i tipi di movimento hanno energie associate, ma solo la rotazionale e la vibrazionale hanno energie quantizzate.
- Sotto certe condizioni, il movimento **vibrazionale** e **rotazionale** di una molecola possono scambiare (assorbire o emettere) energia con una risonanza elettromagnetica- questa è la base per la spettroscopia rotazionale e vibrazionale.

Energia elettronica



$$E = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

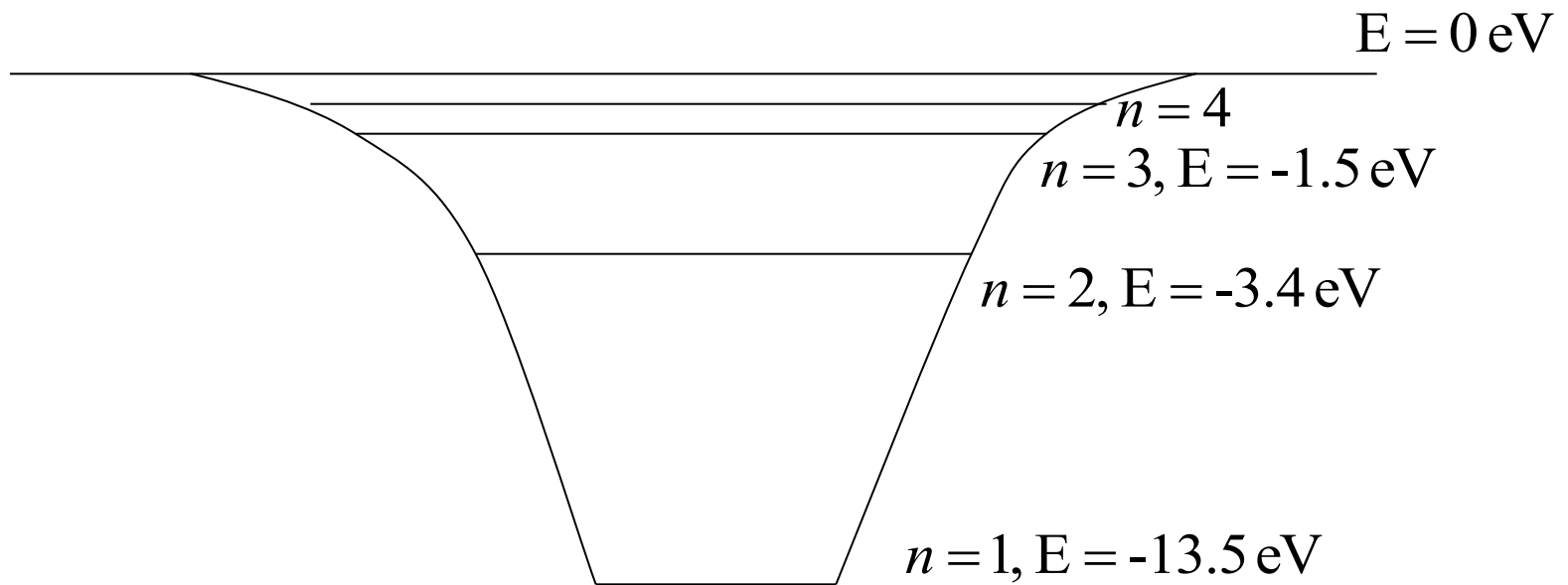
Principio di indeterminazione

$$\Delta x \Delta v \geq \frac{1}{2} \hbar$$

Energia elettronica

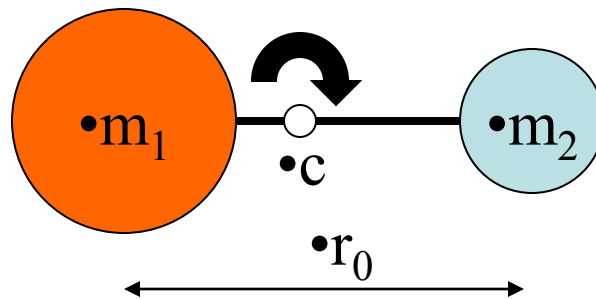
Atomo di Idrogeno:

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$



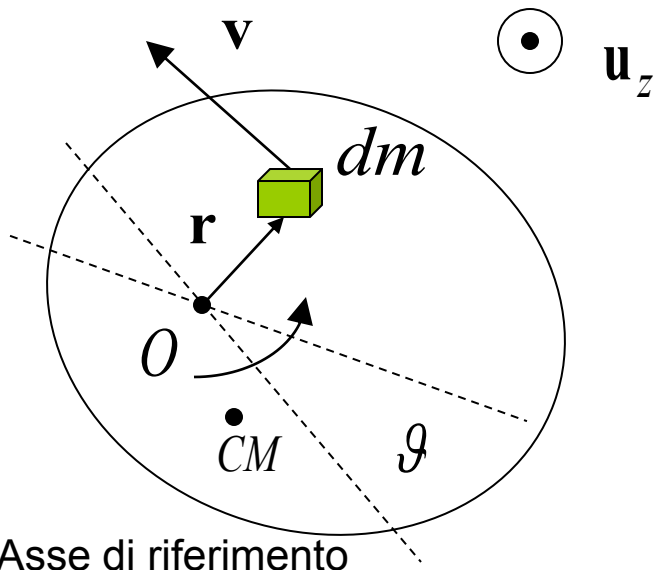
Rotazione molecolare

- Si può sperimentare con una radiazione di microonde nel caso di molecole con momenti di dipolo elettrici cioè molecole diatomiche eteronucleari.
- Può essere usata per determinare le lunghezze di legame in piccole molecole



Rotazione nel piano

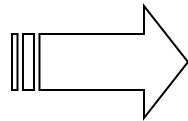
- Consideriamo un corpo di due dimensioni, che possa ruotare intorno ad un asse fisso



$$\mathbf{L}_O = \sum_i (\mathbf{r}_i \times m_i \mathbf{v}_i) \rightarrow \int (\mathbf{r} \times \mathbf{v}) dm$$

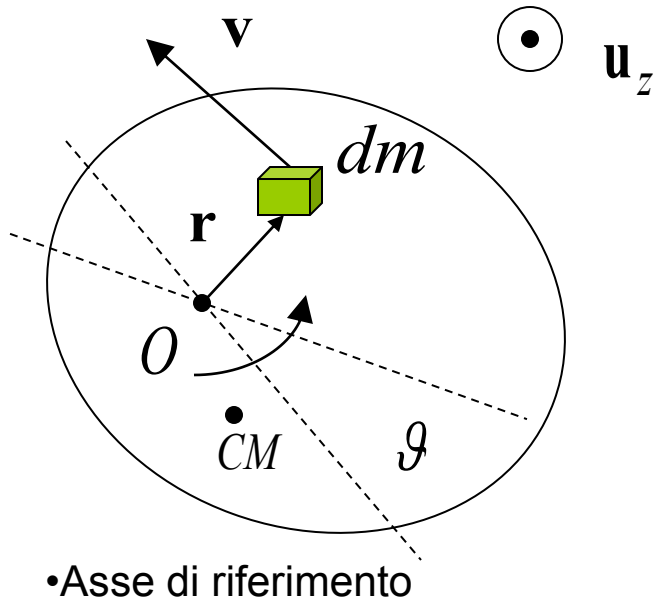
- Poichè

$$\mathbf{r} \perp \mathbf{v}$$



$$\mathbf{L}_O = \int r v dm \mathbf{u}_z$$

Rotazione nel piano



•Notiamo che il momento angolare e il momento della risultante delle forze esterne sono perpendicolari al piano e paralleli al versore \mathbf{u}_z

•Inoltre si ha che:

$$v = r \frac{d\theta}{dt}$$

•E quindi

$$\mathbf{L}_O = \int r v dm = \int r r \frac{d\theta}{dt} dm = \frac{d\theta}{dt} \int r^2 dm$$

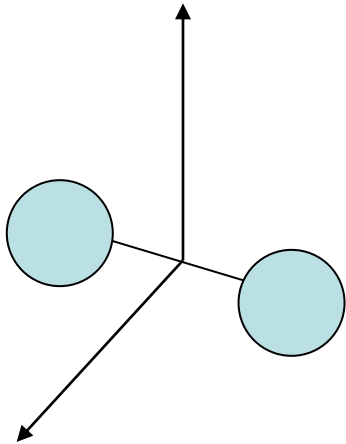
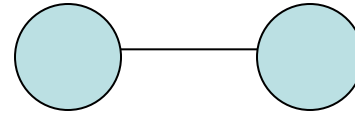
•La
quantità

$$I_O = \int r^2 dm$$

• prende il nome di **momento di inerzia**

Energia rotazionale

Considerando una molecola diatomica:



Consideriamo la rotazione del centro di massa attorno ai due assi perpendicolari alla linea che collega i due nuclei

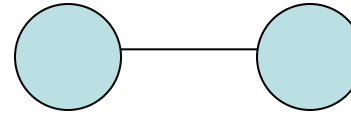
La rotazione della molecola attorno al suo asse e' dovuto solo alla sua nuvola elettronica: energia elettronica

$$E_k = \frac{1}{2} (I\omega^2) = \frac{(I\omega)^2}{2I} = \frac{(\text{momento angolare})^2}{2I}$$

$$\text{momento angolare} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)}$$

Energia rotazionale

Considerando una molecola diatomica:



Energia rotazionale:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1)$$

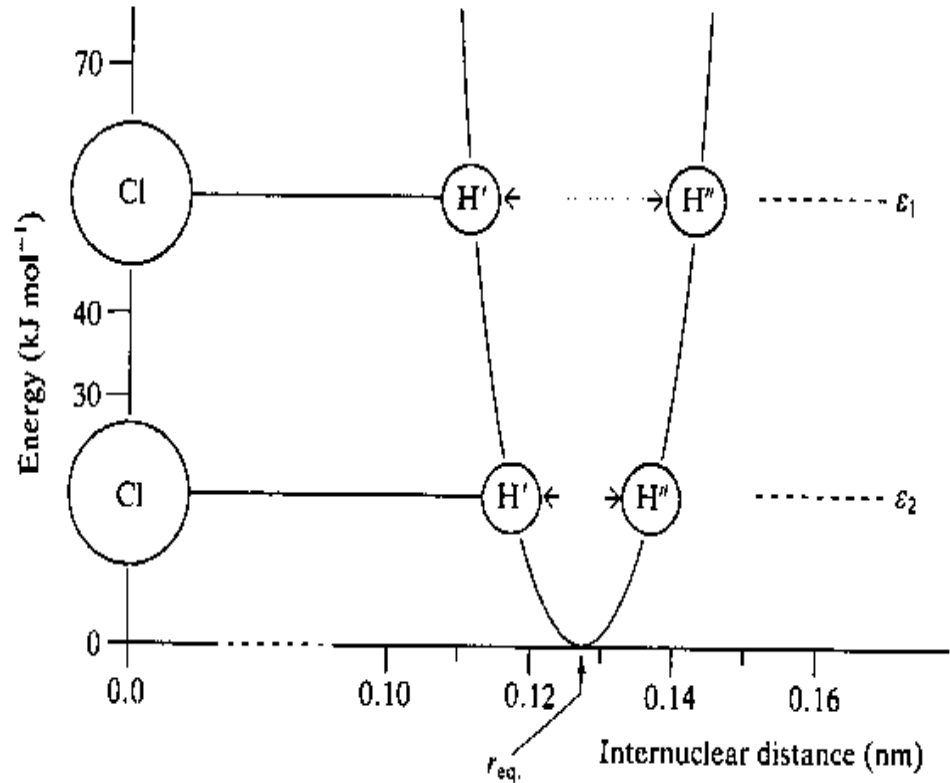
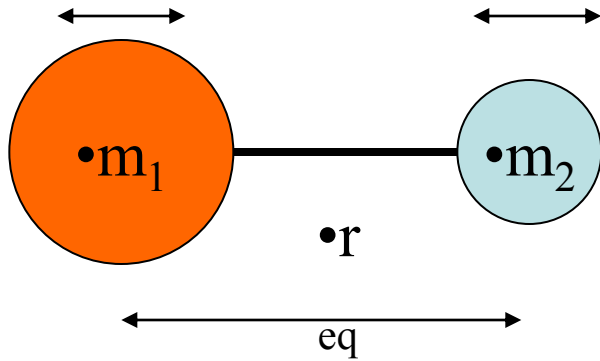
J numero quantico rotazionale

Regola di selezione : $\Delta J = \pm 1$

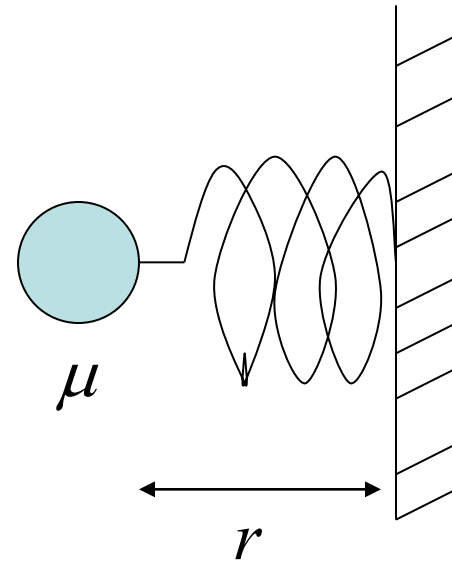
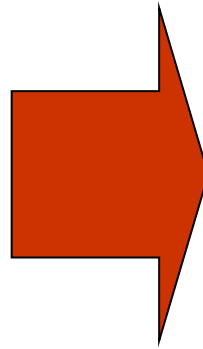
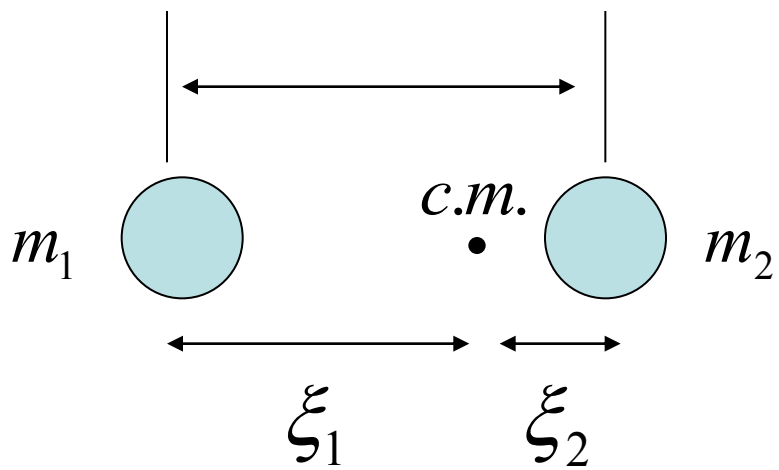
L'energia rotazionale è indipendente dall'interazione tra atomi e corrisponde al grosso della morfologia molecolare e cioè al momento di inerzia della molecola.

Utilizzando quindi le microonde si può utilizzare i dati spettroscopici per ottenere le dimensioni molecolari.

Energia vibrazionale: Oscillatore armonico semplice



Energia vibrazionale



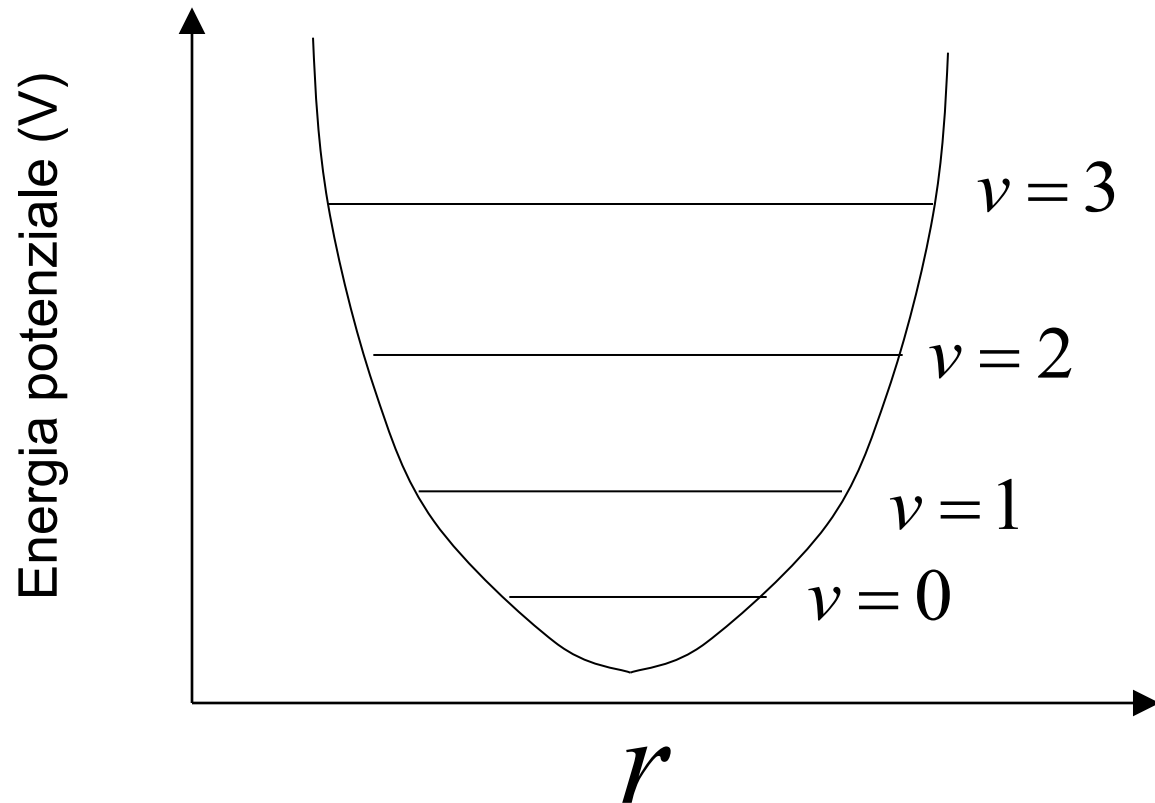
$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

$$F = -k(r - r_0)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Energia vibrazionale: oscillatore armonico semplice

$$E_v = h\nu_0\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad V = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$$



Regole di selezione per l'oscillatore

Oscillatore armonico:

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \nu_0 \text{ frequenza classica di oscillazione}$$

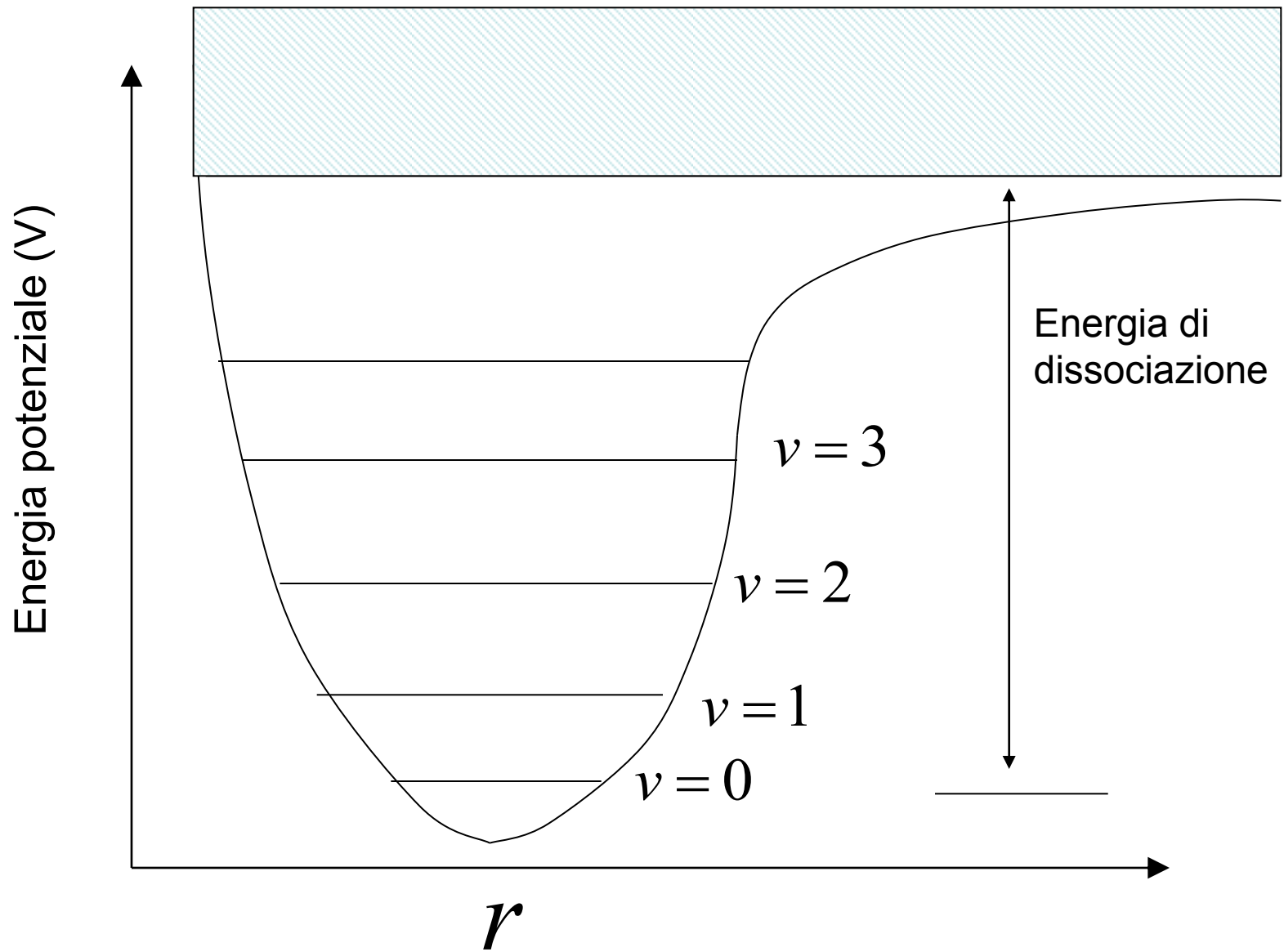
$$\Delta v = \pm 1$$

$$v = \frac{1}{h} \Delta E = \frac{1}{h} \left[h\nu_0 \left(v + \frac{3}{2} \right) - h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] = \nu_0$$

Oscillatore anarmonico:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad \text{alti numeri sono improbabili}$$

Energia vibrazionale: molecola

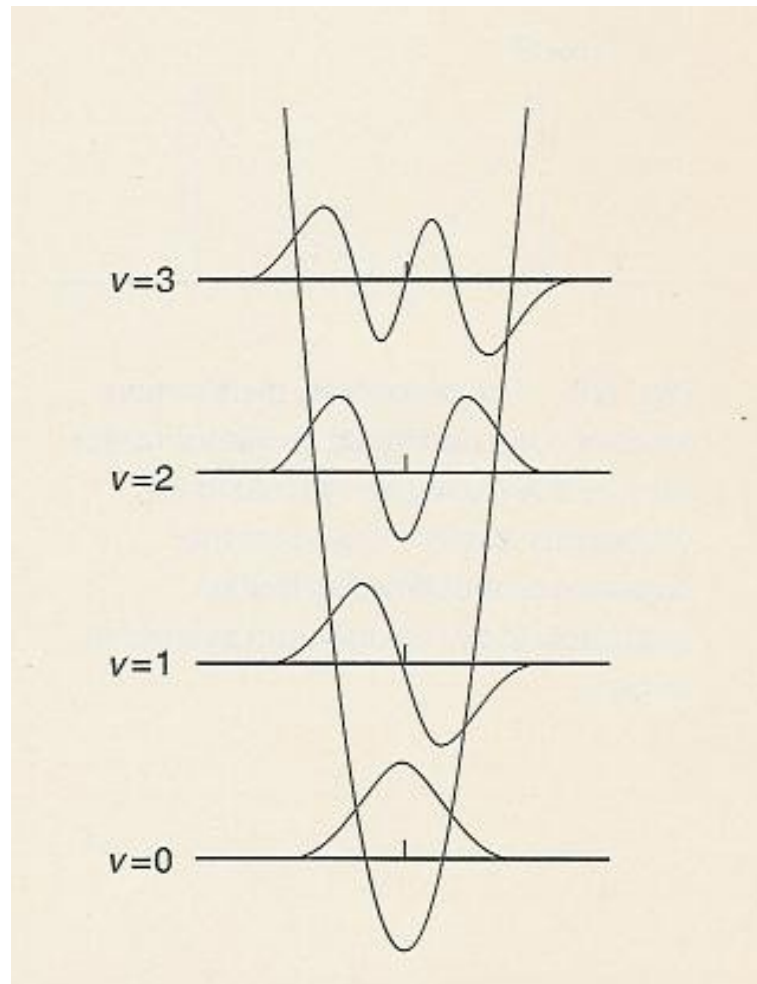


Oscillatore armonico semplice

- Si noti che $E_0 \neq 0 \rightarrow$ la molecola è sempre in vibrazione e mai perfettamente in quiete

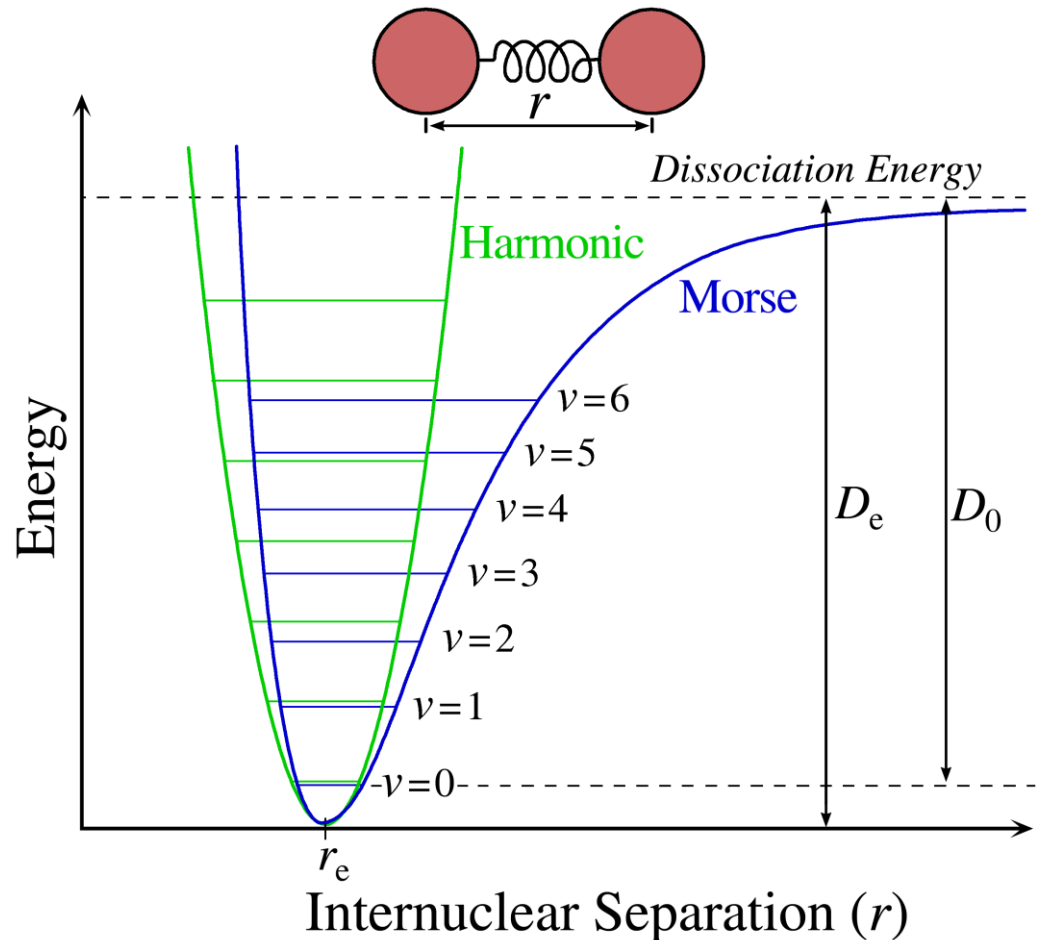


- Principio di indeterminazione di Heisenberg

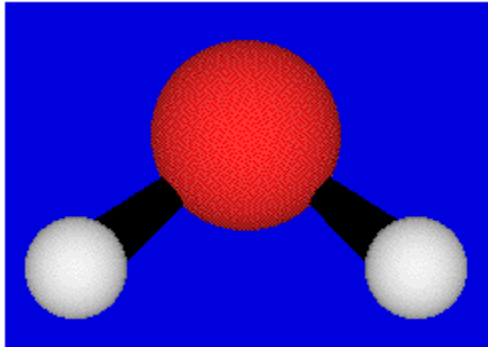


•L'oscillatore anarmonico

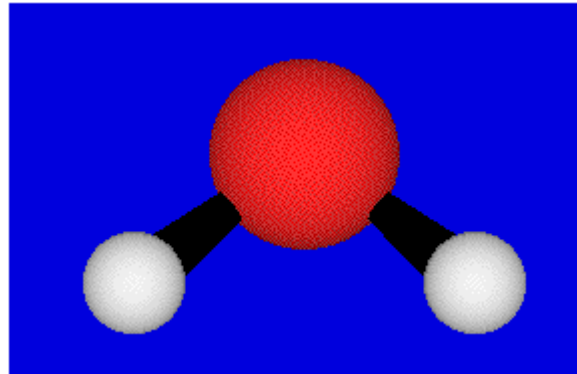
- Nella realtà, stirare e comprimere un legame non è energeticamente equivalente
- La spaziatura tra i livelli energetici decresce con l'aumentare di ν



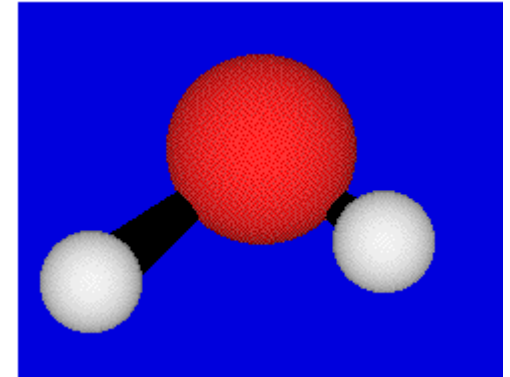
•Modi Normali



•Symmetric stretch
 3652 cm^{-1}



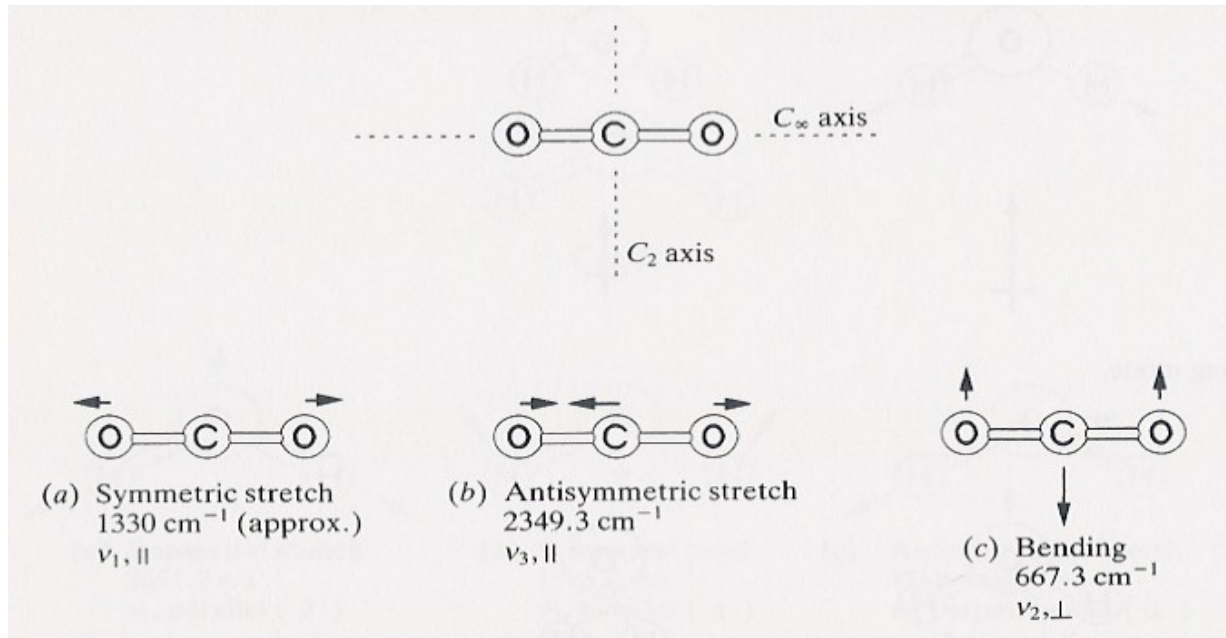
•Symmetric bend
 1595 cm^{-1}



•Antisymmetric stretch
 3756 cm^{-1}

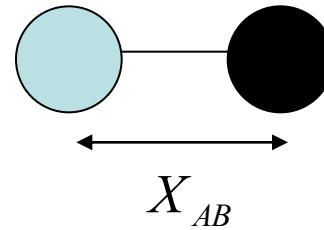
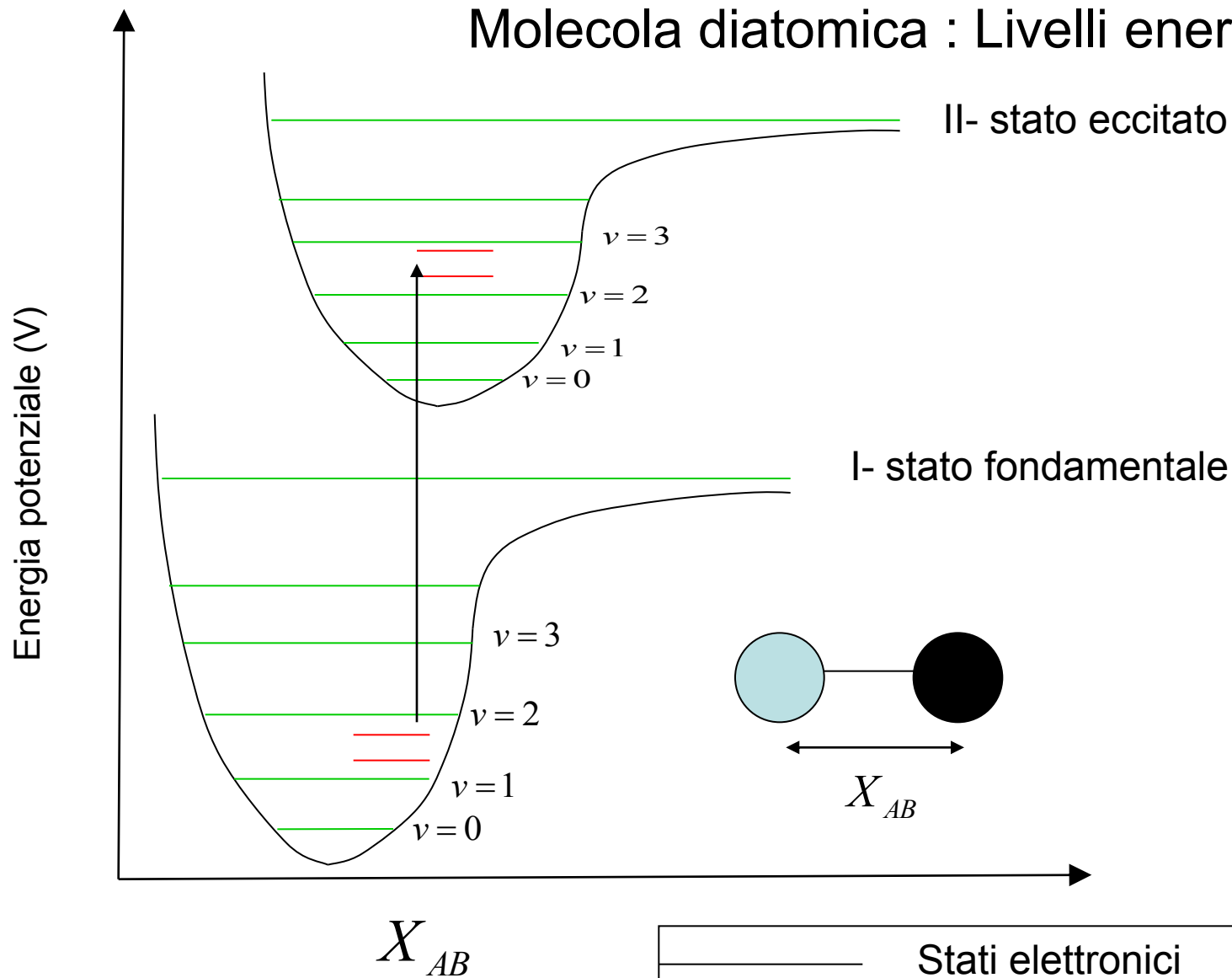
- I modi normali hanno livelli energetici che sono indipendenti tra loro e possono interagire con la radiazione separatamente
- Qualunque vibrazione può essere descritta come una combinazione lineare dei modi normali.




Molecole Poliatomiche



- Un dipolo elettrico variante è necessario perchè un modo normale possa dare uno spettro
- Lo stiramento simmetrico (come in figura) non produce uno spettro vibrazionale

Molecola diatomica : Livelli energetici



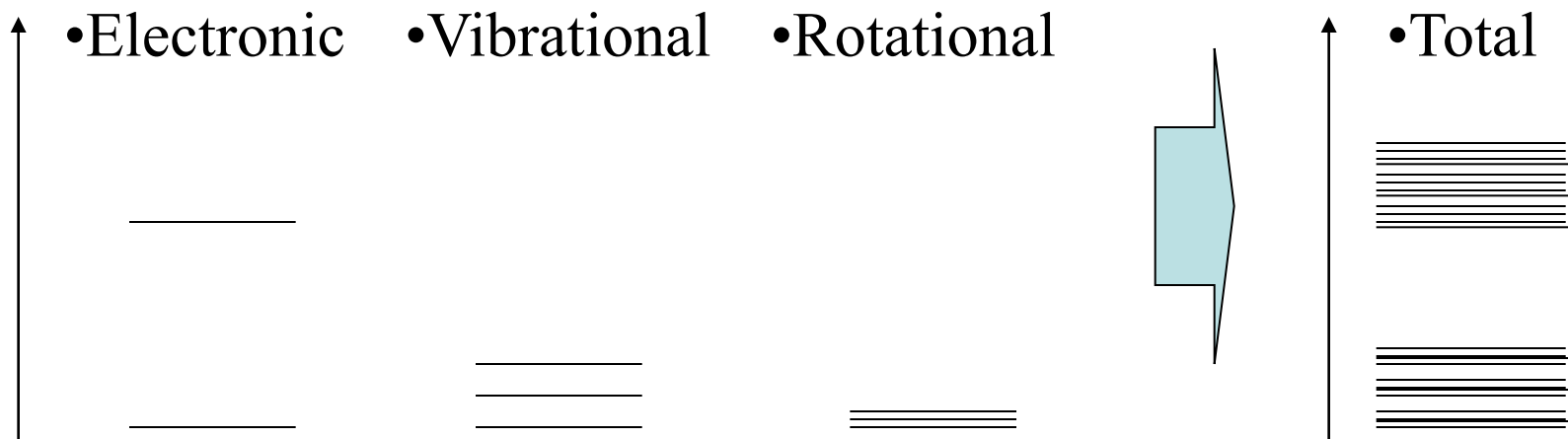
	Stati elettronici
	Livelli rotazionali
	Livelli vibrazionali

Approssimazione di Born-Oppenheimer

- La scala dei tempi per le rotazioni (10^{-11}s) è diversi ordini di grandezza più lunga di quella per le vibrazioni (10^{-13}s), che a sua volta è diversi ordini di grandezza più lunga delle transizioni elettroniche (10^{-15}s)
- L'influenza di ciascuna di questi fenomeni può quindi essere vista separatamente e i livelli energetici sono semplicemente la somma dei contributi energetici da questi tre fenomeni.

Combinare i livelli energetici elettronici, vibrazionali e rotazionali

- Le differenze energetiche tra livelli energetici rotazionali sono più piccole delle differenze tra i livelli vibrazionali, che a loro volta sono più piccole delle differenze in energia tra i livelli elettronici.
- Per descrivere uno stato energetico molecolare, i tre contributi vanno semplicemente sommati.
- Si combinano i livelli energetici vibrazionali con ciascuno dei livelli energetici elettronici e poi si combinano i livelli energetici rotazionali con ciascuna combinazione di questi.



Condizioni di assorbimento nel caso di un dipolo

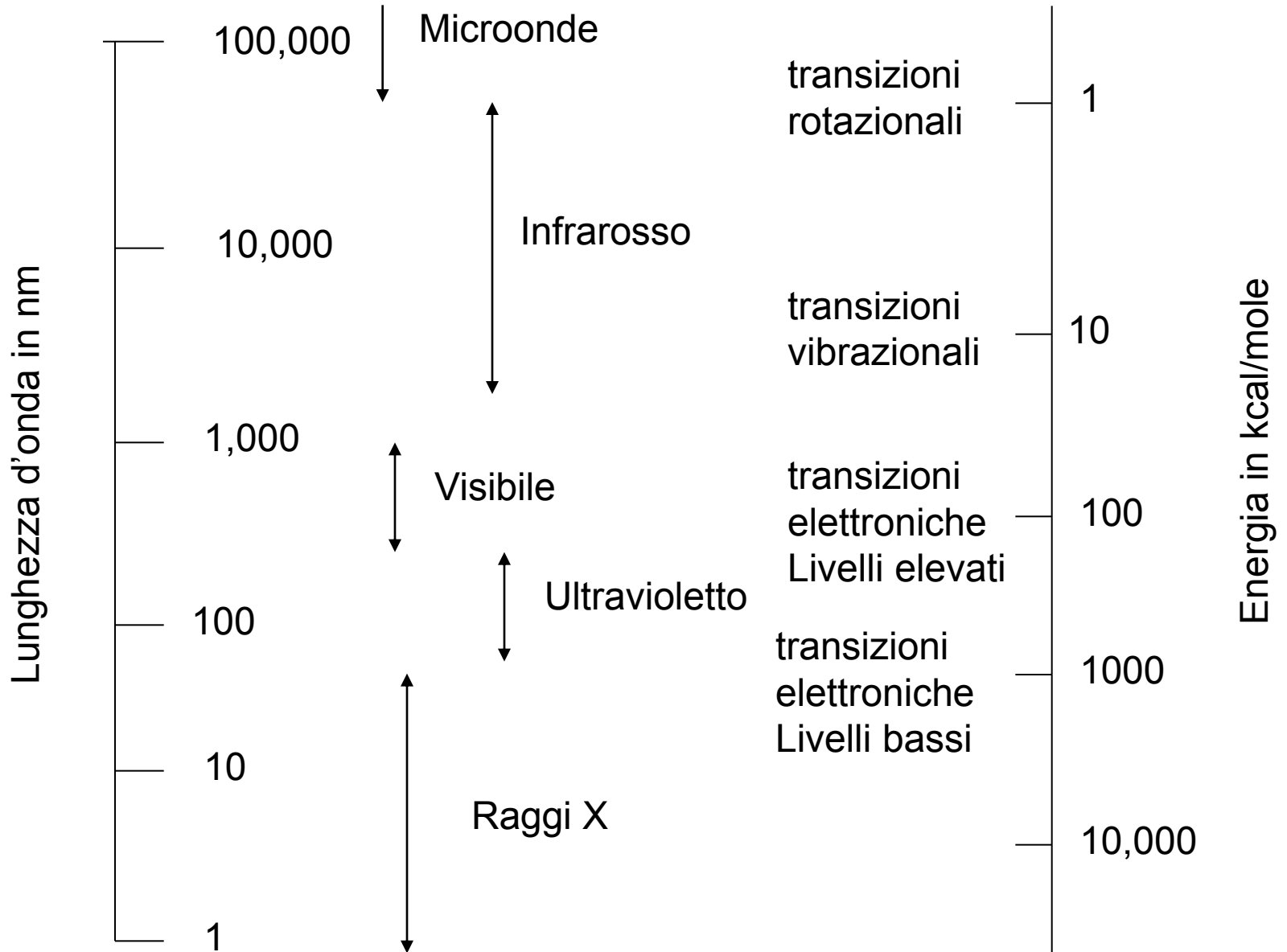
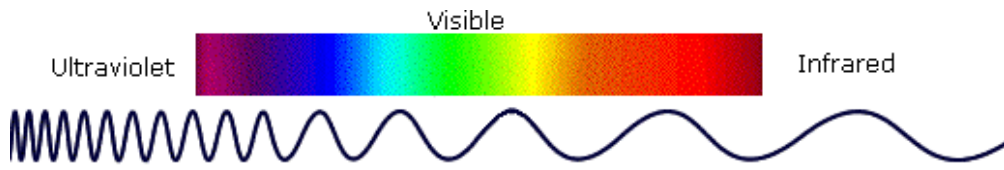
La radiazione elettromagnetica deve contenere fotoni che abbiano energie corrispondenti alle transizioni permesse.

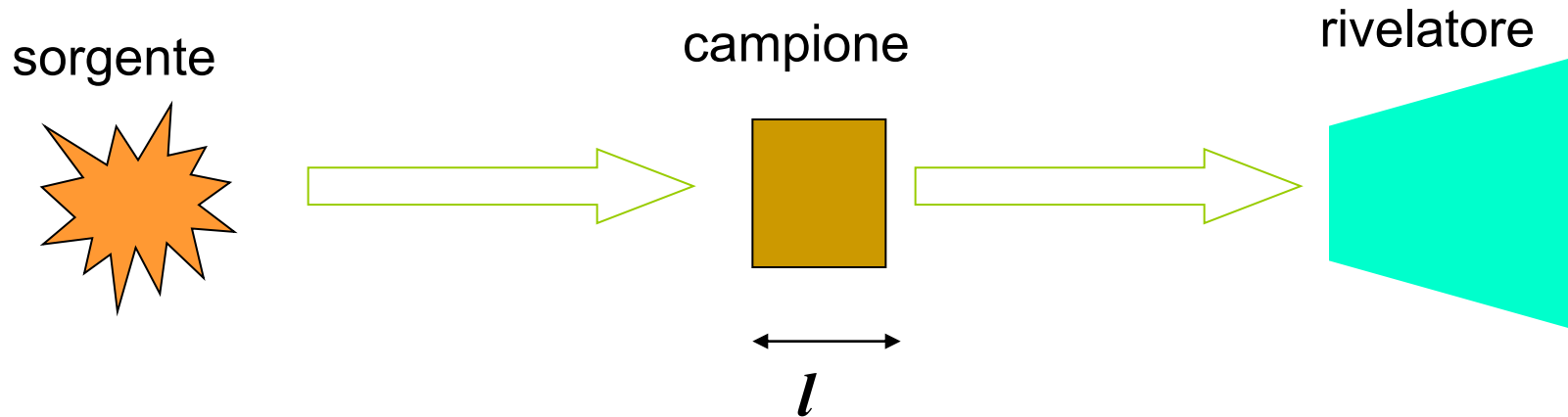
Inoltre la molecola deve essere messa in condizioni di interagire con la radiazione elettromagnetica:

Dipolo: **E** e **p** interagiscono

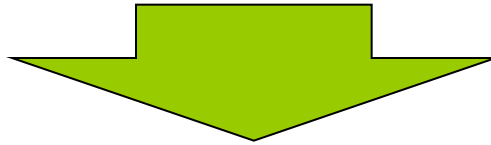
Se **E** è parallelo al dipolo, l'oscillatore assorbe energia.

Se **E** è perpendicolare al dipolo, il rotatore assorbe energia





- Campione sufficientemente piccolo in modo che l'intensità della luce sia la stessa



- La frazione della luce assorbita $-dI/I$ deve essere proporzionale al numero delle molecole assorbite

$$-\frac{dI}{I} = C\varepsilon' dl \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{I_0}{I} = C\varepsilon' l$$

Processi di assorbimento di soluzioni

$$I = I_0 e^{-\varepsilon'lc} = I_0 10^{-\varepsilon lc}$$

Legge di Beer-Lambert

dove:

I e' l'intensita' della radiazione trasmessa

I_0 e' l'intensita' della radiazione incidente

l e' lo spessore della cuvetta

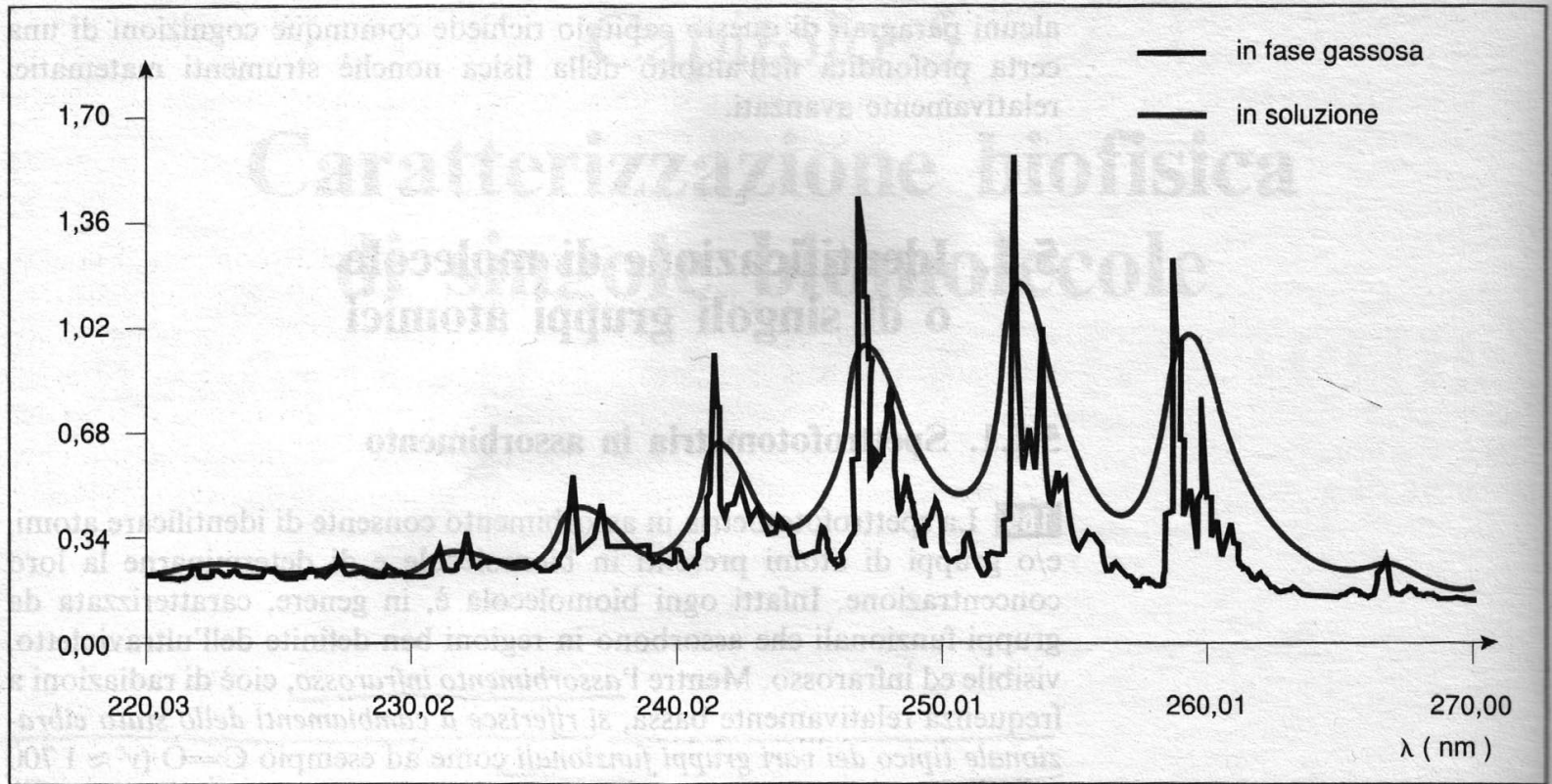
c e' la concentrazione della soluzione (moli/litro)

ε e' il coefficiente di estinzione molare ($\frac{\text{litri}}{\text{cm moli}}$)

ε presenta valori in genere compresi tra 10 e $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Spettro del benzene in fase gassosa ed in fase liquida

Densità ottica (OD) o assorbanza



Molecole in soluzione: spettri continui (invece che picchi) formati dalla sovrapposizione di varie bande

L'informazione vibrorotazionale è quasi completamente persa.

Spettro del benzene in fase gassosa ed in fase liquida

Spettri continui in soluzione **motivi:**

1. Per ogni energia vibrazionale ci sono numerosi livelli rotazionali non risolti a causa dei **continui urti**
2. Il momento di dipolo della molecola eccitata interagisce con i dipoli permanenti o indotti del solvente, per cui ogni molecola si trova in un microambiente diverso e quindi il suo spettro di assorbimento (ma anche di fluorescenza) sarà leggermente diverso da quello delle altre molecole del campione. La sovrapposizione annulla la struttura vibrazionale e rende continuo lo spettro.

Cromoforo: insieme di atomi di una molecola su cui è localizzato un orbitale molecolare ed i cui elettroni sono coinvolti nella transizione elettronica

Vibrazioni di molecole poliatomiche

Le vibrazioni di molecole poliatomiche sono più complesse.

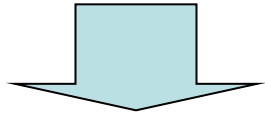
Se una molecola contiene N atomi, ci sono 3 coordinate per ogni atomo quindi $3N$ coordinate di cui 3 traslazionali e 3 rotazionali.

Quindi $3N-6$ sono il numero dei gradi di libertà vibrazionali

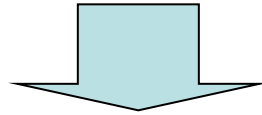
Spettroscopia a infrarosso

Le energie rotazionali non sono osservate nel caso di sostanze in soluzione

Lontano infrarosso \longrightarrow Vicino infrarosso

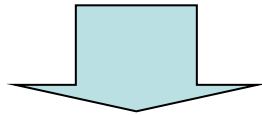


Energie rotazionali



Energie vibrazionali

In genere nel vicino infrarosso gli spettri di assorbimento sono molto dettagliati e ricchi di informazione



$3N-6$ modi di vibrazione

Spettroscopia a infrarosso

- Le energie dei fotoni nel lontano infrarosso corrispondono alle transizioni tra livelli vibrazionali
- In biologia, la spettroscopia infrarosso è maggiormente usata per quantificare la struttura secondaria o verificarne i cambiamenti.

a. Oscillatore armonico

- Modello classico per la vibrazione di legame
 - La caratteristica qualificante dell'oscillatore armonico è che la sua frequenza ν è indipendente dall'ampiezza.
 - Consideriamo una massa m con una molla attaccata ad una massa infinita (muro).

Per ciascuna estensione x , la massa sperimenta una forza opposta: $F = -kx$

k è la costante della forza, caratteristica per ciascun legame.

Inoltre, da Newton, sappiamo che $F = ma = m \left(\frac{d^2x}{dt^2} \right)$

$$\text{Quindi, } \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{k}{m}x \quad \text{and} \quad \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0$$

Una soluzione possibile: $x = A \exp[i\omega t] + B \exp[-i\omega t]$

$$\frac{dx}{dt} = i\omega[A \exp[i\omega t] - B \exp[-i\omega t]]$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2[A \exp[i\omega t] + B \exp[-i\omega t]]$$

$$-\omega^2 = -\frac{k}{m}; \quad \omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\text{Quindi, } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Al punti di massima estensione, $x \equiv x_o, t \equiv t_o, \nu = \frac{dx}{dt} = 0$

$$x_o = A \exp[i\omega t_o] + B \exp[-i\omega t_o]$$

$$\frac{dx}{dt} = 0 = A \exp[i\omega t_o] - B \exp[-i\omega t_o]; \text{ solve for } A, B$$

$$A = \frac{1}{2} x_o \exp[-i\omega t_o]; \quad B = \frac{1}{2} x_o \exp[i\omega t_o]$$

$$x = \frac{1}{2} x_o (\exp[i\omega(t-t_o)] + \exp[-i\omega(t-t_o)])$$

Quindi, $x = x_o \cos[\omega(t-t_o)]$, since $\cos y = \frac{\exp[iy] + \exp[-iy]}{2}$

$$E = K.E. + P.E. = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} k x^2$$

b. La versione quantomeccanica fa uso del modello classico ma aggiunge la quantizzazione.

$$\hat{H}\psi_n(x) = E\psi_n(x)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} k x^2 \right) \psi_n(x) = E\psi_n(x)$$

soluzioni possibili: $\psi_n(\xi) = \left(\frac{\sqrt{\beta/\pi}}{2^n n!} \right) H_n(\xi) \exp[-\xi^2/2]$ $n = 0, 1, 2, \dots$

$$\beta = m v_o / \hbar$$

$$\xi = \sqrt{\beta} x$$

$H_n(\xi) \equiv$ Polinomi di Hermite

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar v_o$$

$$H_0 = 1$$

$$H_1 = 2\xi$$

$$H_2 = 4\xi^2 - 2$$

$$H_3 = 8\xi^3 - 4\xi$$

• Il livello energetico più basso è chiamato “energia di punto zero”. Anche a $T = 0$ K, la molecola ha questa quantità di energia.

• c. La situazione è analoga per due masse paragonabili collegate ad una molla a meno che si faccia uso della

• “*massa ridotta*” (μ) del sistema :

$$\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}; \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b} = \frac{m_a + m_b}{m_a m_b}$$

$$\text{Quindi, } \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

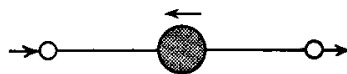
• Una sostituzione isotopica causerà uno shift della frequenza di vibrazione. Per esempio, rimpiazzare ^{12}C per ^{13}C significa shiftare la vibrazione di 37 cm^{-1} .

d. Numero di transizione vibrazionale.

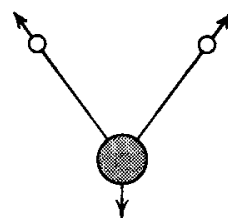
- Una molecola con N atomi ha $3N$ “*gradi di libertà*.”
- Tre sono translazionali, e 2 (se lineari) o 3 (se non lineari) sono rotazionali.
- I rimanenti ($3N-5$, se lineari; $3N-6$, se non-lineari) sono modi di libertà vibrazionali.
-



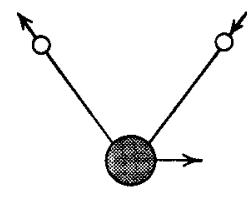
(1) Symmetrical stretching ($\nu_s \text{ CO}$),
 $1340 \text{ cm}^{-1} (7.46 \mu)$



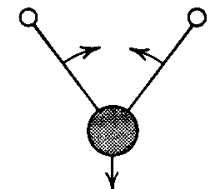
(2) Asymmetrical stretching ($\nu_{as} \text{ CO}$),
 $2350 \text{ cm}^{-1} (4.26 \mu)$



Symmetrical stretching ($\nu_s \text{ OH}$),
 $3652 \text{ cm}^{-1} (2.74 \mu)$



Asymmetrical stretching ($\nu_{as} \text{ OH}$),
 $3756 \text{ cm}^{-1} (2.66 \mu)$

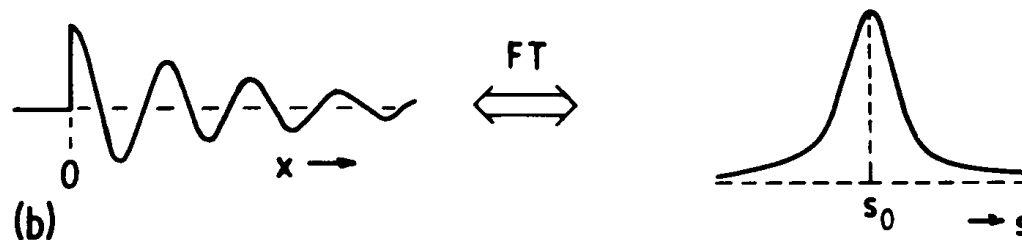


Scissoring ($\delta_s \text{ HOH}$),
 $1596 \text{ cm}^{-1} (6.27 \mu)$

e. **IR dipoli di transizione.** Per ch  una vibrazione abbia una transizione di dipolo significativa, nel legame in considerazione deve verificarsi un cambiamento del momento di dipolo con uno spostamento. (Dove O₂ non ha spettro infrarosso, CO ce l'ha.)

f. **Strumentazione.** Tutti i moderni spettrofotometri a infrarosso sono strumenti con *trasformata di Fourier* (FT).

- - In un spettrofotometro convenzionale, le lunghezze d'onda di interesse vengono campionate consecutivamente.
- - Quindi, un certo risparmio di tempo potrebbe essere ottenuto se tutte le lunghezze d'onda venissero campionate simultaneamente.
- - Questo   svolto da uno spettrofotometro FT.
- La *trasformata di Fourier*   chiamata cos  da Joseph Fourier, che ha mostrato come qualunque funzione periodica pu  essere rappresentata come la somma di una serie infinita di seni e coseni.
- Per esempio una variazione sinusoidale in ampiezza rispetto al tempo pu  essere equamente rappresentata come una funzione della frequenza:

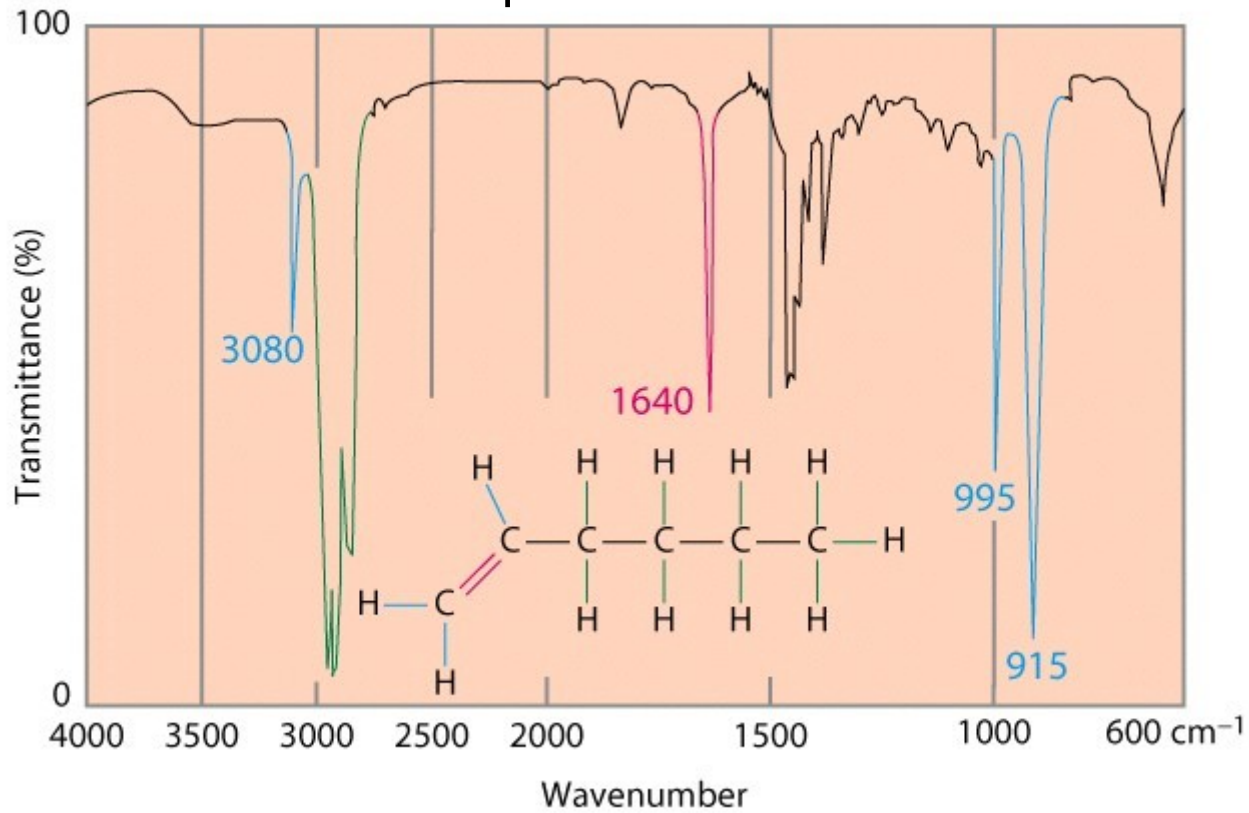


$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp[-i2\pi\nu t] dt; \quad \exp[-ix] = \cos x - i \sin x$$

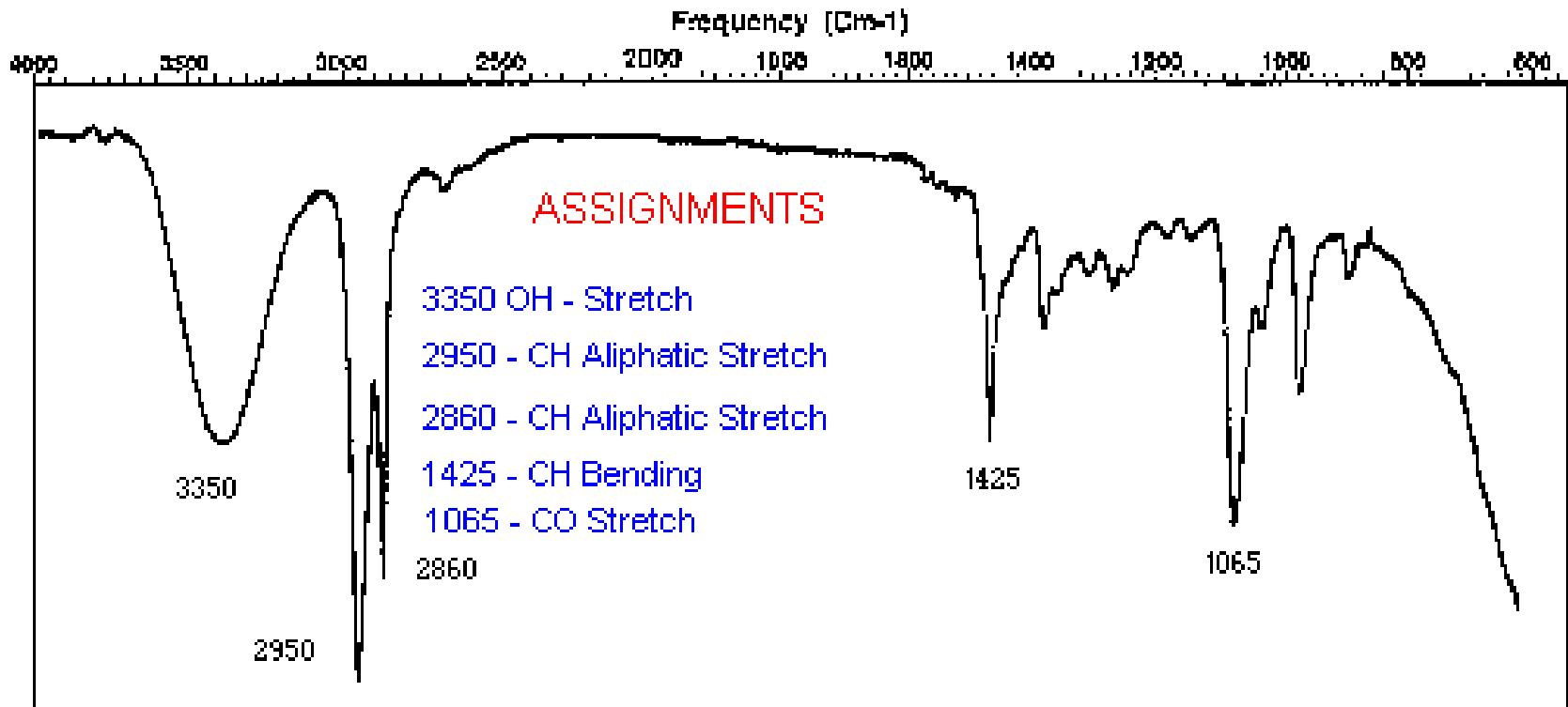
$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\nu) \exp[i2\pi\nu t] d\nu; \quad \exp[ix] = \cos x + i \sin x$$

Regioni dello spettro

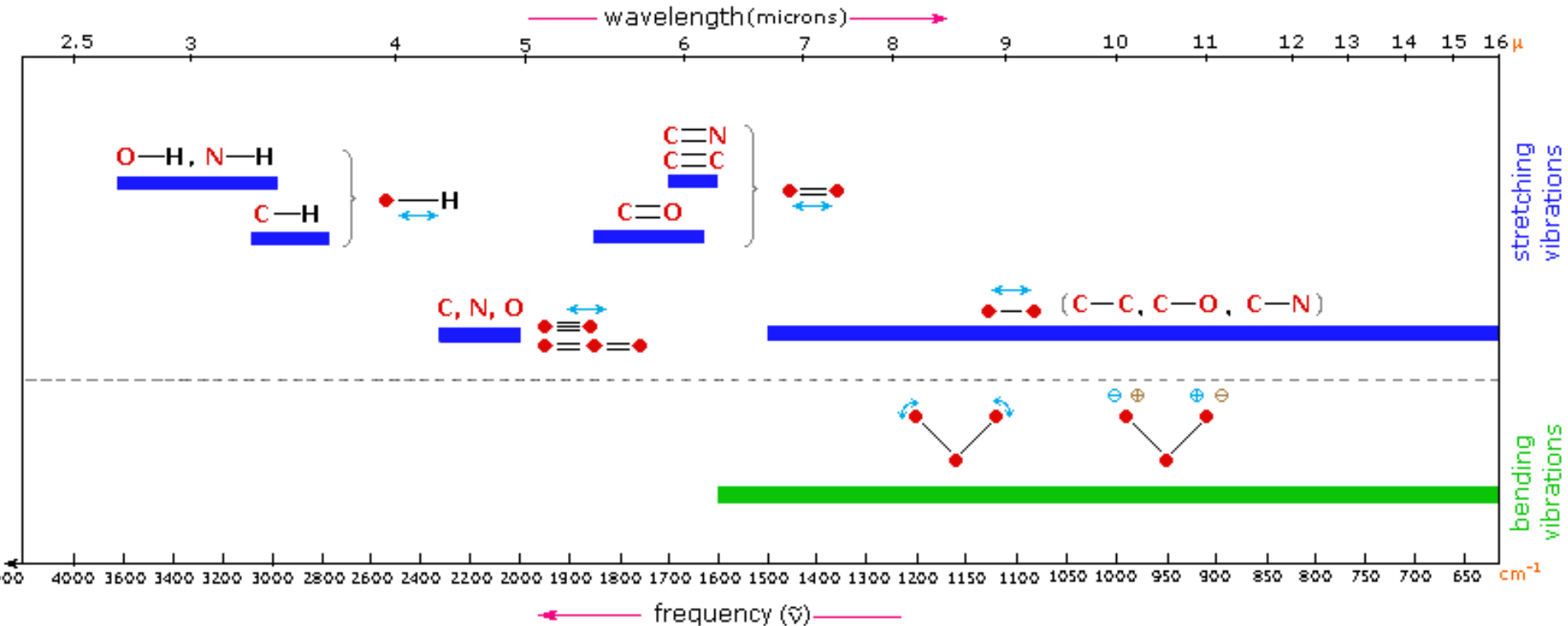
• IR spectrum of 1-hexene



Spettroscopia a infrarosso



Spettroscopia a infrarosso



Conversione $\rightarrow x \text{ nm} = 10,000,000 / x \text{ cm}^{-1}$

Gruppi Funzionali

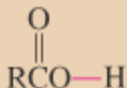


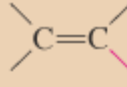
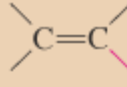
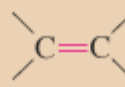
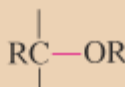
$$\nu \propto \sqrt{\frac{\text{bond strength}}{\text{mass}}}$$

- Gruppi con atomi leggeri hanno una frequenza più alta di gruppi con atomi più pesanti
- Modi-stretching hanno normalmente frequenze più alte che modi bending
- Più forte è il legame più alta la frequenza:
(legame triplo > legame doppio > legame singolo)

• Vibrazioni caratteristiche importanti

- N-H: Uno o due picchi tra 3500-3300cm⁻¹
- O-H: Picco largo tra 3650-3200cm⁻¹
- C=O: Picco forte e stretto tra 1820-1660cm⁻¹

TABLE 11-4 Characteristic Infrared Stretching Wavenumber Ranges of Organic Molecules

Bond or functional group	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Bond or functional group	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)
RO—H (alcohols)	3200–3650	RC≡N (nitriles)	2220–2260
 (carboxylic acids)	2500–3300	 (aldehydes, ketones)	1690–1750
R ₂ N—H (amines)	3250–3500	 (esters)	1735–1750
RC≡C—H (alkynes)	3260–3330	 (carboxylic acids)	1710–1760
 (alkenes)	3050–3150	 (alkenes)	1620–1680
—C—H (alkanes)	2840–3000	 (alcohols, ethers)	1000–1260
RC≡CH (alkynes)	2100–2260		

Spettroscopia a infrarosso

Typical Infrared Absorption Frequencies

Stretching Vibrations

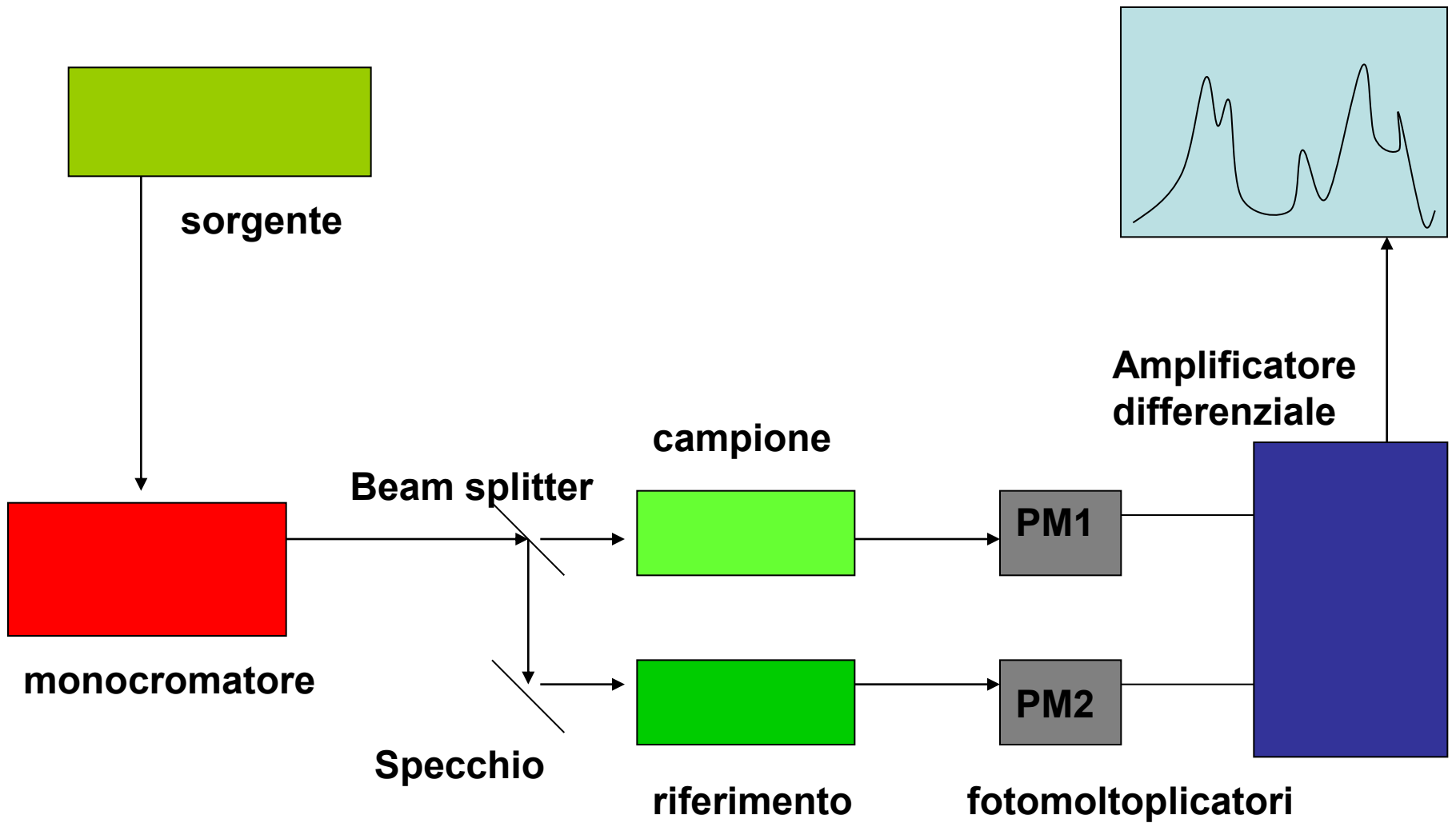
Bending Vibrations

<u>Functional Class</u>	Range (nm)	Intensity	Assignment	Range (nm)	Intensity	Assignment
Alkanes	2850-3000	str	CH ₃ , CH ₂ & CH 2 or 3 bands	1350-1470 1370-1390 720-725	med med wk	CH ₂ & CH ₃ deformation CH ₃ deformation CH ₂ rocking
<u>Alkenes</u>	3020-3100 1630-1680 1900-2000	med var str	=C-H & =CH ₂ (usually sharp) C=C (symmetry reduces intensity) C=C asymmetric stretch	880-995 780-850 675-730	str med med	=C-H & =CH ₂ (out-of-plane bending) cis-RCH=CHR
Alkynes	3300 2100-2250	str var	C-H (usually sharp) C≡C (symmetry reduces intensity)	600-700	str	C-H deformation
<u>Arenes</u>	3030 1600 & 1500	var med-wk	C-H (may be several bands) C=C (in ring) (2 bands) (3 if conjugated)	690-900	str-med	C-H bending & ring puckering
<u>Alcohols & Phenols</u>	3580-3650 3200-3550 970-1250	var str str	O-H (free), usually sharp O-H (H-bonded), usually broad C-O	1330-1430 650-770	med var-wk	O-H bending (in-plane) O-H bend (out-of-plane)
<u>Amines</u>	3400-3500 (dil. soln.) 3300-3400 (dil. soln.) 1000-1250	wk wk med	N-H (1°-amines), 2 bands N-H (2°-amines) C-N	1550-1650 660-900	med-str var	NH ₂ scissoring (1°-amines) NH ₂ & N-H wagging (shifts on H-bonding)

Typical Infrared Absorption Frequencies

	Stretching Vibrations			Bending Vibrations		
Functional Class	Range (nm)	Intensity	Assignment	Range (nm)	Intensity	Assignment
Aldehydes & Ketones	2690-2840(2 bands) 1720-1740 1710-1720 1690 1675 1745 1780	med str str str str str str	C-H (aldehyde C-H) C=O (saturated aldehyde) C=O (saturated ketone) aryl ketone α , β -unsaturation cyclopentanone cyclobutanone	1350-1360 1400-1450 1100	str str med	α -CH ₃ bending α -CH ₂ bending C-C-C bending
Carboxylic Acids & Derivatives	2500-3300 (acids) overlap C-H 1705-1720 (acids) 1210-1320 (acids) 1785-1815 (acyl halides) 1750 & 1820 (anhydrides) 1040-1100 1735-1750 (esters) 1000-1300 1630-1695(amides)	str str med-str str str str str str	O-H (very broad) C=O (H-bonded) O-C (sometimes 2-peaks) C=O C=O (2-bands) O-C C=O O-C (2-bands) C=O (amide I band)	1395-1440 1590-1650 1500-1560	med med med	C-O-H bending N-H (1 _i -amide) II band N-H (2 _i -amide) II band
Nitriles	2240-2260	med	C≡N (sharp)			
Isocyanates, Isothiocyanates, Diimides, Azides & Ketenes	2100-2270	med	-N=C=O, -N=C=S -N=C=N-, -N ₃ , C=C=O			

Spettrofotometro convenzionale



Sample Handling

- **Solventi**= acqua e alcol sono usate raramente poichè assorbono molto . Nessun solvente è trasparente su tutto lo spettro IR-medio. CCl_4 and cloroformio sono solventi comuni.
- Campioni liquidi sono spesso analizzati da soli per questo motivo e lo spessore delle celle sono molto piccole da 0.1 to 1.0 mm
- **Celle**= NaCl and KBr vengono spesso usate come materiale trasparente - sample holder.

Sia vetro che quarzo sono opache nella regione dell'infrarosso.

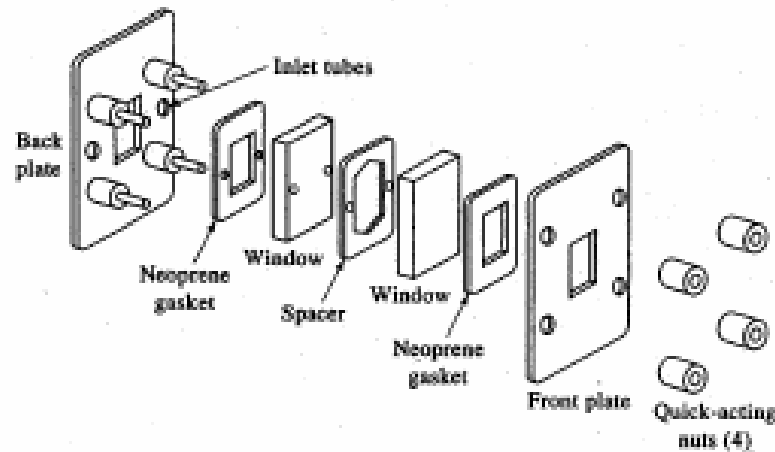


Figure 17-2 Expanded view of a demountable infrared cell for liquid samples. Teflon spacers ranging in thickness from 0.015 to 1 mm are available. (Courtesy of Perkin-Elmer, Norwalk, CT.)

Serie di Fourier

- Data una qualsiasi funzione **periodica** di periodo T continua con derivata continua a tratti e limitata, **è possibile** scriverla come **somma di seni e coseni**:

$$v(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cdot \cos(2\pi n f_0 t) + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \cdot \sin(2\pi n f_0 t)$$

dove $f_0 = 1/T$ è la frequenza della funzione

- I **coefficienti** dello sviluppo sono dati dalle relazioni:

$$a_0 = \frac{2}{T} \cdot \int_0^T v(t) dt$$

$$a_n = \frac{2}{T} \cdot \int_0^T v(t) \cos(2\pi n f_0 t) dt$$

$$b_n = \frac{2}{T} \cdot \int_0^T v(t) \sin(2\pi n f_0 t) dt$$

Esempio 1: funzione coseno

- Eseguiamo lo **sviluppo di Fourier** della funzione

$$v(t) = A \cos(2\pi f_0 t + \varphi)$$

- I **coefficienti** sono:

$$a_0 = \frac{2}{T} \int_0^T A \cos(2\pi f_0 t + \varphi) dt = 0$$

$$a_n = \frac{2}{T} \int_0^T A \cos(2\pi f_0 t + \varphi) \cos(2\pi n f_0 t) dt = \begin{cases} 0 & \text{per } n \neq 1 \\ A \cos(\varphi) & \text{per } n = 1 \end{cases}$$

$$b_n = \frac{2}{T} \int_0^T A \cos(2\pi f_0 t + \varphi) \sin(2\pi n f_0 t) dt = \begin{cases} 0 & \text{per } n \neq 1 \\ -A \sin(\varphi) & \text{per } n = 1 \end{cases}$$

- Quindi lo **sviluppo** e':

$$A \cos(2\pi f_0 t + \varphi) = A \cos(\varphi) \cos(2\pi f_0 t) - A \sin(\varphi) \sin(2\pi f_0 t)$$

Forma esponenziale della serie di Fourier

- La serie di Fourier può essere scritta in modo più generale (anche per funzioni complesse) nella forma:

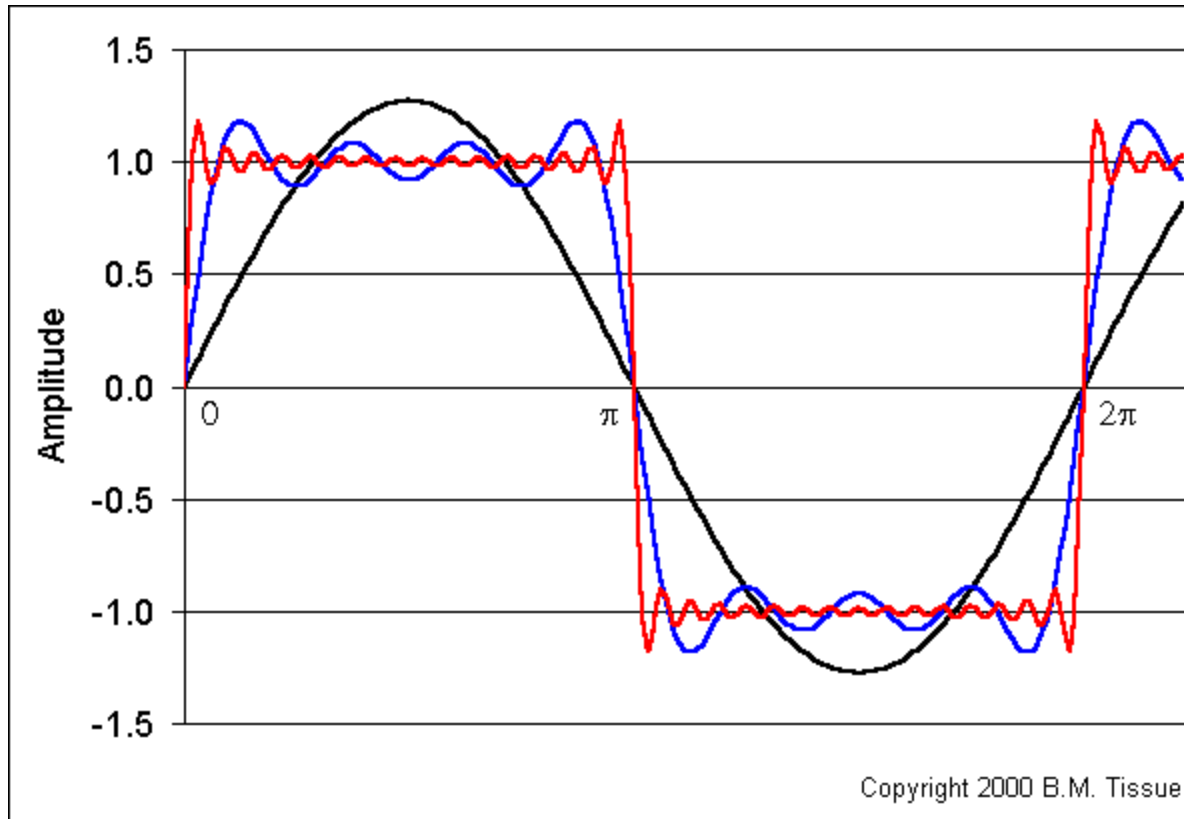
$$f(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n \cdot e^{i2\pi n f_0 t}$$
$$c_n = \frac{1}{T} \int_0^T f(t) \cdot e^{-i2\pi n f_0 t} dt$$

- Per le funzioni reali si ha:

$$c_{-n} = \overline{c_n}$$

$$a_0 = 2c_0, \quad a_n = 2 \cdot \operatorname{Re}(c_n), \quad b_n = -2 \cdot \operatorname{Im}(c_n)$$

Trasformata di Fourier



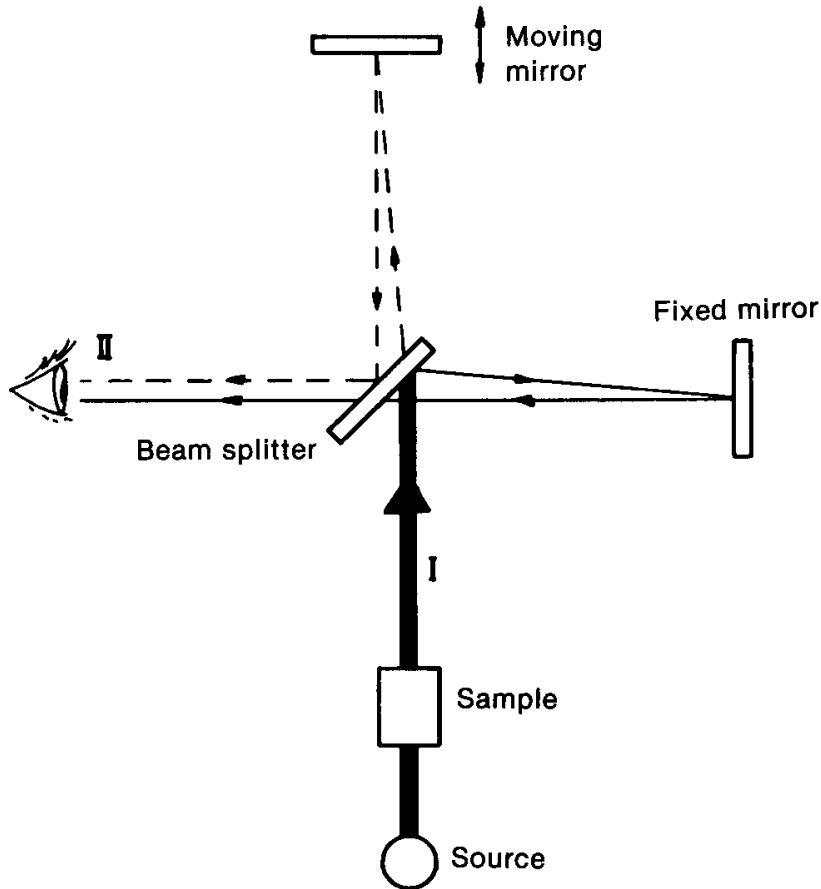
$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$$

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{i\omega t} dt$$

Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy

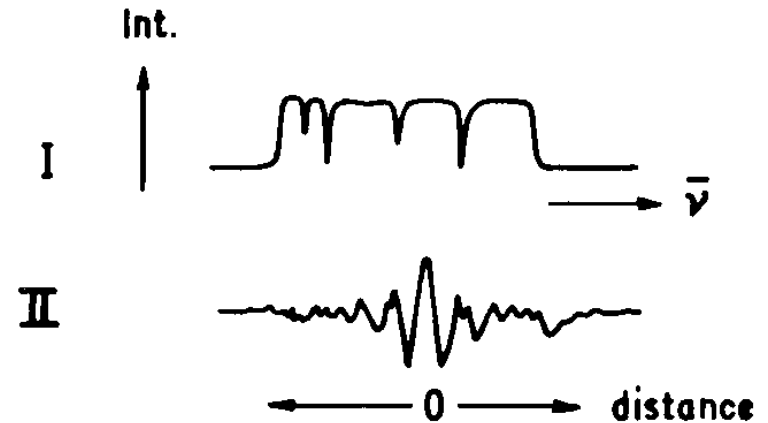
- Il campione viene irradiato dallo spettro totale della sorgente
- A causa dell'interferenza tra i due fasci splittati, dato una differenza di percorso, alcune lunghezze d'onda interferiranno costruttivamente, altre distruttivamente e il resto qualcosa nel mezzo
- Più specificamente, l'interferenza impone una modulazione del coseno sullo spettro, che ha una periodicità che è dipendente dalla differenza di percorso.
- Questa “codificazione” è detta trasformata di Fourier (FT)
- Per ricostruire lo spettro di assorbimento abbiamo bisogno di decodificare il segnale registrato come una funzione della differenza di percorso.
- Questa decodificazione è fatta computazionalmente imponendo modulazioni del coseno sul segnale rilevato ed è detta trasformata di Fourier inversa (IFT)

•La spettroscopia FTIR usa un interferometro di Michelson per campionare simultaneamente una serie di frequenze:



- I fasci dallo specchio fisso e dallo specchio mobile sono combinati, generando un interferogramma complesso, in funzione della posizione dello specchio mobile.
- La natura e la qualità della interferenza dipenderà dalla frequenza e dalla posizione dello specchio.

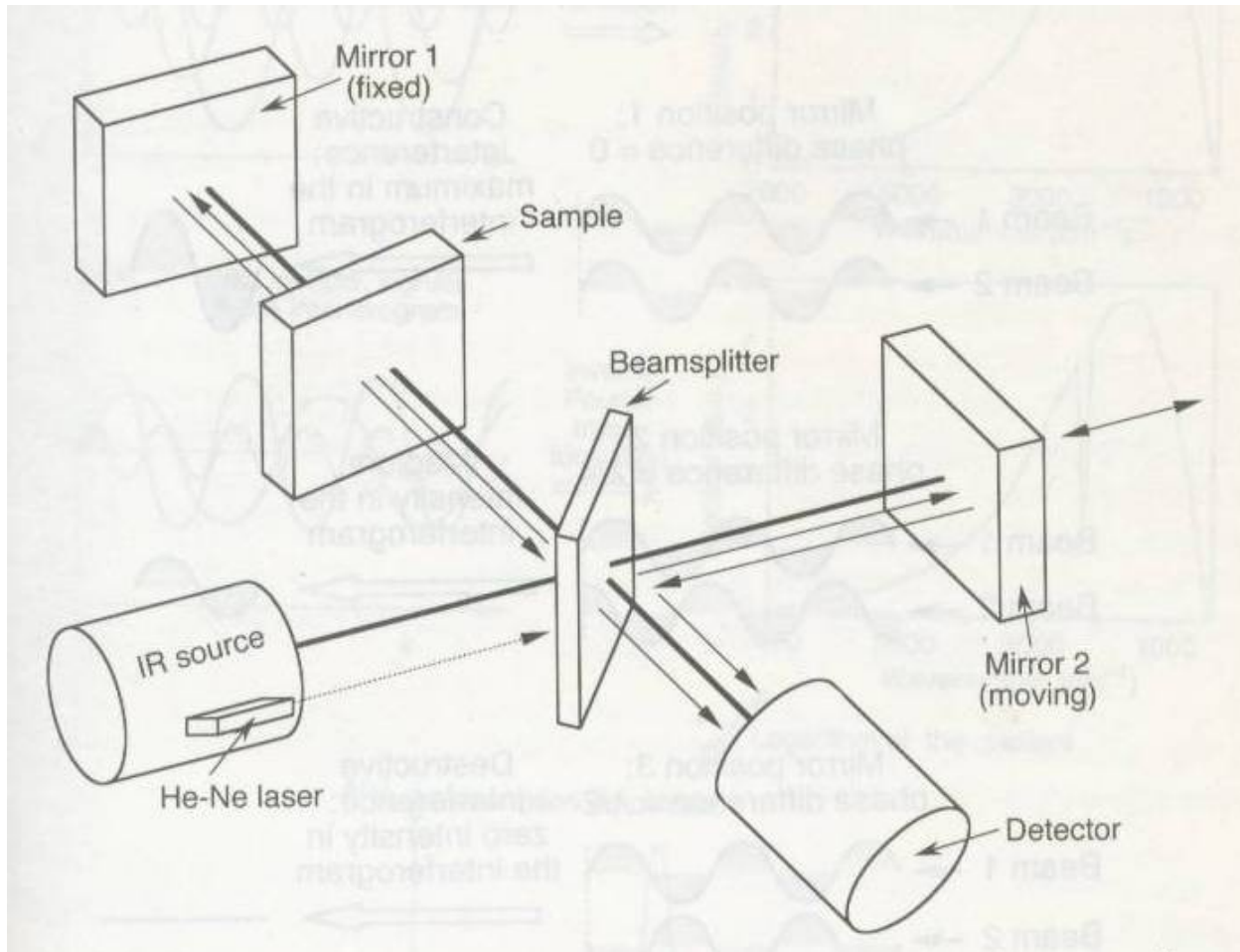
•L'interferogramma risultante è soggetto alla analisi di Fourier per generare uno spettro convenzionale- cioè un grafico di intensità vs frequenza.



Methods of collecting an infrared spectra interferogram.

•La rapidità con cui I dati possono essere presi con uno spettrometro FTIR , con il controllo di un computer, dà la possibilità di effettuare un media sul segnale .

- Dato che il rapporto segnale-rumore aumenta con \sqrt{N} ,
- - E' possibile ottenere dati affidabili con segnali relativamente deboli.
- - Sono possibili sottrazioni accurate dei solventi.



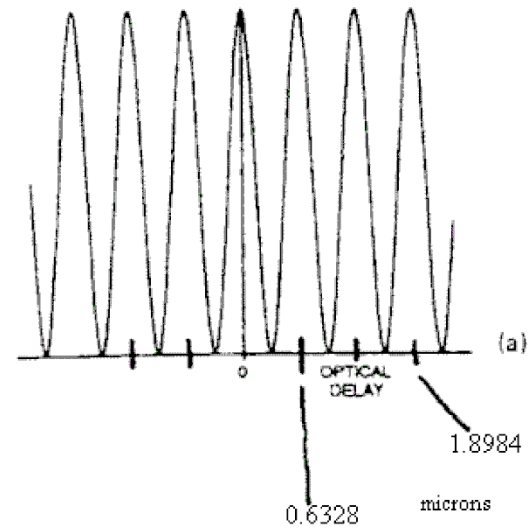
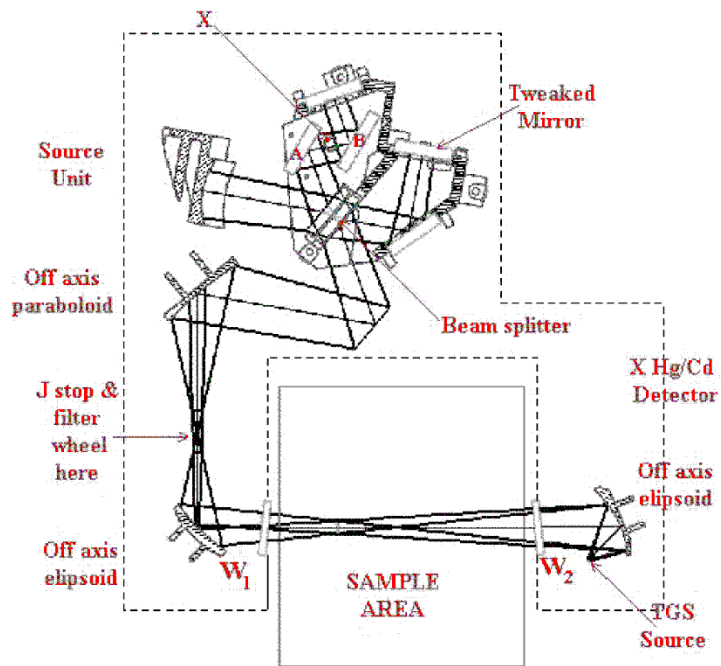
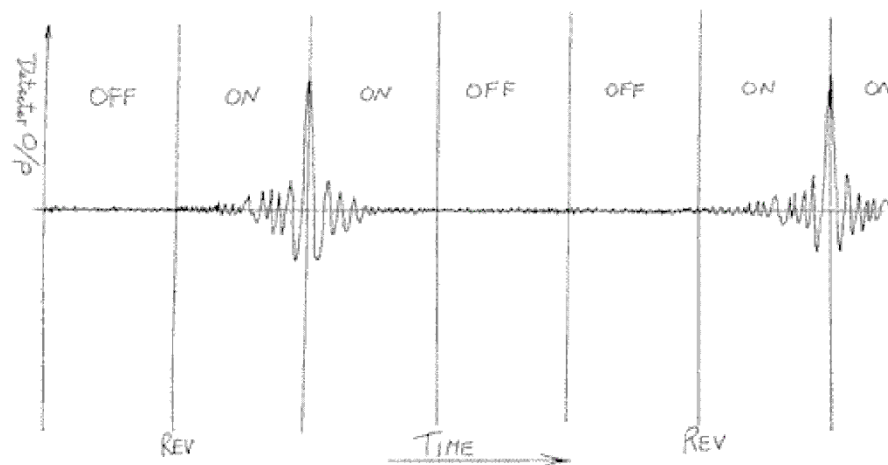


Figure 15. Output from the He/Ne detector (usually called the fringe detector(s)).



Consideriamo una sorgente che emetta una radiazione elettromagnetica monocromatica :

$$E = E_0 e^{i\omega t}$$

cui corrisponde un'intensità pari a:

$$I_0 = \frac{1}{2} c \epsilon_0 |E|^2 = \frac{1}{2} c \epsilon_0 |E_0 e^{i\omega t}|^2 = \frac{1}{2} c \epsilon_0 E_0 e^{i\omega t} E_0 e^{-i\omega t} = \frac{1}{2} c \epsilon_0 E_0^2$$

Dividiamo il raggio in due componenti con uguale ampiezza:

$$E' = \frac{1}{2} E_0 e^{i\omega t}$$

Se i due raggi seguono cammini ottici differenti,
quando vado a ricombinarli risulteranno sfasati di una certa quantità d:

$$E_1 = \frac{1}{2} E_0 e^{i\omega t}$$

$$E_2 = \frac{1}{2} E_0 e^{i(\omega t + \delta)}$$

La differenza di fase d fra le due onde è legata alla differenza di cammino ottico percorso Δ tramite la relazione:

$$d = (2\pi/\lambda \Delta) = (2\pi\nu \Delta)$$

Se gli specchi dell'interferometro distano l_1 e l_2 dal separatore di fascio e la luce vi incide con un angolo θ rispetto alla normale, allora la differenza di cammino ottico Δ vale:

$$\Delta = (l_1 - l_2) 2 \cos(\theta)$$

Se gli specchi sono ortogonali alla radiazione incidente, allora $\theta=0$ e $\cos(\theta)=1$ per cui diventa:

$$\Delta = 2 (l_1 - l_2)$$

e conseguentemente:

$$d = 2\pi/\lambda \quad D = 4\pi/\lambda (l_1 - l_2)$$

La funzione d'onda risultante dalla ricombinazione delle due componenti può essere scritta come:

$$E_{\text{tot}} = E_1 + E_2 = \frac{1}{2}E_0 e^{i\omega t} + \frac{1}{2}E_0 e^{i(\omega t + d)} = \frac{1}{2} E_0 (e^{i\omega t} + e^{i\omega t} e^{i\delta}) = \frac{1}{2} E_0 e^{i\omega t} (1 + e^{i\delta})$$

e la sua complessa coniugata come:

$$E_{\text{tot}}^* = [\frac{1}{2} E_0 e^{i\omega t} (1 + e^{i\delta})]^* = \frac{1}{2} E_0 e^{-i\omega t} (1 + e^{-i\delta})$$

L'intensità del fascio risultante è quindi:

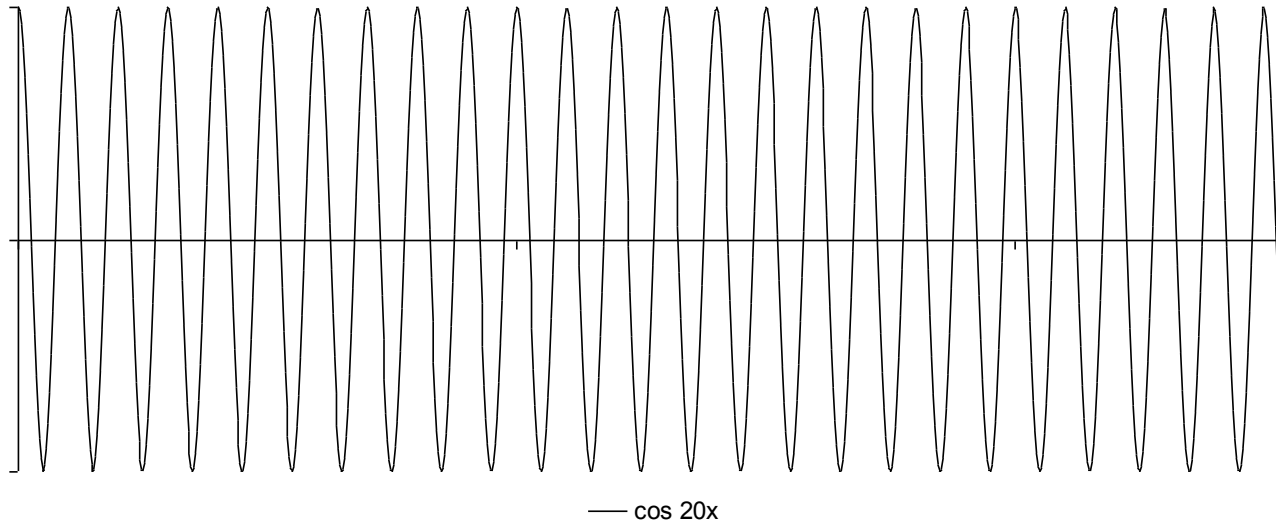
$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2}c\epsilon_0 |E_{\text{tot}}|^2 = \frac{1}{2}c\epsilon_0 E_{\text{tot}} E_{\text{tot}}^* = \frac{1}{2}c\epsilon_0 \frac{1}{4} E_0^2 (1 + e^{i\delta})(1 + e^{-i\delta}) = \frac{1}{2}c\epsilon_0 \frac{1}{4} E_0^2 (1 + 1 + e^{-i\delta} + e^{i\delta}) = \frac{1}{2}c\epsilon_0 \frac{1}{4} E_0^2 [2 + 2 \cos(\delta)] = \\ &= \frac{1}{2}c\epsilon_0 \frac{1}{2}E_0^2 [1 + \cos(\delta)] = \frac{1}{2}I_0 [1 + \cos(\delta)] = \frac{1}{2}I_0 [1 + \cos(2\pi/\lambda D)] = \\ &= \frac{1}{2}I_0 [1 + \cos(2\pi v D)] \end{aligned}$$

L'interferogramma, ossia il grafico dell'intensità I in funzione della differenza di cammino ottico Δ mostra un andamento sinusoidale tale che:

- i massimi $I=I_0$ si trovano in corrispondenza di $\Delta = n\lambda$, ossia $I(\Delta=n\lambda)=I_0$

- i minimi $I=0$ si trovano in corrispondenza di $\Delta = \frac{1}{2}n\lambda$, ossia $I(\Delta=\frac{1}{2}n\lambda)=0$

dove n è un numero intero e I_0 è l'intensità iniziale della radiazione con lunghezza d'onda $\lambda=1/\nu$.



•Se la radiazione non è monocromatica, bensì caratterizzata da una distribuzione spettrale $I(\nu)$, ed è incoerente, cioè per ogni numero d'onda ν c'è una differenza di fase casuale, allora l'intensità totale $I(\Delta)$ sarà data dalla somma delle intensità per ogni ν .

•Consideriamo la sovrapposizione di due onde monocromatiche con numero d'onda ν_1 e ν_2 aventi la stessa ampiezza, in questo caso l'intensità totale è data:

$$I(D) = \frac{1}{2}I_0 [1 + \cos(2\pi\nu_1 D)] + \frac{1}{2}I_0 [1 + \cos(2\pi\nu_2 D)] = I_0 + \frac{1}{2}I_0 [\cos(2\pi\nu_1 D) + \cos(2\pi\nu_2 D)]$$

•ricordando la formula di prostaferesi:

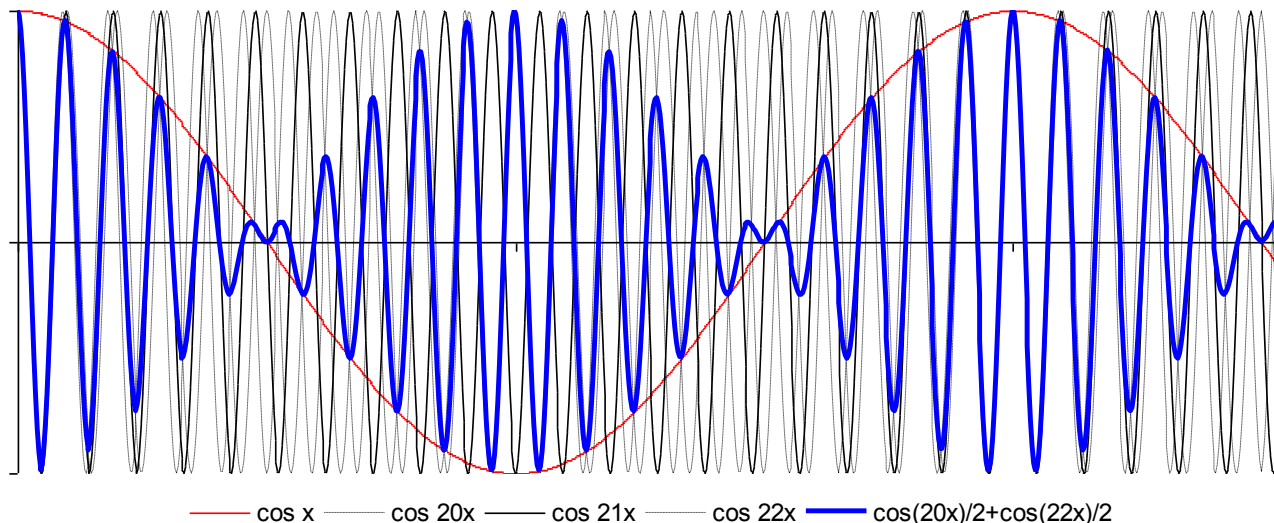
$$\cos(\alpha) + \cos(\beta) = 2 \times \cos\left[\frac{1}{2}(\alpha + \beta)\right] \times \cos\left[\frac{1}{2}(\alpha - \beta)\right]$$

•si ottiene:

$$I(D) = I_0 + I_0 \times \cos\left[\frac{1}{2}(\nu_1 + \nu_2)2\pi D\right] \times \cos\left[\frac{1}{2}(\nu_1 - \nu_2)2\pi D\right]$$

$$I(D) = I_0 + \{I_0 \times \cos\left[\frac{1}{2}(\nu_1 - \nu_2)2\pi D\right]\} \times \cos\left[\frac{1}{2}(\nu_1 + \nu_2)2\pi D\right]$$

•L'interferogramma $I(\Delta)$ (onda blu) in questo caso è una senoide con numero d'onda $\left[\frac{1}{2}(\nu_1 + \nu_2)\right]$ (vedi figura, onda nera) la cui ampiezza non è più costante, ma modulata da una senoide con numero d'onda $\left[\frac{1}{2}(\nu_1 - \nu_2)\right]$ (vedi figura, onda rossa):



Se, come avviene in genere, $I(\nu)$ è una distribuzione continua, allora invece di sommare bisogna integrare su tutti i numeri d'onda:

$$I(\Delta) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\nu) [1 + \cos(2\pi\nu\Delta)] d\nu$$

$$I(\Delta) = \int_0^{\infty} I(\nu) d\nu + \int_0^{\infty} I(\nu) \cos(2\pi\nu\Delta) d\nu$$

$$I(\Delta) = \text{COSTANTE} + \text{FT}[I(\nu)]$$

L'interferogramma $I(\Delta)$ risulta essere costituito dalla somma di un termine costante e della trasformata di Fourier di $I(\nu)$.

Si tratta di una trasformata di Fourier in termini di soli coseni, poiché le funzioni $I(\Delta)$ e $I(\nu)$ sono funzioni pari.

Per determinare il valore del termine costante calcoliamo il valore di $I(\Delta)$ nel caso che la differenza di fase sia nulla ($\delta=0$) e che conseguentemente sia nullo il valore della differenza del cammino ottico ($\Delta=0$):

$$I(\Delta=0) = \int_0^{\infty} I(\nu) d\nu + \int_0^{\infty} I(\nu) \cos(0) d\nu = 2 \int_0^{\infty} I(\nu) d\nu \Rightarrow \int_0^{\infty} I(\nu) d\nu = \frac{1}{2} I(\Delta=0) = \frac{1}{2} I_0$$

Sostituendo nell'espressione generale di $I(\Delta)$ si ha:

$$I(\Delta) - \frac{1}{2} I_0 = \int_0^{\infty} I(\nu) \cos(2\pi\nu\Delta) d\nu$$

Vediamo come facendo la trasformata di Fourier si ricava $I(v)$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} [I(\Delta) - \frac{1}{2} I_0] e^{-i2\pi v \Delta} d\Delta = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_0^{\infty} I(v) \cos(2\pi v \Delta) d \right] e^{-i2\pi v \Delta} d\Delta$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} [I(\Delta) - \frac{1}{2} I_0] e^{-i2\pi v \Delta} d\Delta = \int_0^{\infty} I(v) \left[\int_{-\infty}^{\infty} \cos(2\pi v \Delta) e^{-i2\pi v \Delta} d\Delta \right] dv$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} [I(\Delta) - \frac{1}{2} I_0] e^{-i2\pi v \Delta} d\Delta = \int_0^{\infty} I(v) [\delta(v + v') + \delta(v - v')] dv$$

dove:

$\delta(v+v')$ è la funzione delta di Dirac, nulla per ogni v eccetto che per $v = -v'$

$\delta(v-v')$ è la funzione delta di Dirac, nulla per ogni v eccetto che per $v = +v'$

$$\int_{-\infty}^{\infty} [I(\Delta) - \frac{1}{2} I_0] e^{-i2\pi v \Delta} d\Delta = \int_0^{\infty} I(v) \delta(v+v') dv + \int_0^{\infty} I(v) \delta(v-v') dv$$

Poiché gli integrali in (dv) vanno da zero a infinito, allora non si verifica mai la condizione $(v=-v')$ e quindi il primo addendo si annulla.

Il prodotto $[I(v) \delta(v-v')]$ è diverso da 0 solo per $v = +v'$ e poiché l'area sottesa dalla funzione delta di Dirac è unitaria, allora il secondo addendo vale $I(v')$.

$$\int_{-\infty}^{\infty} [I(\Delta) - \frac{1}{2} I_0] e^{-i2\pi v \Delta} d\Delta = 0 + I(v')$$

Ora è possibile omettere gli indici:

$$\int_{-\infty}^{\infty} [I(\Delta) - \frac{1}{2} I_0] e^{-i2\pi v \Delta} d\Delta = I(v)$$

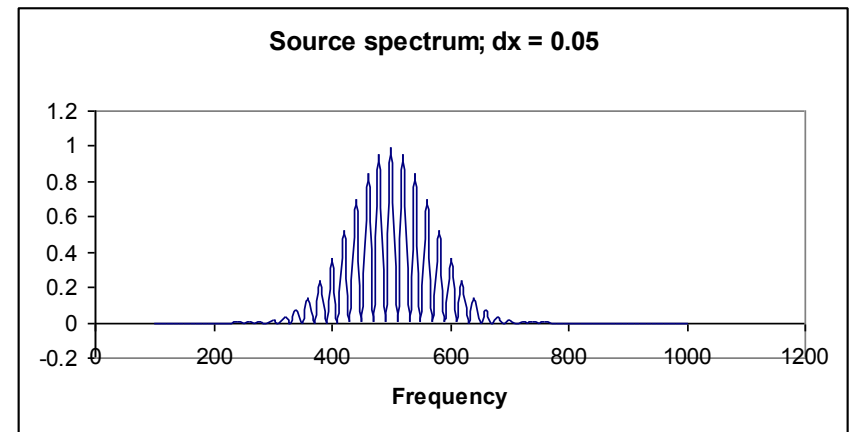
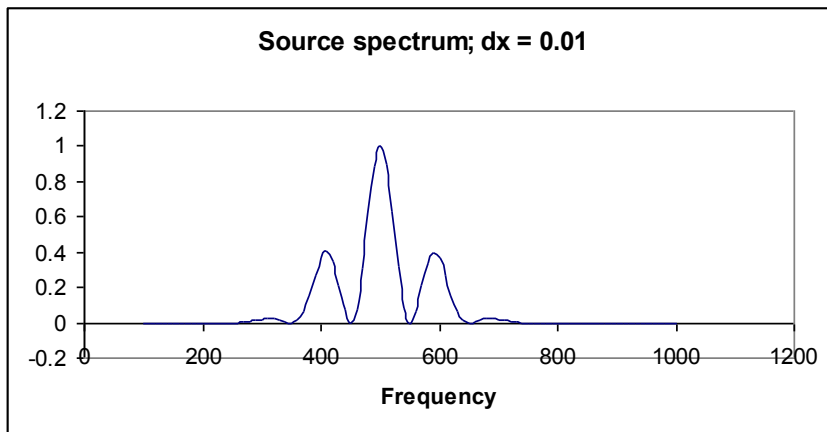
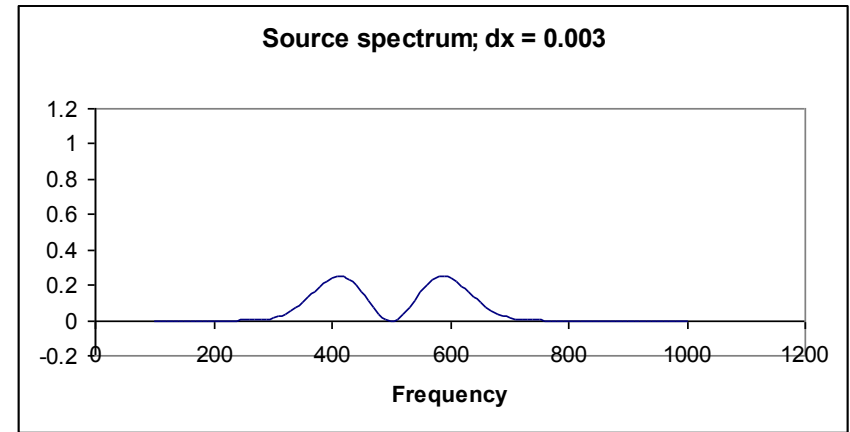
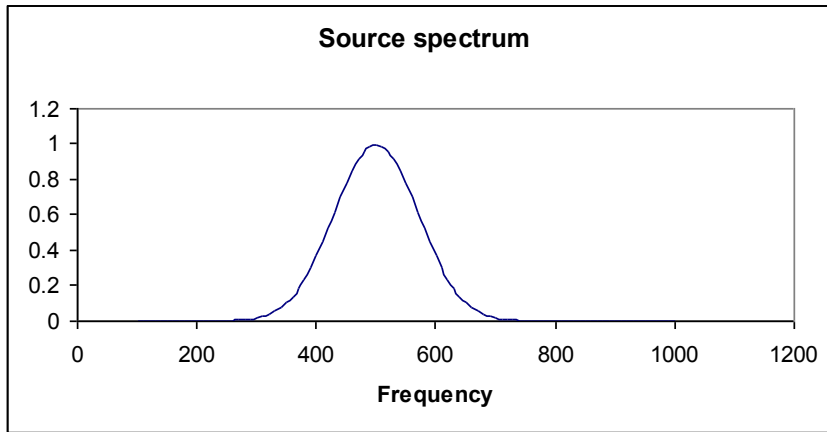
$$I(v) = \int_{-\infty}^{\infty} [I(\Delta) - \frac{1}{2} I_0] e^{-i2\pi \Delta v} d\Delta$$

$$I(v) = FT [I(\Delta) - \frac{1}{2} I_0]$$

$I(v)$ e $I(\Delta) - \frac{1}{2} I_0$ costituiscono una cosiddetta coppia di Fourier in quanto rappresentano la stessa grandezza fisica descritta in due domini che sono l'uno l'inverso dell'altro (lunghezza d'onda e differenza di cammino ottico).

Effetto dell'interferenza sullo spettro

- La frequenza della modulazione imposta sullo spettro aumenta con la differenza di percorso dx



Vantaggi degli strumenti FT rispetto a quelli dispersivi:

•Rapporto segnale/rumore (SNR)

•Strumento FT $\Rightarrow SNR \propto t^{1/2}$

•Strumento dispersivo $\Rightarrow SNR \propto (t/n)^{1/2}$

•dove n è il numero di elementi spettrali compresi nell'intervallo di

•frequenze considerato.

•Il guadagno, operando con uno strumento a trasformata di Fourier,

•è di 1 o anche 2 ordini di grandezza.

•Intensità della radiazione

•La presenza, negli strumenti a dispersione, di numerosi dispositivi ottici

•(come, ad esempio, fenditure) riduce l'intensità della radiazione.

•Questo non accade negli strumenti a trasformata di Fourier, dove tali

•dispositivi sono assenti.

•Accuratezza nella misura delle lunghezze d'onda

•- circa $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ per spettrofotometro a FT;

•- circa $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ per spettrofotometro dispersivo.

•La maggiore accuratezza ottenibile per uno strumento FT è dovuta

•alla precisione con cui si può misurare il ritardo δ , grazie all'utilizzo

•dell'interferometro secondario.

•Costanza della risoluzione spettrale

•Mentre in uno strumento a dispersione la risoluzione dipende dalla

•frequenza, in uno strumento FT essa dipende solo dalla massima

•escursione dello specchio mobile ed è quindi costante in tutto il campo

•spettrale.

FTIR: Vantaggi

- Lo spettro è ottenuto su tutto il range di frequenza in un colpo solo
- A parità di tempo FTIR è meno rumoroso
– una registrazione di 10 min con tecniche convenzionali diventa di 10s con FTIR
- Risoluzione uniforme su tutto lo spettro

Spettroscopia nel visibile

In questo caso le transizioni in gioco sono transizioni elettroniche di energia relativamente bassa

Composti biologici che hanno assorbimento in questa regione si dividono in:

1. Composti contenenti ioni metallici (in particolar modo metalli di transizione)
2. Grandi strutture aromatiche e sistemi coniugati a doppio legame

Le eme proteine per esempio assorbono nel visibile proprio per il gruppo eme piuttosto che per gli ioni metallici.

Spettroscopia nell'ultravioletto

Nella regione del **vicino ultravioletto** (200-400 nm) molti composti biochimici presentano degli spettri di assorbimento.

L'assorbimento in questa regione è dovuto a **piccoli sistemi** come quelli **aromatici o eterociclici** (quelli larghi assorbono nel visibile).

La maggior parte di queste bande di assorbimento corrispondono a transizioni degli elettroni π nell'anello ad orbitali antilegame π^* .

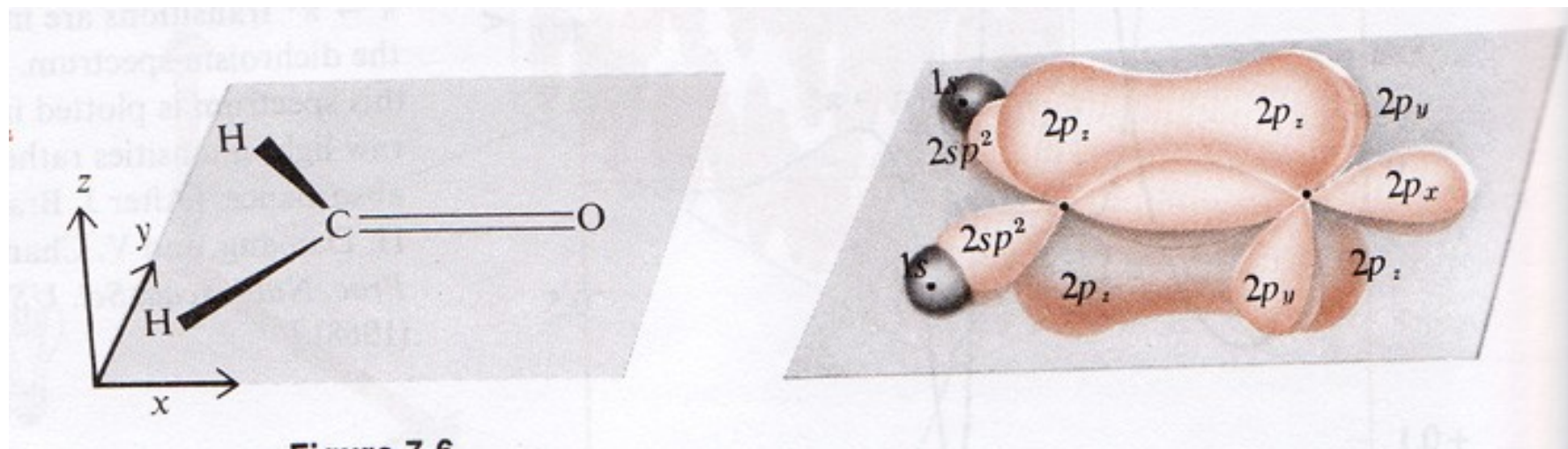
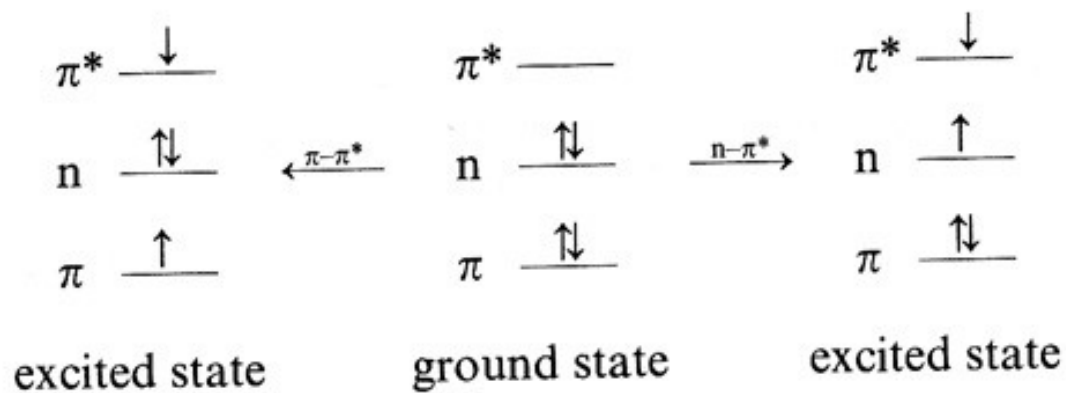
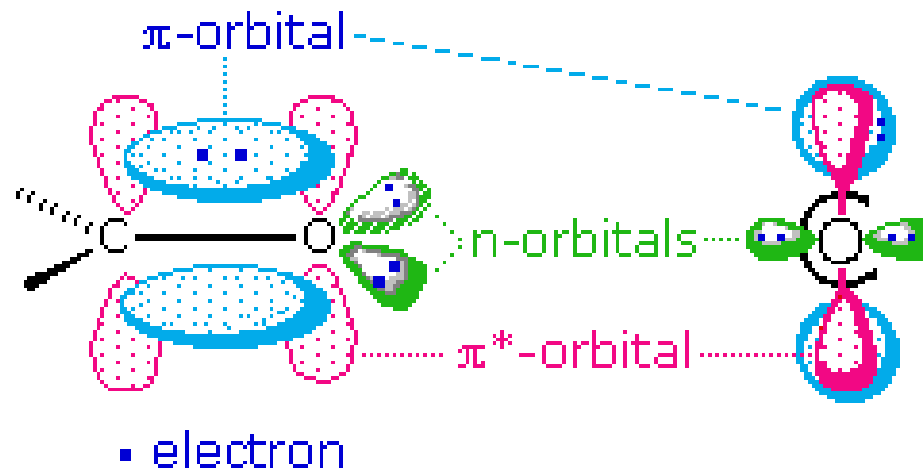


Figure 7-6



Transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$

La transizione $n \rightarrow \pi^*$ ha un'energia piu' bassa ($\lambda_{\max}=290$ nm) della transizione $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\lambda_{\max}=180$ nm), ma il coefficiente di estinzione e' molto piu' basso nel primo caso che nel secondo.

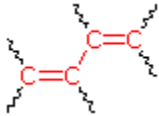
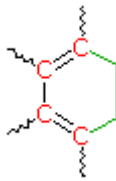
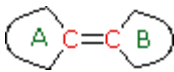


Bande di assorbimento di alcuni aminoacidi e nucleotidi

Sostanza	pH	λ(nm)	ϵ (litri/cm-mole)
Fenilalanina	6	257	200
Tirosina	6	275	1300
Triptofano	6	280	5000
Adenosina 5' fosfato	7	259	15000
Citidina-5'-fosfato	7	271	9000
Uridina-5'-fosfato	7	262	10000
Guanosina-5'-fosfato	7	252	14000

Regole empiriche per le lunghezze d'onda di assorbimento dei sistemi coniugati

Leggi di Woodward-Fieser per calcolare il λ_{\max} dei dieni e polieni coniugati

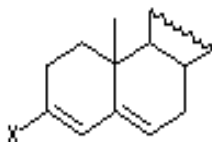
Core Chromophore	Substituent and Influence
 <p>insoid Diene 215 nm</p>	R- (Alkyl Group) +5 nm RO- (Alkoxy Group) .. +6 X- (Cl- or Br-) +10 RCO ₂ - (Acyl Group) 0 RS- (Sulfide Group) .. +30 R ₂ N- (Amino Group) .. +60
 <p>Cyclohexadiene* 260 nm</p>	Further π -Conjugation C=C (Double Bond) ... +30 C ₆ H ₅ (Phenyl Group) ... +60
<p>(i) Each exocyclic double bond adds 5 nm. In the example on the right, there are two exocyclic double bond components: one to ring A and the other to ring B. </p> <p>(ii) Solvent effects are minor.</p> <p>* When a homoannular (same ring) cyclohexadiene chromophore is present, a base value of 260 nm should be chosen. This includes the ring substituents. Rings of other size have a lesser influence.</p>	

$$\lambda_{\max} (\text{calculated}) = \text{Base (215 or 260)} + \text{Substituent Contributions}$$

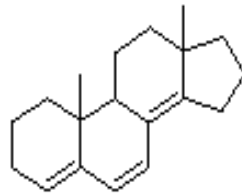
Esempi sulle regole trattate

UV Data Sheet

Absorption maxima (λ_{max}) are in nanometers, molar absorptivities (ϵ) are in parentheses.



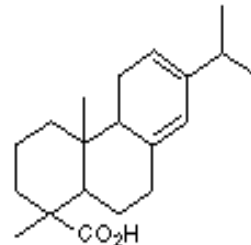
X	λ_{max}	(ϵ)	calc
H	235	19000	235
EtO	241	22000	240
MeS	268	22600	265
Br	238	23000	240



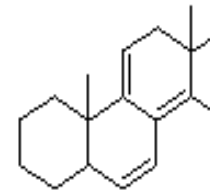
283 (33,000)
calc: 285

Base: 215
conj: 30
subs: 25
exo: 15

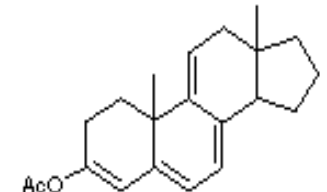
285



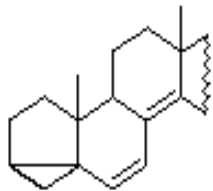
273 (7,000)
calc: 270



285 (9,100)
(calc: homo: 260 + 15 + 15 = 290)
(calc: hetero: 215 + 20 + 10 = 245)



365 (19,700)
(calc: 260 + 60 + 15 + 15 + = 350)



261 (26,800)
calc: 368



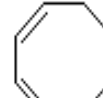
244
(2,500)



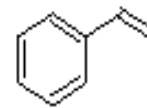
266
(8,000)



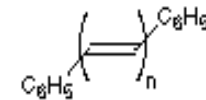
248
(7,400)



228
(5,600)

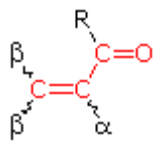
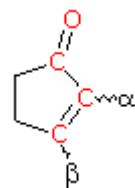
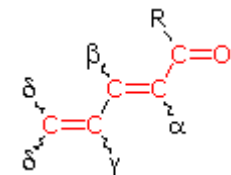
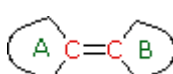


λ_{max}	(ϵ)	Type
203	58,000	E
248	14,000	K
282	750	B
291	500	B



n	λ_{max}	(ϵ)
2	328	56,000
3	358	75,000
4	384	86,000
5	403	94,000
6	420	113,000

Regole di Woodward-Fieser per calcolare il $\pi \rightarrow \pi^* \lambda_{\max}$ dei composti coniugati carbonili

Core Chromophore	Substituent and Influence
 <p style="text-align: center;">R = Alkyl 215 nm R = H 210 nm R = OR' 195 nm</p>	<p>α- Substituent</p> <ul style="list-style-type: none"> R- (Alkyl Group) +10 nm Cl- (Chloro Group) +15 Br- (Chloro Group) +25 HO- (Hydroxyl Group) +35 RO- (Alkoxy Group) +35 RCO₂- (Acyl Group) +6 <p>β- Substituent</p> <ul style="list-style-type: none"> R- (Alkyl Group) +12 nm Cl- (Chloro Group) +12 Br- (Chloro Group) +30 HO- (Hydroxyl Group) +30 RO- (Alkoxy Group) +30 RCO₂- (Acyl Group) +6 RS- (Sulfide Group) +85 R₂N- (Amino Group) +95 <p>γ & δ- Substituents</p> <ul style="list-style-type: none"> R- (Alkyl Group) +18 nm (both γ & δ) HO- (Hydroxyl Group) +50 nm (γ) RO- (Alkoxy Group) +30 nm (γ) <p>Further π -Conjugation</p> <ul style="list-style-type: none"> C=C (Double Bond) ... +30 C₆H₅ (Phenyl Group) ... +60
 <p style="text-align: center;">Cyclopentenone 202 nm</p>	
 	
<p>(i) Each exocyclic double bond adds 5 nm. In the example on the right, there are two exocyclic double bond components: one to ring A and the other to ring B.</p> <p>(ii) Homoannular cyclohexadiene component adds +35 nm (ring atoms must be counted separately as substituents)</p> <p>(iii) <u>Solvent Correction</u>: water = -8; methanol/ethanol = 0; ether = +7; hexane/cyclohexane = +11</p>	

$$\lambda_{\max} (\text{calculated}) = \text{Base} + \text{Substituent Contributions and Corrections}$$

Spettri di assorbimento di macromolecole

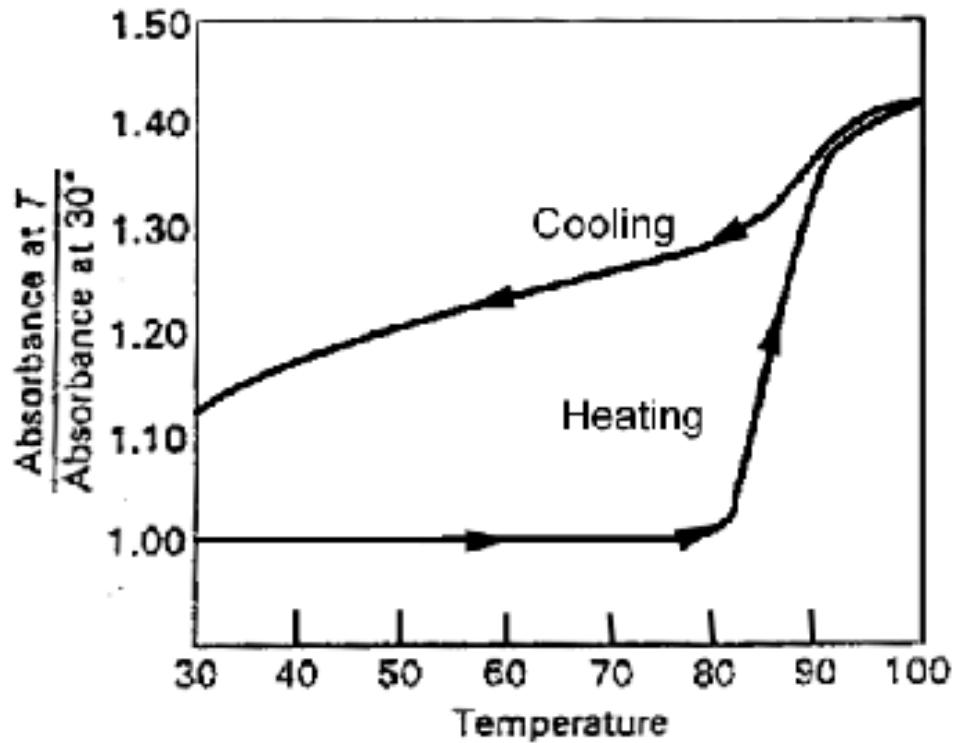
Generalmente si considerano gli spettri delle macromolecole uguali a quelli dei loro rispettivi monomeri

Se la **struttura secondaria è però ben definita** ci possono essere delle differenze.

Proteine idrolizzate o denaturate: lo spettro è diverso

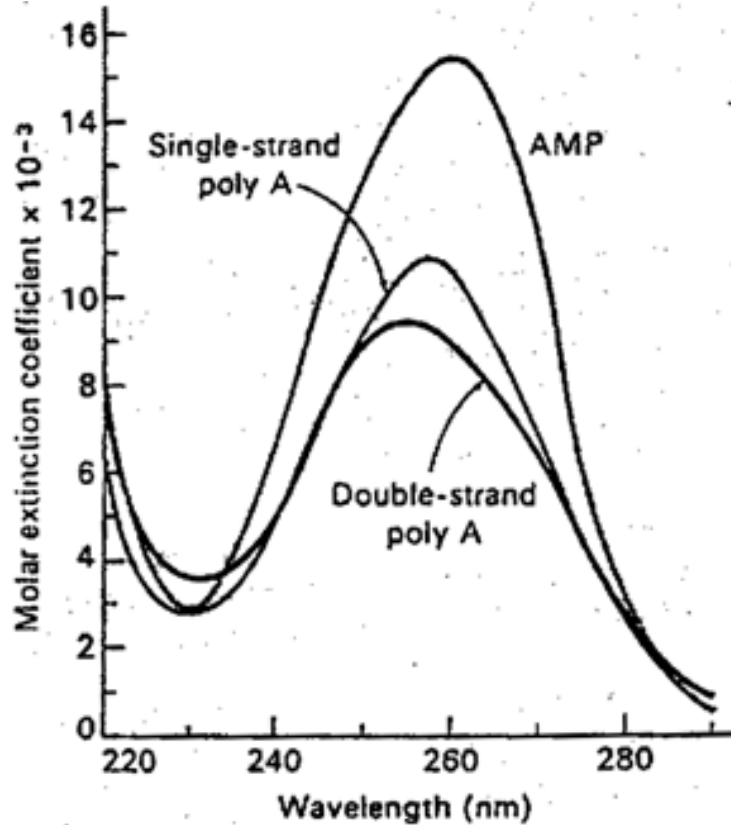
L'ambiente dei componenti assorbitori è diverso nella proteina foldata rispetto a quello in cui gli aminoacidi sono in libero contatto con la soluzione.

Spettri di assorbimento di macromolecole



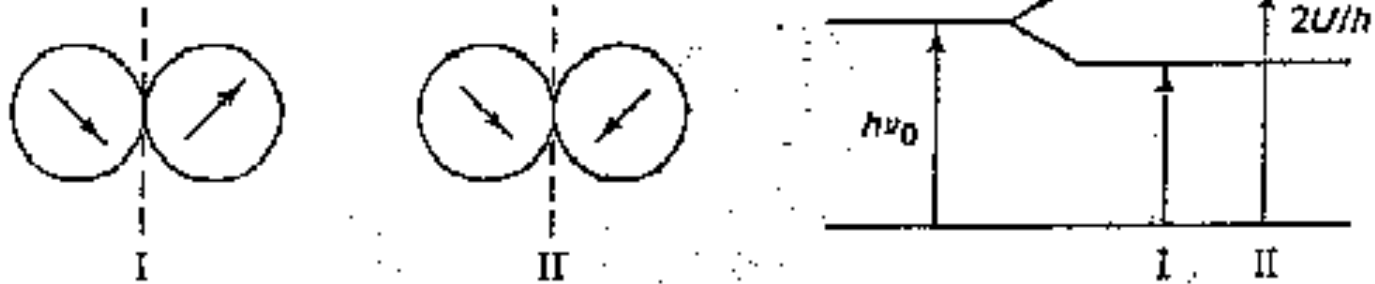
Assorbimento (260nm) del DNA (E.coli) prima e dopo riscaldamento a 90°C (denaturazione)

Spettri di assorbimento di macromolecole



Monomero e polimero di acido poliriboadeninico: il polimero ha un'intensità più bassa (**ipocromismo**) ed è shiftato di 3 nm

Spettri di assorbimento di macromolecole



Esempio: monomero con assorbimento $h\nu_0$

Il corrispondente dimero avr  due assorbimenti legati alla disposizione dei cromofori

$$\nu_1 = \nu_0 + \frac{U}{h} \quad \nu_2 = \nu_0 - \frac{U}{h}$$

Altri effetti di ipocromismo: interazioni tra il solvente e le strutture polimeriche.

Effetti del solvente

Le biomolecole sono circondate da molecole di solvente

Interazione con meccanismi di natura elettrostatica, legami idrogeno ecc...

Lo stato eccitato ha una distribuzione di carica differente e quindi e' anche solvatato in maniera diversa e viene variata la polarita' del solvente.

Red shift: spostamento dello spettro verso lunghezze d'onda maggiori (10nm)

Blue shift: spostamento dello spettro verso lunghezze d'onda minori (qualche nm)

Gli stessi shift danno un'informazione sulla natura delle interazioni tra l'ambiente e la molecola stessa

