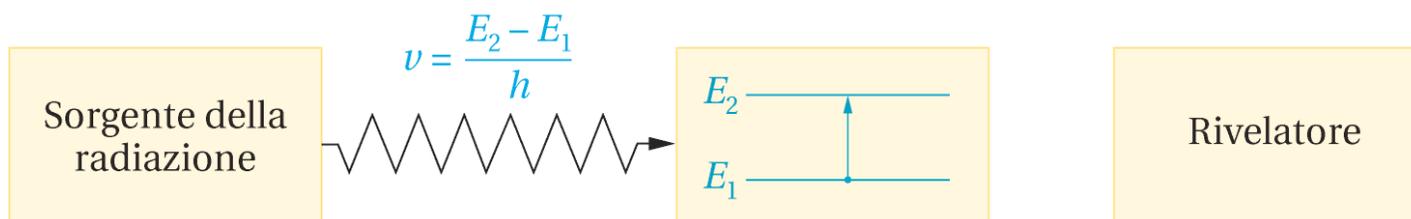
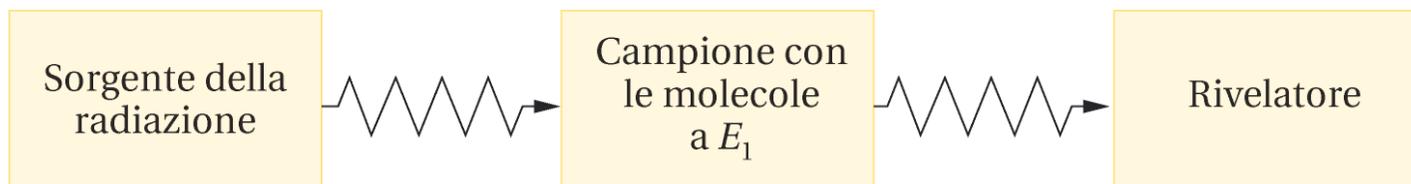


Le tecniche spettroscopiche utilizzano le radiazioni per identificare alcune molecole (la loro struttura con l'NMR) o legami (IR) o presenza di delocalizzazione elettronica, come nelle molecole aromatiche (UV-visibile)

La **risonanza magnetica nucleare (NMR)** usa le onde radio, che permettono transizioni di spin nucleare, lo spin nucleare ce l'hanno solo alcuni nuclei : ^1H , ^{13}C , ^{31}P x es.

La **spettroscopia nell'infrarosso (IR)** permette transizioni tra livelli energetici dovuti alle vibrazioni molecolari.

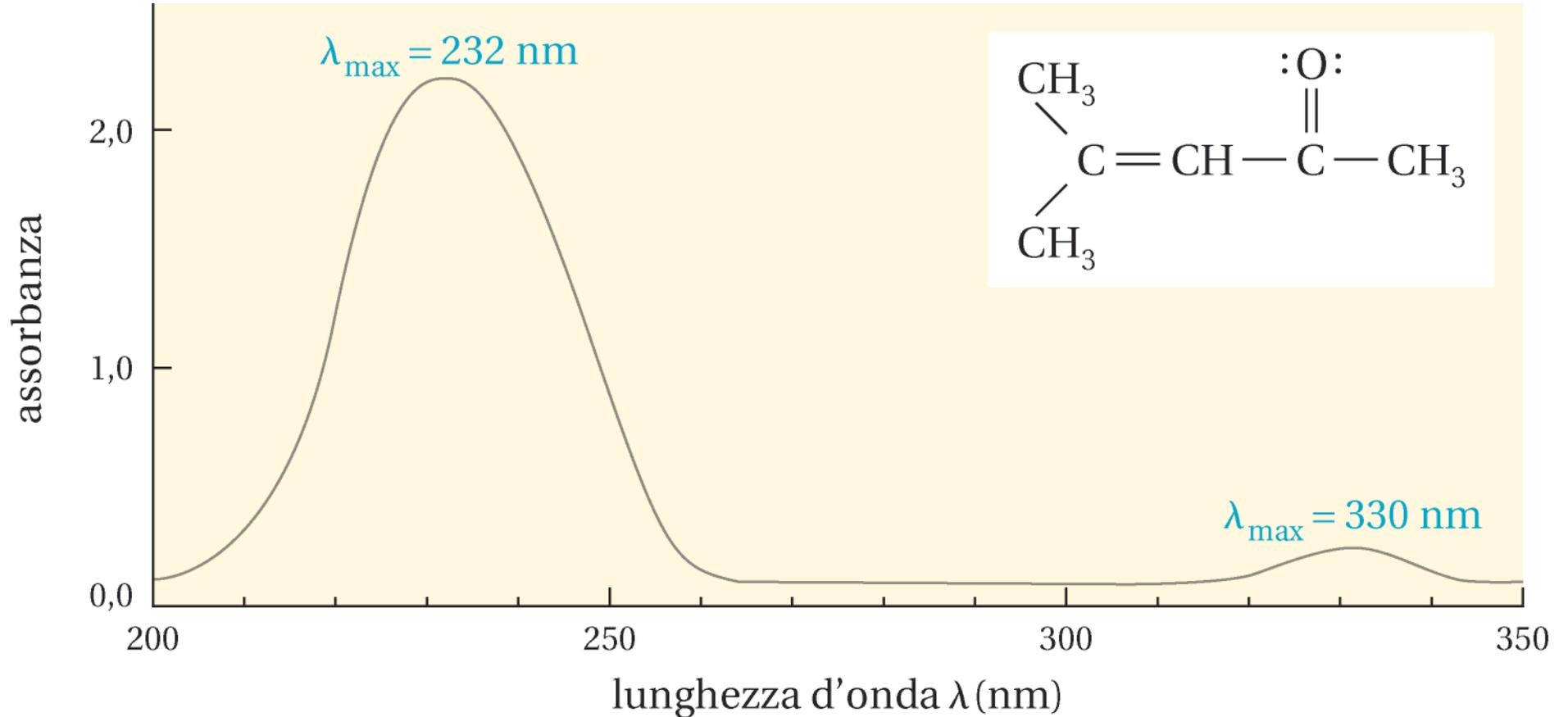
La **spettroscopia UV-visibile** permette transizioni elettroniche



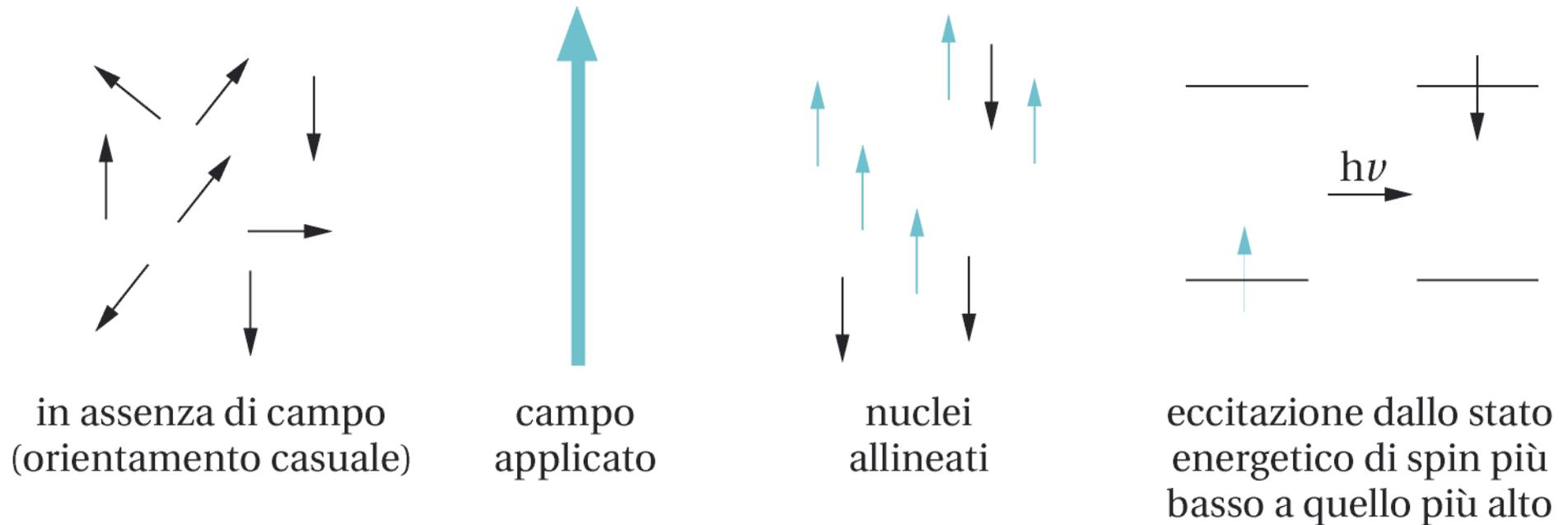
E_1 ed E_2 sono 2 stati energetici di una molecola, se c'è una radiazione di energia sufficiente si può avere la transizione

Spettroscopia UV-visibile

ESEMPIO

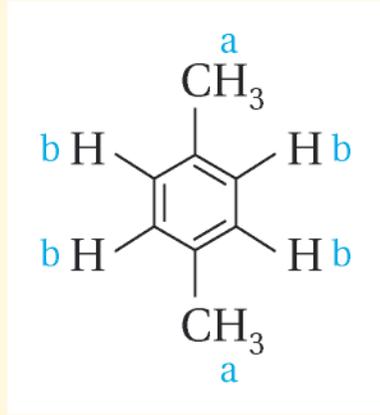


LEGGE DI BEER : $A = \epsilon c l$ dove A è l'assorbanza, ϵ il coefficiente di estinzione molare, c la concentrazione della soluzione espressa in mol/L e l il cosiddetto cammino ottico cioè la lunghezza del campione attraversato dalla luce



- La differenza di E tra i 2 stati di spin dipende dall'intensità del campo magnetico applicato, Tanto $>$ il campo, tanto $>$ il δ
- Non tutti i nuclei sono dotati di spin: Sì ^1H e ^{13}C
- Nella spettroscopia di risonanza magnetica nucleare si usano campi magnetici da 1,4 a 14 tesla (il campo magnetico terrestre è di 0,0007 T circa) che portano a δ di 60-600 MHz, $6-60 \times 10^{-6}$ kcal/mol
- Si applicano radiofrequenze a E crescente, quando l'allineamento si inverte si dice che i nuclei risuonano con la frequenza applicata

Si misura il chemical shift rispetto al segnale di riferimento



Composto sciolto in CCl_4
opp. CDCl_3 opp. CD_3COCD_3

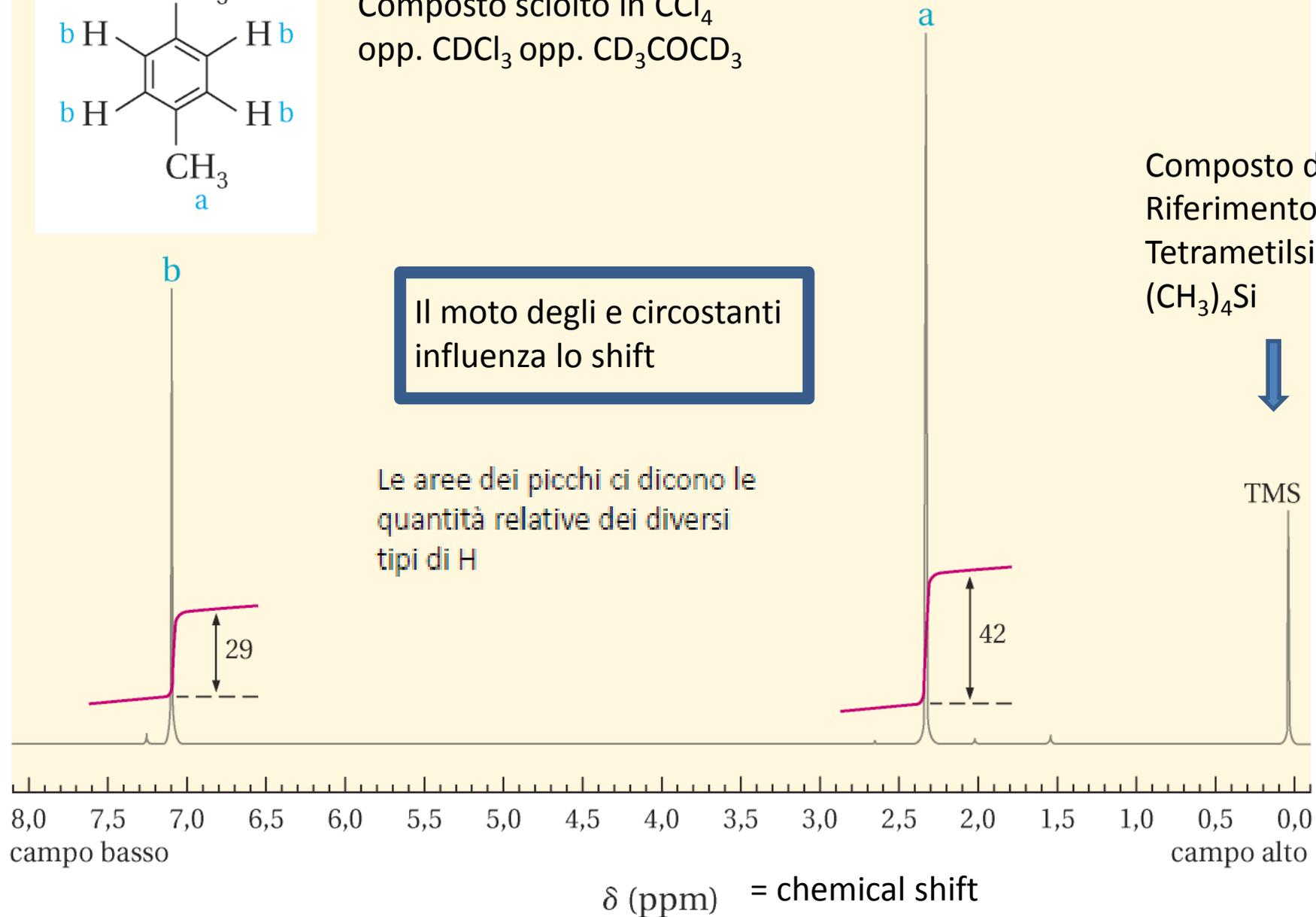
Il moto degli e circostanti
influenza lo shift

Le aree dei picchi ci dicono le
quantità relative dei diversi
tipi di H

Composto di
Riferimento,
Tetrametilsilano
 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$



TMS



8,0 7,5 7,0 6,5 6,0 5,5 5,0 4,5 4,0 3,5 3,0 2,5 2,0 1,5 1,0 0,5 0,0
campo basso

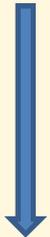
campo alto

δ (ppm) = chemical shift

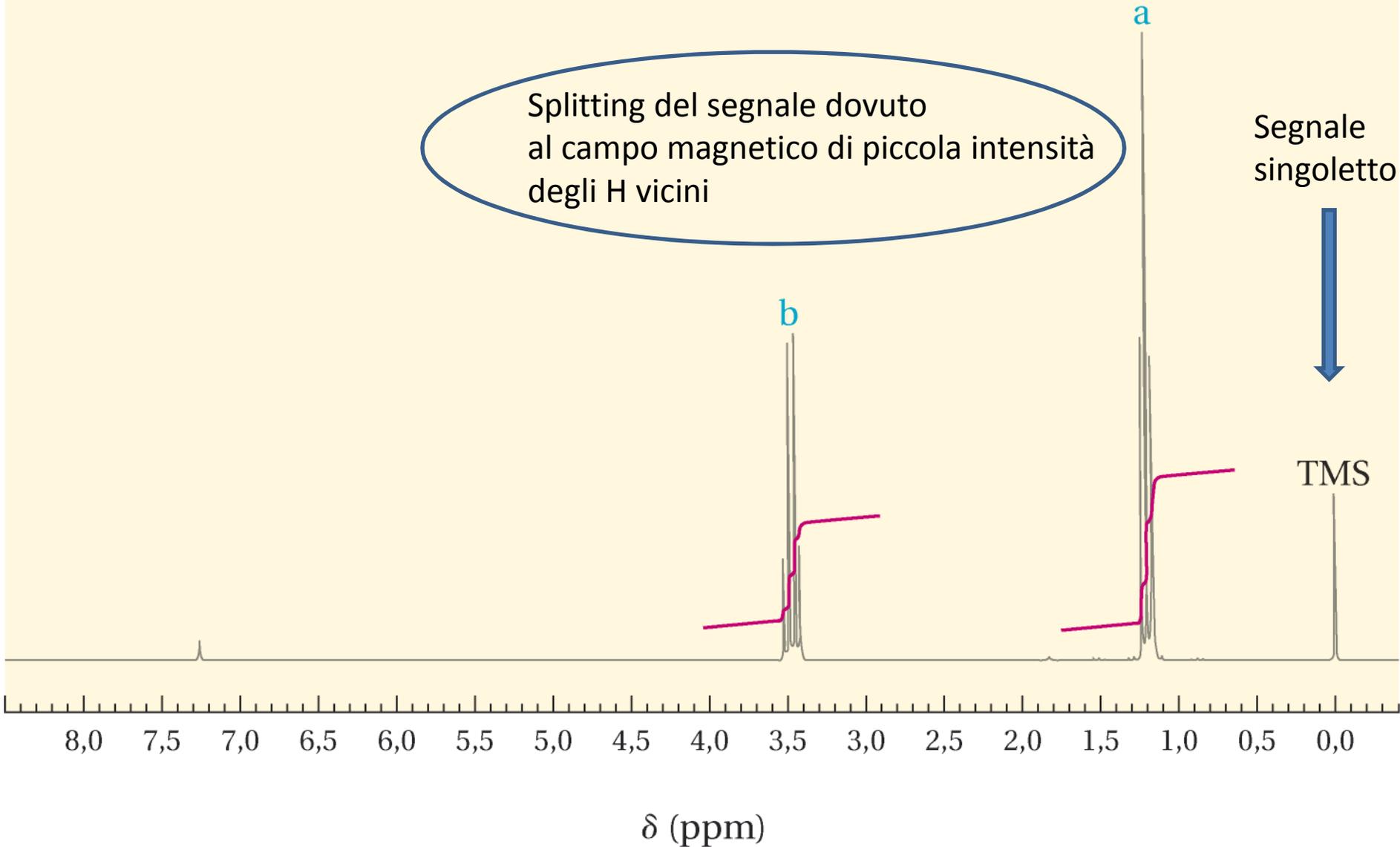


Splitting del segnale dovuto
al campo magnetico di piccola intensità
degli H vicini

Segnale
singoletto

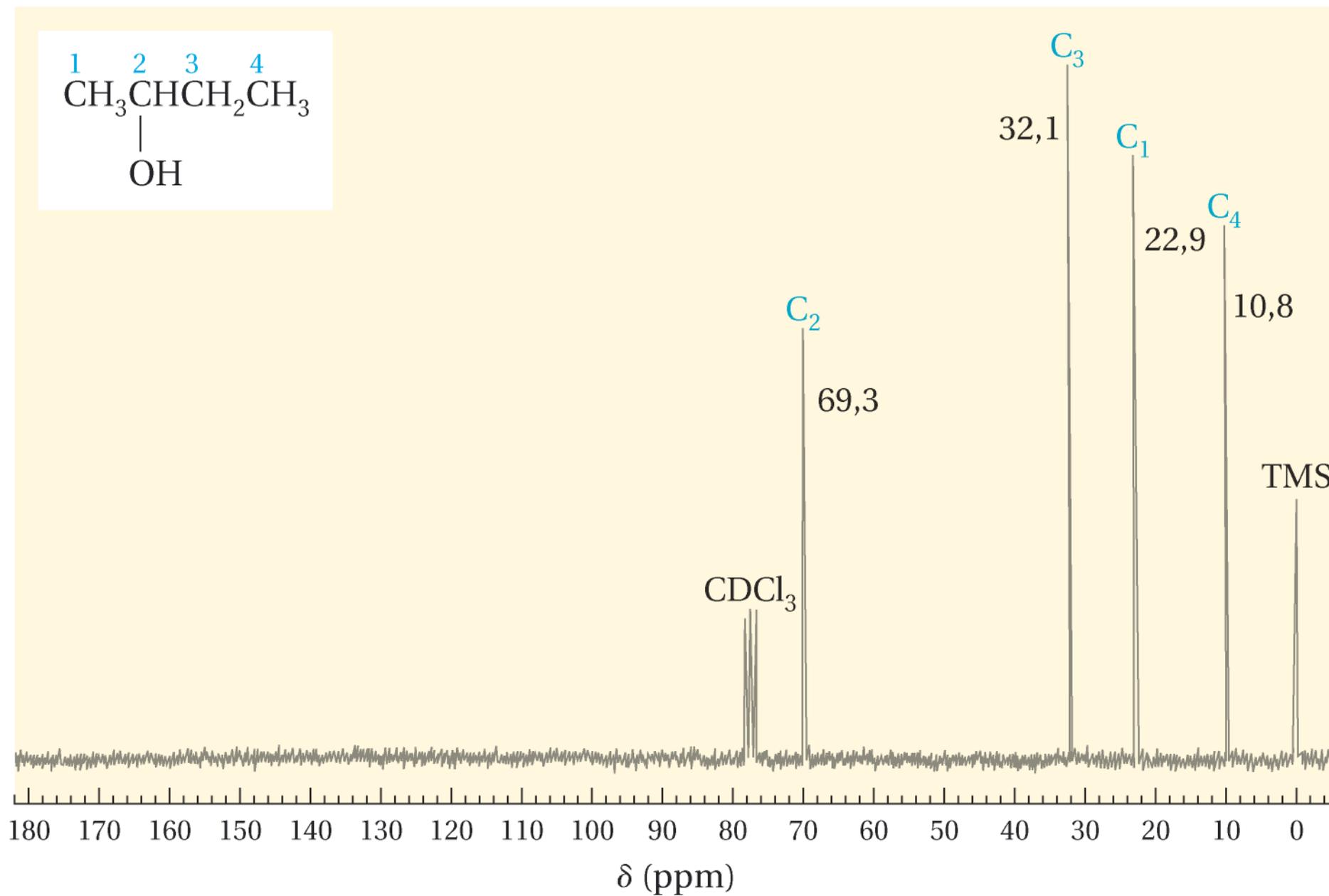


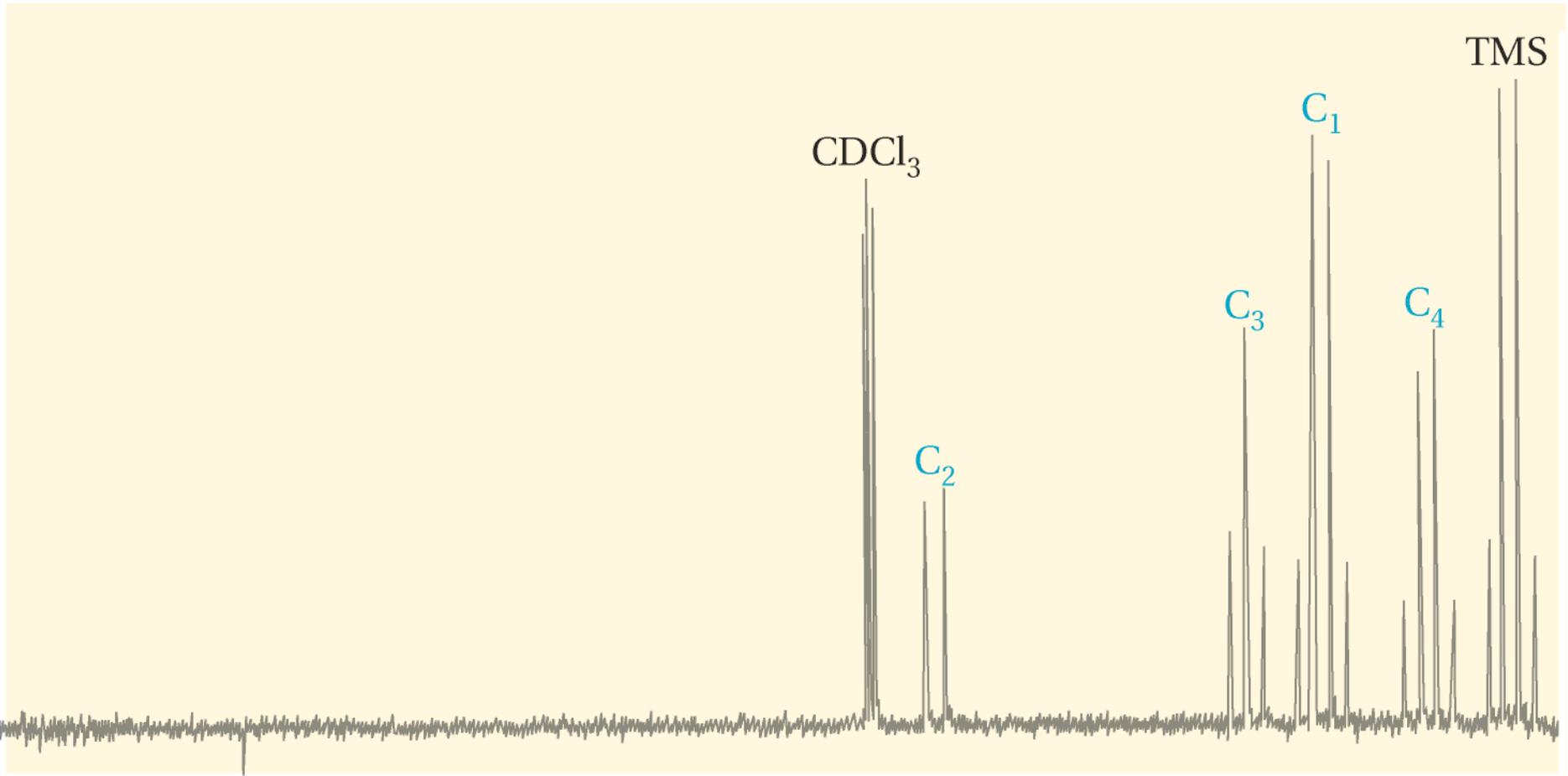
TMS

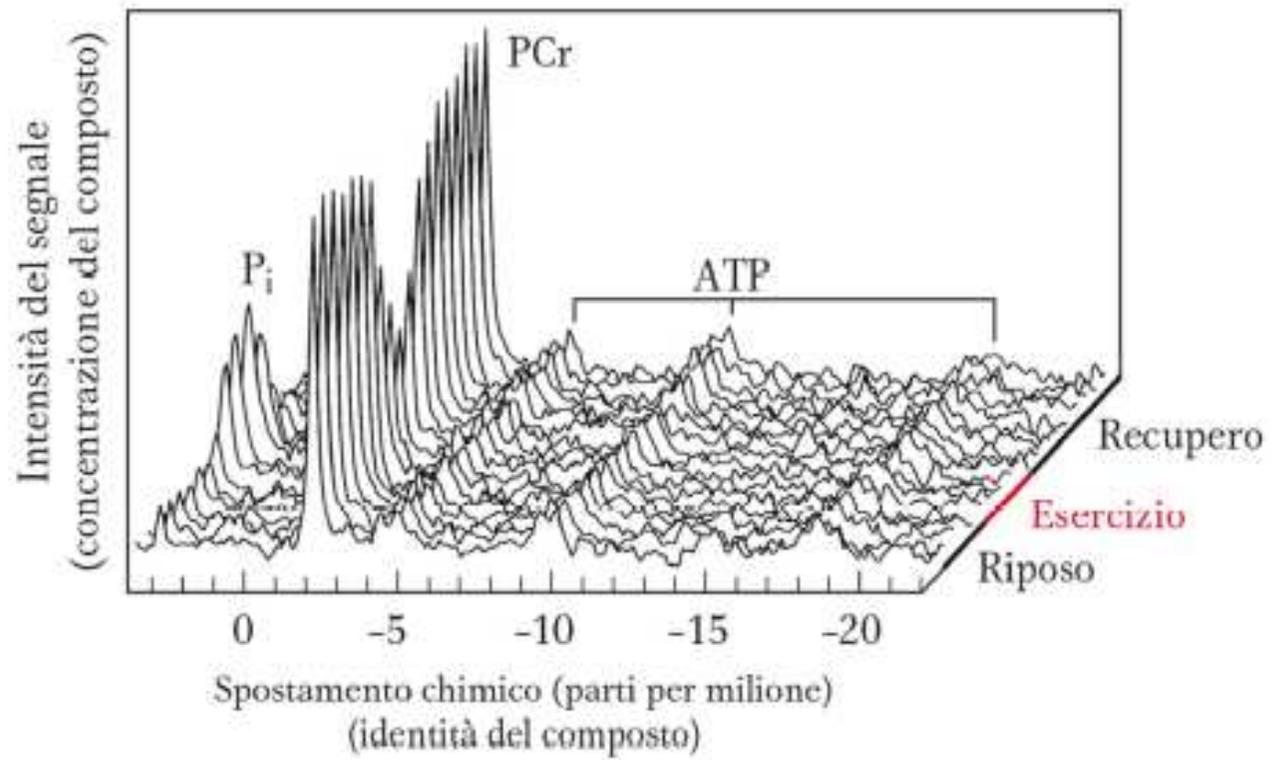


Anche lo splitting dà informazioni, sugli H vicini

^{13}C NMR

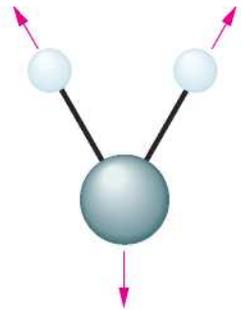




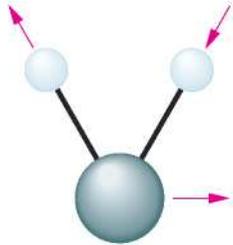


TIPI DI VIBRAZIONI INDIVIDUABILI NELL'IR

Stiramento
(*stretching*)

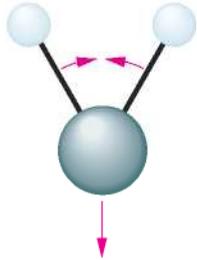


simmetrico

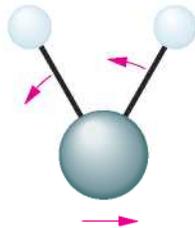


asimmetrico

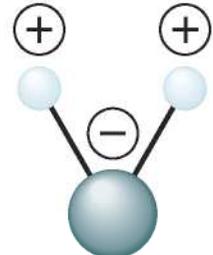
Piegamento
(*bending*)



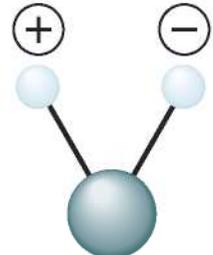
Piegamento nel piano o «scissoring»



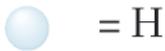
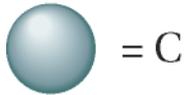
Piegamento nel piano o «rocking»



Piegamento fuori dal piano o «wagging»



Piegamento fuori dal piano o «twisting»

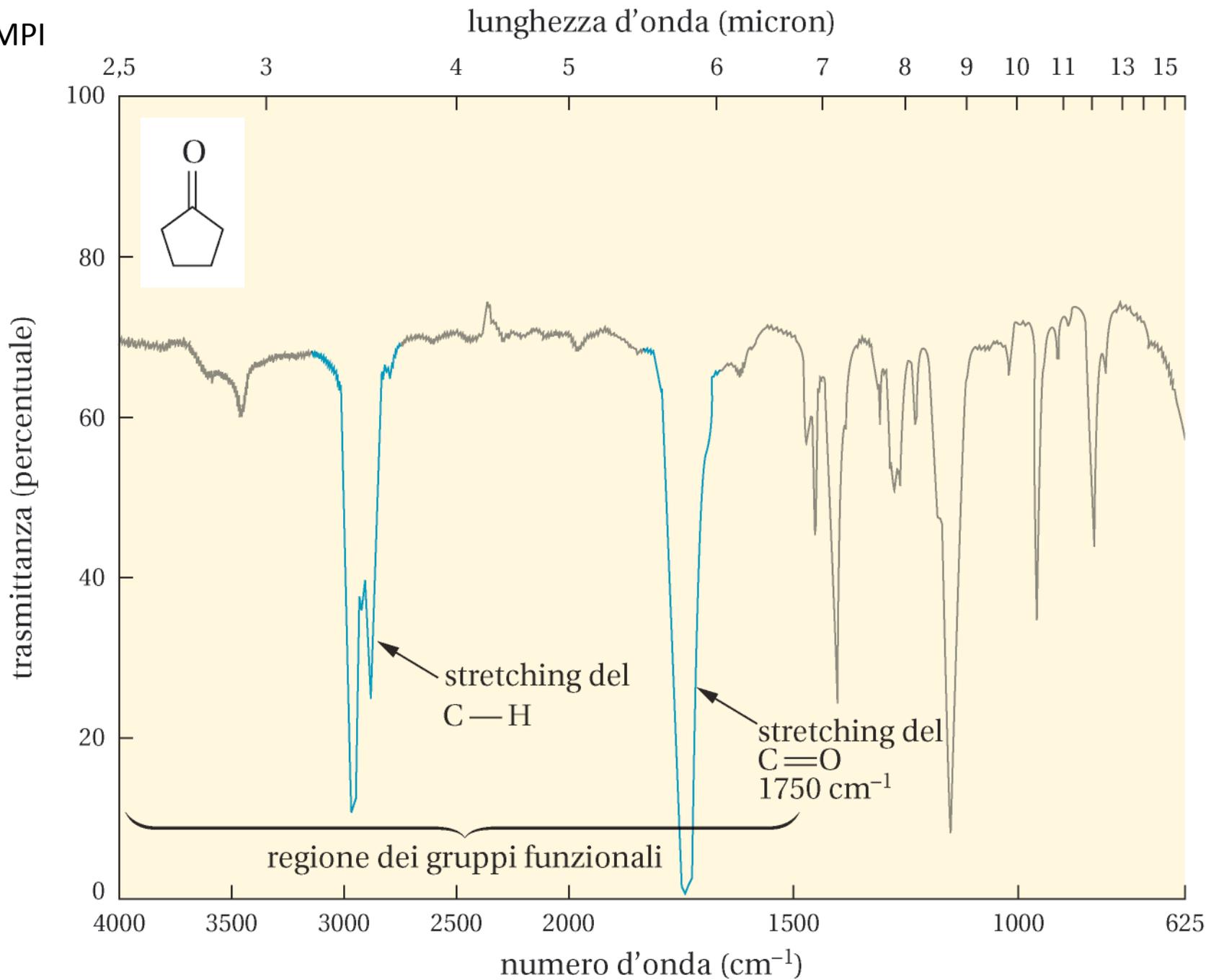


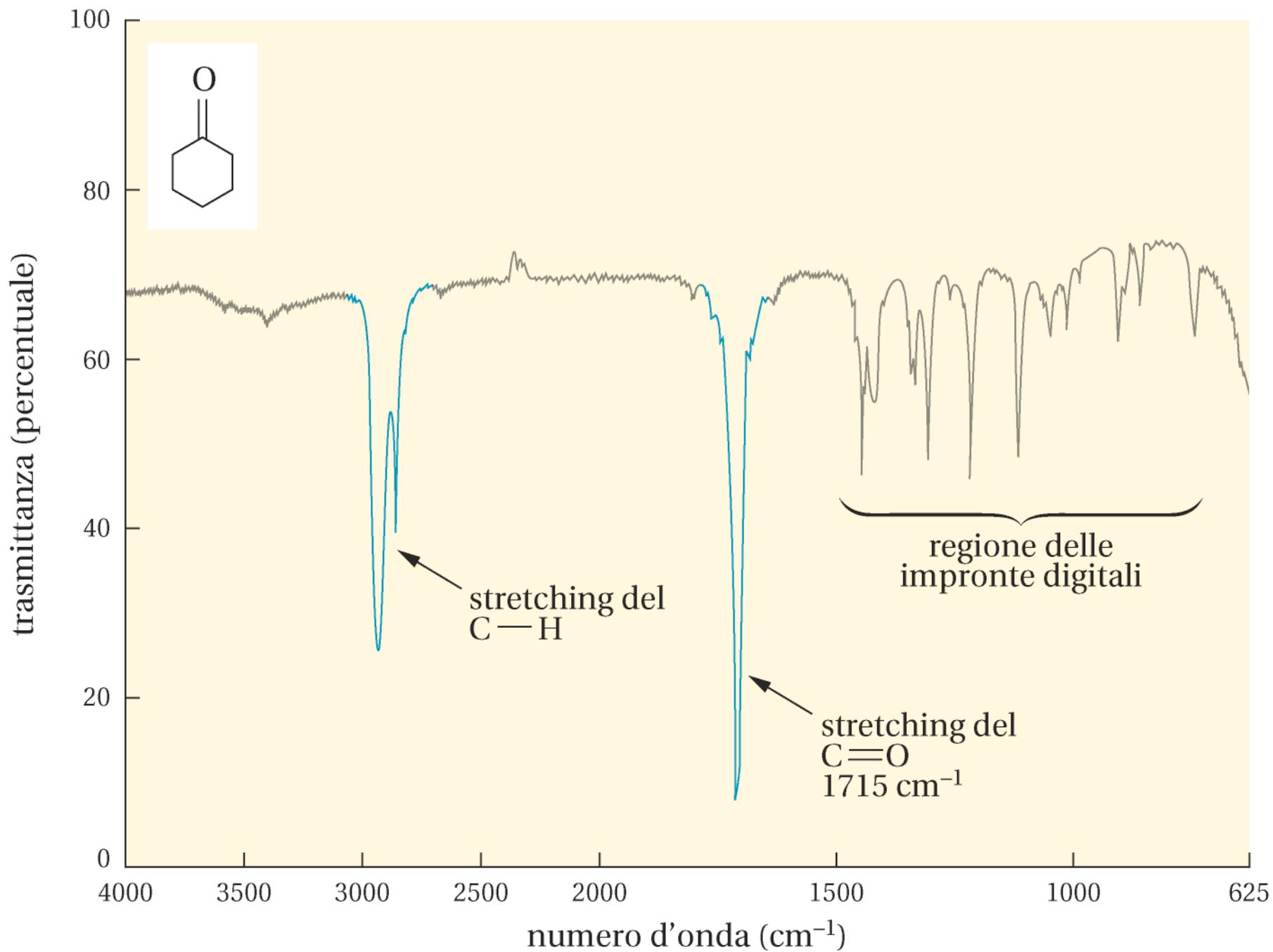
⊕ = moto in direzione dell'osservatore

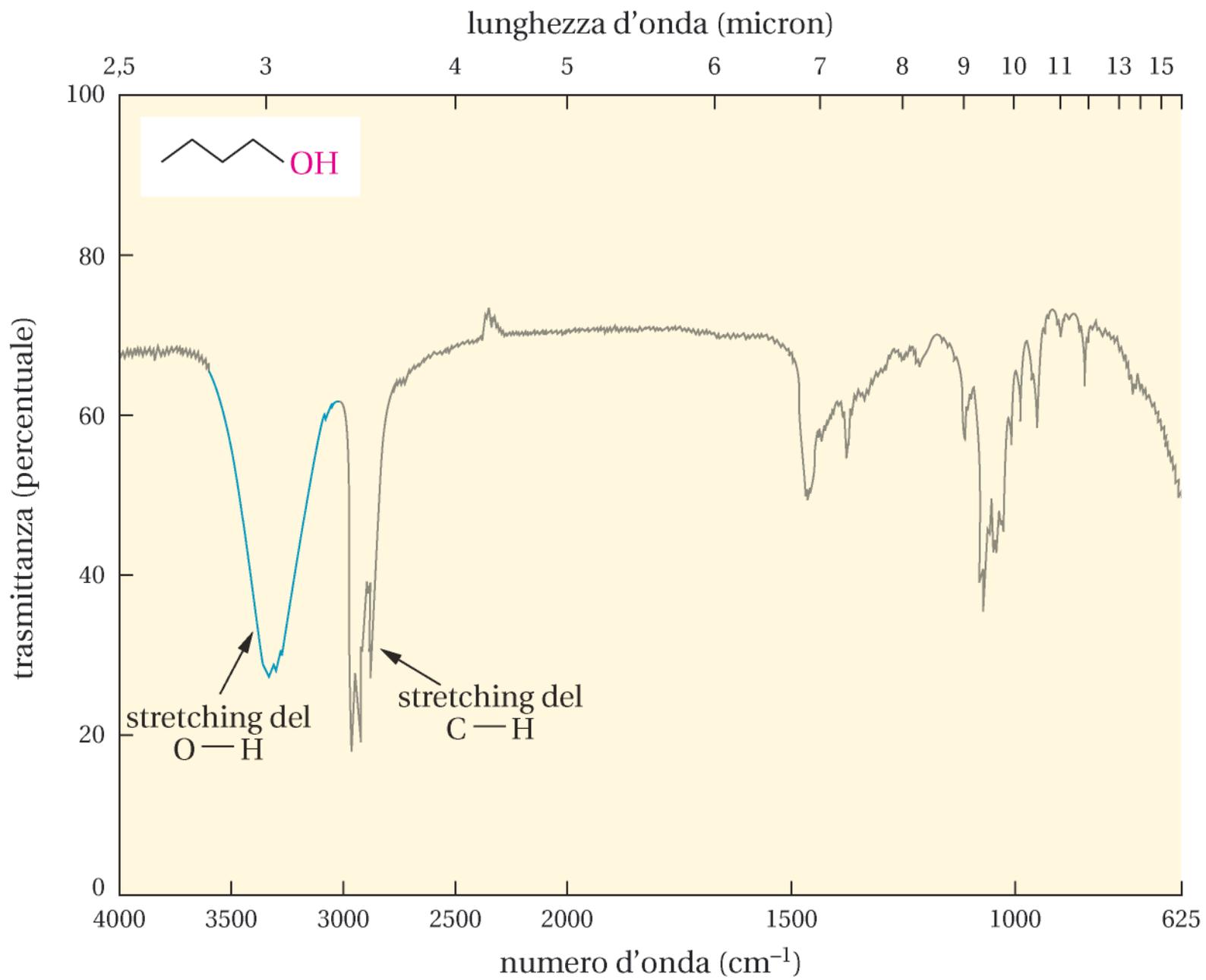
⊖ = moto in direzione opposta a quella dell'osservatore

→
o ← = moto nel piano

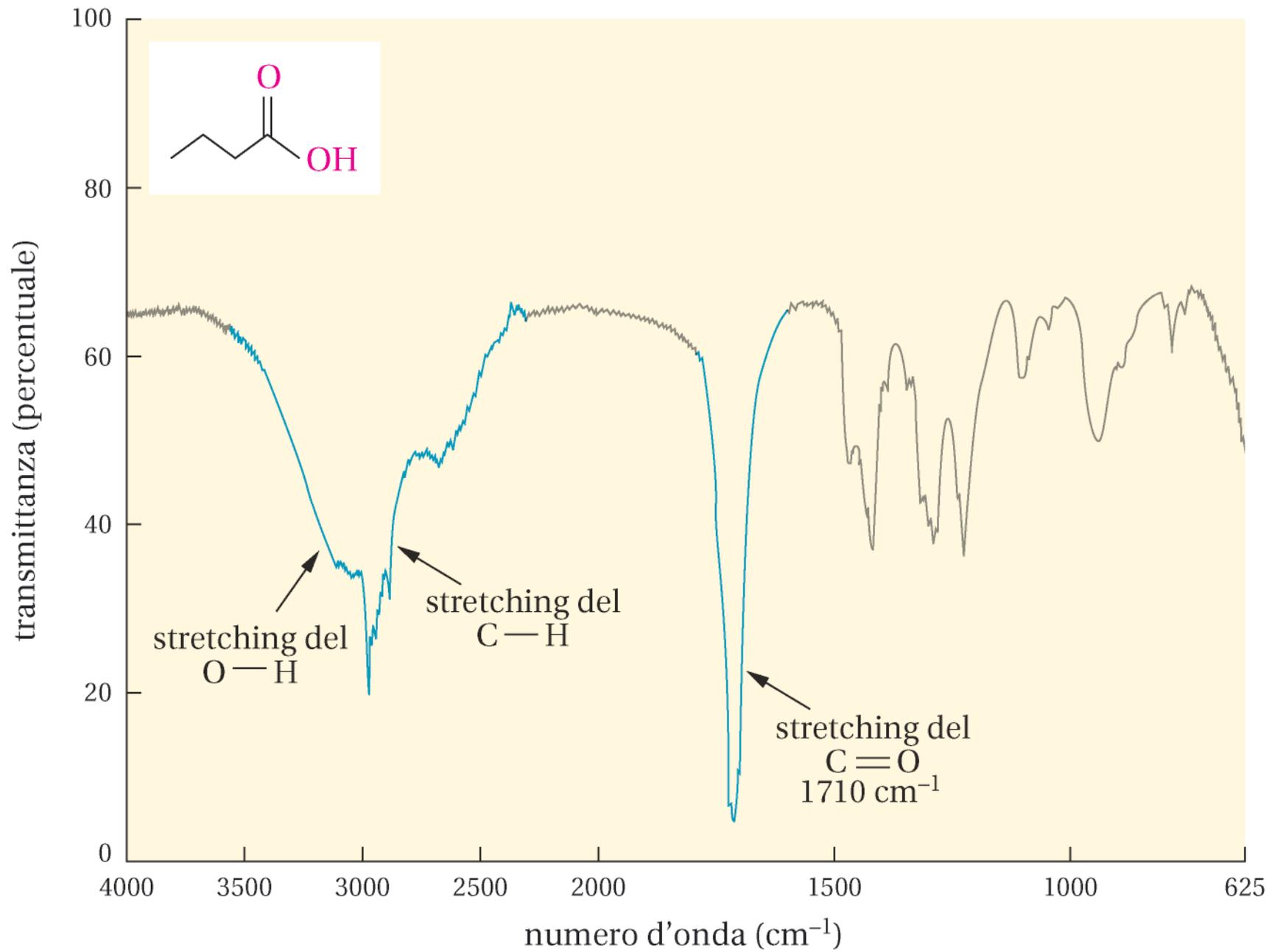
ESEMPI



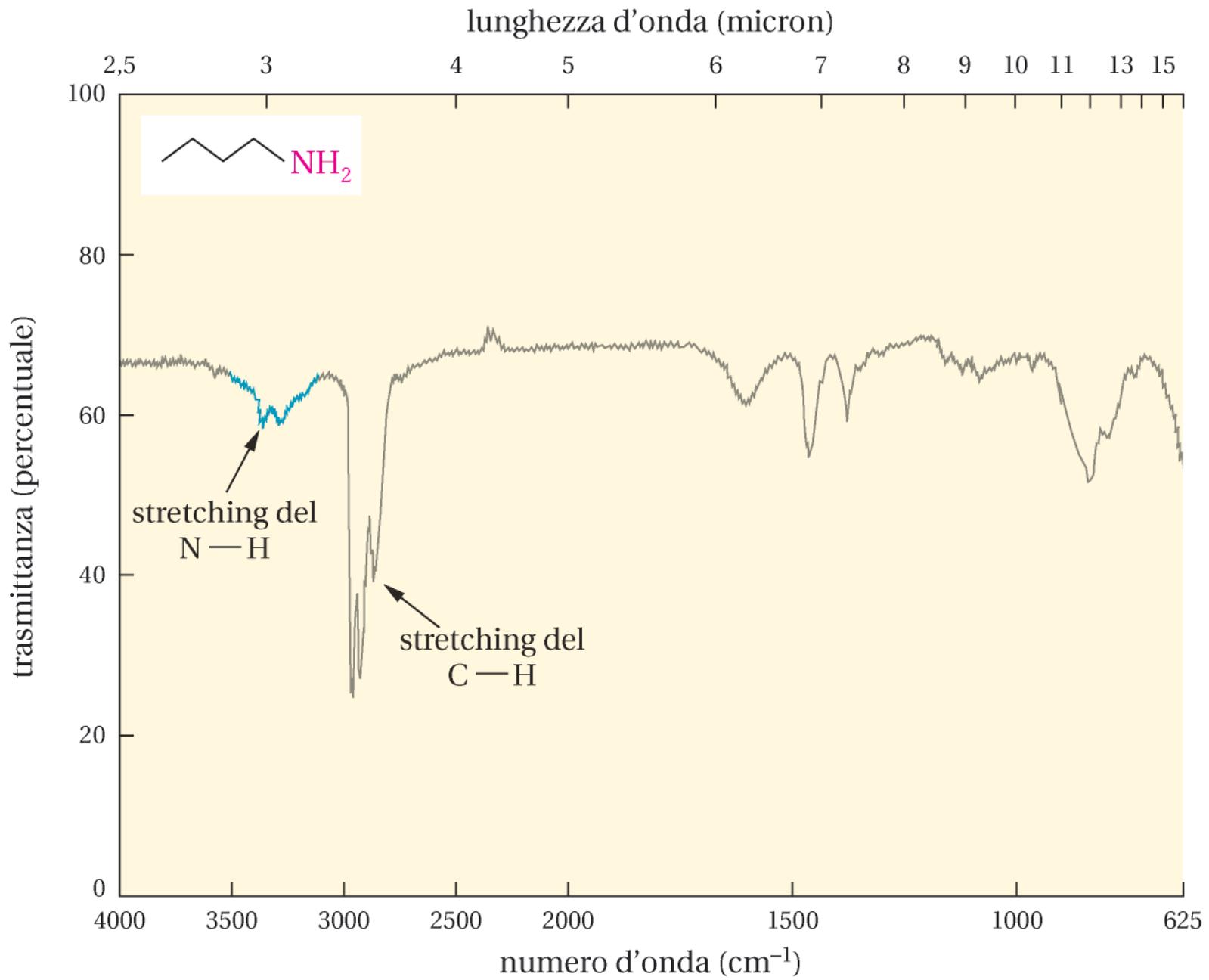




(a)



(b)



(c)

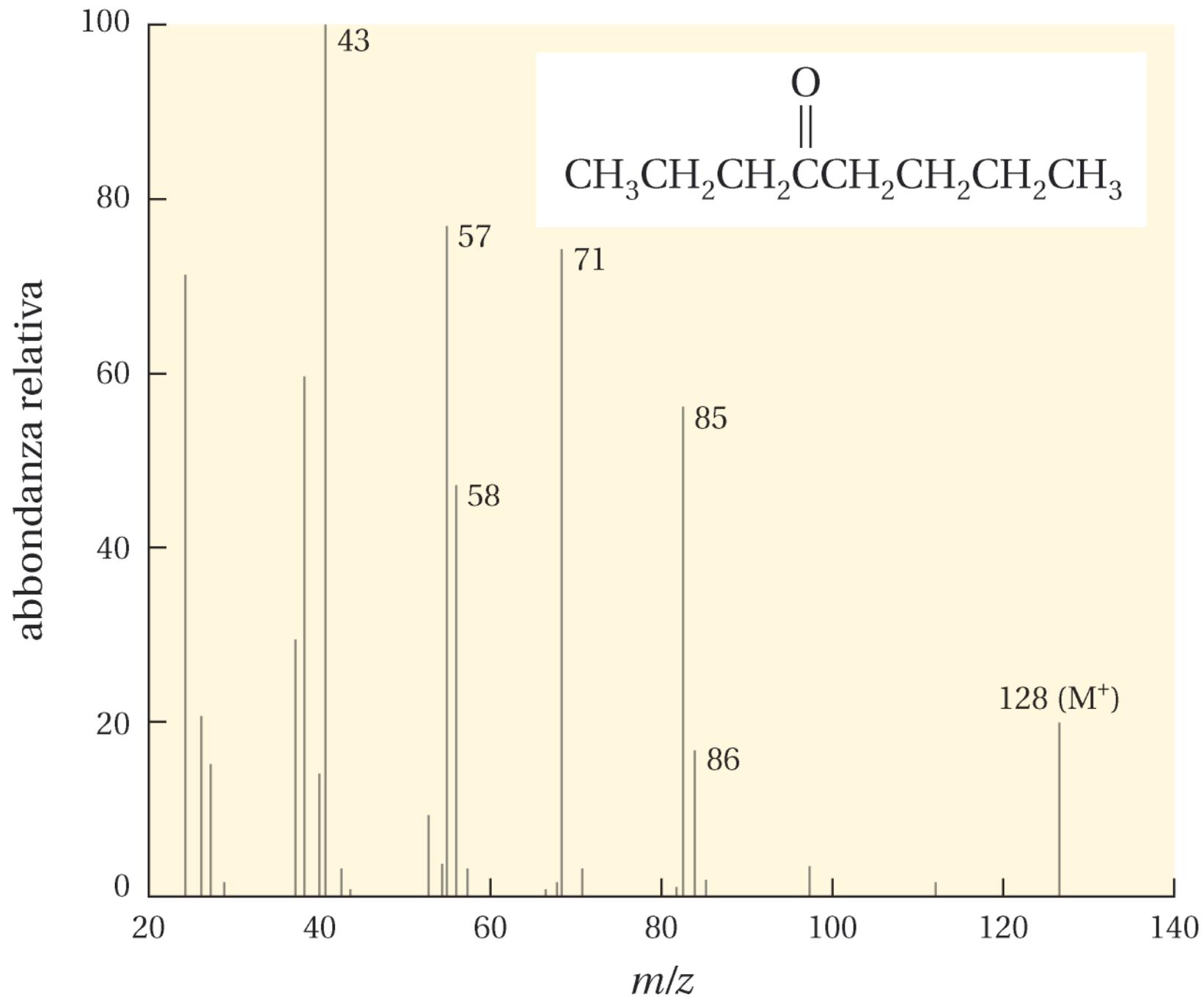
Nelle slides successive sono mostrati invece spettri di massa ottenuti con la **spettrometria di massa**, che permette di quantificare la massa e di identificare i composti (in base a spettri di riferimento)

In questa tecnica non è misurato l'assorbimento di radiazioni dovuto a transizioni energetiche ma

la sostanza viene introdotta in una camera ad alto vuoto, vaporizzata e bombardata con elettroni ad alta energia, per cui si produce uno ione positivo radicalico (**ione progenitore**) per espulsione di un elettrone, che anche si frammenta in ioni più piccoli (**ioni figli**).

Questi ioni sono identificati dal loro **rapporto massa/carica (m/z)**

Le più nuove spettrometrie di massa MALDI (matrix-assisted laser desorption ionization) e ESI (electrospray ionization) hanno permesso di fare spettri anche di molecole grandi come le proteine.



MS-ESI della catena alfa dell'emoglobina umana

