

## 7.1 Assorbimenti (C—H)

Gli alcani (paraffine) chimicamente semplici mostrano uno spettro IR pure semplice (Fig. 2.6), per i seguenti motivi:

- alcuni assorbimenti sono «proibiti per simmetria»;
- molte bande di assorbimento coincidono;
- molti assorbimenti sono di intensità troppo debole.

Le vibrazioni localizzate dei gruppi  $\text{CH}_2$  sono già state descritte. In Tabella 2.1 sono raggruppati gli intervalli di assorbimento dei gruppi metilico, metilenico e metinico. Siccome tali gruppi non partecipano a ponti di idrogeno, la posizione delle bande risente poco dell'influenza dell' intorno chimico o dallo stato in cui la sostanza è misurata.

Dal momento che la maggior parte delle molecole organiche contengono legami (C—H) di tipo alcanico, le loro bande di assorbimento rivestono scarso valore diagnostico. L'assenza di una banda (C—H) nello spettro costituisce evidentemente prova della mancanza di questa parte di struttura nel composto in esame. Vibrazioni di valenza del legame (C—H) insaturo ed aromatico possono essere ben distinte dagli assorbimenti dei (C—H) in strutture sature.





C—H insaturo: numero d'onda  $\tilde{\nu} < 3000 \text{ cm}^{-1}$

C=C—H numero d'onda  $\tilde{\nu} > 3000 \text{ cm}^{-1}$ .

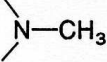
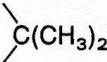
L'assorbimento di vibrazioni di valenza di (C—H) insaturi ed aromatici compaiono con intensità molto minore.

Nelle tabelle seguenti sono raccolte posizioni della bande di vibrazione (C—H).

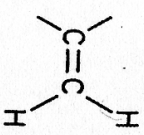
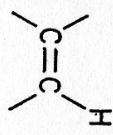
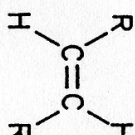
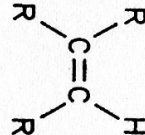
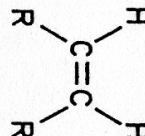
Tab. 2.1 - Bande di assorbimento (C—H)

Gruppo	Banda	Note
	2960–2850 (s)	normalmente 2-3 bande vibrazioni di valenza (C—H)
—CH <sub>3</sub>		
	2890–2880 (w)	
	1470–1430 (m)	vibrazioni di deformazione (C—H)
—CH <sub>3</sub>		
—CH <sub>3</sub>	1390–1370 (m)	vibrazioni di deformazione simmetrica
	≈720 (w)	vibrazioni di rocking CH <sub>2</sub>

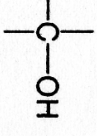
Tab. 2.2 - Assorbimenti speciali (C—H)

Gruppo	Banda	Note
Ciclopropano C—H C—H epossido —CH <sub>2</sub> —Alogeno	≈ 3050 (w)	vibrazioni di valenza (C—H) vedi alcheni
—CHO	2900–2700 (w)	due bande, una vicina a 2720 cm <sup>-1</sup> , la vibrazione di valenza (C—H) del gruppo aldeidico ha circa la stessa frequenza della prima armonica superiore della deformazione (H—C=O); per risonanza di Fermi si osservano perciò due bande di intensità simile; questa banda doppia può essere utilizzata per l'identificazione di aldeidi in generale
—O—CH <sub>3</sub>	2850–2810 (m)	
—O—CH <sub>2</sub> —O—	2790–2770 (m)	
	2820–2780 (m)	gruppi NCH <sub>2</sub> possono pure cadere in questo intervallo
—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1395–1385 (m) 1365 (s)	vedi Fig. 2.16
	≈1380 (m)	un doppietto pressap- poco simmetrico
—O—CO—CH <sub>3</sub> —CO—CH <sub>3</sub>	1385–1365 (s) 1360–1355 (s)	l'intensità elevata delle bande spesso domina questa zona dello spettro

**Tab. 2.3** - C-H in alcheni, alchini e aromatici (cfr. anche l'assorbimento dei legami (C=C) in Tabb. 2.13 e 2.14)

Gruppo	Banda	Note
$\text{—C}\equiv\text{C—H}$	$\approx 3300$ (s)	
	3095–3075 (m)	vibrazione di valenza (C—H), talvolta ricoperta dalle bande molto intense dell'assorbimento saturi (C—H), che si trovano sotto i 3000 cm <sup>-1</sup>
	3040–3010 (m)	
Arl-H	3100–3000 (w)	spesso coperta
	970–960 (s)	vibrazione di deformazione (C—H) «fuori dal piano». Quando il doppio legame è in posizione coniugata per esempio con un gruppo C=O, viene spostato verso 990 cm <sup>-1</sup>
$\text{R—CH=CH}_2$	995–985 (s) e 940–900 (s)	
$\text{R}_2\text{C=CH}_2$	895–885 (s)	
	840–790 (m)	
	730–675 (m)	

**Tab. 2.4** - O-H alcolici e fenolici

Gruppo	Banda	Note
Acqua in soluzione	3710	
—OH libero	3650–3590 (v)	stretta; vibrazione di valenze (O—H)
—OH in ponti di idrogeno con O o N <i>sp</i> <sup>3</sup> (per es. alcoli); non in fase gas	3600–3200 (v)	spesso larga, ma può anche essere talvolta larga in alcuni ponti di H intramolecolari; tanto minore la frequenza, tanto più forte il ponte H
—OH ponti di idrogeno con O o N <i>sp</i> <sup>2</sup> (per es. acidi carbossilici, Tab. 2.10)	3200–2500 (v)	larga; tanto più bassa è la frequenza, tanto più forte il legame ponte di H; la banda può alle volte essere così larga, da divenire predominante
acqua di cristallizzazione (spettri di solidi)	3600–3100 (w)	spesso anche una banda debole a 1640–1615 cm <sup>-1</sup> ; tracce di acqua in una pastiglia di KBr mostrano una banda larga a 3450 cm <sup>-1</sup>
—O—H	1410–1260 (s)	vibrazione di deformazione (O—H)
	1150–1040 (s)	vibrazione di valenza (C—O)

**Tab. 2.5** - Vibrazioni di valenza (N—H) in ammine, immine, ammonio e ammidi

Gruppo	Banda	Note
Ammine e Immine 	3500–3300 (m)	ammine primarie mostrano due bande in questo intervallo, la vibrazione di valenza simmetrica e antisimmetrica le ammine secondarie assorbono più debolmente. Le bande (N—H) dal pirrolo e dell'indolo sono strette (vedi Fig. 2.30)
=N—H		
$\text{—NH}_3^+$ in aminoacidi in sali di ammonio	3130–3030 (m) ≈3000 (m)	valori per lo stato solido; larga; bande anche a 2500 e 2000 cm <sup>-1</sup> (ma non sempre) (vedi Fig. 2.30)
	2700–2250 (m)	valori per lo stato solido; larga, in conseguenza della presenza di bande di armoniche superiori
Ammidi non sostituite $\text{—CO—NH}_2$	≈3500 (m) ≈3400 (m)	diminuita di ≈ 150 cm <sup>-1</sup> allo stato solido e quando sono presenti ponti di H—CO—NH <sub>2</sub> spesso più bande a 3200–3050 cm <sup>-1</sup>
Ammidi mono-sostituite all'N $\text{—CO—NH—}$	3460–3400 (m)	due bande; diminuita da ponti H ed allo stato solido BV (Fig. 2.28a); solo una banda nei lattami
	3100–3070 (m)	una banda extra debole allo stato solido e in ponti di H

**Tab. 2.6** - Vibrazioni di deformazione (N—H) (cfr. anche Tab. 2.10 per assorbimenti di ammidi in questa zona)

Gruppo	Banda	Note
$\text{—NH}_2$ 	1650–1560 (m)	vedi Fig. 2.26
$\text{NH}^+$ 	1580–1490 (w)	spesso troppo debole per essere notata
$\text{—NH}_3^+$	1600 (s) 1500 (s)	sali di ammonio secondari mostrano la banda a 1600 cm <sup>-1</sup>

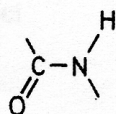
**Tab. 2.7** - R—H diversi

Gruppo	Banda	Note
$\text{—S—H}$	2600–2550 (w)	più debole di O—H; è leggermente influenzata da ponti H
$\text{P—H}$ 	2440–2350 (m)	stretta
$\text{R—D}$ 	2700–2560 (m)	associato OH
		la frequenza (R—H) corrisponde diverse volte divisa per 1,37 utile per bande (R—H) presunte, poiché la deuteration porta ad uno spostamento noto verso frequenze più basse

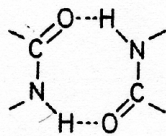
quanto quella degli O—H liberi a 3600 cm<sup>-1</sup>. Bande deboli che derivano da armoniche superiori del forte assorbimento del carbonile a 1800–1600 cm<sup>-1</sup> compaiono pure nell'intervallo fra 3600 e 3200 cm<sup>-1</sup>, come si vede nell'esempio del cicloesanoone (cfr. Tab. 2.10).

L'influenza di ponti di idrogeno è osservabile anche quando un gruppo carbonilico funge da accettore, poiché la frequenza della vibrazione di valenza viene pure abbassata (cfr. Tab. 2.10).

del carbonile di molte ammidi sono pure presenti due bande (cfr. Tab. 2.10).



1



2

Il legame a ponte di idrogeno fa abbassare ed allargare le frequenze delle vibrazioni di valenza (N—H) meno che nel caso dei gruppi (O—H). L'intensità dell'assorbimento di (N—H) è di solito minore di quella dovuta all'assorbimento (O—H).

## 8. Assorbimenti IR di legami tripli e doppi cumulati

Tab. 2.8 - Tripli legami  $X \equiv Y$

Gruppo	Banda	Note
$—C \equiv C—H$	3300 (s) 2140–2100 (w)	vibrazione di valenza (C—H) vibrazione di valenza (C≡C)
$—C \equiv C—$	2260–2150 (v)	nei composti poliacetilenici compaiono spesso più bande quando sono presenti <sup>a,b</sup> legami (C≡C)
$—C \equiv N$	2260–2200 (v)	vibrazione di valenza (C≡N); più intensa e quando coniugata spostata verso il limite inferiore; talvolta molto debole o assente; per esempio alcune cianidrine non mostrano assorbimento N
Isocianuri + $—N \equiv C$	2165–2110	
Nitrilossido $—C \equiv N \rightarrow O$	2300–2290	
Sali di diazonio + $R—N \equiv N$	$\approx 2250 \pm 20$	
Tiocianati $R—S—C \equiv N$	2175–2160 (s) 2140 (s)	R aromatico R alifatico

Tab. 2.9 - Doppi legami coniugati  $X=Y=Z$

Gruppo	Banda	Note
Anidride carbonica $O=C=O$	2349 (s)	mostra compensazione instabile con misure in <b>background</b> (FTIR, Par. 3.2), specialmente riferite all'aria
Isocianati $—N=C=O$	2275–2250 (s)	intensità molto elevata; la posizione non è influenzata dalla coniugazione
Azidi $—N_3$	2160–2120 (s)	
Cabrodimmide $—N=C=N—$	2155–2130 (s)	intensità molto elevata; per coniugazione con gruppi arilici si scinde in un doppietto asimmetrico
Cheteni $\begin{array}{c} \backslash \\ C=C=O \\ / \end{array}$	$\approx 2150$ (s)	
Isotiocianati $—N=C=S$	2140–1990 (s)	larga e molto intensa
Diazoalcani + $R_2C=N=N$	$\approx 2100$ (s)	
Diazochetoni + $—CO—CH=N=N$	3100–2090	
+ $—CO—CR=N=N$	2070–2060	
Chetenimine $\begin{array}{c} \backslash \\ C=C=N— \\ / \end{array}$	$\approx 2000$ (s)	

<sup>a</sup> La coniugazione con legami (C=C) e (C≡C) abbassa la frequenza e aumenta l'intensità: la coniugazione con gruppi carbonilici di solito ha una piccola influenza sulla posizione della banda.

<sup>b</sup> La sostituzione simmetrica o quasi simmetrica rende la vibrazione di valenza (C≡C) inattiva all'IR; essa compare però nello spettro Raman.

**Tab. 2.10** - Assorbimento del carbonile (C=O) (tutte le bande citate sono di forte intensità)

Gruppo	Banda	Note	Gruppo	Banda	Note
<b>Anidridi di acidi carbossilici</b>			Alchil $\text{—CO—O—C=C}$		
			1800–1750		la banda di valenza (C=C) si sposta verso frequenze più alte
Sature	1850–1800 1790–1740	due bande generalmente separate di $\approx 60 \text{ cm}^{-1}$ ; la banda con la frequenza maggiore è più intensa in anidridi alicicliche, quella a frequenza minore più intensa nelle anidridi cicliche	Estere con sostituenti elettro-negativi in $\alpha$ , per es.		
				1770–1745	
Ariliche e $\alpha, \beta$ insature	1830–1780 1770–1710		$\alpha$ -chetoestere	1755–1740	
Anello penta atomico saturo	1870–1820 1800–1750		Lattoni (lattoni senza tensioni come esteri a catena aperta)		
Tutte le classi	1300–1050	una o due bande intense corrispondenti alla vibrazione di valenza (C—O)		1730	
<b>Cloruri di acidi carbossilici</b>				1750	
				1720	
Saturi	1815–1790			1760	
Arilici e $\alpha, \beta$ insaturi	1790–1750			1775	
<b>Diacil-perossidi</b>				1770–1740	
				$\approx 1800$	
Saturi	1820–1810 1800–1780			1840	
Arilici e $\alpha, \beta$ insaturi	1805–1780 1785–1755		$\beta$ - chetoestere in forma enolica con ponti di H	$\approx 1650$	forma cheto normale; la formazione di legami a ponte di H di tipo chelato determina lo spostamento verso frequenze più basse (cfr. con gli esteri normali); la banda (C=C) si trova di solito a $1630 \text{ cm}^{-1}$ (s)
<b>Esteri, Lattoni</b>					
			Tutte le classi	1300–1050	generalmente due bande intense dovute alla vibrazione di valenza (C—O)
Saturi	1750–1735				
	1725–1750				