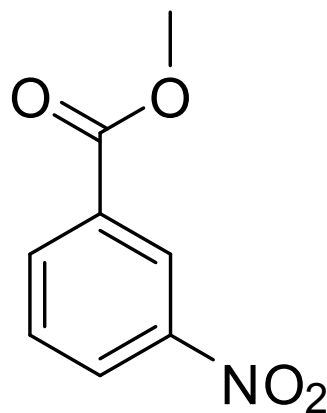


Identificazione di un composto organico:



Chimica Organica II - Laboratorio A.A. 2007/08

Esperienza
6

Nitrato del benzoato di metile

Materiali:

- Benzoato di metile (4 g), H₂SO₄ concentrato (10.5 mL, totali), HNO₃ concentrato (2.5 mL)
- bicchiere da 100 mL, dotato di ancorretta magnetica e termometro, bagno di ghiaccio e sale, agitatore magnetico
- bicchiere da 250 mL, metanolo (20 mL)
- materiale per ricristallizzazione caldofreddo (pallone da 50 mL cono 29/32, refrigerante a bolle, isomantello)
- materiale per filtrazione sotto vuoto (imbuto di buchner, beuta da vuoto, carta da filtro)
- materiale per analisi TLC (lastre, capillari, camera di eluzione)

Procedura:

- In un bicchiere da 100 mL, raffreddato in un bagno di ghiaccio e sale e munito di ancorretta magnetica e termometro (attenzione: il termometro dovrà essere immerso nella miscela di reazione e non nel bagno di raffreddamento) introdurre 8 mL di H₂SO₄ concentrato. Iniziare l'agitazione e dopo aver atteso che la temperatura sia scesa attorno a 0 °C (perché?) aggiungere 4 g di benzoato di metile.
- Dopo che la temperatura è ritornata a 0 °C aggiungere con una pipetta Pasteur molto lentamente, goccia a goccia, una miscela fredda costituita da 2.5 mL di H₂SO₄ concentrato e da 2.5 mL di HNO₃ concentrato preparata precedentemente in una provetta. L'aggiunta deve essere così lenta da mantenere la temperatura della miscela

Identificazione di un composto organico:



...re: formula bruta ($C_xH_yO_zN_x...$)



Spettroscopia di massa: peso molecolare

Analisi cromatografica: purezza, confronto con campioni noti

Punto di fusione: confronto con campioni noti

Saggi di reattività: presenza di gruppi funzionali

Spettroscopie: informazioni strutturali

Analisi elementare:

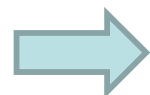
$$\text{C, 53.04; H, 3.89; N, 7.73} \longrightarrow \text{O} = 100 - 53.04 - 3.89 - 7.73 = 35,33$$

$$n_{\text{C}} = 53.04/12 = 4.42$$

$$n_{\text{H}} = 3,89/1 = 3.89$$

$$n_{\text{N}} = 7,73/14 = 0.55$$

$$n_{\text{O}} = 35,33/16 = 2.20$$

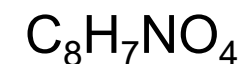


$$A_{\text{C}} = 4.42/0.55 = 8,04$$

$$A_{\text{H}} = 3.89/0.55 = 7,07$$

$$A_{\text{N}} = 0.55/0.55 = 1$$

$$A_{\text{O}} = 2.20/0.55 = 4$$



Formula bruta

$N \cdot \text{Formula bruta} = \text{Formula molecolare}$



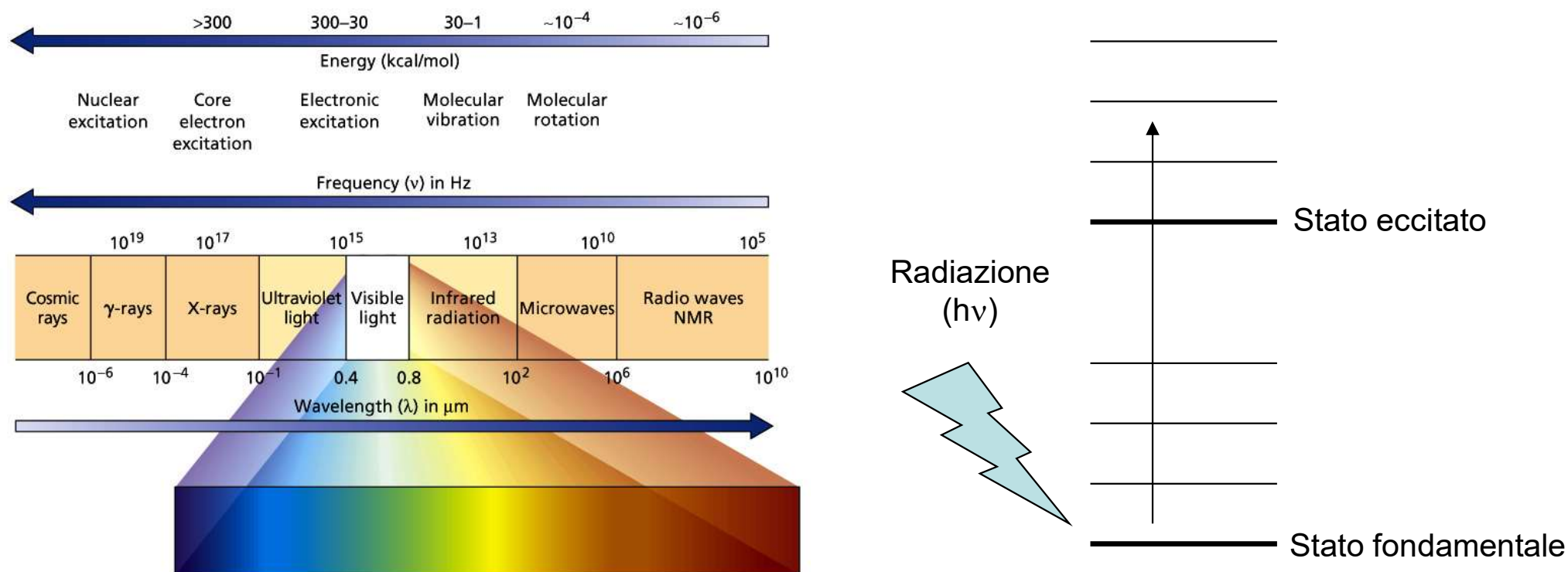
Massa (EI, ESI, MALDI, ...)

$$m/z = 181,04$$

$$\text{Gradi di insaturazione: } (2 \cdot \text{C} + \text{N} + 2 - \text{H})/2 \longrightarrow (8 \cdot 2 + 1 + 2 - 7)/2 = 6$$

Doppi legami e/o chiusure ad anello

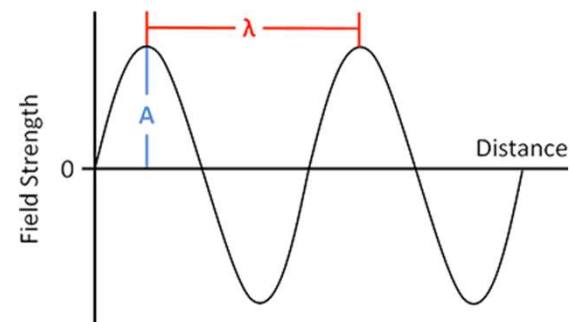
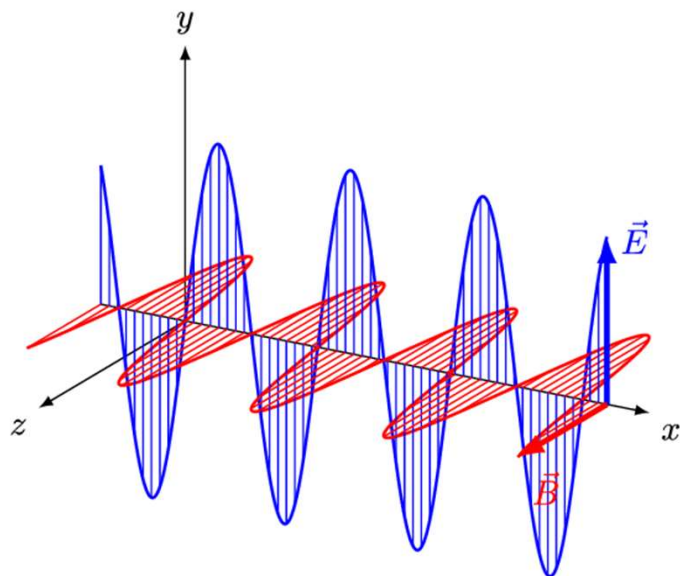
Spettroscopie:



I metodi di analisi spettroscopica si basano sull'assorbimento di energia, sotto forma di radiazione elettromagnetica, da parte delle molecole per raggiungere un stato eccitato.

Il particolare tipo di eccitazione (di spin, elettronica, vibrazionale, ecc...) dipende dalla quantità di energia associata alla radiazione.

Radiazione elettromagnetica:



E = campo elettrico
 B = campo magnetico

Lunghezza d'onda (nm) $\lambda = \frac{c}{\nu}$

Numero d'onda (cm⁻¹) $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$

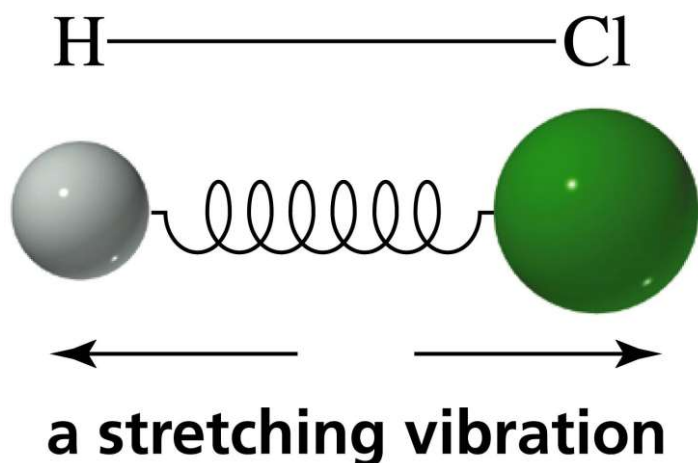
ν = frequenza (s⁻¹ oppure Hz)
 c = velocità della luce (2.99×10¹⁰ cm/s)
 è proporzionale all'energia

Lunghezza d'onda e frequenza sono inversamente proporzionali tra loro;
 Numero d'onda e frequenza sono direttamente proporzionali all'energia

$$E = h \nu$$

$$h = \text{costante di Plank} = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

Spettroscopia IR:



La spettroscopia infrarossa (IR) utilizza la regione dello spettro elettromagnetico compresa tra 2500 nm e 20000 nm di lunghezza d'onda.

L'interazione con la radiazione elettromagnetica provoca transizioni vibrazionali: cambia l'energia della vibrazione di due o più atomi legati.

La frequenza di stretching di un particolare gruppo funzionale può essere calcolata in modo approssimato usando la **legge di Hooke** dell'oscillatore armonico semplice:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m^*}}$$

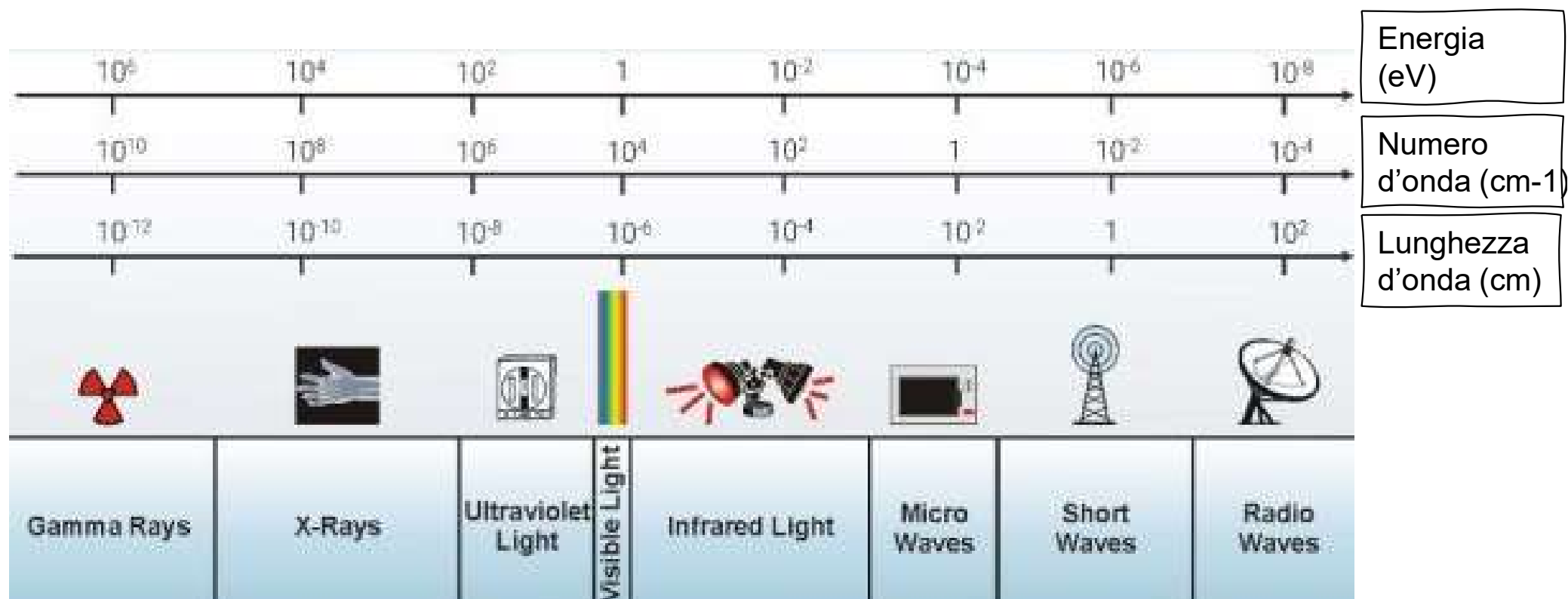
$\tilde{\nu}$ = lunghezza d'onda espressa in numeri d'onda (cm^{-1})

c = velocità della luce

k = costante di forza del legame (5×10^5 dine cm^{-1})

m^* = massa ridotta degli atomi coinvolti ($m_A m_B / (m_A + m_B)$)

Spettroscopia IR:



NIR	MIR	FIR
13000 - 4000 (cm-1)	4000 - 400 (cm-1)	400 - 5 (cm-1)

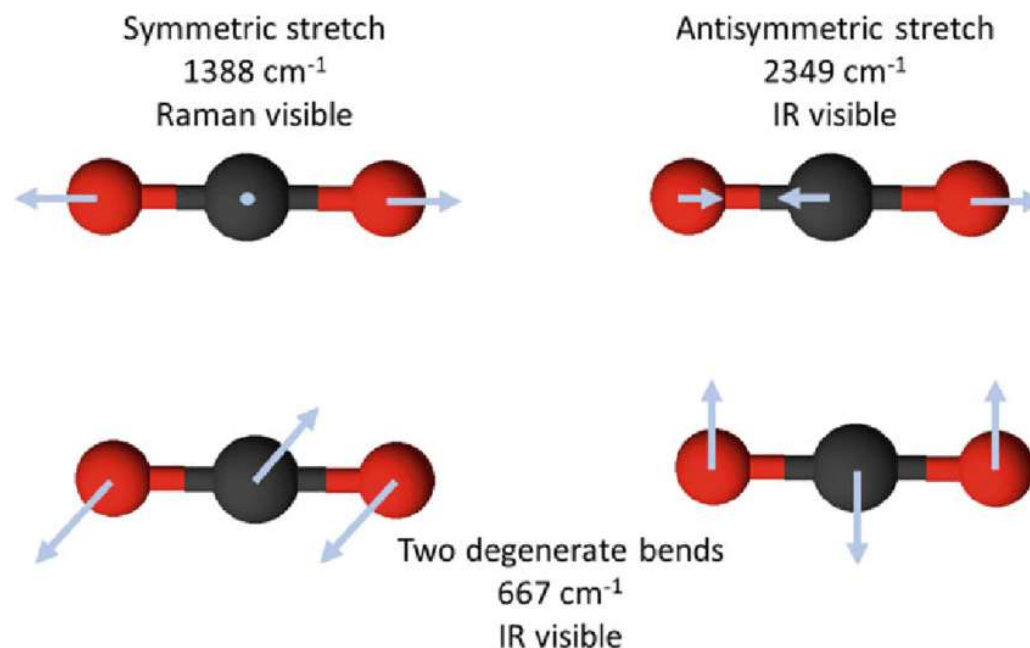
Spettroscopia IR:

Solo le vibrazioni che provocano una **variazione di momento di dipolo** della molecola sono provocano assorbimento della radiazione infrarossa (IR attivo):



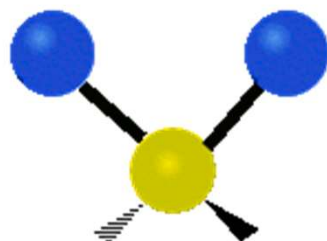
Stretching (ν) – (stiramento)
variazione di lunghezza dei **legami**

Bending (δ) – (piegamento) variazione
degli **angoli di legame**

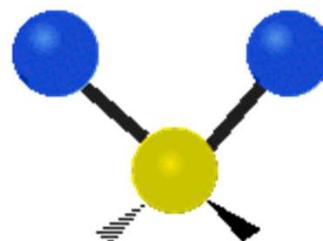


Moti vibrazionali per un metilene

Stretching

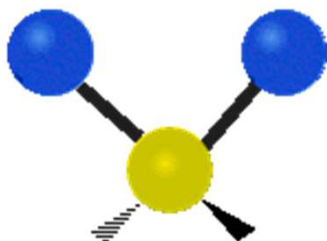


Symmetrical
stretching
 ν_s

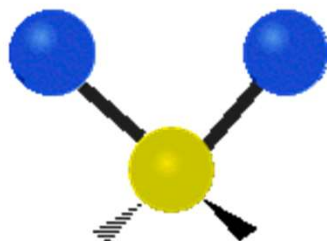


Asymmetrical
stretching
 ν_{as}

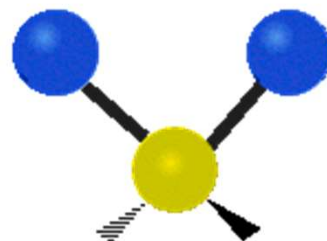
Bending



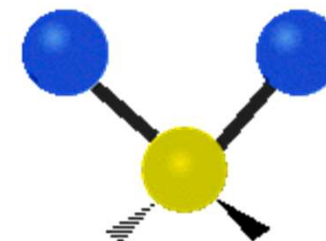
Scissoring (Bending)
 δ_s



Rocking
 ρ



Wagging
 ω



Twisting
 τ

δ_{oop}

Lo spettro IR

Lo spettro IR è un **grafico** nel quale si riporta la quantità (intensità) di radiazione che è stata assorbita da una molecola a ciascuna lunghezza d'onda (o frequenza o **numero d'onda**).

La legge di **Lambert-Beer** stabilisce che ad una determinata λ e temperatura:

$$\text{Assorbanza} = \mathbf{A = c \times \varepsilon \times l = -\log(T)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} c = \text{concentrazione (M)} \\ l = \text{cammino ottico (cm)} \\ \varepsilon = \text{coefficiente di estinzione} \\ \quad \text{molare o assorbività molare} \end{array} \right.$$

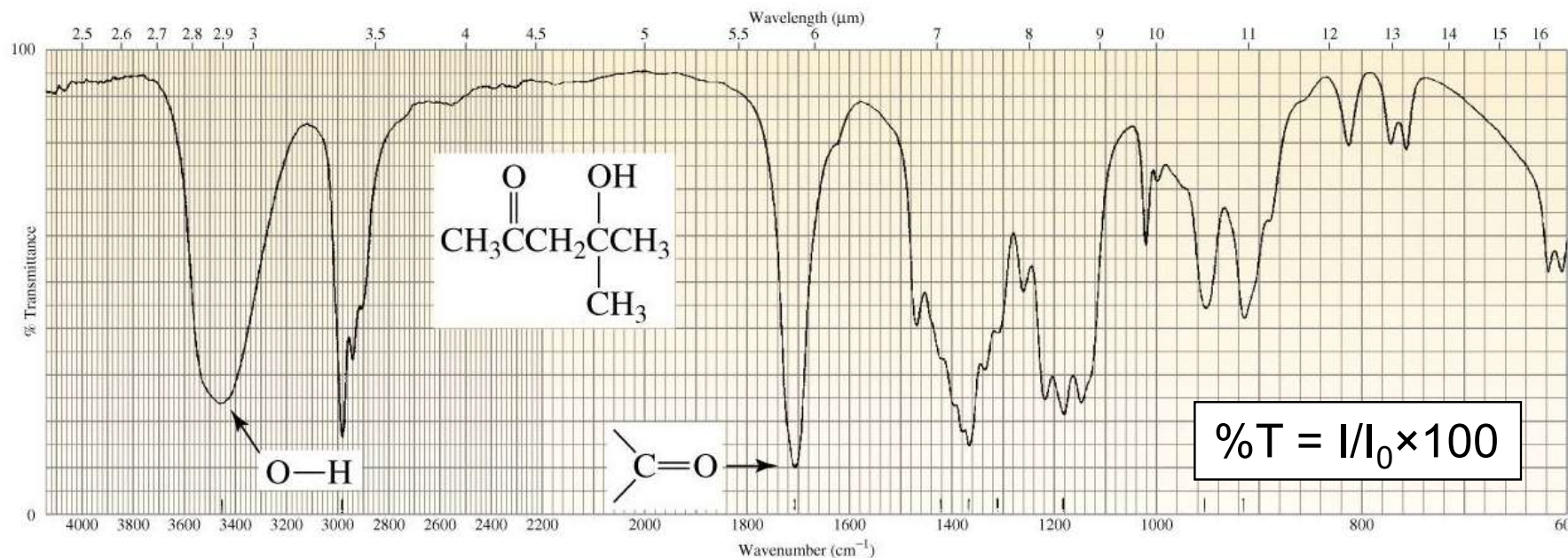
$$\text{Trasmittanza \%} = \mathbf{T\% = I/I_0 \times 100}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} I_0 = \text{intensità della radiazione incidente} \\ I = \text{intensità della radiazione trasmessa} \end{array} \right.$$

Lo spettro IR viene registrato con spettrofotometro, strumento che consiste di almeno queste parti principali, che sono:

- **la sorgente della radiazione**
- **il monocromatore**
- **il rivelatore**

Lo spettro IR:



4000 3000 2000 1500 1000

Legami con l'idrogeno	Legami tripli	Legami doppi	Legami singoli
O—H	C≡C	C=C	C—Cl
N—H	C≡N	C=O	C—O
C—H			

Impronta digitale

Spettroscopia IR:

Qualitativamente si distinguono bande larghe ($>100\text{ cm}^{-1}$) e strette ($<100\text{ cm}^{-1}$), e bande di intensità forte (s), media (m) o debole (w).

Rispetto ai $3N-6$ (o $3N-5$) modi normali, si possono osservare

bande in più:

bande armoniche superiori

bande di combinazione (quando più di due o più vibrazioni fondamentali vengono eccitate contemporaneamente)

bande in meno:

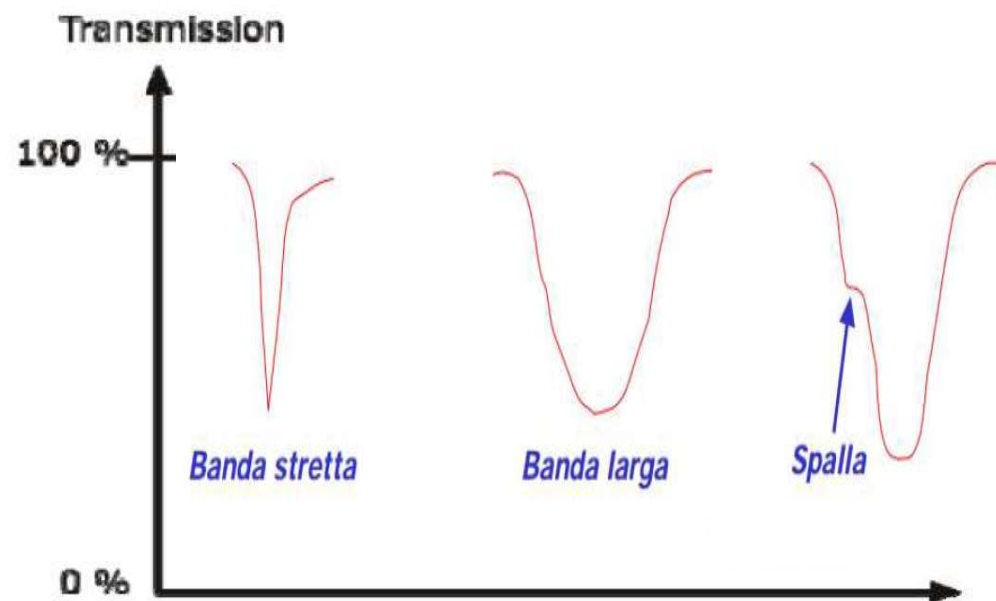
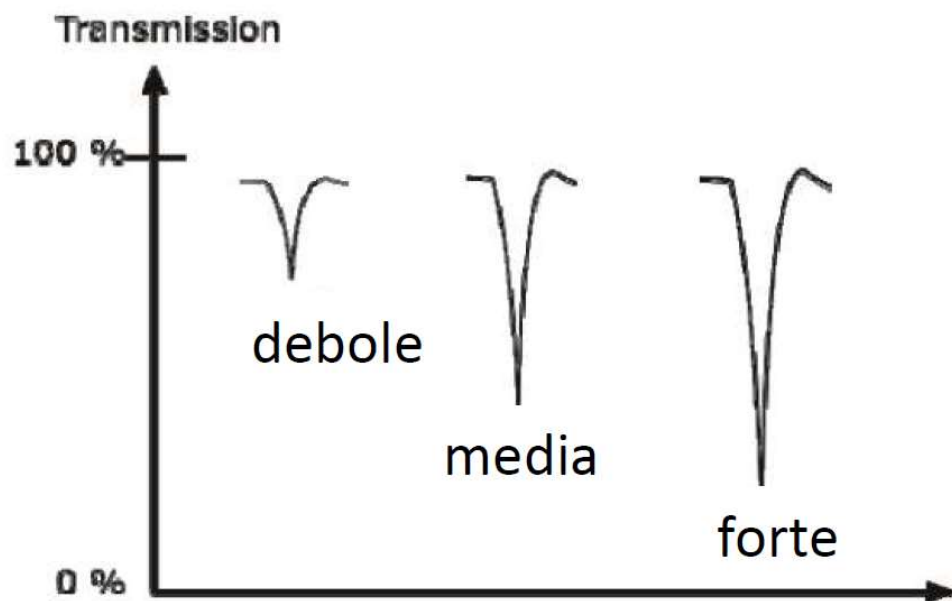
modi normali **fuori dalla regione** $4000-400\text{ cm}^{-1}$

modi di intensità **troppo debole** o nulla per simmetria

modi normali con frequenze vicine (**coalescenza**) o **degeneri**

Spettroscopia IR:

La spettroscopia IR **funziona intrinsecamente meglio con alcuni gruppi funzionali** rispetto ad altri, serve meglio a identificare gruppi polari

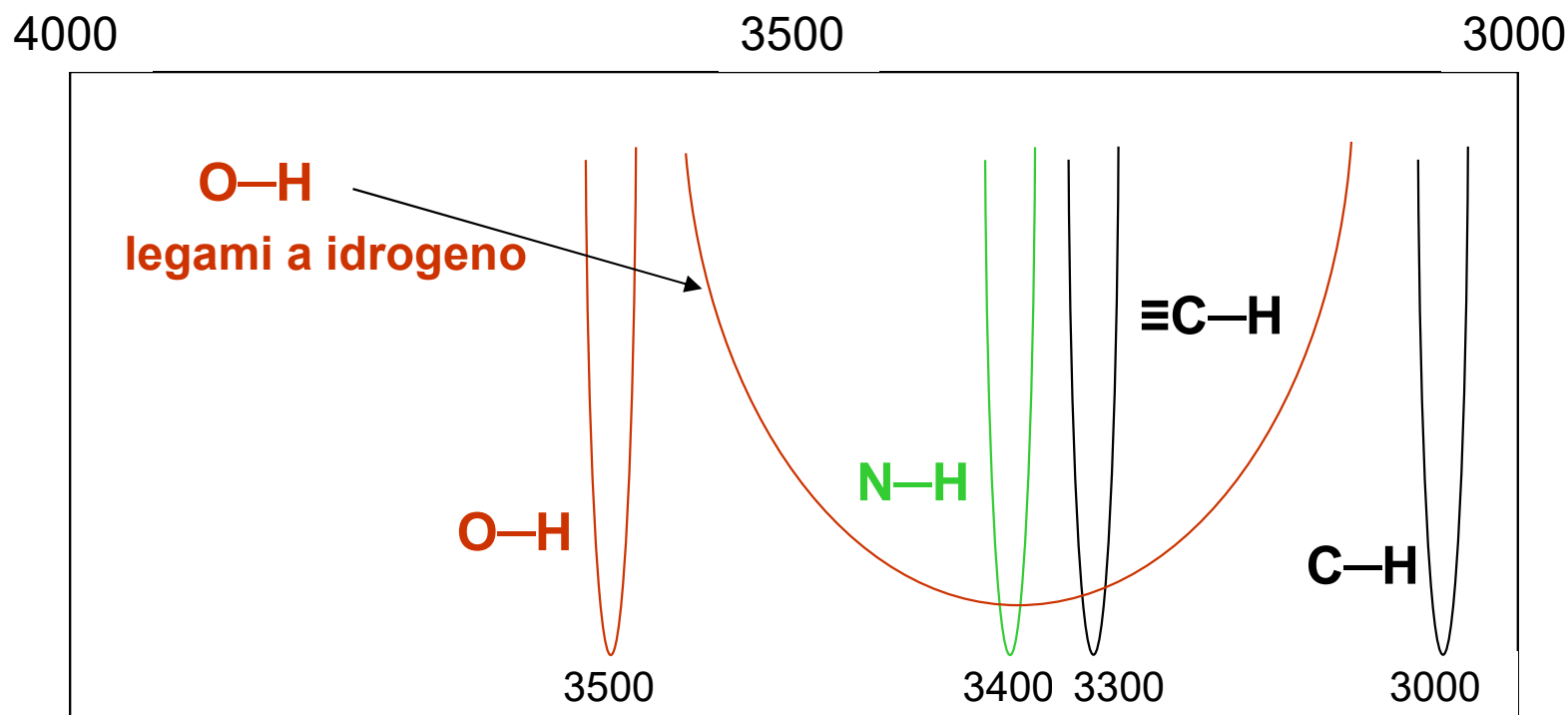


La forma è legata alla interazione del gruppo funzionale col suo intorno:

Bande strette (sharp): gruppo funzionale «isolato»

Bande large (broad): gruppo funzionale che interagisce fortemente col suo intorno. Es: gruppi funzionali polari e in grado di formare legame idrogeno

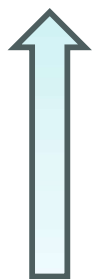
Analisi dello spettro: la regione X-H



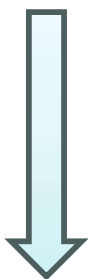
Analisi dello spettro

Effetto delle masse

Massa



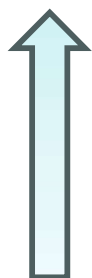
$\tilde{\nu}$



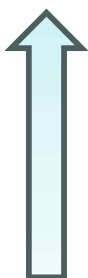
Bond	$\tilde{\nu}$ (C—X)(cm ⁻¹)	Atomic mass of X
C—H	≈ 3 000	1
C—D	≈ 2 100	2
C—C	≈ 1 000	12
C—Cl	≈ 700	35

(cf. Section 2; wavenumber $\tilde{\nu}$ and frequency are proportional to one another)

Forza di legame



$\tilde{\nu}$



Effetto della forza di legame

$\tilde{\nu}$ (C≡C)	≈ 2200 cm ⁻¹
$\tilde{\nu}$ (C=C)	≈ 1640 cm ⁻¹
$\tilde{\nu}$ (C—C)	≈ 1000 cm ⁻¹

Analisi dello spettro

