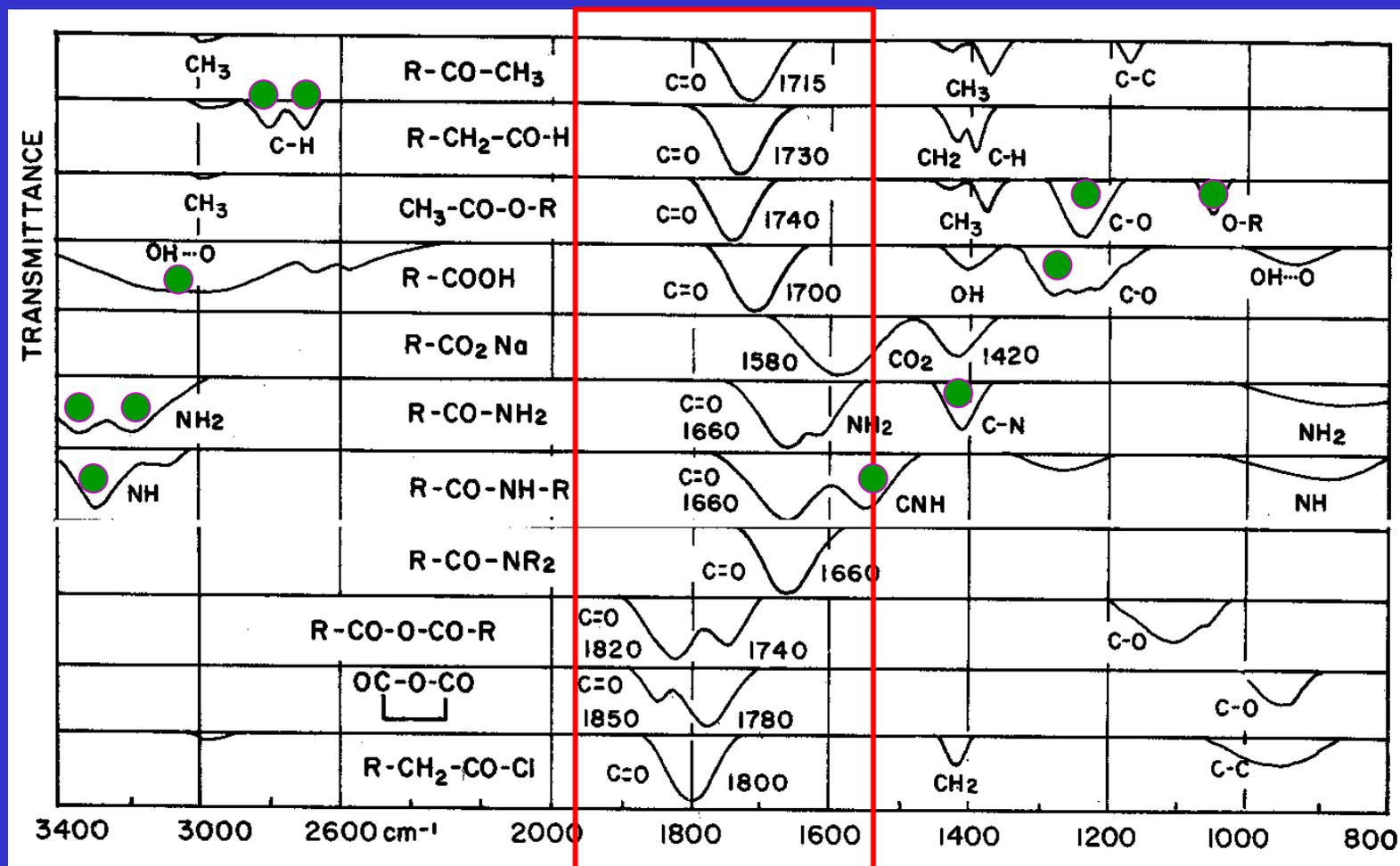


# Classi di composti: derivati carbonilici



● Bande di controllo/conferma

**zona di stiramento del carbonile**

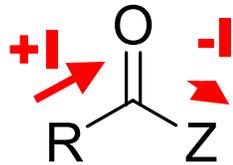
## Tabella sinottica della posizione della banda di stiramento del carbonile e della posizione delle bande di controllo

<b>Composto</b>	<b>C=O cm<sup>-1</sup></b>	<b>Altre bande</b>
<b>Alogenuro acilico (RCOX)</b>	<b>1800</b>	
<b>Anidride ciclica (RCOOCOR)</b>	<b>&gt;1800 -</b> <b>&lt;1800 +</b>	<b>1000-1100 C-O</b>
<b>Anidride aciclica (RCOOCOR')</b>	<b>&gt;1800 +</b> <b>&lt;1800 -</b>	<b>1000-1100 C-O</b>
<b>Estere (RCOOR')</b>	<b>1740</b>	<b>1000-1300 C-O (2 bande)</b>
<b>Aldeide (RCOH)</b>	<b>1730</b>	<b>2750-2850 C-H (2 bande)</b>
<b>Chetone (RCOR')</b>	<b>1715</b>	
<b>Acido carbossilico (RCOOH)</b>	<b>1700</b>	<b>3000 O-H molto larga</b> <b>1000-1300 C-O (1 banda)</b>
<b>Ammide primaria (RCONH<sub>2</sub>)</b>	<b>1680</b>	<b>3200, 3300 N-H (2 bande)</b> <b>1450 C-N</b>
<b>Ammide secondaria (RCONHR)</b>	<b>1680</b>	<b>3300 N-H (1 banda)</b> <b>1550 C-N</b>
<b>Ammide terziaria (RCONR<sub>2</sub>)</b>	<b>1660</b>	
<b>Sale acido carbossilico</b>	<b>1580</b>	<b>1420 (sec. banda CO<sub>2</sub>)</b>

# Fattori che influenzano la posizione della banda del carbonile

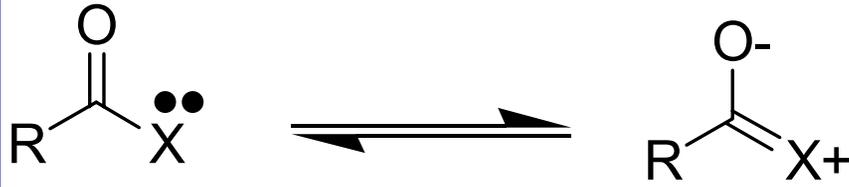
1. induttivi; 2. coniugativi; 3. legame ad idrogeno;
4. dimensione anello

1.



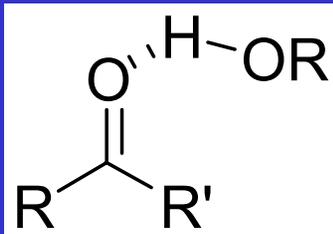
**+I: sposta la banda a valori più bassi**  
**- I: sposta la banda a valori più alti**

2.



**sposta la banda a valori più bassi**

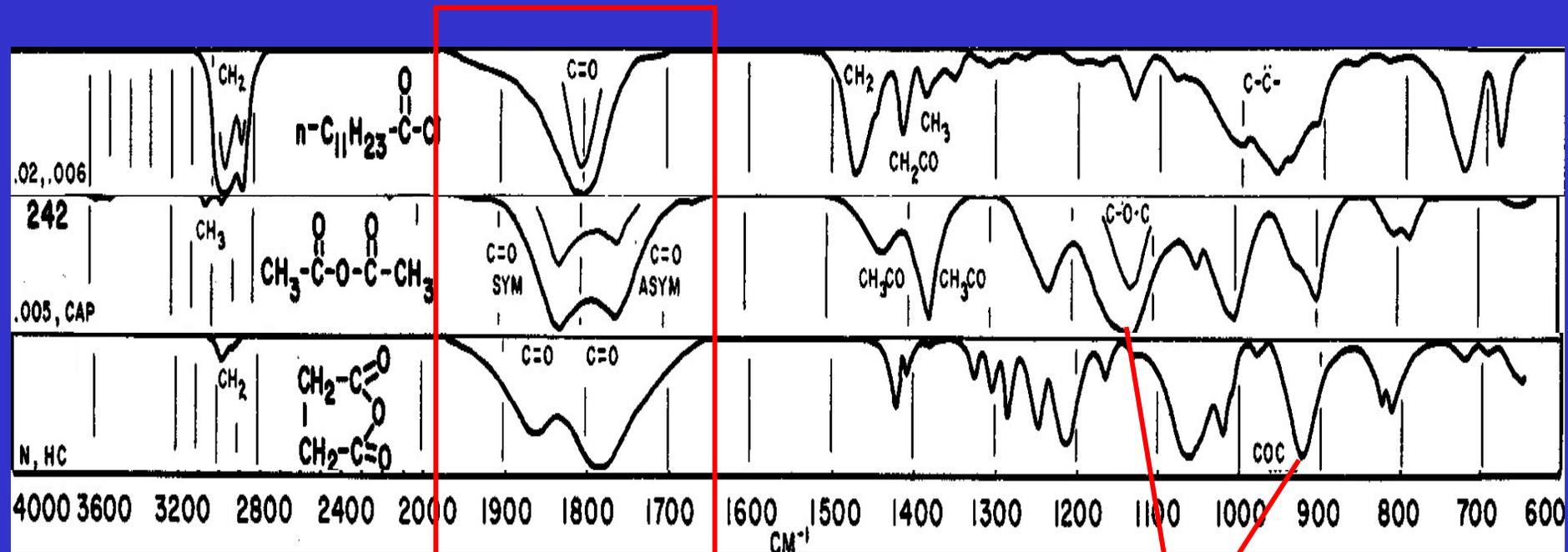
3.



**sposta la banda a valori più bassi**

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

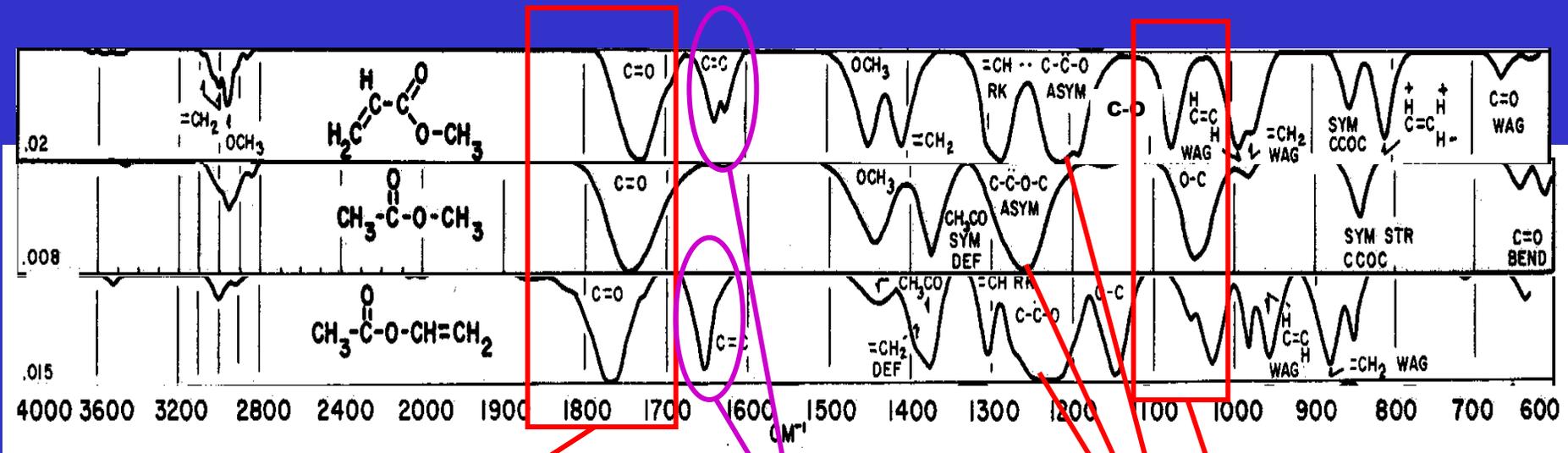
## Esempi di spettri di anidridi e di un cloruro acilico



**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 esteri

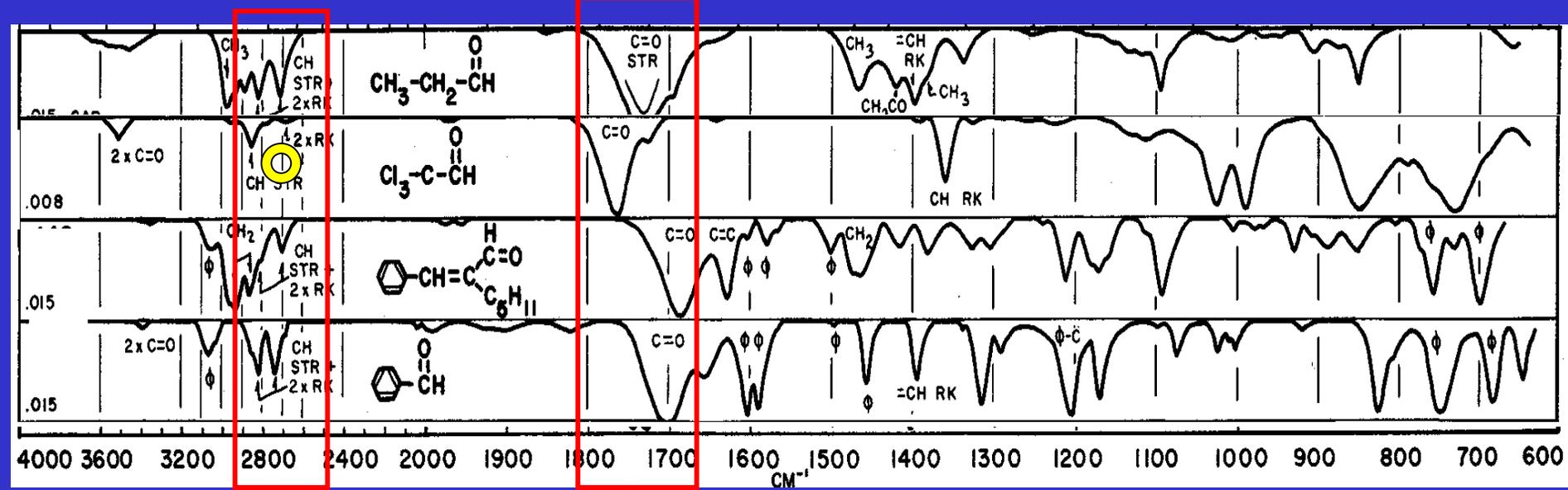


**stiramento  
doppio legame**

**Zona del carbonile: la banda è spostata a valori più bassi per coniugazione con il  $\text{C}=\text{O}$ ; più alti per coniugazione con O in quanto il doppietto di e- dell'ossigeno è meno disponibile alla coniugazione con il  $\text{C}=\text{O}$**

**Stiramento del sistema  
 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  asimmetrico  
e simmetrico**

## Esempi di spettri di aldeidi



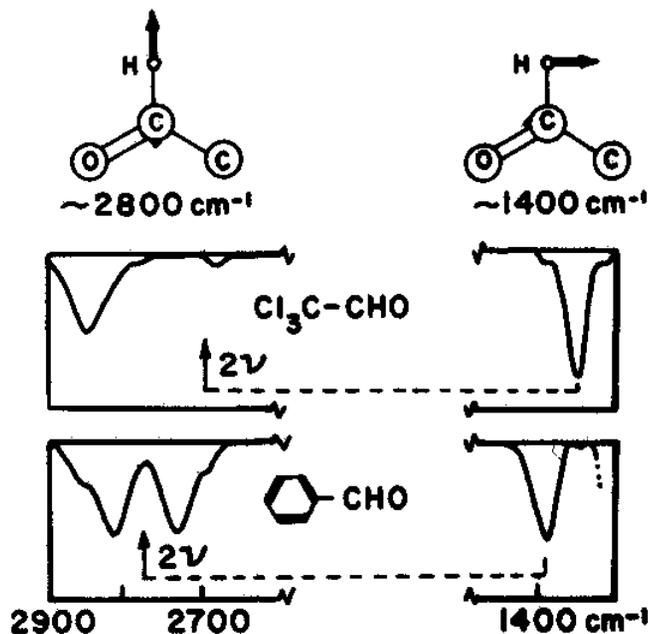
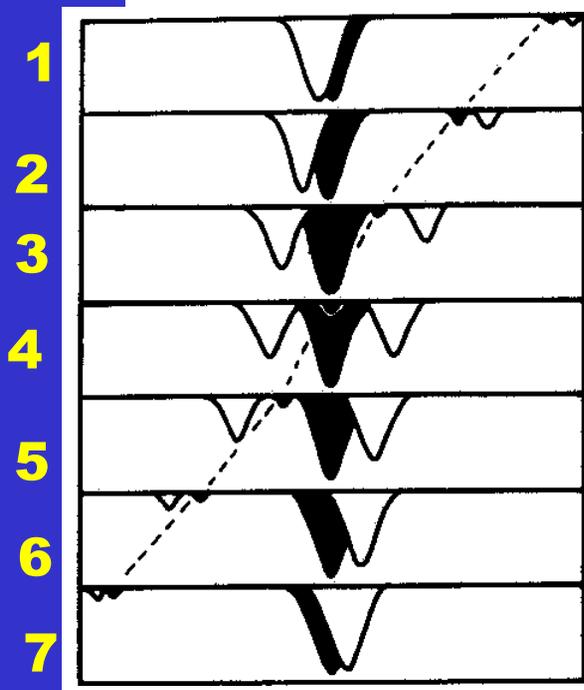
**zona del C-H**

**le due bande sono assenti!**

**zona del C=O**

# 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)

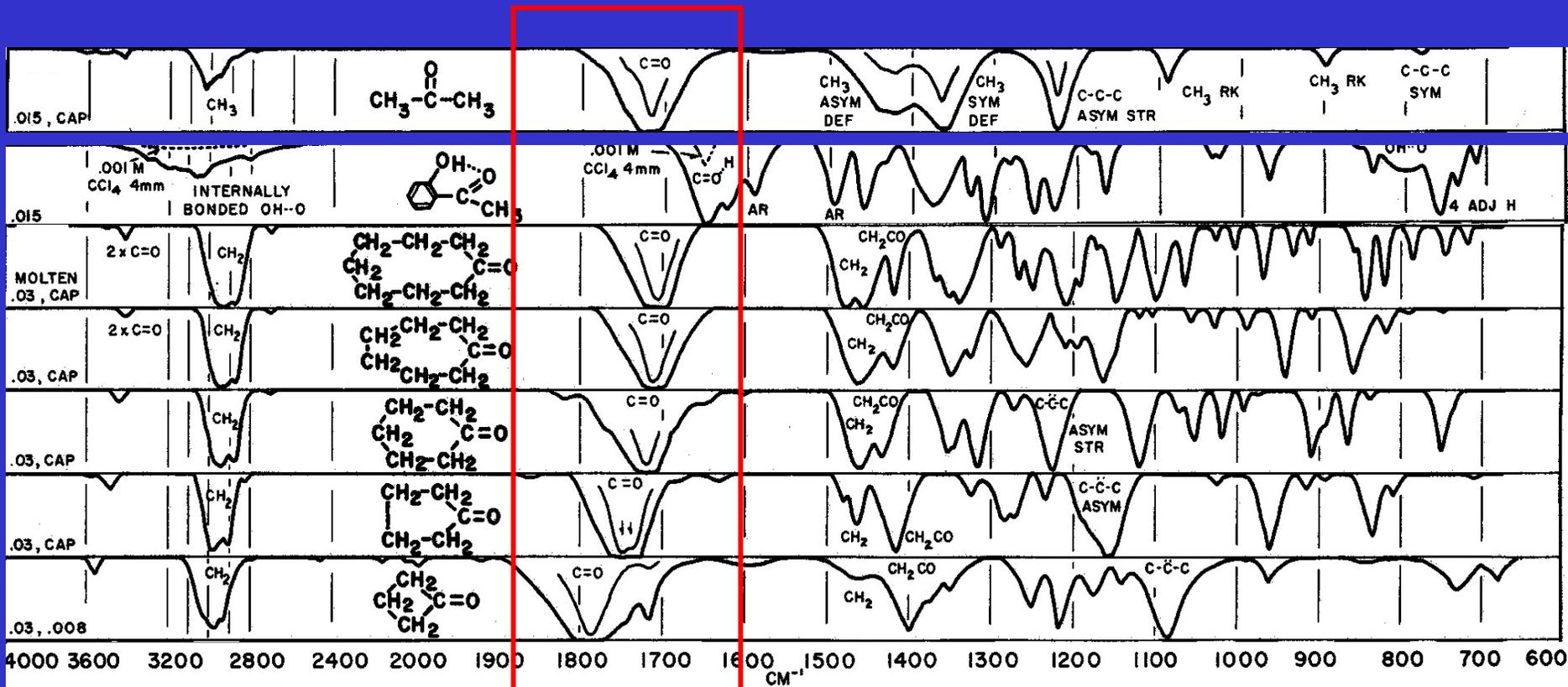


risonanza di Fermi

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

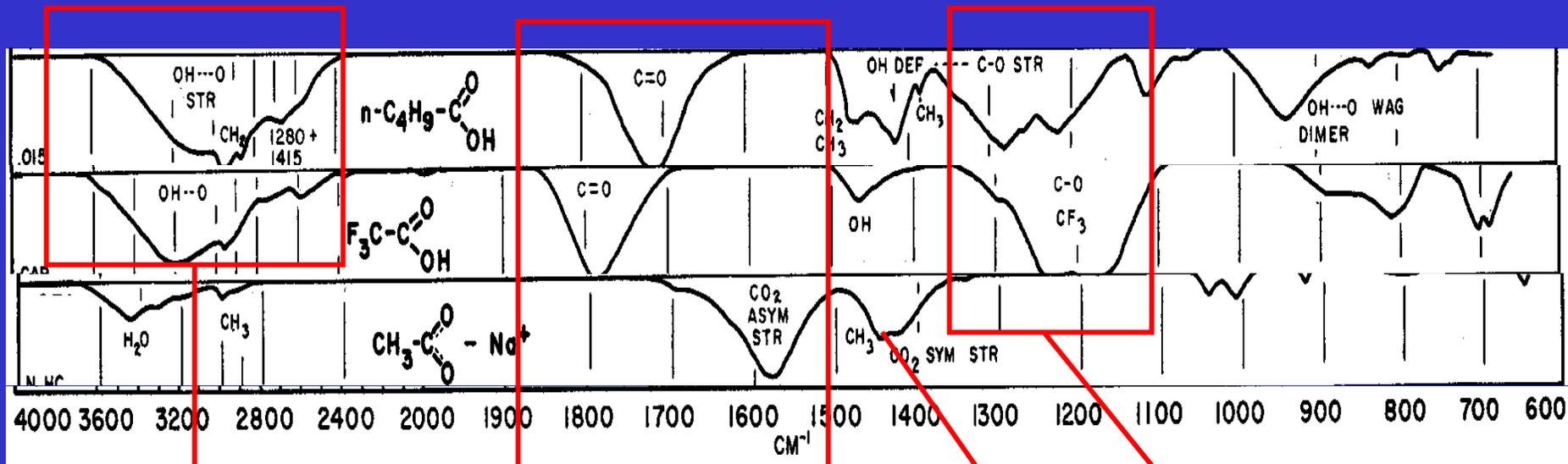
fondamentale di piegamento del CO-H

# 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



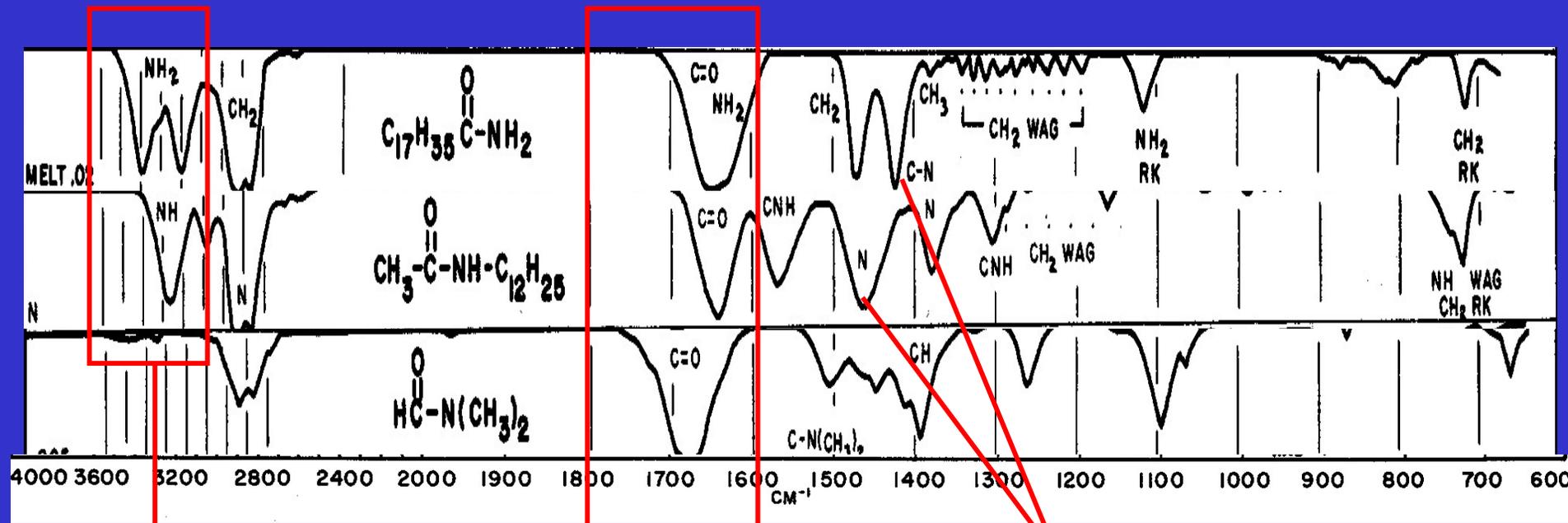
**stiramento O-H legato a legame ad H con il C=O**

**stiramento del C-O**

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

**seconda banda stiramento simmetrico  $\text{COO}^-$**

## Esempi di spettri di ammidi

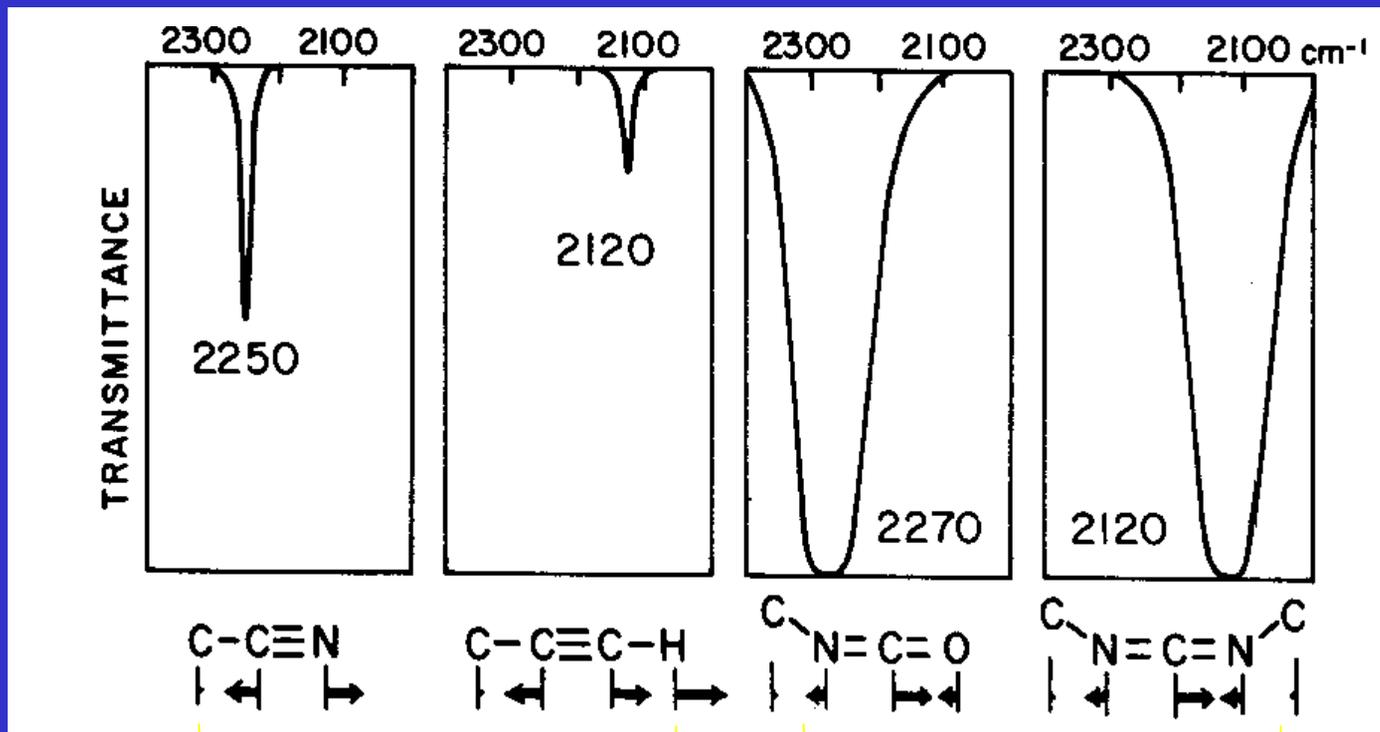


**stiramenti degli N-H: 2 bande se ammide primaria, 1 banda se ammide secondaria, 0 bande se ammide terziaria**

**zona del C=O**

**ammide "2° banda": stiramento C-N**

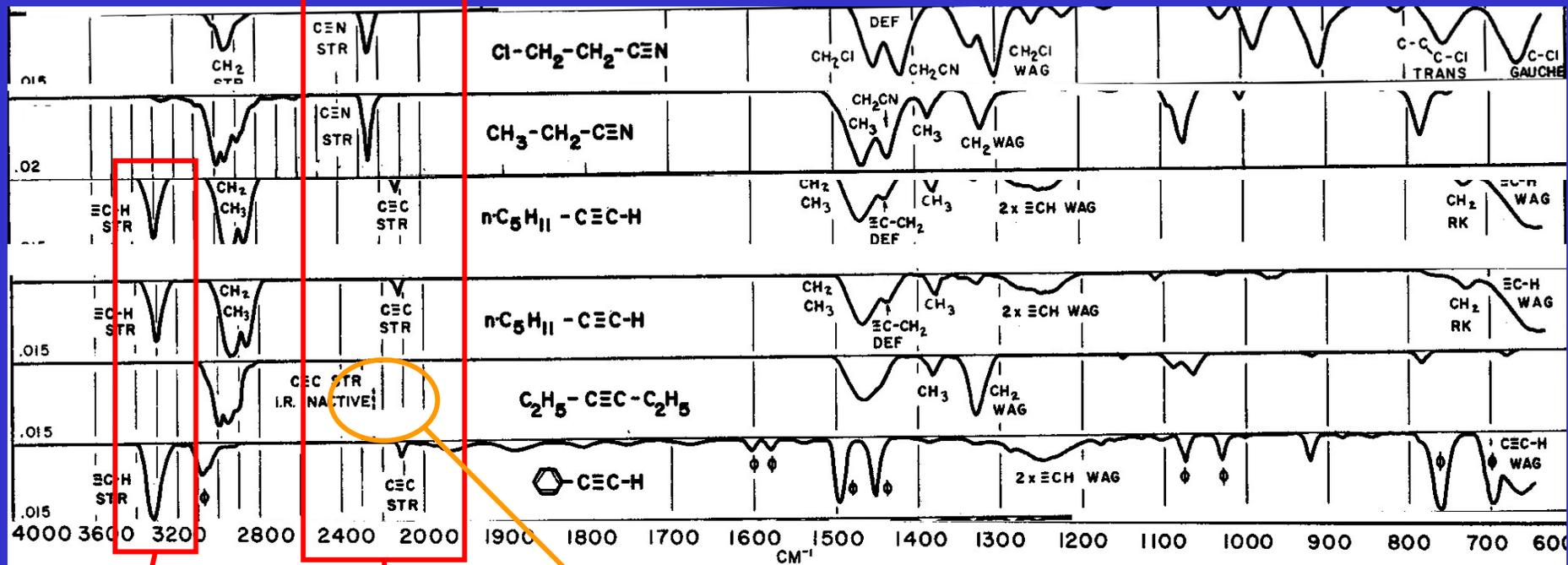
## Classi di composti: derivati con tripli legami e doppi legami cumulati zona 2100-2400 $\text{cm}^{-1}$



**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



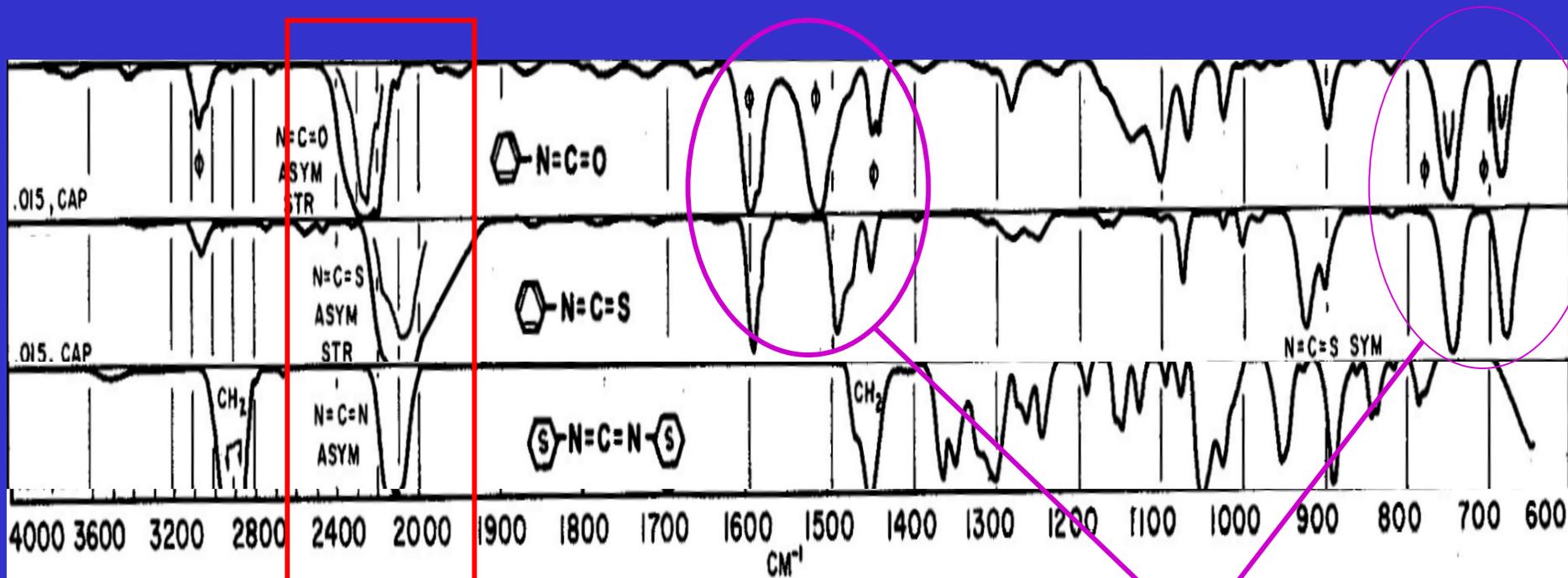
**C-H dell'  
alchino  
terminale**

**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  $\text{C}\equiv\text{N}$**

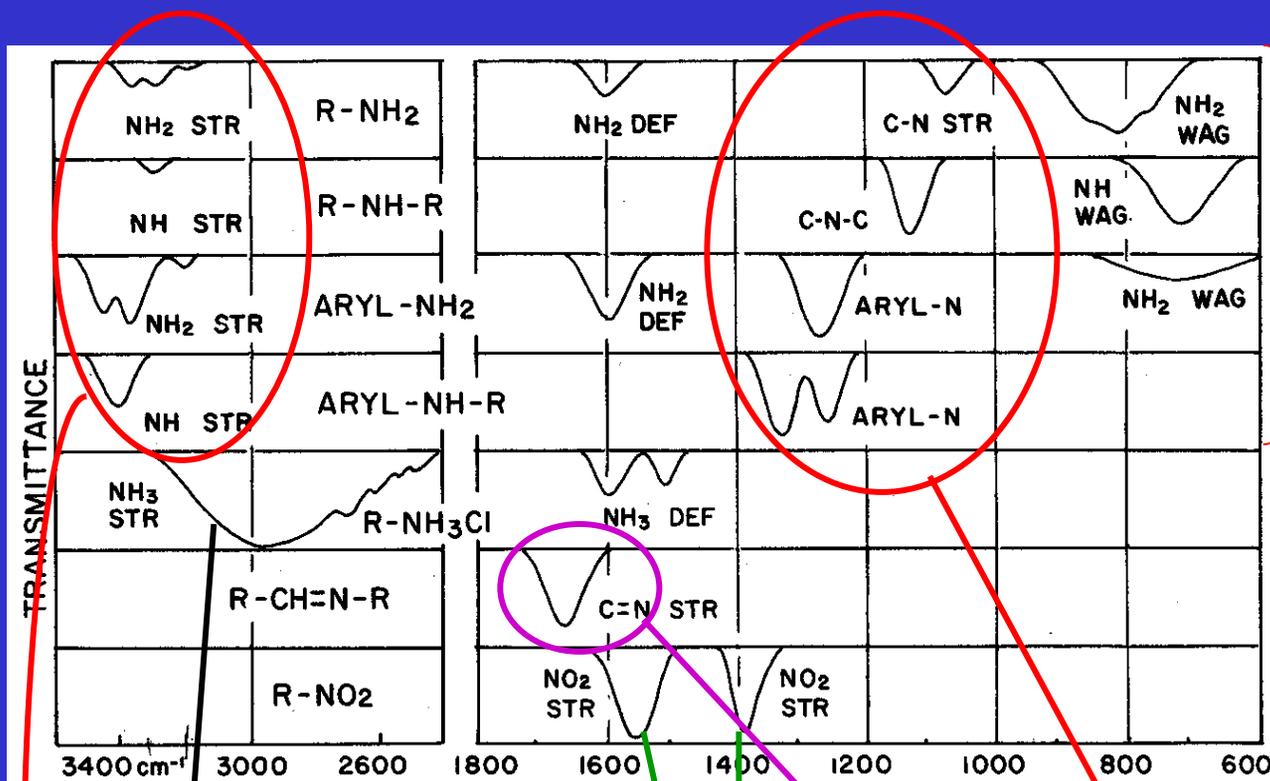
## Esempi di spettri di derivati con doppi legami cumulati



**Zona di stiramento asimmetrico  
del sistema  $\text{X}=\text{C}=\text{Y}$**

**Derivato aromatico  
monosostituito**

# Classi di composti azotati: ammine, immine, nitroderivati



ammine

sali di ammonio

immine

nitroderivati

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

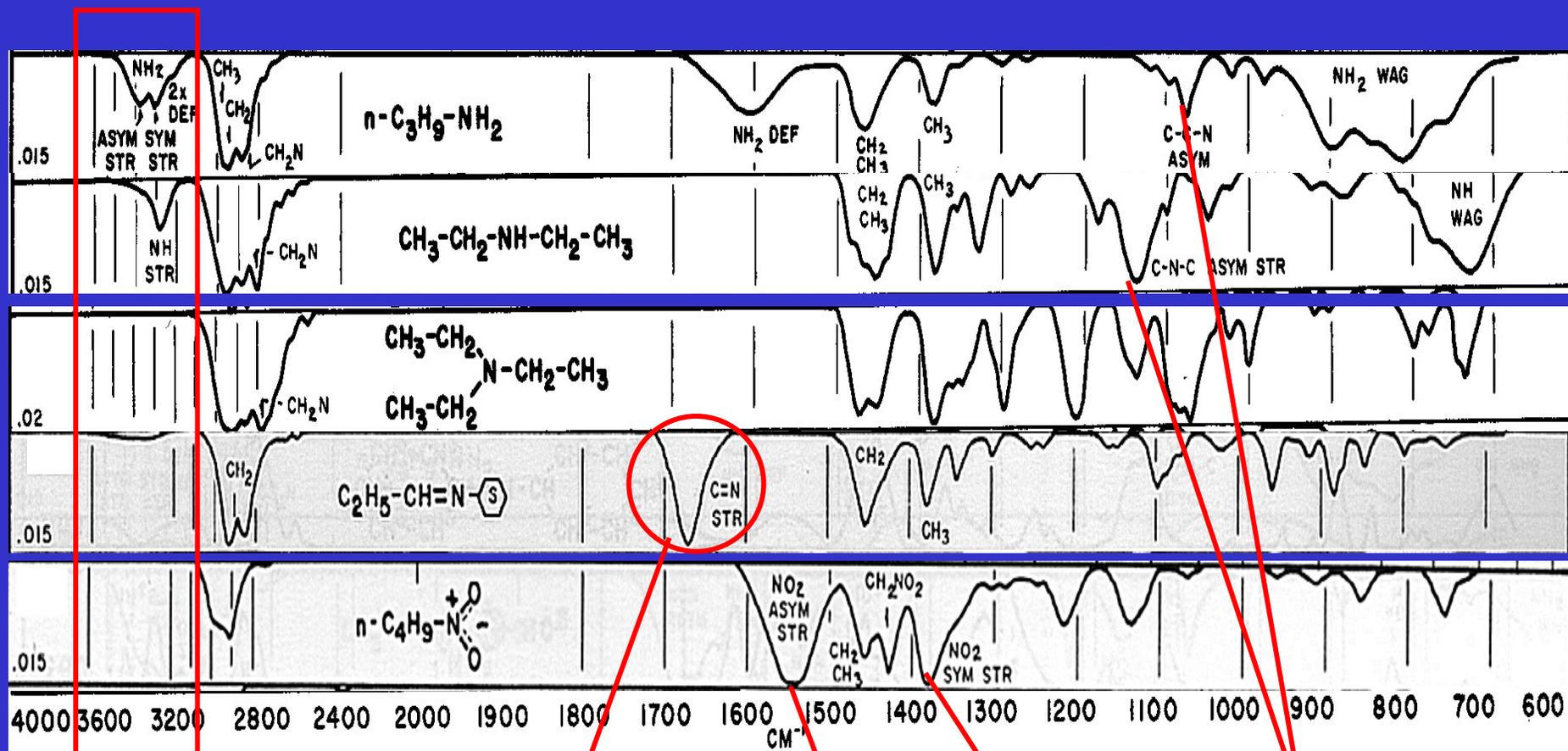
Stiramento N-H: (più debole di O-H!)  
 ammine primarie: 2 bande, 3300-3400  $\text{cm}^{-1}$   
 ammine secondarie: 1 banda, ca. 3300  $\text{cm}^{-1}$

Stiramento C=N

Gruppo  $\text{NH}_3^+$

Gruppo  $\text{NO}_2$ : due bande a 1350 e 1550  $\text{cm}^{-1}$   
 (stiramento asimmetrico e simmetrico)

# Esempi di spettri di ammine, immine, nitroderivati



**Stiramento  
N-H**

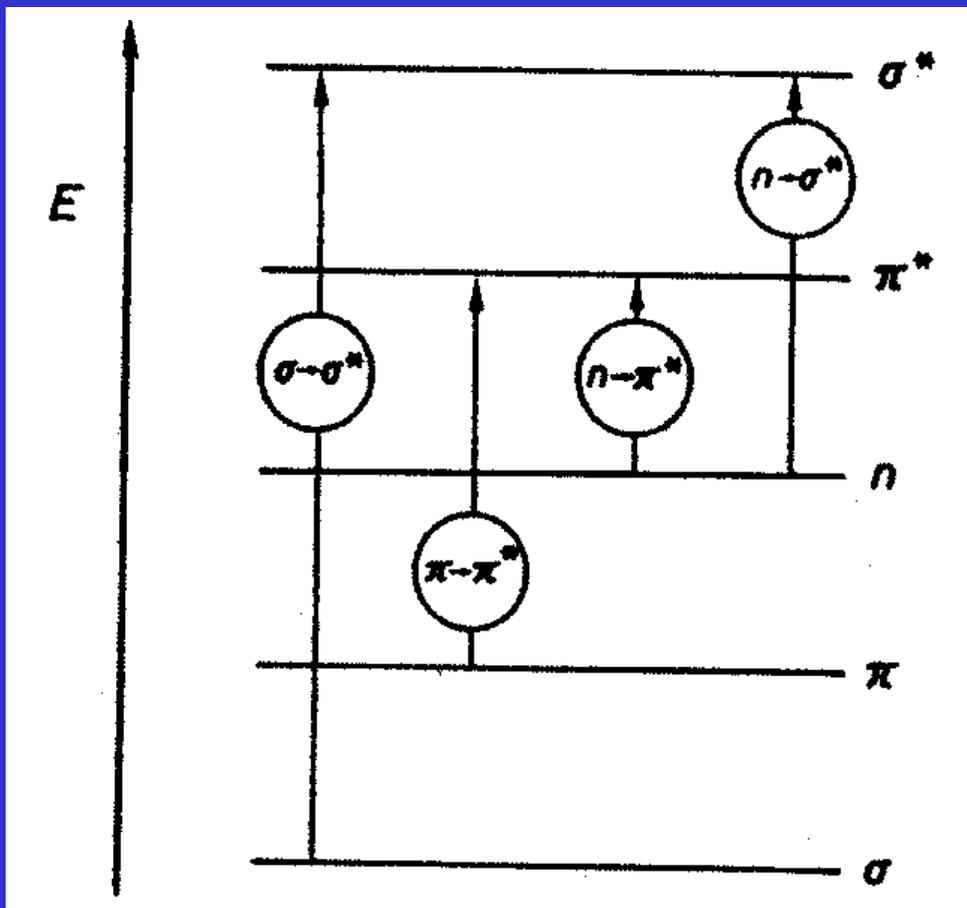
**Stiramento  
C=N**

**Stiramento  $\text{NO}_2$   
asimmetrico**

**Stiramento  $\text{NO}_2$   
simmetrico**

**Stiramento  
C-N**

## Spettroscopia UV-Vis: il fenomeno fisico



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

**Transizioni permesse: ( $\epsilon$  grande)**

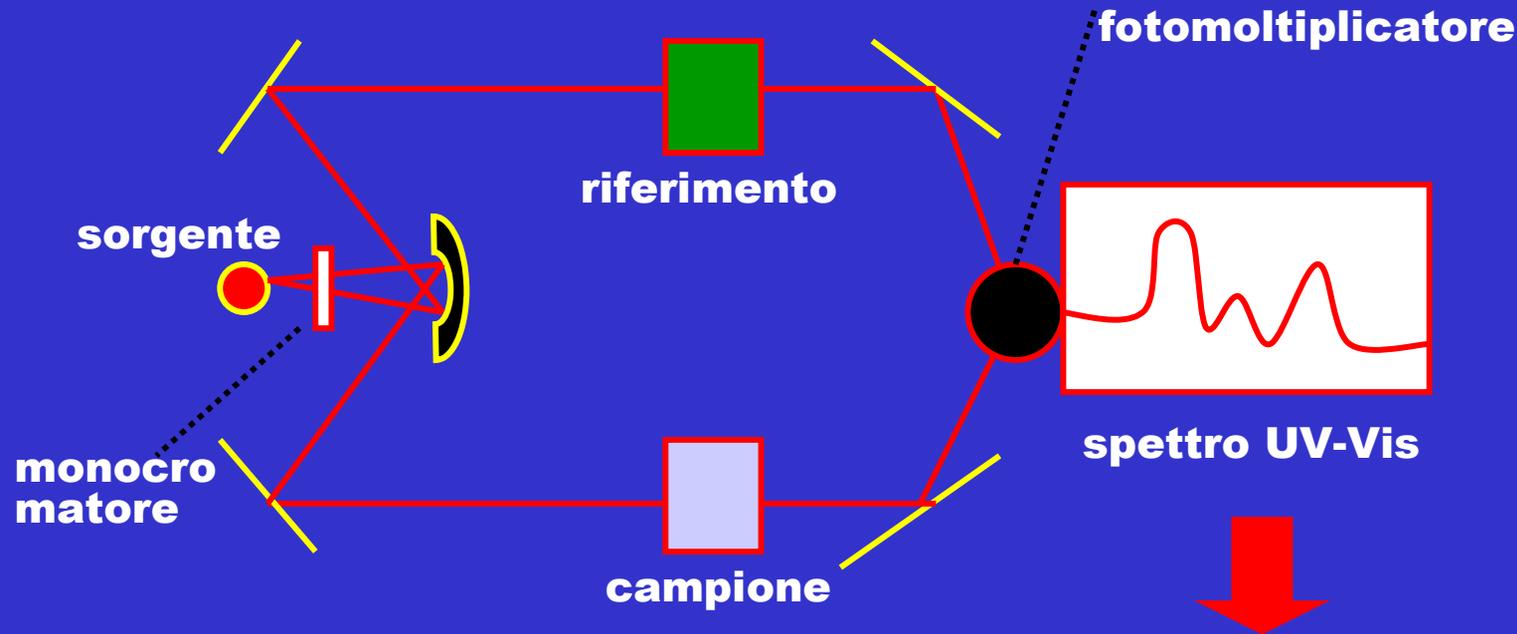


**Transizioni vietate: ( $\epsilon$  piccolo)**



**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**

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

**è un grafico di A in funzione di  $\lambda$**

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

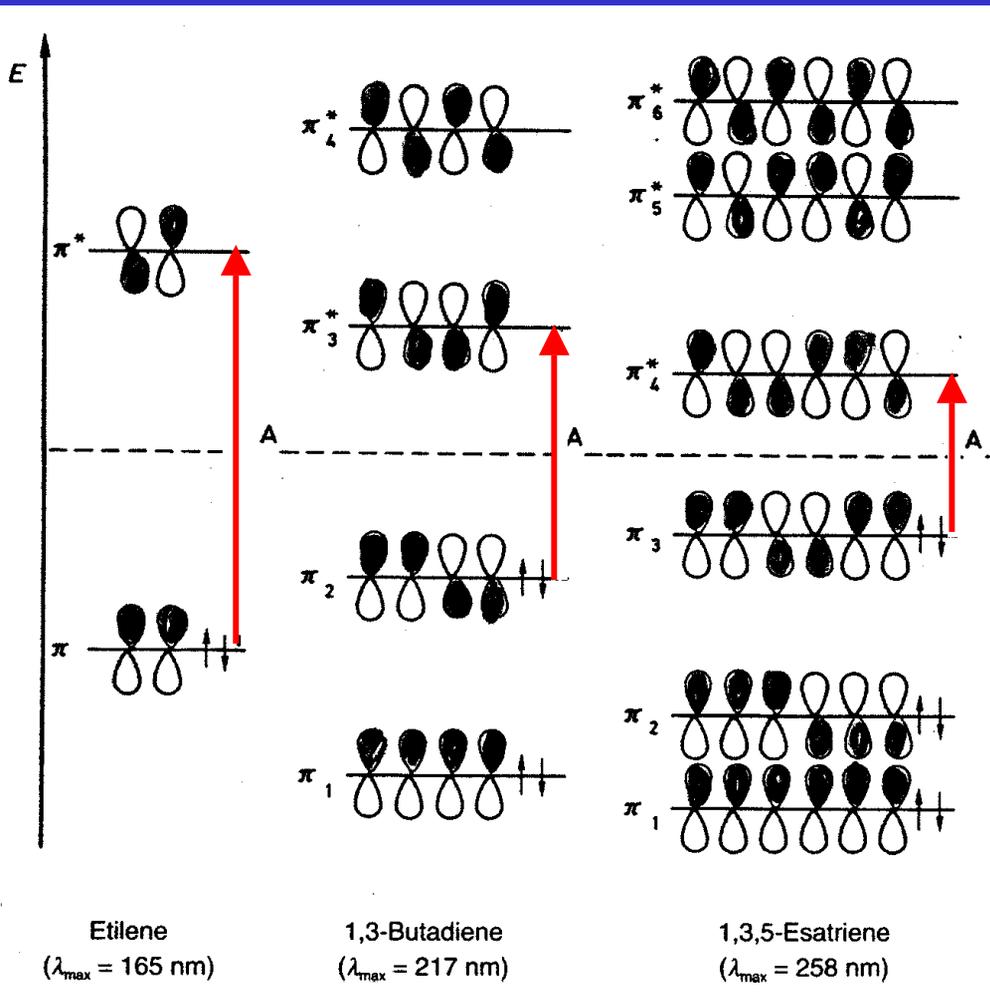
# Posizione di assorbimento di cromofori isolati

Cromo- foro	Transi- zione	Esempio	$\lambda_{max}^*$ (nm)	$\epsilon_{max}^*$
C-H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	CH <sub>4</sub>	122	intenso
C-C	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub>	135	intenso
$\bar{O}-$	$n \rightarrow \sigma^*$	H <sub>2</sub> O	167	1 500
	$n \rightarrow \sigma^*$	H <sub>3</sub> C-OH	183	200
	$n \rightarrow \sigma^*$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	189	2 000
$\bar{S}-$	$n \rightarrow \sigma^*$	H <sub>3</sub> C-SH	235	180
	$n \rightarrow \sigma^*$	H <sub>3</sub> C-S-CH <sub>3</sub>	228	620
	$n \rightarrow \sigma^*$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -S-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	250	380
$\bar{N}-$ 	$n \rightarrow \sigma^*$	NH <sub>3</sub>	194	5 700
	$n \rightarrow \sigma^*$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -NH <sub>2</sub>	210	800
	$n \rightarrow \sigma^*$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	193	3 000
	$n \rightarrow \sigma^*$	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	213	6 000
-Alog.	$n \rightarrow \sigma^*$	H <sub>3</sub> C-Cl	173	200
	$n \rightarrow \sigma^*$	H <sub>3</sub> C-Br	204	260
	$n \rightarrow \sigma^*$	H <sub>3</sub> C-I	258	380
	$n \rightarrow \sigma^*$	CHI <sub>3</sub>	349	2 170
$C=C$	$\pi \rightarrow \pi^*$	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	165	16 000
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	185	7 940
$-C\equiv C-$	$\pi \rightarrow \pi^*$	HC $\equiv$ CH	173	6 000
	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-C $\equiv$ C-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	172	2 500

Cromo- foro	Transi- zione	Esempio	$\lambda_{max}^*$ (nm)	$\epsilon_{max}^*$
$C=O$	$n \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C-CH=O	293	12
	$\pi \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C-C(=O)-CH <sub>3</sub>	187	950
	$n \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C-C(=O)-CH <sub>3</sub>	273	14
$C=S$	$n \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C-C(=S)-CH <sub>3</sub>	460	debole
$C=N-$	$\pi \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C-CH=N-OH	190	8 000
	$n \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C-CH=N-OH	279	15
$\bar{N}=\bar{N}-$	$n \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C-N=N-CH <sub>3</sub>	353	240
		H <sub>3</sub> C-N=N-CH <sub>3</sub>	343	25
$\bar{N}=\bar{O}-$	$n \rightarrow \pi^*$	(H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> C-NO	300	100
		(H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> C-NO	665	20
$-NO_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C-NO <sub>2</sub>	210	10 000
	$n \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C-NO <sub>2</sub>	278	10

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

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



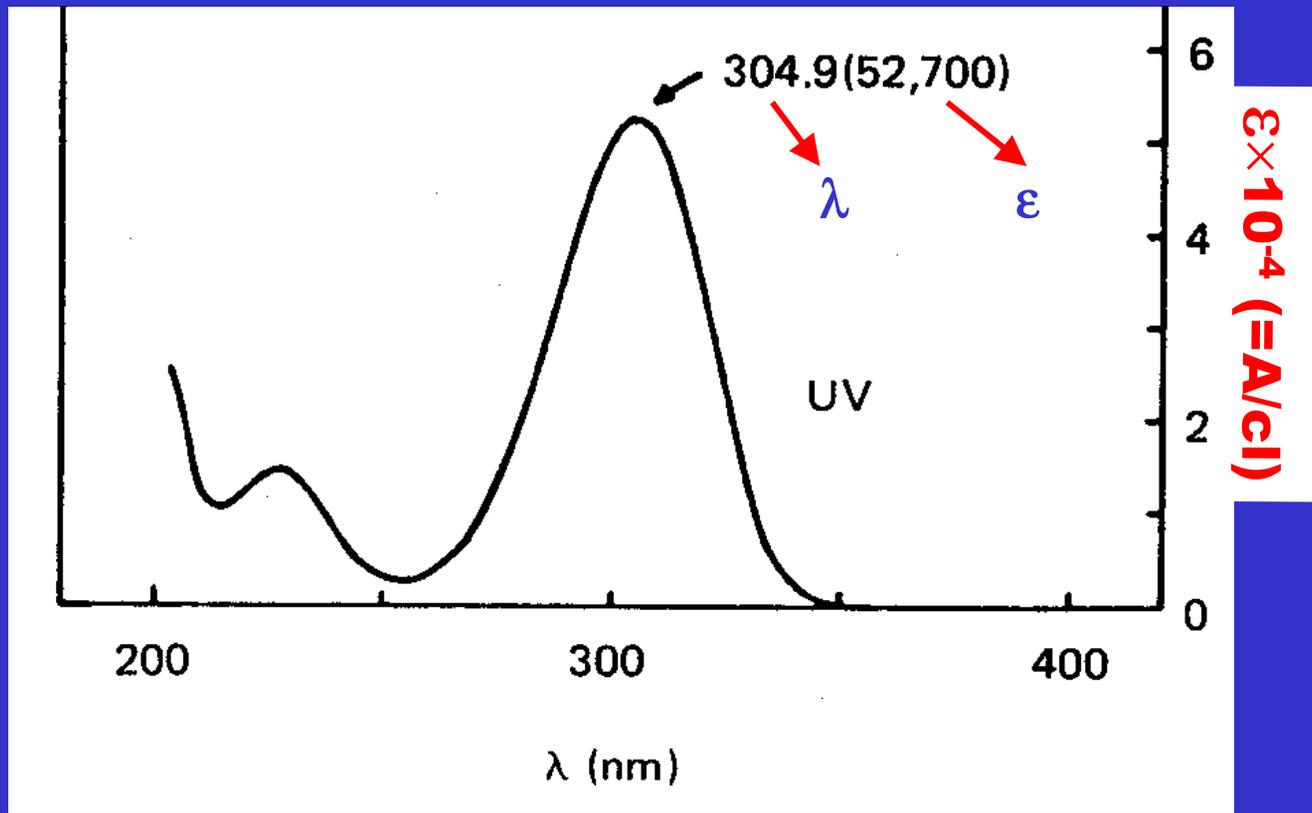
$n$	$R=\text{CH}_3$	
	$\lambda_{\max}^a$	$\epsilon_{\max}$
1	174	24 000
2	227	24 000
3	275	30 200
4	310	76 500
5	342	122 000
6	380	146 500

**$\Delta E$  decresce al crescere della coniugazione**

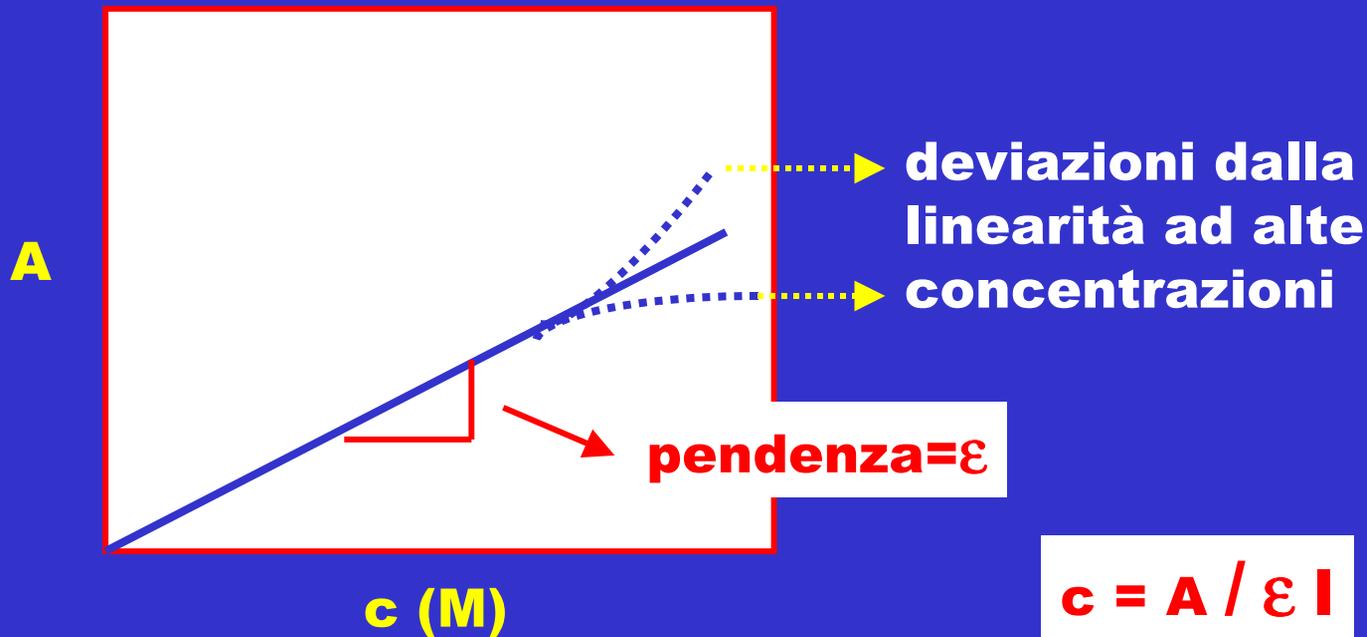
**Al crescere della coniugazione cresce sia  $\lambda$  che  $\epsilon$**

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

## Spettro UV di un sistema coniugato



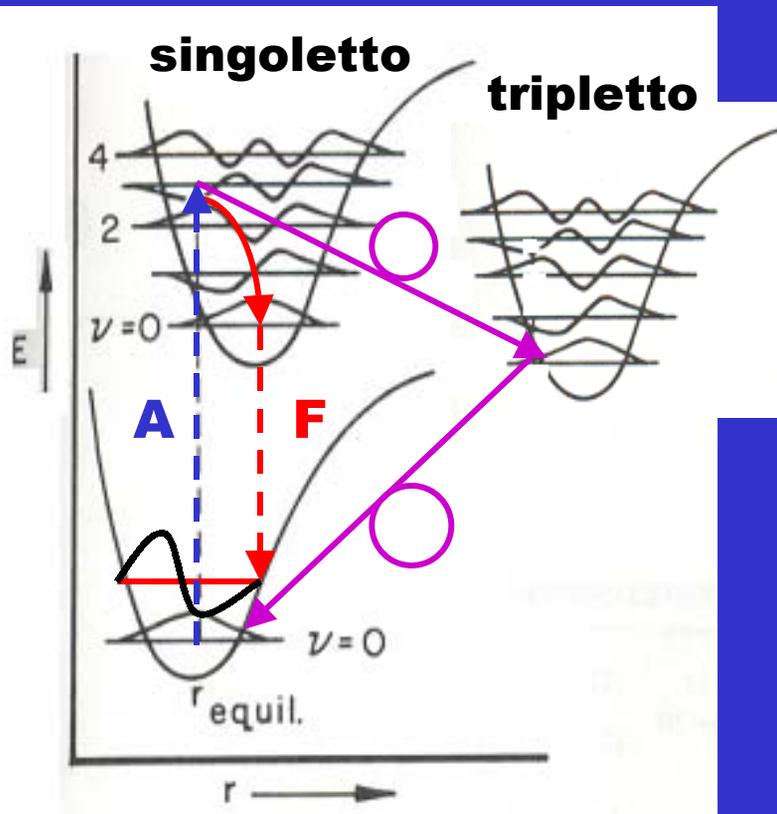
...ed è utilizzata per la determinazione quantitativa di una molecola in una soluzione



**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:**



**stato di tripletto:**



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

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