

CAPITOLO 3

Spettroscopia InfraRosso (IR)**1 INTRODUZIONE**

La regione infrarossa (IR) dello spettro elettromagnetico copre un segmento che va dai confini del visibile 7.8×10^{-5} cm fino a 10^{-2} cm approssimativamente. La porzione utilizzata a scopi analitici dal chimico organico è la porzione mediana che va da 2.5×10^{-3} cm fino a $2,5 \times 10^{-4}$ cm.

Le lunghezze d'onda nell'ambito della spettroscopia IR vengono solitamente espresse in micrometri ($1 \mu\text{m} = 10^{-4}$ cm) e le frequenze in numeri d'onda ($\bar{\nu}$) anziché in hertz. Il numero d'onda è espresso in cm^{-1} e si ricava come l'inverso della lunghezza d'onda.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Giovandoci dell'equazione $E = (2,86 \times 10^{-3} \text{ Kcal/mol})/\lambda$ siamo in grado di calcolare che i margini della radiazione infrarossa si collocano da 1.13 e 11.13 Kcal/mol. Abbiamo a che fare pertanto con radiazioni molto meno energetiche rispetto ad UV e visibile.

2 ASSORBIMENTO DELL'ENERGIA INFRAROSSA

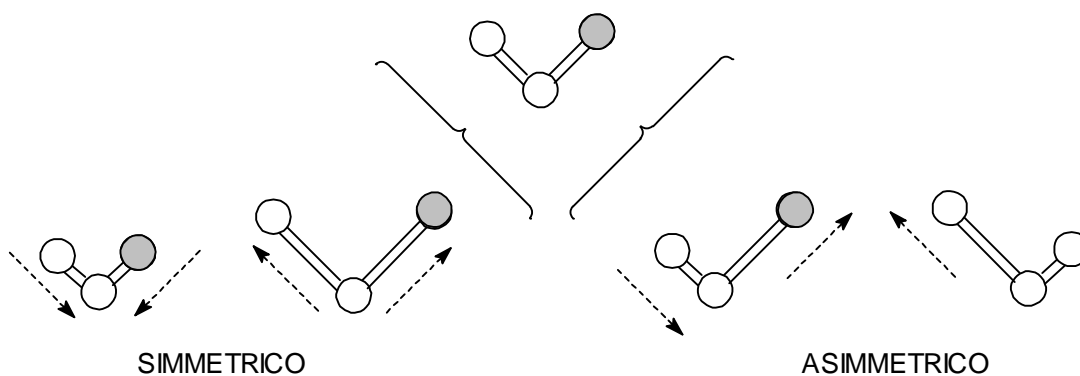
In condizioni di equilibrio a temperatura ambiente i legami di un composto vibrano per effetto dello scambio energetico con le molecole che si trovano nelle immediate vicinanze.

L'assorbimento di energia proveniente da una sorgente di radiazioni IR fa aumentare l'ampiezza di queste vibrazioni in alcune molecole capaci di assorbire tale energia. Una volta rimossa la sorgente di eccitazione

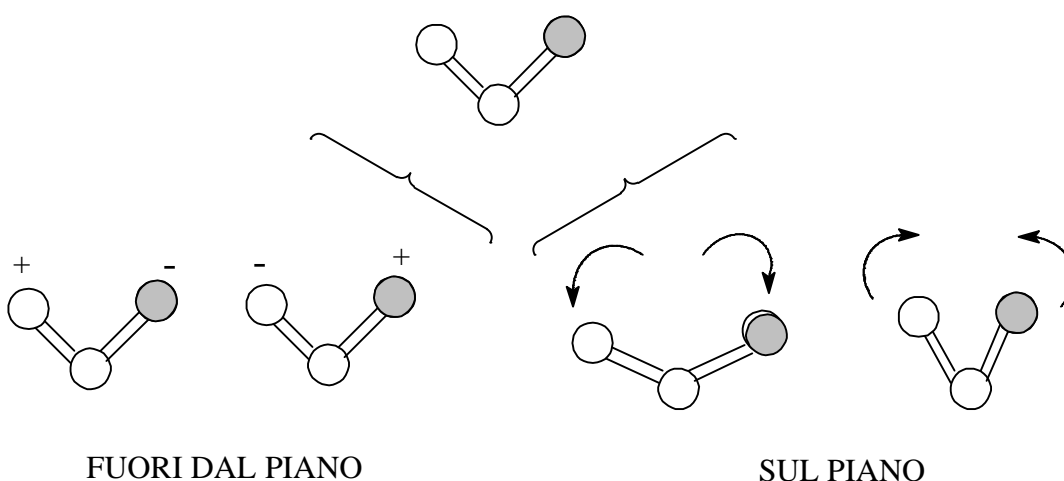
l'energia viene rapidamente dispersa per collisione con le molecole che costituiscono l'intorno fisico (es. solvente). Poiché solitamente le molecole che non subiscono eccitazione sono in numero molto maggiore rispetto a quelle che interagiscono con la radiazione, il sistema non corre il pericolo di essere energeticamente saturato.

Ogni modificazione dello stato vibrazionale è quantizzata, ne consegue che l'assorbimento di energia non è continuo ma apparirà come una serie di picchi caratteristici delle molecole in esame.

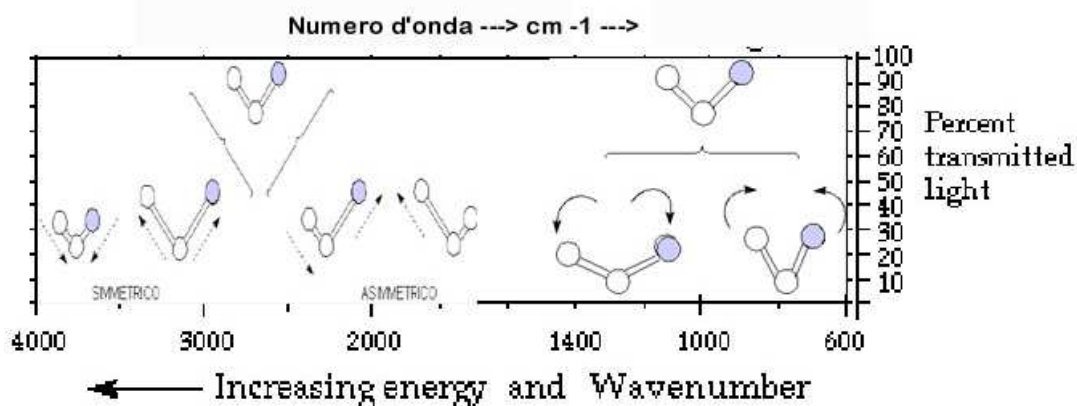
Considerando un legame semplice sono possibili due tipi di vibrazione: **Stretching** o stiramento lungo l'asse di legame; questo, quando viene riferito allo stretching di un legame adiacente, può essere di tipo **simmetrico** oppure **asimmetrico**:



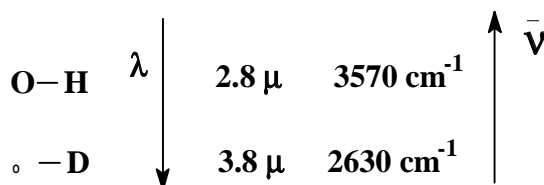
Bending o deformazione dell'angolo che questo legame forma con i legami adiacenti. Anche in questo caso si hanno due tipi di bending definiti sul piano e fuori dal piano.



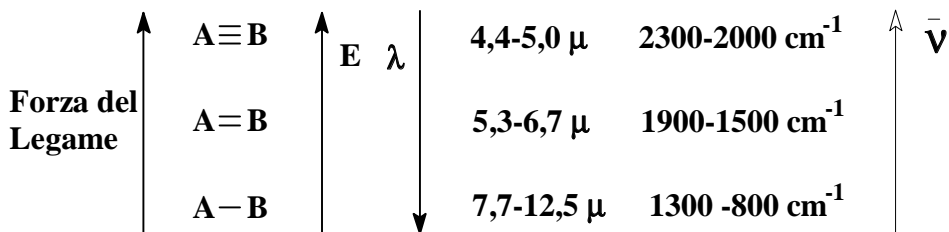
L'energia richiesta per provocare l'eccitazione di bending o di stretching dipende dalla massa degli atomi o gruppi di atomi, dall'ordine di legame (ovvero dall'ibridazione degli atomi che formano il legame). In generale l'energia richiesta per l'eccitazione di bending è inferiore a quella di stretching, come conseguenza le deformazioni di bending si troveranno a λ maggiori (cm^{-1} minori).



L'energia di eccitazione diminuisce all'aumentare della massa degli atomi coinvolti nel legame

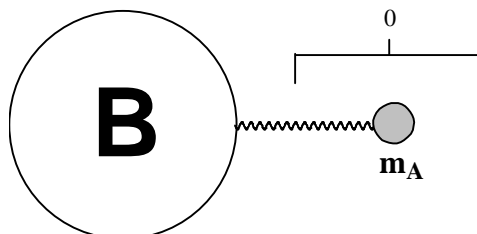


ed aumenta all'aumentare dell'ordine di legame, cioè della forza di legame.



Il moto di stretching può essere esemplificato macroscopicamente facendo riferimento ad un classico oscillatore armonico. Consideriamo il caso più semplice in cui le due masse A e B sono molto differenti

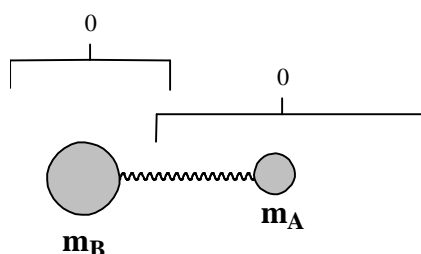
($A \ll B$). Questo ci permette di semplificare il sistema in esame considerando le oscillazioni del centro di massa praticamente nulle.



Un moto di questo tipo viene descritto dall'equazione:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m_A}}$$

in cui K è la costante di forza del legame ed m la massa del corpo A . Quando le masse diventano paragonabili, l'equazione si trasforma nella **legge di Hooock**: in cui al posto di m_A si utilizza μ (**massa ridotta**) ricavata dal rapporto tra il prodotto delle masse e la somma delle stesse.



$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

Per una molecola complessa, che contiene molti atomi, ci si può attendere di avere un grandissimo numero di deformazioni e quindi uno spettro infrarosso estremamente complesso, costituito da numerosi assorbimenti.

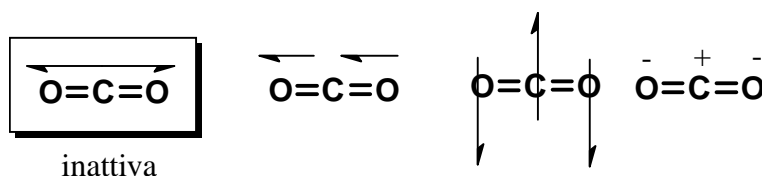
Fortunatamente però molti gruppi funzionali danno luogo ad assorbimenti caratteristici che variano soltanto di poco in lunghezza d'onda al variare del residuo molare su cui sono legati. In altri termini queste vibrazioni si

possono considerare, in prima approssimazione, localizzate sui singoli legami o gruppi funzionali, mentre il resto della molecola rimane insensibile.

Una molecola che contiene n atomi dà luogo ad un numero di modi fondamentali di vibrazione, pari a $3n - 5$ o $3n - 6$ (a seconda che sia lineare o non lineare rispettivamente). Avremo ad esempio $3 \times 5 - 5 = 10$ modi vibrazionali per il metano o $3 \times 12 - 6 = 30$ modi vibrazionali per il benzene. Provocano tutti assorbimento? PER FORTUNA NO!

Perché si abbia assorbimento in IR è necessario che la vibrazione indotta provochi una variazione del momento dipolare della molecola.

Si consideri ad esempio la molecola di CO_2 : $n=3$ per cui il numero di vibrazioni possibili è uguale a 4.



di queste quattro, quella relativa allo stretching di tipo simmetrico, non provocando variazione del momento di dipolo della molecola, non darà luogo a segnali IR.

Le eccitazioni di deformazione di legame avvengono da un determinato livello rotazionale di uno stato vibrazionale ad un determinato livello rotazionale di uno stato vibrazionale eccitato (cioè a maggiore energia).

Analogamente a quanto visto nella spettroscopia UV sono quindi possibili diverse transizioni che richiedono energia molto simile. I corrispondenti assorbimenti IR avverranno perciò a lunghezze d'onda molto simili e lo spettro risultante sarà uno spettro a bande e non di linee. Con molecole molto semplici, si possono osservare picchi dovuti alla eccitazione rotazionale. In genere però lo spettro IR è dovuto alla combinazione di righe di eccitazione vibrazionale e rotazionale assieme.

Nello spettro IR si riscontrano anche altre bande che non sono dovute a moti fondamentali appena descritti. Tali bande sono dette SOVRATONI (overtones) e bande di COMBINAZIONE.

Sovratoni = armoniche di frequenze fondamentali posizionate in corrispondenza di multipli interi della frequenza stessa. Possiamo avere primo, secondo terzo ...sovratono, i primi sono abbastanza facili da identificare e sono molto utili da un punto di vista analitico.

Combinazione = sono di debole intensità e sono posizionate in corrispondenza di valori coincidenti con la somma o la differenza di due o più frequenze fondamentali.

Anche per le radiazioni IR si può definire un coefficiente di estinzione molare che varia da 0 a 20.000 ed è proporzionale alla radice quadrata del cambiamento del momento dipolare causato dalla radiazione nella molecola in esame. Come indicazione generale si può assumere che gli assorbimenti associati alle vibrazioni di stretching sono più intensi di quelli associati alle vibrazioni di bending.

Tuttavia l'intensità dell'assorbimento IR non può essere espressa utilizzando come unica costante il coefficiente di estinzione molare (come per l'UV e visibile).

Questo è dovuto al fatto che l'ampiezza delle fenditure che collimano la radiazione I.R. è dell'ordine di grandezza dell'ampiezza della banda; ciò determina che l'assorbanza A risulta funzione della suddetta ampiezza e pertanto variabile da strumento a strumento.

Il coefficiente di estinzione molare non può pertanto essere definito universalmente ma si può calcolare un coefficiente di estinzione molare apparente che è valido solo per lo strumento che si sta utilizzando.

Il fatto che bisogna calcolare un valore di ϵ per ogni strumento limita fortemente l'utilizzo della spettroscopia IR per analisi quantitative.

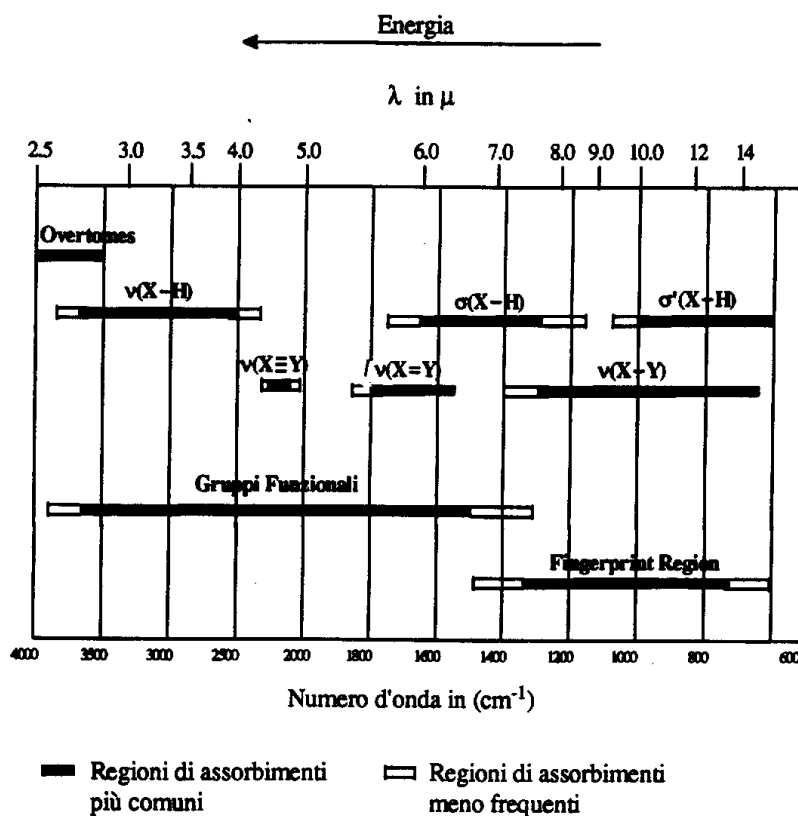
La classificazione delle intensità delle bande IR, non potendo essere effettuata sulla base del coefficiente di estinzione molare, viene fatta in maniera abbastanza grossolana ed intuitiva definendole come

- **Molto forti (vs)**
- **Forti (s)**
- **Medie (m)**
- **Deboli (w)**
- **Molto deboli (vw)**

ed indicandone il valore diagnostico come:

- **Grande Utilità (gu)**
- **Utilità limitata (lu)**
- **Nessuna Utilità (nu)**

PRINCIPALI REGIONI DELL'INFRAROSSO



oltre 3500 cm^{-1} : Sovratoni

3650-2500 cm^{-1} : Stretching legami X-H (O-H, C-H, N-H, ...) $\nu(\text{X-H})$

1650-1300 cm^{-1} : Bending in plane legami X-H $\alpha(\text{X-H})$

1000-600 cm^{-1} : Bending out of plane legami X-H $\sigma(\text{X-H})$

2250-2100 cm^{-1} : Stretching tripli legami $\text{X}\equiv\text{Y}$ (X ed Y=C,N,O) $\nu(\text{X}\equiv\text{Y})$

1800-1550 cm^{-1} : Stretching doppi legami $\text{X}=\text{Y}$ " " $\nu(\text{X}=\text{Y})$

1300-650 cm^{-1} : Stretching legami semplici X-Y " $\nu(\text{X-Y})$

3700-1500 cm^{-1} : Regione dei gruppi funzionali

1500-650 cm^{-1} : Regione delle "impronte digitali" del composto.

I moti fondamentali di stretching X-H, X-Y, X=Y occupano campi ristretti che non si sovrappongono, per questo motivo l'intervallo che va da 3700 a 1500 cm^{-1} è estremamente utile dal punto di vista analitico e viene indicato come **regione dei gruppi funzionali**.

Al di sotto dei 1500 cm^{-1} le bande di assorbimento sono numerose e generalmente si sovrappongono e non è facile la loro attribuzione ad uno dei modi fondamentali di vibrazione.

Nello stesso tempo però l'insieme di bande che ne risulta è sufficientemente complesso da poter caratterizzare la molecola nel suo insieme. Tale regione viene indicata come **"fingerprint"**, (impronta digitale). Sistemi computerizzati sono in grado di confrontare l'impronta digitale di un composto incognito con quelle catalogate in vari database offrendo al chimico un interessante mezzo per l'interpretazione dei dati spettroscopici.

La regione del fingerprint è molto importante perché sostanze che contengono gli stessi gruppi funzionali, ma caratteristiche strutturali anche leggermente diverse danno luogo a spettri IR che risultano differenti nella regione del fingerprint,

Oltre i 3500 cm^{-1} troviamo la regione dei sovratoni anche se ci sono numerose eccezioni che sono anche di un particolare interesse analitico e che verranno analizzate più avanti.

3 STRUMENTAZIONE

SPETTROMETRI IR A DISPERSIONE

□

Per molti anni gli spettri IR sono stati registrati facendo passare un raggio IR attraverso un campione ed analizzando lo spettro con un sistema di dispersione che veniva fatto rotare in modo da misurare l'intensità e l'area dei picchi riferiti ad ogni singola frequenza.

Nella figura seguente viene schematizzato un sofisticato strumento a dispersione a doppio raggio. Il fascio di radiazioni provenienti dalla sorgente viene sdoppiato in due fasci identici che vengono fatti passare, uno attraverso il campione ed uno attraverso il bianco (solvente). Con un sistema di specchi rotanti (chopper) i due raggi vengono ricombinati in un unico raggio fatto di segmenti alternati contenenti rispettivamente i segnali del campione + solvente e del solvente, operando una sottrazione tra i due segmenti si ottiene lo spettro costituito solo dai segnali del campione.

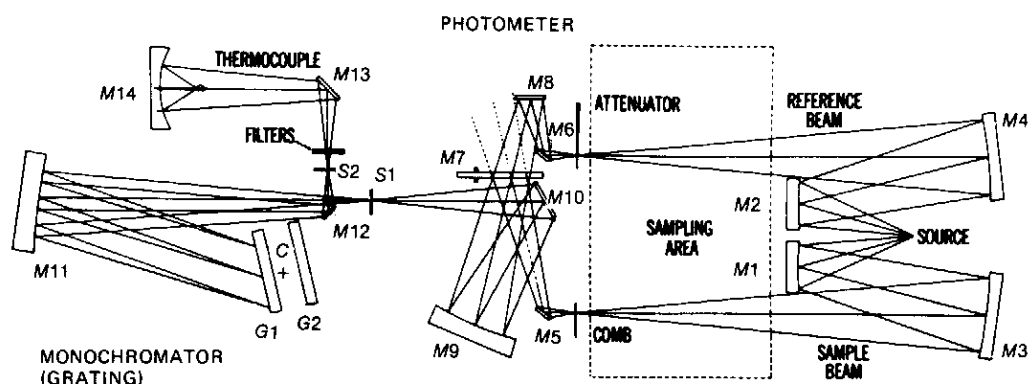


FIGURE 3.4. Optical system of double-beam IR spectrophotometer.

INTERFEROMETRI FT-IR A TRASFORMATA DI FOURIER

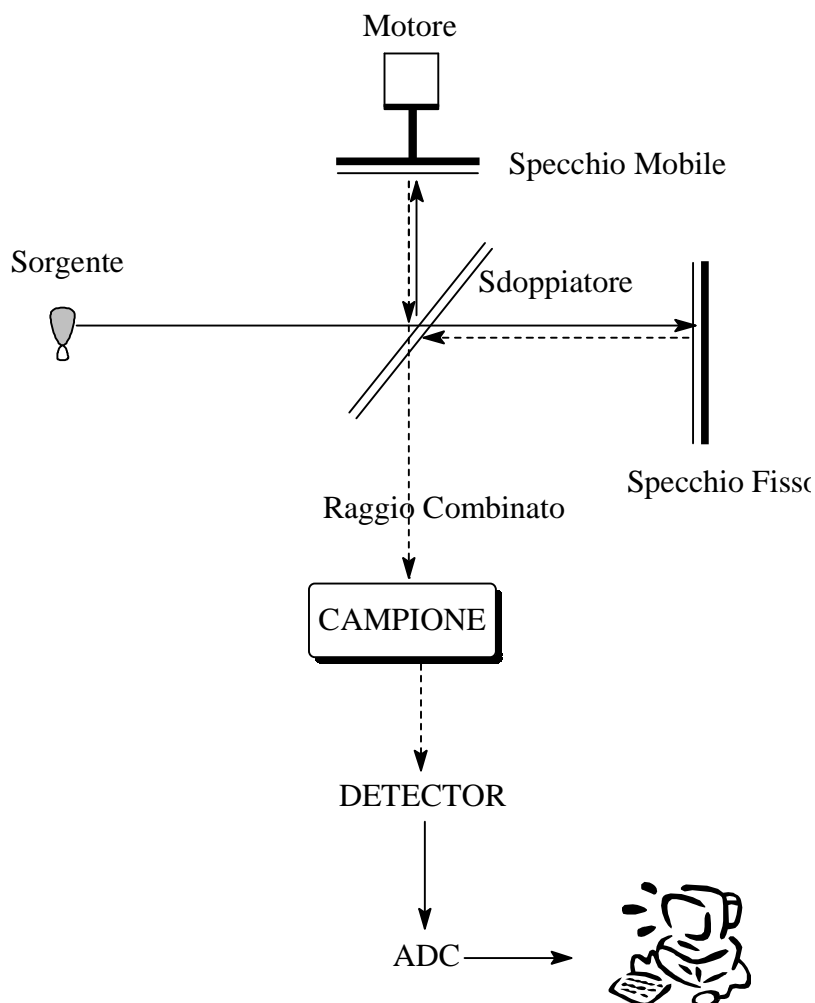
Questo tipo di strumenti si sono sviluppati soprattutto negli ultimi 10 anni e presentano alcuni importanti vantaggi rispetto ai classici spettrometri. La radiazione contenente tutte le lunghezze d'onda dell'IR (5000-400 cm^{-1}) viene divisa in due raggi. Un raggio riflesso su uno specchio posto ad una distanza fissa ed uno posto ad una distanza che può essere fatta variare. La somma dei due raggi dà luogo ad una sequenza di interferenze costruttive e distruttive che selezionano con continuità le singole frequenze, che vengono fatte incidere sul campione dando luogo ad un interferogramma.

La trasformata di Fourier converte l'interferogramma in spettro cambiando il dominio dei tempi in dominio delle frequenze.

I principali vantaggi che la tecnica FT-IR presenta sono:

1. poiché non si utilizza un monocromatore, tutto il range di radiofrequenze passa simultaneamente attraverso il campione con un conseguente guadagno di tempo;
2. presentano un elevato grado di selettività ($< 0.001 \text{cm}^{-1}$);
3. i dati, per poter essere processati, devono essere trasformati da analogici in digitali e questo offre la possibilità di manipolare in vario modo i risultati IR;
4. i risultati di più scansioni diverse dello stesso spettro possono essere sommate elettronicamente ottenendo un miglioramento del rapporto segnale-rumore anche su piccolissime quantità di campione.

Oltre a questo un FT-IR può essere interfacciato ad una HPLC o ad una GC in qualità di rivelatore, in questo caso si registrano spettri in fase gassosa che, come vedremo più avanti presentano caratteristiche in alcuni casi particolari ed interessanti.



4 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

I composti gassosi possono essere analizzati per via IR solo con celle particolari e pertanto l'analisi è piuttosto complessa. In genere nella pratica quotidiana, la spettroscopia IR non viene utilizzata dal chimico organico quando ha a che fare con gas.

I liquidi possono essere invece analizzati come tali (net) o in un opportuno solvente. Nel caso di liquidi analizzati come tali si pone una goccia di sostanza sulla superficie di uno dei due pezzi che costituiscono la cella; sovrapponendovi l'altro si ottiene uno strato uniforme e molto sottile della sostanza (liquid film) compreso tra i due dischi che costituiscono la cella.

Spettri in soluzione si ottengono sciogliendo il campione in un adatto solvente ed iniettando la soluzione nella cella con una siringa. La concentrazione deve essere dell'ordine di 2-10% in peso. In questo caso

la cella di riferimento deve essere riempita con solvente puro. In tale modo gli assorbimenti deboli dovuti al solvente vengono sottratti ottenendo uno spettro composto unicamente da picchi attribuibili al campione.

In alcune zone dello spettro IR i solventi presentano forti assorbimenti e per questo motivo la radiazione non passa più attraverso la cella ma viene completamente assorbita.

IN QUESTE ZONE NON SI REGISTRANO GLI ASSORBIMENTI DEL SOLUTO MA SI OTTIENE UNA LINEA PIATTA.

I composti solidi possono essere analizzati come soluzioni, sospensioni o come dispersioni in KBr.

Le soluzioni si preparano come già visto per i liquidi. Le sospensioni si ottengono mescolando finemente il solido con un olio minerale o una paraffina, NUJOL; la sospensione oleosa risultante verrà analizzata come detto sopra per i liquidi puri. In questi casi bisogna tenere conto che lo spettro che si registra mostrerà anche la bande del NUJOL; essendo questo una miscela di alcani, si noteranno forti assorbimenti dovuti ai legami C-H che copriranno quelli eventualmente presenti nel campione.

Se si vuole esaminare la zona dei legami C-H, le sospensioni si effettuano in esaclorobutadiene che non possiede legami C-H.

Le dispersioni solide si preparano mescolando il composto con KBr (alla concentrazione pari 1% peso) la polvere molto sottile che ne risulta viene trasformata in una pastiglia trasparente mettendola in una apposita pressa che realizza pressioni di diverse tonnellate. Il dischetto così ottenuto viene montato in un sostenitore e posto sul cammino della radiazione IR al posto della cella.

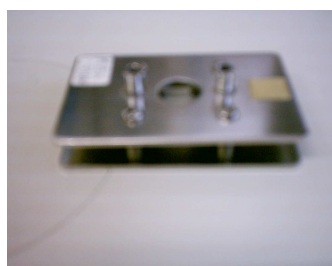
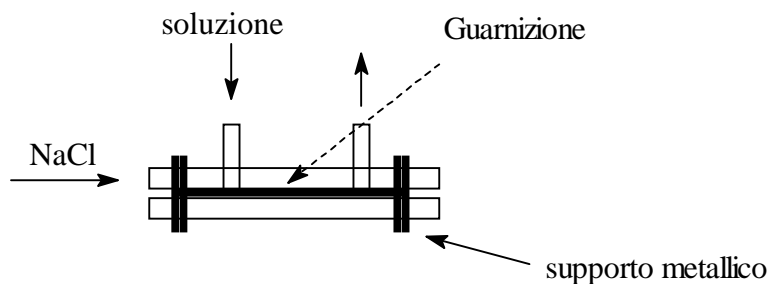
Il KBr è completamente trasparente all'IR e le bande che si registrano sono solo quelle del campione. Bisogna tenere presente che con questa tecnica si possono osservare bande del legame OH dovute all'acqua assorbita dal KBr, se non si adoperano tutte le precauzioni possibili..

Un altro fatto da ricordare in questi casi, come pure in quelli in cui lo spettro viene registrato in NUJOL, è che gli assorbimenti osservati sono quelli della molecole allo stato solido e possono essere diversi da quelli dello stesso composto in soluzione a causa delle maggiori interazioni che possono verificarsi tra vari gruppi funzionali.

5 SISTEMI DI CAMPIONAMENTO

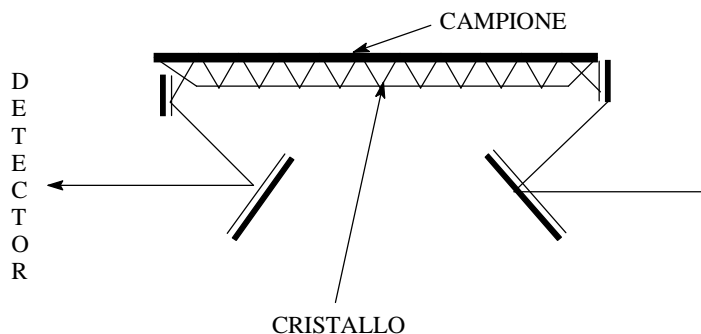
Per sistemi di campionamento si intendono quei sistemi che ci consentono di posizionare il campione per farlo attraversare dal raggio di radiazioni. Il sistema più semplice è

sicuramente quello delle celle; esse possono essere costituite da un qualsiasi materiale trasparente all'IR. Il più largamente usato è il NaCl. Una cella è costituita da due piastrelle di NaCl affiancate e tenute separate da una piccola guarnizione, il tutto montato su di un opportuno supporto metallico.

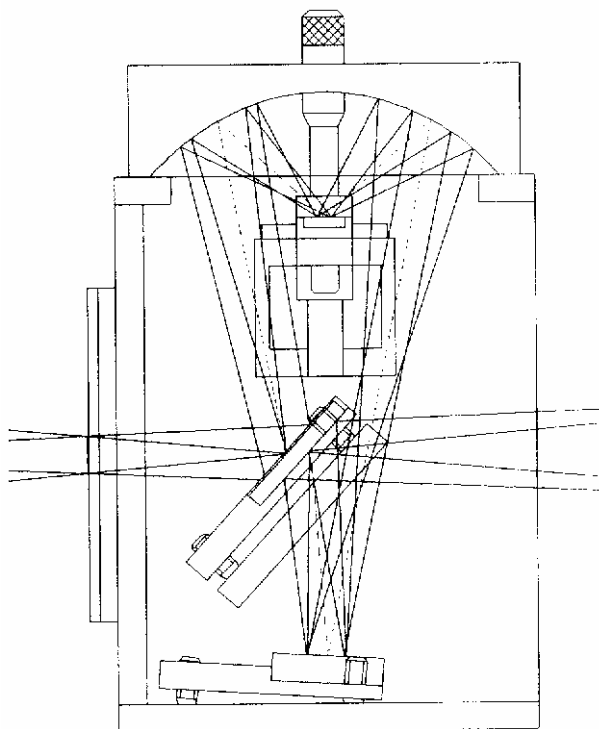


Essendo costituite da NaCl, vanno protette dall'umidità conservandole in un essiccatore ed utilizzando solventi perfettamente anidri, Sistemi di campionamento più attuali sono senza dubbio : quello che sfrutta la **rifrattanza totale orizzontale attenuata (HATAR)** e quello che sfrutta la **rifrattanza diffusa (EasiDiff)**

1. **HATAR**: Consiste in un cristallo di Seleniuro di Zinco opportunamente tagliato sul quale viene depositato un film di campione liquido. Il raggio incidente viene direzionato da un sistema di specchi, in maniera tale che incida sul cristallo con un angolo di 45° . Questo garantisce un certo numero di rifrazioni tra cristallo e campione prima di giungere al detector. Per un cristallo lungo 8cm e spesso 4 mm si hanno 10 rifrazioni che corrispondono a 10 letture del campione. Questo sistema non richiede condizioni anidre, si possono utilizzare tutti i solventi evitando solo soluzioni fortemente acide o fortemente basiche e la presenza di EDTA che chela lo zinco distruggendo il cristallo.



2. Easi Diff è un sistema di campionamento per solidi, il campione viene disperso in KBr. La miscela di polveri così ottenuta non deve essere compressa ma viene posizionata in un opportuna capsula la quale viene collocata al centro del sistema di rifrazione (vedi Figura). Quando il raggio colpisce il campione avvengono tre cose, 1.. una parte del raggio viene riflessa specularmente 2. una parte viene assorbita e quindi persa , 3. una parte (quella più consistente) viene rifratta. E' quest'ultima componente che, essendo penetrate attraverso la polvere porta con se le informazioni dello spettro IR. Il sistema di specchi svolge una duplice funzione, A) focalizza la radiazione sulla superficie del campione B) riunisce le varie componenti rifratte in maniera più o meno diffusa. Gli spettri ottenuti con la riflessione diffusa appaiono diversi dai normali spettri di trasmissione. L'intensità dei picchi ad alti numeri d'onda è debole e le linee che descrivono i picchi sono in genere arrotondate. L'applicazione dell'equazione di Kubelka Munk trasforma lo spettro in rifrattanza rendendolo simile ad un normale spettro IR.



EasiDiff Optical Layout

6 BANDE DI ASSORBIMENTO CARATTERISTICHE

LEGAME C-H

L'assorbimento dovuto al legame CH si trova, nella regione dello **stretching a 3300-2500 cm⁻¹** e nella regione di **bending tra 1500 e 600 cm⁻¹**. esso varia ed è influenzato dall'ibridazione dell'atomo di carbonio:

Legame CH di un	Alcano	Alchene o Arene	Alchino
Ibridazione	sp ³	sp ²	sp
Lunghezza	1.12	1.10	1.08
Forza	101	106	121
Assorbimento	2900	3100	3300

Alcani

Lo stretching del legame CH di un alcano assorbe **sempre al di sotto dei 3000 cm⁻¹**

Gruppo	Vibrazione	Assorbimento
-CH ₃	Sttreching simmetrico	2960 cm⁻¹
	Sttreching asimmetrico	2870 cm⁻¹
	Bending ad ombrello	1460 cm⁻¹
	Bendig	1380 cm⁻¹ gu
-CH ₂	Sttreching simmetrico	< 3000
	Sttreching asimmetrico	<3000
	Bendig	1450 cm⁻¹ gu

Alcheni ed Areni

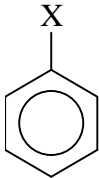
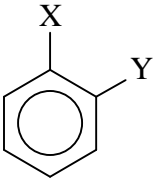
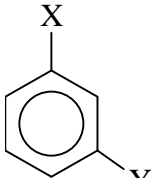
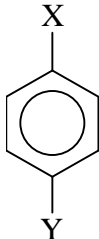
Lo stretching dei legami CH di un carbonio etilenico o aromatico si osservano sempre a valori leggermente superiori ai **3000 cm⁻¹**.

N.B. L'osservazione delle bande di assorbimento attorno ai 3000 cm⁻¹ può essere utilizzata per individuare subito la presenza di atomi di idrogeno alifatici olefinici o aromatici. < o > 3000 cm⁻¹.

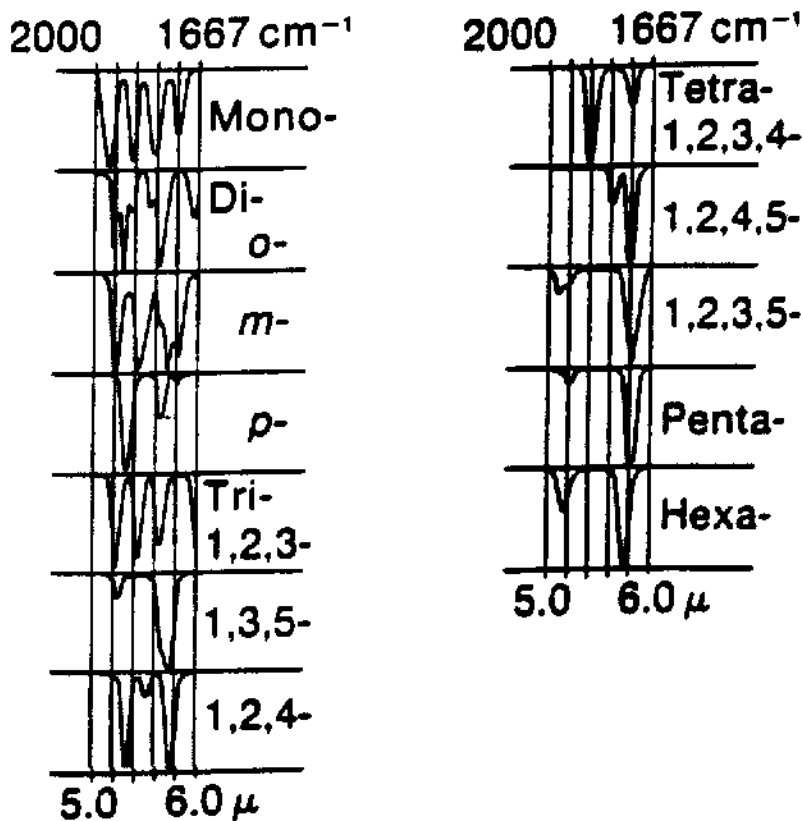
Abbiamo poi due tipi di bending: **sul piano** e **fuori dal piano**. Gli assorbimenti dovuti al bending fuori dal piano sono particolarmente interessanti poiché da essi si può risalire al numero ed alla posizione dei sostituenti in composti etilenici ed aromatici nonché alla geometria *cis-trans* delle olefine. Questi assorbimenti sono posizionati nella regione dell'impronta digitale ma essendo molto intensi risultano comunque di grande utilità.

Alchene	Assorbimento bendino fuori dal piano
$\text{CH}=\text{CH}_2$	990 900 cm^{-1}
$\text{C}=\text{CH}_2$	900 cm^{-1}
$\text{C}=\text{CH}$	820 cm^{-1}
$\text{CH}=\text{CH}$	(<i>CIS</i>) 650 cm^{-1} (<i>TRANS</i>) 965 cm^{-1}

Queste bande di bending fuori dal piano sono estremamente utili nei composti aromatici per determinare il numero di sostituenti legati ad un anello benzenico e la loro posizione reciproca.

			
750 cm^{-1} 710 cm^{-1}	750 cm^{-1}	780 cm^{-1} 880 cm^{-1}	830 cm^{-1}

Nella regione tra 2000 e 1670 cm^{-1} troviamo la regione dei **sovratoni** dei composti aromatici sostituiti. Tali bande sono in genere molto deboli e possono essere messe in evidenza solo lavorando con soluzioni molto concentrate. Anche questi segnali sono utili a stabilire il grado di sostituzione di un derivato benzenico e la posizione relativa dei vari sostituenti



Alchini

Il legame C-H acetenico assorbe a 3330 cm⁻¹. La banda è netta ed intensa e di grande utilità. Ad essa ovviamente sarà abbinata una banda di stretching del triplo legame C-C che, come si vedrà, si trova a 2150 cm⁻¹. Quest'ultima banda è in genere molto debole ma si trova in una regione dello spettro dove non ci sono altri assorbimenti.

Aldeidi

Il legame C-H del gruppo aldeidico presenta due bande di media intensità 2820 cm⁻¹ e 2700 cm⁻¹. Quest'ultima è molto utile per individuare la presenza di un'aldeide, anche se ovviamente il segnale più intenso ed importante rimane lo stretching del C=O che vedremo più avanti.

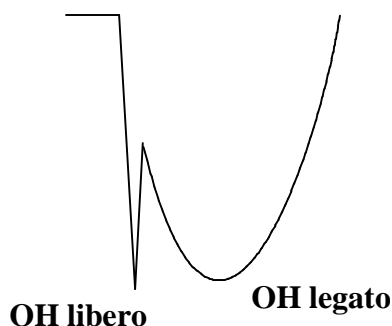
LEGAME X-H

OH- Alcoli ed acidi carbossilici

Lo stretching dei legami O-H avviene tra $3700-2500\text{ cm}^{-1}$. La posizione e la forma della banda risente molto della struttura molecolare ed è perciò molto utile per l'identificazione di composti organici.

Posizione e forma sono anche sensibili al tipo e al grado di legame ad idrogeno che il gruppo OH può formare. Quando l'ossidrile è libero dà origine ad una banda netta attorno ai $3650-3600\text{ cm}^{-1}$. Si può parlare di OH libero a concentrazioni $<5\%$ in peso in solventi non polari.

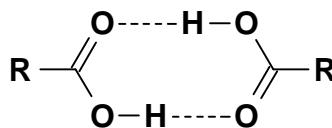
Tanto più forte sarà il legame ad idrogeno che si forma tanto più larga e più spostata verso le frequenze basse sarà la curva.



Se, nella stessa molecola esiste un altro gruppo, che può dare legami ad idrogeno con l'ossidrile per via intramolecolare, l'intensità e la larghezza della banda non saranno minimamente influenzate dalla concentrazione.

Questo costituisce uno dei metodi utilizzati per distinguere la presenza di un legame ad idrogeno intermolecolare da uno intramolecolare.

Nel caso degli acidi carbossilici la banda presenta un massimo attorno ai 2940 cm^{-1} a causa di una forte interazione ad idrogeno che si origina dal dimero sotto riportato.



NH- Amine primarie e Secondarie

Lo stretching dei legami N-H avviene a frequenze leggermente inferiori a quelle del legame OH.

Le ammine primarie presentano due bande corrispondenti rispettivamente allo stretching simmetrico ed asimmetrico dei due legami NH, quelle secondarie danno ovviamente luogo ad un' unica banda. Per quanto riguarda le deformazioni di bending il legame N-H (nelle ammine

secondarie) presenta bande simili a quelle dei CH₂, leggermente superiori in frequenze.

LEGAME C-C

Legame semplice C-C

I legami semplici carbonio-carbonio forniscono bande di stretching estremamente variabili nella loro posizione e di debole intensità. Esse pertanto non saranno di pratica utilità nella determinazione della struttura di molecole organiche.

Doppio Legame C-C

Lo stretching del doppio legame C-C si verifica tra 2000 e 1430 cm⁻¹. Posizione ed intensità sono fortemente influenzate dalla sostituzione e nel caso delle ammine cicliche dalla dimensione dell'anello.

All'aumentare del numero di gruppi alchilici legati al doppio legame si ha uno spostamento verso frequenze più alte; questo fenomeno è di piccola entità nelle olefine acicliche e diviene più importante in quelle cicliche via via che diminuiscono le dimensioni dell'anello.

La coniugazione provoca invece spostamenti a frequenze più basse di circa 40-60 cm⁻¹ e contemporaneamente si nota un sostanziale aumento dell'intensità della banda.

Di particolare interesse sono le cosiddette bande di respiro dell'anello aromatico (o Skeletal vibration in plane) che si osservano a **1600, 1580, 1500, 1450** cm⁻¹.

Triplo legame C-C

Negli acetileni terminali lo stretching del triplo legame avviene a **2140-2080** cm⁻¹; esso è relativamente debole, ma molto netto. La presenza di questa banda e di quella di stretching del C-H vista prima a **3300** cm⁻¹ identifica con chiarezza la presenza di un alchino terminale.

Negli acetileni bisostituiti l'assorbimento si verifica invece a **2260-2190** cm⁻¹. L'intensità della banda è funzione della simmetria della molecola; più la molecola è simmetrica e minore sarà l'intensità. In alchini perfettamente simmetrici la banda è nulla.

LEGAME C-N (ammine , immine, nitrili)

1220-1020 cm⁻¹ C-N (stretching) nelle ammine è di debole intensità e di scarsa utilità spettrale

1700-1615 cm⁻¹ C=N (stretching)

Il triplo legame CN dei nitrili può essere messo facilmente in evidenza per via IR. Esso assorbe a **2260-2210** cm⁻¹ e dà luogo ad una banda molto più intensa di quella relativa al triplo legame C-C

LEGAME C-O

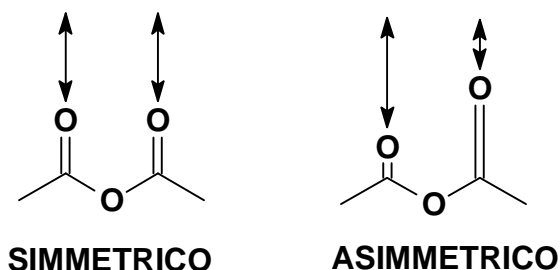
Il legame semplice C-O assorbe a 1250-1000 cm^{-1} e non è di particolare importanza.

Il doppio legame C=O invece assorbe fortemente nella zona tra 1850-1650 cm^{-1} . Questa è probabilmente la zona più utile dell'intero spettro IR poiché la posizione del carbonile è fortemente sensibile agli effetti dei sostituenti ed alla geometria della molecola. Inoltre, a causa della grande polarità del legame C=O, la posizione della banda è influenzata anche dal solvente.

Per composti carbonilici aciclici, senza quindi particolari tensioni d'anello, in tetracloruro di carbonio possono essere individuati i seguenti valori di riferimento.

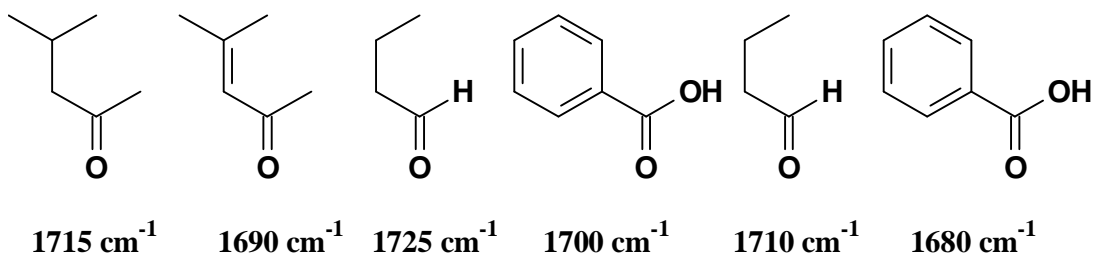
GRUPPO FUNZIONALE	ASSORBIMENTO in cm^{-1} .
<i>Chetoni</i>	1715
<i>Chetoni α,β-insaturi</i>	1685
<i>Aldeidi</i>	1725
<i>Acidi</i>	1710
<i>Esteri</i>	1735
<i>Cloruri degli Acidi</i>	1800
<i>Anidridi</i>	1810 e 1760
<i>Amidi</i>	1670
<i>Anioni degli acidi</i>	1610-1550 (simm.) 1400 (asimm.)

Le anidridi, a differenza degli altri derivati carbonilici, presentano due bande di assorbimento causate dall'accoppiamento vibrazionale dei due carbonili.



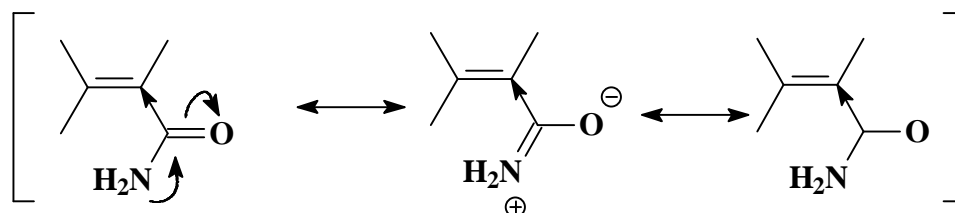
Effetto della coniugazione

La coniugazione con un C=C o con un anello aromatico produce uno spostamento dell'assorbimento di circa 30 cm^{-1} verso frequenze più basse. L'introduzione di un secondo doppio legame provoca un ulteriore spostamento di altri 15 cm^{-1} .



Le amidi (1650 cm^{-1}) mostrano un comportamento nei riguardi della coniugazione con sistemi insaturi che è diverso da quello presentato da tutti gli altri derivati carbonilici. Invece di spostarsi verso frequenze più basse, un'amide α,β -insatura si sposta a frequenze più alte (1665 cm^{-1}) a causa dell'effetto induttivo $-I$ del doppio legame C=C.

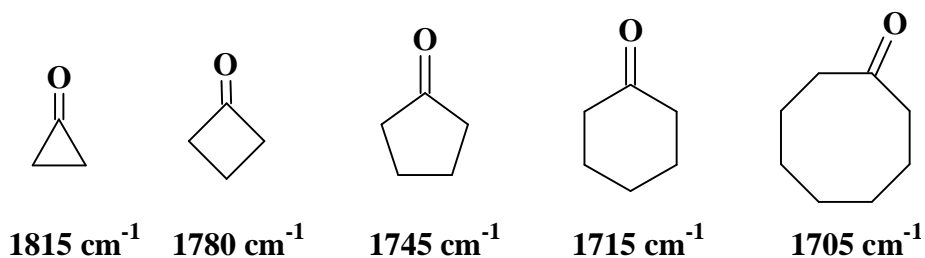
Il gruppo amidico è pertanto fortemente stabilizzato per risonanza e non interagisce con il doppio legame C=C



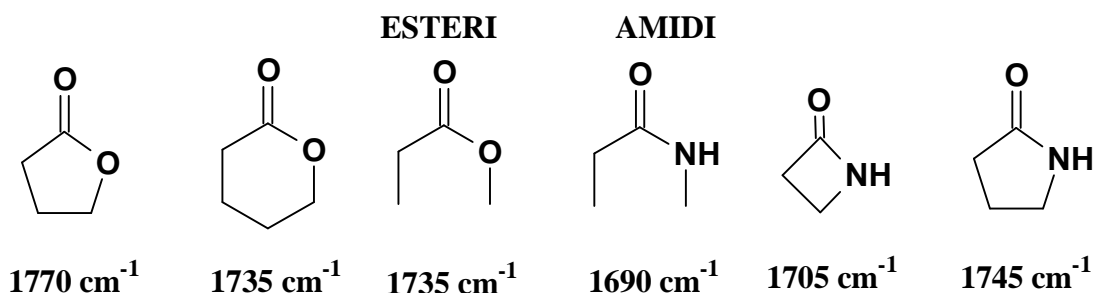
Effetto della dimensione d'anello

La posizione della banda carbonilica è molto sensibile alle variazioni dell'angolo di legame C-CO-C, nei composti ciclici, diminuendo le dimensioni dell'anello (quindi l'angolo di legame) si riscontra uno shift di 30 cm^{-1} verso frequenze maggiori ogni volta che l'anello diminuisce di una unità partendo dall'anello a sei termini.

L'aumento delle dimensioni provoca invece una diminuzione della frequenza di $5-10 \text{ cm}^{-1}$.



La stessa cosa vale per esteri ed ammidi cicliche.

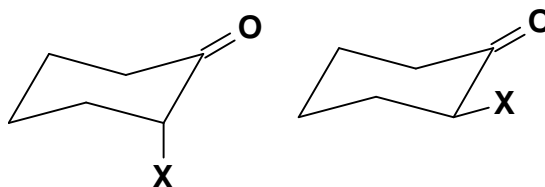


Gli effetti della coniugazione e delle dimensioni d'anello si sommano e possono essere utilizzati per prevedere la posizione di assorbimento in molecole complesse. (una sorta di regole empiriche analoghe a quelle viste per la spettroscopia UV).

Effetto del sostituente in α

L'introduzione di gruppi elettronaccettori sull'atomo di carbonio α al C=O produce uno spostamento della banda di assorbimento a lunghezze d'onda minori cioè a frequenze più alte. La grandezza di questo effetto è funzione della elettronegatività e del gruppo X e dell'angolo di torsione rispetto al carbonile.

Ad esempio in un cicloesanoone l'isomero assiale assorbe a 1725 cm⁻¹ mentre quello equatoriale a 1750 cm⁻¹.



Effetto del legame ad idrogeno

Abbiamo già visto come il legame ad idrogeno influenza l'assorbimento nella zona dello stretching del legame OH.

Per quanto riguarda i carbonili il legame ad idrogeno allunga il legame C=O diminuendo la forza K dello stretching. Questo comporta ovviamente una diminuzione del valore della frequenza di assorbimento del carbonile.

LEGAME N-O

Il nitrogruppo $-\text{NO}_2$ dei nitroderivati presenta due bande di assorbimento molto intense **1600-1500** cm^{-1} e a **1390-1300** cm^{-1} ; la coniugazione provoca uno spostamento a frequenze più basse.

Il gruppo nitroso $-\text{N}=\text{O}$ fornisce invece un unico assorbimento tra 1600 e **1500** cm^{-1} .

LEGAMI S-H, S-R, S=O

Lo stretching del legame SH dei tioli si osserva a 2250 cm^{-1} ed è di debole intensità.

Nel caso di solfossidi $\text{R}_2\text{S}=\text{O}$ si osserva una banda a 1050 cm^{-1} che diventa doppia nel caso dei solfonil derivati RSO_2 per la presenza di uno stretching simmetrico ed uno asimmetrico

Solfoni	$\text{R-SO}_2\text{-R}$	1300-1150 cm^{-1}
Solfonil cloruri	$\text{R-SO}_2\text{-Cl}$	1375-1280 cm^{-1}
Solfonati	$\text{R-SO}_2\text{-OR}$	1350-1175 cm^{-1}
Solfonammidi	$\text{R-SO}_2\text{-NH}_2$	1325-1140 cm^{-1}

LEGAMI X=Y=Z

I composti che contengono questo tipo di legame sono detti cumuleni: alleni $\text{C}=\text{C}=\text{C}$, cheteni $\text{C}=\text{C}=\text{O}$, chetenimine $\text{C}=\text{C}=\text{NH}$, isocianati $\text{N}=\text{C}=\text{O}$, carbodiimidi $\text{N}=\text{C}=\text{N}$, azidi $\text{N}=\text{N}=\text{N}$.

Assorbono tra **2500 e 2000** cm^{-1} dando luogo a bande molto intense e di grandissima utilità.

7 COME UTILIZZARE LA SPETTROSCOPIA IR ?

- 1) L'esame dello spettro IR permette di stabilire la presenza o meno di gruppi funzionali come ad esempio alcoli o derivati carbonilici.
- 2) Si può facilmente stabilire l'identità di un composto per confronto del suo spettro IR con quello di un composto

modello. Lo spettro IR presenta un gran numero di bande, specialmente nella zona dell'impronta digitale, e questo è estremamente utile per poter stabilire se due campioni sono tra di loro identici oppure no

- 3) Mediante confronto con lo spettro del composto modello, si può stabilire la purezza del campione. Se infatti sono presenti impurezze, anche in piccola quantità si noteranno nel campione in esame assorbimenti che non sono presenti nello spettro del campione modello.
- 4) Le percentuali relative dei componenti di una miscela possono essere stimate per via IR dalla misura dell'intensità di bande caratteristiche anche se una misura accurata richiede il calcolo dei rispettivi coefficienti apparenti di estinzione molare e la costruzione delle relative curve di taratura.

Per una rapida interpretazione degli spettri esistono tabelle di correlazione come quella riportata nella pagina seguente.

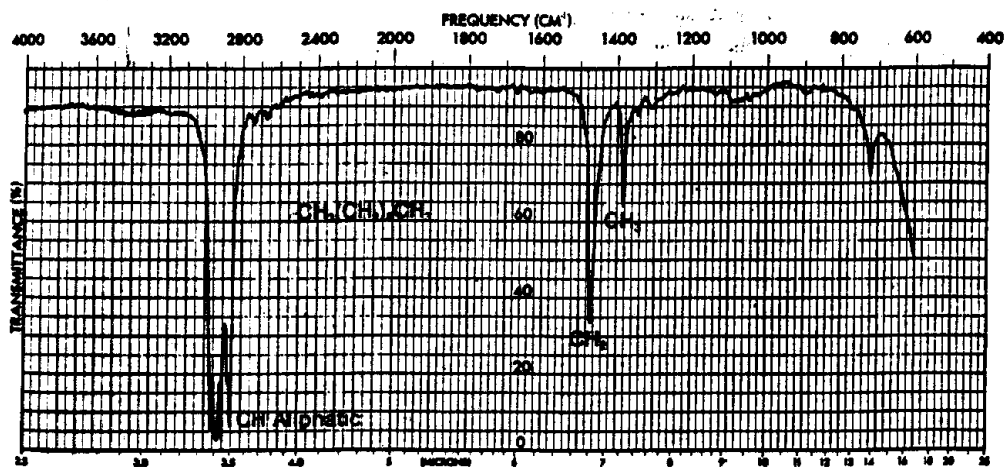
E' comunque utile tenere a mente alcuni valori per potersi orientare rapidamente:

OH	3600
NH	3500
CH aromatico etilenici	sopra 3000
CH alifatici	sotto 3000
CN	2250
Alchini	2150
C=O	1715
C=C	1650

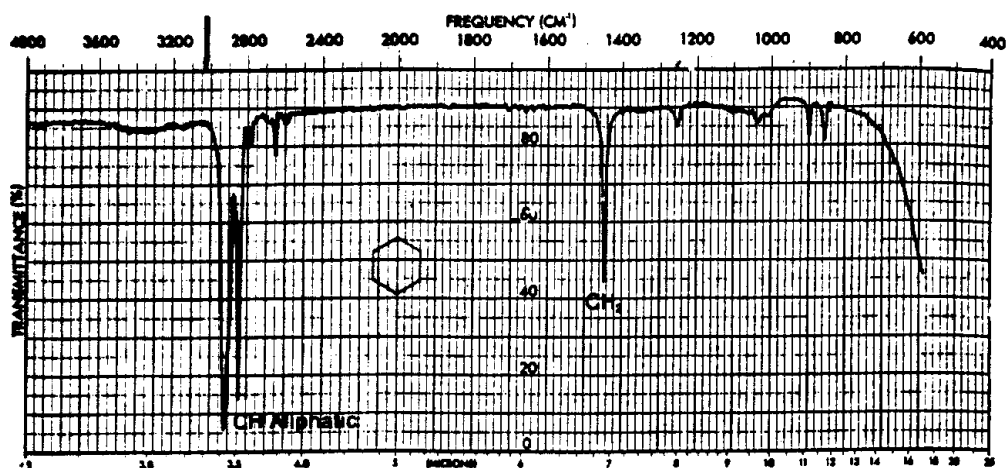
A Simplified Correlation Chart

Type of Vibration		Frequency (cm ⁻¹)	Wavelength (μ)	Intensity
C-H	Alkanes (stretch)	3000-2850	3.33-3.51	s
	-CH ₃ (bend)	1450 and 1375	6.90 and 7.27	m
	-CH ₂ - (bend)	1465	6.83	m
	Alkenes (stretch)	3100-3000	3.23-3.33	m
	(out-of-plane bend)	1000-650	10.0-15.3	s
	Aromatics (stretch)	3150-3050	3.17-3.28	s
	(out-of-plane bend)	900-690	11.1-14.5	s
	Alkyne (stretch)	ca. 3300	ca. 3.03	s
	Aldehyde	2900-2800	3.45-3.57	w
		2800-2700	3.57-3.70	w
C-C	Alkane	not interpretatively useful		
C=C	Alkene	1680-1600	5.95-6.25	m-w
	Aromatic	1600 and 1475	6.25 and 6.78	m-w
C≡C	Alkyne	2250-2100	4.44-4.76	m-w
C=O	Aldehyde	1740-1720	5.75-5.81	s
	Ketone	1725-1705	5.80-5.87	s
	Carboxylic Acid	1725-1700	5.80-5.88	s
	Ester	1750-1730	5.71-5.78	s
	Amide	1670-1640	6.00-6.10	s
	Anhydride	1810 and 1760	5.52 and 5.68	s
	Acid Chloride	1800	5.56	s
	Alcohols, Ethers, Esters, Carboxylic Acids, Anhydrides	1300-1000	7.69-10.0	s
O-H	Alcohols, Phenols			
	Free	3650-3600	2.74-2.78	m
	H-Bonded	3500-3200	2.86-3.13	m
	Carboxylic Acids	3400-2400	2.94-4.17	m
N-H	Primary and Secondary Amines and Amides (stretch)	3500-3100	2.86-3.23	m
	(bend)	1640-1550	6.10-6.45	m-s
C-N	Amines	1350-1000	7.4-10.0	m-s
C=N	Imines and Oximes	1690-1640	5.92-6.10	w-s
C≡N	Nitriles	2260-2240	4.42-4.46	m
X=C=Y	Allenes, Ketenes, Isocyanates, Isothiocyanates	2270-1950	4.40-5.13	m-s
N=O	Nitro (R-NO ₂)	1550 and 1350	6.45 and 7.40	s
S-H	Mercaptans	2550	3.92	w
S=O	Sulfoxides	1050	9.52	s
	Sulfoxones, Sulfonyl Chlorides, Sulfates, Sulfonamides	1375-1300 and 1200-1140	7.27-7.69 and 8.33-8.77	s
	Fluoride	1400-1000	7.14-10.0	s
C-X	Chloride	800-600	12.5-16.7	s
	Bromide, Iodide	< 667	> 15.0	s

TABELLA 1

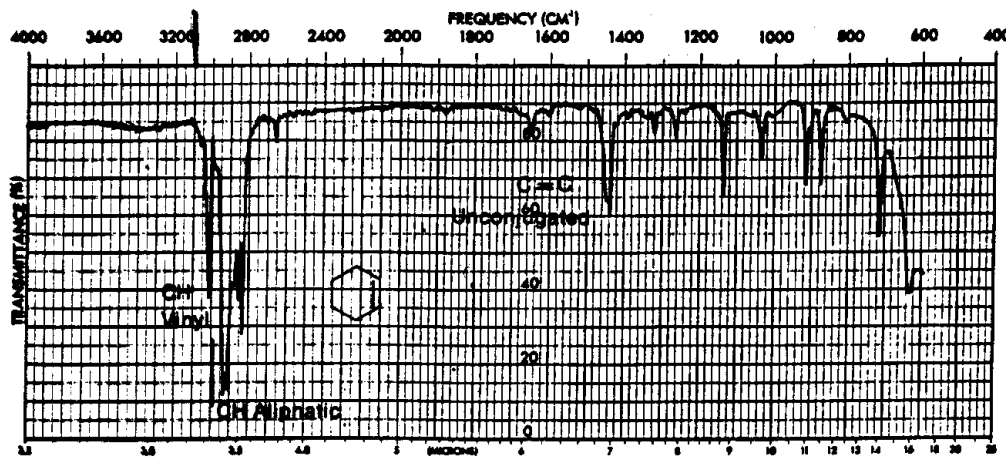


The Infrared Spectrum of Decane (Neat Liquid, Salt Plates)

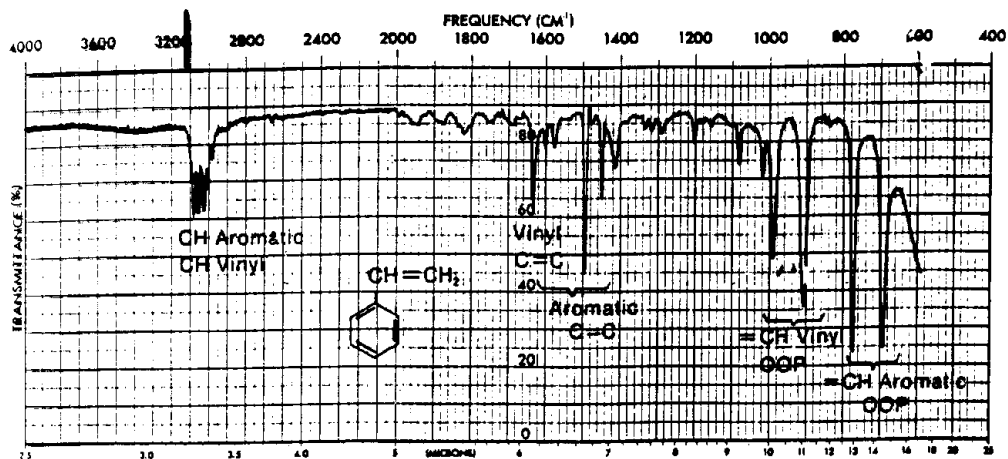


The Infrared Spectrum of Cyclohexane (Neat Liquid, Salt Plates)

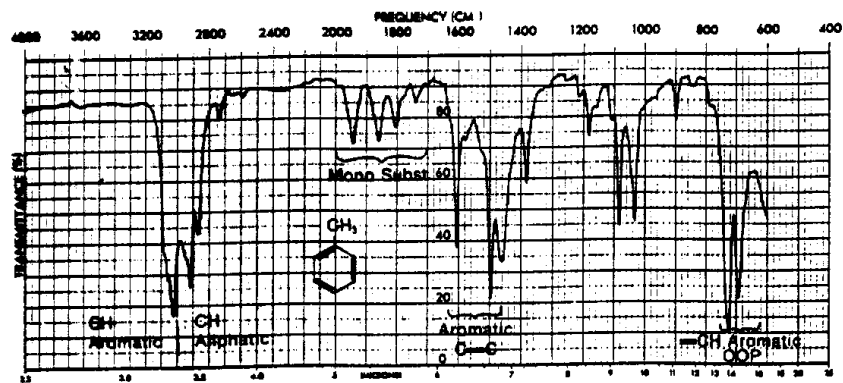
TABELLA 2



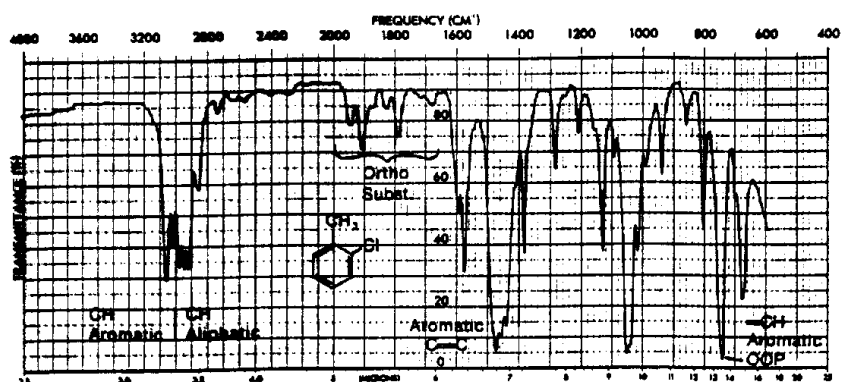
The Infrared Spectrum of Cyclohexene (Neat Liquid, Salt Plates)



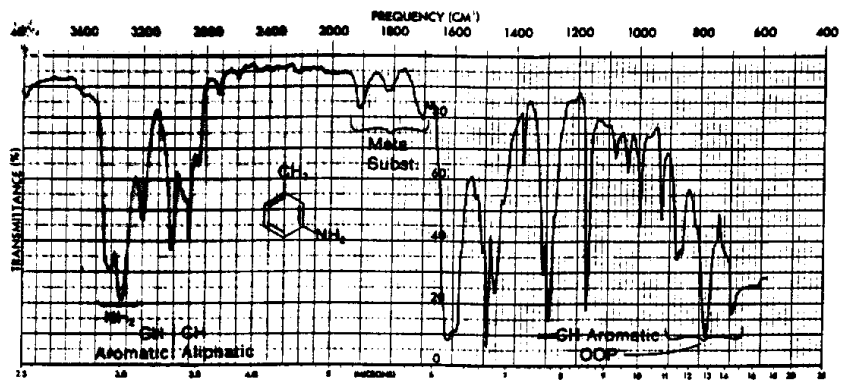
The Infrared Spectrum of Styrene (Neat Liquid, Salt Plates)



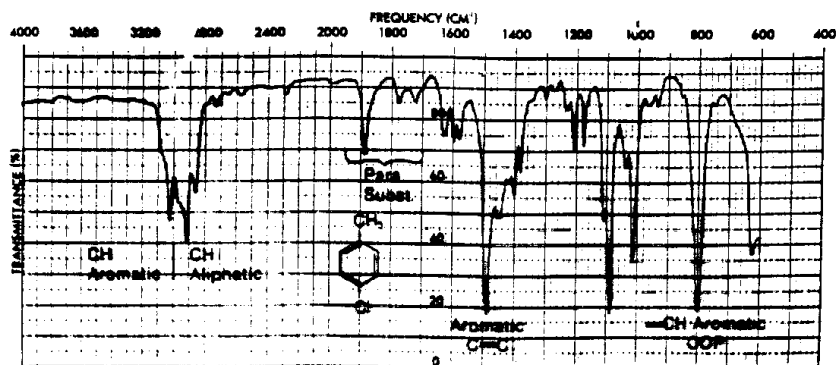
The Infrared Spectrum of Toluene (Neat Liquid, Salt Plates)

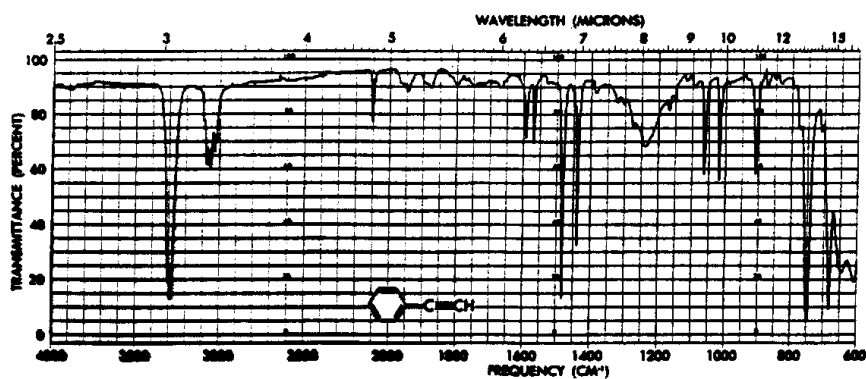


The Infrared Spectrum of *ortho*-Chlorotoluene (Neat Liquid, Salt Plates)

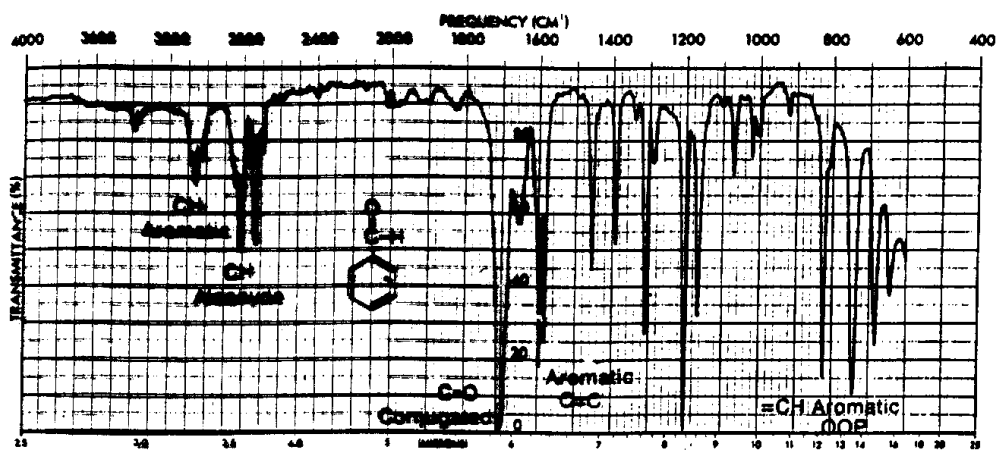


The Infrared Spectrum of *meta*-Toluidine (Neat Liquid, Salt Plates)

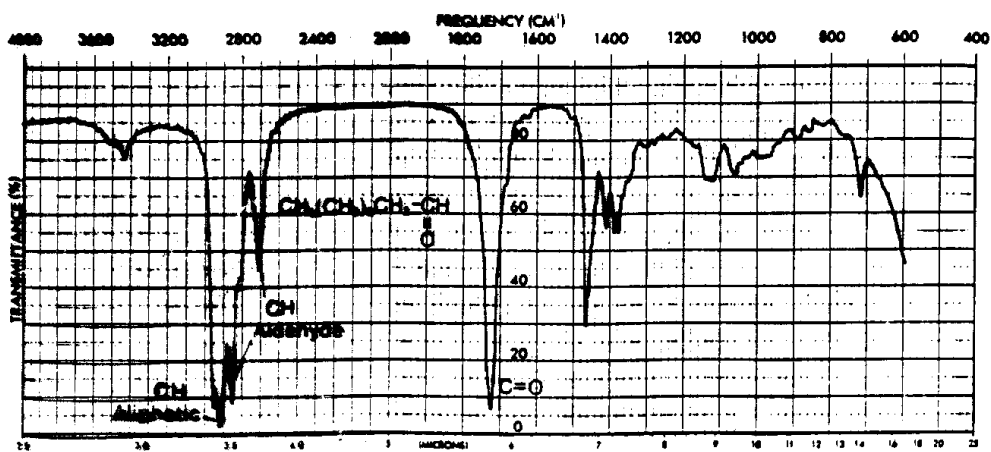




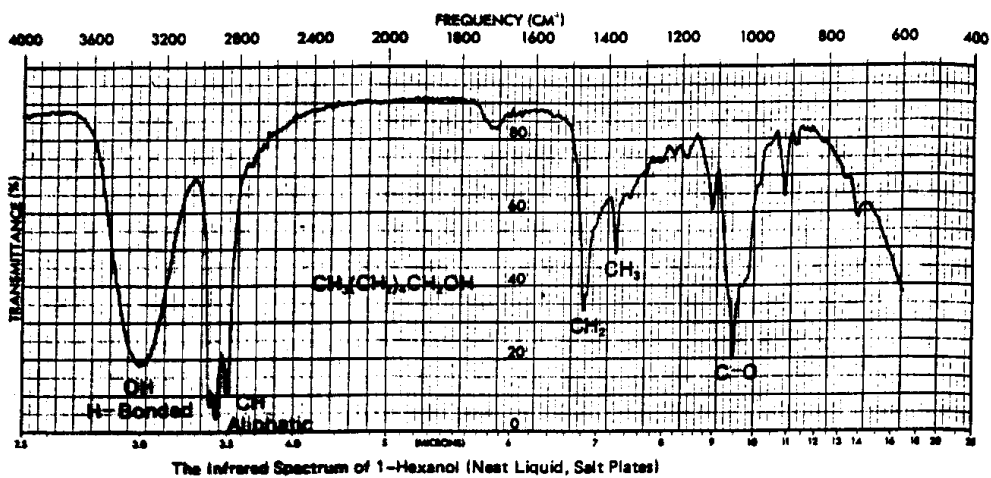
Infrared spectrum of phenylacetylene as a neat liquid film.



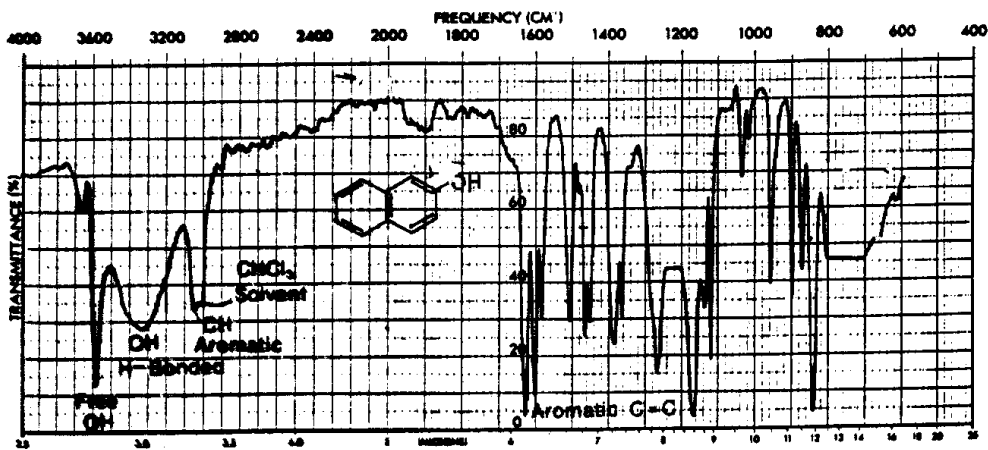
The Infrared Spectrum of Benzaldehyde (Neat Liquid, Salt Plates)



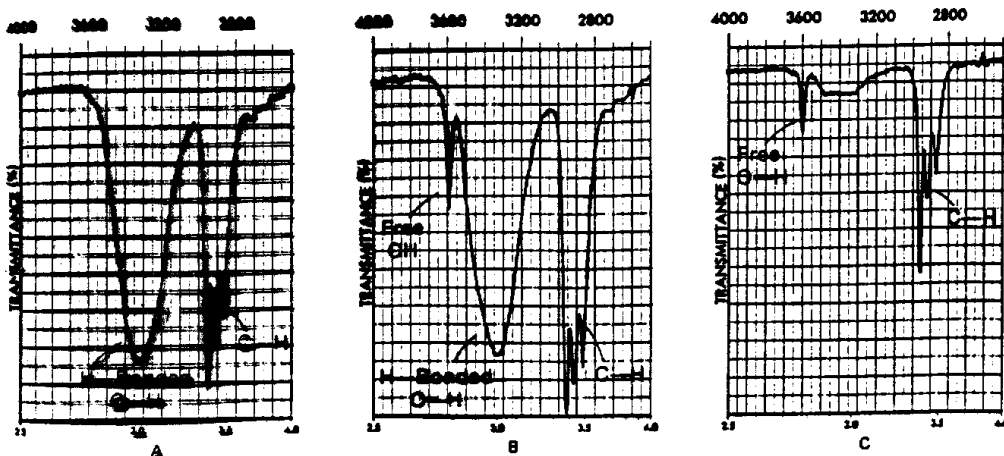
The Infrared Spectrum of Nonanal (Neat Liquid, Salt Plates)



The Infrared Spectrum of 1-Hexanol (Neat Liquid, Salt Plates)

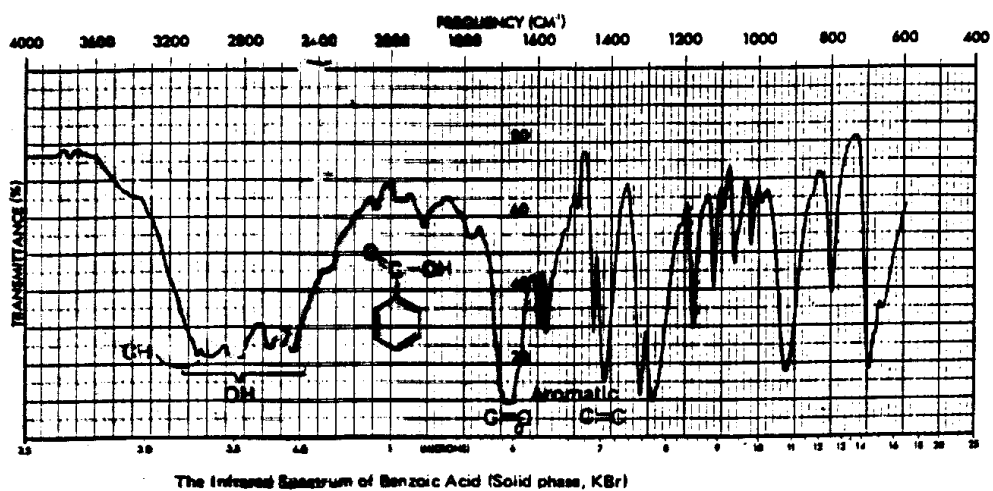
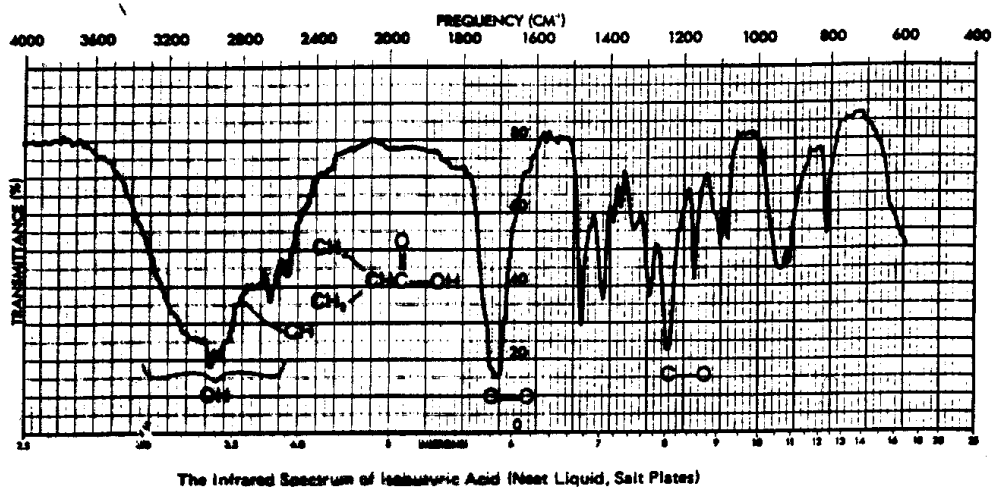


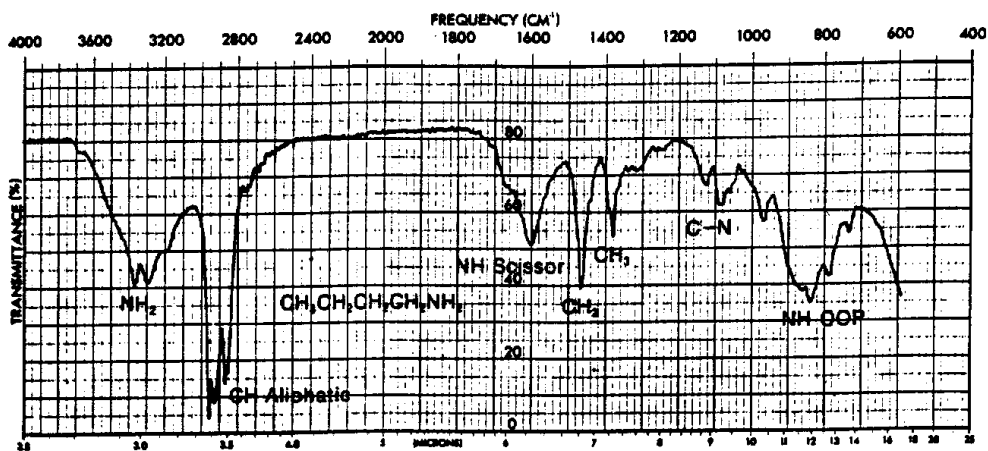
The Infrared Spectrum of 2-Naphthol Showing Both Free and Hydrogen-Bonded OH. (CHCl_3 Solution)



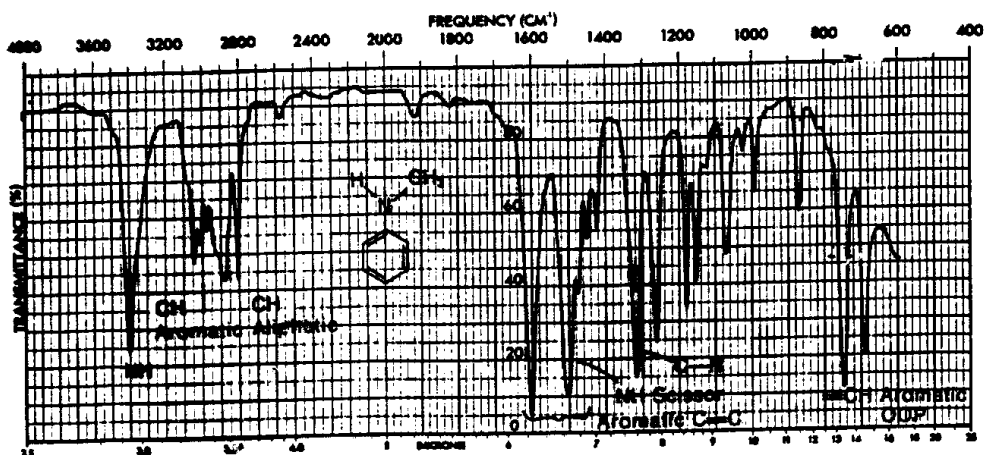
The O-H Stretch Region
 A. Hydrogen Bonded O-H, only (Neat Liquid)
 B. Free and Hydrogen Bonded O-H (Dilute Solution)
 C. Free OH and C-H

TABELLA 6

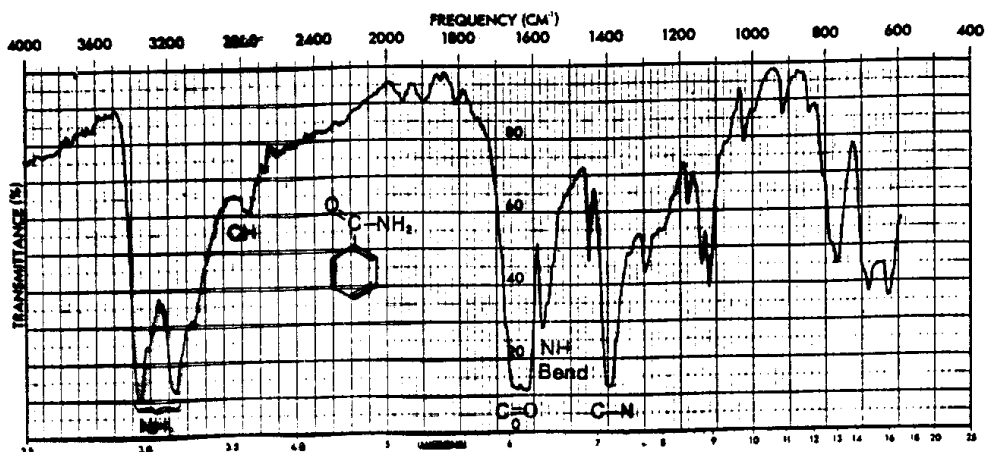




The Infrared Spectrum of Butylamine (Neat Liquid, Salt Plates)

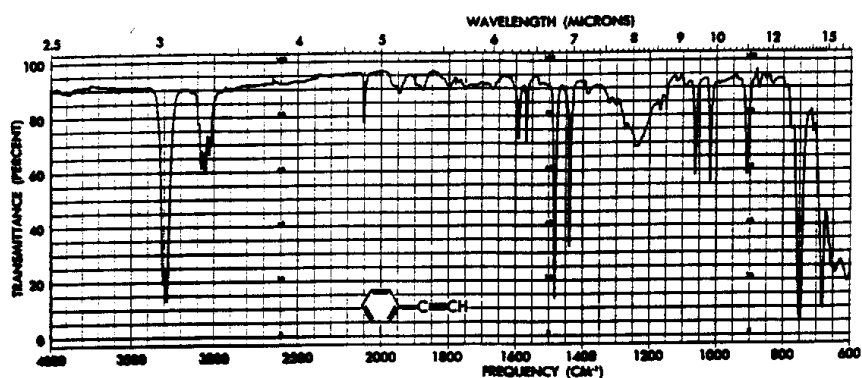


The Infrared Spectrum of N-Methylaniline (Neat Liquid, Salt Plates)

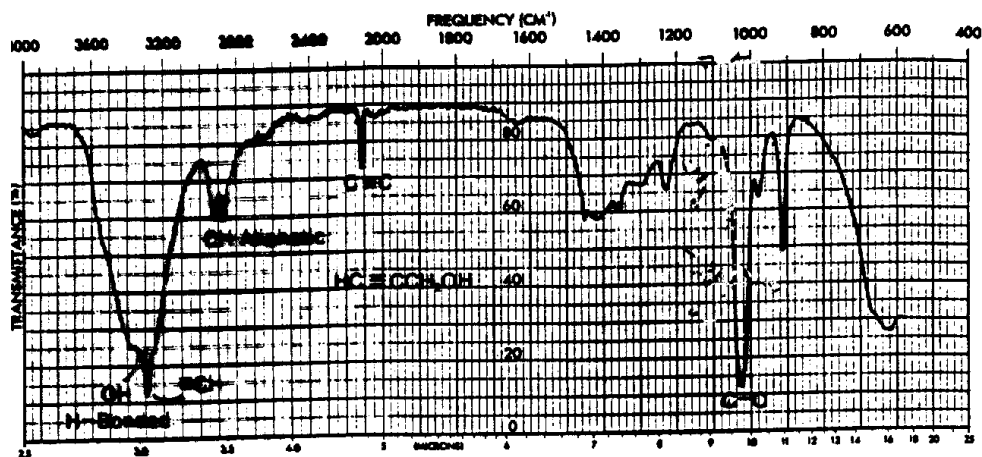


The Infrared Spectrum of Benzamide (Solid Phase, KBr)

TABELLA 8

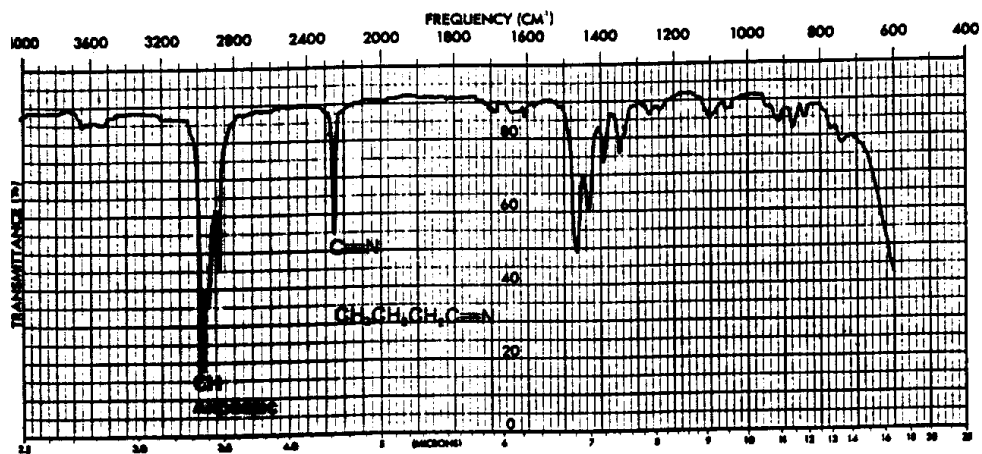


Infrared spectrum of phenylacetylene as a neat liquid film.

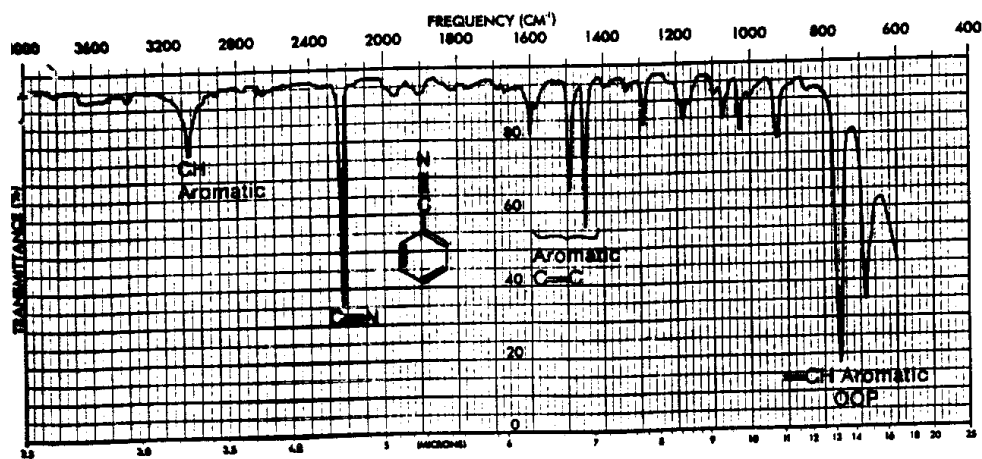


The Infrared Spectrum of Propargyl Alcohol (Neat Liquid, Salt Plates)

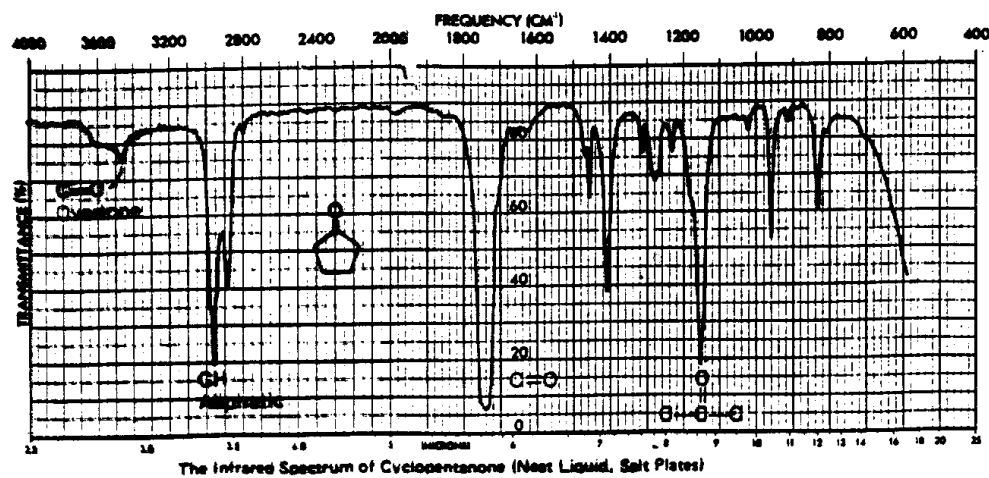
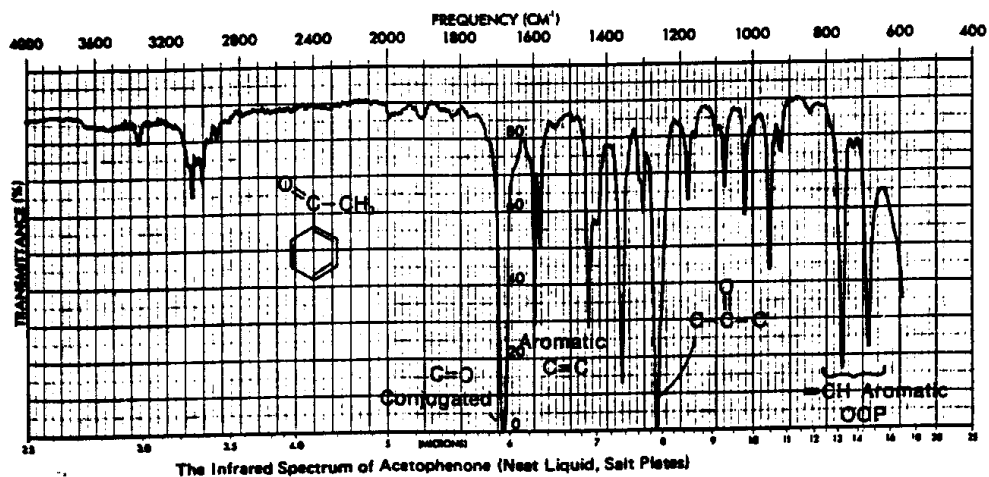
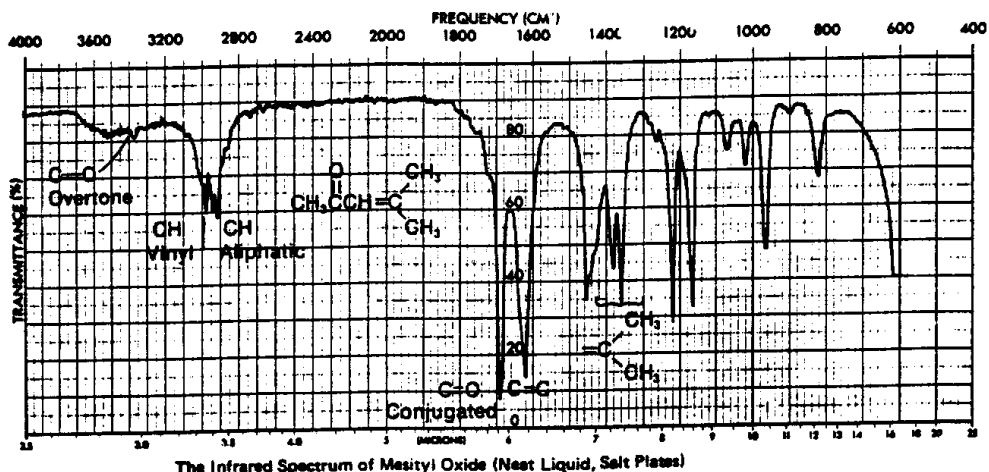
LABELO 9

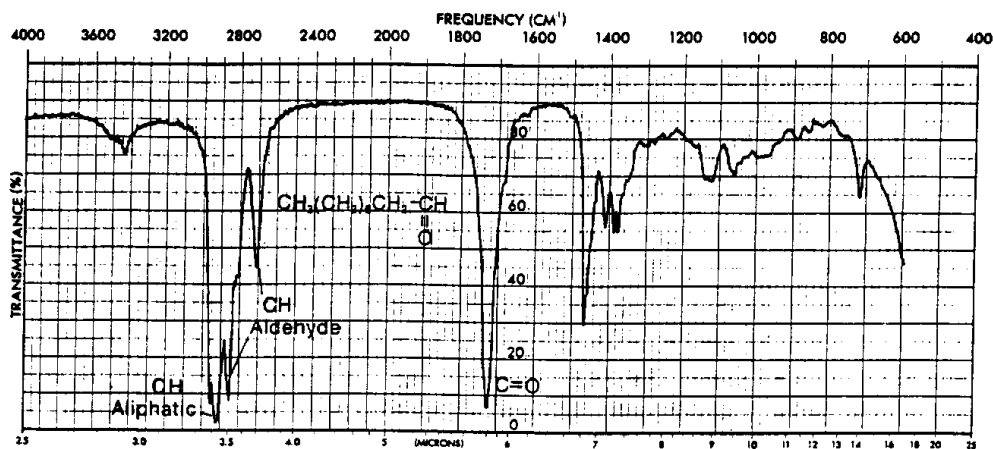


The Infrared Spectrum of Butyronitrile (Neat Liquid, Salt Plates)

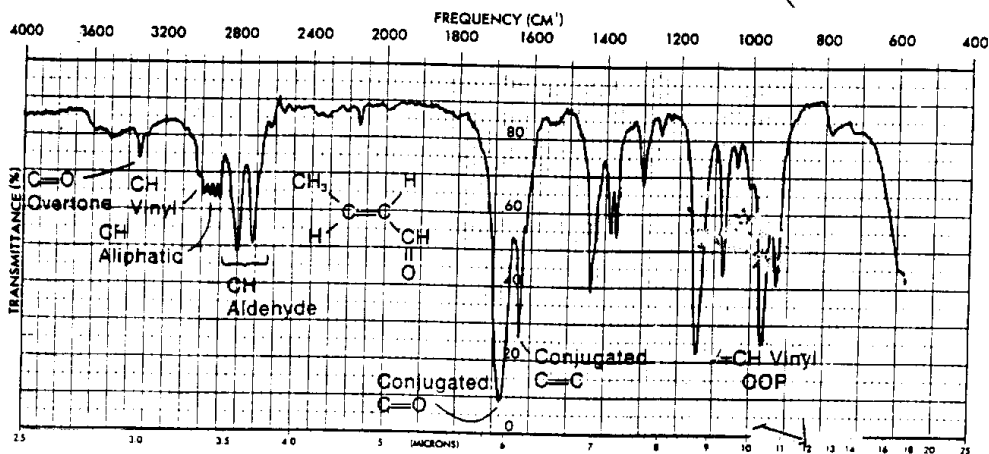


The Infrared Spectrum of Benzoinitrile (Neat Liquid, Salt Plates)

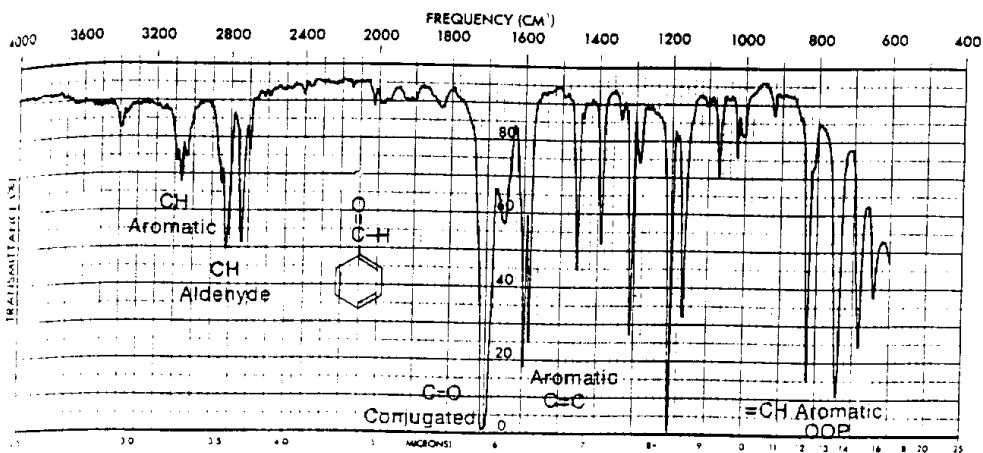


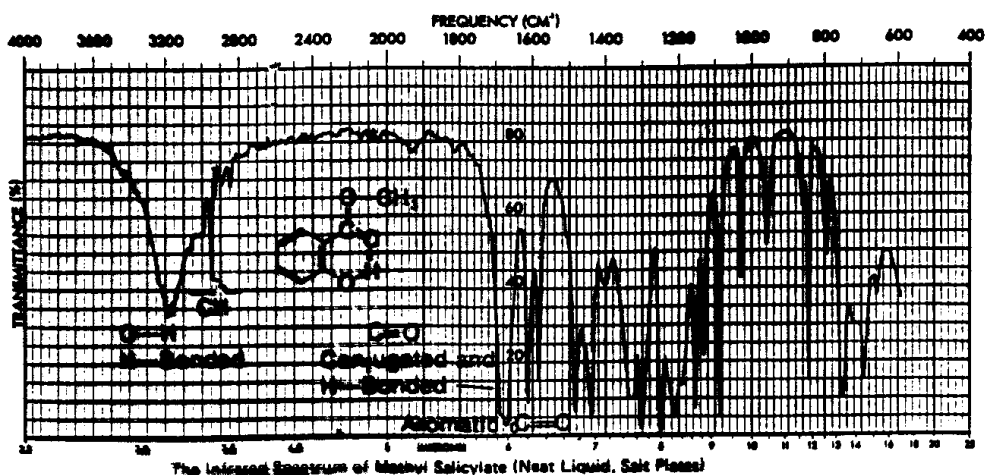
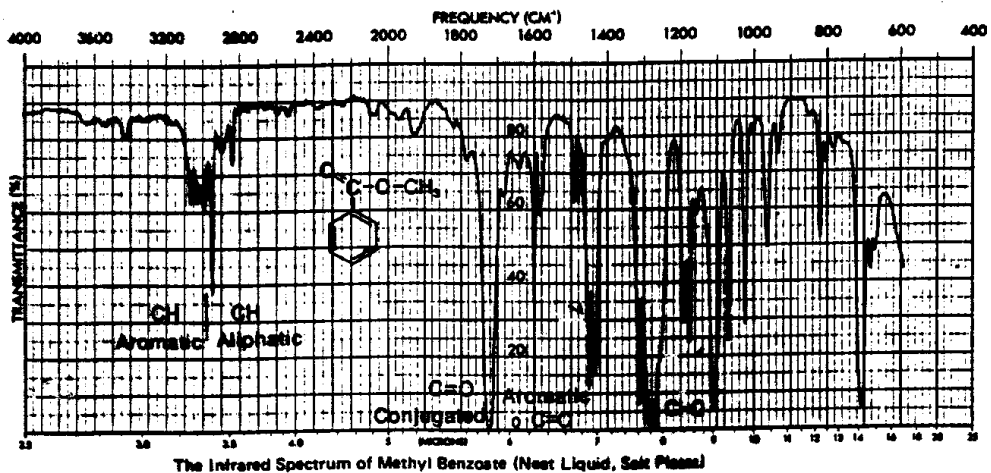
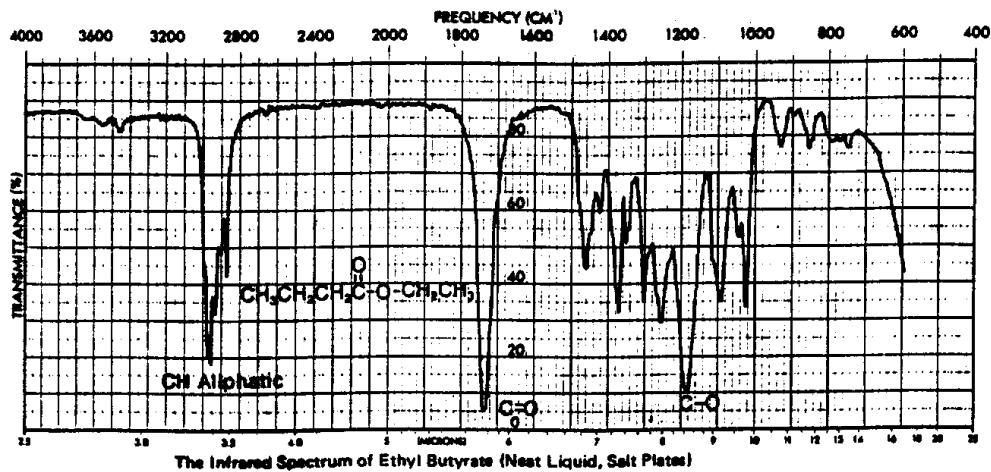


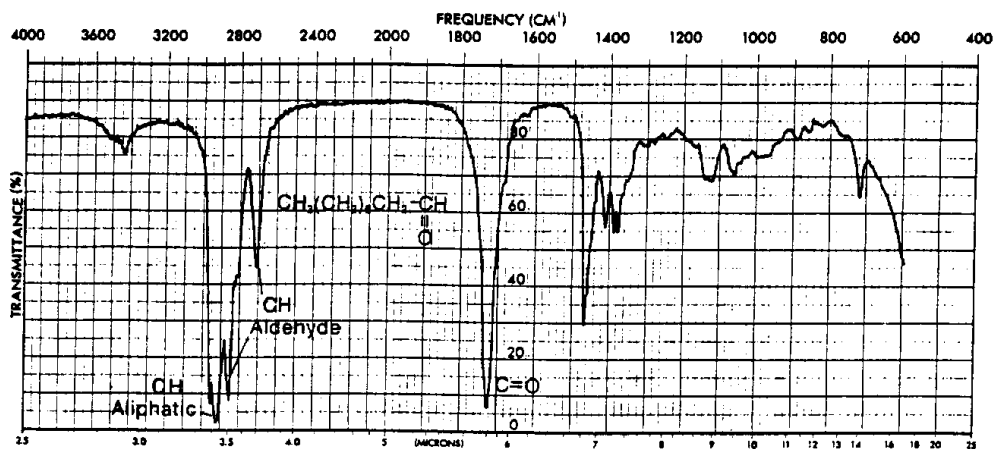
The Infrared Spectrum of Nonanal (Neat Liquid, Salt Plates)



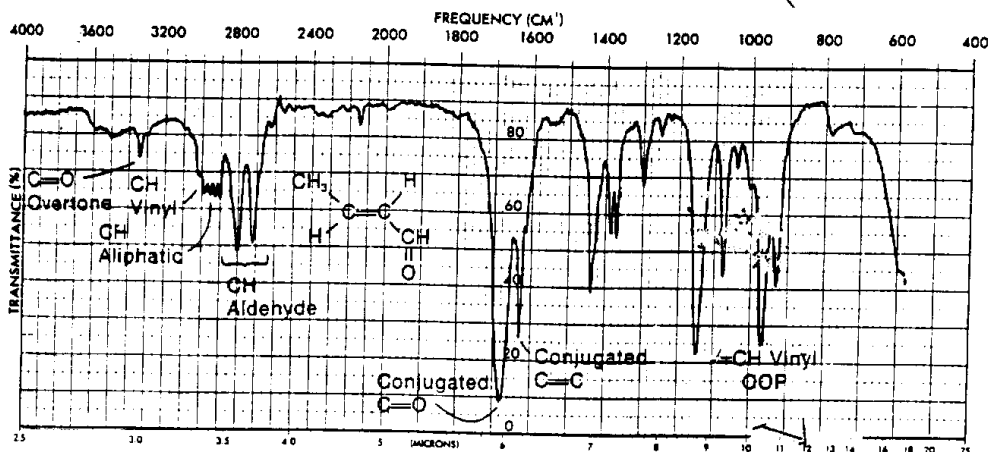
The Infrared Spectrum of Crotonaldehyde (Neat Liquid, Salt Plates)







The Infrared Spectrum of Nonanal (Neat Liquid, Salt Plates)



The Infrared Spectrum of Crotonaldehyde (Neat Liquid, Salt Plates)

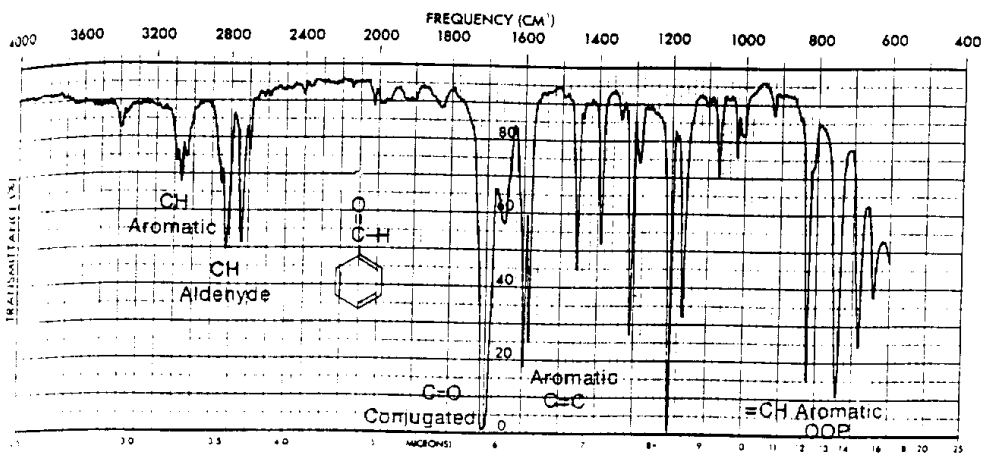


TABELLA 13

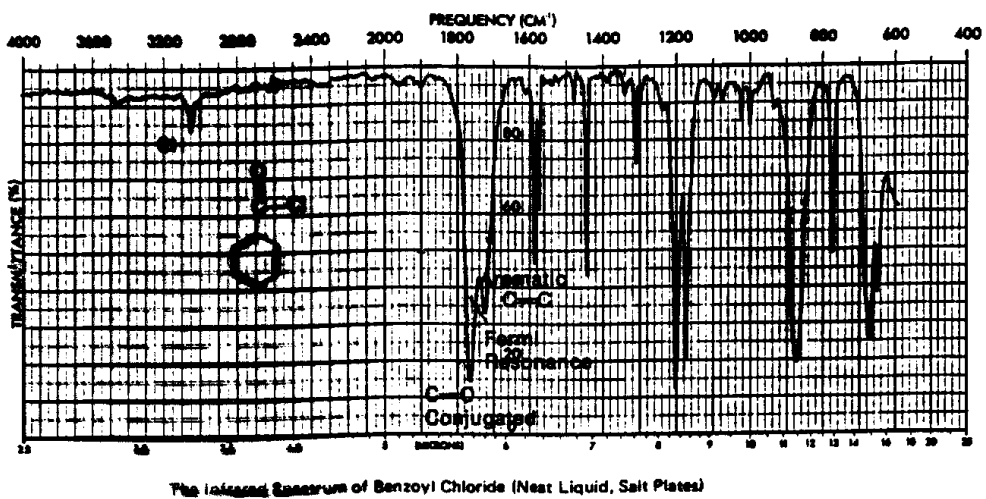
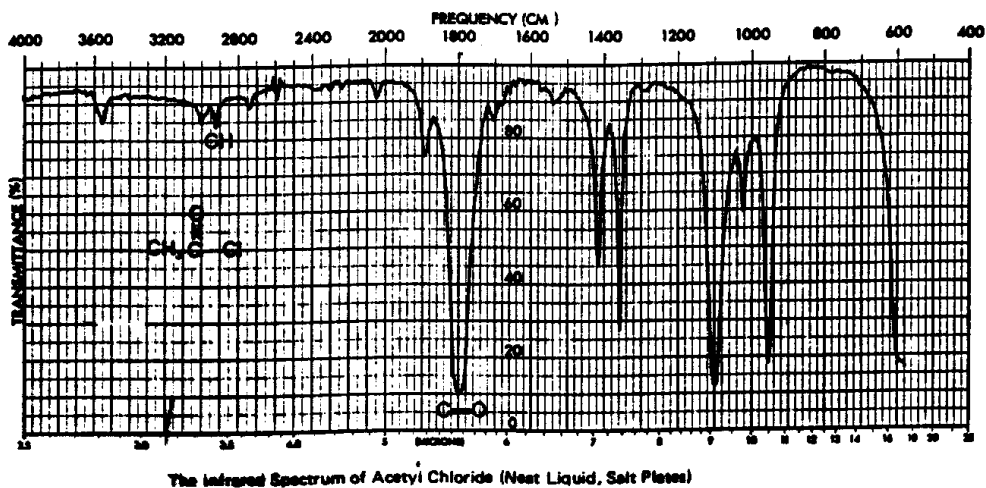
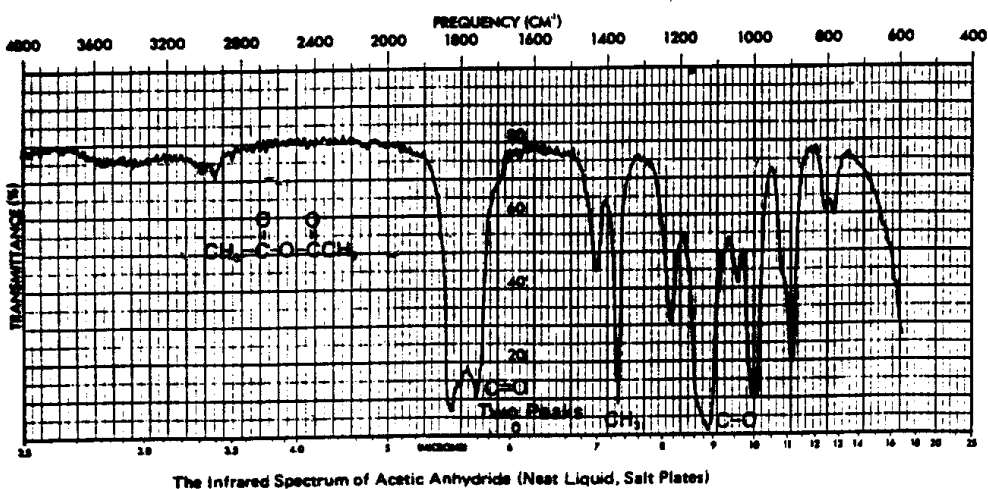
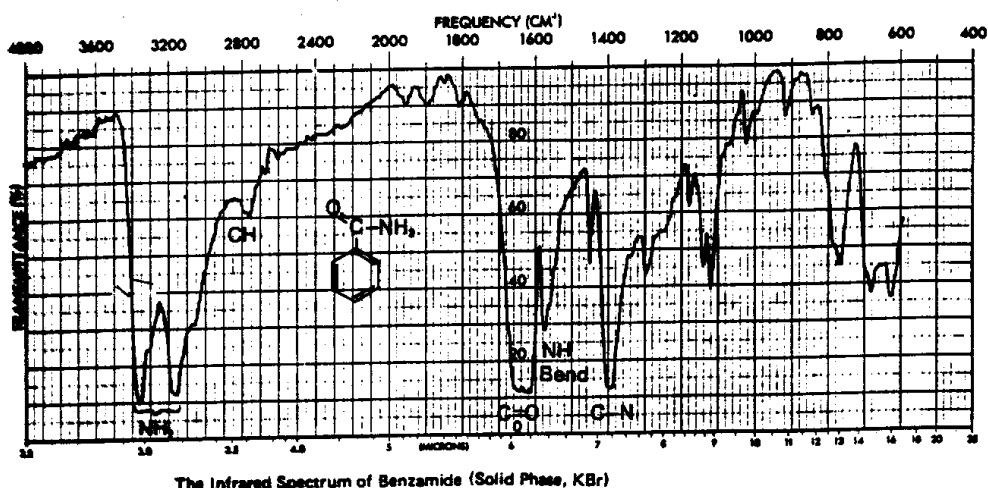
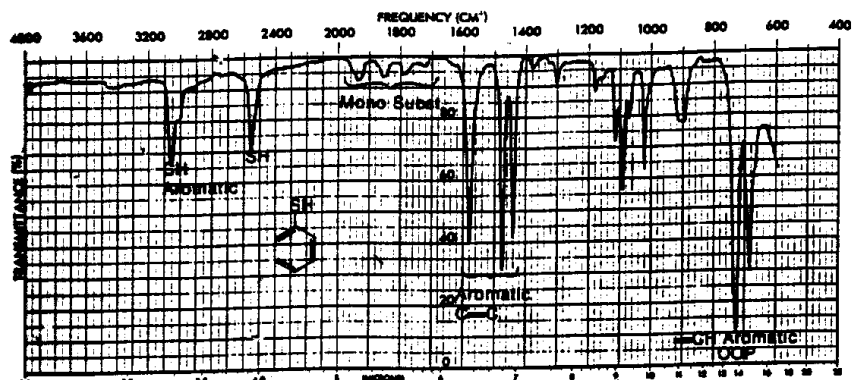
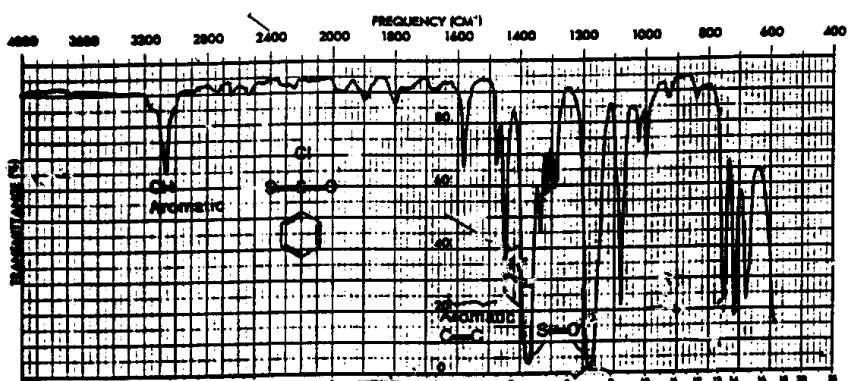


TABELLA 14

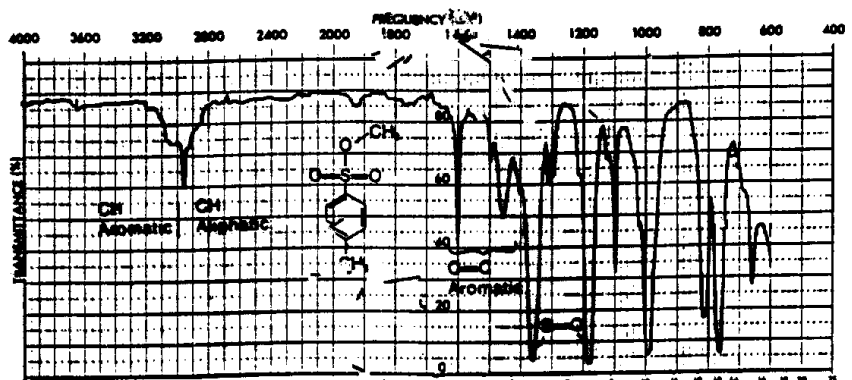




The Infrared Spectrum of Benzenethiol (Neat Liquid, Salt Plates)



The Infrared Spectrum of Benzoylchloride (Neat Liquid, Salt Plates)



The Infrared Spectrum of Methyl p-Toluenesulfonate (Neat Liquid, Salt Plates)

