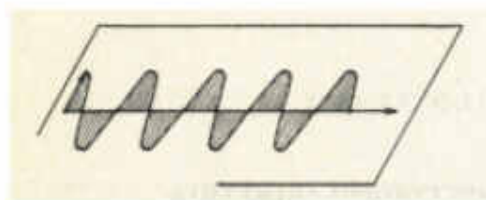
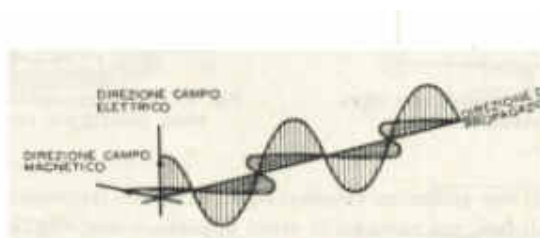


## Spettroscopia

È un insieme di tecniche che permettono di ottenere informazioni sulla struttura di una molecola attraverso l'interazione con una radiazione elettromagnetica. Le tecniche più utilizzate in chimica organica sono la **spettroscopia UV-Vis**, che fornisce informazioni sulla presenza di sistemi insaturi, **la spettroscopia IR**, che fornisce principalmente informazioni sulla natura di gruppi funzionali presenti, e la **spettroscopia NMR**. Quest'ultima tecnica è di straordinaria importanza, poiché fornisce informazioni sullo scheletro della molecola. Un'altra tecnica molto importante per la comprensione della struttura molecolare è la **spettroscopia di massa (MS)** che, tuttavia, non è propriamente una tecnica spettroscopica, poiché non coinvolge un'interazione radiazione/molecola.

### Radiazione elettromagnetica

La radiazione e.m. può essere trattata secondo due punti di vista. Secondo la *teoria ondulatoria*, una radiazione è costituita da un'onda magnetica e una elettrica che si propagano vibrando su piani ortogonali tra loro e ortogonali rispetto alla *direzione di propagazione* (onde trasversali). Per semplicità si fa riferimento solo alla componente elettrica, sottintendendo che esiste anche una componente magnetica ortogonale. Nella luce ordinaria (non polarizzata) i piani di vibrazione sono infiniti. L'onda è caratterizzata da una lunghezza d'onda  $\lambda$ , da una frequenza  $\nu$ , da un numero d'onda  $n$  e dalla velocità di propagazione  $c$ .



$$c = \lambda \cdot \nu; \quad \lambda = c/\nu; \quad n = 1/\lambda$$

Secondo la *teoria corpuscolare*, la radiazione è costituita da un fascio di particelle (*fotoni*) che si propagano in modo rettilineo con moto sinusoidale di frequenza  $\nu$ . Ciascun fotone è dotato di un'energia  $E = h \nu$ .

Il numero di fotoni che formano il fascio di radiazioni determina l'*intensità della radiazione*, I. Per comprendere meglio la spettroscopia è utile rifarsi alla natura corpuscolare.

$$E = h\nu = hc/\lambda = hcn$$

L'energia di un fascio di fotoni dipende quindi dal loro numero e dalla loro *qualità*. In genere si esprime in Kcal per mole di fotoni o in elettronvolt (eV). Un fotone che ha una lunghezza d'onda di 1,24 $\mu$  possiede un'energia di 1 eV. Una mole di questi fotoni ha un'energia di 23 Kcal.

### **Energia molecolare**

L'energia totale di una molecola è data dalla somma di vari contributi: energia nucleare,  $E_N$ , elettronica,  $E_e$ , vibrazionale,  $E_v$ , rotazionale,  $E_r$ , e traslazionale,  $E_t$ . In una qualsiasi trasformazione chimica o fisica, che non interessi la fissione del nucleo, l'energia nucleare non varia. Tutte le altre componenti possono variare, *in modo indipendente una dall'altra*.

Una molecola può esistere in infiniti stati, ciascuno caratterizzato da un certo contenuto di energia totale, dato dalla somma dei vari contributi. Trascurando l'energia nucleare, che non varia mai, l'energia totale è data da:

$$E_{\text{totale}} = E_e + E_v + E_r + E_t$$

## Spettro Elettromagnetico

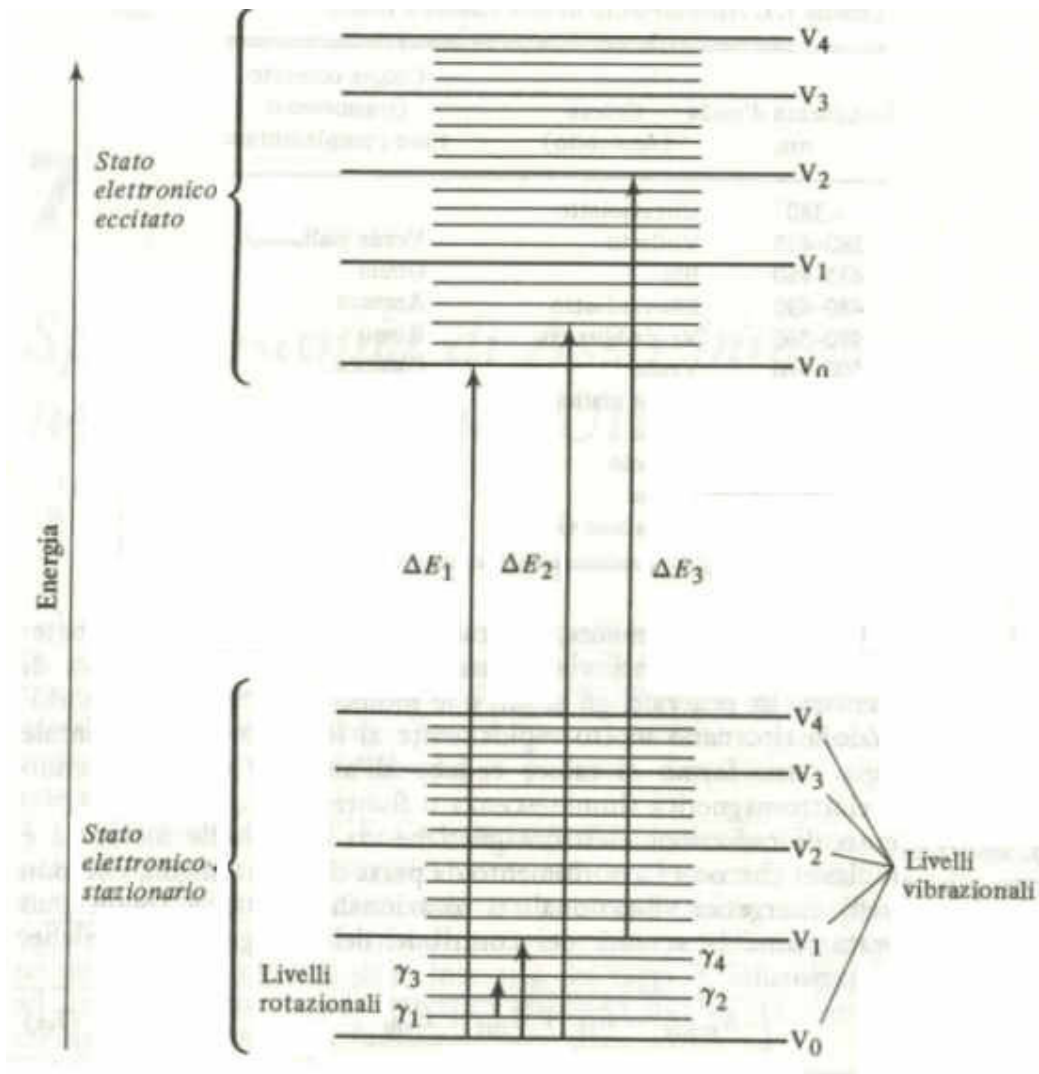
Denominazione	L. d'onda, $\lambda$	Frequenza, $\nu$ (MHz)	N. d'onda, $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Energia (Kcal/mole fot.)
Raggi X	$10^{-3}$ -10 nm	$\approx 3 \cdot 10^{14}$ - $3 \cdot 10^{10}$		$2.8 \cdot 10^7$ - $2.8 \cdot 10^3$
Lontano Ultravioletto	10-200 nm	$\approx 3 \cdot 10^{10}$ - $2 \cdot 10^9$		$2.8 \cdot 10^3$ - $1.4 \cdot 10^2$
Vicino Ultravioletto	200-400 nm	$\approx 2 \cdot 10^9$ - $1 \cdot 10^9$		$1.4 \cdot 10^2$ - $7.1 \cdot 10$
Visibile	400-750 nm	$\approx 1 \cdot 10^9$ - $4 \cdot 10^8$		$7.1 \cdot 10$ - $3.8 \cdot 10$
Infrarosso vicino	0.75-2.5 $\mu$	$\approx 4 \cdot 10^8$ - $1 \cdot 10^8$	$2.5 \cdot 10^4$ - $1.3 \cdot 10^4$	$3.8 \cdot 10$ - $1.1 \cdot 10$
Infrarosso medio	2.5-50 $\mu$	$\approx 1 \cdot 10^8$ - $5 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^3$ - $2 \cdot 10^2$	$1.1 \cdot 10$ - $5.7 \cdot 10^{-1}$
Infrarosso lontano	50-1.000 $\mu$	$\approx 5 \cdot 10^6$ - $10^5$	200 - 10	$5.7 \cdot 10^{-1}$ - $2.8 \cdot 10^{-2}$
Microonde	0.1-100 cm	$\approx 1 \cdot 10^5$ - $1 \cdot 10^2$	$10 \cdot 10^{-2}$	$2.8 \cdot 10^{-2}$ - $2.8 \cdot 10^{-5}$
Onde radio	1-1.000 m	$\approx 1 \cdot 10^2$ - $1 \cdot 10^{-1}$		$2.8 \cdot 10^{-5}$ - $2.8 \cdot 10^{-8}$

### Livelli Energetici

- a. una molecola può esistere in infiniti stati elettronici, ciascuno di essi caratterizzato da una certa configurazione elettronica. La configurazione a più basso contenuto di energia è lo *stato elettronico fondamentale*,  $S_0$ . Qualsiasi altra configurazione corrisponde ad uno *stato eccitato*. La differenza di energia tra due stati elettronici contigui ( $E_{S=n+1} - E_{S=n}$ ) è dell'ordine di  $10$ - $10^2$  kcal/mole. Questa differenza è molto grande, per cui le molecole tendono ad occupare esclusivamente lo stato elettronico fondamentale (vedi sotto: "Equazione di Boltzmann"). Tra due stati elettronici contigui non esistono stati intermedi, quindi la molecola non può assumere valori di energia elettronica intermedi (*l'energia è quantizzata*)
- b. una molecola di N atomi possiede  $3N-5$  ( $3N-6$  se è lineare) *modi di vibrazione*, ciascuno caratterizzato da una certa frequenza. □ L'ampiezza di ciascun modo di vibrazione può assumere infiniti valori (fino ad arrivare alla rottura del legame), quindi una molecola può esistere in infiniti stati vibrazionali. La differenza di energia ( $E_{v=1} - E_{v=0}$ ) tra i due stati vibrazionali ad energia più

bassa (*stato fondamentale*,  $v = 0$ , e *primo stato eccitato*,  $v = 1$ ), è dell'ordine di 0.1-10 kcal/mole. Questa differenza è ancora abbastanza grande, per cui a temperatura ambiente le molecole tendono ad occupare quasi esclusivamente lo stato fondamentale  $v = 0$ , anche se una piccola quantità di esse (circa 1 su 1000) si trova nel primo stato eccitato,  $v = 1$ . Come detto per gli stati elettronici, tra due stati vibrazionali contigui non esistono stati intermedi (è da notare che la differenza di energia tra due stati vibrazionali adiacenti diminuisce al crescere di  $v$ , e tende a 0 per  $v$  che tende a  $\infty$ ; la differenza  $E_{\infty} - E_0$  è l'energia di dissociazione del legame). *Per ciascuno degli infiniti stati elettronici esistono infiniti stati vibrazionali. Le molecole tendono ad occupare lo stato vibrazionale fondamentale dello stato elettronico fondamentale.*

- c. una molecola che si trova in un qualsiasi stato vibrazionale associato ad un qualsiasi stato elettronico (stato vibroelettronico) può esistere in infiniti stati rotazionali, purchè abbia la possibilità di ruotare. Questo avviene solo allo stato gassoso a bassa pressione. Ad alta pressione, o allo stato liquido, o in soluzione, le molecole non ruotano perché la frequenza di collisione è superiore alla frequenza di rotazione. Per questa ragione gli stati rotazionali non sono interessanti per il chimico organico.
- d. In ciascun stato elettronico+vibrazionale+rotazionale le molecole si trovano in infiniti stati traslazionali, determinati dalla diversa energia cinetica. La differenza di energia tra due stati traslazionali contigui è molto piccola, prossima a zero. L'energia traslazionale è un continuo (non è quantizzata). Una misura dell'energia cinetica è la temperatura.



### Legge di distribuzione di Boltzmann

Una molecola tende ad occupare lo stato ad energia più bassa, detto *stato fondamentale*. Gli stati ad energia più alta sono detti *stati eccitati*. Il rapporto tra le molecole che occupano lo stato fondamentale e il primo stato eccitato è dato dalla legge di distribuzione di Boltzmann:

$$(N_1/N_0) = \exp(-\Delta E/kT)$$

dove  $N_1$  = numero di molecole che occupano il 1° stato eccitato;  $N_0$  = numero di molecole che occupano lo stato fondamentale;  $\Delta E$  = differenza di energia tra i due stati;  $k$  = costante di Boltzmann;  $T$  = temperatura assoluta.

Si vede che aumentando T aumenta il numero di molecole che occupano lo stato eccitato; aumentando  $\Delta E$  diminuisce il numero di molecole che occupano lo stato eccitato.

Tra i livelli elettronici la differenza di energia è talmente grande che a temperatura ambiente tutte le molecole occupano lo stato fondamentale; tra i livelli vibrazionali la differenza è minore, e circa 1 molecola su mille occupa lo stato eccitato.

### Interazione molecola/radiazione

Una fotone può trasferire la propria energia ad una molecola. Il trasferimento di energia avviene per *quanti*: un fotone non può cedere parte della propria energia alla molecola; o la cede tutta, o niente. D'altra parte, la molecola non può acquistare energia se il nuovo contenuto energetico totale che si troverebbe ad avere non corrisponde a nessun livello possibile (abbiamo detto prima che l'energia della molecola è quantizzata; tra due livelli contigui 1 e 2 non esistono altri possibili livelli, quindi la molecola può avere il contenuto energetico totale che compete al livello 1, o quello che compete al livello 2. Non sono possibili contenuti energetici intermedi).

Da quanto detto si evince che un fotone può trasferire la propria energia alla molecola solo se questa è uguale alla differenza di energia tra due livelli possibili della molecola, solitamente lo stato fondamentale e il primo stato eccitato. In altri termini, se si irradia una molecola con un fotone di energia  $E = h\nu$  uguale alla differenza tra il livello in cui si trova la molecola e il livello di un suo possibile stato eccitato, la molecola può assorbire il fotone e compiere una *transizione* passando nello stato eccitato.

$$E_{\text{fotone}} = h\nu = E_{\text{stato eccitato}} - E_{\text{stato fondamentale}} = \Delta E$$

Una molecola può compiere *transizioni elettroniche*, cioè passaggi dallo stato elettronico fondamentale al primo stato eccitato (più correttamente si tratta di transizioni *vibroelettroniche*, poichè dallo stato vibrazionale fondamentale associato allo stato elettronico fondamentale si può arrivare ad uno qualsiasi degli stati vibrazionali associati al primo stato elettronico eccitato) o *transizioni vibrazionali*, cioè passaggi dallo stato vibrazionale fondamentale,  $v = 0$ , al primo stato vibrazionale eccitato,  $v = 1$  (più raramente al secondo stato vibrazionale eccitato,  $v = 2$ ). In questi casi la molecola rimane nello stato elettronico fondamentale. Per compiere transizioni elettroniche la molecola deve interagire con radiazioni nel campo del visibile-ultravioletto (spettroscopia UV-Vis), mentre le transizioni vibrazionali avvengono nella zona dell'infrarosso (spettroscopia IR).

## Probabilità di transizione

La condizione che il fotone abbia l'energia giusta è condizione necessaria, ma non sufficiente, perchè la transizione avvenga. La probabilità che una molecola assorba un fotone è legata a condizioni di simmetria (*regole di selezione*) e alla differenza di popolazione tra i due livelli, fondamentale ed eccitato. Questa probabilità è compresa tra 0 (transizione proibita) e 1. Risulta quindi che su un campione di  $N$  molecole solo  $N'$  molecole, con  $N > N' > 0$ , compiranno la transizione per assorbimento di  $N'$  fotoni. In seguito al processo di assorbimento di fotoni da parte delle molecole l'intensità ( $I$ ) della radiazione subirà una diminuzione di un'entità proporzionale al numero di molecole presenti e alla probabilità che la transizione avvenga. La legge che governa il processo di assorbimento è nota come *Legge di Lambert-Beer*

$$A = \log (I_0/I) = \log (1/T) = \epsilon l C$$

$A$  : assorbanza;  $I_0$  = intensità della radiazione prima di interagire con il campione;

$I$  = intensità della radiazione dopo l'interazione;

$T (= I/I_0)$  = trasmittanza;

$\epsilon$  = coefficiente di assorbività molare; è legato alla probabilità che la transizione avvenga;

$l$  = lunghezza del campione attraversato dalla radiazione;

$C$  = concentrazione molare del campione ( $l C$  è legato al numero di molecole che interagiscono con la radiazione).

## Spettro

Immaginiamo di avere a disposizione tanti fasci di fotoni di frequenza  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots, \nu_n$  di intensità  $I_{01}, I_{02}, I_{03}, \dots, I_{0n}$ . Inviamo uno alla volta questi fasci di fotoni su un campione di  $N$  molecole e misuriamo quindi l'intensità del fascio che emerge dal campione,  $I_1, I_2, I_3, \dots, I_n$ .

I casi sono due:

- ♦ la frequenza del fascio di fotoni non corrisponde a nessuna transizione possibile per le molecole in esame: l'intensità di questo fascio non sarà variata perchè nessun fotone è stato assorbito ( $I_0 = I$ );
- ♦ 2. la frequenza del fascio di fotoni corrisponde ad una transizione possibile: un certo numero di fotoni sarà assorbito, in dipendenza dalla probabilità di transizione e dal numero di molecole presenti, e quindi l'intensità sarà variata ( $I < I_0$ )

Ora costruiamo un grafico  $\Delta I = f(\nu)$  che porti in ascisse una grandezza legata alla natura della radiazione (solitamente la lunghezza d'onda  $\lambda$  nella spettroscopia elettronica e il numero d'onda  $n$  nella spettroscopia vibrazionale) e in ordinata una grandezza legata alla variazione di intensità della radiazione (ad esempio, l'assorbanza  $A$  o la trasmittanza  $T = I/I_0$ ). Un tale grafico si chiama *spettro*. Gli elementi caratteristici dello spettro sono la *linea base*, costituita dall'insieme dei punti di ordinata zero corrispondenti a tutte le frequenze\* non assorbite, e i *picchi di assorbimento*, ciascuno corrispondente ad una frequenza assorbita. In genere, anzichè picchi si possono avere *bande di assorbimento*, costituite dall'involuppo di picchi vicini e non risolti. Analizzando la *qualità* delle frequenze assorbite e la *quantità* dell'assorbimento è possibile trarre indicazioni sulla struttura della molecola.

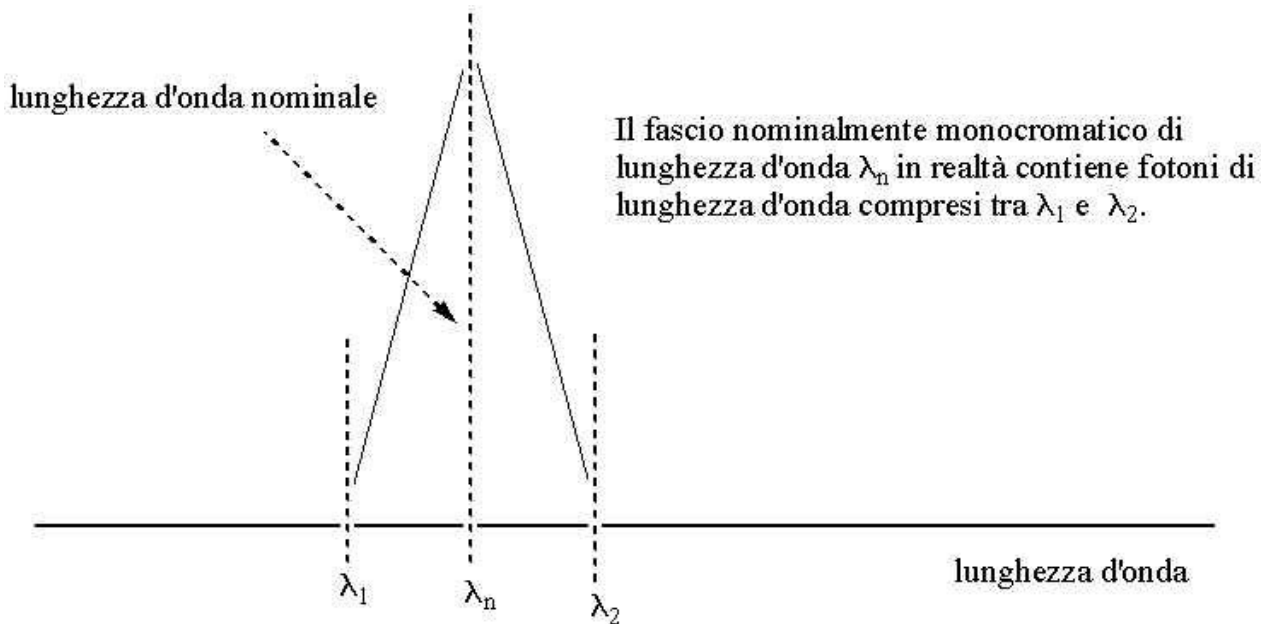
\*Nel gergo comune una radiazione di frequenza  $\nu$  si indica semplicemente con il termine *frequenza*  $\nu$ .

## Strumentazione

### *Strumenti a scansione*

Gli strumenti a scansione possono avere modalità costruttive molto diverse, a seconda del tipo di spettroscopia (IR, UV, etc.) alla quale sono dedicati e all'utilizzo (strumenti di routine, di ricerca, etc.) al quale sono destinati, ma tutti possono essere ricondotti al seguente schema semplificato:

1. sorgente di un fascio di radiazione policromatica, contenente tutte le frequenze che ci interessano. Ad esempio, una lampada a incandescenza con filamento di tungsteno per la zona del visibile, a vapori di mercurio per la zona del vicino ultravioletto, a incandescenza con filamento di ossidi di terre rare per la zona dell'infrarosso.
2. una fenditura che seleziona un pennello di questo fascio e lo invia ad un elemento disperdente.
3. elemento disperdente, che può essere un prisma o un reticolo di diffrazione, che sparpaglia il fascio *policromatico* in tutte le sue componenti *monocromatiche* (cioè, divide il fascio in tanti fasci monocromatici, ciascuno contenente solo fotoni della stessa frequenza)
4. fenditura di uscita che lascia passare un solo fascio monocromatico (in realtà, è impossibile selezionare un raggio monocromatico. Occorrerebbe stringere la fenditura al punto tale che diventano importanti i fenomeni di diffrazione, senza contare che l'intensità si abbassa molto; ci si accontenta di selezionare pennelli di fotoni con frequenze contenute in un range abbastanza ristretto; ad esempio, nella spettroscopia UV-Vis un pennello largo 5-10 nm è un buon compromesso)



5. motore, sincronizzato con il registratore, che muove l'elemento disperdente facendo passare uno alla volta tutti i fasci monocromatici attraverso la fenditura di uscita

6. cella con il campione

7. rivelatore, che misura l'intensità del fascio trasformandola in un segnale elettrico

8. amplificatore, per amplificare opportunamente il segnale in uscita dal rivelatore

9. registratore, che registra il segnale in arrivo dall'amplificatore

Negli strumenti a singolo raggio lo spettro viene registrato in questo modo: si mette nella cella portacampione il solvente, ma non il campione (*bianco*) e si procede ad una prima *scansione* esplorando tutto il campo di frequenze che ci interessa. Cioè, vengono fatti passare attraverso la cella, uno alla volta, tutti i fasci monocromatici e ne viene misurata e memorizzata l'intensità  $I_0$ . Poi si mette nella cella la soluzione del campione e si fa una seconda *scansione*. Si misura l'intensità  $I$  di ogni radiazione, che viene confrontata con il valore corrispondente di  $I_0$  e tramutata in assorbanza o trasmittanza. Tutte le operazioni sono automatizzate.

## *Strumenti in Trasformata di Fourier (FT)*

Il presupposto per la spettroscopia FT è poter generare una radiazione la cui intensità sia una funzione cos rispetto a una coordinata  $x$  spaziale o temporale:

$$I_x = B \cos(2\pi x/\lambda),$$

dove  $B$  è il valore massimo che può assumere l'intensità.

Se il fascio è policromatico l'intensità  $I_x$  è data dalla sommatoria  $I_x = \sum B_\lambda \cos(2\pi x/\lambda)$  (la sommatoria è estesa a tutte le frequenze che compongono il fascio policromatico).

Una funzione  $I_x = \sum B_\lambda \cos(2\pi x/\lambda)$  può essere trasformata matematicamente, mediante un algoritmo noto come *trasformata di Fourier*, in una funzione  $I_\lambda = f(\lambda)$ , ossia in uno spettro.

La tecnica FT è utilizzabile nella spettroscopia IR, dove si può ottenere una radiazione modulata in funzione dello spazio con l'interferometro di Michelson, e nella spettroscopia NMR, dove è possibile ottenere una radiazione modulata nel tempo.

Lo spettro si ottiene in questo modo: si irradia la soluzione di campione con un fascio policromatico che copra tutta la zona di interesse.

Si ottiene la funzione  $I_x = \sum B_\lambda \cos(2\pi x/\lambda)$  che è trasformata in spettro della soluzione,  
 $I_\lambda = f(\lambda)$ .

Da questo spettro si sottrae lo spettro  $I_\lambda = f(\lambda)$  del solvente, precedentemente ottenuto e memorizzato.

La differenza è lo spettro  $I_\lambda = f(\lambda)$  del campione in esame.

La tecnica FT ha trovato largo impiego nella spettroscopia NMR.

Gli strumenti FT-NMR hanno da tempo soppiantato i tradizionali strumenti a scansione.