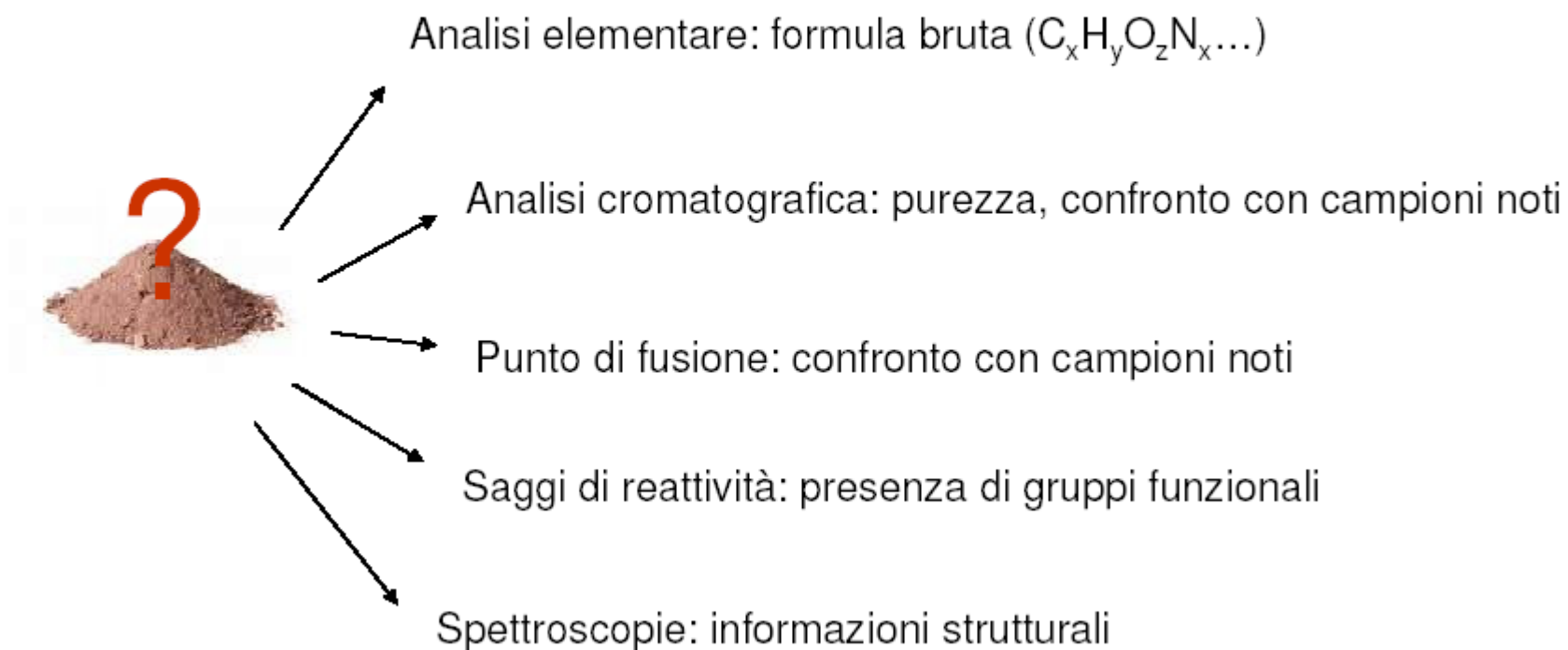


## Identificazione di un composto organico:



# La spettroscopia come strumento per l'identificazione strutturale di composti organici

informazioni sulla struttura molecolare e connettività dei legami

1. formula empirica
2. spettro IR
3. spettro NMR
4. spettro di massa

# informazioni complementari

## FORMULA

- composizione chimica e rapporti relativi tra gli atomi
- grado di insaturazione

## SPETTRO IR

- tipi di legami presenti nella molecola
- gruppi funzionali

## SPETTRO NMR

- gruppi di nuclei equivalenti e rapporti relativi
- intorno chimico del nucleo

## SPETTRO DI MASSA

- peso molecolare/formula molecolare
- struttura attraverso analisi di frammentazione
- incorporazione isotopica

## Calcolo del grado di insaturazione

o "index of hydrogen deficiency"

- equivale al numero di coppie di protoni che devono essere rimosse dalla formula dell'alcano corrispondente ( $C_nH_{2n+2}$ ) per ottenere la formula in esame.
- corrisponde al numero di cicli e/o di legami  $\pi$  eventualmente presenti nella molecola

Per la formula:  $C_C H_H N_N O_O X_X$  si calcola

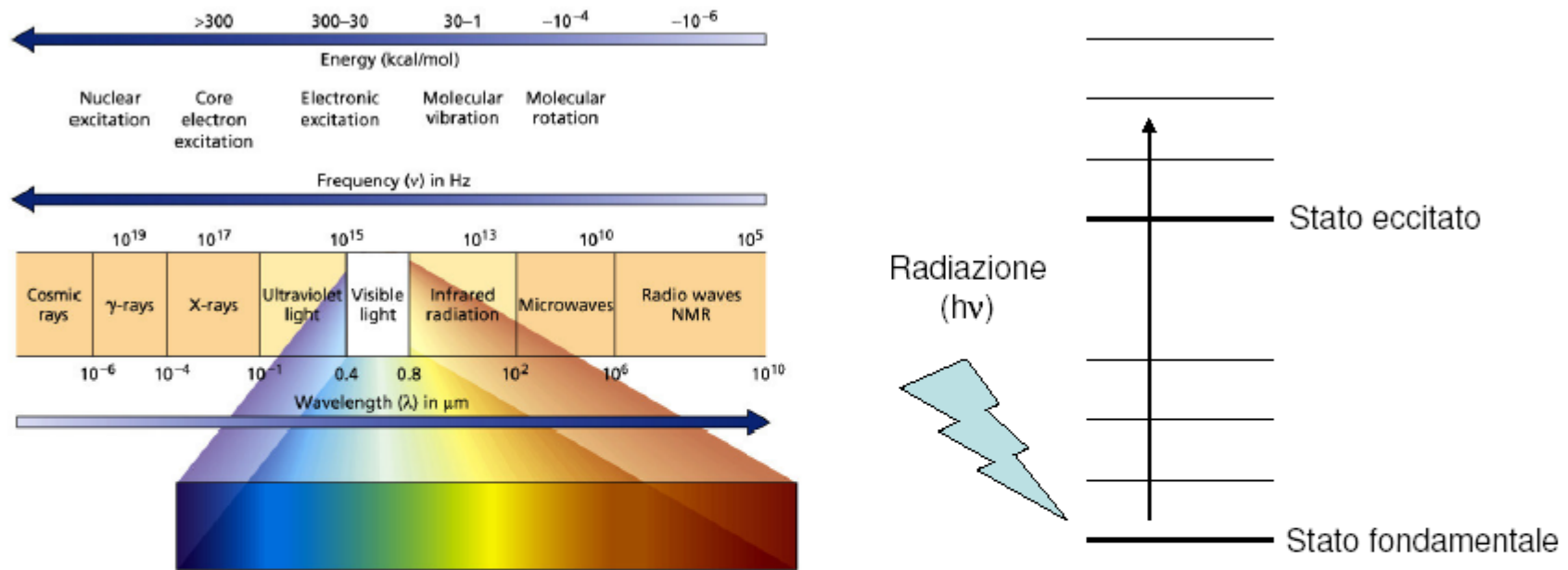
$$\text{insaturazione} = \frac{(2C+2) - (H-N+X)}{2}$$

grado 1 = un doppio legame o un ciclo

grado 2 = un triplo legame, 2 doppi legami, 2 cicli, 1 doppio legame + 1 ciclo

grado 4 = un anello benzenico

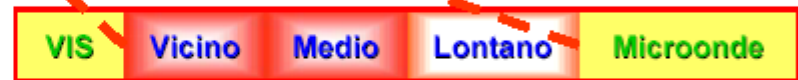
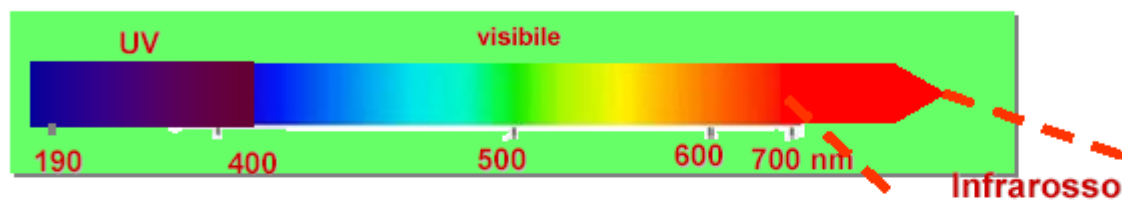
# Spettroscopie:



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

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

**Radiazione Infrarossa:**  
**Lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) compresa tra 2.5 e 25  $\mu\text{m}$**   
**Numero d'onda ( $\nu_{\text{bar}}$ ) compreso tra 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$**



$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Frequenza  
in Hertz

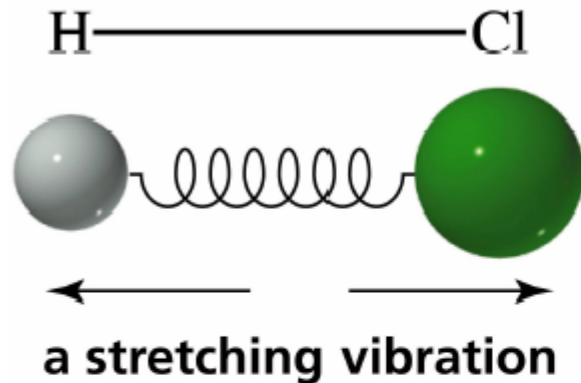
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Numero  
d'onda in  $\text{cm}^{-1}$

$\lambda$  è inversamente proporzionale a E  
 $\nu_{\text{bar}}$  è direttamente proporzionale a E

$\lambda$ , (cm)	$\lambda$ , ( $\mu\text{m}$ )	$\nu_{\text{bar}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Energia
<u>Vicino</u> 7.8x10 <sup>-5</sup> - 3x10 <sup>-4</sup> (.000078-.0003)	0.78 - 3	12820 - 4000	10-37 Kcal/mole
<u>Medio</u> 3x10 <sup>-4</sup> - 3x10 <sup>-3</sup> (.0003-.003)	3 - 30	4000 - 400	1-10 Kcal/mole
<u>Lontano</u> 3x10 <sup>-3</sup> - 3x10 <sup>-2</sup> (.003-.03)	30 - 300	400 - 33	0.1-1 Kcal/mole

## Spettroscopia IR:



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

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

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

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

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

$c$  = velocità della luce

$k$  = costante di forza del legame ( $5 \times 10^5$  dine  $\text{cm}^{-1}$ )

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

C-H



$$\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$K = 5 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

$$\mu = \frac{M_C M_H}{M_C + M_H} = \frac{(12)(1)}{12 + 1} = 0.923$$

$$\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{0.923}} = 3032 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$$

Poiché la massa di D è maggiore di quella di H:

$$\bar{\nu}_{\text{C-H}} > \bar{\nu}_{\text{C-D}}$$

Esempio: gruppo funzionale

C-H e C-D

In prima approssimazione i due legami hanno la stessa forza (=K)

C-D



$$\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

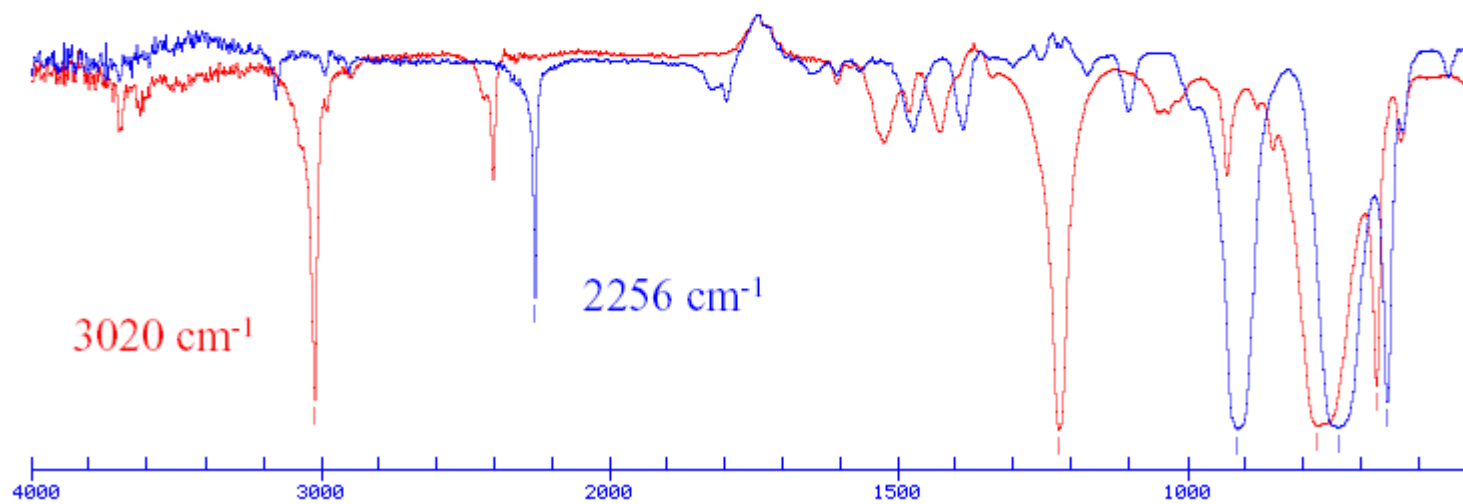
$$K = 5 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

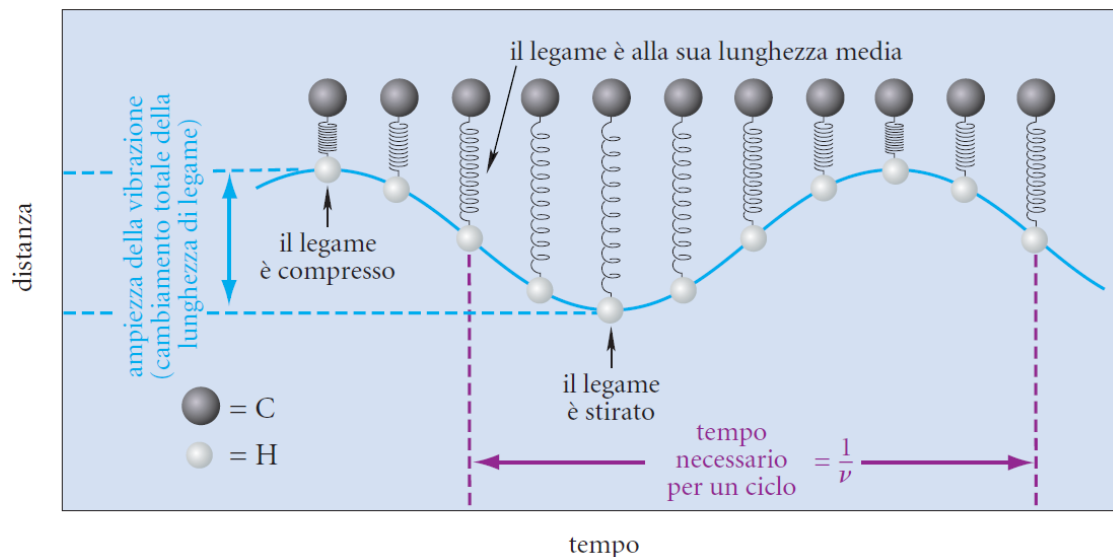
$$\mu = \frac{M_C M_D}{M_C + M_D} = \frac{(12)(2)}{12 + 2} = 1.71$$

$$\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{1.71}} = 2228 \text{ cm}^{-1}$$

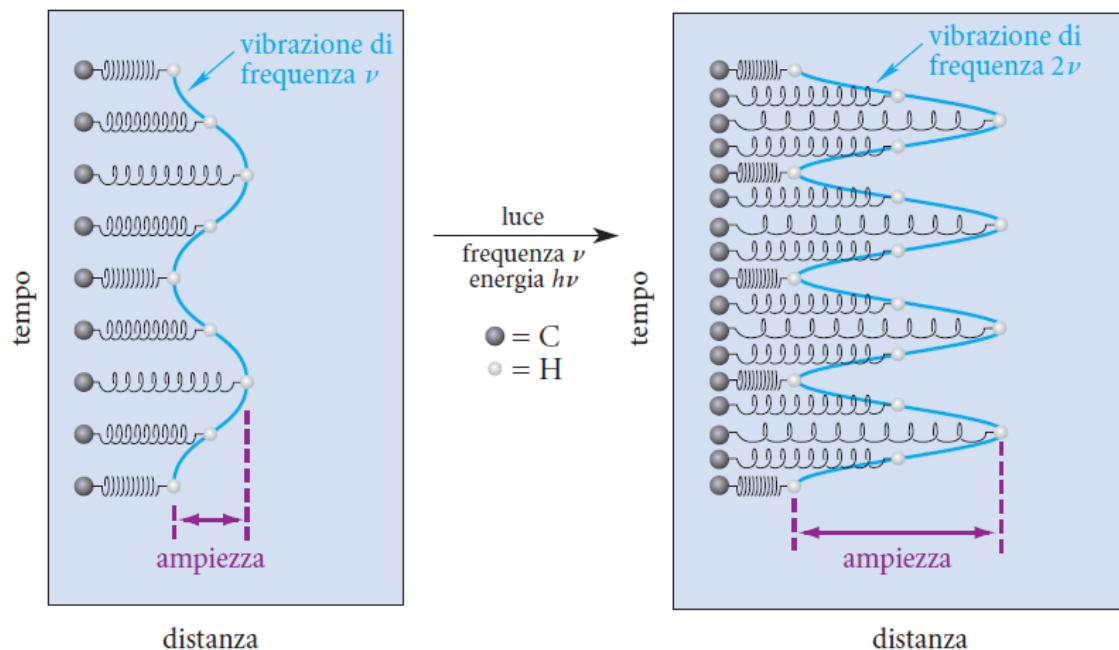
$$\bar{\nu} = 2206 \text{ cm}^{-1}$$







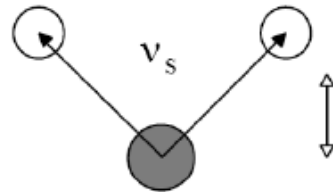
1. I legami vibrano a frequenze caratteristiche.
2. Si ha assorbimento di energia dalla radiazione infrarossa solo quando la frequenza della radiazione e la frequenza di vibrazione del legame sono uguali.



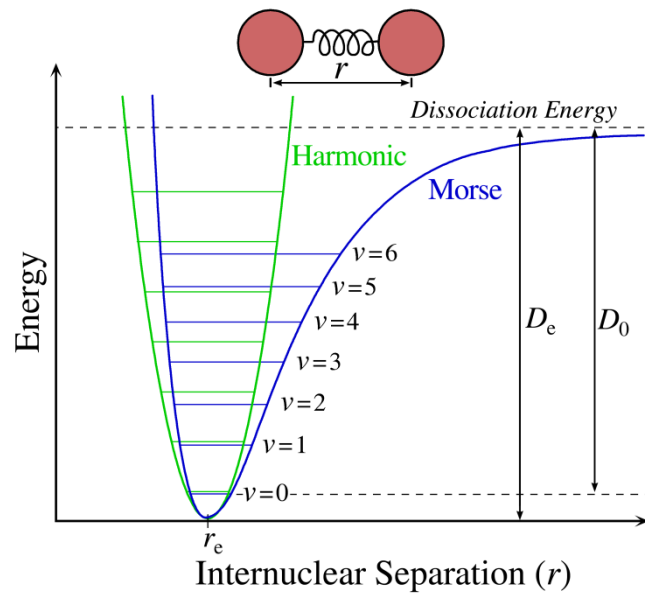
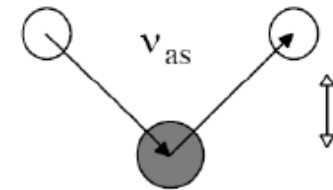
# Tipi di vibrazioni molecolari

## Bond Stretching

*symmetric*

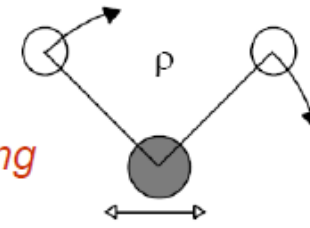


*asymmetric*

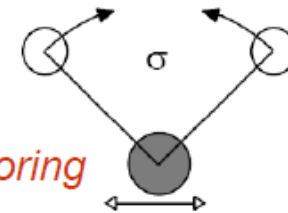


## Bond Bending

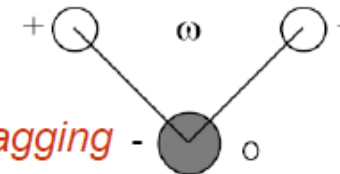
*In-plane rocking*



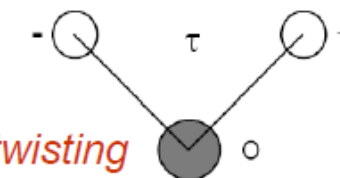
*In-plane scissoring*



*Out-of-plane wagging*

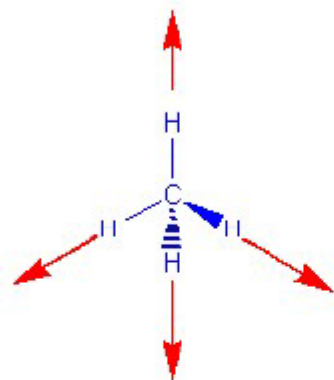


*Out-of-plane twisting*

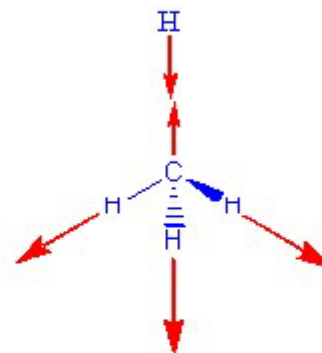


## Another Illustration of Molecular Vibrations

The stretching modes of  $\text{CH}_4$

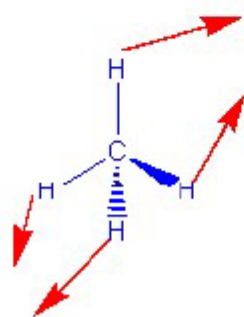


Symmetrical stretch

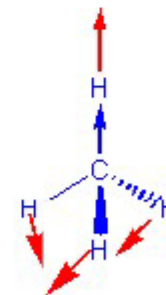


Asymmetric stretch-

The bending modes of  $\text{CH}_4$



Symmetric bend



Asymmetric bend

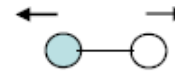
N = numero di nuclei

**Numero di modi vibrazionali:**

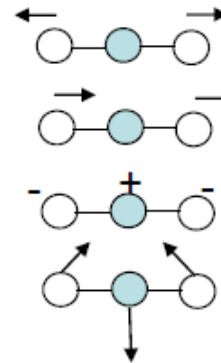
- molecole non lineari, numero di possibili vibrazioni:  $3N-6$  (gradi di libertà interni)
- molecole lineari, numero di possibili vibrazioni:  $3N-5$ 
  - molti picchi nello spettro IR
- le vibrazioni osservate sono minori rispetto a quelle teoriche
  - ② simmetria (non cambia il dipolo)
  - ② energie vibrazionali uguali
  - ② basse intensità di assorbimento
  - ② frequenze cadono fuori del range strumentale

Examples:

1) HCl:  $3(2)-5 = 1$  mode



2) CO<sub>2</sub>:  $3(3)-5 = 4$  modes



*moving in-out of plane*

Per una molecola non lineare formata da  $N$  atomi ci sono  $3N-6$  gradi di libertà interni, 3 rotazionali e 3 traslazionali

**I modi normali di vibrazione**

ci sono moti indipendenti tra loro: questo vuol dire che possono essere eccitati indipendentemente uno dall'altro  
ci sono moti collettivi: coinvolgono in diversa misura tutti i nuclei della molecola  
ognuno possiede una sua propria frequenza

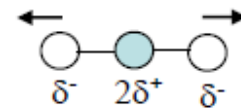
## IR Active Vibrations:

- quando avviene un assorbimento IR:

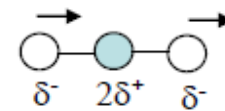
- ② la vibrazione avviene alla frequenza della luce
- ② quando la vibrazione produce un cambiamento di dipolo

### Examples:

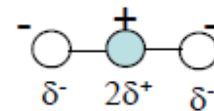
1)  $\text{CO}_2$ :  $3(3)-5 = 4$  modes



$\mu = 0$ ; IR inactive

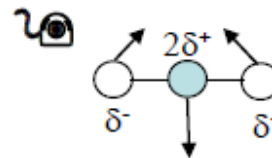


$\mu > 0$ ; IR active



$\mu > 0$ ; IR active

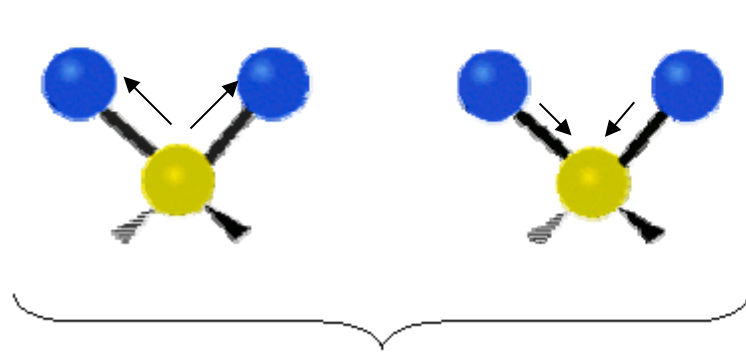
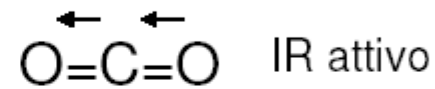
*degenerate –identical energy single IR peak*



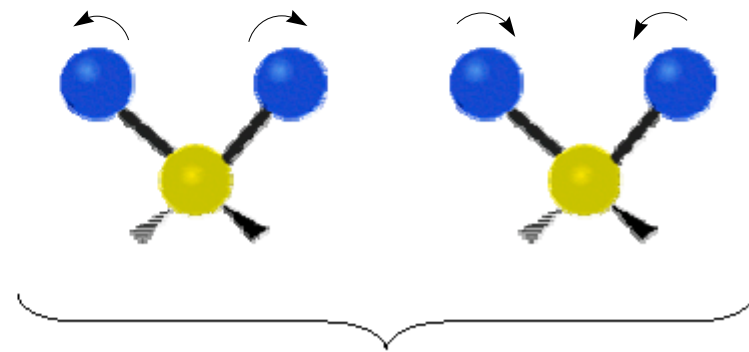
$\mu > 0$ ; IR active

# Spettroscopia IR:

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



stretching



bending

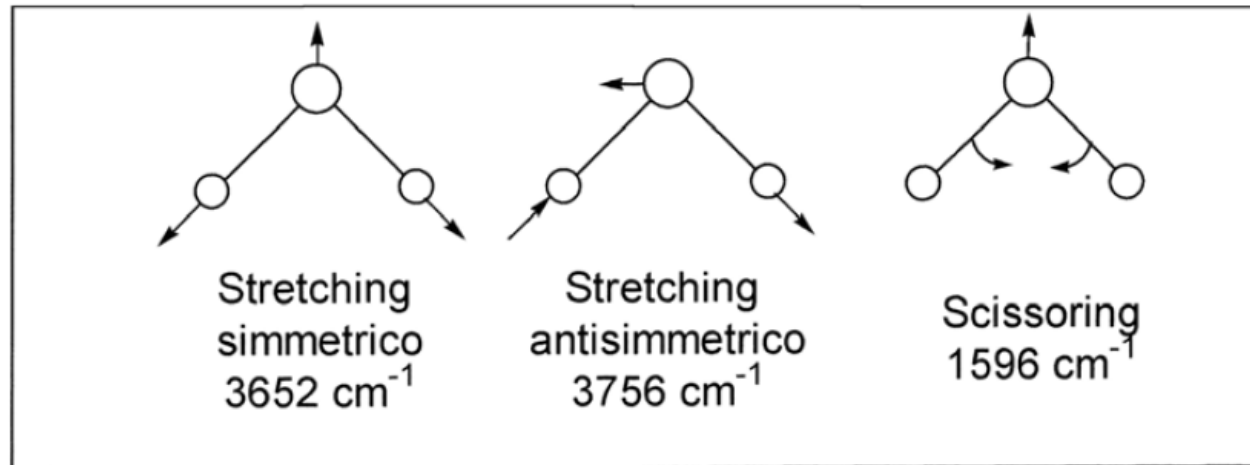
**H<sub>2</sub>O** : molecola non lineare, n = 3

$(3 \cdot 3) = 9$  gradi di libertà totali

3 gradi di libertà rotazionali

3 gradi di libertà traslazionali

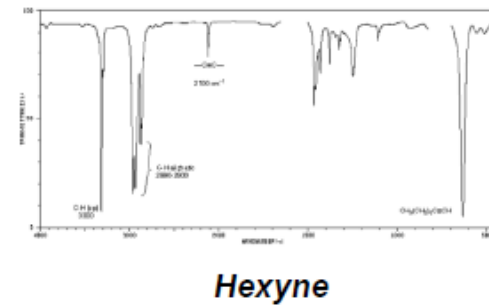
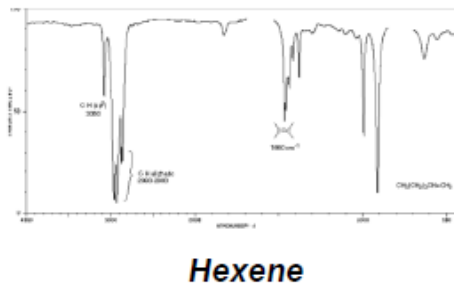
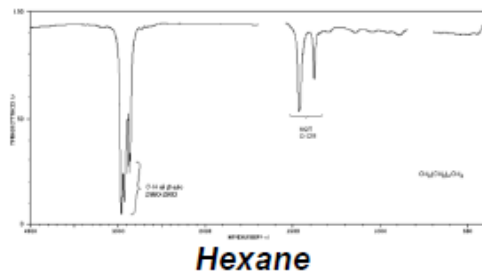
$[9 - (2+3)] = 3$  gradi di libertà vibrazionali



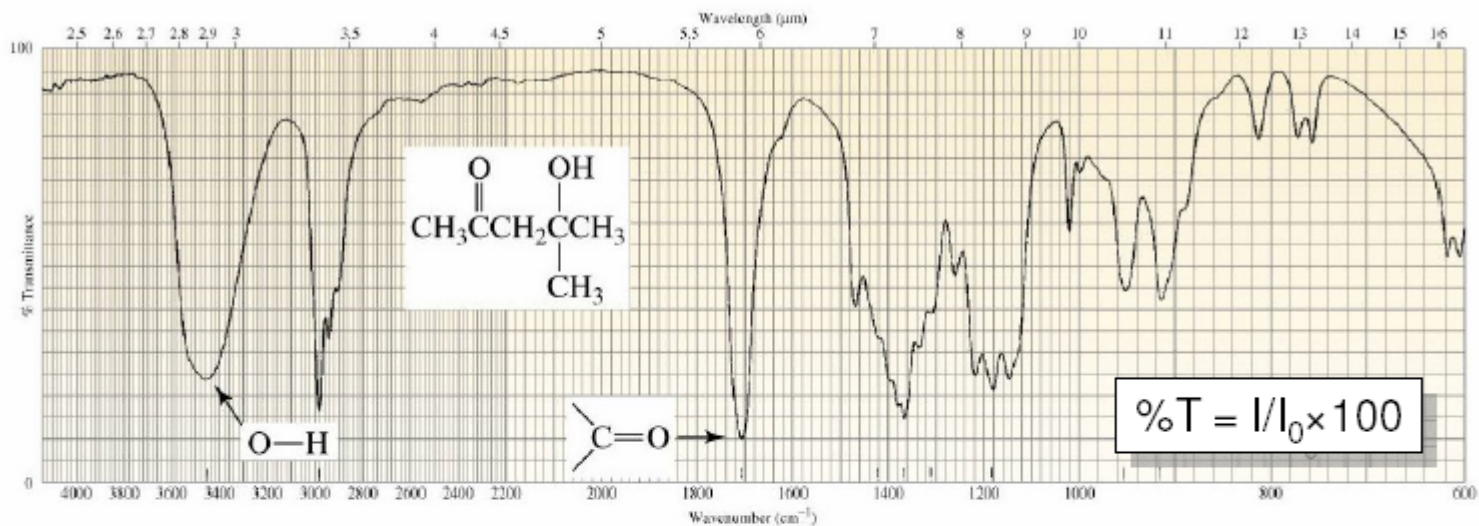


# Caratteristiche dello spettro IR di molecole organiche

- molte più bande rispetto allo spettro UV/VIS
- la bande sono molto più strette
- lo spettro è specifico per le singole molecole
  - ② **eccetto che per gli isomeri**
- ottimo strumento per l'analisi qualitativa
  - ② **può essere utilizzato per l'identificazione delle molecole**
  - ② **analisi dei gruppi funzionali**
- è uno strumento anche quantitativo
  - ② **intensità della banda è proporzionale alla concentrazione**
- solitamente lo spettro mostra la trasmittanza (invece dell'assorbanza) vs. il numero d'onda (invece di  $\lambda$ ) per convenienza



# Spettroscopia IR:



4000                      3000                      2000                      1500                      1000

Legami con l'idrogeno	Legami tripli	Legami doppi	Legami singoli
O-H	$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}-\text{Cl}$
N-H	$\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}-\text{O}$
C-H			

Impronta digitale

**Unità di misura: numero d'onda ( $\bar{\nu}$ ) che è espresso in  $\text{cm}^{-1}$**

<b>Lunghezza d'onda (cm)</b>	$\lambda = \frac{c}{\nu}$	<b><math>\nu</math>=frequenza (<math>\text{s}^{-1}</math>)</b> <b><math>c</math>=velocità della luce</b> <b>(<math>2,99 \times 10^{10}</math> cm/s)</b>
<b>Numero d'onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$	<b>È proporzionale all'energia</b>

**Intensità delle bande:**

**Trasmittanza ( $T$ ):** rapporto tra potenza radiante trasmessa da un campione e la potenza radiante incidente sul campione.

**Assorbanza ( $A$ ):** logaritmo in base 10 del reciproco della trasmittanza  
 **$[\log_{10}(1/T)]$**

Le intensità si esprimono in genere in termini semiquantitativi  
**s= forte (strong)      m= media (medium)      w= debole (weak)**

## ***Che cosa ci dice una "banda" in uno spettro IR***

- Parametri da osservare:***
- posizione (numero d'onda,  $\bar{\nu}$ )***
  - intensità (T%)***
  - forma***

***Posizione:*** è legata all'energia della vibrazione  
***Intensità:*** è legata all'efficienza nel trasferimento di energia  
***Forma:*** è legata all'interazione del gruppo funzionale con l'intorno;  
***gruppo funzionale "isolato" = banda stretta***  
***gruppo funzionale con forti interazioni = banda larga***



## Frequenze di stretching dei principali gruppi funzionali

<b>Tipo di legame</b>	<b>Regione di assorbimento (cm<sup>-1</sup>)</b>
C—C, C—O, C—N	1300-800
C=C, C=O, C=N, N=O	1900-1500
C≡C, C≡N	2300-2000
C—H, O—H, N—H	3800-2700

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

K= 5 x 10<sup>5</sup> dine/cm

legame singolo

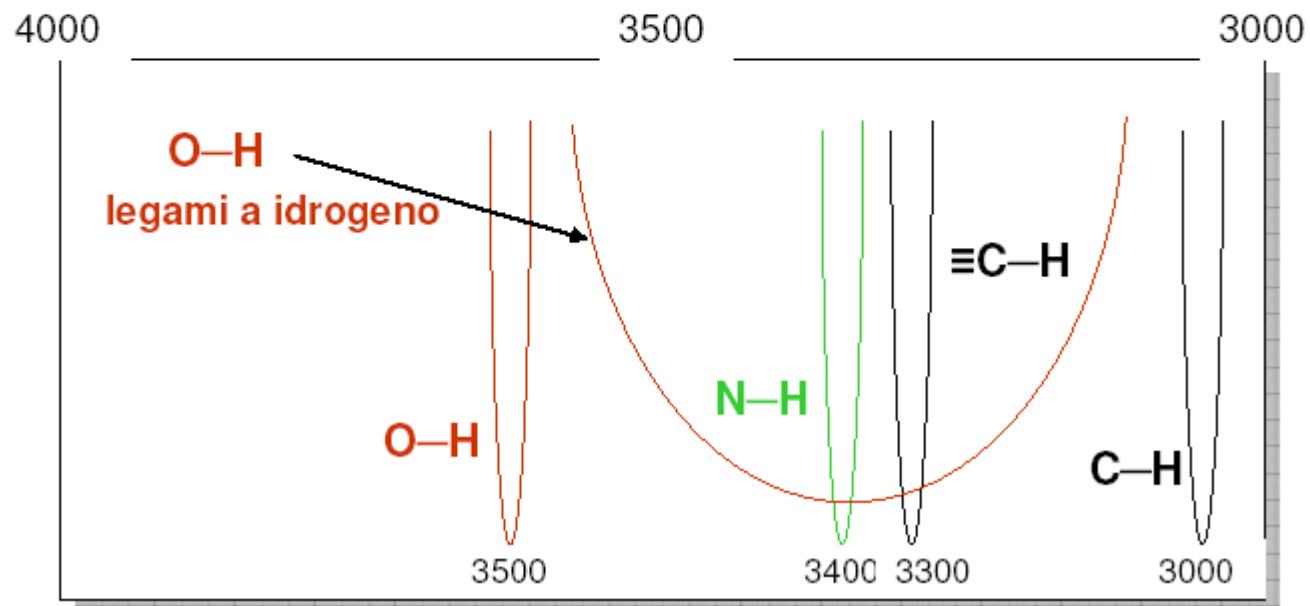
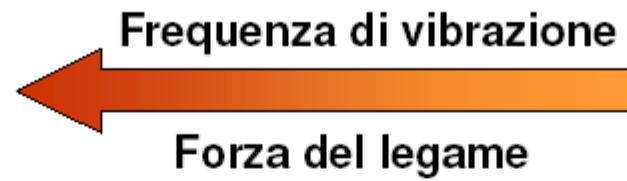
K= 10 x 10<sup>5</sup> dine/cm

legame doppio

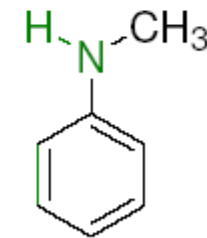
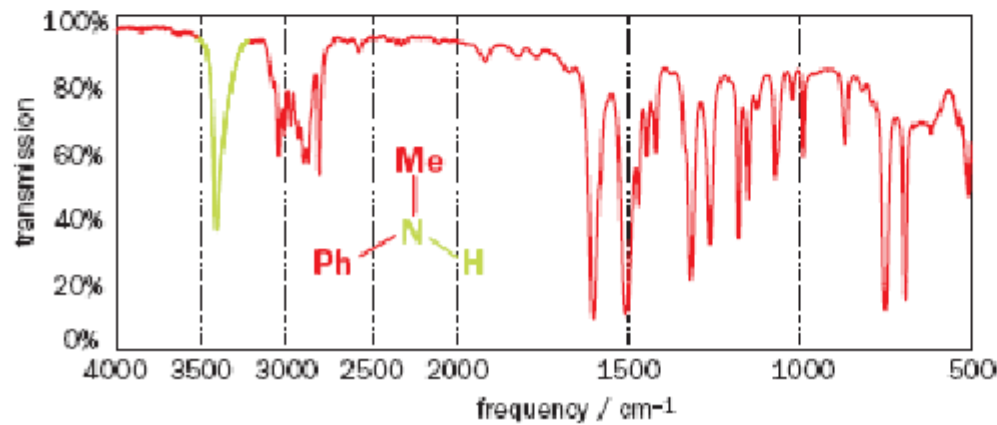
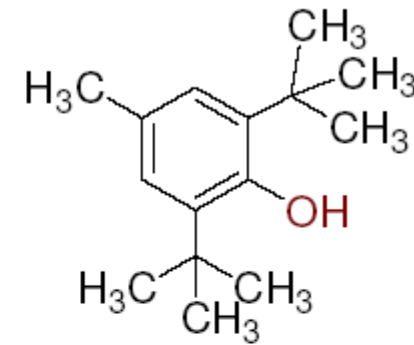
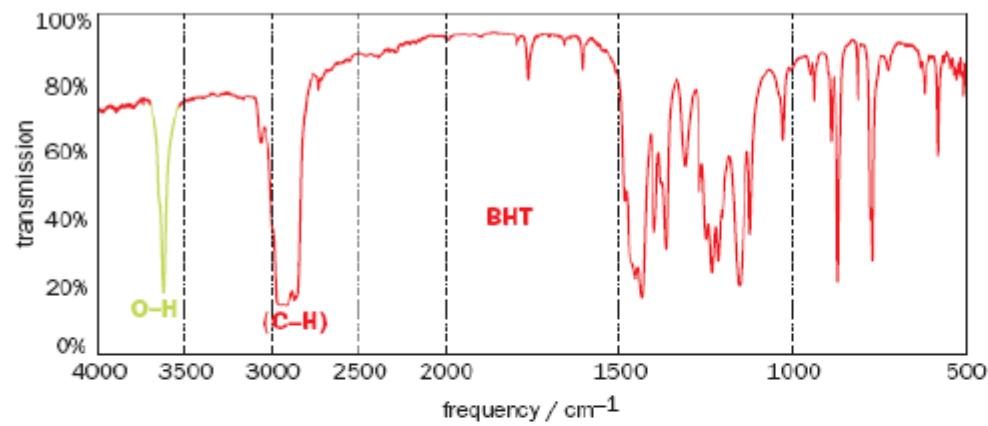
K= 15 x 10<sup>5</sup> dine/cm

legame triplo

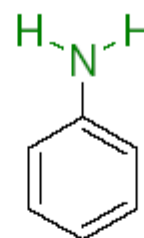
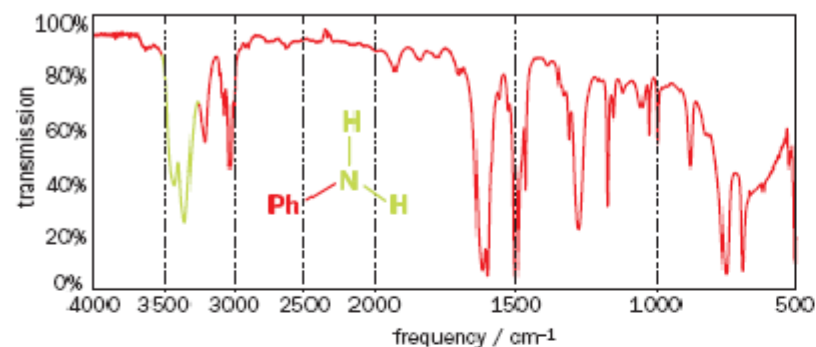
## Spettroscopia IR: regione X-H



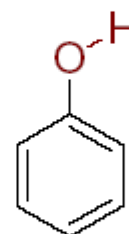
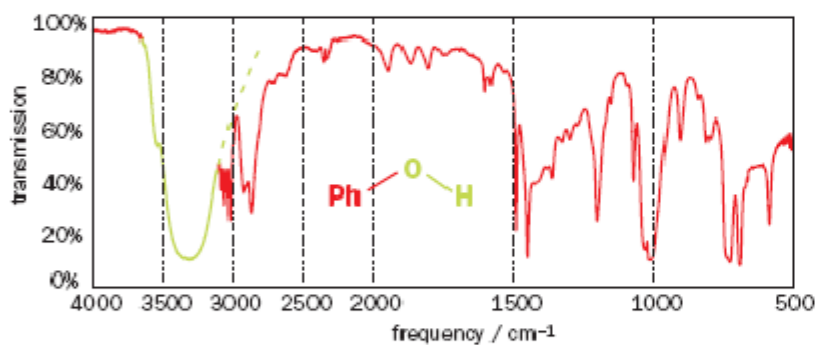
# Spettroscopia IR: regione X-H



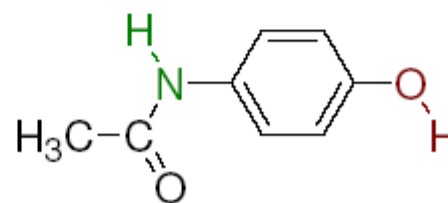
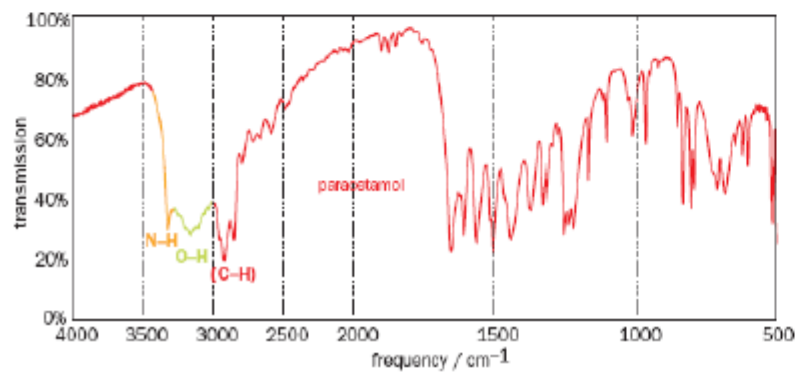
# Spettroscopia IR: regione X-H



Stretching simmetrico e  
asimmetrico



Legami a idrogeno



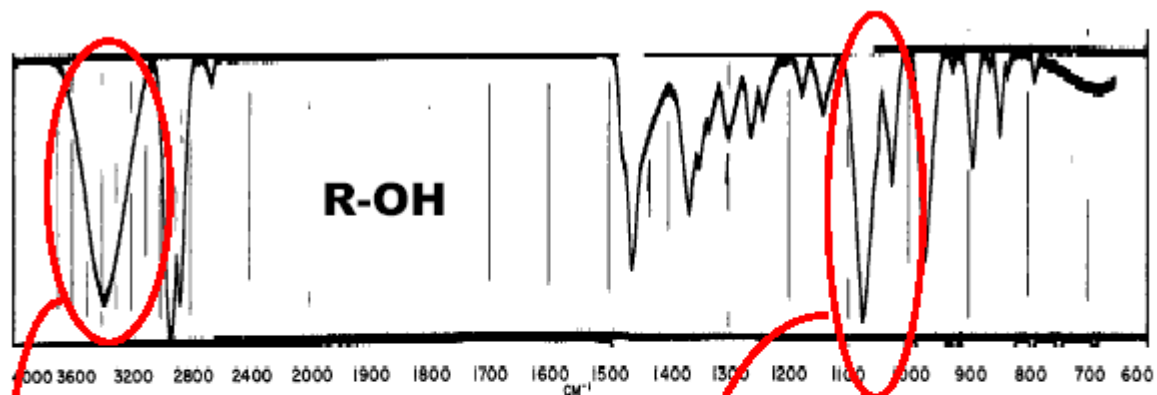


# Gruppi funzionali: GRUPPO ALCOLICO

Gli alcoli presentano due legami caratteristici:

C-O-H e C-O-H

$\bar{\nu}_{\text{OH}}$  3000-3600  $\text{cm}^{-1}$   
 $\bar{\nu}_{\text{CO}}$  1000-1300  $\text{cm}^{-1}$



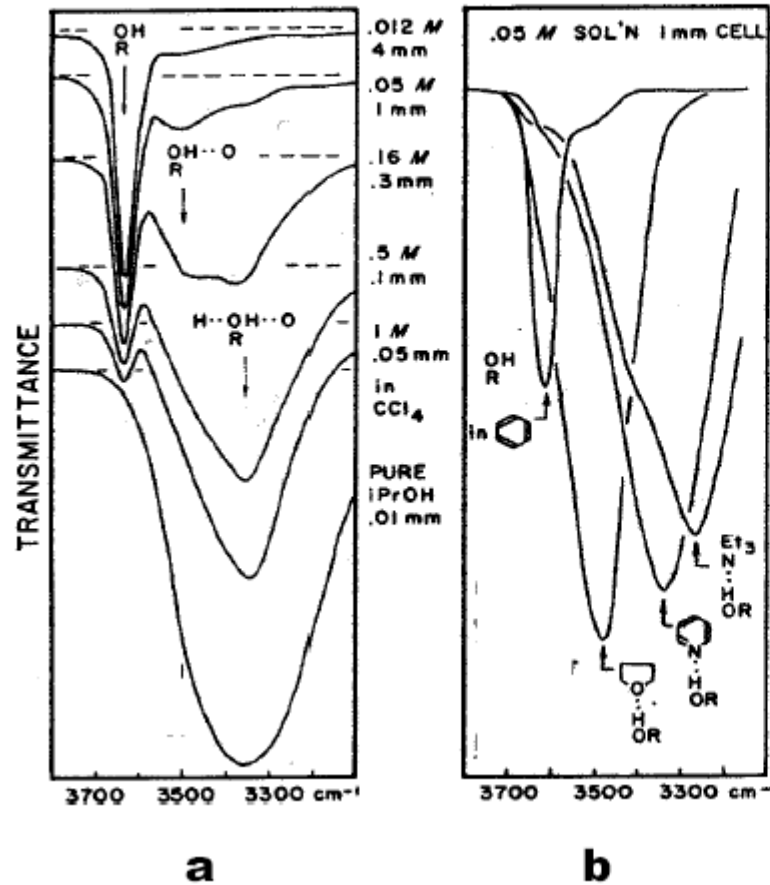
**Stretching del gruppo O-H (legato a legame ad H)**

Solo gli alcoli

**Stretching del gruppo C-O**

Sia alcoli che eteri

## Il gruppo -O-H



Il gruppo O-H degli alcoli assorbe la radiazione elettromagnetica nella zona 3000-3700  $\text{cm}^{-1}$ .

**O-H libero:** banda stretta non molto intensa a 3600  $\text{cm}^{-1}$ .

**O-H legato a legame ad H:** banda larga intensa centrata a circa 3300  $\text{cm}^{-1}$ .

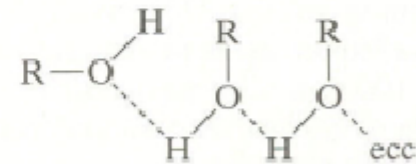
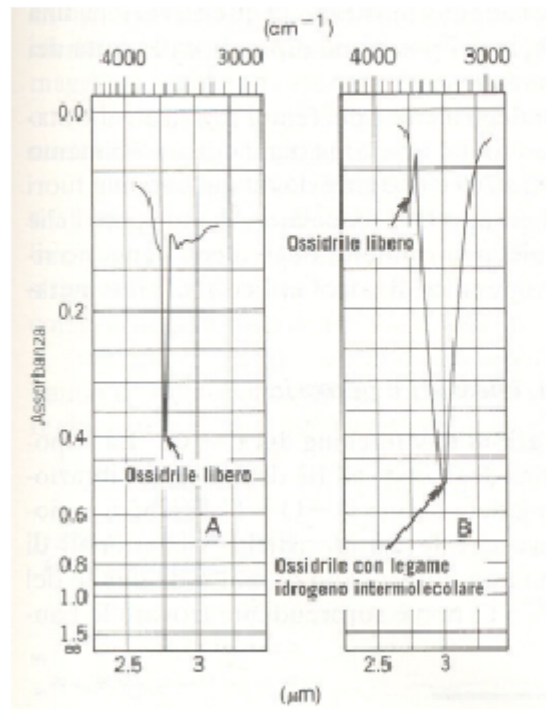
La formazione del legame ad H dipende da:

- concentrazione (vedi a)
- interazione con il solvente (vedi b)

## Stretching O-H

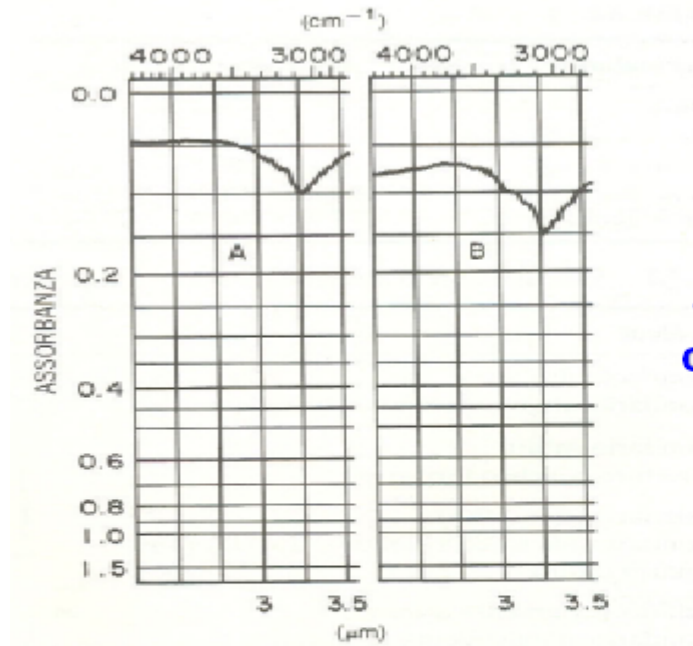
O-H liberi: assorbimento intenso:  $3650-3584\text{ cm}^{-1}$

O-H con legami idrogeno intermolecolari:  $3550-3200\text{ cm}^{-1}$

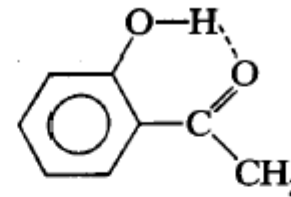


- A. 0.03 M in  $\text{CCl}_4$ ,  $\nu=3623\text{ cm}^{-1}$ , composto monomero
- B. 1.00 M in  $\text{CCl}_4$ ,  $\nu=3333\text{ cm}^{-1}$ , composto polimerico

## Legami Idrogeno intramolecolare

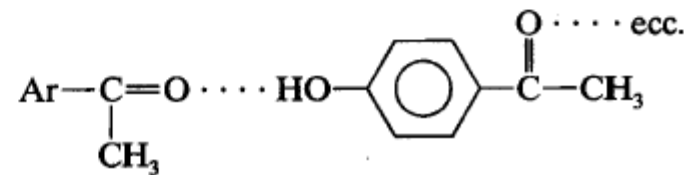


- A. 0.03 M in  $\text{CCl}_4$ ,  $\nu=3077 \text{ cm}^{-1}$ ,  
composto monomerico  
(spessore cella 0.41 cm)
- B. 1.00 M in  $\text{CCl}_4$ ,  $\nu=3077 \text{ cm}^{-1}$ ,  
composto monomerico  
(spessore cella 0.015 cm)

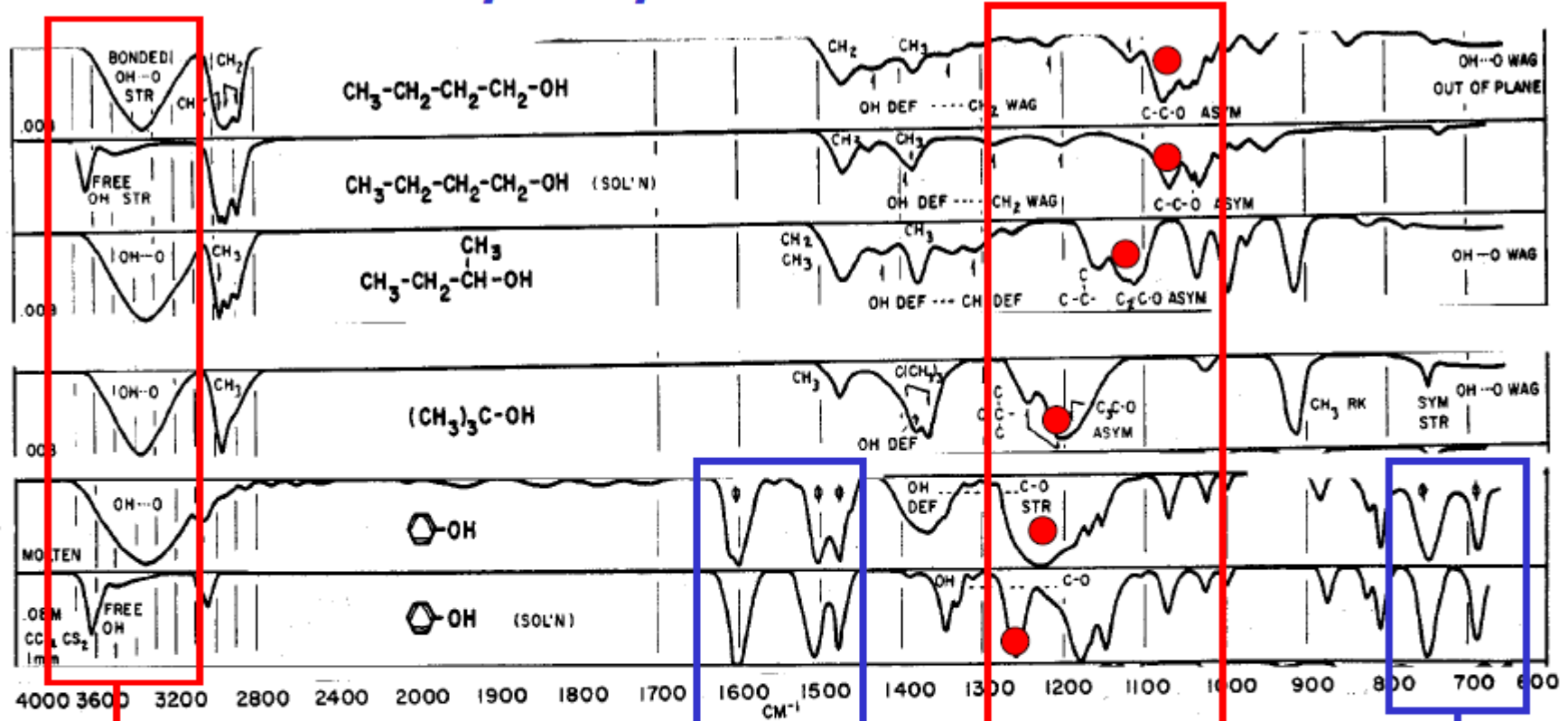


Se il legame idrogeno è intramolecolare, come nell'*o*-idrossiacetofenone, la banda di assorbimento dello stretching O-H è poco intensa e il numero d'onda è indipendente dalla concentrazione.

Il *p*-idrossiacetofenone passa da  $3600 \text{ cm}^{-1}$  in soluzione diluita in  $\text{CCl}_4$  a  $3100 \text{ cm}^{-1}$  come composto puro.



## Esempi di spettri IR di alcoli

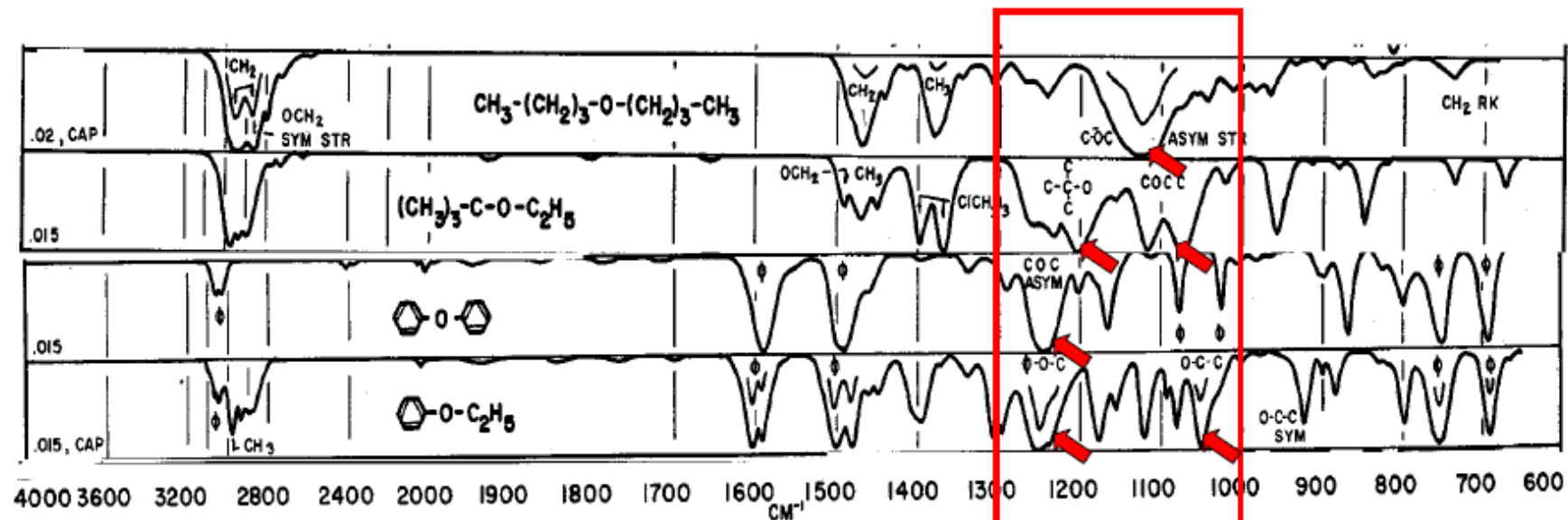


**Zona di stiramento  
del gruppo O-H**

**Zona di stiramento  
del legame C-O**

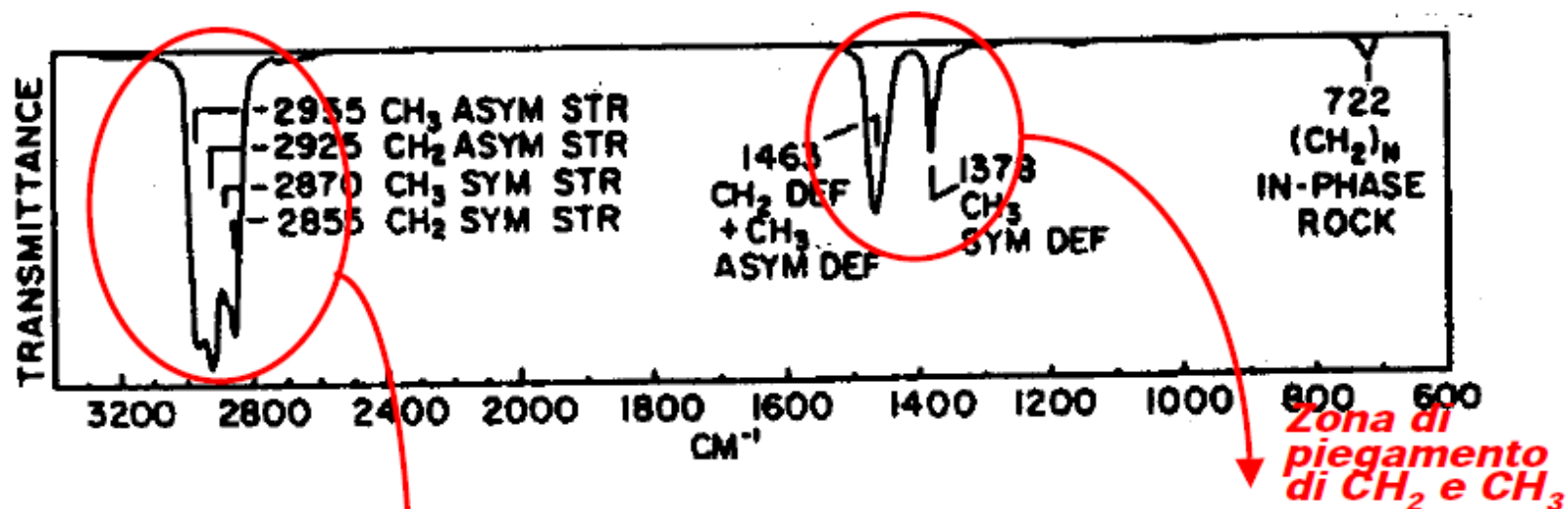
**Sistema  
aromatico**

## Esempi di spettri IR di eteri

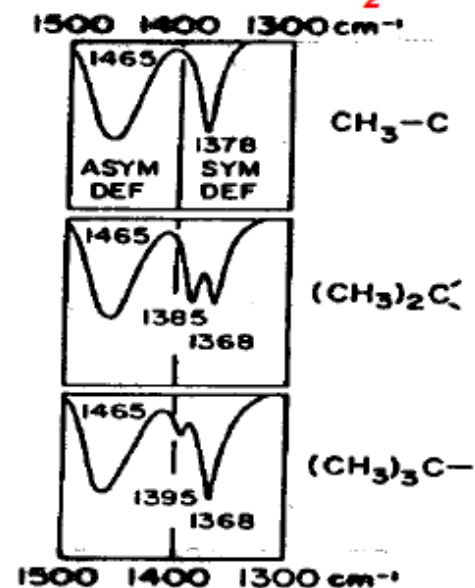


**Stiramento del sistema C-O-C: una banda se gli eteri sono simmetrici, 2 bande se gli eteri sono asimmetrici**

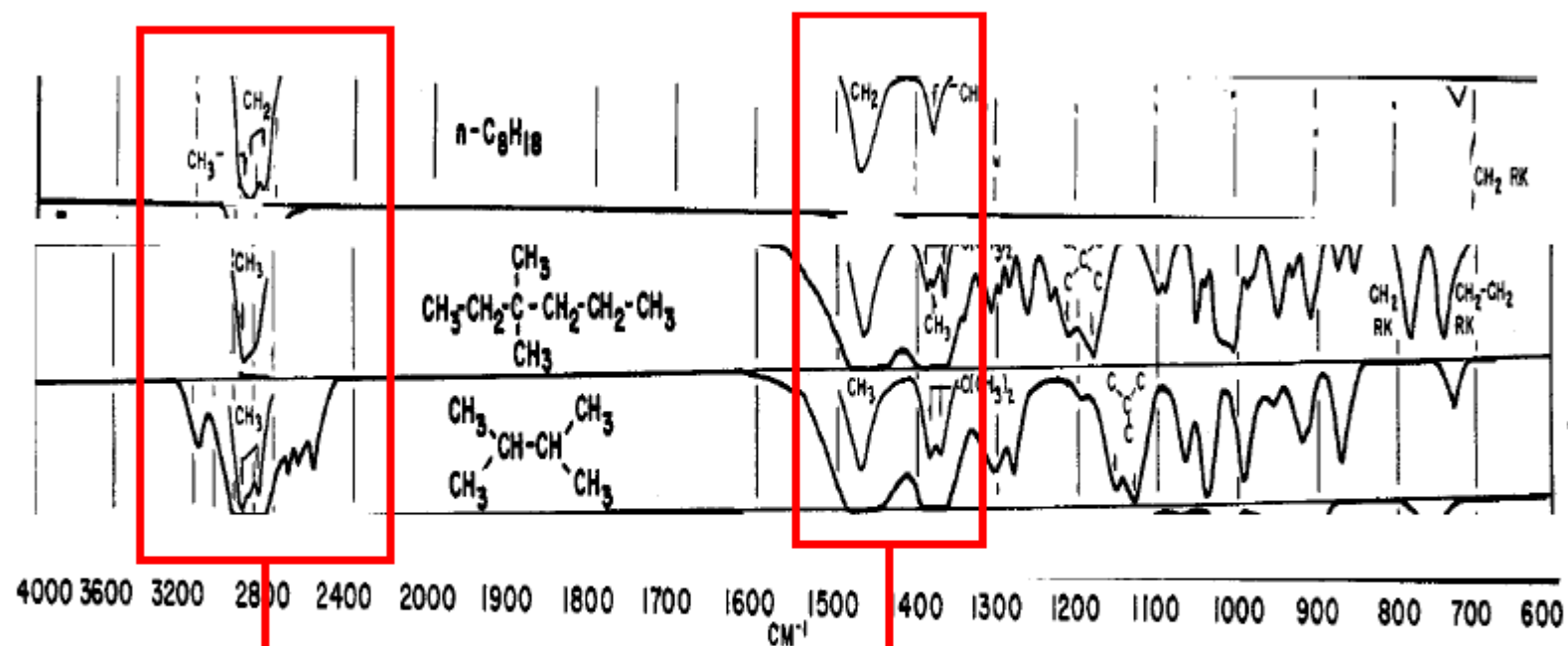
## Classi di composti: idrocarburi saturi



**Zona di stiramento  
 dei legami C-H:  
 Di norma a  $\bar{\nu} < 3000 \text{ cm}^{-1}$**



## Esempi di spettri IR di idrocarburi saturi



**Zona di stiramento  
dei legami C-H**

**Zona di piegamento dei  
gruppi  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$**



## Spettroscopia IR: legami multipli

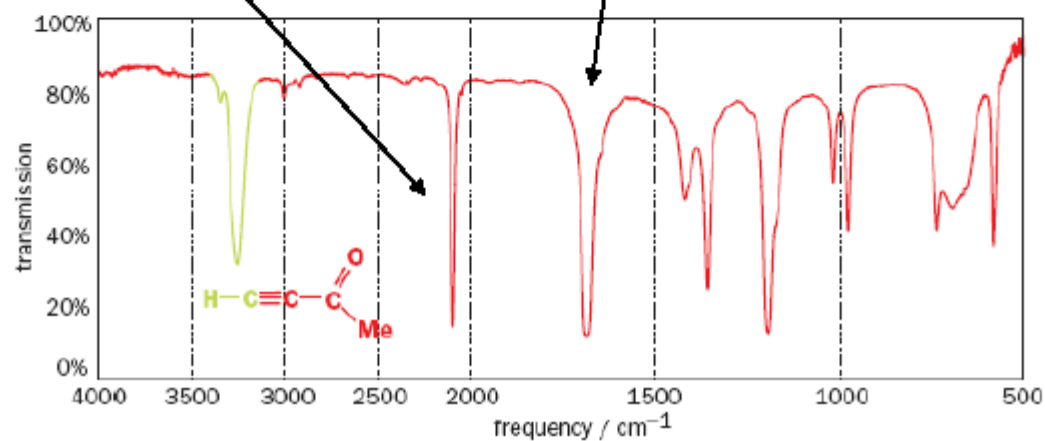
**$\text{C}\equiv\text{N}$  2260-2215  $\text{cm}^{-1}$  (forte)**

**$\text{C}\equiv\text{C}$  2150-2100  $\text{cm}^{-1}$  (variabile)**

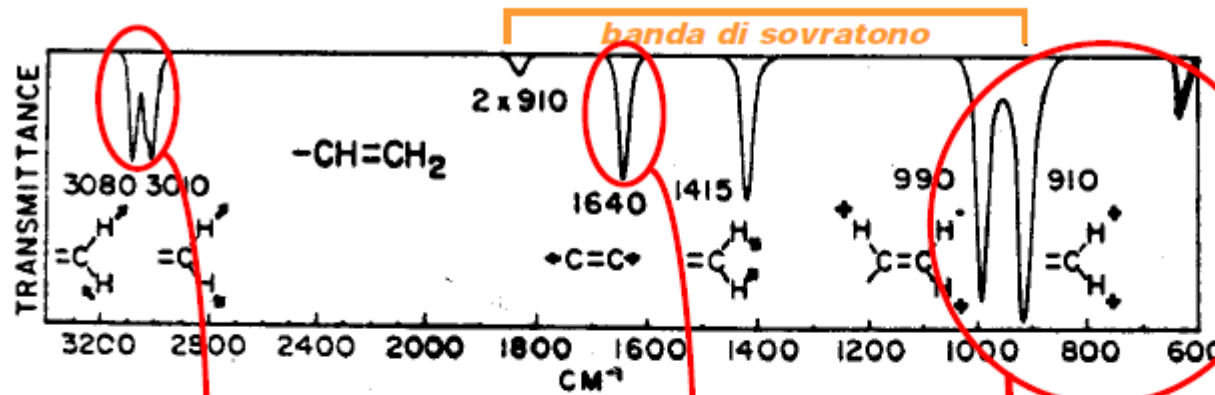
**$\text{C}=\text{O}$  1900-1650  $\text{cm}^{-1}$  (forte)**

**$\text{C}=\text{C}$  1660-1600  $\text{cm}^{-1}$  (variabile)**

**$\text{C}=\text{N}$  1680-1640  $\text{cm}^{-1}$  (debole)**



## Classi di composti: alcheni



**Stiramento dei gruppi C-H: di norma a  $\nu > 3000 \text{ cm}^{-1}$**

**Stiramento del doppio legame**

*La banda è poco intensa perché nel corso della vibrazione il momento di dipolo varia di poco!*

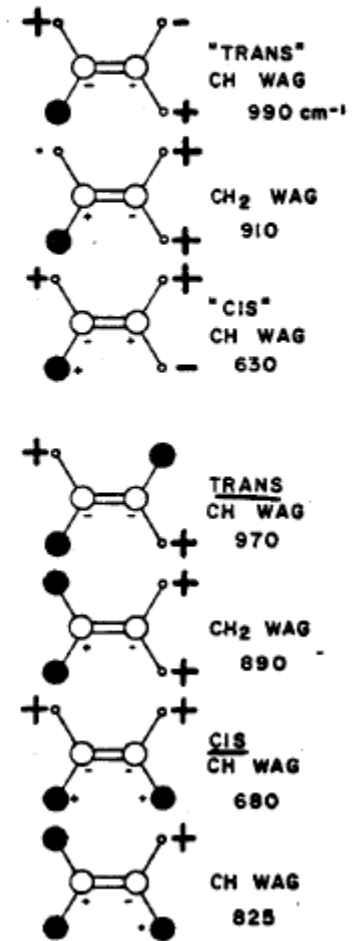
**Piegamenti fuori del piano**

### Riassunto delle bande di piegamento fuori del piano

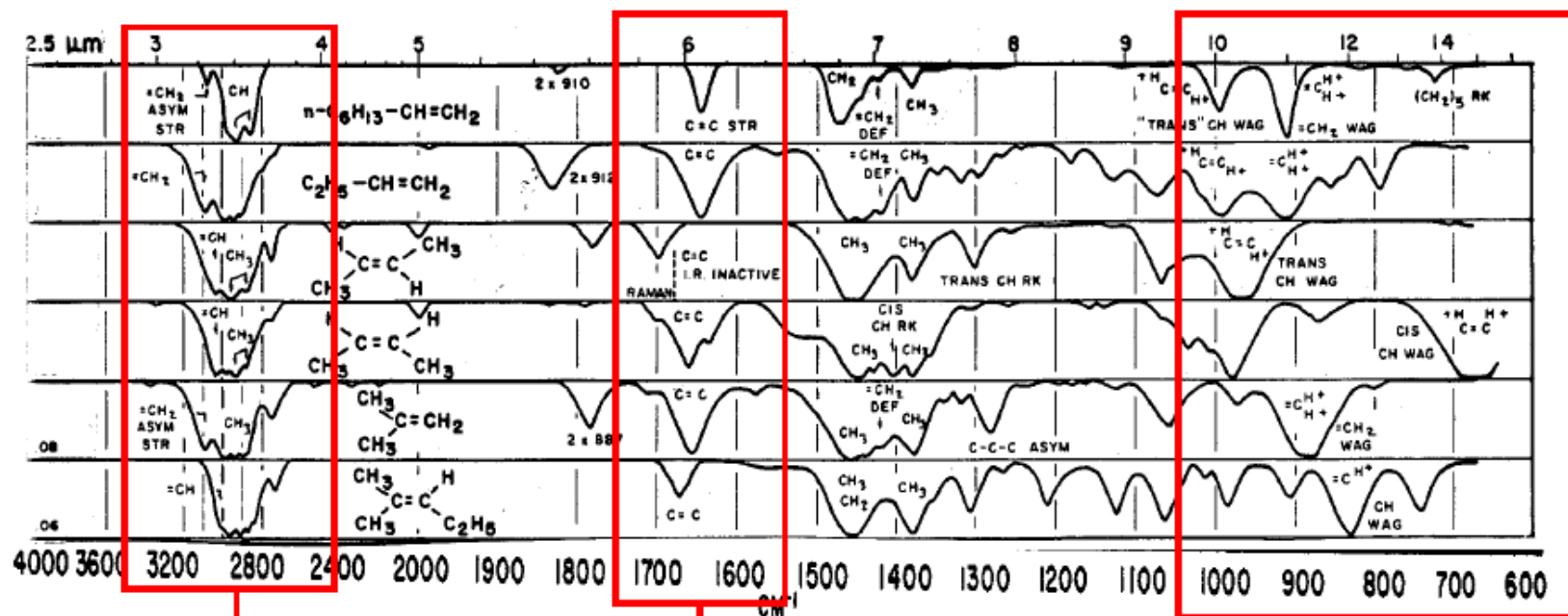
**Monosostituito: 3 bande (1000, 900, 650 debole)**

**Disostituito:**  
*trans*, 1 banda (1000)  
 terminale, 1 banda (900)  
*cis*, 1 banda (700)

**Trisostituito: 1 banda (800-850)**



## Esempi di spettri IR di alcheni



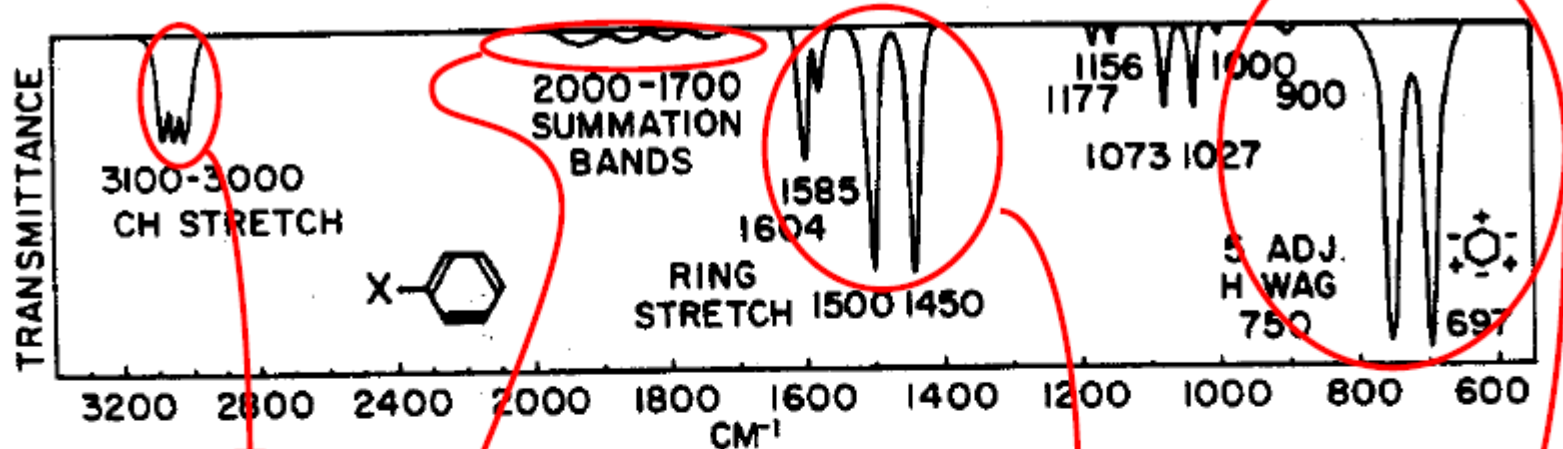
**Zona di stiramento  
dei legami C-H**

**Zona di stiramento  
dei legami C=C**

**Zona di piegamento  
fuori del piano  
dei legami =C-H**

**Questa zona è di  
difficile interpretazione  
e va esaminata con cautela!**

## Classi di composti: idrocarburi aromatici



**Stiramento dei gruppi C-H: di norma a  $\nu > 3000 \text{ cm}^{-1}$**

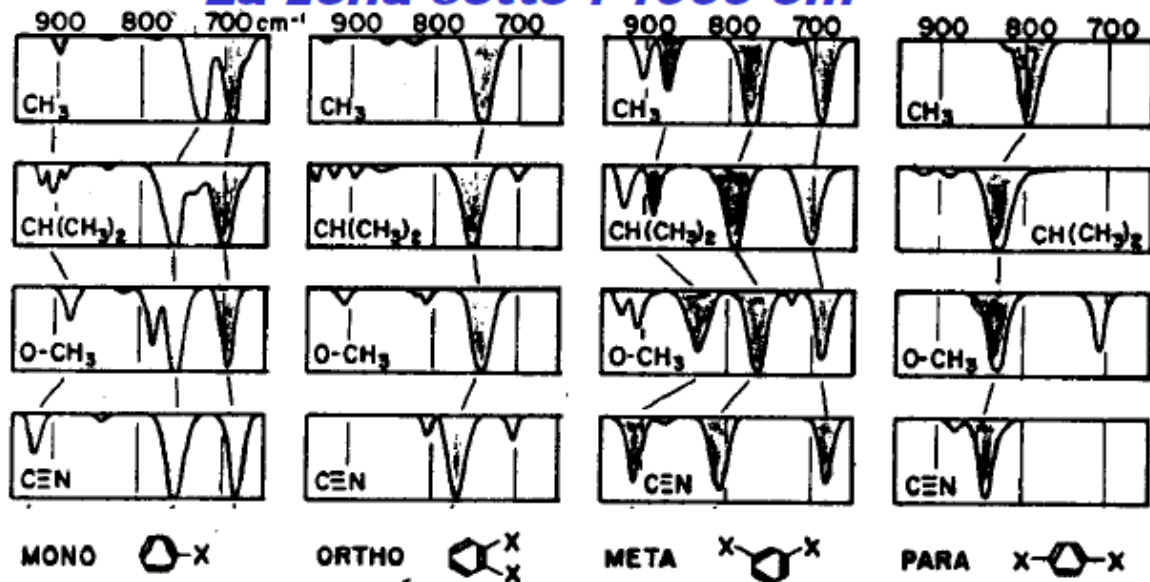
**Stiramento dei doppi legami (simm. e asimmm.)**

**Piegamenti fuori del piano (C-H e C-C)**

**Bande di sovratono e di somma**

**Possono essere utili per conoscere il tipo di sostituzione sull'anello aromatico ma sono informazioni che vanno prese con cautela**

### La zona sotto i 1000 cm<sup>-1</sup>

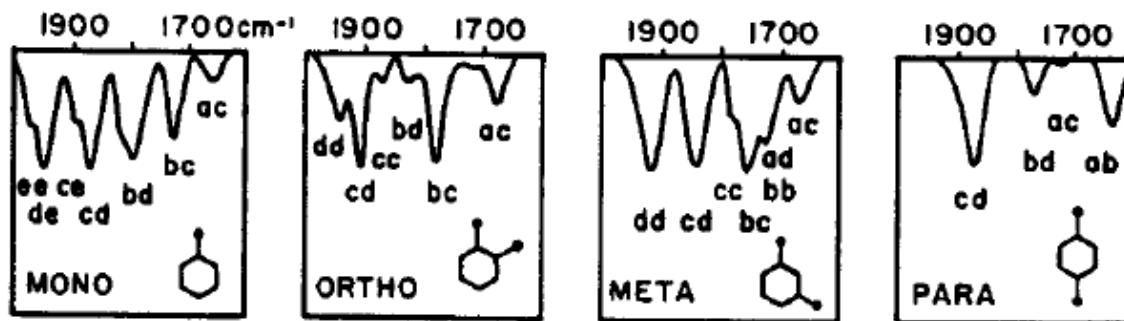


**Monosostituito:**  
2 bande (750, 700)

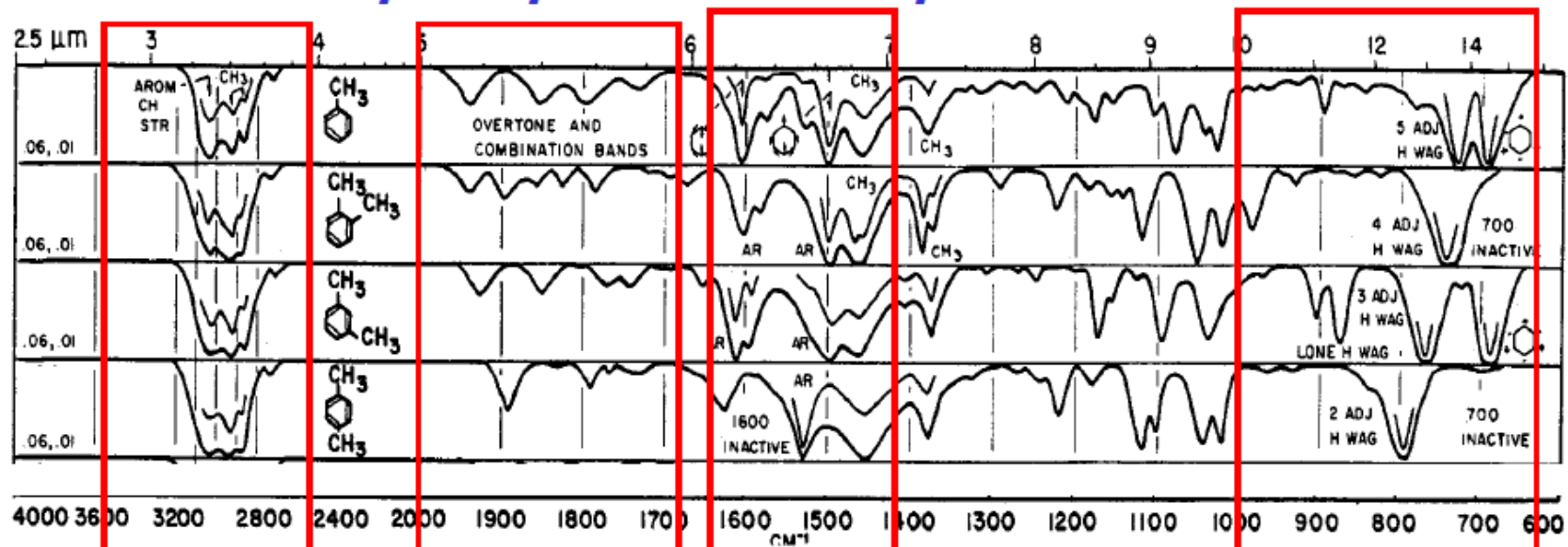
**Disostituito:**  
Orto - 1 banda (750)  
Para - 1 banda (850)  
Meta - 3 bande (900, 800, 700)

### La zona 1700-2000 cm<sup>-1</sup>

**Sono bande poco intense che possono essere nascoste da altri gruppi funzionali (es: C=O)**



## Esempi di spettri IR di composti aromatici



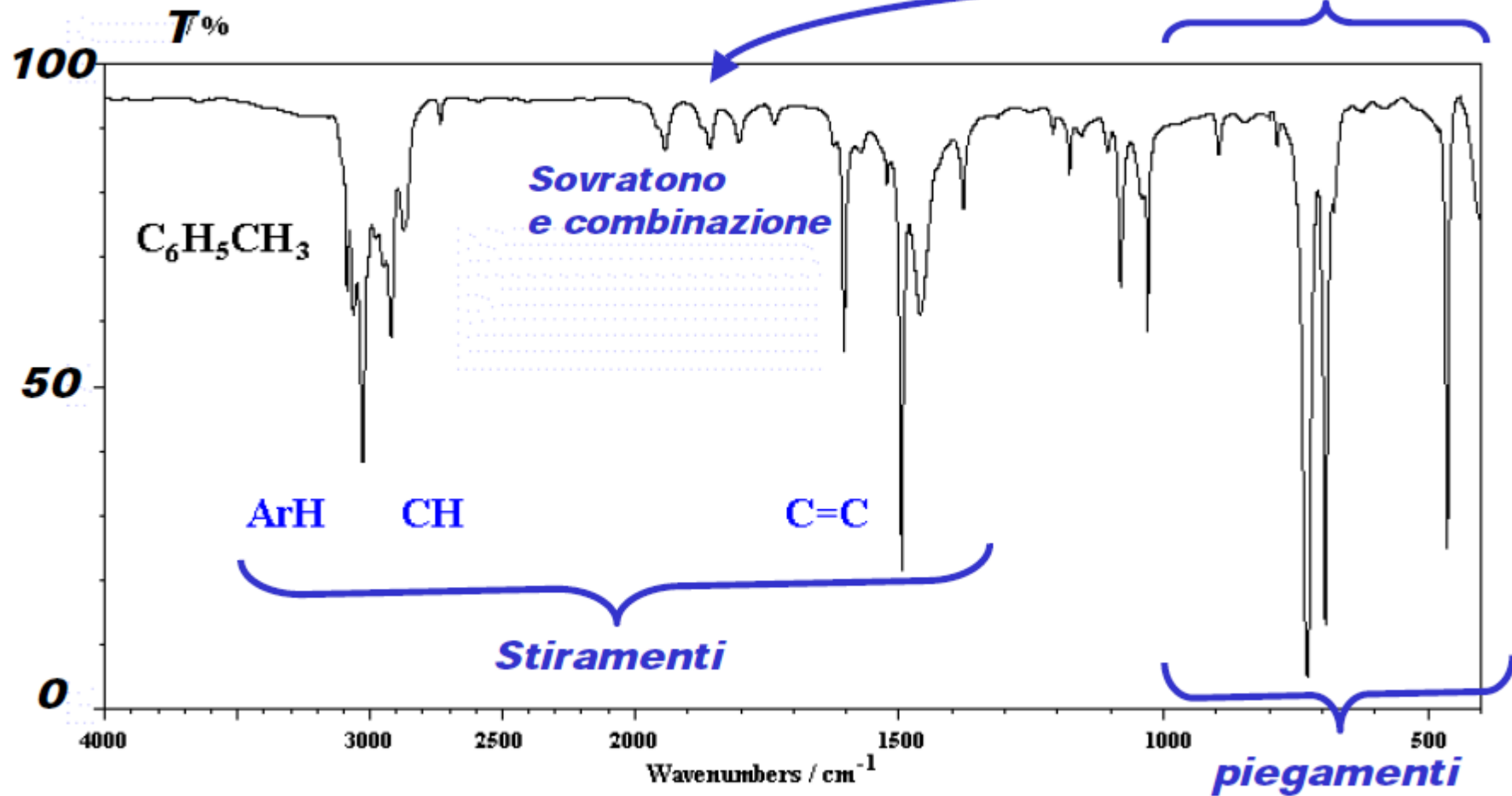
**Zona di stiramento  
dei legami C-H**

**Zona di stiramento  
dei legami C=C**

**Zona delle bande di  
Sovratono e combinazione**

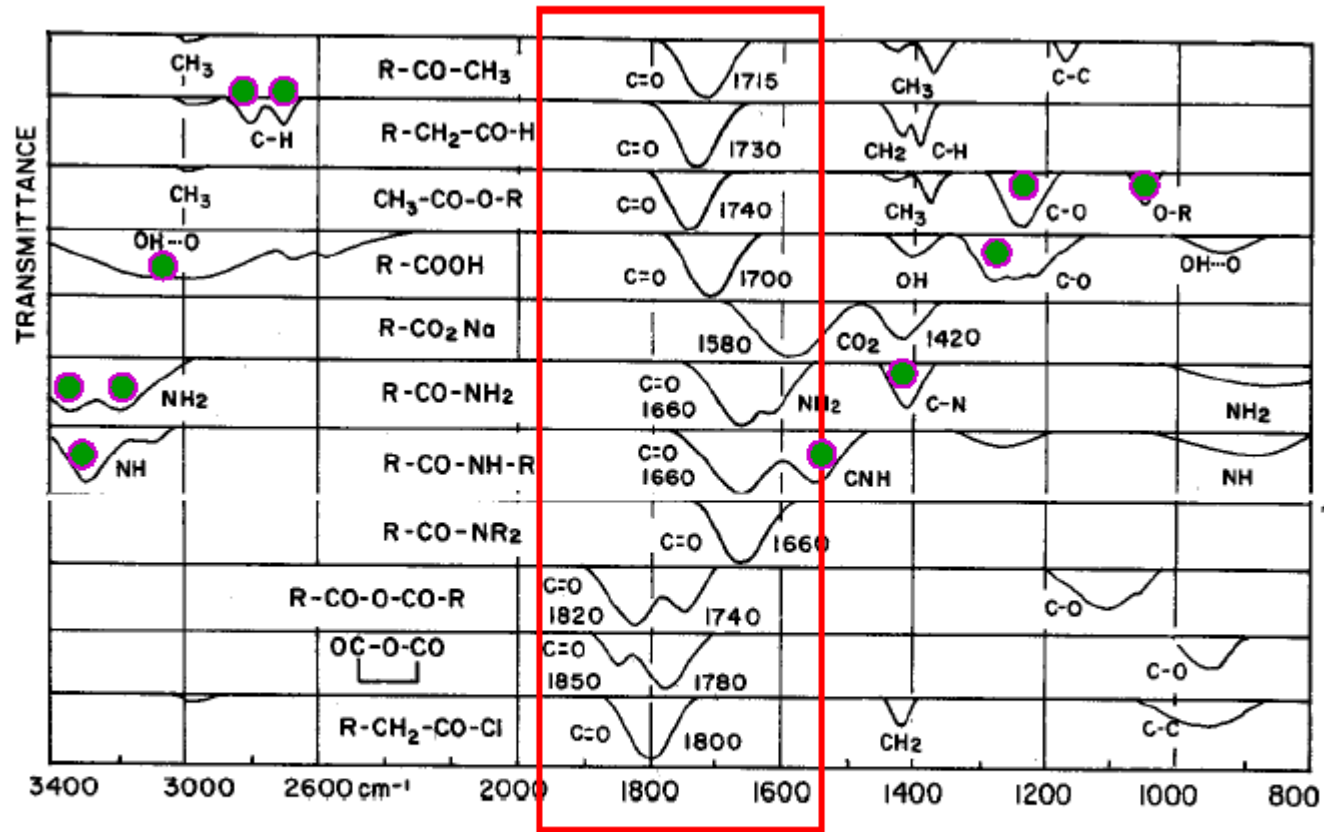
**Zona di piegamento  
fuori del piano  
dei legami Ar-H e  
dei C di anello**

## Spettro IR del toluene





# Gruppi funzionali: GRUPPO CARBONILE



● Bande di controllo/conferma

zona di stiramento del carbonile

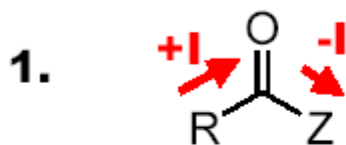


**Tabella sinottica della posizione della banda di stiramento del carbonile e della posizione delle bande di controllo**

<b>Composto</b>	<b>C=O <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>Altre bande</b>
<b>Alogenuro acilico (RCOX)</b>	<b>1800</b>	
<b>Anidride ciclica (RCOOCOR)</b>	<b>&gt;1800 - &lt;1800 +</b>	<b>1000-1100 C-O</b>
<b>Anidride aciclica (RCOOCOR')</b>	<b>&gt;1800 + &lt;1800 -</b>	<b>1000-1100 C-O</b>
<b>Estere (RCOOR')</b>	<b>1740</b>	<b>1000-1300 C-O (2 bande)</b>
<b>Aldeide (RCOH)</b>	<b>1730</b>	<b>2750-2850 C-H (2 bande)</b>
<b>Chetone (RCOR')</b>	<b>1715</b>	
<b>Acido carbossilico (RCOOH)</b>	<b>1700</b>	<b>3000 O-H molto larga 1000-1300 C-O (1 banda)</b>
<b>Ammide primaria (RCONH<sub>2</sub>)</b>	<b>1680</b>	<b>3200, 3300 N-H (2 bande) 1450 C-N</b>
<b>Ammide secondaria (RCONHR)</b>	<b>1680</b>	<b>3300 N-H (1 banda) 1550 C-N</b>
<b>Ammide terziaria (RCONR<sub>2</sub>)</b>	<b>1660</b>	
<b>Sale acido carbossilico (RCOONa)</b>	<b>1580</b>	<b>1420 (sec. banda CO<sub>2</sub>)</b>

## Fattori che influenzano la posizione della banda del carbonile

- **induttivi; 2. coniugativi; 3. legame ad idrogeno; 4. dimensione anello**



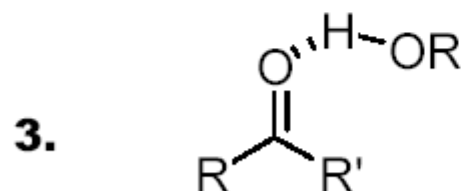
**+I: sposta la banda a valori più bassi**  
**- I: sposta la banda a valori più alti**

**prevale nei cloruri  
e negli esteri**



**sposta la banda a valori  
più bassi**

**prevale nelle ammidi**

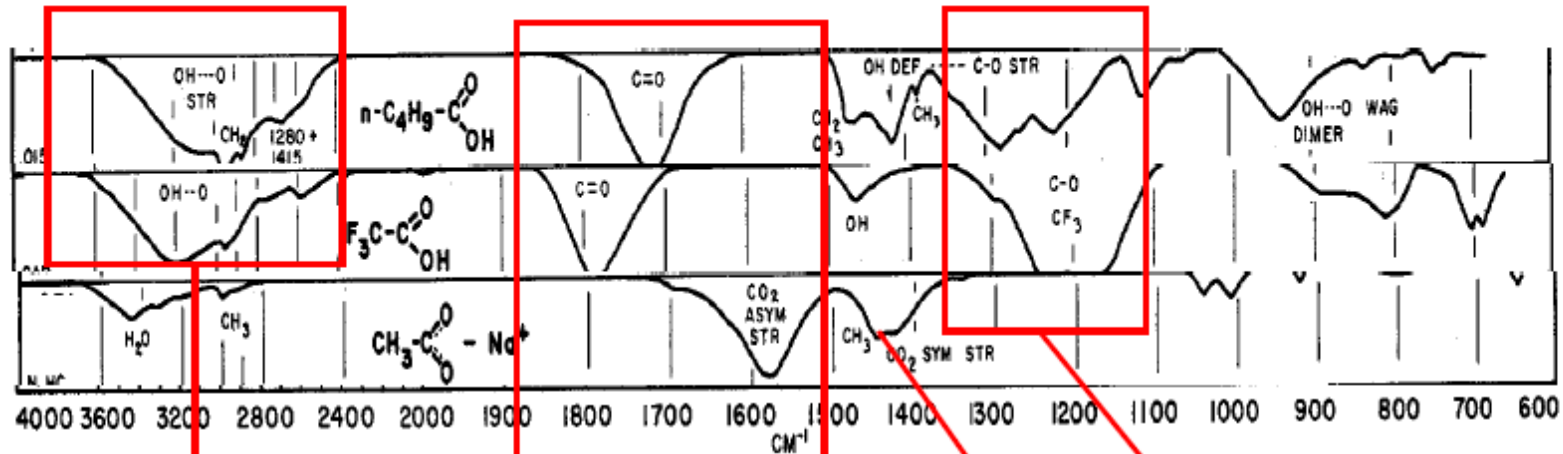


**sposta la banda a valori  
più bassi**

- **La posizione della banda si sposta a valori di numero d'onda più alti al diminuire della dimensione d'anello**

valore di riferimento: stretching del C=O dell'acetone a **1715** cm<sup>-1</sup>

## Esempi di spettri di acidi carbossilici e di un carbossilato



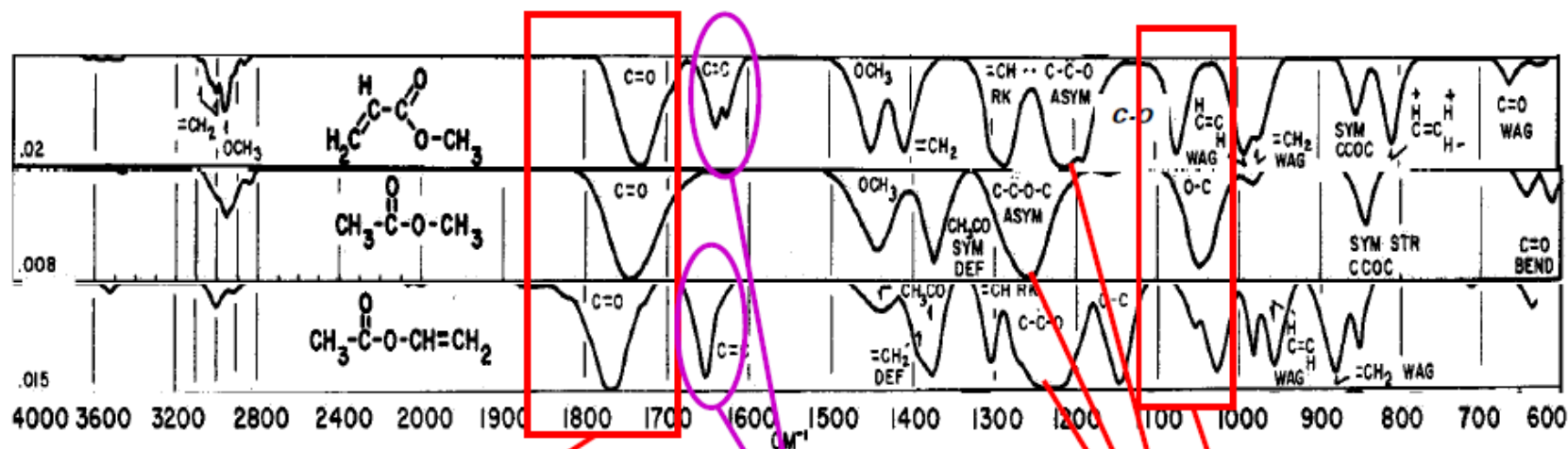
**stiramento O-H  
legato a legame  
ad H con il C=O**

**zona di stiramento  
della banda del C=O;  
dipendenza da  
sostituenti -I**

**stiramento del C-O**

**seconda banda  
stiramento simmetrico  
COO-**

## Esempi di spettri di esteri

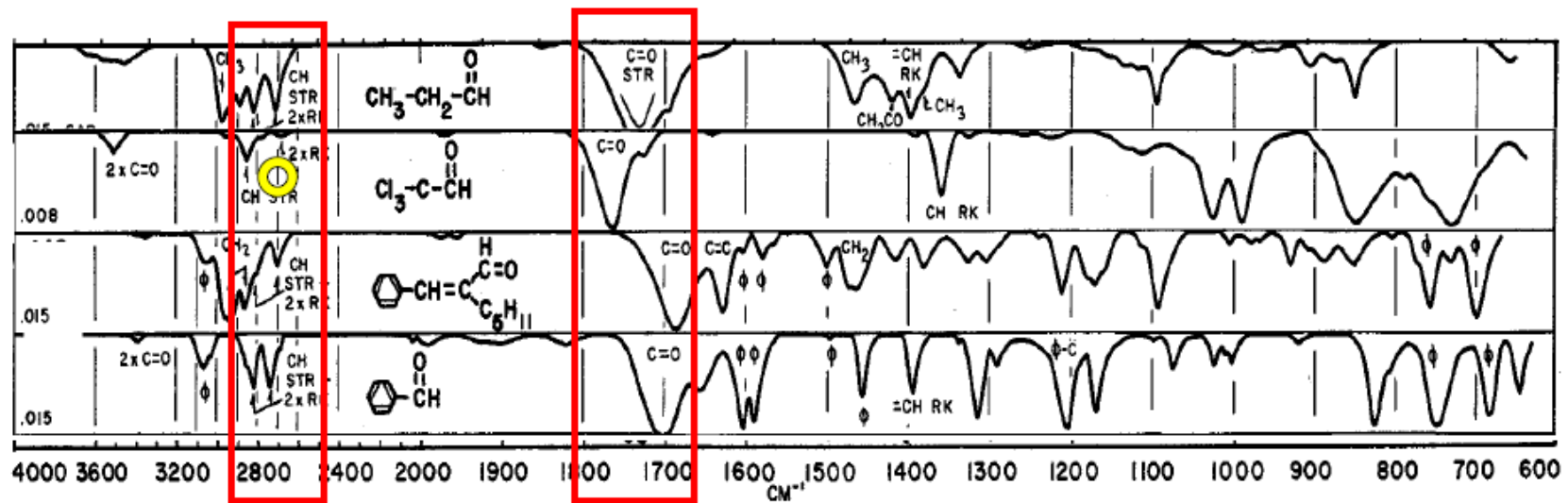


**Zona del carbonile: la banda è spostata a valori più bassi per coniugazione con il C=O; più alti per coniugazione con O in quanto il doppietto di e dell'ossigeno è meno disponibile alla coniugazione con il C=O**

**stiramento doppio legame**

**Stiramento del sistema C-O-C asimmetrico e simmetrico**

## Esempi di spettri di aldeidi



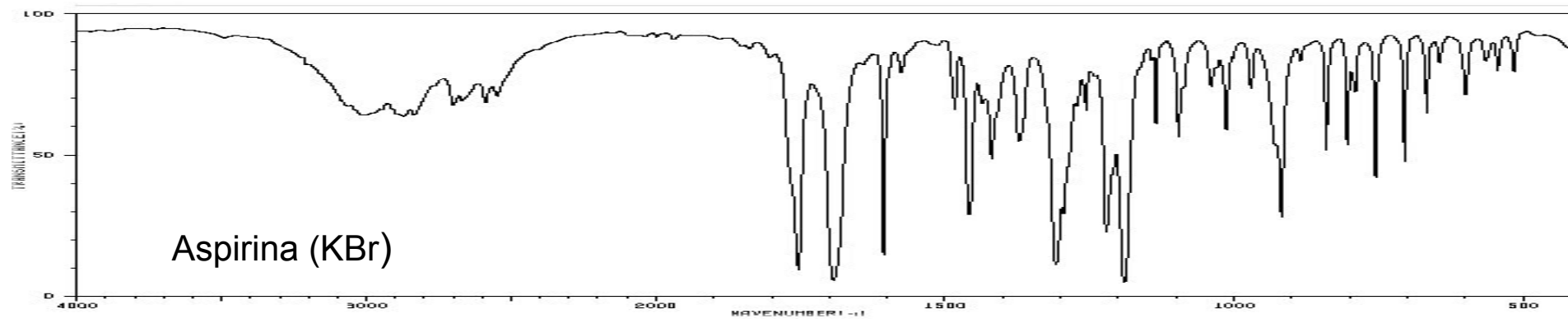
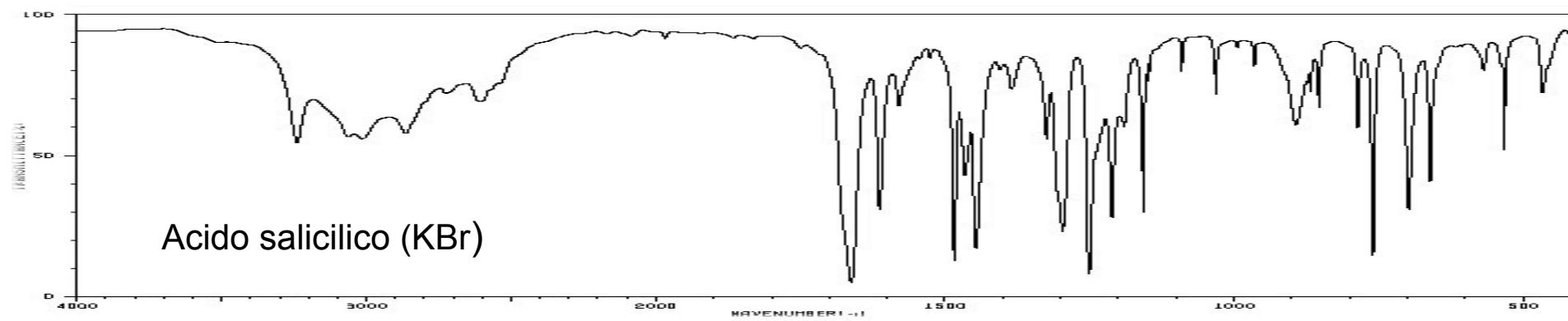
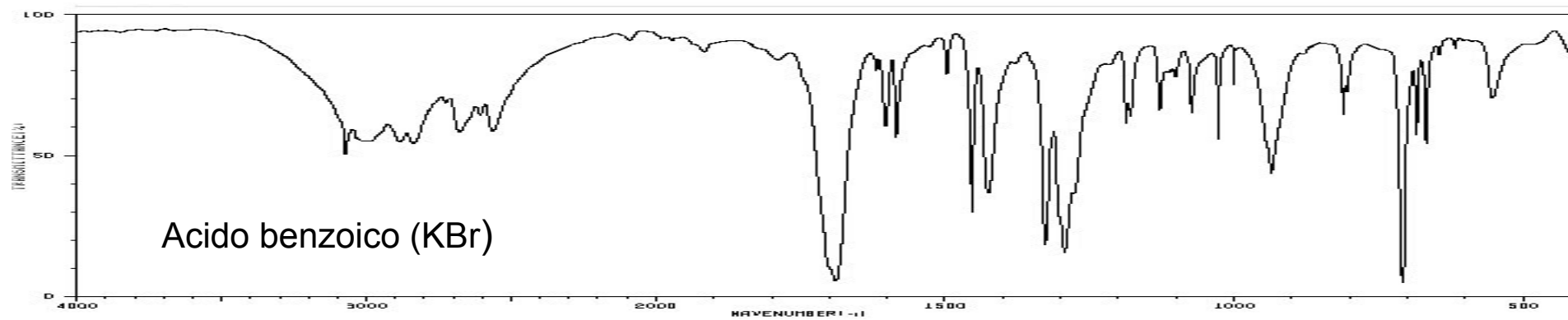
**zona del CO-H**

**le due bande sono assenti!**

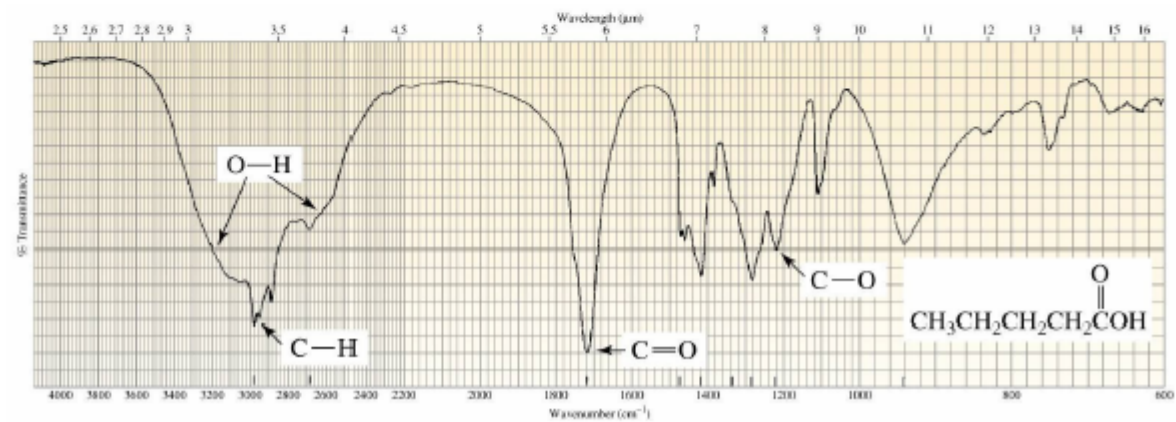
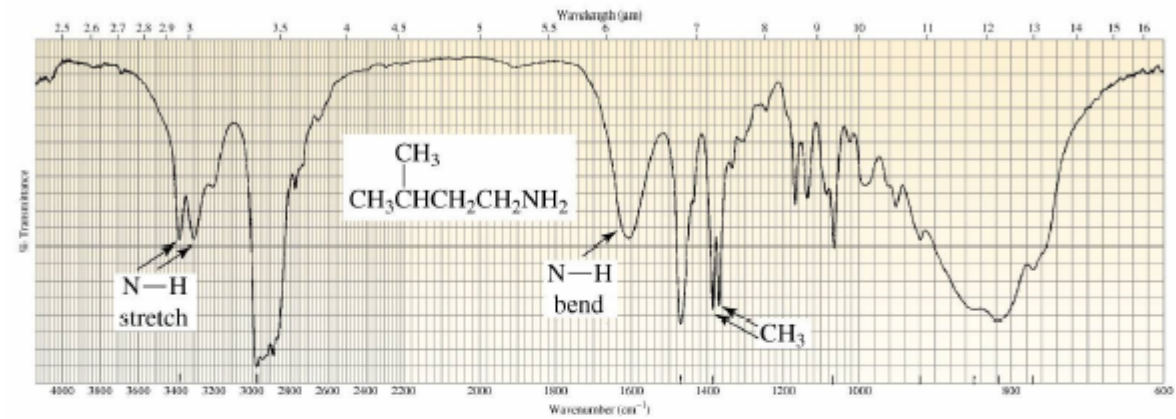
**zona del C=O**

## Spettroscopia IR: legami singoli e impronta digitale

Frequenza (cm <sup>-1</sup> )	Forza	Gruppo	Commenti
1650-1550	medio	NH <sub>2</sub>	bending (+ 1350)
1470-1440	medio	CH <sub>2</sub>	bending
1380 ca	medio	CH <sub>3</sub>	bending (+ 1450)
1350 ca	forte	NO <sub>2</sub>	stretching simmetrico
1350-1310	forte	SO <sub>2</sub>	stretching antisimmetrico
1300-1250	forte	P=O	stretching
1120-1160	forte	SO <sub>2</sub>	stretching simmetrico
1100 ca	forte	C-O	stretching
1000-950	forte	C=CH	bending
750 e 690 ca	forte	Ar-H	bending oop, 5 adiacenti
750 ca	forte	Ar-H	bending oop, 4 adiacenti
700 ca	forte	C-Cl	stretching

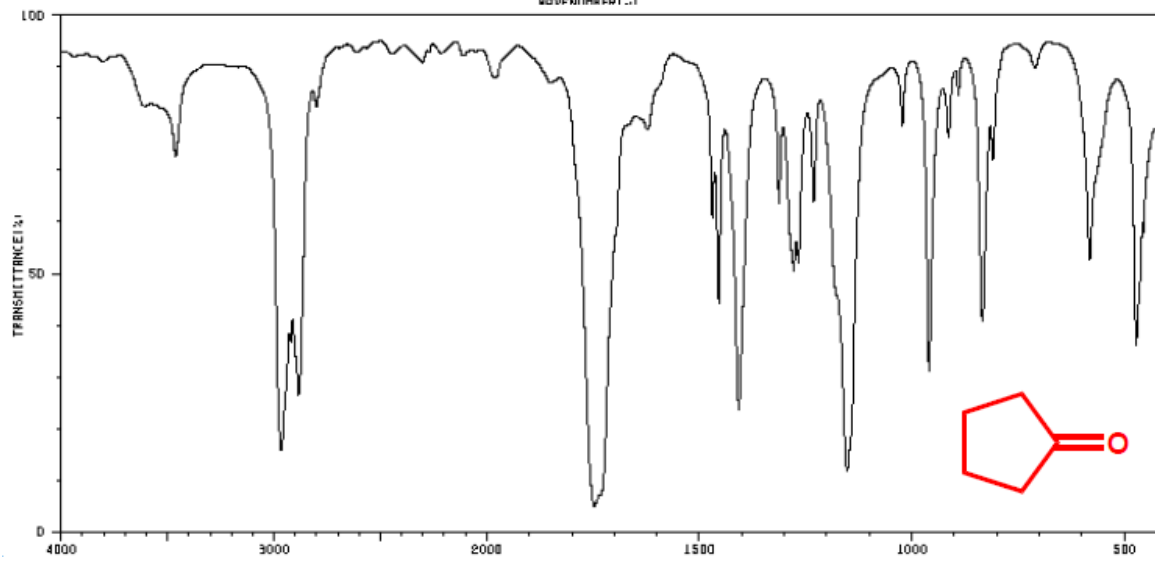
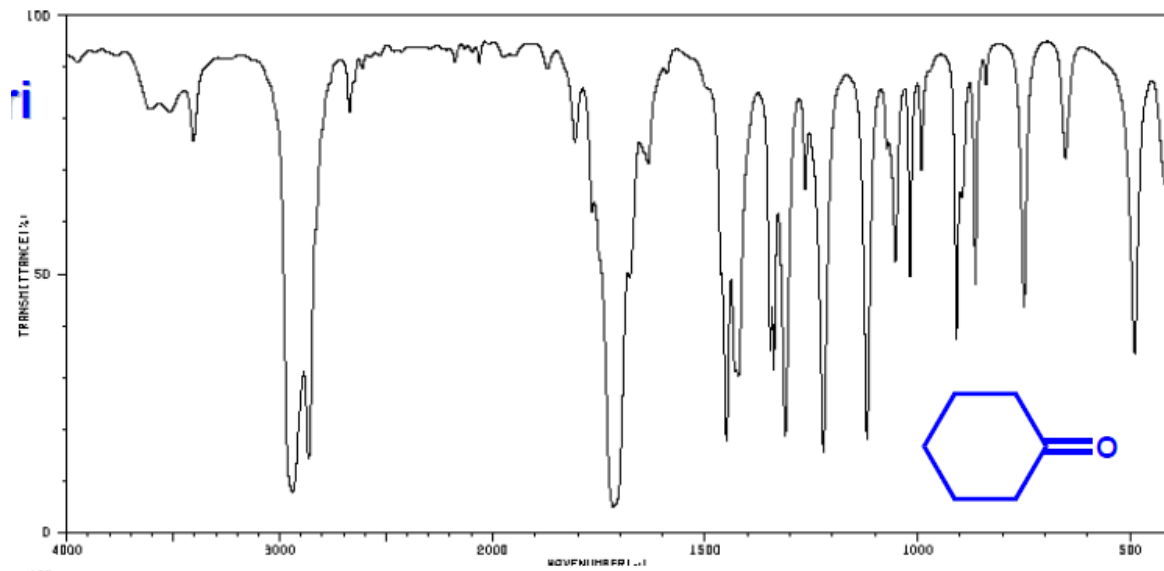


## Spettroscopia IR: altri esempi



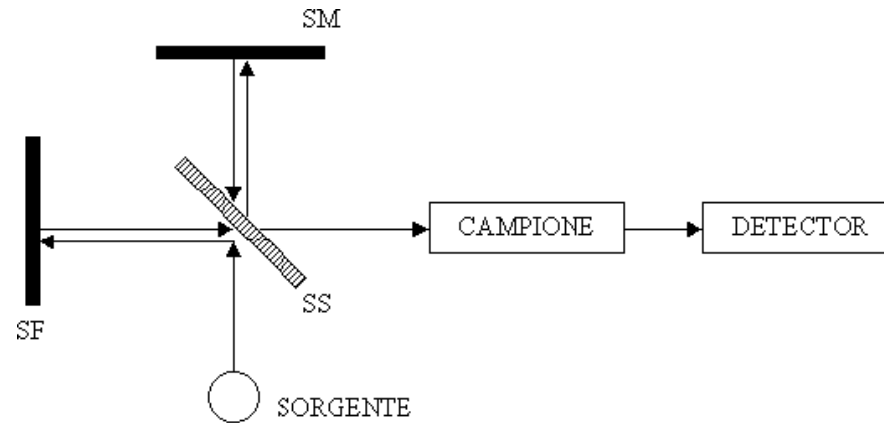


# “fingerprint”



# Lo strumento

**Lo spettrofotometro in trasformata di Fourier (FT-IR)**, al contrario di quelli a dispersione, non possiede monocromatore, ma sfrutta un dispositivo meccanico chiamato interferometro di Michelson. Questo è formato da tre specchi: uno centrale semitrasparente (SS), uno fisso (SF) e uno mobile (SM) (vedi figura).



SCHEMA DI FUNZIONAMENTO DI UNO SPETTROFOTOMETRO FT-IR

La radiazione policromatica emessa dalla sorgente arriva allo specchio semitrasparente, dove viene divisa in due parti: una va allo specchio fisso e l'altra allo specchio mobile, che si muove avanti e indietro a velocità costante. Quando le due radiazioni riflesse si riuniscono avvengono fenomeni di interferenza costruttiva o distruttiva, poiché esse hanno percorso cammini ottici diversi.

Poiché la posizione dello specchio mobile, e quindi il cammino ottico di una delle radiazioni, varia nel tempo, varieranno nel tempo anche l'interferenza fra le radiazioni e la trasmittanza del campione. Il grafico che riporta la trasmittanza del campione in funzione del tempo si chiama interferogramma, ma poiché esso è di difficile interpretazione si ricorre ad un operatore matematico, la trasformata di Fourier, che lo trasforma in spettro ricavando la trasmittanza in funzione del numero d'onda (il reciproco della lunghezza d'onda).

Successivamente si procede all'interpretazione dello spettro ottenuto, risalendo ai gruppi funzionali presenti nella molecola e alla sua possibile formula di struttura.

## Preparazione del campione

Ho bisogno di un contenitore (cella) trasparente alle radiazioni IR:  
NaCl, KBr (solubili in H<sub>2</sub>O), AgBr (insolubile in H<sub>2</sub>O)

- Fase gas:** nessuna precauzione, ho bisogno di un cammino ottico lungo (bassa concentrazione)
- Fase liquida:**
- puri (film liquido su dischi di NaCl) - spessore < 0.01 mm (1-10 mg) in pastiglie di NaCl o AgCl.
  - in soluzione (devo tener conto dell'assorbimento del solvente).
- Fase solida:**
- impasto con un idrocarburo (Nujol)
  - miscela con un sale inerte (pastiglia di KBr)
  - in soluzione
  - film trasparente depositato

## Campioni solidi o liquidi in soluzione

**Celle:** in NaCl o KBr con cammino ottico di 0.1-1.0 mm (0.1-1.0 ml) utilizzando soluzioni allo 0.05-10%. Una cella contenente il solvente puro viene messa nel cammino del raggio di riferimento (bianco). Questo consente di avere lo spettro del soluto, ad eccezione delle bande con forte assorbimento.

**Solvente:** anidro e trasparente all'IR nella zona d interesse.  
Solventi più usati: CCl<sub>4</sub> (700-850 cm<sup>-1</sup>) e CS<sub>2</sub> (1400-1600 e 2100-2200 cm<sup>-1</sup>). Non deve reagire con il soluto.

### Regioni nelle quali assorbono vari solventi

Solvente	assorbimento (cm <sup>-1</sup> )	
CCl <sub>4</sub>	700-850	
CS <sub>2</sub>	1400-1600	2100-2200
CHCl <sub>3</sub>	600-820	1175-1250
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	750-950	
Benzene	600-750	3000-3100
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	600-820	1200-1300
Acetone	1100-1850	2800-3000
Cyclohexane	2600-3000	
Ethyl ether	1050-1200	2700-3000
Hexane, heptane	1400-1500	2800-3000
DMSO	900-1100	
Toluene	600-750	2800-3200

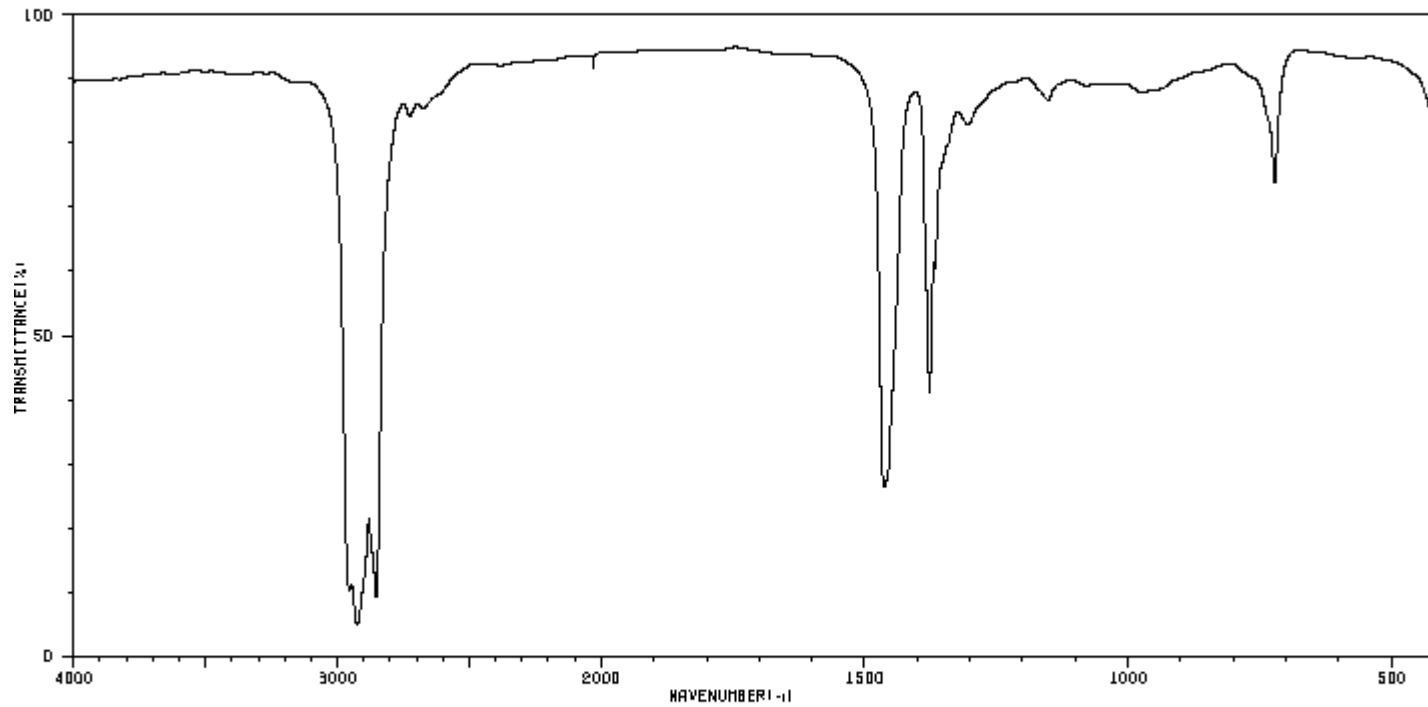
## Campioni solidi

**Dispersione in olio (*mull*):** 2-5 mg di solido vengono dispersi nell' olio (Nujol<sup>®</sup> o Fluorolube<sup>®</sup>) in un mortaio di agata. Particelle < 2  $\mu\text{m}$ , su pastiglie di NaCl. Spettri senza bande nella zona 4000-250  $\text{cm}^{-1}$ .

**Pastiglia pressata:** Pastiglie in KBr pressate con Mini-Press. Si ottengono utilizzando una dado cieco e generando una compressione con un bullone. La pastiglia resta nella cavità del dado.

**Film trasparente depositato:** Cristallizzazione del soluto dopo fusione in film sottile sulla superficie d'interesse. Struttura cristallina.

HIT-NO=2002	SCORE= ( )	SDBS-NO=2732	IR-NIDA-00518 : LIQUID FILM
LIQUID PARAFFIN			

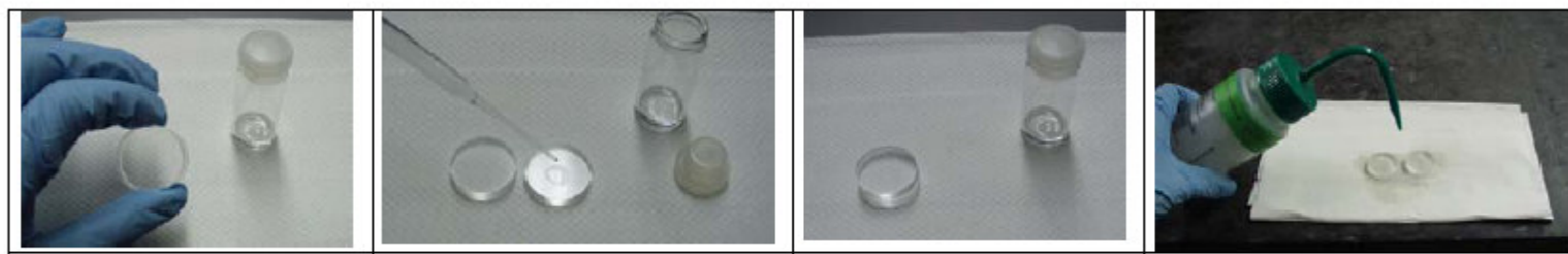


2925	4	1152	84
2854	8	722	70
2725	81		
1462	25		
1377	39		
1366	58		
1304	79		



## Spettroscopia IR: preparazione del campione

I campioni liquidi vengono depositi tra due dischi di NaCl o KBr:



- I dischi si maneggiano prendendoli solo per i bordi.
- Si puliscono strofinandoli delicatamente su un fazzoletto di carta inumidito con un solvente organico (MAI ACQUA).
- Si depone una goccia di composto su uno dei dischi con una pipetta paster e si copre con il secondo in modo da ottenere un film uniforme.

## Spettroscopia IR: preparazione del campione

I campioni solidi vengono dispersi in una pastiglia di KBr:



- 1-2 mg di campione e 50-100 mg di KBr anidro vengono introdotti in un mortaio e pestati (movimento rotatorio) fino ad ottenere una miscela omogenea e impalpabile.
- Si trasferisce la miscela nel pastigliatore e si stringono le viti per comprimere la polvere fino ad ottenere una pastiglia
- Si trasferisce (con delicatezza) la pastiglia nel portacampione e si registra lo spettro.



## Spettroscopia IR: riepilogo

Posizione del segnale: massa ridotta

forza del legame

Intensità del segnale: variazione momento di dipolo

Larghezza del segnale: legami a idrogeno

Fattori che  
determinano la forma  
di un spettro IR

Identificazione dei gruppi funzionali presenti

Purezza (confronto con composto noto)

Determinazione della struttura (insieme ad altri metodi)

Riconoscimento di un composto (confronto con librerie)

Determinazione della forza di un legame

Applicazioni della  
spettroscopia IR