

Le tabelle che seguono riportano dati di diverse fonti, in alcuni casi fra loro discordanti. Ciò è dovuto sia alle inevitabili differenze operative legate al tipo di strumento (e quindi alla sua accuratezza) sia alle caratteristiche specifiche del campione (stato fisico e, soprattutto, la presenza di altre sostanze, ovvero della «matrice» in cui si trova l'analita) che provocano oscillazioni non trascurabili dei massimi di assorbimento. Ogni gruppo funzionale, del resto, risente sempre del proprio intorno molecolare e di questo, tranne il caso di alcuni gruppi molto comuni nelle molecole organiche, non è possibile tener conto in modo esauriente. I valori indicati nelle seguenti tabelle, dunque, hanno un margine di incertezza.

In pratica, se il numero d'onda è riportato con quattro cifre significative (come 2692 cm^{-1}), la differenza fra questo valore tabulato e quello misurato dipende dalla accuratezza dello strumento. Se invece il numero d'onda è riportato con due o tre cifre significative (come 1650 cm^{-1} o 1200 cm^{-1}), il margine di incertezza può essere anche di $10 \div 20\text{ cm}^{-1}$.

Nelle tabelle abbiamo anche tenuto conto delle differenze che si riscontrano fra i diversi autori, mantenendo l'intervallo spettrale indicato il più ampio possibile.

Infine, tutti gli spettri sono stati registrati con uno spettrofotometro Perkin-Elmer 735B, caratterizzato da una precisione di $\pm 8\text{ cm}^{-1}$ (da 4000 a 2000 cm^{-1}) e di $\pm 4\text{ cm}^{-1}$ (da 2000 a 400 cm^{-1}).

ALCANI

Le molecole degli alcani contengono solo legami C–C e C–H, cui si devono numerosi assorbimenti lungo tutto l'intervallo spettrale, ma soprattutto nella regione di *fingerprint*. Le bande più caratteristiche e utili per l'analisi qualitativa sono dovute a:

- **stretching alifatico C–H**, a $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (mai¹ oltre i 3000 cm^{-1});
- **bending alifatico C–H**, due o tre bande intorno a 1400 cm^{-1} .

La serie di bande nella *fingerprint* comprende vibrazioni di scheletro, in cui è coinvolta l'intera molecola.

A Le bande sono dovute a *stretching* asimmetrici e simmetrici di gruppi metilici ($-\text{CH}_3$) e metilenici ($-\text{CH}_2-$); la figura A.2 mostra una tipica situazione spettrale,² per la corretta attribuzione delle bande.

Se, nella molecola, il numero di gruppi $-\text{CH}_3$ è circa uguale al numero di gruppi $-\text{CH}_2-$, l'intensità di $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ è maggiore di quella di $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$. E infatti, nel caso del 2-butanone

¹ Fa eccezione la banda (media o debole) di stretching per il metilene ($-\text{CH}_2-$) del ciclopropano, che cade a $3080\text{--}3040\text{ cm}^{-1}$.

² Una simile risoluzione non può essere ottenuta con spettrofotometri con monocromatore a prisma e comunque non può essere ottenuta per tutte le sostanze.

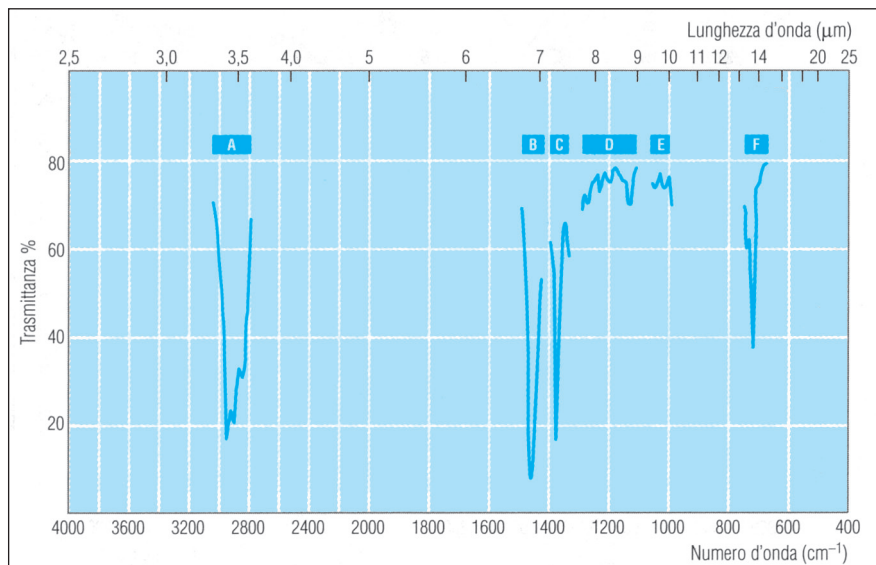


Figura A.1

Tutti i picchi (A-F) si riferiscono all'*n*-eptano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$).

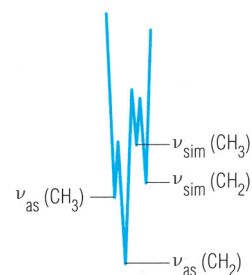


Figura A.2

Bande di *stretching* asimmetrico e simmetrico dei gruppi metilici ($-\text{CH}_3$) e metilenici ($-\text{CH}_2-$).

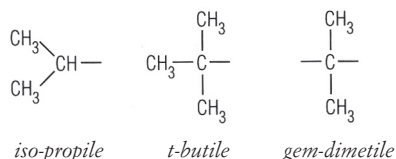
$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	intensità/forma	banda dovuta a
A 2975-2845	forte	ν_{as} e ν_{sim} di $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$
B 1480-1440	media	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$ di $-\text{CH}_3$ e $\delta_{\text{sim}}(\text{C-H})$ di $-\text{CH}_2-$
1450-1400		δCH_2 adiacente ad atomi elettronegativi
C 1380-1370	media	$\delta_{\text{sim}}(\text{C-H})$ di $-\text{CH}_3$, oscillazione «a ombrello»
D 1260-1145	debole	vibrazioni (oscillazioni) dello scheletro da parte di gruppi isopropilici, <i>t</i> -butilici e di atomi C quaternari
E 1030	debole	oscillazione dello scheletro dei cicloalcani
750-700	debole	$(\gamma)_{\text{C-H}}$
F 725	debole	$\rho(\text{CH}_2)$

(► fig. A.3), che ha due gruppi $-\text{CH}_3$ e un solo gruppo $-\text{CH}_2-$, si osserva che la prima banda prevale sulla seconda (banda **A**, da sinistra a destra).

Se invece prevalgono i gruppi $-\text{CH}_2-$, le due bande hanno circa la stessa intensità (banda **A** di figura A.1) o, addirittura, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ è più intensa, come negli acidi grassi a lunga catena (► fig. A.5).

La posizione degli assorbimenti risente dell'eventuale presenza di atomi elettronegativi; CH_3-O , per esempio, assorbe intorno a $2850-2815 \text{ cm}^{-1}$ mentre CH_3-N può arrivare fino a 2760 cm^{-1} .

C La posizione di questa banda è molto costante, se il gruppo metile è legato a un atomo di carbonio saturo. Se la molecola contiene uno dei seguenti gruppi, si osserva un doppietto:



Vibrazioni di scheletro

D L'isopropile dà una banda intensa a 1170 cm^{-1} ; il *t*-butile una coppia di bande deboli a circa 1255 e 1210 cm^{-1} ; il *gem*-dimetile una coppia di bande deboli a circa 1215 e 1195 cm^{-1} . Se i gruppi sono vicini ad atomi elettronegativi, però, questi valori non sono validi.

Figura A.3

(A) 2-butanone (metiletilchetone, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$); (B-D) 3-metil-1-butanolo (alcol isoamilico, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); (E) cicloesano; (F) acido oleico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, *cis*).

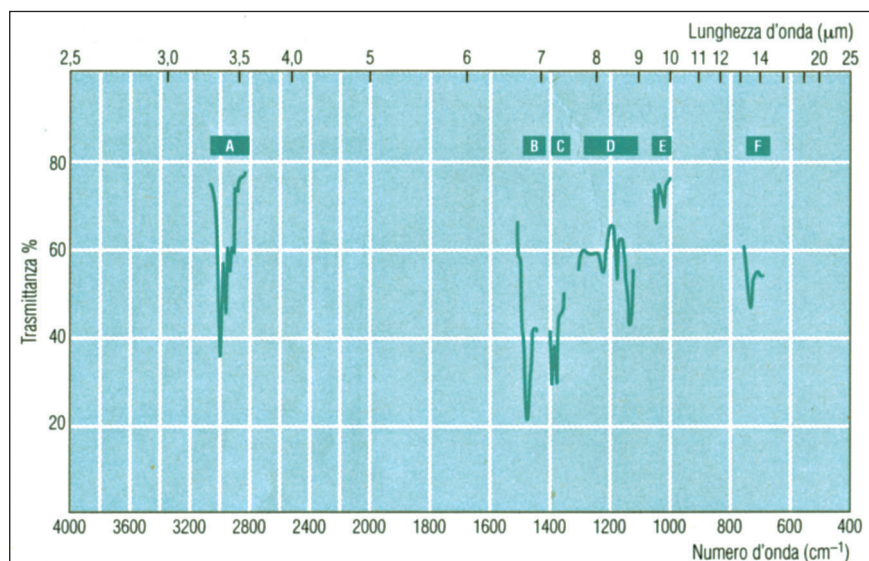


Tabella A.1

Posizione delle bande di rocking del metilene in catene $\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}$

n	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})
1	810
2	754
3	740
≥ 4	723

E I ciclopropani danno una banda media a $1020\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

F Questa banda compare se la catena contiene almeno quattro gruppi metilenici ($-\text{CH}_2-$) in sequenza (come per esempio gli acidi grassi naturali). Se i gruppi metilenici sono meno di cinque, il rocking comporta assorbimento a numeri d'onda via via più alti, fino a circa 800 cm^{-1} . Entro certi limiti, può valere la tabella A.1.

ALCHENI

Il doppio legame $\text{C}=\text{C}$ fornisce bande di assorbimento tanto più intense quanto più la molecola è asimmetrica, perché la vibrazione comporta una variazione più grande del momento di dipolo.

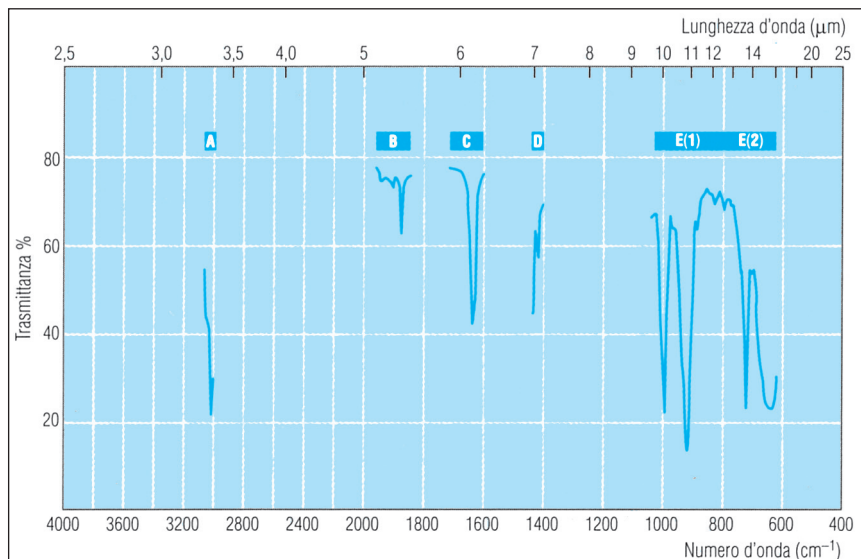
Gli assorbimenti caratteristici sono di due tipi:

- *stretching* del doppio legame $\text{C}=\text{C}$, a circa 1650 cm^{-1} ;
- *stretching* e *bending* del legame $=\text{C}-\text{H}$.

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	intensità/forma	banda dovuta a
A 3095-3010	media o debole	$\nu(=\text{C}-\text{H})$
B 1900	deboli/larghe e diffuse	<i>overtone</i> di $\gamma(=\text{C}-\text{H})$
C 1680-1620	medie/medio-deboli	$\nu(\text{C}=\text{C})$
D 1420-1410	media o debole	$\delta(=\text{CH}_2)$
E 990-665	medie/forti	$\gamma(=\text{C}-\text{H})$

A Il gruppo terminale $=\text{CH}_2$ assorbe a circa 3095 cm^{-1} ; quando vi è un solo atomo H legato al doppio legame l'assorbimento si sposta verso 3010 cm^{-1} . Spesso, per questo motivo, negli spettri relativi agli alcheni si osserva una piccola ma chiara banda a sinistra del sistema dei segnali intensi dovuti allo *stretching* alifatico, cioè appena al di sopra di 3000 cm^{-1} .

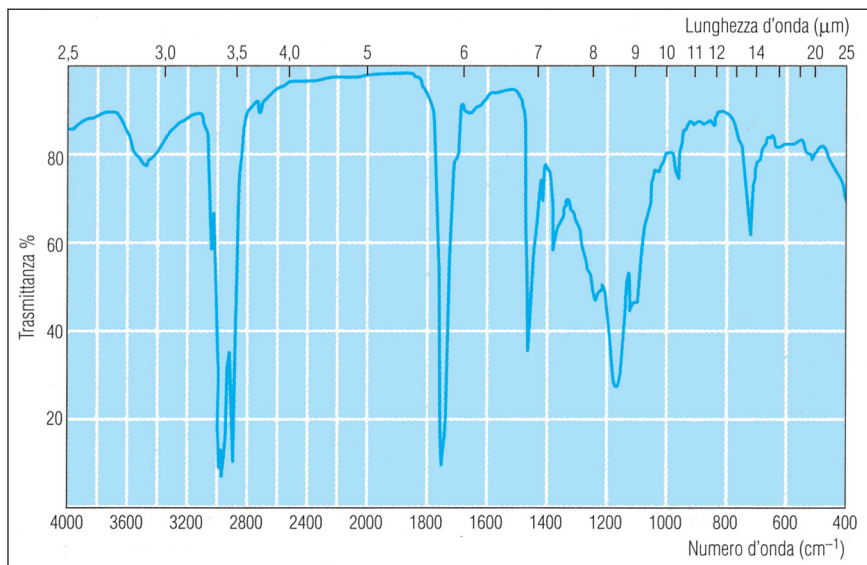
C Quando un doppio legame è coniugato con un sistema aromatico, le bande diventano molto intense e compaiono a circa 1630 cm^{-1} . Se vi è coniugazione con un altro doppio legame o con un carbonile, l'assorbimento è intenso e si sposta a $1600\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$.

**Figura A.4**

Le bande **A, B, E(2)** si riferiscono al cicloesene; le bande **C, D, E(1)** si riferiscono all'1-esene ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$).

Tabella A.2
Posizione delle bande viniliche secondo la sostituzione del doppio legame

Doppio legame	Struttura	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Esempio
monosostituito (vinile)		≈ 990 e ≈ 910	v. figura A3.4
1,2-disostituito <i>trans</i>		970-960	v. figura A3.5
<i>cis</i>		730-665 spesso vicino a 690	v. figure A3.4, A3.5
1,1-disostituito (vinilidene)		≈ 890	
trisostituito		840-790	

**Figura A.5**

Margarina vegetale fusa ed essiccata su Na_2SO_4 anidro. La banda a 965 cm^{-1} è dovuta al bending fuori dal piano degli atomi H di un doppio legame trans-sostituito. La banda evidenzia la presenza di radicali dell'acido elaidinico (isomero trans dell'acido oleico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 = \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) o di altri acidi trans-sostituiti.

D Banda tipica del gruppo vinilico ($-\text{CH}=\text{CH}_2$).

E La frequenza di assorbimento è caratteristica in funzione della sostituzione sul doppio legame. Tuttavia, dato che queste bande si trovano nella *fingerprint*, non sempre è facile o addirittura possibile assegnarle. In linea di massima si può fare riferimento alla tabella A.2.

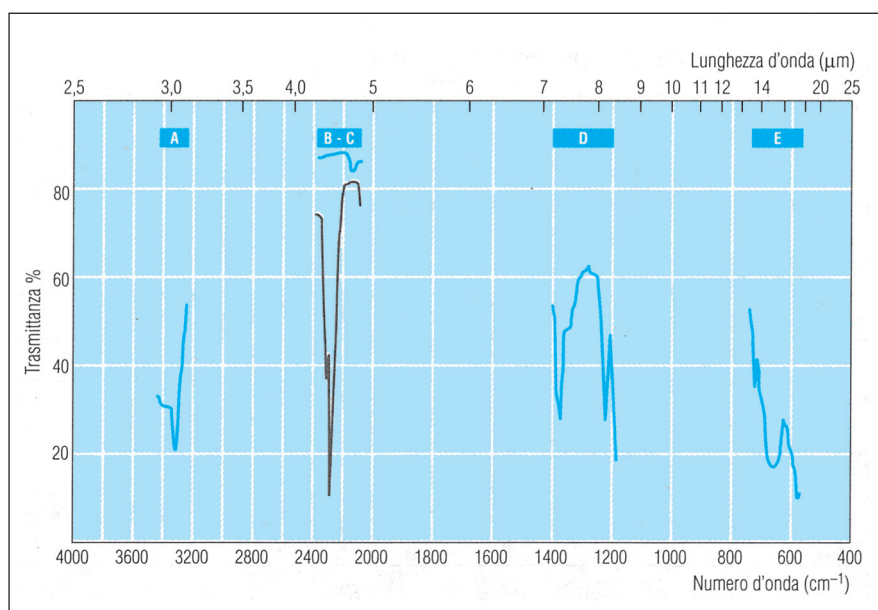
ALCHINI E NITRILI

Quanto detto per lo stiramento dei doppi legami vale, ovviamente, anche per i tripli legami. Tuttavia, dato il minor numero di sostituenti sugli atomi di carbonio, le possibilità di vibrazione si riducono e danno origine a un sistema di bande decisamente meno complesso di quello degli alcheni. Gli assorbimenti caratteristici sono di due tipi:

- **stretching del triplo legame $\text{C}\equiv\text{C}$** , nella regione intorno a 2200 cm^{-1} ;
- **stretching e bending del legame $\equiv\text{C}-\text{H}$** .

Figura A.6

Le bande **A, B** (in colore), **C, D, E** si riferiscono al 2-metil-2-idrossibutano; la banda **B** (in grigio) si riferisce all'acetoneitrile (CH_3CN).



$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	intensità/forma	banda dovuta a
A 3330-3270	forte/stretta	$\nu(\text{C}-\text{H})$ degli alchini monosostituiti
B 2260-2190	medie	$\nu(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})$ e $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
C 2140-2100	debole	$\nu(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$
D 1400-1200	deboli	<i>overtone</i> di $\delta(\equiv\text{C}-\text{H})$
E 700-610	forte/larga	$\delta(\equiv\text{C}-\text{H})$

A Questa banda, per quanto caratteristica, si trova nella regione di assorbimento dell'ossidrilica e spesso è coperta. Tuttavia, la forma particolarmente affilata aiuta a non confonderla con quella relativa ai gruppi $-\text{OH}$, $-\text{NH}$ o anche con l'eventuale *overtone* di $\text{C}=\text{O}$.

In generale, quanto più il triplo legame è sostituito simmetricamente, tanto più debole è la banda (che può addirittura scomparire).

B La regione intorno a 2000 cm^{-1} è una delle più libere dello spettro IR per cui questa banda, dovuta allo *stretching* del triplo legame disostituito e dei nitrili, è di solito facilmente individuabile e assegnabile.

In alcuni casi, come per alcune cianidrine, lo *stretching* di $\text{C}\equiv\text{N}$ può essere molto debole o addirittura assente. La coniugazione, come di consueto, sposta l'assorbimento a numeri d'onda più bassi.

D Queste bande non sono sempre presenti.

ARENI

L'estesa coniugazione che caratterizza i composti aromatici fa diminuire la costante di forza dei doppi legami e quindi li rende più facili da deformare. Gli assorbimenti caratteristici sono di due tipi:

- *stretching* del doppio legame aromatico, a $1600\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$;
- *stretching* e *bending* dei legami C-H dell'anello aromatico.

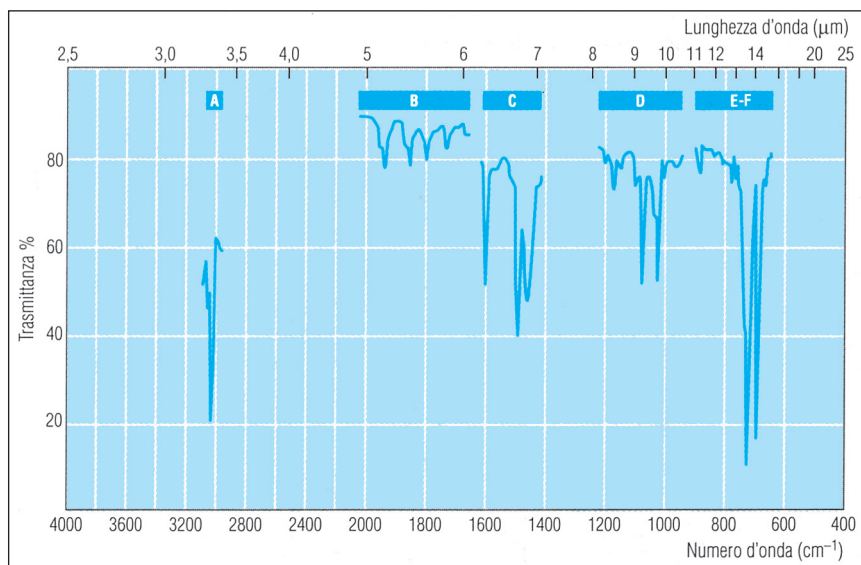


Figura A.7

Tutte le bande (A-F) si riferiscono al toluene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$).

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	intensità/forma	banda dovuta a
A 3030	sistema di bande medie	$\nu(\text{C-H})$
B 2000-1660	sistema di bande deboli	overtone di $\gamma(\text{C-H})$
C 1600-1450	max 4 bande di varia intensità	$\nu(\text{C}=\text{C})$
D 1225-960	sistema di bande deboli	$\delta(\text{C-H})$
E 900-700	bande spesso anche molto forti	$\gamma(\text{C-H})$
F 710-650	medie/forti	deformazioni dell'anello

A Di solito si osserva più di una banda. La presenza di questo sistema, tuttavia, è molto caratteristica anche dei doppi legami non coniugati (*v.* alcheni).

B Questo sistema di bande (da 2 a 6) è diverso per ogni tipo di sostituzione sull'anello. Nella pratica, comunque, non si presenta in modo evidente.

C Queste bande, che caratterizzano fortemente i sistemi aromatici, sono dovute allo stiramento del doppio legame aromatico a numeri d'onda leggermente più bassi del doppio legame non coniugato, a causa della sua parziale caratteristica di legame semplice. Per gli anelli aromatici a 6 atomi (come il benzene e la piridina) e per i policicli si osservano 2 o 3 bande. Quando l'anello è molto coniugato, si può osservare una banda debole a circa 1580 cm^{-1} ; quella intorno a 1500 cm^{-1} è solitamente la più intensa.

Spesso le bande sono molto affilate, indipendentemente dall'intensità. Questa è una particolarità dei sistemi aromatici e anche per questo non è difficile distinguere le loro bande da quelle dei doppi legami non coniugati.

In figura A.7 le bande aromatiche sono quelle a 1608 e 1500 cm^{-1} mentre la banda più allargata a 1470 cm^{-1} è chiaramente dovuta al gruppo $-\text{CH}_3$, che copre una quarta banda aromatica analoga alle precedenti.

D Si osservano fino a 6 bande che però non sono particolarmente utili per caratterizzare gli aromatici in quanto cadono nella *fingerprint*.

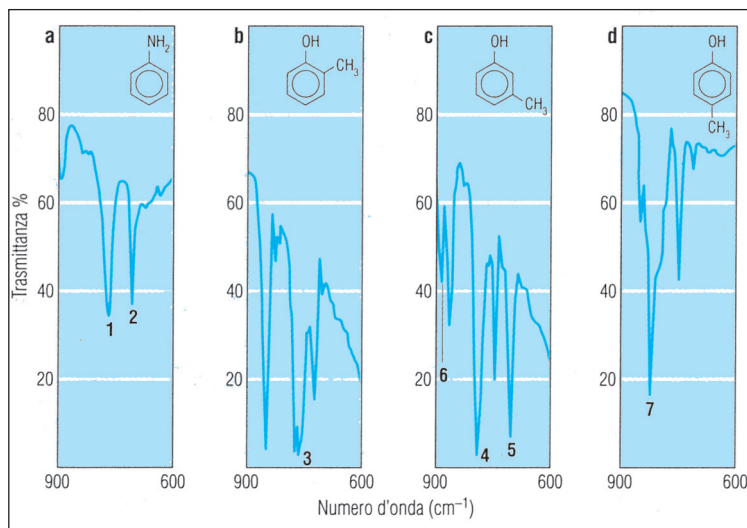
E Queste bande sono dovute alle oscillazioni degli atomi H fuori dal piano dell'anello e dipendono dal numero di atomi H adiacenti (►fig. A.8).

Il sistema di bande, quindi, consente spesso di riconoscere il tipo di sostituzione sull'anello aromatico.

F In questo caso è l'anello aromatico che oscilla in vari modi dando luogo a deformazioni fuori dal piano.

Figura A.8

Assorbimenti caratteristici di composti aromatici variamente sostituiti; il numero e la posizione delle bande dipendono principalmente dal numero di atomi H adiacenti sull'anello benzenico. **(a)** Anilina (benzene monosostituito, quindi 5 atomi H adiacenti): si osserva un sistema di bande (**1** e **2**, in figura) a $770\text{--}700\text{ cm}^{-1}$; **(b)** *o*-cresolo (4 atomi H adiacenti): si osserva una sola banda molto intensa (**3**) a $770\text{--}730\text{ cm}^{-1}$; **(c)** *m*-cresolo (3 atomi H adiacenti): si osserva un sistema di due bande (**4,5**) a $810\text{--}700\text{ cm}^{-1}$, ma spesso la banda a 700 cm^{-1} può non esserci. La banda **6**, molto debole, è dovuta all'atomo H isolato fra i due sostituenti in posizione meta; **(d)** *p*-cresolo (2 atomi H adiacenti): si osserva una sola banda (**7**) a $860\text{--}800\text{ cm}^{-1}$.



OSSIDRILE

L'ossidrile ($-\text{OH}$) caratterizza fortemente alcoli, fenoli e acidi. Gli assorbimenti caratteristici sono di tre tipi:

³ La regione «a sinistra» di 3200 cm^{-1} è la prima da esaminare, se si sospetta la presenza di un ossidrile oppure di tracce di umidità nel campione.

- **stretching del legame O–H**, che copre tutta la regione al di sopra di 3200 cm^{-1} ;³
- **bending del legame O–H**, a circa 1350 cm^{-1} ;
- **stretching del legame C–O**, a circa 1100 cm^{-1} .

Gli assorbimenti risentono della presenza di insaturazioni.

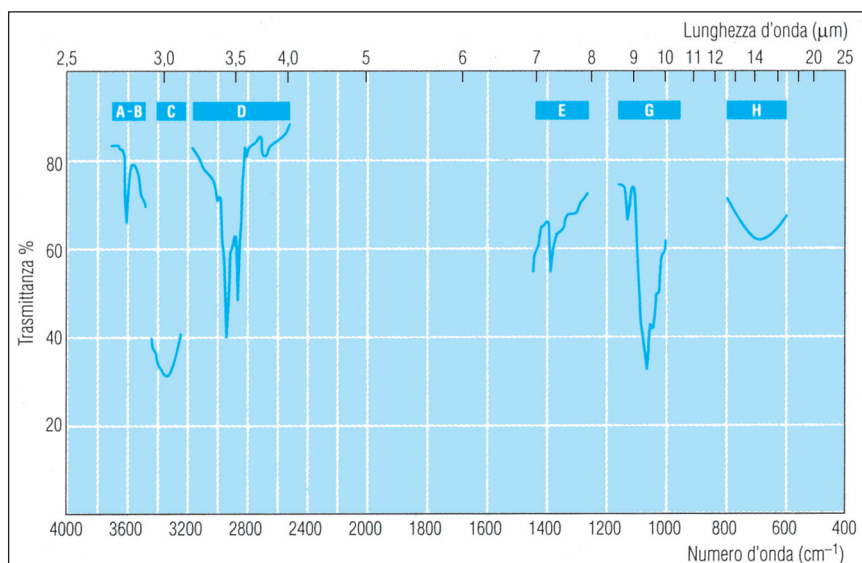


Figura A.9

Le bande **A-B** si riferiscono a una soluzione di fenolo (C_6H_5-OH) in *n*-esano; le bande **C**, **E**, **G** si riferiscono all'*n*-dodecanolo ($CH_3(CH_2)_{11}OH$), un alcol lineare a 12 atomi C; la banda **D** all'acido oleico ($CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$, *cis*); la banda **H** al metanolo (CH_3OH).

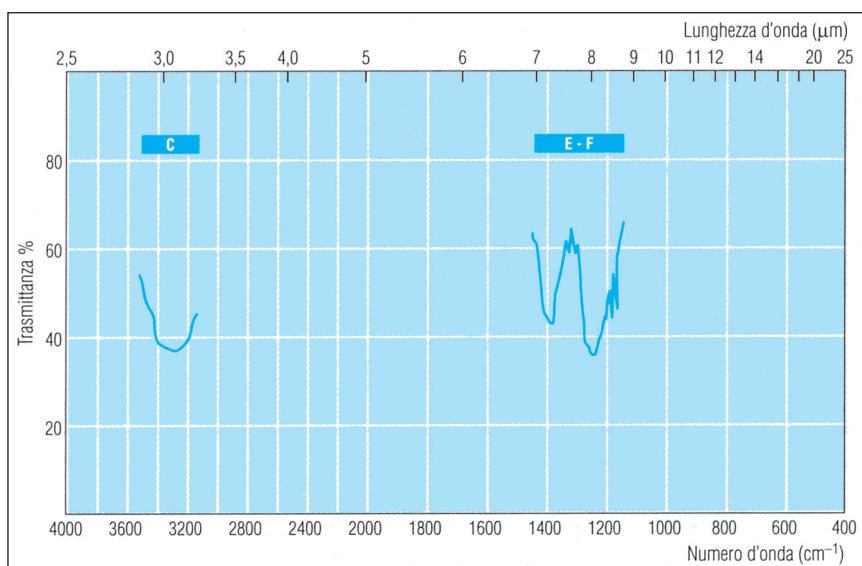


Figura A.10

Tutte le bande si riferiscono al fenolo (C_6H_5-OH) puro.

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	intensità/forma	banda dovuta a
A 3650-3590	forte/stretta	$\nu(O-H)$ libero da legami idrogeno
B 3550-3450	forte/stretta	$\nu(O-H)$ nel dimero
C 3400-3200	forte/larga e diffusa	$\nu(O-H)$ in associazione polimerica
D 3200-2500	forte/larga	$\nu(O-H)$ in forme chelate
E 1410-1250	forti/larghe	$\delta(O-H)$
F 1200	forte	$\nu(C-O)$ dei fenoli
G 1200-900	forte	$\nu(C-O)$ degli alcoli
H 800-600	debole/larga	$\gamma(O-H)$

A Questa banda è rilevabile solo se il campione è in soluzione di solventi poco o addirittura non polari (come CCl_4 , *n*-esano o $CHCl_3$).

B Questa banda è presente quando il gruppo -OH è coinvolto in un solo legame idrogeno inter o intramolecolare.

C Questa banda è estremamente caratteristica del gruppo -OH (ma può essere indicativa anche di umidità); non va confusa con le bande relative a $\nu(\text{N-H})$ di ammine o ammidi, che generalmente sono più strette.

D Questa banda è caratteristica degli acidi carbossilici; a volte, però, è così larga e «diffusa» da essere poco evidente.

E Queste bande cadono a numeri d'onda più alti in presenza di legami idrogeno.

F Non è sempre rilevabile a causa della presenza della banda **E**.

G La frequenza di assorbimento diminuisce passando dagli alcoli terziari a quelli primari. Anche la sostituzione e le eventuali insaturazioni influenzano la posizione delle bande. Entro certi limiti vale la tabella A.3.

H Banda molto larga, non sempre individuabile. Negli acidi carbossilici in forma dimera, la banda compare a $\approx 950 \text{ cm}^{-1}$ (ν . zona G di figura A.20).

Tabella A.3

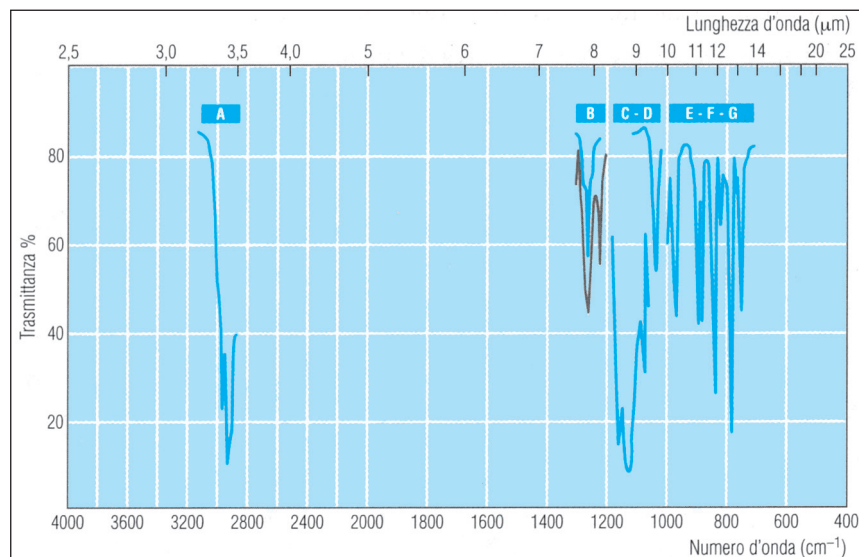
Posizione delle bande di stretching C-O (alcoli)		
Alcol	Struttura	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})
terziario	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}'-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R}'' \end{array}$	1200-1100
secondario	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}'-\text{CH}-\text{OH} \end{array}$	1100-1000
primario	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$	1050-900

ETERI ED EPOSSIDI

Gli epossidi (eteri ciclici) sono difficili da individuare perché le loro bande caratteristiche si trovano nella regione di *fingerprint*.

Figura A.11

Le bande **A**, **B** (in colore), **E**, **F** e **G** si riferiscono al cicloesossido; le bande **B** (in grigio) e **D** si riferiscono alla 4-metossibenzaldeide; la banda **C** si riferisce a un alcol $\text{C}_{12}\text{-C}_{15}$ polietossilato (prodotto commerciale, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, dove $10 \leq x \leq 13$ e n è mediamente uguale a 9).



$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	intensità/forma	banda dovuta a
A 3050-3000	media	$\nu \left(\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array} \right)$ degli epossidi
B 1270-1230	forte	$\nu_{\text{as}} (= \text{C}-\text{O}-\text{C})$ di eteri aromatici e vinilici
C 1160-1050	forte	$\nu_{\text{as}} (\text{C}-\text{O}-\text{C})$ di eteri alifatici
D 1120-1020	media	$\nu_{\text{sim}} (= \text{C}-\text{O}-\text{C})$ di eteri aromatici e vinilici
E ≈ 1250	forte	$\nu_{\text{sim}} \left(\begin{array}{c} \text{C}-\text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} \right)$
F 950-810	forte	$\nu_{\text{as}} \left(\begin{array}{c} \text{C}-\text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} \right)$
G 840-750	debole	$\delta \left(\begin{array}{c} \text{C}-\text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} \right)$

A Questa banda viene spesso coperta dal forte assorbimento della catena idrocarburica. È molto simile alla banda dovuta a $\nu(=\text{C}-\text{H})$.

B Di solito questa è la banda più importante dello spettro, sia per ampiezza sia per intensità.

AMMINE, IMMINE, AMMINOACIDI E SALI D'AMMONIO

Ammine. Molti assorbimenti caratteristici delle ammine cadono nelle stesse regioni degli alcoli perché i legami N-H e O-H sono simili fra loro.

Le ammine, secondo il grado di sostituzione, possono presentare diversi sistemi di bande. In particolare, le ammine terziarie non danno luogo agli assorbimenti dovuti al legame N-H e sono perciò difficili da identificare.

Gli assorbimenti caratteristici sono di tre tipi:

- **stretching del legame N-H**, a circa 3400 cm⁻¹;
- **bending del legame N-H**, a circa 1600 cm⁻¹ e a circa 800 cm⁻¹;
- **stretching del legame C-N**, fra 1400 e 1000 cm⁻¹.

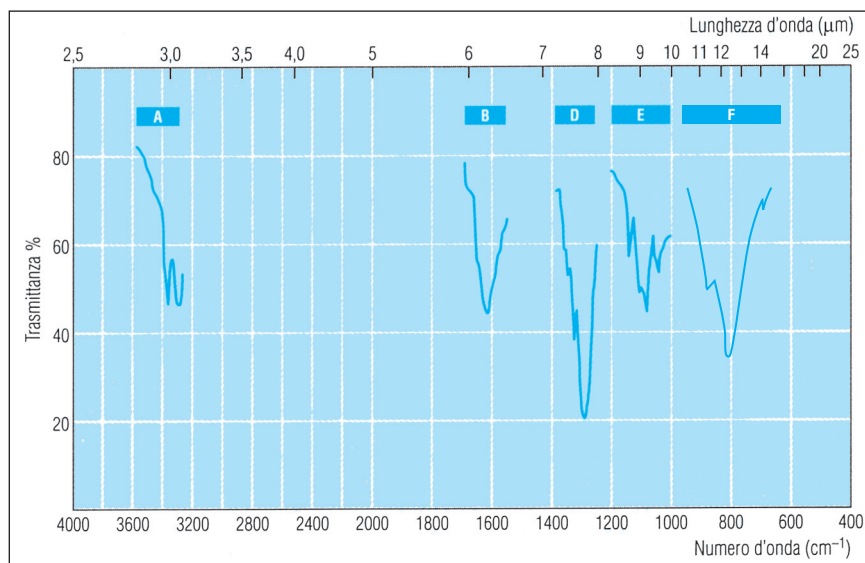
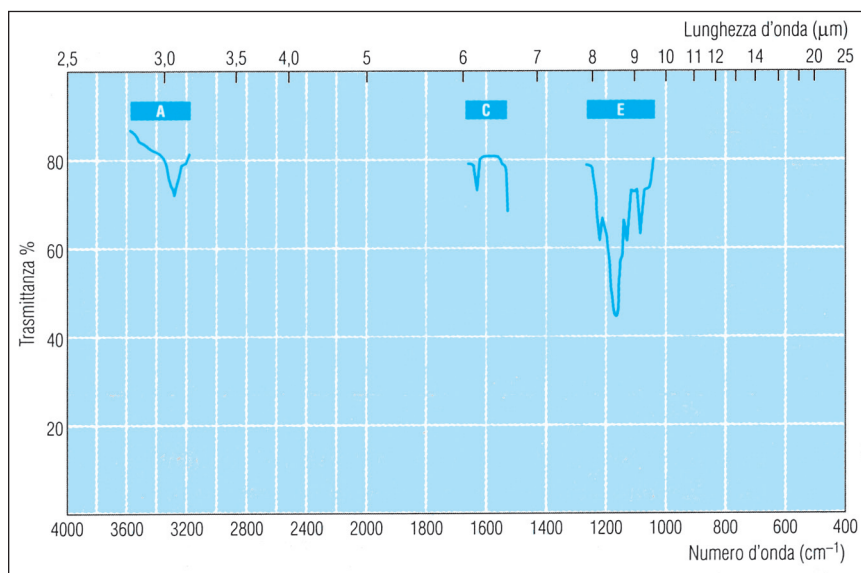


Figura A.12

Le bande **A**, **B**, **E** si riferiscono alla *n*-esilammina (CH₃(CH₂)₅NH₂), una ammina primaria; la banda **D** si riferisce all'anilina (C₆H₅-NH₂), ammina primaria aromatica.

Figura A.13

Le bande **A**, **C**, **E** si riferiscono alla dietilammina ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_3$), una ammina secondaria.



$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	intensità/forma	banda dovuta a
A 3500-3250	medie/strette (2 bande) media/stretta (1 banda)	ν (N-H) di ammine primarie ν (N-H) di ammine secondarie
B 1650-1560	media	δ (N-H) di ammine primarie
C 1580-1490	debole	δ (N-H) di ammine secondarie
D 1360-1250	forte	ν (C-N) di ammine aromatiche
E 1220-1020	media/forte	ν (C-N) di ammine alifatiche
F 910-660	media/forte	w (NH_2) di ammine primarie

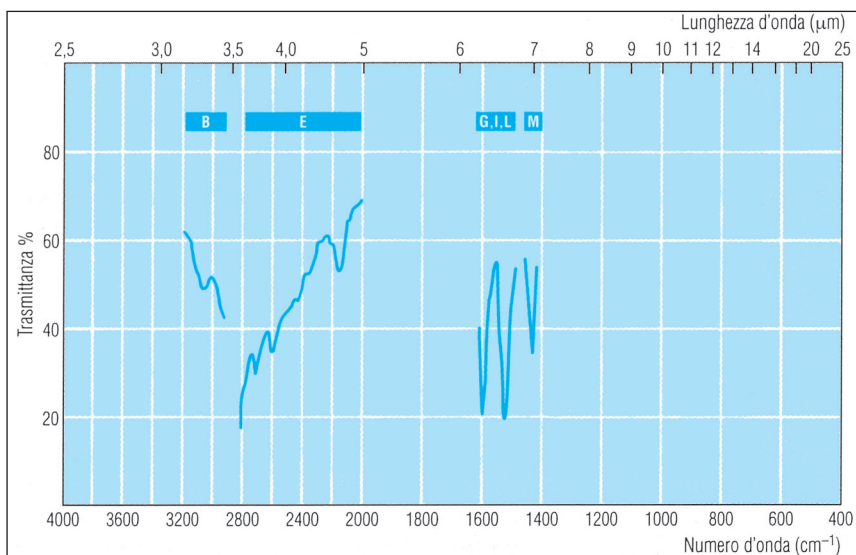
A Queste bande sono in genere più strette di quelle dovute all'ossidrile.

B Questa banda, insieme con le due a $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, conferma la presenza di un'ammina primaria.

C Questa banda è spesso difficile da identificare perché troppo debole.

Figura A.14

Le bande **B**, **G**, **I**, **L** si riferiscono alla leucina; le bande **E**, **M** si riferiscono all'alanina, due α -amminoacidi.



Immine. Le immine (>C=N-H o -R) possono essere preparate per reazione fra le aldeidi (o i chetoni) e ammoniacca (o ammine primarie). Gli assorbimenti caratteristici sono di due tipi:

- **stretching del legame N–H**, banda media a $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$;
- **stretching del legame C=N**, banda media a $1690\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$.

Amminoacidi e loro sali.⁴ La posizione delle bande dovute al legame N–H dipende dalla sostituzione dell'atomo di azoto.

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	intensità/forma	banda dovuta a
A 3500-3250	1-2 bande medie	ν (N–H) di R-NH_2 e di $\text{R}_2\text{-NH}$
B 3350-2350	forte/larga	ν (O–H) e ν (N–H)* di NH_3^+
C 3150-2600	forte/larga	ν (N–H)* di -NH_3^+ e di -NH_2^+
D 2700-2250	media/larga	ν (N–H) di -NH^+
E 2800-2000	serie di bande medio-deboli	deformazioni ** di -NH_3^+ associate alla banda C
F 1750-1720	forte	ν (C=O) di -COOH
G 1660-1580	media/stretta	δ_{as} (N–H) di -NH_3^+
H 1640-1560	forte/media	δ (N–H) di -NH_2 e di -NH_2^+
I 1600-1560	forte	ν_{as} (-COO^-)
L 1550-1485	forte media	δ_{sim} (N–H) di -NH_3^+
M 1400	media/debole	ν_{sim} (-COO^-)
N 1440-1395	media	δ (C–O–H) } accoppiate
O 1320-1210	forte/media	
P 1330-1100	media	ρ (N–H) di -NH_3^+

*Per -NH_2 la banda cade vicino a 2700 cm^{-1} .

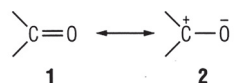
**La maggior parte degli amminoacidi presenta una banda medio-debole a $2200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$. Si tratta di bande di combinazione fra *bending* e oscillazioni tensionali.

⁴ Nella valutazione dello spettro si deve anche tenere presente che il gruppo amminico e il gruppo carbossilico possono essere protonati, o meno, secondo il pH della soluzione da cui l'amminoacido è stato eventualmente cristallizzato.

CARBONILE

Il carbonile dà origine a una banda facilmente identificabile fra 1820 e 1620 cm^{-1} dovuta allo *stretching* del legame C=O. Questa banda, nella maggior parte dei casi, cade intorno a 1700 cm^{-1} , dove assorbono i chetoni alchilici.

La struttura del carbonile può essere descritta mediante le seguenti formule limite:



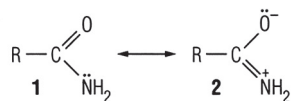
Il legame C–O in (1) è più «forte» che in (2) per cui, maggiore è il contributo della formula (1) nella struttura reale della molecola, più alta è la frequenza di assorbimento. Il contributo delle due formule limite è influenzato dalla natura chimica dei sostituenti del carbonile.

Effetto induttivo. I sostituenti *elettronattrattori* come -Cl , -Br , -OR e -OH , (effetto induttivo -I) destabilizzano (2) e quindi l'assorbimento si sposta a numeri d'onda più alti (► tab. A.4).

Viceversa, i sostituenti *elettron-donatori* (effetto induttivo +I) stabilizzano la carica positiva sull'atomo C e incrementano il contributo di (2), per cui l'assorbimento si sposta a numeri d'onda più bassi.

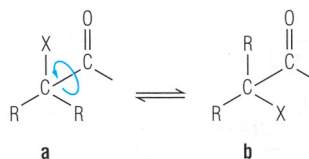
⁵ Negli acidi carbossilici, invece, avviene il contrario: l'effetto induttivo $-I$ prevale sull'effetto $+M$ e stabilizza **(1)**. Di conseguenza, l'assorbimento si sposta a numeri d'onda più alti, fino a 1725 cm^{-1} .

Effetto mesomerico. L'effetto $+M$ stabilizza **(2)** e quindi causa uno spostamento a numeri d'onda più bassi. E quanto avviene, per esempio, nelle ammidi,⁵ il cui assorbimento scende fino a $1680\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$:



Effetto di campo. È dovuto alle interazioni elettrostatiche fra il carbonile e gli elettroni di gruppi a esso adiacenti nella molecola. Queste interazioni destabilizzano la forma dipolare del carbonile e l'assorbimento si sposta a numeri d'onda più alti di $10 \div 20\text{ cm}^{-1}$.

La presenza di più isomeri conformazionali può far aumentare il numero delle bande. Per esempio nel caso di molecole del tipo:



il conformero **(a)** risente l'effetto di campo, dovuto alla repulsione fra X ($-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$) e l'atomo O del carbonile, più intensamente del conformero **(b)**. Addirittura, se la rotazione intorno al legame $\text{C}-\text{C}$ è molto impedita, lo spettro in soluzione può presentare due distinte bande di assorbimento del carbonile.

Effetto sterico. L'angolo di legame fra i due sostituenti del carbonile dipende da quanto sono «ingombranti», ovvero dal loro impedimento sterico⁶. Man mano che tale angolo diminuisce, il legame carbonio-ossigeno si irrigidisce e l'assorbimento si sposta a numeri d'onda più alti (fino a $+100\text{ cm}^{-1}$). Infatti, il cicloesanone (un anello con 6 atomi C) dà una banda a 1715 cm^{-1} , come un normale chetone lineare, mentre il ciclobutanone (4 atomi C) dà una banda a 1777 cm^{-1} e il ciclopropanone addirittura a 1820 cm^{-1} .

Effetto solvente. I solventi polari stabilizzano la forma dipolare **(2)** del carbonile e quindi l'assorbimento si sposta a numeri d'onda più bassi (fino a -10 cm^{-1}).

Tabella A.4

Effetto dei sostituenti sulla posizione della banda di stretching a 1720 cm^{-1} del carbonile			
Effetto	Sostituente	$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Esempio
$-I$	$-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{OR}$, $-\text{OCOCH}_3$, $-\text{OH}$	fino a $+100$	$-\text{COCl}$ (1800 cm^{-1})
$+I$	$-\text{R}$	-10	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ (1715 cm^{-1})
$+M$	$-\text{NH}_2$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{O}^-$	fino a -150	$\text{R}-\text{CONH}_2$ ($1680\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$), $\text{R}-\text{COO}^-$ ($1610\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$)*

*Nello ione carbossilato la delocalizzazione della carica per effetto della risonanza «allenta» il legame $\text{C}=\text{O}$ e l'assorbimento si sposta a numeri d'onda molto più bassi rispetto all'acido indissociato.

Tabella A.5

Calcolo previsionale della posizione della banda di stretching del carbonile*

Effetto/tipo di sostituzione	$\Delta\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)
Soluzione in solvente apolare (idrocarburo)	+7
Anello con meno di 6 atomi C	+35
Sostituenti elettronattrattori sul carbonio in α (-Cl, -Br, -OR, -OH, -OCOCH ₃)	+20
Sostituenti R (-CO-R):	
-H	+10
-OR	+25
-OH	+40
-O-C=C, -OC ₆ H ₅	+50
-Cl	+90
-NH ₂	-5
-NHCH ₃	-30
-N(CH ₃) ₂	-55
Soluzione in CHCl ₃	-15
Stato solido o film liquido	-10
Anello con più di 6 atomi C	-15
Per ogni gruppo alchilico sul carbonio in α	-5
Legame idrogeno:	
intermolecolare debole, per es. ROH...O=C<	-15
intermolecolare forte, per es. RCOOH dimero	-45
intramolecolare debole, per es. α o β -idrossichetone	-10
intramolecolare medio, per es. <i>o</i> -idrossiarilchetone	-40
Coniugazione:	
per il primo C=C	-30
per il secondo C=C	-15
anello benzenico	-20

*Si prende come riferimento l'assorbimento del cicloesanoone e dei chetoni lineari (1720 cm⁻¹) in soluzione diluita di CCl₄. [Fonte: Brand-Eglinton, *Applications of Spectroscopy*, Oldbourne Press, Londra 1965]

CHETONI

B Gli anelli a 5 atomi assorbono nella regione fra 1750 e 1740 cm⁻¹ e quelli a 4 atomi intorno a 1775 cm⁻¹.

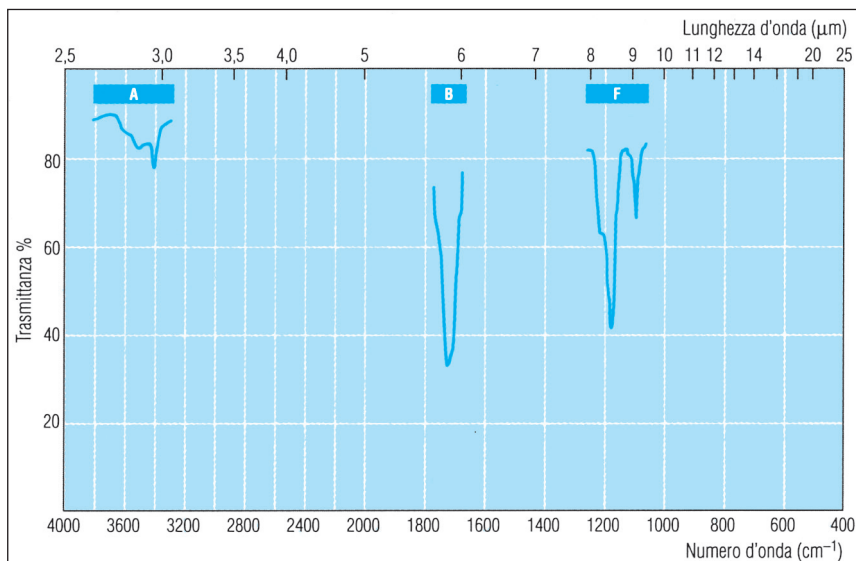
D I β -dichetoni in forma enolica, simili ai chetoni α,β -insaturi, danno una banda molto intensa a circa 1650-1550 cm⁻¹.

E-F Queste bande cadono nella *fingerprint* e perciò nella pratica non vengono prese in considerazione.

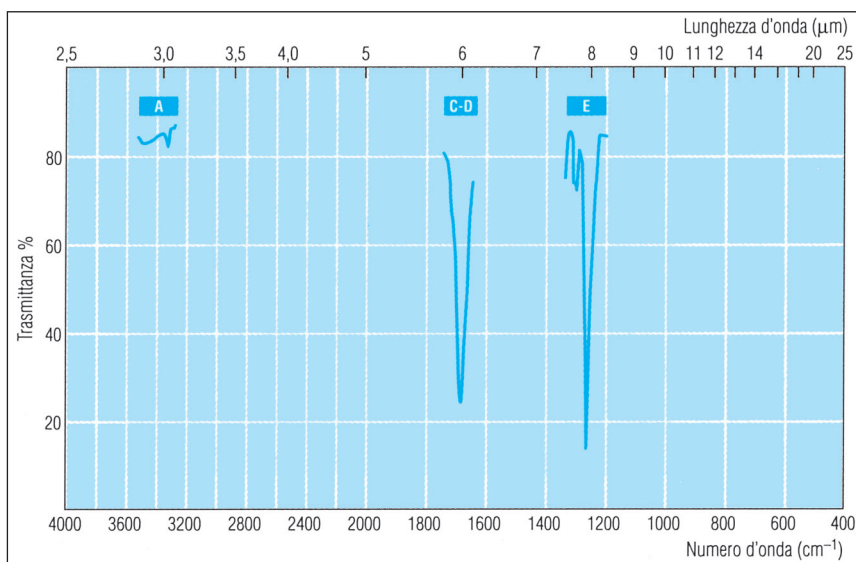
Aldeidi. Le aldeidi assorbono nella stessa zona spettrale dei chetoni, ma in genere a numeri d'onda più alti; vengono messe in evidenza soprattutto dall'atomo di idrogeno del gruppo aldeidico, che genera due bande di *stretching* C-H a circa 2720 cm⁻¹, piuttosto evidenti perché si trovano in una zona molto pulita dello spettro.

Figura A.15

Le bande **A**, **B**, **F** si riferiscono al 2-butanone (metiletilchetone, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$).

**Figura A.16**

Le bande **A**, **E** si riferiscono all'acetofenone ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$); le bande **C-D** si riferiscono al 2-cicloesano-

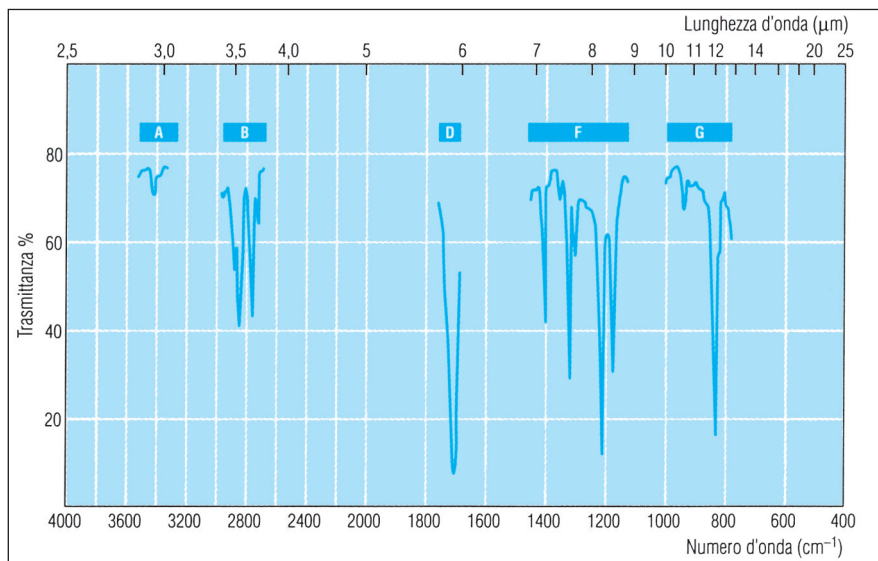


$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	intensità/forma	banda dovuta a
A 3500-3300	debole/stretta	overtone di $\nu(\text{C}=\text{O})$
B 1725-1705	forte	$\nu(\text{C}=\text{O})$ di chetoni saturi (lineari e ciclici) a 6-7 atomi C
C 1700-1680	forte	$\nu(\text{C}=\text{O})$ di chetoni aromatici
D 1685-1665	forte	$\nu(\text{C}=\text{O})$ di chetoni α,β -insaturi
E 1325-1215	forte	$\delta(>\text{C}=\text{O})$ di chetoni aromatici
F 1225-1075	forte	$\delta(>\text{C}=\text{O})$ di chetoni alifatici

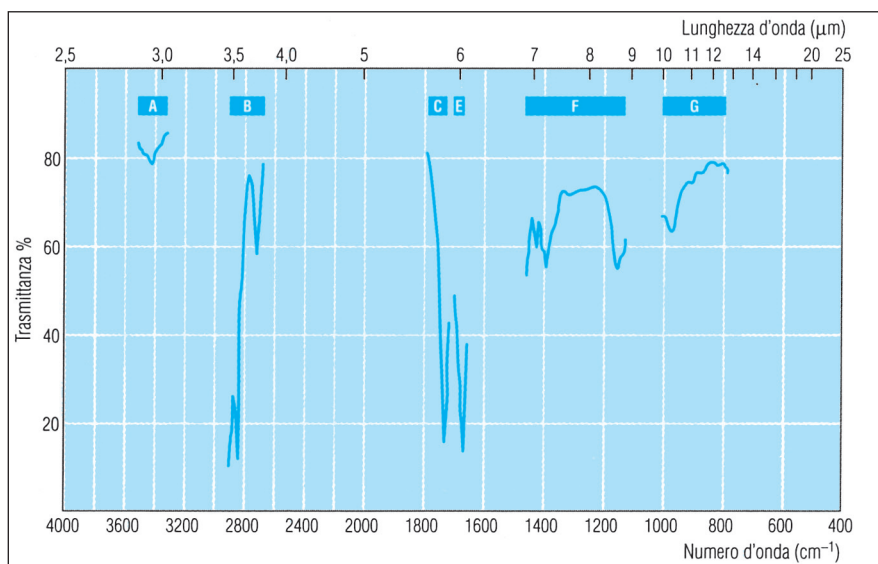
B Di solito una delle due bande si trova molto vicino a 2720 cm^{-1} e risulta più evidente perché si distingue dalle bande intense dovute allo *stretching* C–H.

E L'assorbimento della forma enolica delle β -chetoaddeidi si colloca a numeri d'onda ancora più bassi (circa a 1650 cm^{-1}).

F-G Non sono bande di particolare interesse, perché cadono nella *fingerprint*.

**Figura A.17**

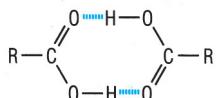
Tutte le bande si riferiscono alla benzaldeide (C_6H_5-CHO).

**Figura A.18**

Le bande **A, B, C, F, G** si riferiscono al dodecanale (aldeide laurica, $CH_3(CH_2)_{10}CHO$), la banda **E** si riferisce al 3,7,7-trimetil-2,6-ottadienale, $(CH_3)_2C=CHCH_2C(CH_3)=CHCHO$ (citrale).

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	intensità/forma	banda dovuta a
A 3500-3300	debole/stretta	<i>overtone</i> di $\nu(C=O)$
B 2900-2700	media/debole (2 bande)	$\nu(=C-H)$
C 1740-1720	forte	$\nu(C=O)$ di aldeidi alifatiche
D 1715-1695	forte	$\nu(C=O)$ di aldeidi aromatiche
E 1705-1670	forte	$\nu(C=O)$ di aldeidi α,β -insature
F 1440-1160	medie/forti	deformazioni di vario tipo dello scheletro (C-CHO)
G 975-780	media	$\delta(=C-H)$ e $\gamma(=C-H)$

Acidi carbossilici e ione carbossilato. In genere, a meno che si trovino in solventi polari, le molecole degli acidi carbossilici sono associate in coppie, a formare dei dimeri:



La banda dell'ossidrile, in genere, si distingue da quella di un normale gruppo alcolico. Essa, infatti, è costituita da piccole bande che «spuntano» in modo caratteristico sopra una banda larga fra 3200 e 2500 cm^{-1} , come nel caso dell'acido oleico (► fig. A.19).

Figura A.19

Acido oleico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) in film sottile.

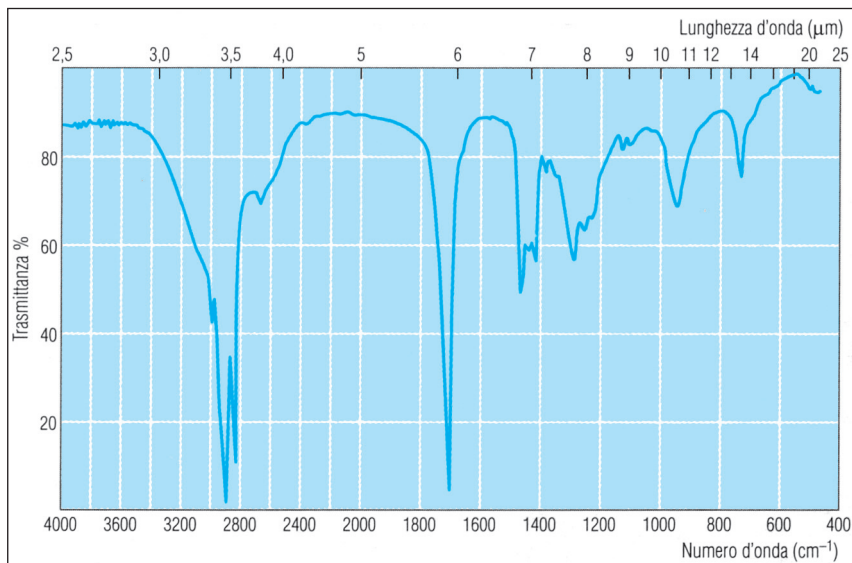
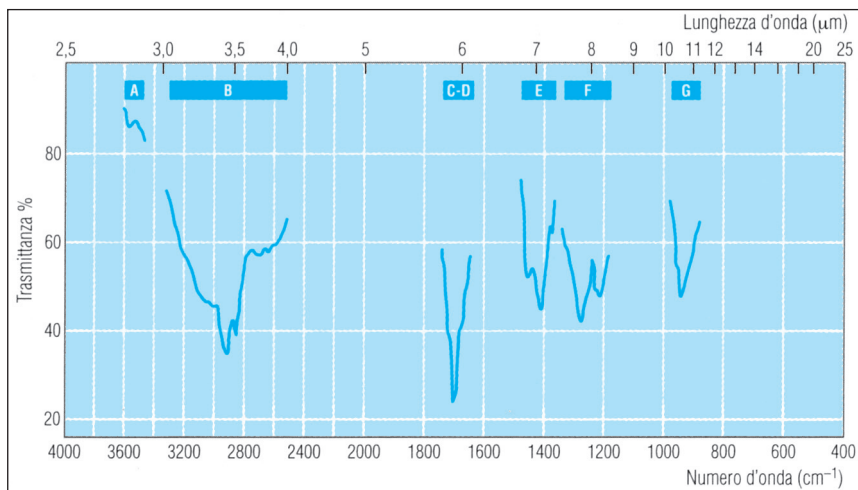


Figura A.20

Le bande **B**, **C+D**, **E**, **F**, **G**, si riferiscono all'acido valerianico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$) in film sottile; la banda **A** si riferisce all'acido valerianico in soluzione diluita di CHCl_3 .



$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	intensità/forma	banda dovuta a
A 3560-3500	media/debole	$\nu(\text{O}-\text{H})$ libero da legami idrogeno
B 3300-2500	forte/allargata	$\nu(\text{O}-\text{H})$ in forme chelate
C 1725-1700	forte	$\nu(\text{C}=\text{O})$ alifatico
D 1700-1680	forte	$\nu(\text{C}=\text{O})$ di aromatici e α,β -insaturi
E 1440-1395	debole	$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$ nel piano } accoppiate
F 1320-1210	forte/media	
G 975-880	debole	$\gamma(\text{O}-\text{H})$ fuori dal piano

A Questa banda compare in fase vapore oppure in soluzioni molto diluite di solventi apolari o poco polari (come CHCl_3 e CCl_4).

B È caratteristica degli acidi carbossilici. A volte è così dispersa da non essere chiaramente distinguibile. Spesso si possono notare due massimi: uno molto intenso a circa 3000 cm^{-1} e l'altro, più debole, a 2650 cm^{-1} . Il primo di tali picchi copre in buona parte le bande dovute ai C-H.

F La banda si presenta di solito come doppietto negli spettri degli acidi grassi a lunga catena.

G Questa banda è abbastanza indicativa della presenza di un gruppo carbossilico, anche se è troppo debole per essere di grande utilità.

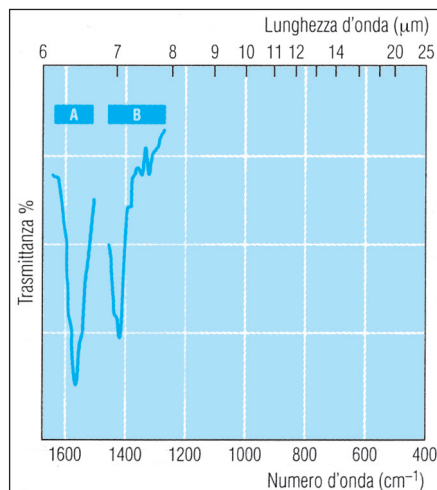


Figura A.21

Le due bande si riferiscono al sapone potassico (prodotto commerciale) di acidi grassi di cocco R-COOK (dove R rappresenta catene lineari a diverso numero di atomi C, con prevalenza di C_{11}).

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	intensità/forma	banda dovuta a
A 1650-1550	forte	$\nu_{\text{as}}(-\text{COO}^-)$
B 1420-1300	media/forte	$\nu_{\text{sim}}(-\text{COO}^-)$

B Negli amminoacidi questa banda cade molto vicino a 1400 cm^{-1} .

Esteri, lattoni. Lo spettro mostra i sistemi di bande caratteristici sia del carbonile sia del legame C-O-R di tipo etero. In tabella A.6 illustriamo l'effetto dei sostituenti e della coniugazione sulla banda di *stretching* C=O.

C In genere si hanno due bande larghe e molto intense che dominano tutta la regione di *fingerprint*.

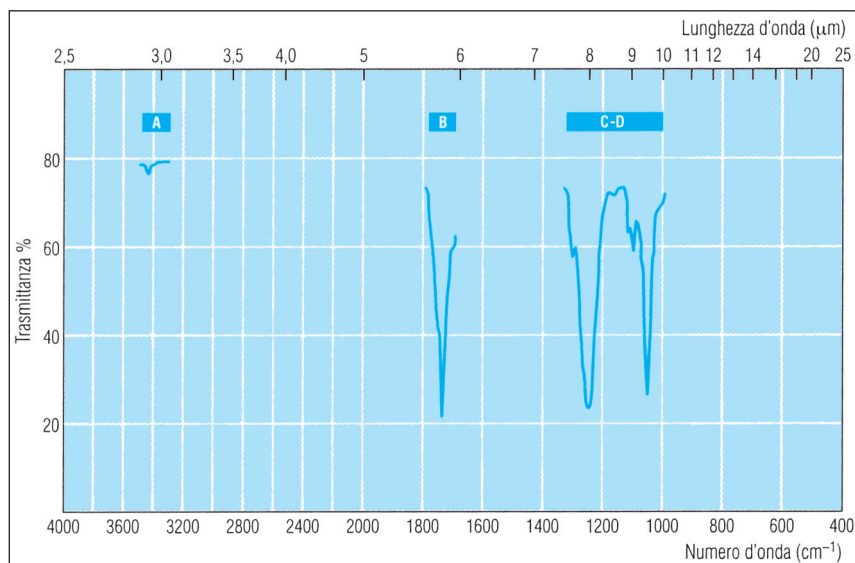


Figura A.22

Le bande **A, B, C, D** si riferiscono all'acetato di butile ($\text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	intensità/forma	banda dovuta a
A 3500-3300	debole/stretta	<i>overtone</i> di $\nu(\text{C}=\text{O})$
B 1750-1735	forte/larga	$\nu(\text{C}=\text{O})$ di esteri saturi e di δ -lattoni
C 1300-1150	forte/larga	$\nu(\text{CO}-\text{OC})$ di esteri di ogni tipo
D 1100-1000	forte/larga	$\nu(\text{COO}-\text{C})$ di esteri di ogni tipo

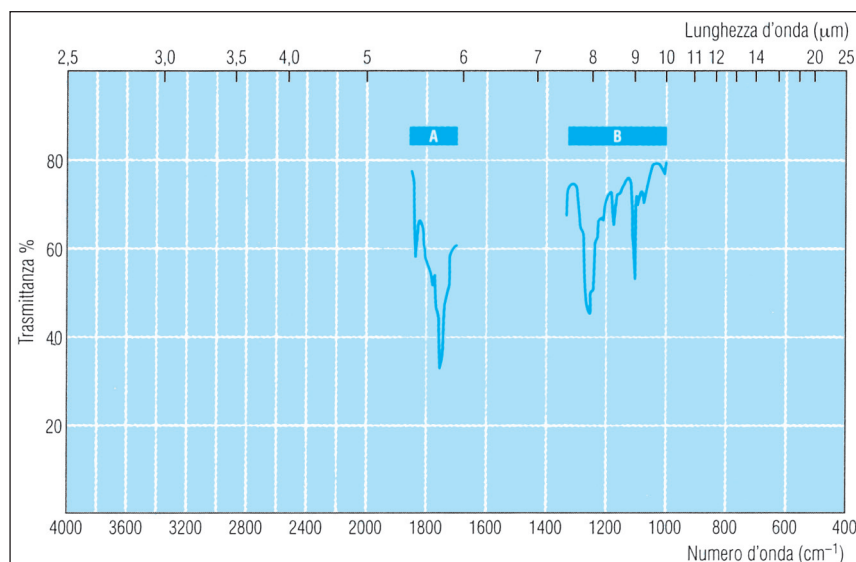
Tabella A.6

Posizione della banda di stretching del carbonile negli esteri

Tipo di estere	Intensità	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)
γ -lattoni	forte	1780-1760
esteri con sostituenti elettronattrattori in posizione α	forte	1770-1745
esteri α,β -insaturi e aromatici	forte	1730-1715
tioesteri di ogni tipo	forte	1675

Figura A.23

Le due bande si riferiscono all'anidride ftalica, un'anidride ciclica.



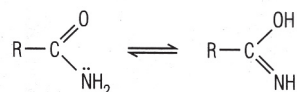
$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	intensità/forma	banda dovuta a
A 1820 e 1760	forte (2 bande)	$\nu(\text{C}=\text{O})$
B 1300-1050	forti/larghe	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$

A Le due bande si presentano a una distanza di circa 60 cm⁻¹. Nelle anidridi acicliche la banda che cade a numeri d'onda più alti è anche la più intensa.

Nelle anidridi cicliche, invece, la banda a circa 1830 cm⁻¹ è meno intensa di quella a numeri d'onda più bassi.

Ammidi, lattami e immidi. Gli spettri delle ammidi sono in genere abbastanza complessi perché la loro molecola contiene molti legami che danno assorbimenti caratteristici (C=O, C-N, N-H); del resto, le vibrazioni e le deformazioni di tali legami si possono anche accoppiare fra di loro, perché gli atomi C, N, O hanno masse molto simili.

Inoltre, le forme tautomeriche e gli isomeri *cis* e *trans* (rispetto al legame C=N) possono dare origine a segnali diversi:



Le bande più importanti vengono contrassegnate con numeri romani e precisamente: **ammide M** (banda del carbonile); **ammide m** (*bending* N-H); **ammide mm** (accoppiamento di vibrazioni e deformazioni C-N e N-H).

In tabella A.7 riportiamo alcuni assorbimenti caratteristici dei lattami (ammidici cicliche) e delle immidi. Per i polipeptidi e le proteine *v.* le ammidi N-sostituite.

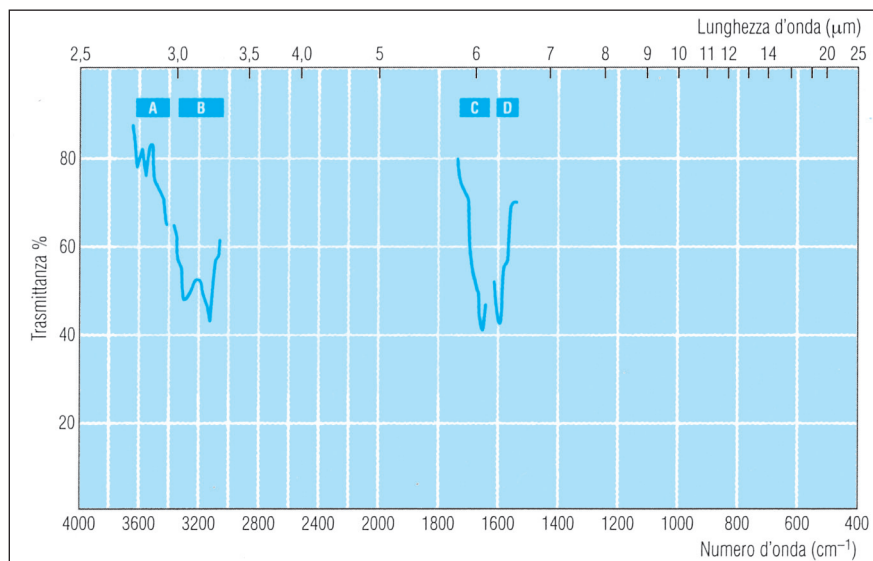


Figura A.24

Le bande **A**, **C**, **D** si riferiscono all'acetammide (CH_3CONH_2) in soluzione di CHCl_3 ; la banda **B** si riferisce all'acetammide in nujol.

Ammidi primarie

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	intensità/forma	banda dovuta a
A 3600-3400	media/debole	ν_{sim} e $\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$ libero da legami idrogeno
B 3350-3100	media (2 bande)	ν_{sim} e $\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$ nei legami idrogeno
C 1700-1650	forte	$\nu(\text{C=O})$, ammido I
D 1650-1520	forte	$\delta(\text{NH}_2)$, ammido II

A Questa banda compare in soluzioni molto diluite di solventi apolari o poco polari (come CHCl_3 e CCl_4).

C-D Se l'ammide è allo stato solido, queste due bande a volte si sovrappongono; in soluzione cadono, rispettivamente, a 1700 e 1600 cm^{-1} .

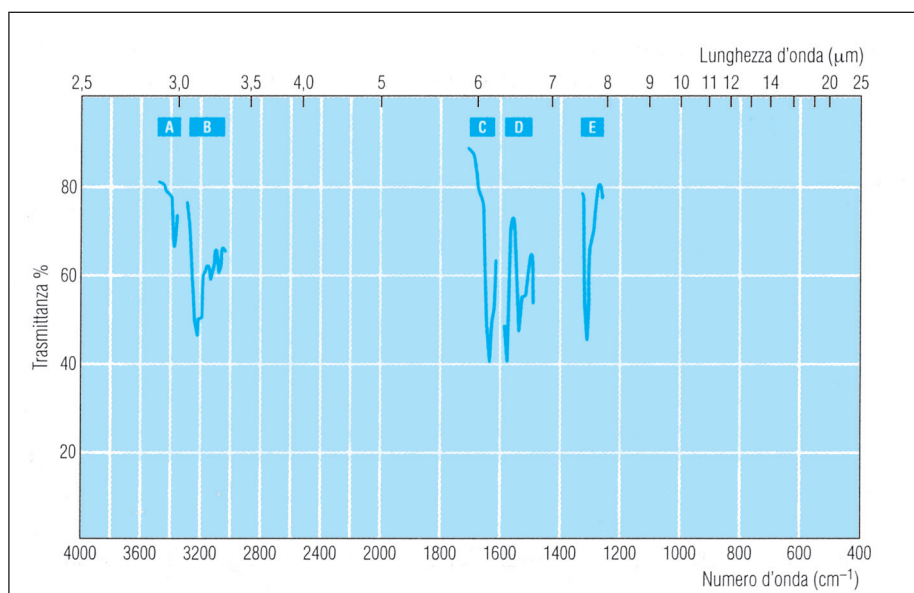


Figura A.25

La banda **A** si riferisce all'acetanilide ($\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_5$), un'ammide N-sostituita, in soluzione diluita di CHCl_3 ; le bande **B**, **C**, **D**, **E** si riferiscono all'acetanilide in nujol.

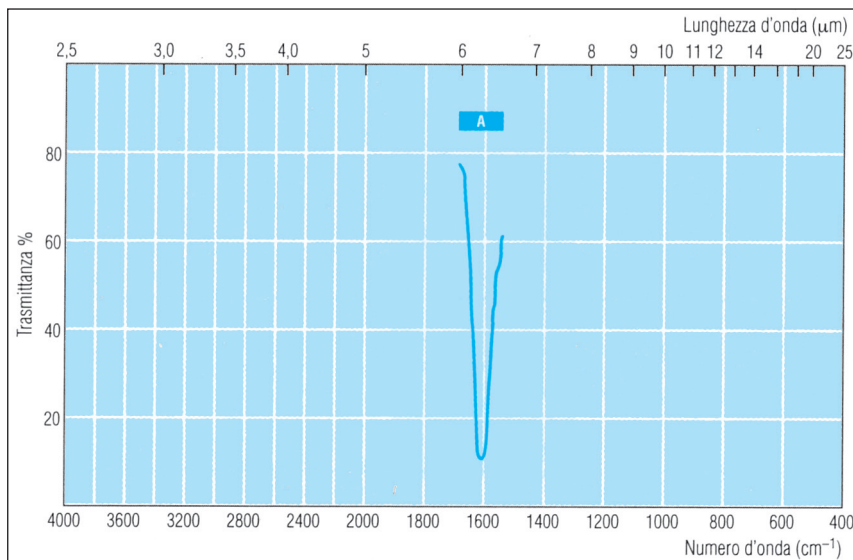
Ammidi secondarie

	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	intensità/forma	banda dovuta a
A	3460-3400	media	ν (N-H) libero da legami idrogeno
B	3320-3070	media	ν (N-H) nei legami idrogeno
C	1700-1630	forte	ν (C=O), ammide I
D	1570-1510	forte/media	δ (NH), ammide II
E	\simeq 1290	media	δ (N-H) combinata con ν (C-N), ammide III

C-D In generale, la banda ammide μ è più intensa di ammide $\mu\mu$.

Figura A.26

La banda si riferisce alla N,N-dieta-nolammide di acidi grassi di cocco (RCON(CH₂CH₂OH)₂), un'amamide N,N-disostituita.

**Ammidi terziarie**

	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	intensità/forma	banda dovuta a
A	1680-1630	forte	ν (C=O)

A Questa è l'unica banda intensa che caratterizza le ammidi N,N-disostituite, che non hanno alcun legame N-H. D'altra parte, gli assorbimenti del legame C-N cadono nella *fingerprint* e perciò non sono particolarmente utili per l'interpretazione degli spettri.

Tabella A.7

Posizione della banda di stretching del carbonile di lattami e immidi		
$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	intensità/forma	banda dovuta a
Lattami		
1750-1700	forte	ν (C=O) di β e γ -lattami (4 e 5 atomi)
\simeq 1670	forte	ν (C=O) cicli a 6 o più atomi
Immidi*		
1700-1770	forte	ν (C=O) cicli a 5 atomi
1710-1700	forte	ν (C=O) cicli a 6 atomi

*L'insaturazione in α fa aumentare a circa 15 cm⁻¹ la frequenza di assorbimento.

NITRO E NITROSO DERIVATI

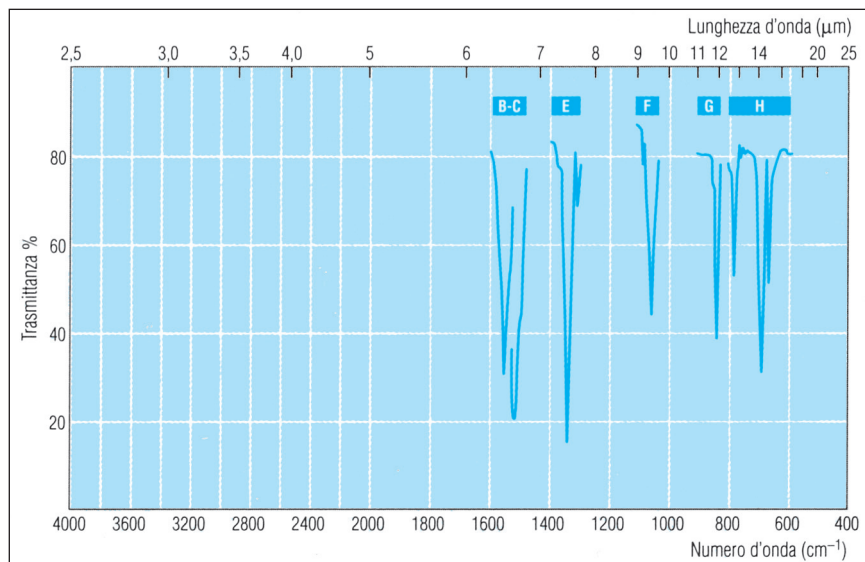


Figura A.27

Le bande **B** e **G** si riferiscono al 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diolo (prodotto commerciale: Myacide); le bande **C**, **E**, **H** al nitrobenzene; la banda **F** all'1-nitroso-2-naftolo. (In figura non sono riportati gli assorbimenti caratteristici delle zone **A** e **D** perché si sovrappongono a quelli delle zone vicine.)

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	intensità/forma	banda dovuta a*
A 1600-1500	forte	ν (N=O) di nitrosoderivati
B 1564-1545	forte	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$ di nitroderivati alifatici
C 1550-1510	forte	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$ di nitroderivati aromatici
D 1385-1360	forte	$\nu_{sim}(\text{NO}_2)$ di nitroderivati alifatici
E 1365-1335	forte	$\nu_{sim}(\text{NO}_2)$ di nitroderivati aromatici
F \approx 1100	forte	ν (C-N) di nitrosoderivati
G 920-830	debole	ν (C-N) di nitroderivati alifatici
H 860-840	forte	ν (C-N) di nitroderivati aromatici

* Si può osservare anche una deformazione nel piano a circa 750 cm⁻¹. Tuttavia queste bande, quando interagiscono con i *bending* di C-H aromatici, non sono facilmente assegnabili.

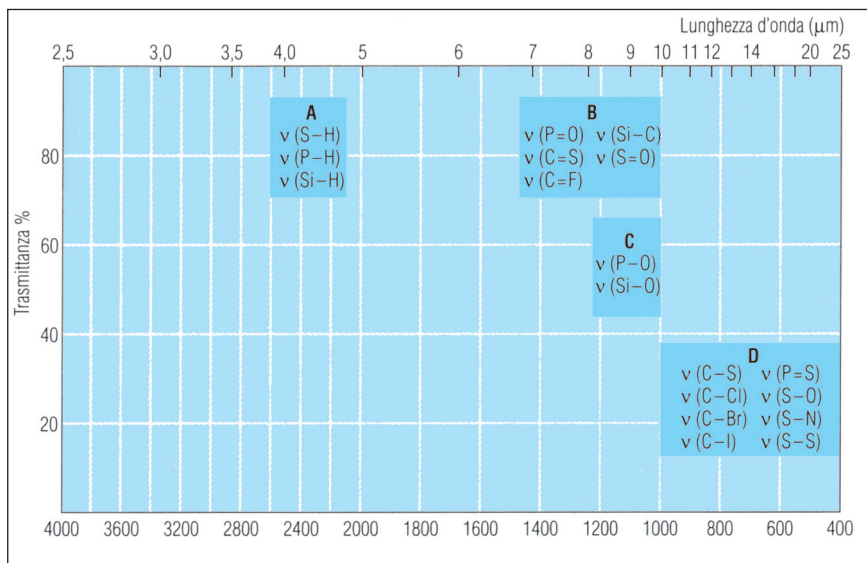
C Ulteriori coniugazioni spostano l'assorbimento a numeri d'onda più bassi, in misura anche notevole.

ETEROATOMI (S, P, Si, alogeni)

Senza scendere troppo nei dettagli, rappresentiamo in un unico schema (►fig. A.28) le regioni di assorbimento più importanti. È evidente che esiste una forte analogia con quanto già visto per C, N, O anche se le energie in gioco, al confronto, sono in genere più basse.

Figura A.28

Regioni principali di assorbimento per gli eteroatomi S, P, Si e alogeni.

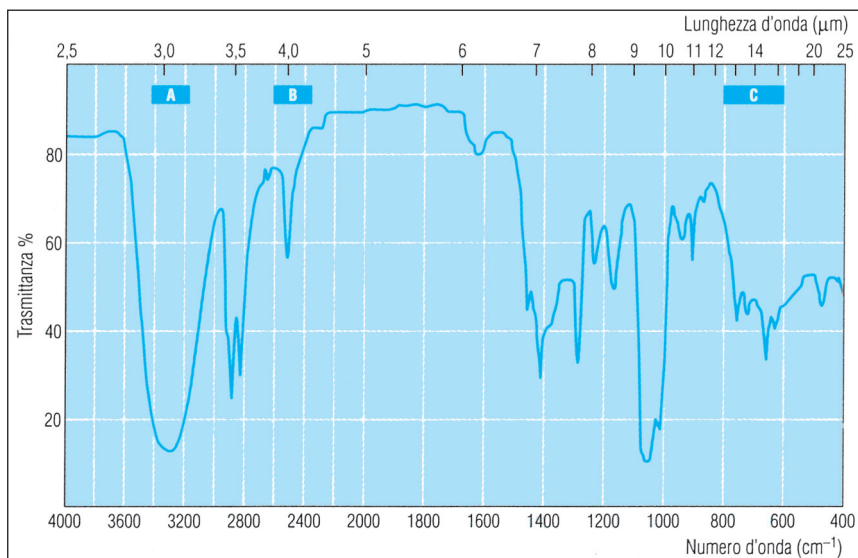


$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	banda dovuta a
A 2600-2100	Regione di <i>stretching</i> degli atomi H legati agli eteroatomi. L'assorbimento cade a numeri d'onda più bassi rispetto a quelli di O-H e C-H perché i legami sono più deboli
B 1480-1000	<i>Stretching</i> di doppi legami (P=O, C=S, S=O) ma anche di legami semplici (C-F, Si-C)
C 1250-1000	<i>Stretching</i> di legami semplici (P-O, Si-O)
D ≤1000	<i>Stretching</i> di legami semplici (C-S, S-O, S-N, S-S, C-alogeno); lo <i>stretching</i> del legame C-F, però, cade a numeri d'onda più alti. In questa zona cade anche ν (P=S)

Tioalcoli

Figura A.29

Spettro del 2-mercaptoetanolo (HO-CH₂CH₂-SH).



$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	intensità/forma	banda dovuta a
A 3400-3200	forte/larga	ν (O-H)
B 2550-2500	media/stretta	ν (S-H)
C 800-600	media	ν (C-S)

	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	intensità/forma	banda dovuta a
A	1150-1050	media/forte	$\nu(\text{P}=\text{O})$
B	1000-950	media/forte	$\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C})$
C	750-850	debole	$\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C})$

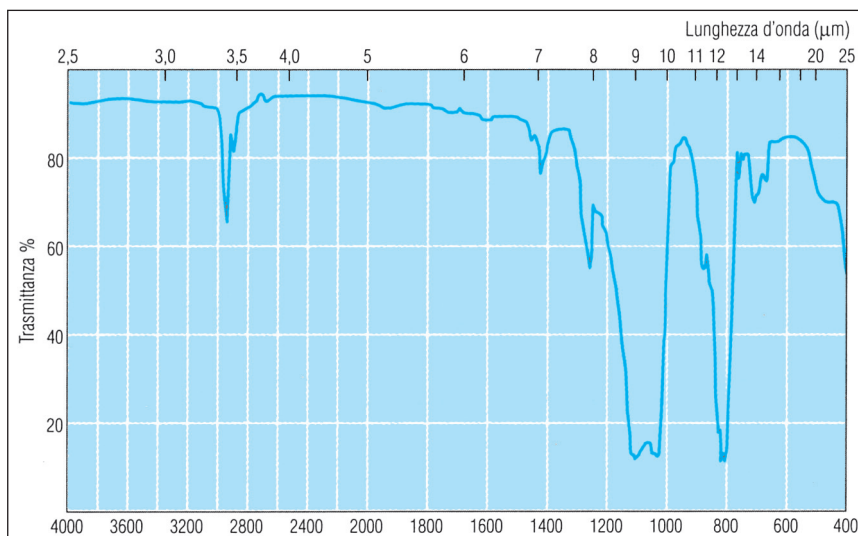
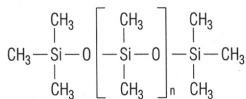
A Questa banda si sovrappone parzialmente a $\nu(\text{C}-\text{OH})$ degli alcoli.

C Queste bande non sono facilmente assegnabili.

Siliconi

Figura A.32

Polimero silicico (prodotto commerciale costituito da una miscela di dimetilpolisilossani).



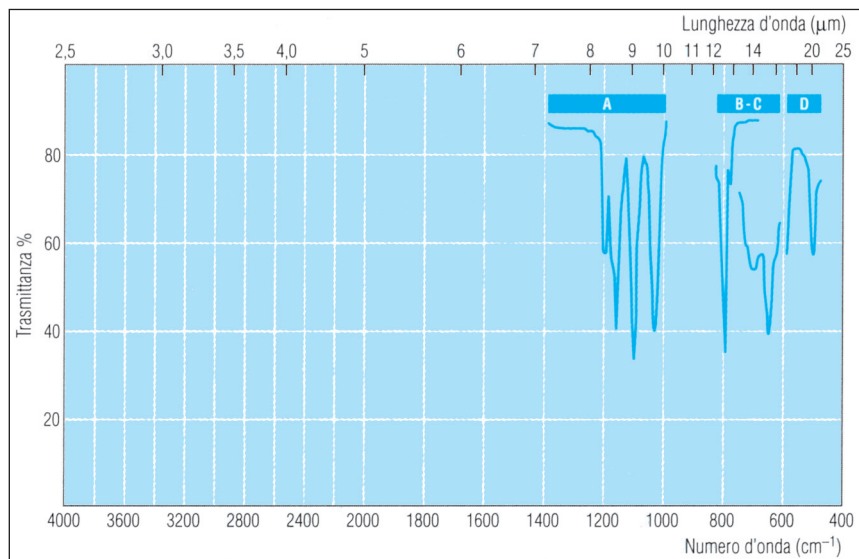
	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	intensità/forma	banda dovuta a
A	1420	debole/stretta	$\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{CH}_3)$
B	1250	media	$\nu_{\text{sim}}(\text{Si}-\text{CH}_3)$
C	1100-1000	forte	$\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ caratteristico dei siliconi*
D	850-750	forte	$\delta(\text{Si}-\text{CH}_3)$

*Nei siliconi ciclici si osserva una banda singola.

Alogenoderivati. Le bande degli alogeni si trovano a numeri d'onda troppo bassi per i normali strumenti (gli iododerivati assorbono al di sotto di 600 cm⁻¹) e a volte gli assorbimenti si sovrappongono ad altre caratteristiche delle molecole organiche (come i *bending* C-H aromatici); perciò non è affatto semplice individuarle. In generale, le energie coinvolte nel processo di assorbimento diminuiscono all'aumentare della massa molare dell'alogeno.

Isocianati. Il gruppo $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ vibra intorno a 2250 cm⁻¹ dando una banda di stretching intensa e affilata, di grande importanza nel campo dei polimeri poliuretani.

Nitrili. Il gruppo $-\text{C}\equiv\text{N}$ dà un'intensa e affilata banda intorno a 2240 cm⁻¹, molto importante nel campo degli elastomeri (gomme nitriliche).

**Figura A.33**

Le bande **A** e **B** si riferiscono all'1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano ($\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$, Freon 113); la banda **C** al 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diolo ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CBr}(\text{NO}_2)-\text{CH}_2-\text{OH}$, prodotto commerciale: Mycide); la banda **D** allo ioduro di cetile ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{I}$).

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	intensità/forma	banda dovuta a
A 1400-1000	forti	$\nu(\text{C}-\text{F})$
B 800-580	forti	$\nu(\text{C}-\text{Cl})$
C 750-500	forti	$\nu(\text{C}-\text{Br})$
D 620-490	forti	$\nu(\text{C}-\text{I})$

ACQUA

Quando il campione contiene umidità in percentuale elevata, si osservano due bande intense e allargate (►fig. A.34a): una centrata a 3400 cm^{-1} e l'altra a circa 1630 cm^{-1} (di forma triangolare abbastanza caratteristica, figura A.35); inoltre si osserva una banda debole e allargata a circa 2100 cm^{-1} . Questo fatto, comunque, non è molto frequente se si lavora con celle di NaCl o KBr, che si corrodono rapidamente per effetto dell'umidità, per cui si evita che i campioni siano troppo umidi.

La posizione delle bande varia secondo lo stato chimico-fisico dell'acqua (►tab. A.8).

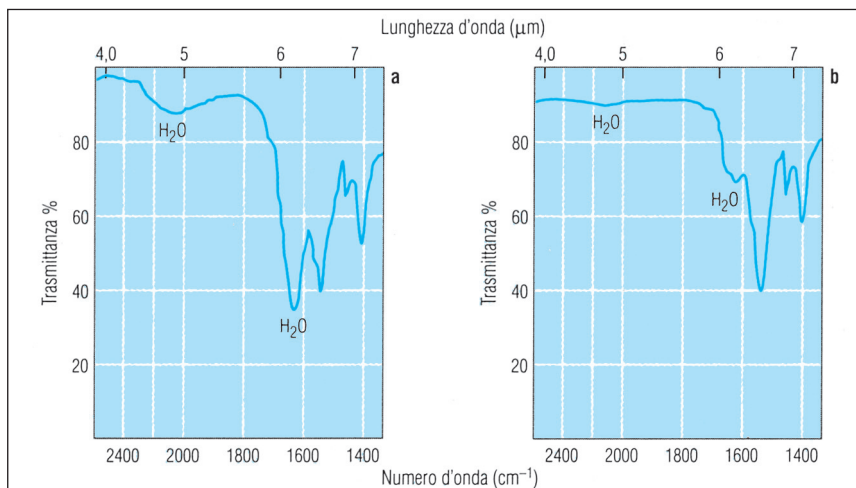
Tabella A.8

Bande di assorbimento dell'acqua		
$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	intensità/forma	banda dovuta a
Vapore d'acqua		
3756	forte	$\nu_{\text{as}}(\text{H}-\text{O}-\text{H})$
3652	forte	$\nu_{\text{sim}}(\text{H}-\text{O}-\text{H})$
1595	forte	$\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$
Acqua di cristallizzazione*		
3550-3150	forte	$\nu(\text{H}-\text{O}-\text{H})$
1670-1600	forte	$\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$
Acqua allo stato liquido		
3445	forte	$\nu_{\text{as}}(\text{H}-\text{O}-\text{H})$
3219	forte	$\nu_{\text{sim}}(\text{H}-\text{O}-\text{H})$
1627	forte	$\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$

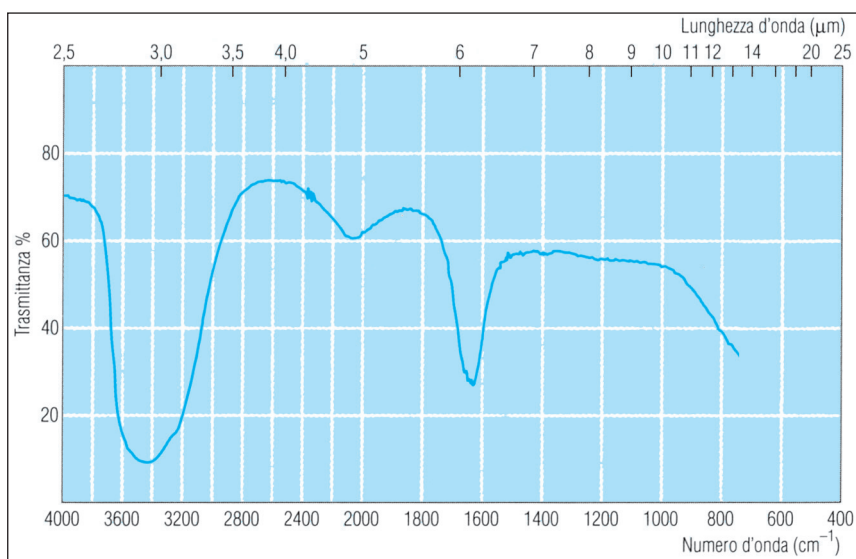
*Se nel campione è presente acqua in elevata percentuale, le bande sono ben evidenti e ne compare un'altra, medio-debole e allargata, a $2100-2200 \text{ cm}^{-1}$ (banda di combinazione).

Figura A.34

(a) Soluzione acquosa (30%) di acidi grassi di cocco saponificati con KOH; (b) gli stessi dopo essiccazione in stufa a 105 °C per 4 ore.

**Figura A.35**

Spettro dell'acqua, film liquido tra finestre di NaCl. La banda larga e intensa che copre un ampio intervallo al di sopra di 3000 cm⁻¹ include vibrazioni di *stretching* (*asimmetrico* e *simmetrico*) della molecola. La debole banda poco al di sopra dei 2000 cm⁻¹ è l'overtona di una banda rotazionale. La banda accennata al di sotto dei 1000 cm⁻¹ è la «coda» di una banda rotazionale.



IONI INORGANICI

Nella tabella A.9 riportiamo le bande caratteristiche degli ioni più comuni e dell'anidride carbonica.

Bande di assorbimento caratteristiche degli ioni inorganici più comuni		
$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	intensità/forma	banda dovuta a
NH₄⁺		
3350-3030	forte	ν (N-H)
1480-1380	forte	δ (N-H)
CN⁻		
2200-2000	forte/netta	ν (C=N)
CO₃²⁻		
1450-1410	forte/larga	ν_{as} (CO ₃ ²⁻)
880-850	media	δ (CO ₃ ²⁻)
NO₃⁻		
1420-1330	forte/larga	ν_{as} (NO ₃ ⁻)
850-800	media	δ (NO ₃ ⁻)
NO₂⁻		
1400-1300	media	ν_{sim} (NO ₂ ⁻)
1250-1230	forte	ν_{as} (NO ₂ ⁻)
840-800	debole	δ (NO ₂ ⁻)
SO₄²⁻		
1130-1080	forte/larga	ν_{as} (SO ₄ ²⁻)
680-580	media	δ (SO ₄ ²⁻)
Silicati		
1150-940 *	forte/larga	ν_{as} (SiO ₃ ²⁻)
PO₄³⁻		
1100-1000	forte/larga	ν_{as} (PO ₄ ³⁻)
CO₂		
2349 **	forti /nette	ν_{as} (CO ₂)
720 ***	medie	δ (CO ₂)

*Fra le tante citeremo la banda del talco che cade invariabilmente a 1018 cm⁻¹.

**È il sistema di bande che compare, con intensità molto varia, quando (come spesso accade) il background dello strumento non è stato registrato immediatamente prima dello spettro.

***«Fastidioso» perché può nascondere il rocking (a 725-720 cm⁻¹) delle catene di CH₂.

Tabella A.10

Assorbimenti IR dei principali gruppi funzionali di molecole organiche suddivisi per zone

STRETCHING DEI LEGAMI X-H (X = C, N, O)

Ammine $\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ ($2,9 \mu\text{m}$)	Acqua $\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ ($3 \mu\text{m}$)	Alcoli $\approx 3300 \text{ cm}^{-1}$ ($3 \mu\text{m}$)	Alchini monost. $\approx 3300 \text{ cm}^{-1}$ ($3 \mu\text{m}$)	Acidi carbossilici $3300\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$ ($3\text{-}4 \mu\text{m}$)	Amminoacidi e sali d'ammonio $3150\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ ($3,2\text{-}5 \mu\text{m}$)	Alcheni $3100\text{-}3010 \text{ cm}^{-1}$ ($3,2\text{-}3,3 \mu\text{m}$)	Areni $\approx 3030 \text{ cm}^{-1}$ ($3,3 \mu\text{m}$)
	H_2O	-O-H	$\equiv\text{C-H}$			=C-R =CH2	
Bande strette di media o debole intensità; un doppietto per le ammine primarie, una banda debole per le ammine secondarie. In questa zona possono assorbire anche le immine (C=N-H)	Banda forte e larga	Banda larga e spesso intensa; è possibile confonderla con bande di assorbimento di ammine e ammidi, che tuttavia sono più strette e mai forti	Banda stretta di forte intensità	Banda larga e diffusa che si estende per tutto il campo. (In figura, al di sotto della banda -emergono- i picchi intensi di C-H alifatici)	Sistema di bande di media e debole intensità, abbastanza caratteristico per amminoacidi. (In figura sono state volutamente omesse le bande di stretching dei C-H alifatici)	Banda di media o debole intensità, molto caratteristica, sempre al di sopra di 3000 cm^{-1}	Bande medie, sempre al di sopra di 3000 cm^{-1}

STRETCHING DEI DOPPI LEGAMI E BENDING NEL PIANO DEI LEGAMI X-H

Acqua $\approx 1630 \text{ cm}^{-1}$ ($6,2 \mu\text{m}$)	Nitro e nitrosoderivati $1600\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ ($6,2\text{-}6,6 \mu\text{m}$)	Areni $1600\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$ ($6,2\text{-}6,6 \mu\text{m}$)	Ammidi secondarie $1570\text{-}1510 \text{ cm}^{-1}$ ($6,4\text{-}6,6 \mu\text{m}$)	Alcani $\approx 1470 \text{ cm}^{-1}$ ($4,5 \mu\text{m}$)	Alcani $\approx 1300 \text{ cm}^{-1}$ ($7,2 \mu\text{m}$)	Fluoroderivati $1400\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ ($7,1\text{-}10 \mu\text{m}$)	Nitroderivati $1390\text{-}1330 \text{ cm}^{-1}$ ($7,2\text{-}7,5 \mu\text{m}$)	Fenoli e alcoli $1410\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$ ($7,1\text{-}8,3 \mu\text{m}$)	Ammine aromatiche e alifatiche $1360\text{-}1020 \text{ cm}^{-1}$ ($7,4\text{-}9,8 \mu\text{m}$)
H_2O	-NO -NO_2			$\text{-CH}_2\text{-}$ -CH_3	-CH_3	R-F	-NO_2		
Banda forte e allargata alla base	Bande forti	Due o tre bande, in genere affilate di media o forte intensità	Banda forte	Banda media	Banda media; doppietto in caso di ramificazioni	Bande forti	Banda forte	Bande forti	Bande forti o medie

		STRETCHING DEI TRIPLI LEGAMI			STRETCHING DEI DOPPI LEGAMI E BENDING NEL PIANO DEI LEGAMI X-H		
Alcani 2960-2850 cm^{-1} (3,4-3,5 μm)	Tioli $\approx 2550 \text{ cm}^{-1}$ (3,9 μm)	Nitrili $\approx 2250 \text{ cm}^{-1}$ (4,5 μm)	Alchini asimmetrici mono o disostituiti 2260-2100 cm^{-1} (4,4-4,8 μm)	Carbonile* 1800-1550 cm^{-1} (5,5-6,3 μm)	Alcheni 1680-1620 cm^{-1} (5,9-6,2 μm)	Ammine e ammidi primarie 1650-1560 cm^{-1} (6,0-6,4 μm)	
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	$-\text{S}-\text{H}$	$-\text{C}\equiv\text{N}$	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	>C=O	>C=C<	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{N}-\text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{NH} \end{array}$	
Sistema di bande molto intense; in genere è uno dei principali assorbimenti	Banda media e stretta, più debole di quella di OH	Banda stretta di media o forte intensità	Banda spesso molto affilata di debole o media intensità; l'intensità dipende dalla polarizzazione del legame	Banda forte; spesso è dominante nello spettro e a volte, invece, è poco evidente; le anidridi danno un doppietto	Bande medie o medio-deboli	Bande medie o forti; lo ione carbonilato assorbe in questa zona, perciò si deve procedere con cautela	
STRETCHING DEI LEGAMI X-Y E BENDING FUORI DAL PIANO DEI LEGAMI X-H							
Esteri 1300-1050 cm^{-1} (7,7-9,5 μm)	Eteri aromatici e alifatici 1270-1000 cm^{-1} (7,9-10 μm)	Fenoli e alcoli 1200-900 cm^{-1} (8,3-11,1 μm)	Epossidi $\approx 1250 \text{ cm}^{-1}$ (8 μm) e $\approx 1900 \text{ cm}^{-1}$ (11,1 μm)	Nitrosoderivati $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ (9,1 μm)	Areni 900-700 cm^{-1} (11,1-14,3 μm)	Alogenoderivati 800-500 cm^{-1} (12,5-20 μm)	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{a} \quad \text{b} \\ \text{O} \quad \text{R} \end{array}$	$\text{>C}-\text{O}-\text{C}<$	$\text{>C}-\text{OH} \quad \text{R}-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	$-\text{NO}$		$\text{R}-\text{I} \quad \text{R}-\text{Br} \quad \text{R}-\text{Cl}$	
Bande forti e larghe; in genere si osservano due bande larghe e intense che dominano la fingerprint	Banda forte e larga; in genere è la banda più intensa dello spettro	Bande forti	Bande forti	Banda forte	Sistemi di bande di diversa intensità	Bande forti	

Laboratorio 11.2 VALUTAZIONE DELLO STATO DI DEGRADO DEI CAPELLI

Dal punto di vista strettamente chimico, i capelli sono strutture organiche di natura essenzialmente polimerica, con circa il 95% di cheratina, una proteina nella quale gli amminoacidi cistina e cisteina presentano un particolare interesse analitico. I restanti componenti sono lipidi, oligoelementi, pigmenti melanici e acqua.

Sotto l'azione degli agenti ambientali naturali, ma ovviamente anche in seguito a trattamenti a scopo estetico particolarmente aggressivi, il capello e in particolare il suo strato più esterno rappresentato dalla *cuticola* (6-10 strati cellulari), vanno incontro a un naturale degrado con conseguente deterioramento della struttura cheratinica.

PRINCIPI

La tecnica FT-IR consente di indagare molti aspetti della condizione del capello, analizzandone pochi micrometri dello strato più esterno, senza la necessità di distruggerlo, mettendone in evidenza, in particolare, la degradazione causata dagli agenti atmosferici e/o in seguito all'applicazione di sostanze ossidanti, come H_2O_2 o riducenti come gli idrosolfiti, dovuti a trattamenti per ondulazione permanente. I trattamenti cosmetici in genere, ma anche la stessa acqua utilizzata per lavare, possono comunque lasciare sostanze varie sui capelli, come tensioattivi, oli ecc.

Qualche preziosa informazione si può anche ottenere sulla componente lipidica, rappresentata perlopiù da esteri degli acidi grassi (per es. l'idrossistearico) e colesterolo, anche se non può essere distinta dai lipidi del sebo, ossia del grasso cutaneo, che sono sempre presenti.

Il contenuto di acqua dipende fortemente dall'ambiente, in quanto i capelli risultano fortemente igroscopici.

APPARECCHIATURA

Spettrofotometro FT-IR con accessorio per HATR e cristallo in ZnSe (o eventualmente Ge o Diamante). È sufficiente un cristallo a monoriflessione per ottenere buoni spettri anche di pochi capelli.

PROCEDIMENTO

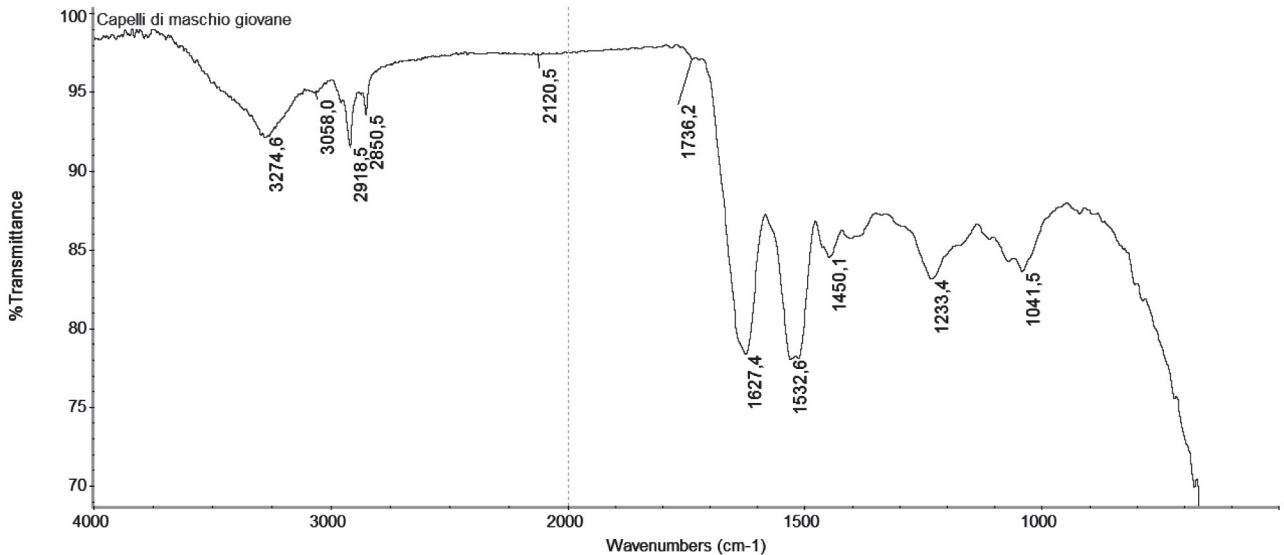
Premere delicatamente una piccola ciocca di capelli sul cristallo. Registrare lo spettro (16-32 scansioni possono essere sufficienti). Togliere il campione dal cristallo e, se lo si desidera, registrare lo spettro del residuo lasciato su di esso: si otterranno in tal modo migliori informazioni sulla componente lipidica.

SPETTRI DI RIFERIMENTO

Tipico spettro FT-IR di capelli di adulto, con attribuzione dei picchi di particolare interesse

Interpretazione

Larga banda a $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{O-H})$ acqua e OH in genere
Intorno a 3300 cm^{-1} Ammide A, $\nu(\text{N-H})$



Spettrofotometro FT-IR Nicolet Avatar E.S.P.© (Enhanced Synchronization Protocol) - Interferometro Vectra ad alta risoluzione – Rivelatore DTGS - Campo spettrale 4000-500cm⁻¹, Risoluzione 4 cm⁻¹. Software OMNIC.

Intorno a 3060 cm⁻¹ Ammide B, $\nu(\text{N-H})$

Sistema di bande intorno a 3000-2800 cm⁻¹ $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$

2100 cm⁻¹ Debolissima banda di combinazione dell'acqua, potenzialmente utilizzabile per la sua determinazione quantitativa

1736 cm⁻¹ $\nu(\text{C=O})$ lipidi superficiali

1715 cm⁻¹ $\nu(\text{C=O})$ acidi grassi liberi

Intorno a 1630 cm⁻¹ Ammide I, $\nu(\text{N-H})$

1640 cm⁻¹ $\nu(\text{N-H})$ Ammide I (capelli senza cuticola)

1625 cm⁻¹ $\nu(\text{N-H})$ Ammide I (capelli con cuticola)

1540-1515 cm⁻¹ $\delta(\text{NH}_2)$ Ammide II (spesso sdoppiata, IIa e IIb)

Circa 1450 cm⁻¹ $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$

1230-1235 cm⁻¹ Ammide III, $\delta(\text{N-H})$ combinata con $\nu(\text{C-N})$, sovrapposizione con $\nu(\text{C-O})$ e con le vibrazioni dei gruppi **fosfodiesteri** (PO_2^-) degli acidi nucleici

1175-1040 cm⁻¹ $\nu(\text{SO}_3^-)$ Acido cisteico (schiarimento da sole o degrado da H_2O_2): $\text{HOOC-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$

1121 cm⁻¹ $\nu(\text{S=O})$ Cistina diossidata, $\text{Cy-SO}_2\text{-S-Cy}$

1071-1075 cm⁻¹ $\nu(\text{S=O})$ Cistina monossidata, Cy-SO-S-Cy (naturale: costante!)

1022 cm⁻¹ $\nu(\text{S=O})$ Cisteina-S-tiosolfato (sale di Bunte, naturale e da trattamento con metabisolfito): $\text{HOOC-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-S-SO}_3\text{H}$

720 cm⁻¹ $\rho(\text{CH}_2)$ di lunghe catene degli acidi grassi

Il rapporto di Assorbanza A_{1040}/A_{1071} aumenta con il trattamento ossidante

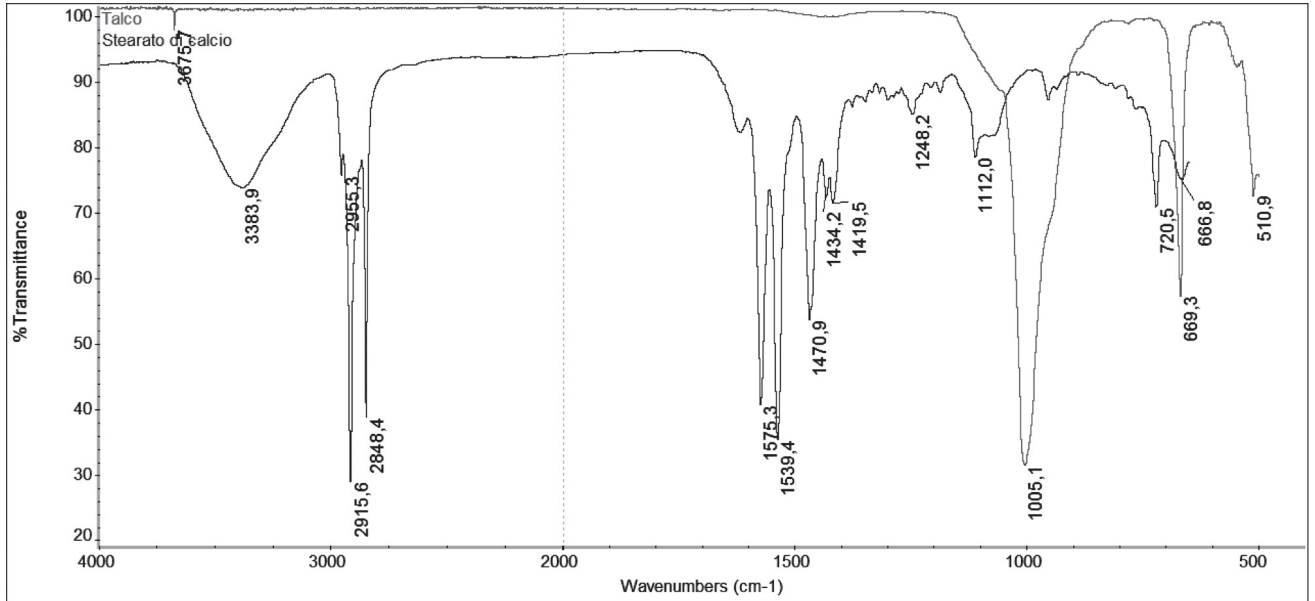
Il rapporto di Assorbanza A_{1022}/A_{1071} aumenta con il trattamento con metabisolfito

Cisteina: $\text{HOOC-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-SH}$

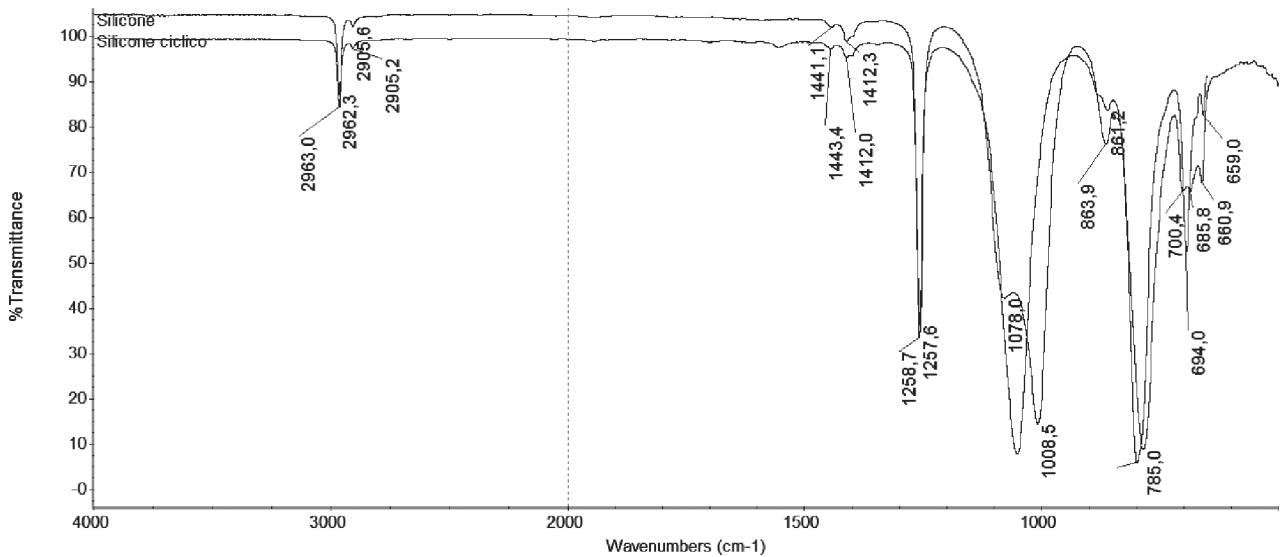
Cistina: $\text{HOOC-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$

BANDE INTERFERENTI E SPETTRI RELATIVI

Stearato di calcio e talco

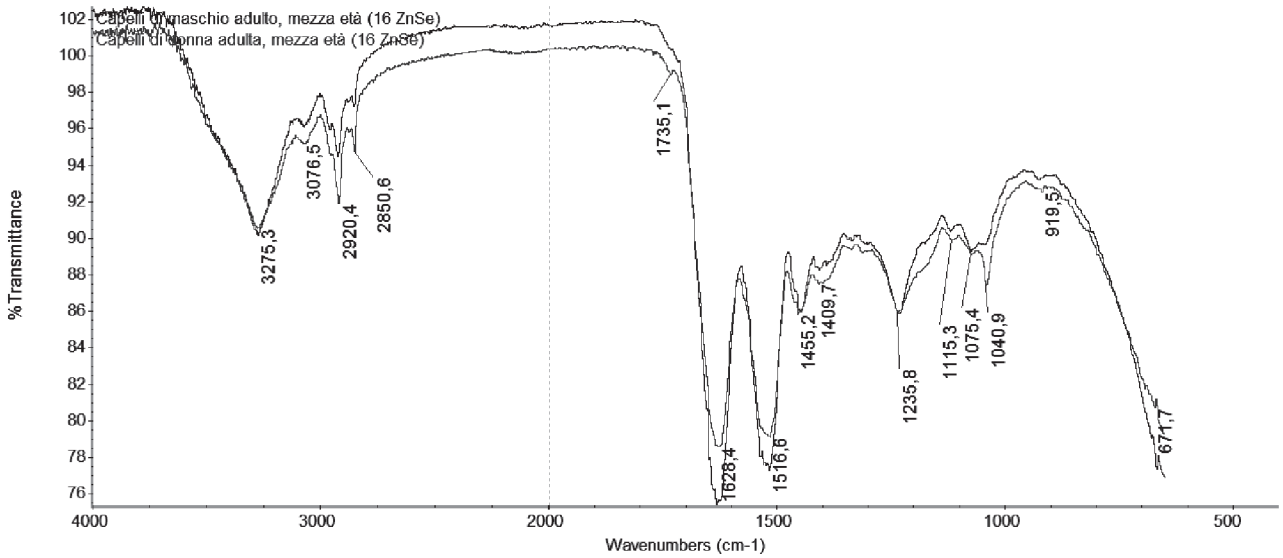


Lo stearato di calcio (o analoghi), proviene dalla reazione dell'acido stearico, contenuto nei capelli o più probabilmente in prodotti cosmetici a base di saponi, con il calcio contenuto nell'acqua della doccia.



CASO TIPICO

Capelli di maschio adulto a confronto con capelli di donna adulta



La differenza più appariscente si nota a 1040 cm⁻¹, indice di un chiaro stress ossidativo, trattandosi di capelli sottoposti a ondulazione permanente a freddo, con relativa applicazione di prodotti ossidanti. Questa osservazione spiega meglio anche il debole, ma non trascurabile, picco presente nel primo spettro, in quanto si trattava delle estremità di capelli piuttosto lunghi e quindi esposti agli agenti ambientali per un tempo non trascurabile.