

Spettroscopia Infrarossa

Introduzione

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 π 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

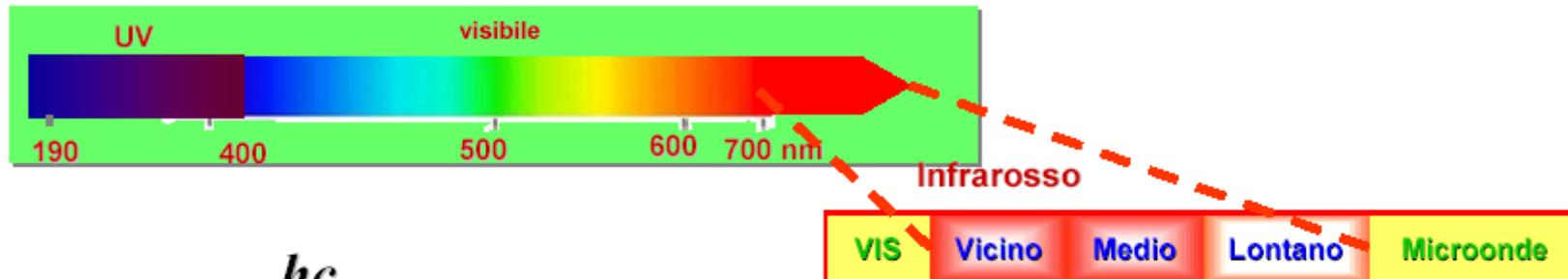
grado 2 = un triplo legame, 2 doppi legami, 2 cicli, 1 doppio legame + 1 ciclo

grado 4 = un anello benzenico

SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

Radiazione Infrarossa:

Lunghezza d'onda (λ) compresa tra 2.5 e 25 μm
 Numero d'onda (ν_{bar}) compreso tra 4000 e 400 cm^{-1}



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

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

Frequenza
in Hertz

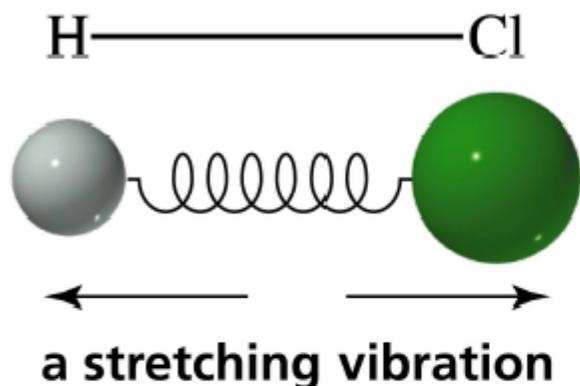
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Numero
d'onda in cm^{-1}

λ è inversamente proporzionale a E
 ν_{bar} è direttamente proporzionale a E

λ , (cm)	λ , (μm)	ν_{bar} (cm^{-1})	Energia
<u>Vicino</u>			
$7.8 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-4}$ (.000078-.0003)	0.78 – 3	12820 – 4000	10-37 Kcal/mole
<u>Medio</u>			
$3 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-3}$ (.0003-.003)	3 – 30	4000 – 400	1-10 Kcal/mole
<u>Lontano</u>			
$3 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-2}$ (.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 (cm^{-1})

c = velocità della luce

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

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

C-H



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

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

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

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

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

C-D



Esempio: gruppo funzionale C-H e C-D

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

$$c = 3 \times 10^{10} \text{ cm/sec}$$

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

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

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

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

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

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

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

m* espresso in grammi o in AMU/Numero di Avogadro
 $N = 6,02 \times 10^{23}$

$$7,76 \times 10^{11} / 2\pi c = 77,6 / 18,84 = 4,12$$

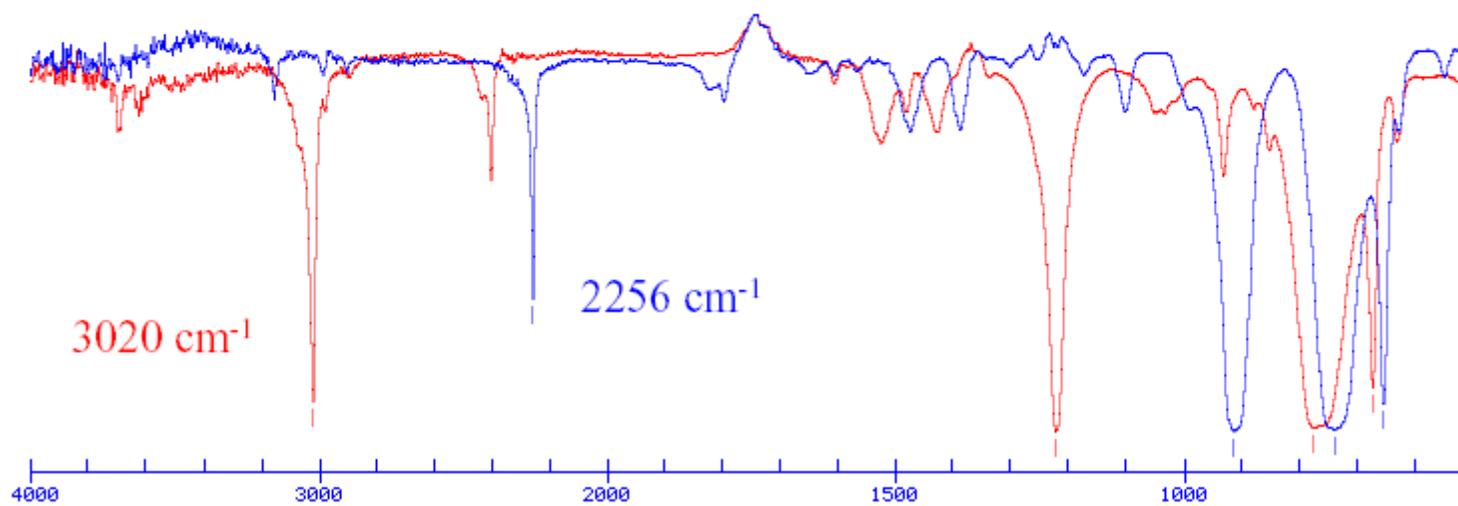
$$m_x = \frac{M}{N}$$

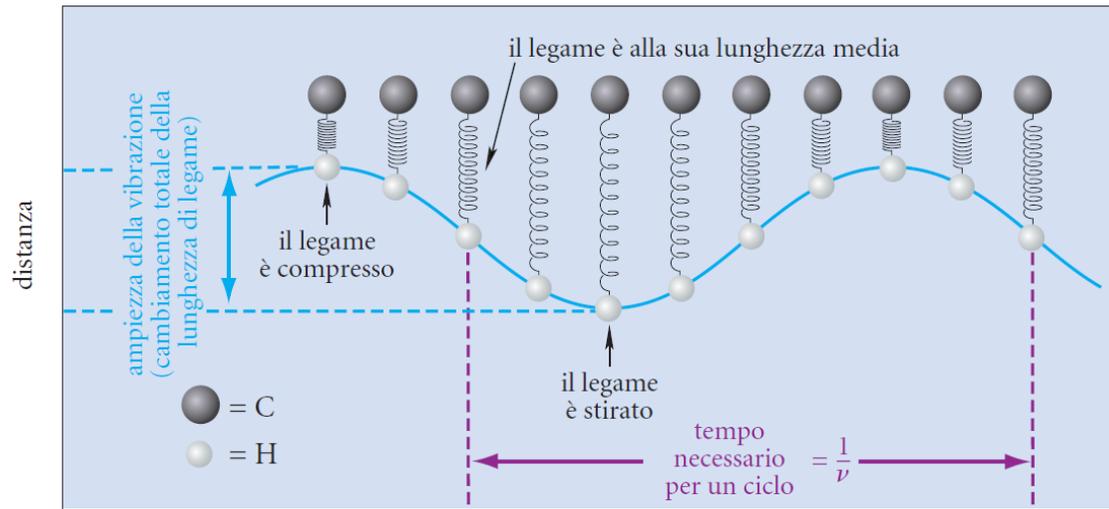
$N = 6.02 \times 10^{23}$ **Numero di Avogadro**

$$m^* = \frac{m_A}{m_A + m_B} \quad \text{masse degli atomi in grammi}$$

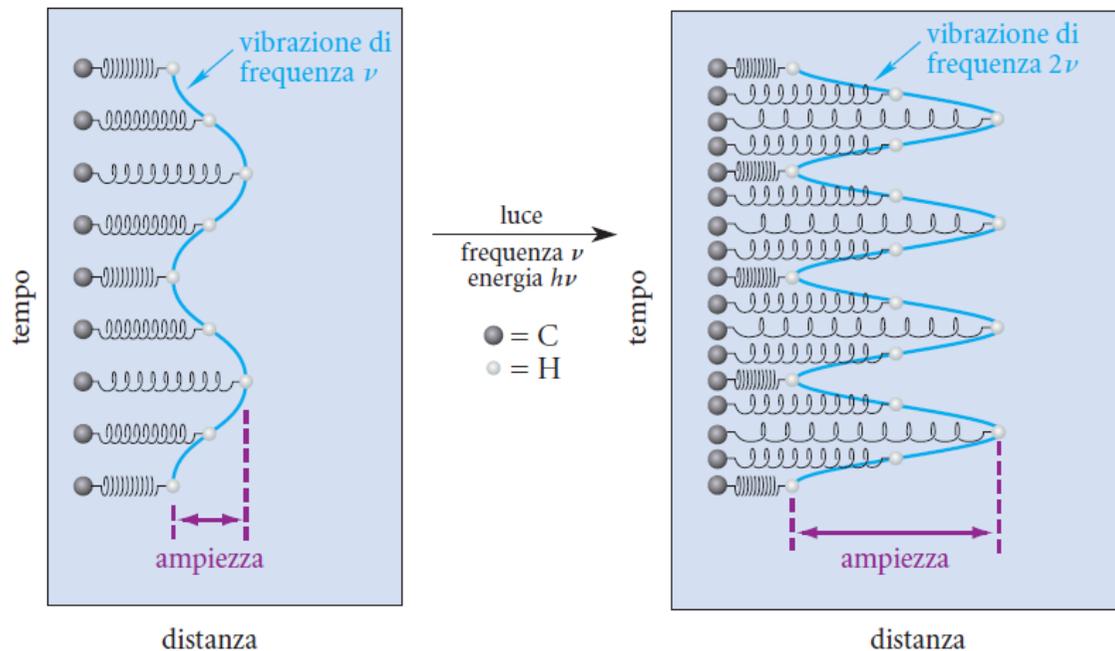
$$m^* = \frac{M_A/N \times M_B/N}{(M_A + M_B)/N} \quad \text{masse degli atomi in AMU}$$

e quindi portando fuori dalla radice quadrata il numero di Avogadro si ha nella costante il $7,76 \times 10^{11}$





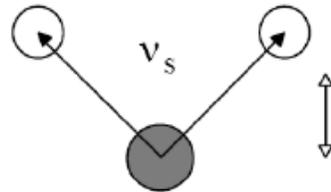
1. I legami vibrano a frequenze caratteristiche.
2. Si ha assorbimento di energia dalla radiazione infrarossa solo quando la frequenza della radiazione incidente e la frequenza di vibrazione del legame sono uguali.



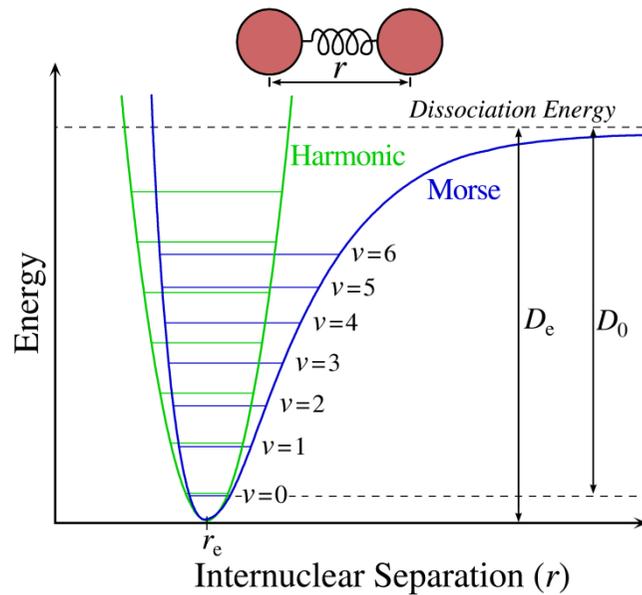
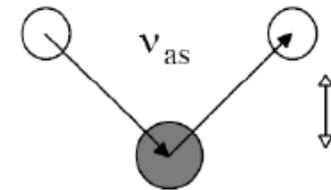
Tipi di vibrazioni molecolari

Bond Stretching

symmetric

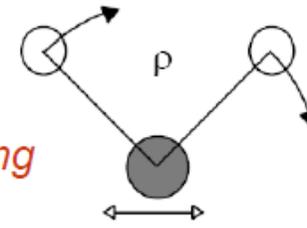


asymmetric

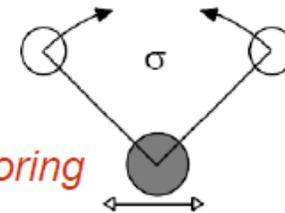


Bond Bending

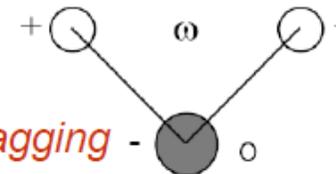
In-plane rocking



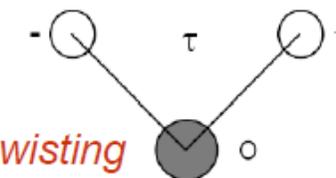
In-plane scissoring



Out-of-plane wagging

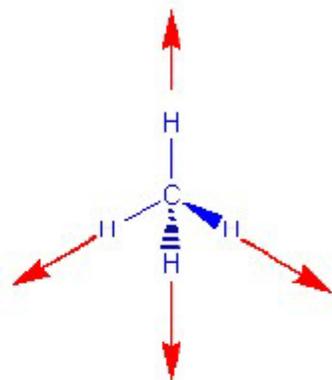


Out-of-plane twisting

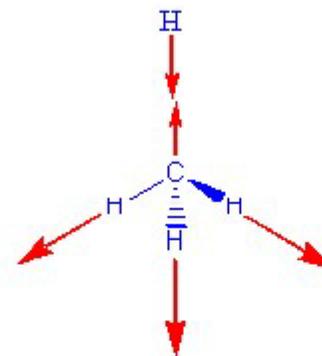


Another Illustration of Molecular Vibrations

The stretching modes of CH_4

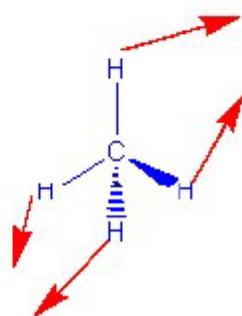


Symmetrical stretch

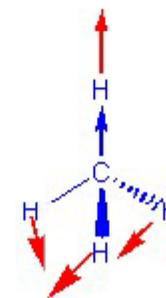


Asymmetric stretch-

The bending modes of CH_4



Symmetric bend



Asymmetric bend

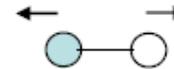
N = numero di atomi

Numero di modi vibrazionali:

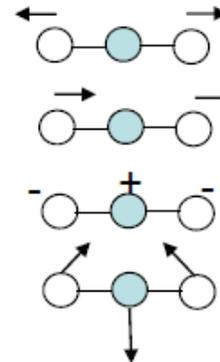
- molecole non lineari, numero di possibili vibrazioni: $3N-6$ (gradi di libertà interni)
- molecole lineari, numero di possibili vibrazioni: $3N-5$
 - molti picchi nello spettro IR
- le vibrazioni osservate sono minori rispetto a quelle teoriche
 - ② simmetria (non cambia il dipolo)
 - ② energie vibrazionali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

Examples:

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



2) CO₂: $3(3)-5 = 4$ modes



moving in-out of plane

Per una molecola non lineare formata da N atomi ci sono $3N-6$ gradi di libertà interni vibrazionali, 3 sono rotazionali e 3 traslazionali mentre sono 3 traslazionali e 2 rotazionali per molecole lineari

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

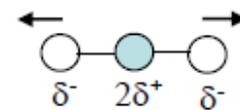
IR Active Vibrations:

- quando avviene un assorbimento IR:

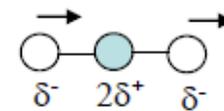
- ② la vibrazione avviene alla frequenza della luce
- ② quando la vibrazione produce un cambiamento di dipolo

Examples:

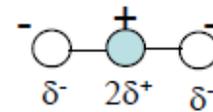
1) CO₂: $3(3) - 5 = 4$ modes



$\mu = 0$; IR inactive

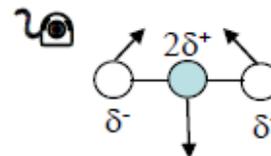


$\mu > 0$; IR active



$\mu > 0$; IR active

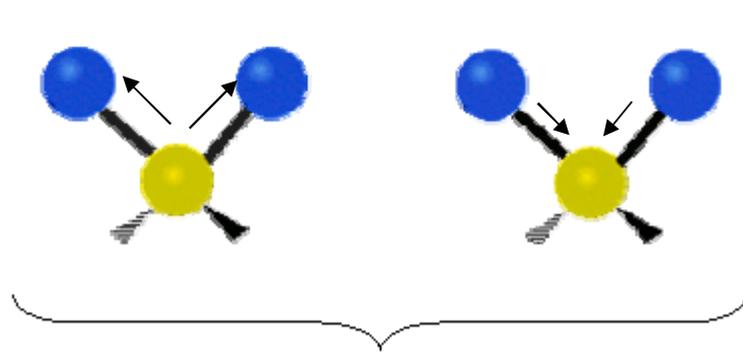
degenerate – identical energy single IR peak



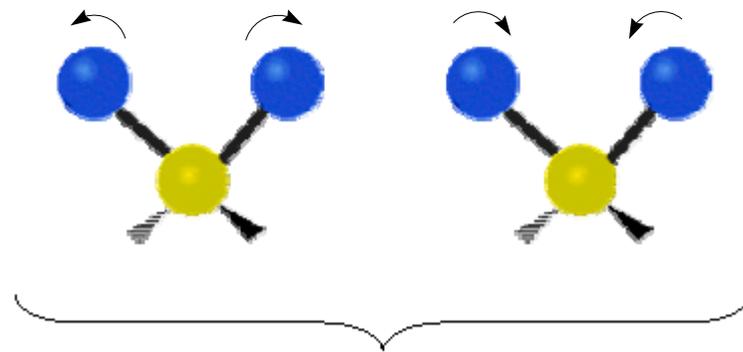
$\mu > 0$; IR active

Spettroscopia IR:

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



stretching



bending

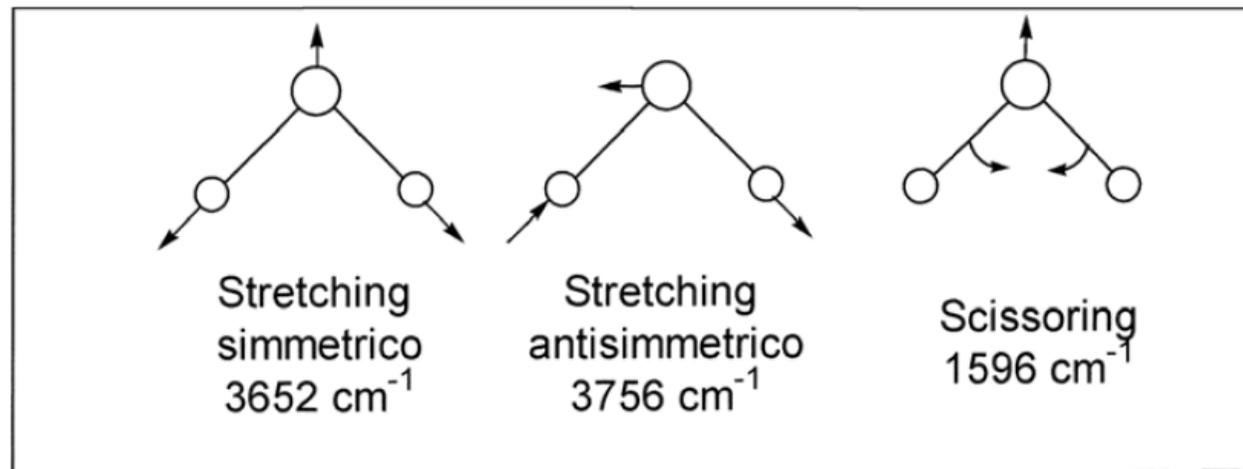
H₂O : molecola non lineare, n = 3

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

3 gradi di libertà rotazionali

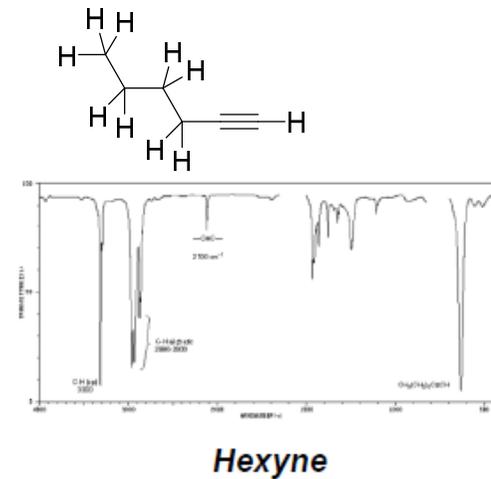
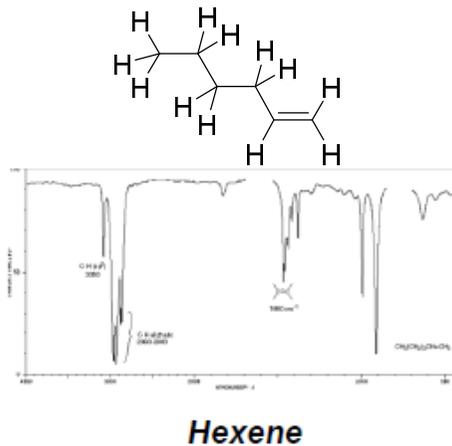
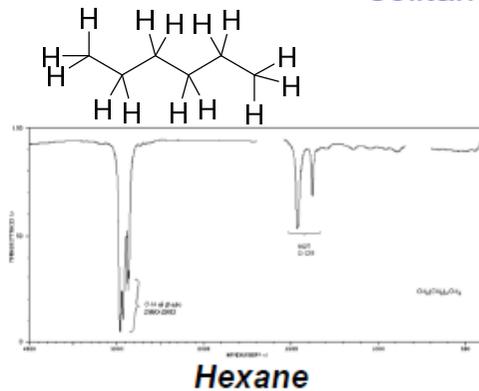
3 gradi di libertà traslazionali

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

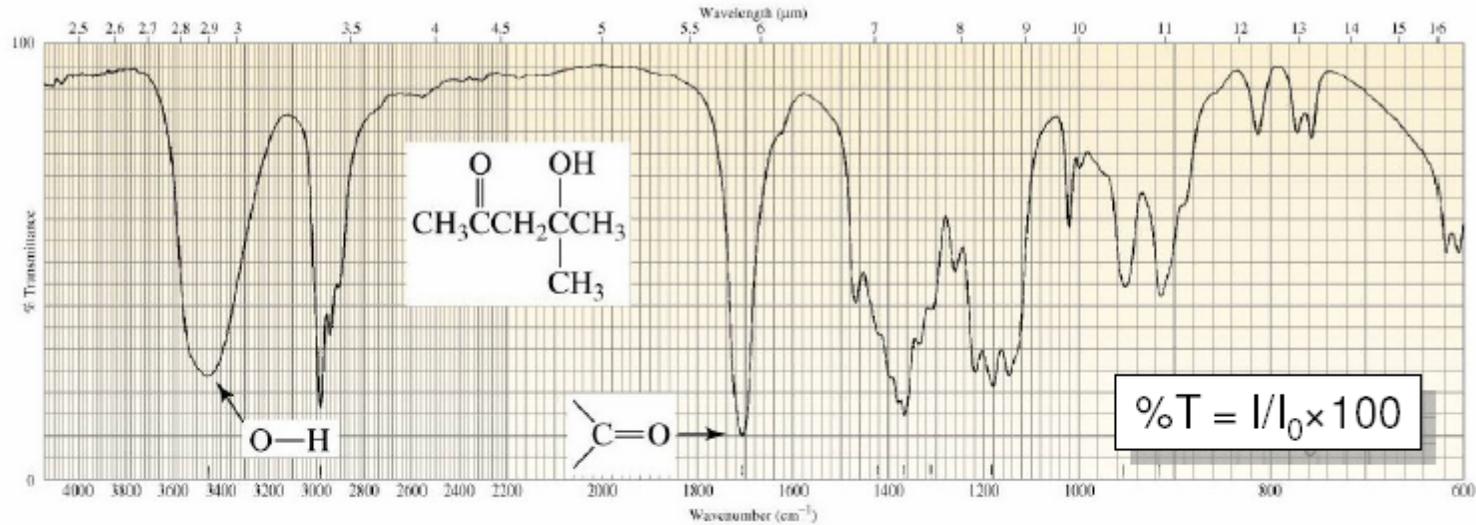


Caratteristiche dello spettro IR di molecole organiche

- 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 λ) per convenienza



Spettroscopia IR:



4000 3000 2000 1500 1000

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

Impronta digitale

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

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

Intensità delle bande:

Trasmittanza (T): rapporto tra potenza radiante trasmessa da un campione e la potenza radiante incidente sul campione. $T = \frac{P}{P_0}$

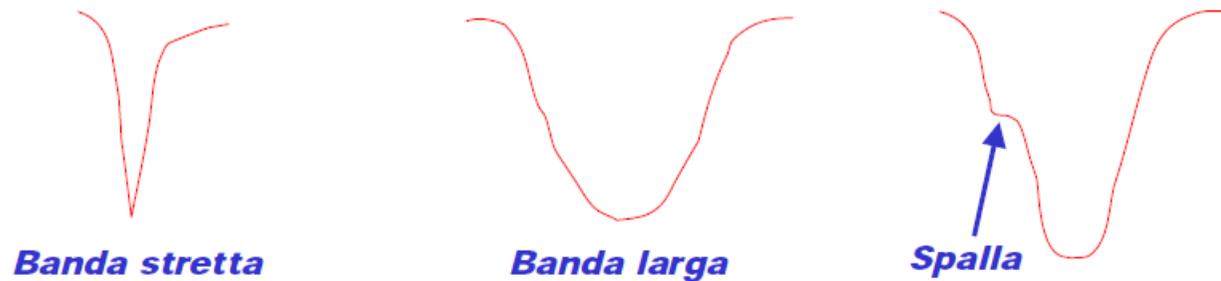
Assorbanza (A): logaritmo in base 10 del reciproco della trasmittanza
 $[\log_{10}(1/T)]$ $A = \log_{10} 1/T$

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

Tipo di legame	Regione di assorbimento (cm ⁻¹)
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 10⁵ dine/cm

legame singolo

K= 10 x 10⁵ dine/cm

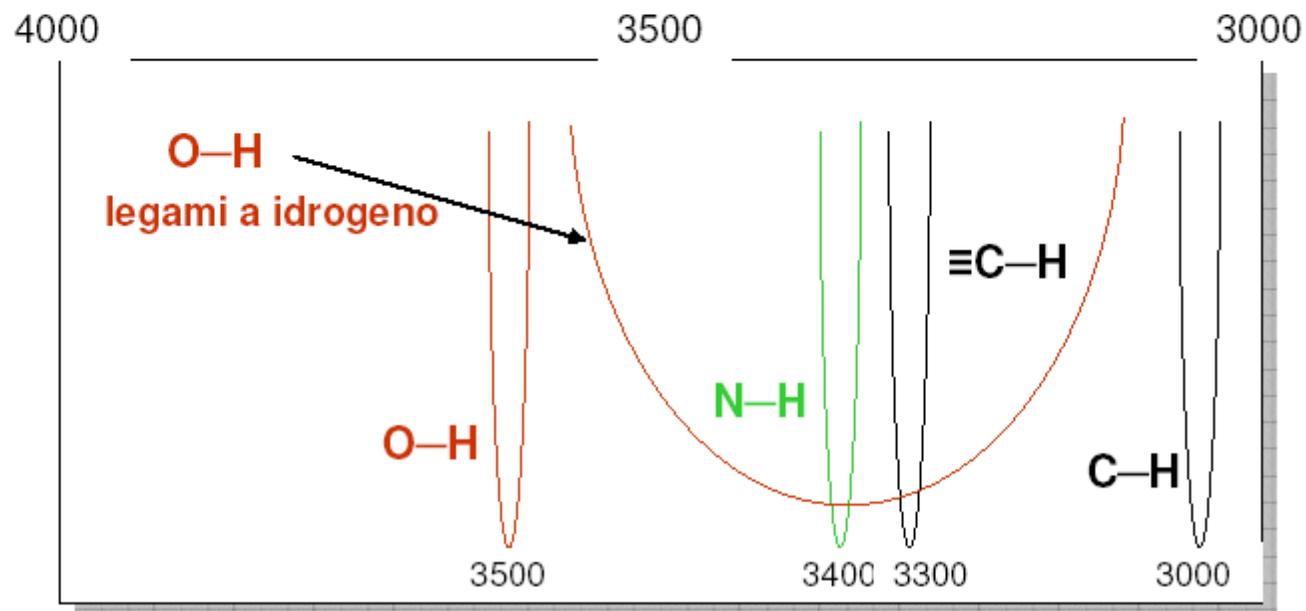
legame doppio

K= 15 x 10⁵ dine/cm

legame triplo

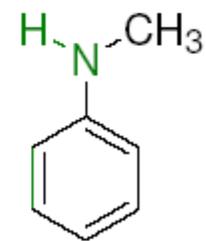
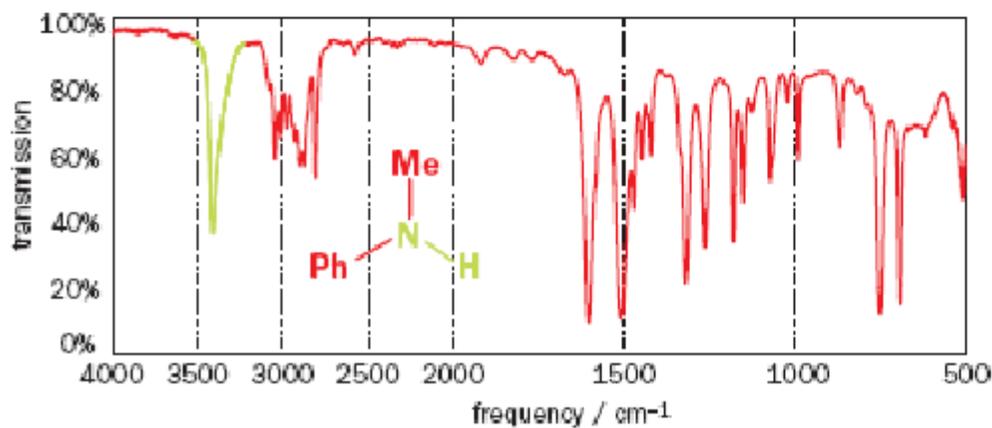
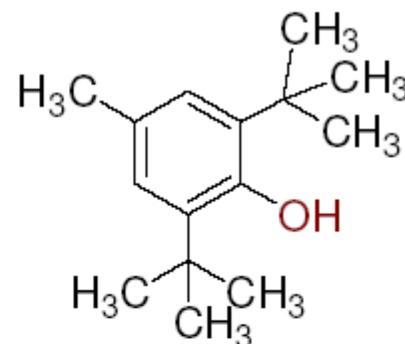
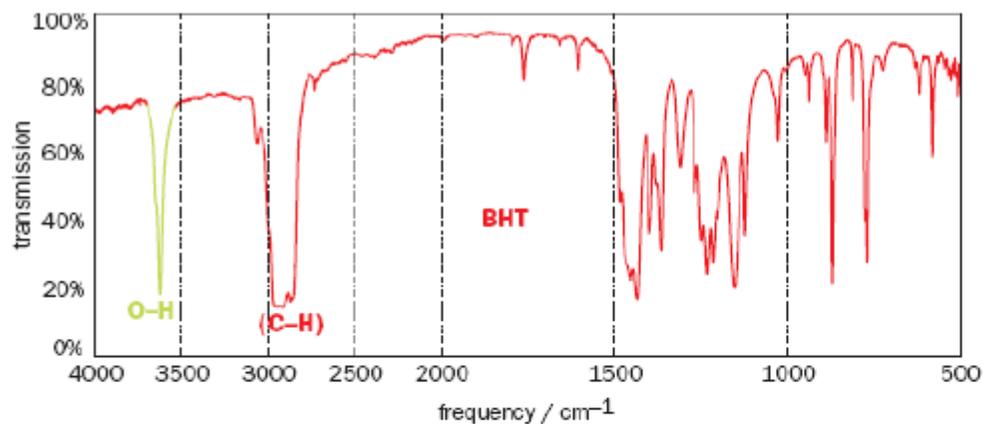
Spettroscopia IR: regione X-H

← Frequenza di vibrazione
Forza del legame

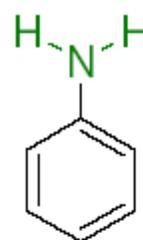
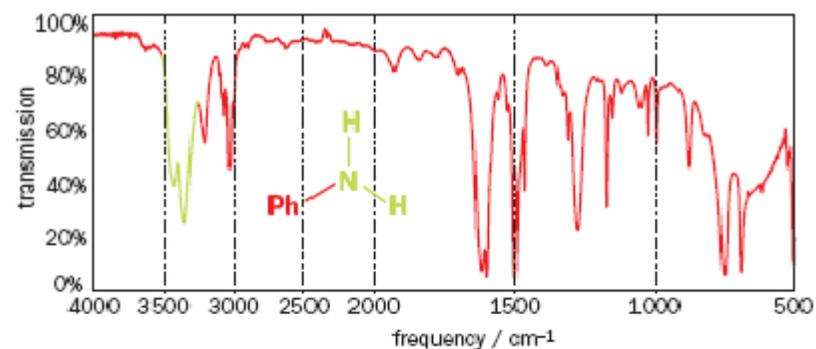


→ Numero d' onda

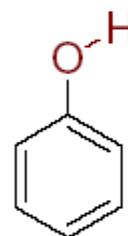
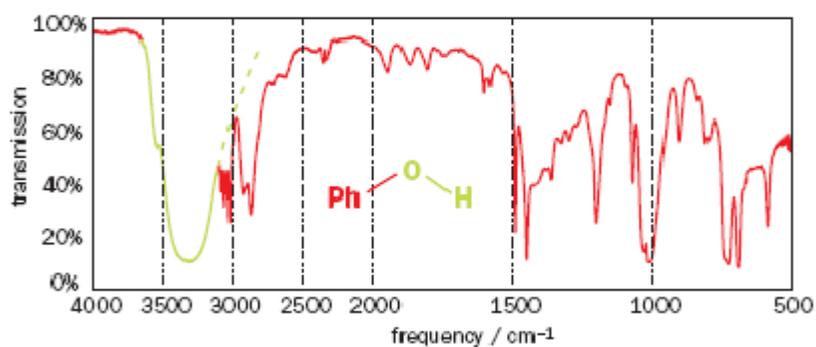
Spettroscopia IR: regione X-H



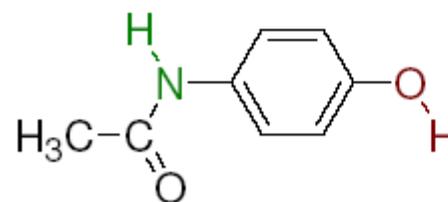
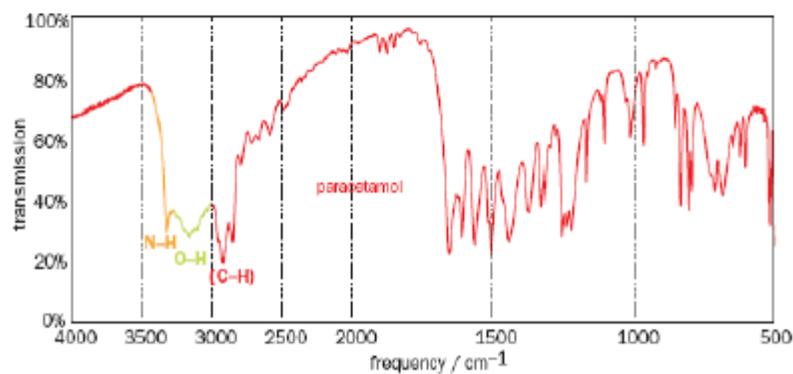
Spettroscopia IR: regione X-H



Stretching simmetrico e asimmetrico



Legami a idrogeno

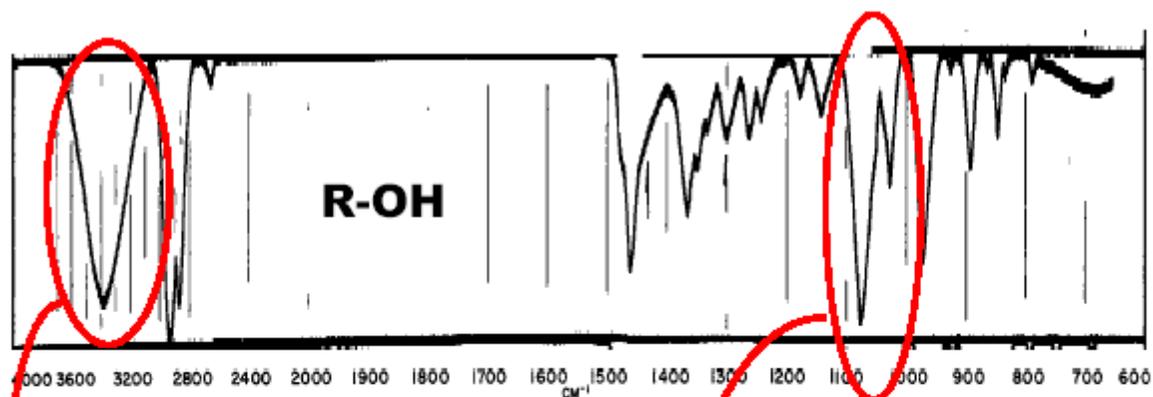


Gruppi funzionali: GRUPPO ALCOLICO

Gli alcoli presentano due legami caratteristici:

C-O-H e C-O-H

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



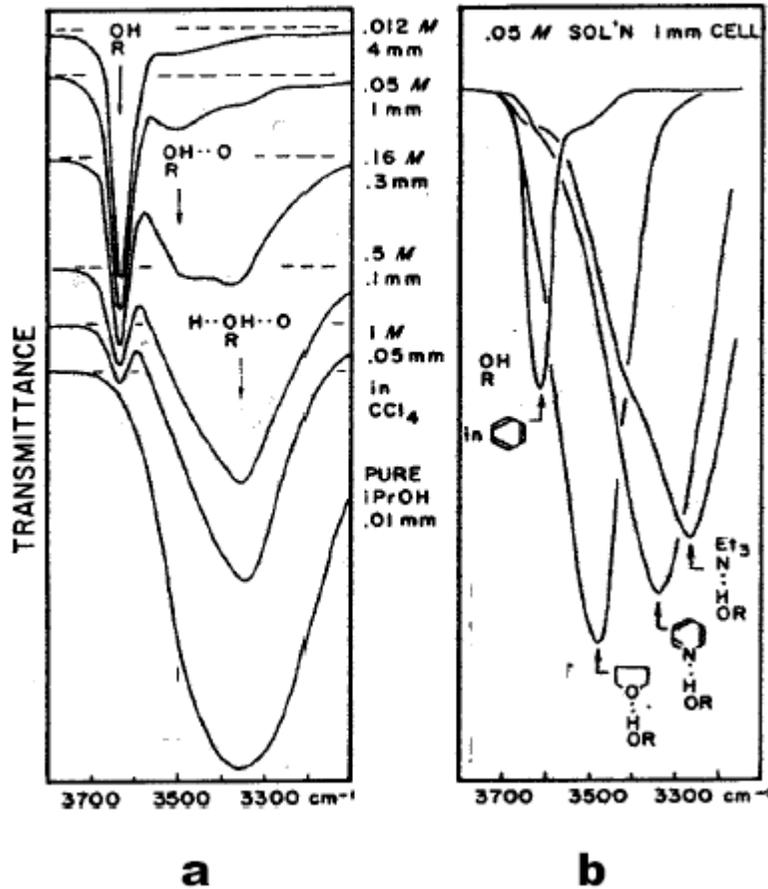
Stretching del gruppo O-H (legato a legame ad H)

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 cm^{-1} .

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

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

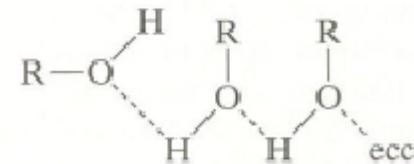
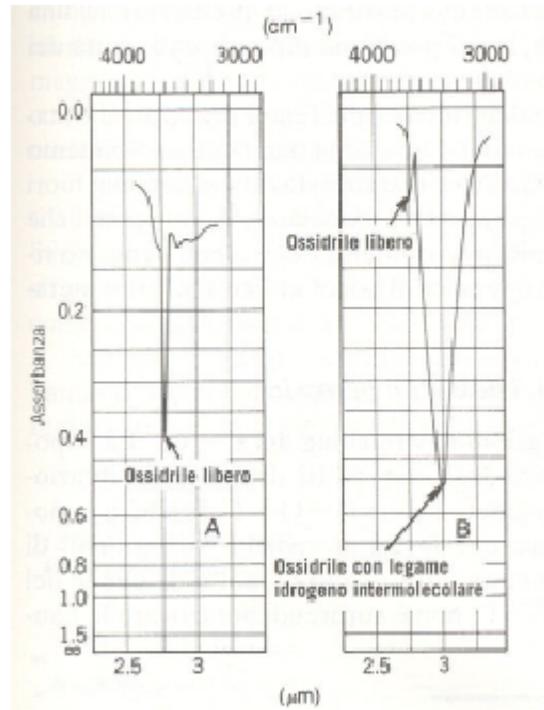
La formazione del legame ad H dipende da:

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

Stretching O-H

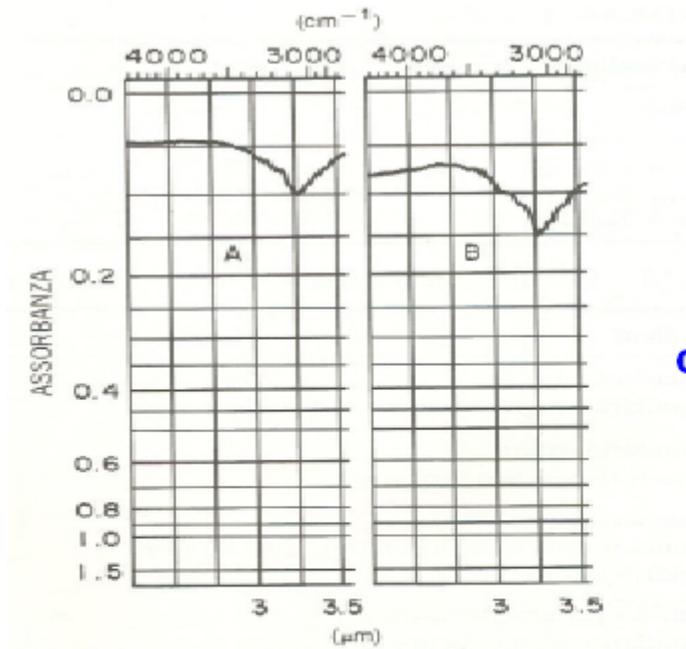
O-H liberi: assorbimento intenso: $3650-3584\text{ cm}^{-1}$

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

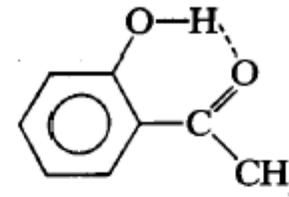


- A. 0.03 M in CCl_4 , $\nu=3623\text{ cm}^{-1}$, composto monomero
- B. 1.00 M in CCl_4 , $\nu=3333\text{ cm}^{-1}$, composto polimerico

Legami Idrogeno intramolecolare

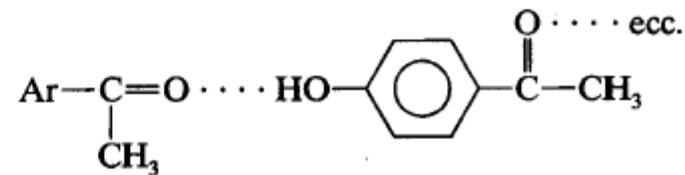


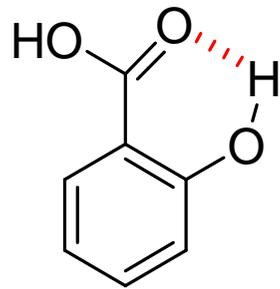
- A. 0.03 M in CCl_4 , $\nu=3077 \text{ cm}^{-1}$,
composto monomerico
(spessore cella 0.41 cm)
- B. 1.00 M in CCl_4 , $\nu=3077 \text{ cm}^{-1}$,
composto monomerico
(spessore cella 0.015 cm)



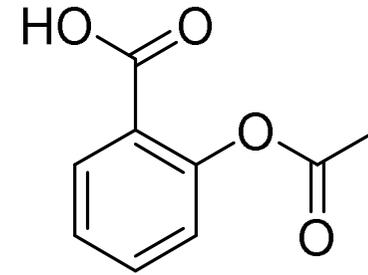
Se il legame idrogeno è intramolecolare, come nell'*o*-idrossiacetofenone, la banda di assorbimento dello stretching O-H è poco intensa e il numero d'onda è indipendente dalla concentrazione.

Il *p*-idrossiacetofenone passa da 3600 cm^{-1} in soluzione diluita in CCl_4 a 3100 cm^{-1} come composto puro.



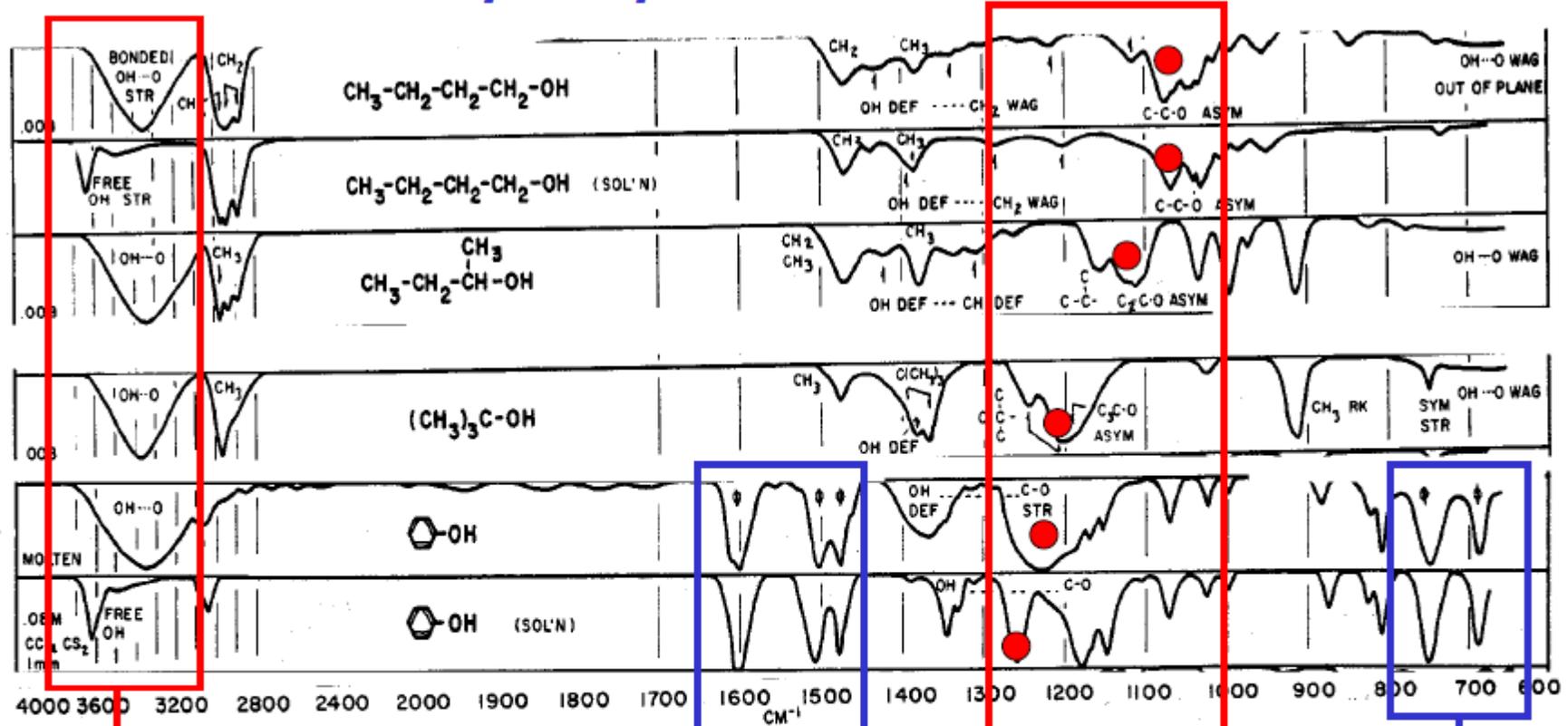


acido salicilico



acido acetilsalicilico

Esempi di spettri IR di alcoli

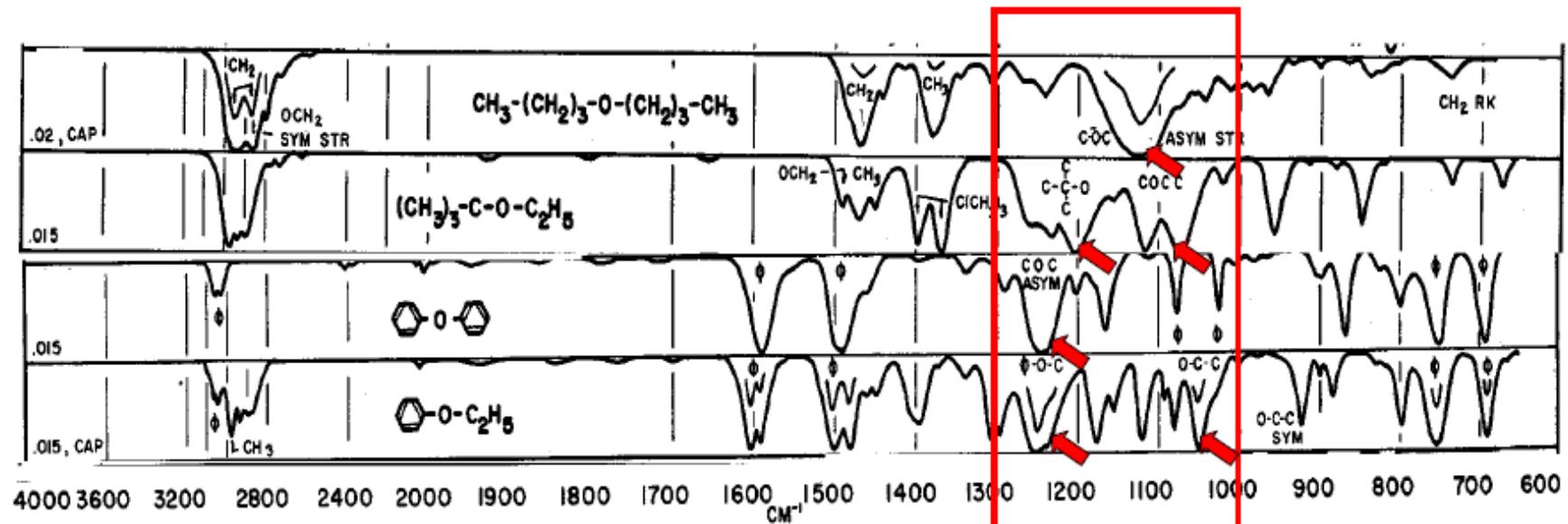


**Zona di stiramento
del gruppo O-H**

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

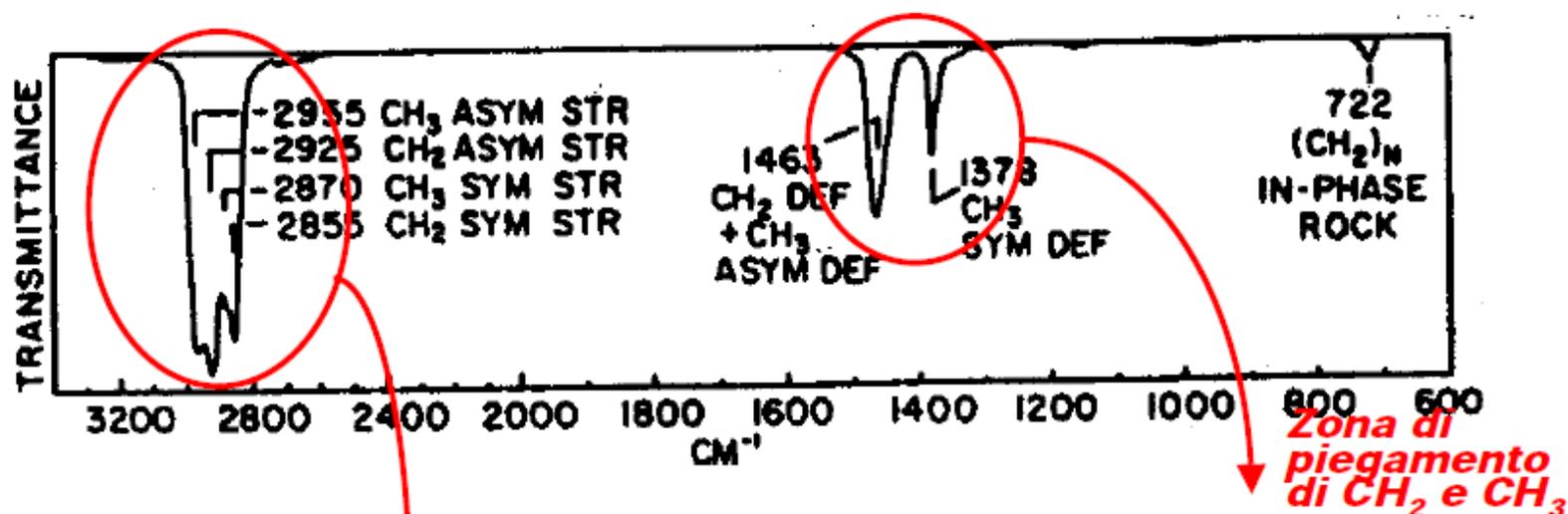
**Sistema
aromatico**

Esempi di spettri IR di eteri

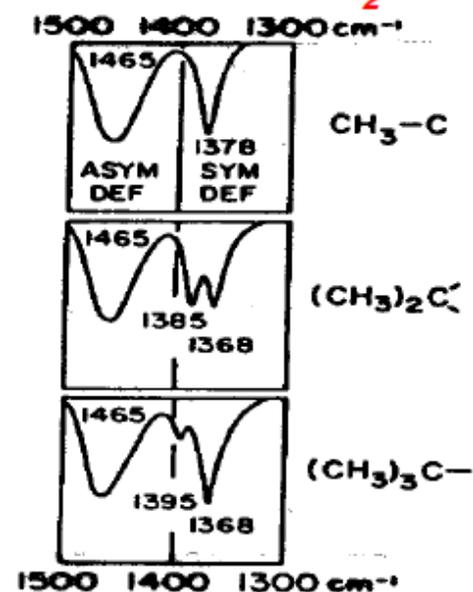


Stiramento del sistema C-O-C: una banda se gli eteri sono simmetrici, 2 bande se gli eteri sono asimmetrici

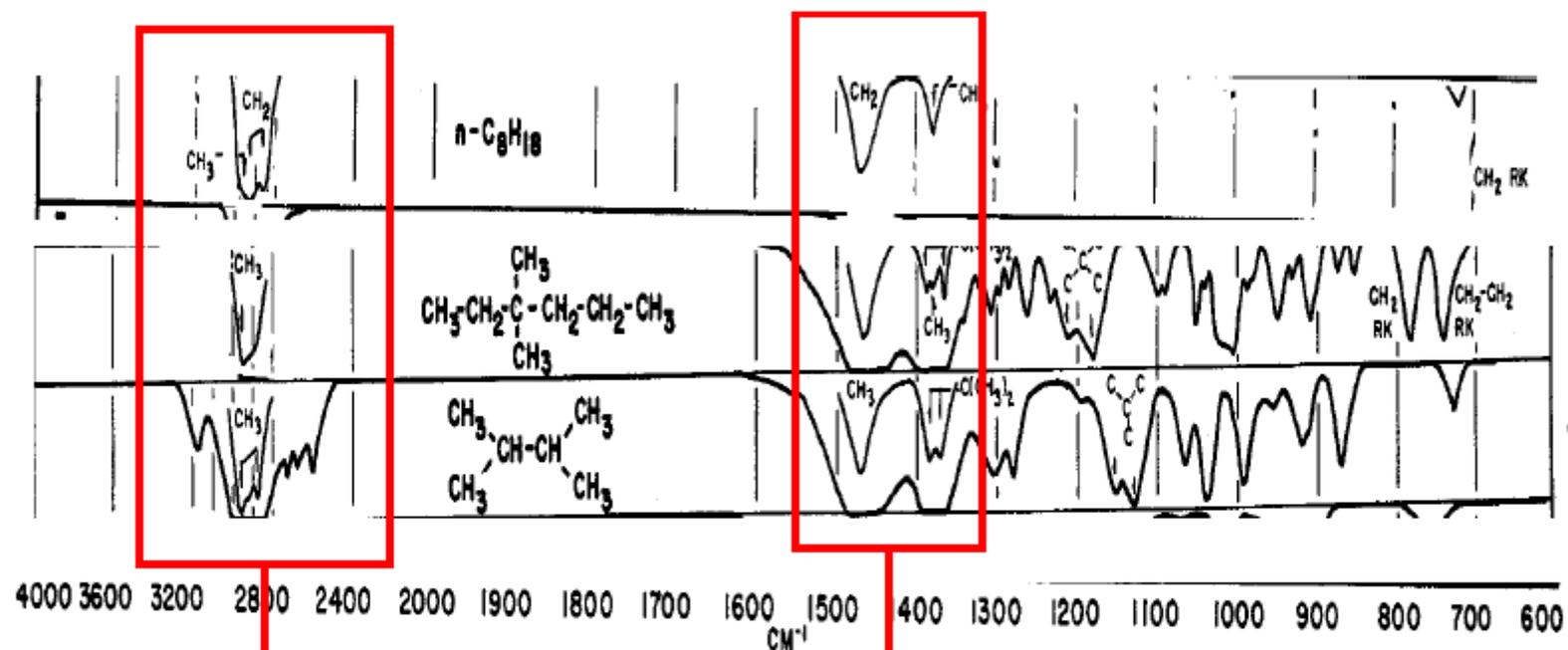
Classi di composti: idrocarburi saturi



**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 CH_2 e CH_3**

Spettroscopia IR: legami multipli

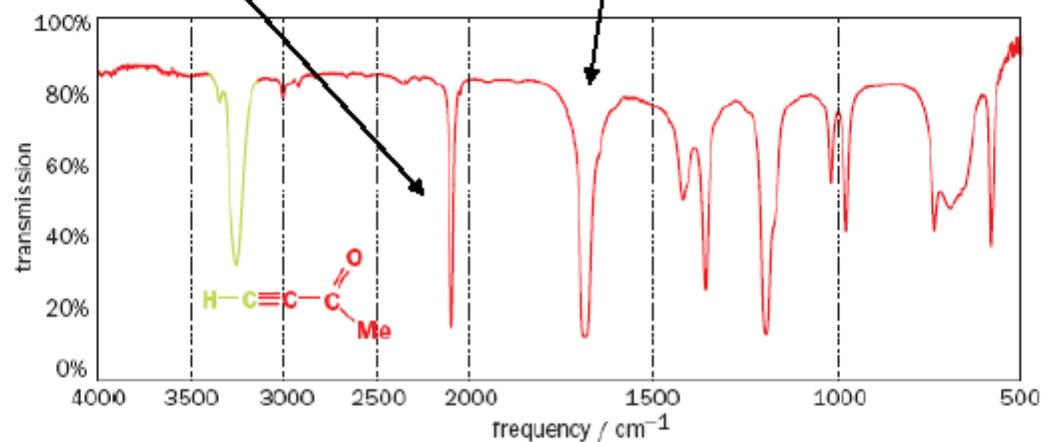
$\text{C}\equiv\text{N}$ 2260-2215 cm^{-1} (forte)

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

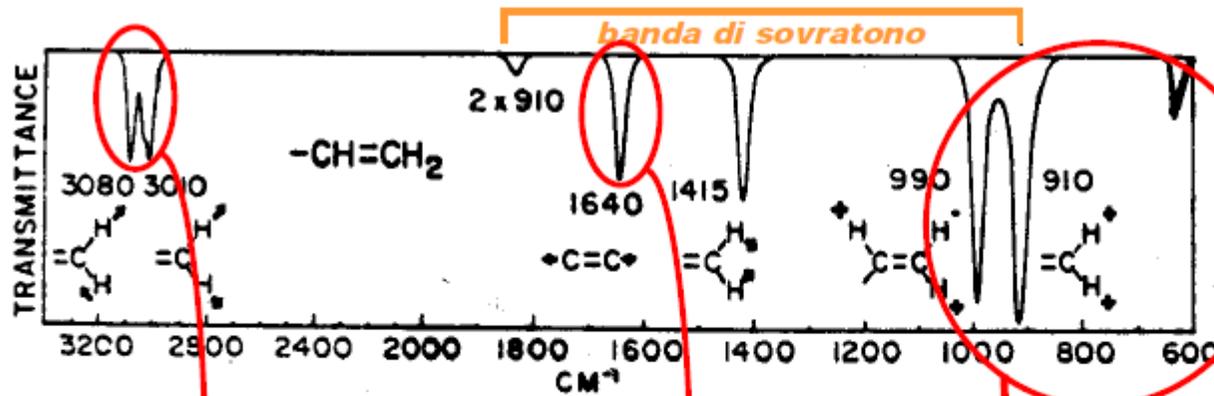
$\text{C}=\text{O}$ 1900-1650 cm^{-1} (forte)

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

$\text{C}=\text{N}$ 1680-1640 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!

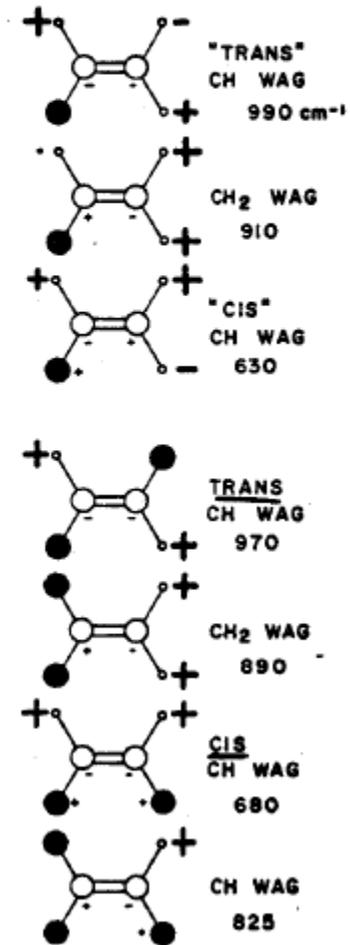
Piegamenti fuori del piano

Riassunto delle bande di piegamento fuori del piano

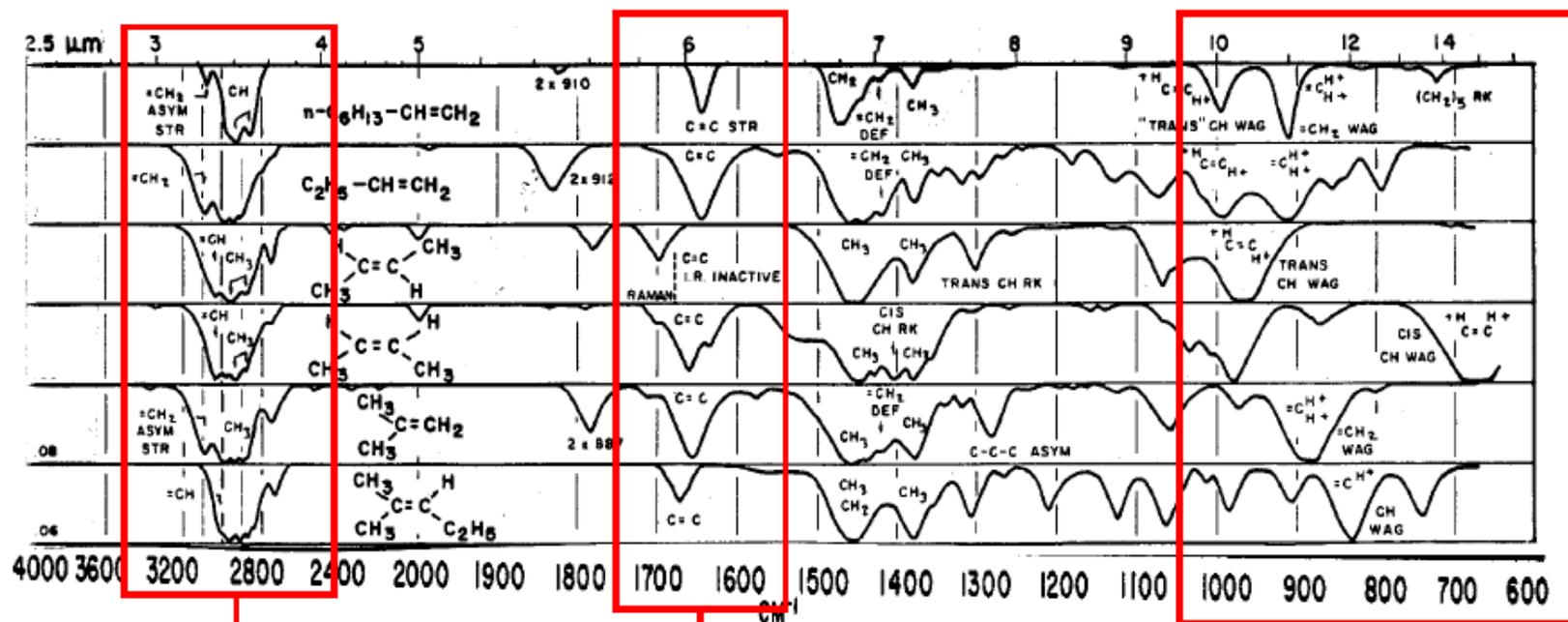
Monosostituito: 3 bande (1000, 900, 650 debole)

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

Trisostituito: 1 banda (800-850)



Esempi di spettri IR di alcheni



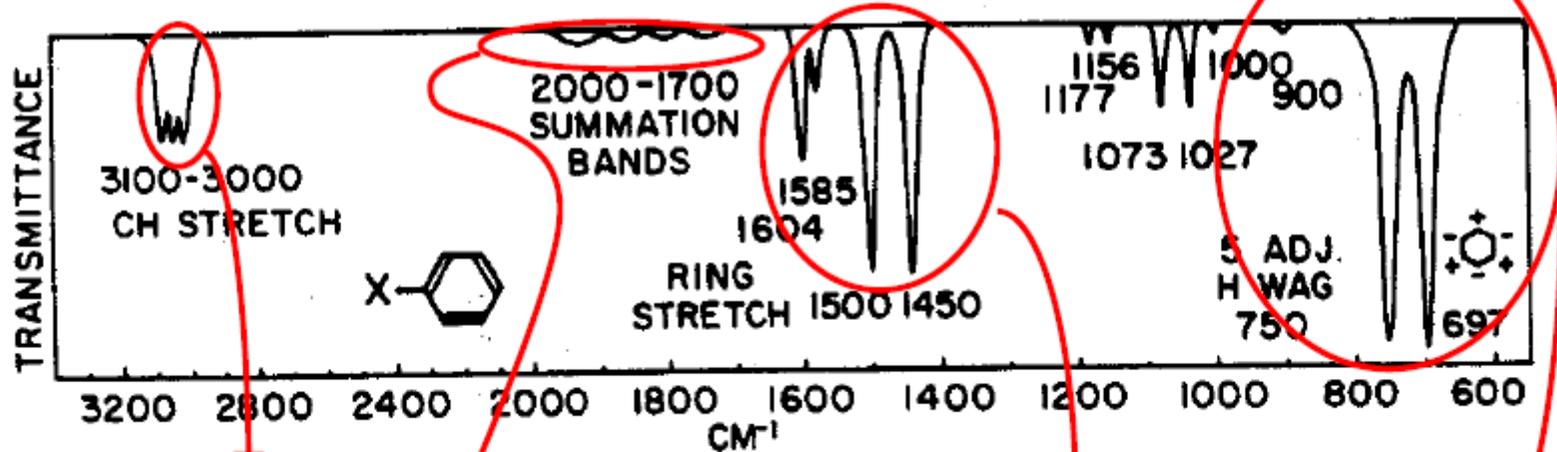
**Zona di stiramento
dei legami C-H**

**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 $\nu > 3000 \text{ cm}^{-1}$

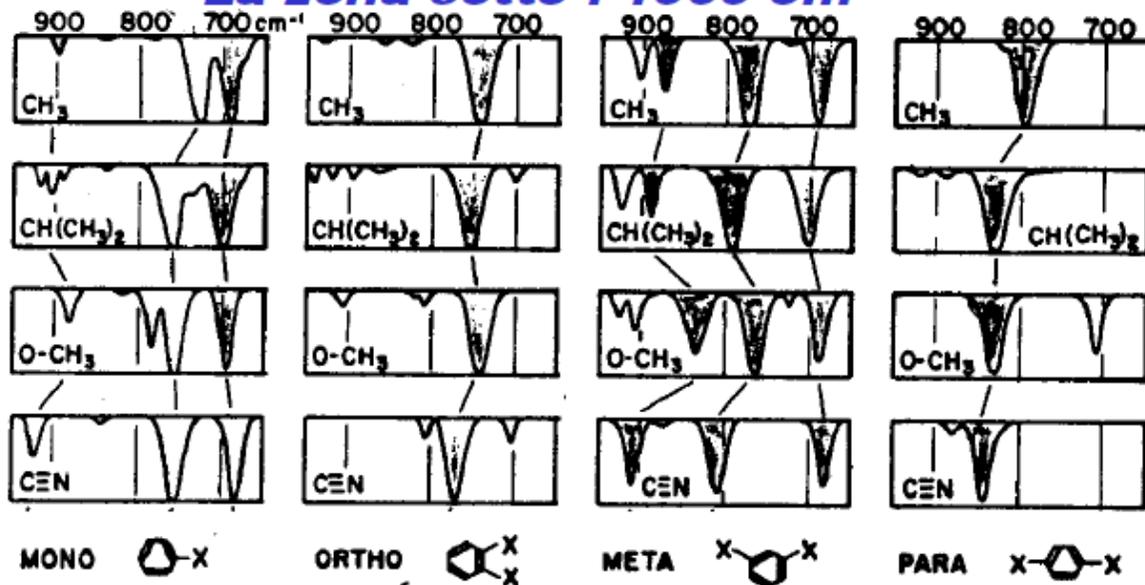
Stiramento dei doppi legami (simm. e asimmm.)

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⁻¹

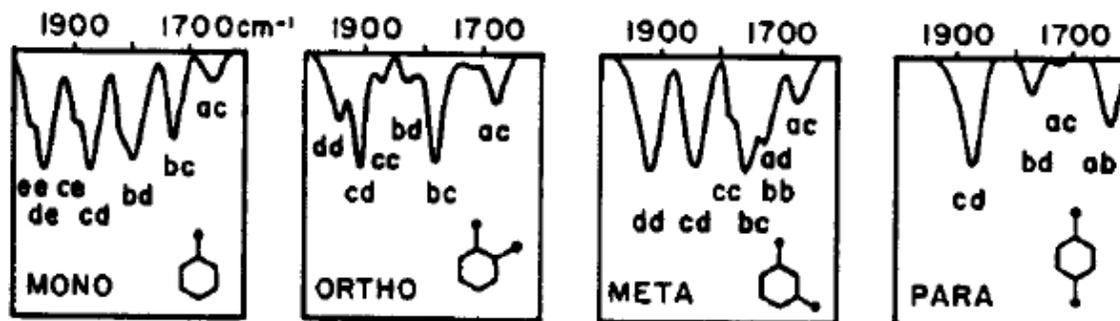


Monosostituito:
2 bande (750, 700)

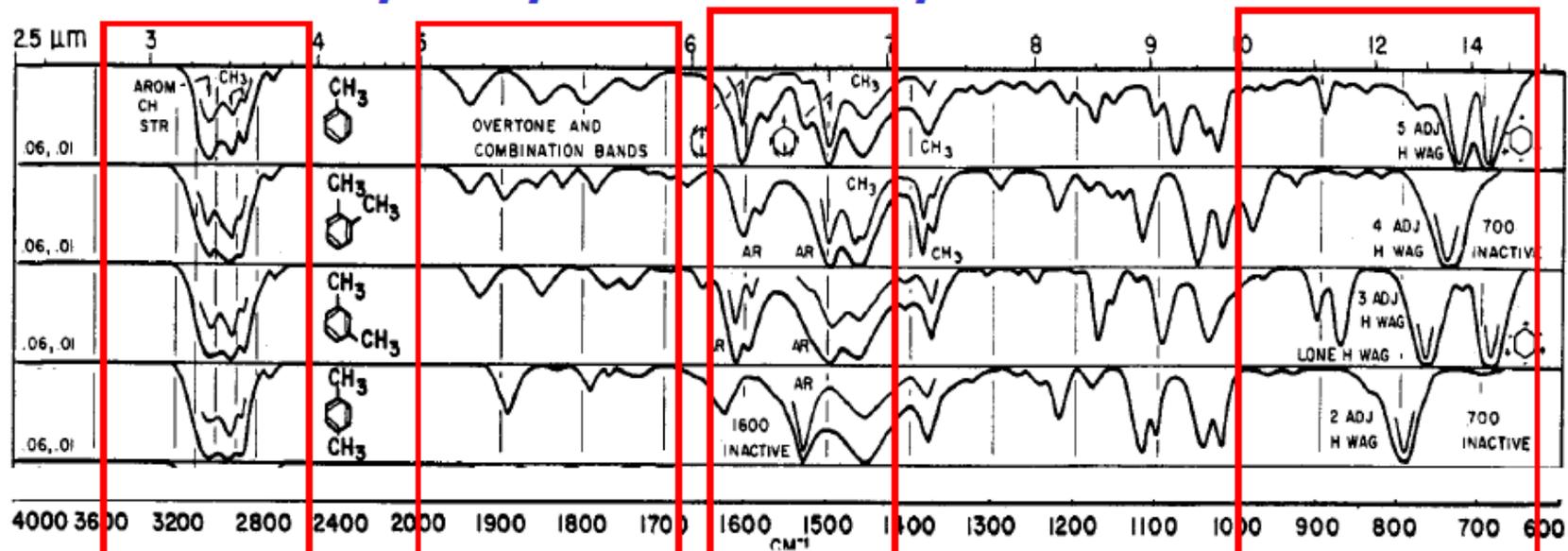
Disostituito:
Orto - 1 banda (750)
Para - 1 banda (850)
Meta - 3 bande (900, 800, 700)

La zona 1700-2000 cm⁻¹

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



Esempi di spettri IR di composti aromatici



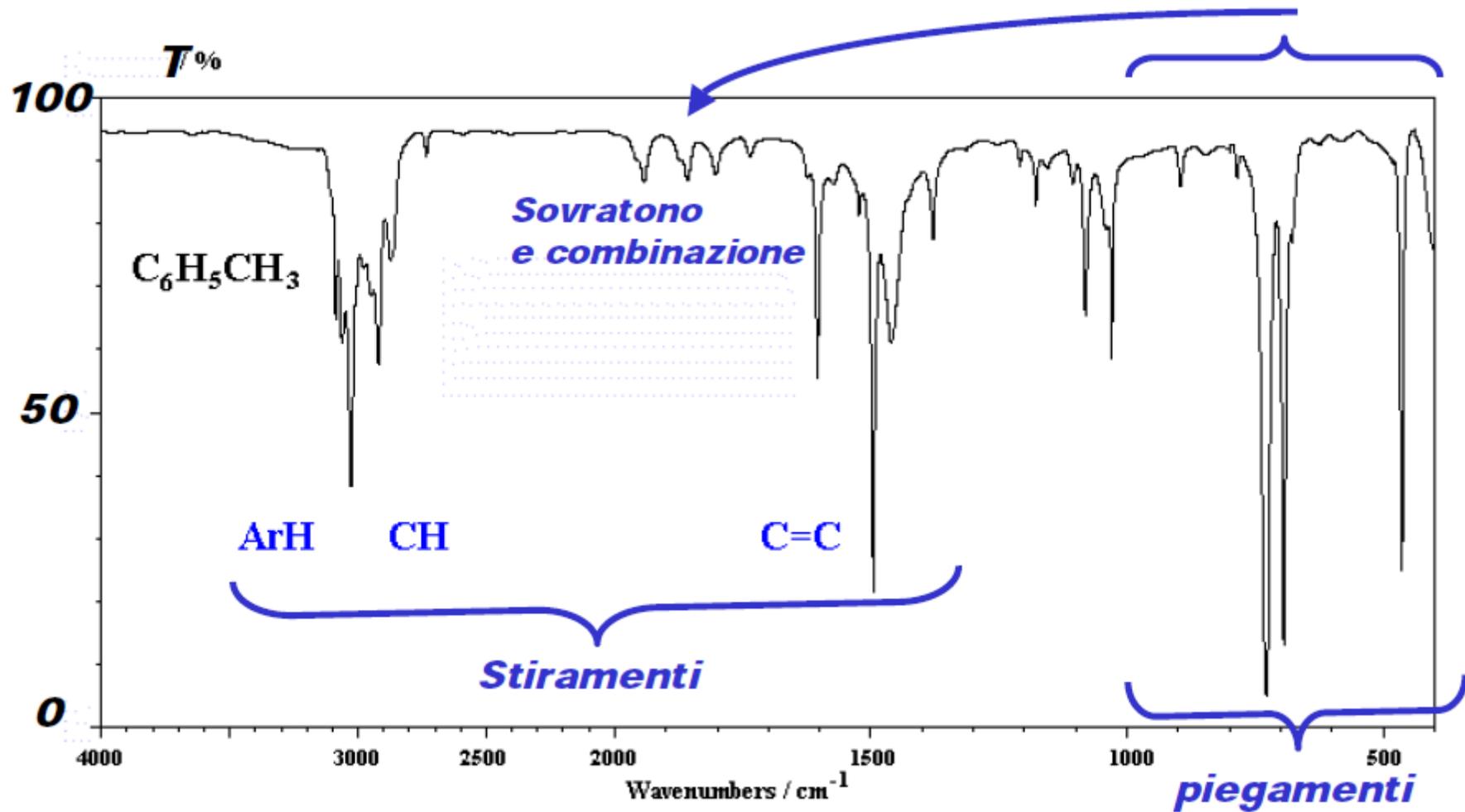
**Zona di stiramento
dei legami C-H**

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

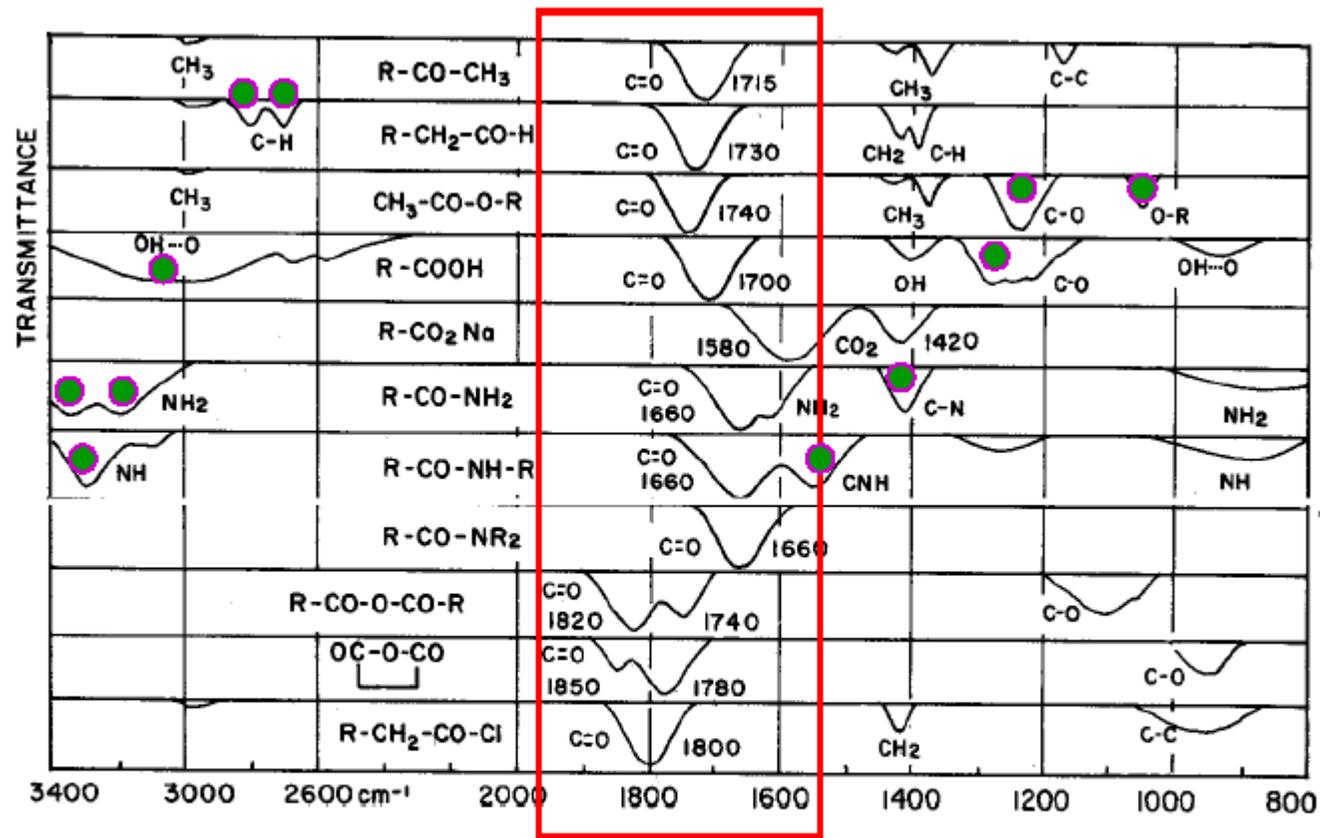
**Zona delle bande di
Sovratono e combinazione**

**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

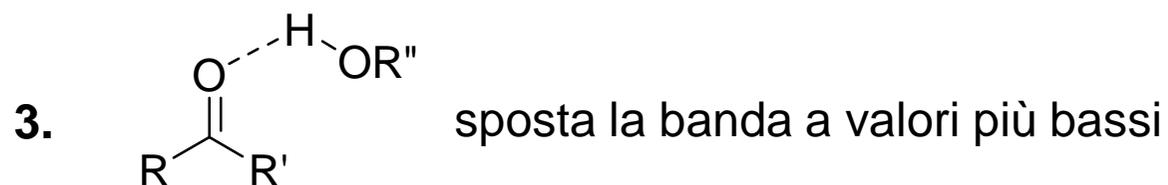
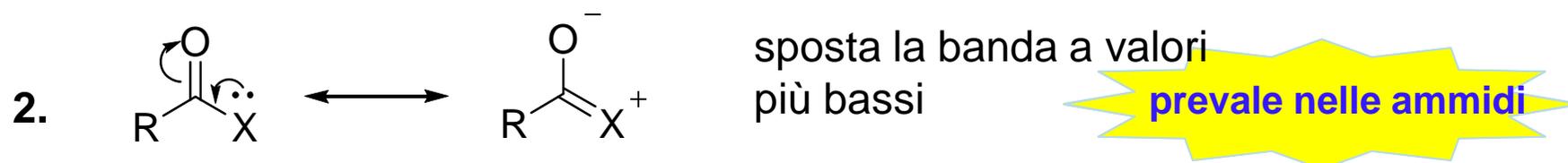
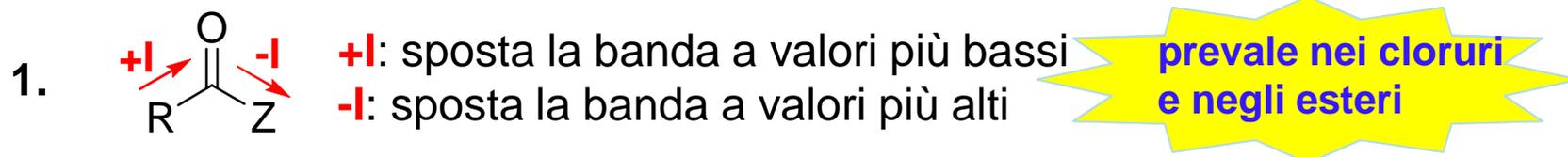
zona di stiramento del carbonile

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

Composto	C=O cm^{-1}	Altre bande
Alogenuro acilico (RCOX)	1800	
Anidride ciclica (RCOOCOR)	>1800 - <1800 +	1000-1100 C-O
Anidride aciclica (RCOOCOR')	>1800 + <1800 -	1000-1100 C-O
Estere (RCOOR')	1740	1000-1300 C-O (2 bande)
Aldeide (RCOH)	1730	2750-2850 C-H (2 bande)
Chetone (RCOR')	1715	
Acido carbossilico (RCOOH)	1700	3000 O-H molto larga 1000-1300 C-O (1 banda)
Ammide primaria (RCONH₂)	1680	3200, 3300 N-H (2 bande) 1450 C-N
Ammide secondaria (RCONHR)	1680	3300 N-H (1 banda) 1550 C-N
Ammide terziaria (RCONR₂)	1660	
Sale acido carbossilico (RCOONa)	1580	1420 (sec. banda CO₂)

Fattori che influenzano la posizione della banda del carbonile

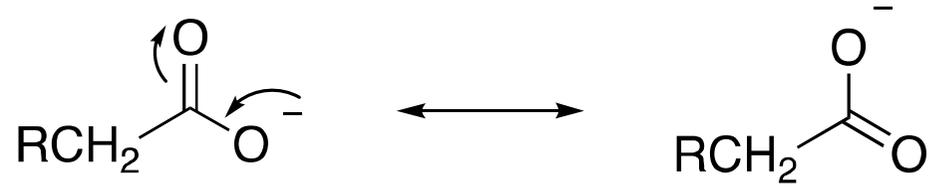
1. induttivi;
2. coniugativi;
3. legame ad idrogeno;
4. dimensione dell'anello.



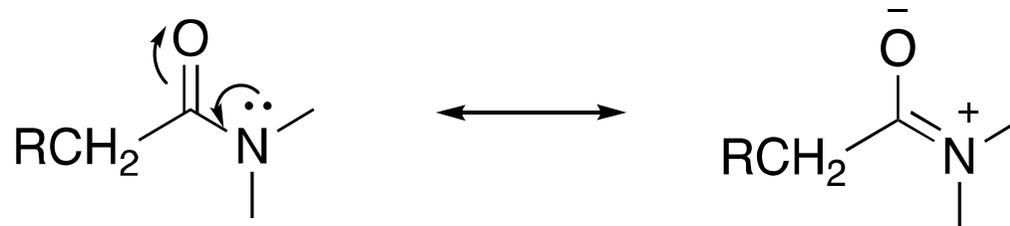
4. la posizione della banda si sposta a numeri d'onda più elevati al diminuire della dimensione dell'anello.

valore di riferimento: stretching del C=O dell'acetone a **1715** cm⁻¹

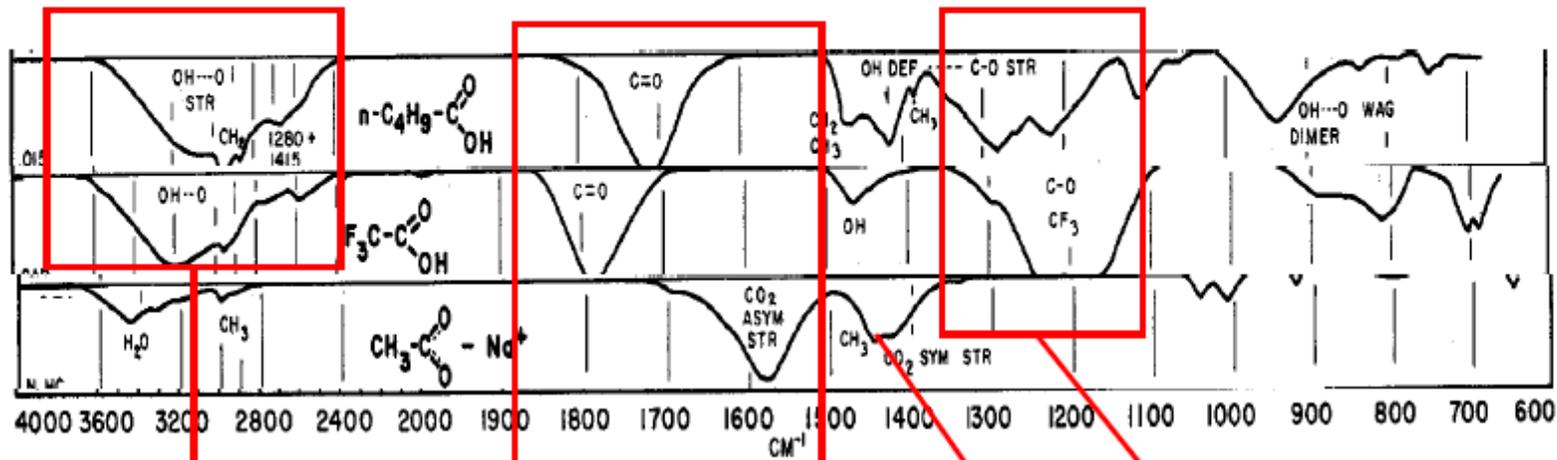
carbossilato:



ammidi:



Esempi di spettri di acidi carbossilici e di un carbossilato

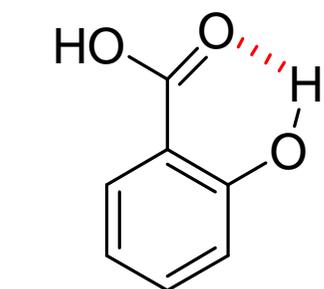


stiramento O-H legato a legame ad H con il C=O

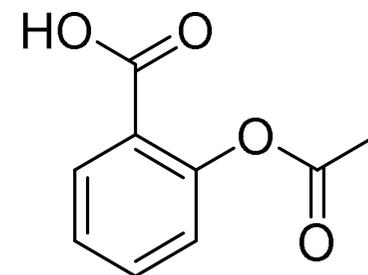
zona di stiramento della banda del C=O; dipendenza da sostituenti -I

stiramento del C-O

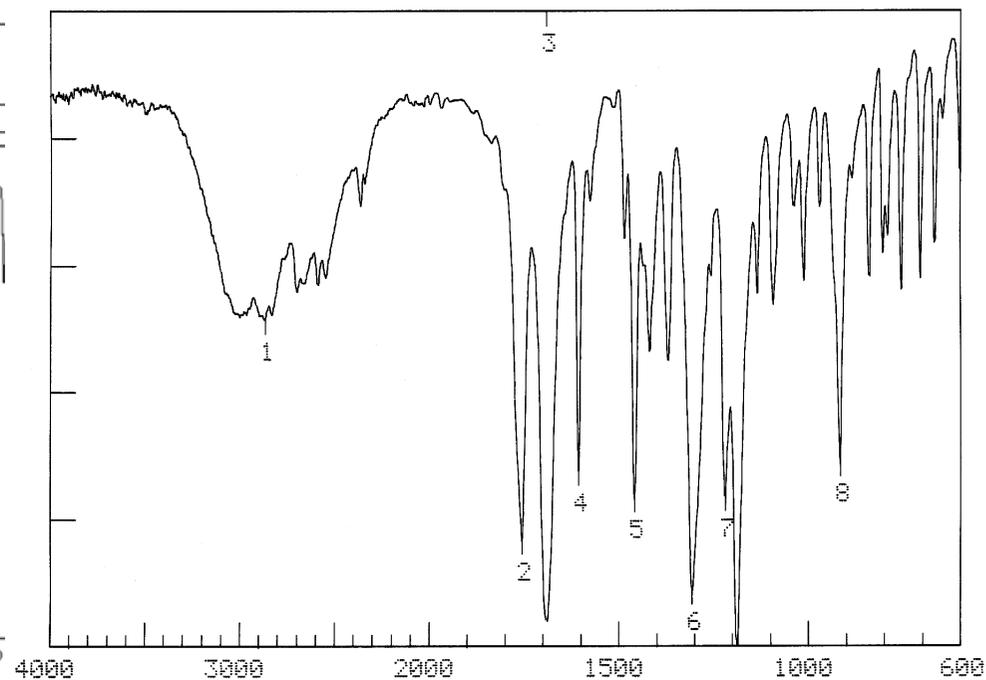
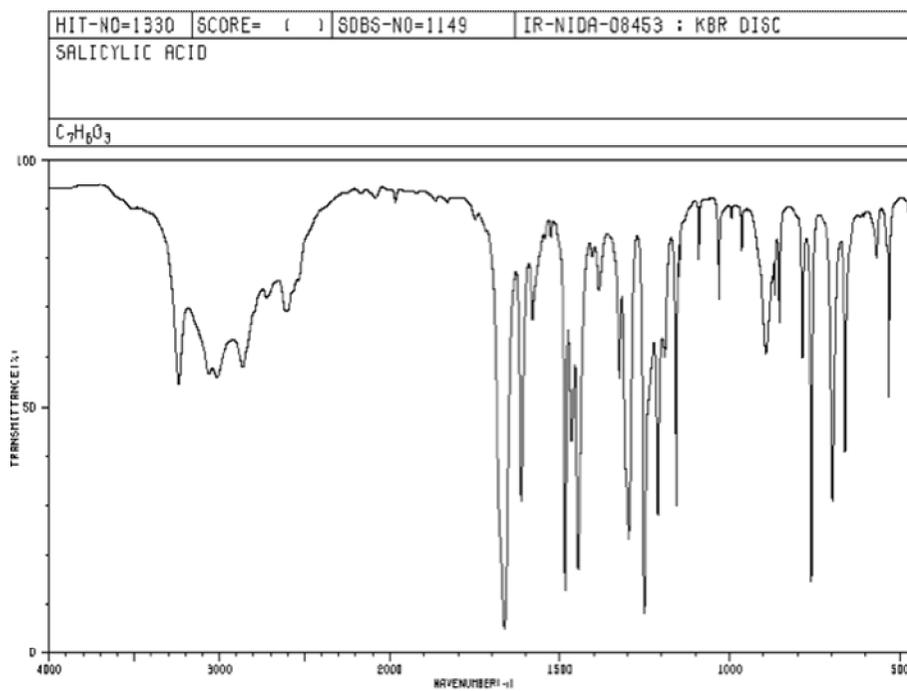
seconda banda stiramento simmetrico COO-



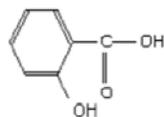
acido salicilico



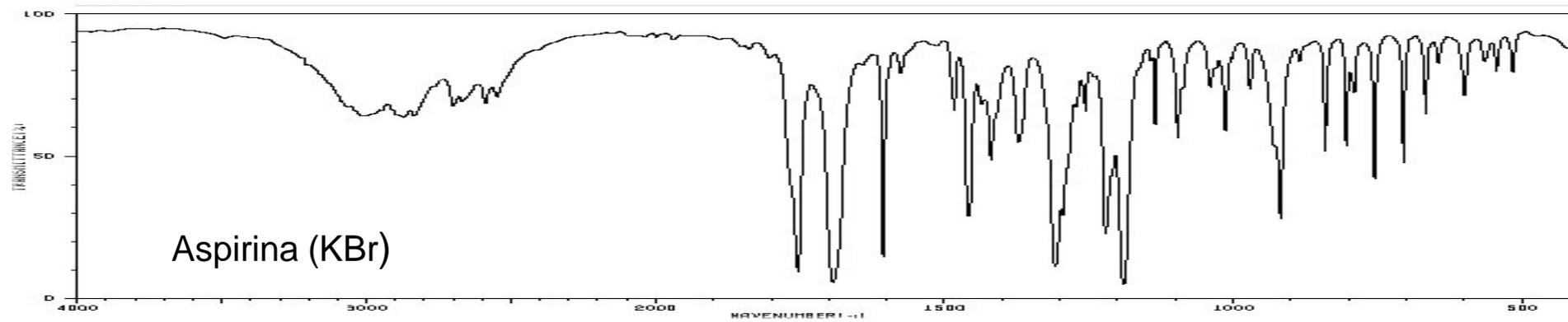
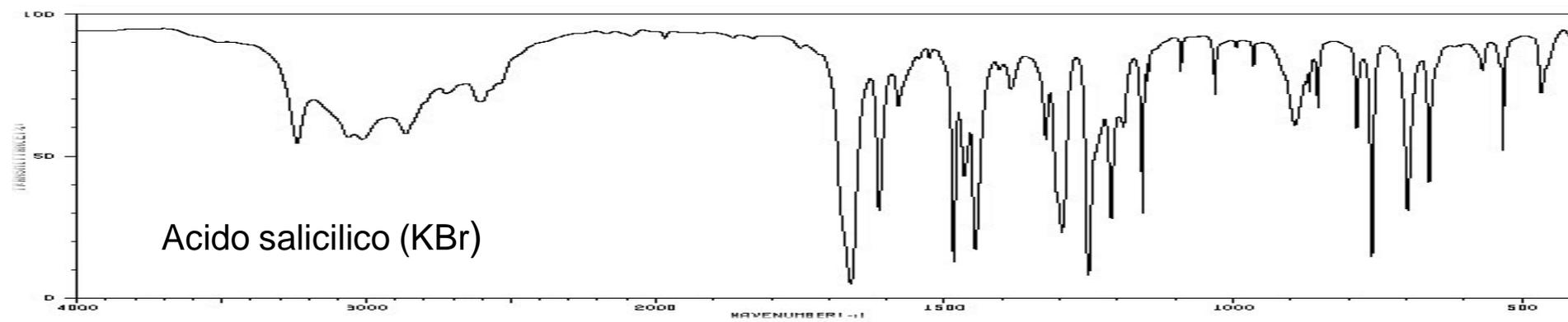
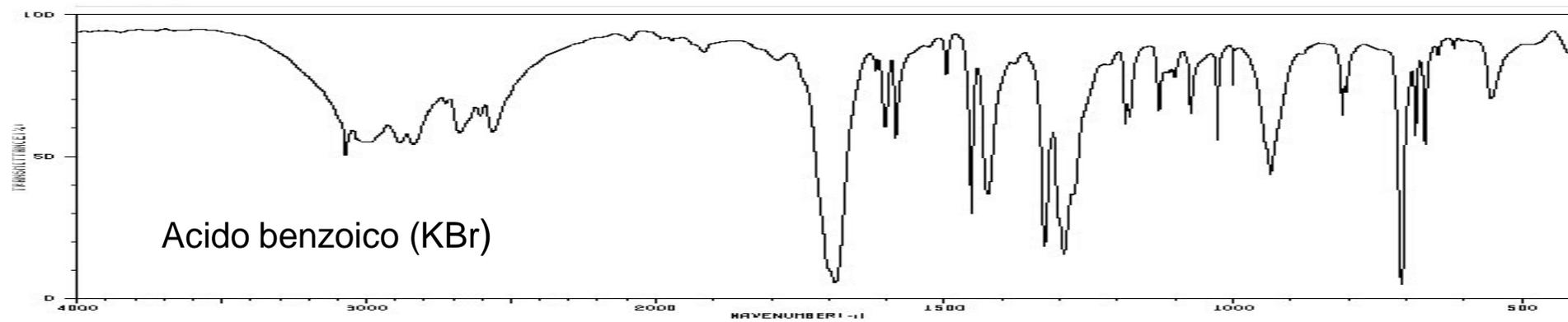
acido acetilsalicilico



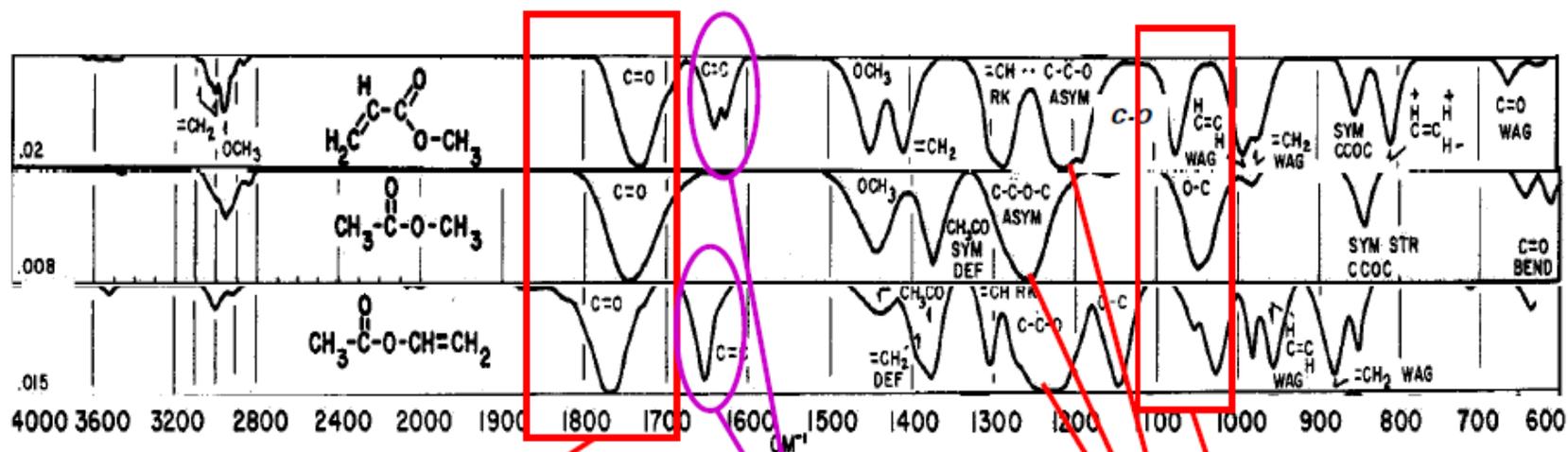
3240	52	1580	64	1325	53	1161	72	786	57
3013	53	1527	81	1297	21	1091	77	750	13
2864	55	1484	12	1251	7	1032	68	699	29
2724	70	1467	41	1239	49	966	78	661	38
2505	66	1447	16	1212	26	893	58	589	77
1862	4	1405	77	1190	58	858	70	533	50
1813	29	1385	70	1157	28	853	64	457	70



1:	2968.41 (66.0)	2:	1755.38 (41.7)	3:	1689.80 (32.8)
4:	1606.85 (49.4)	5:	1458.32 (46.4)	6:	1305.93 (36.2)
7:	1219.12 (46.6)	8:	916.27 (50.4)		



Esempi di spettri di esteri

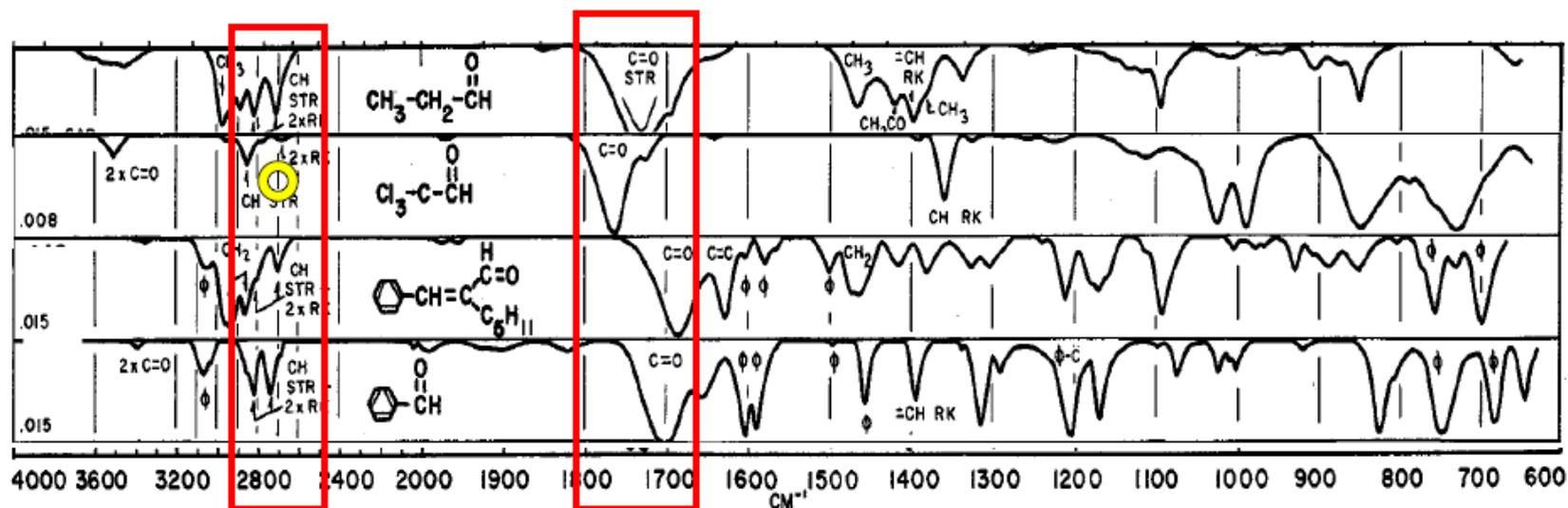


Zona del carbonile: la banda è spostata a valori più bassi per coniugazione con il C=O; più alti per coniugazione con O in quanto il doppietto di e dell'ossigeno è meno disponibile alla coniugazione con il C=O

stiramento doppio legame

Stiramento del sistema C-O-C asimmetrico e simmetrico

Esempi di spettri di aldeidi

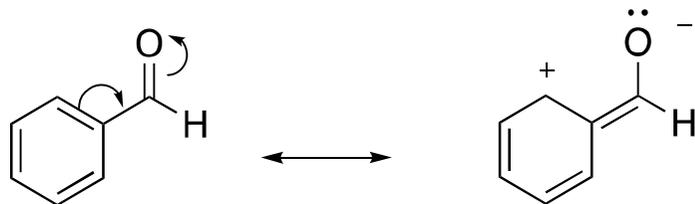


zona del C-O-H

le due bande sono assenti!

zona del C=O

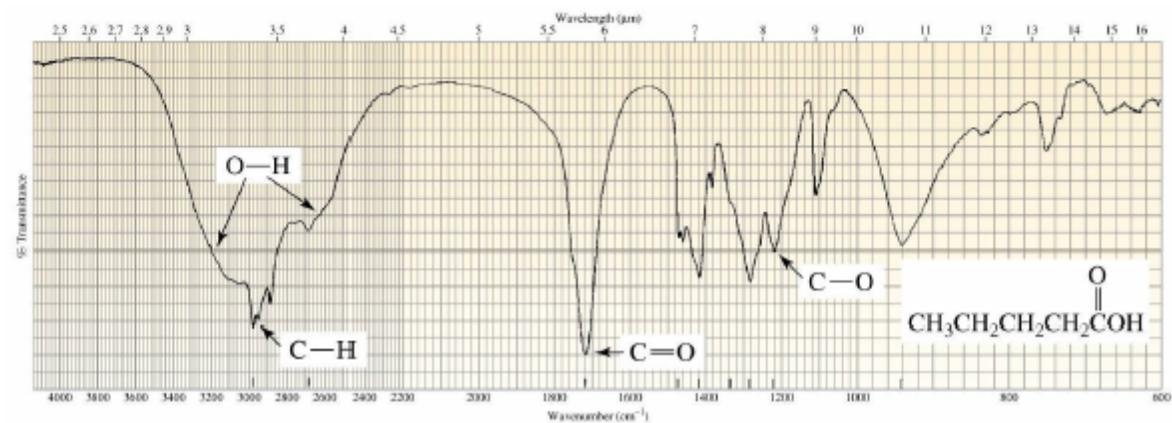
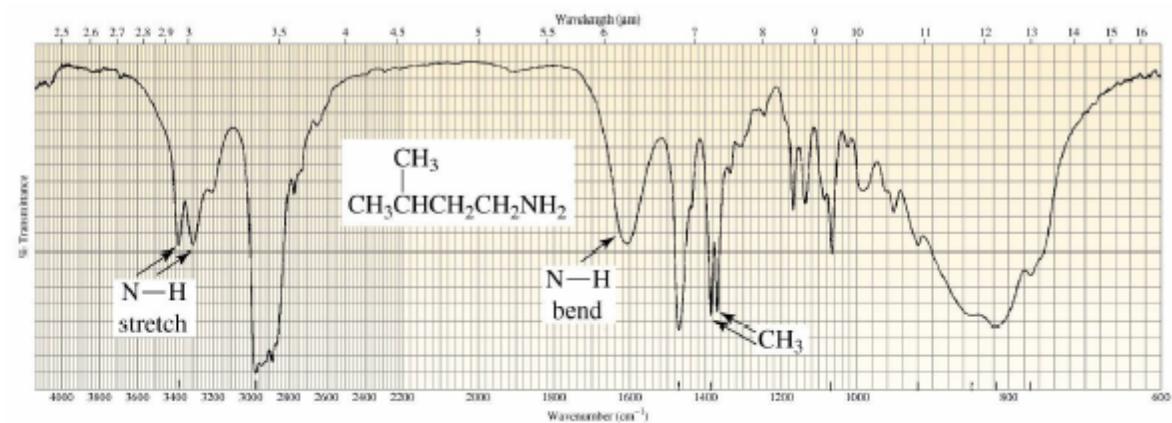
in an aldehyde, the oxygen atom bound to the carbon atom where hydrogen is linked weakens the force constant of the vicinal C-H bond by inductive effect and, consequently, the frequency of the C-H stretching mode is lowered.



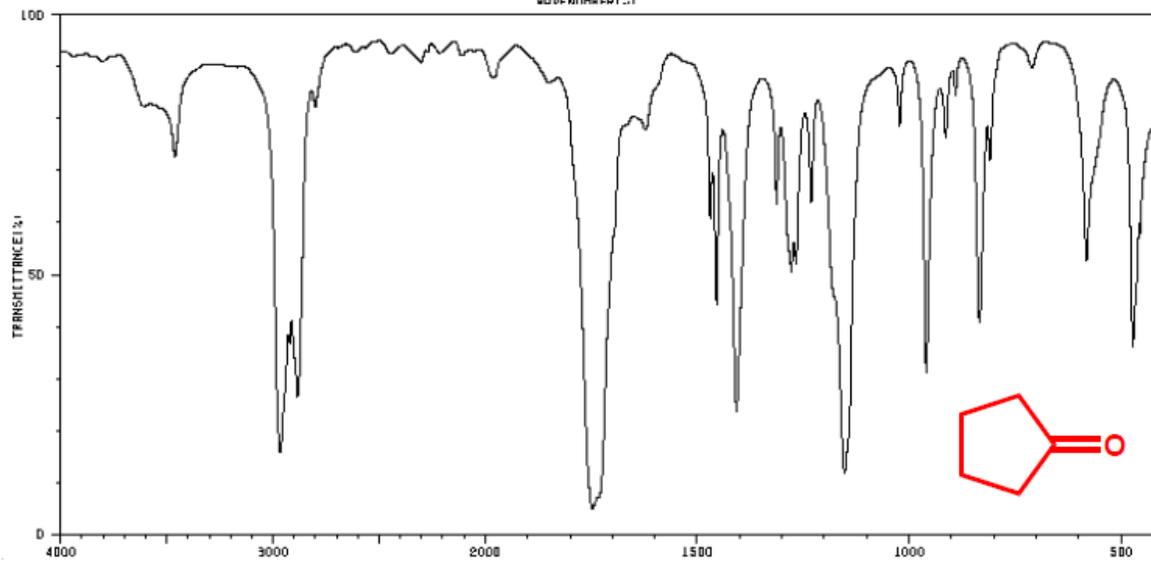
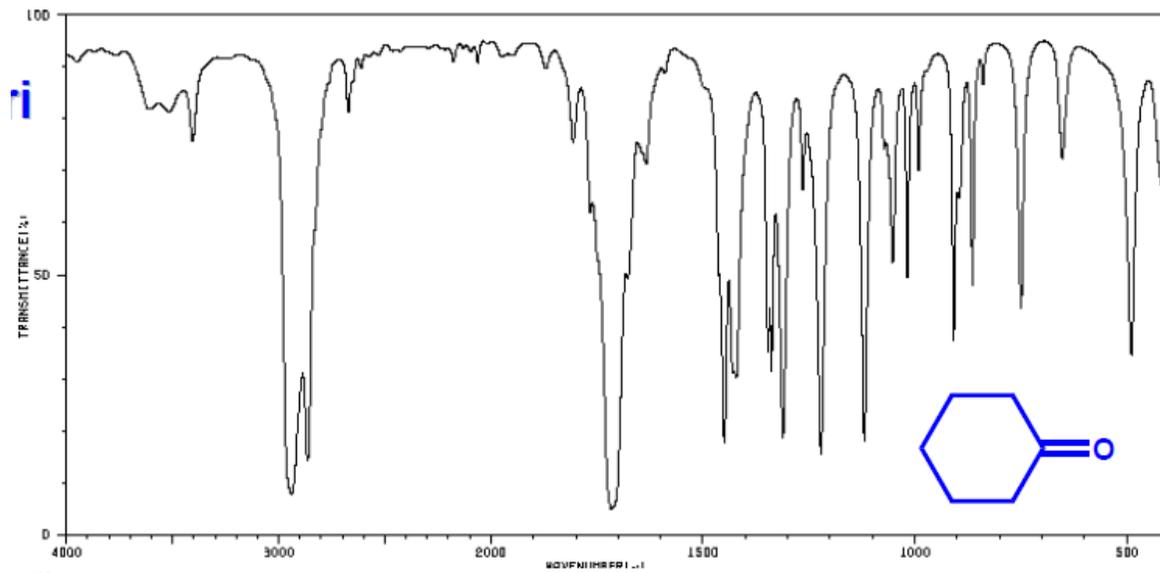
Spettroscopia IR: legami singoli e impronta digitale

Frequenza (cm ⁻¹)	Forza	Gruppo	Commenti
1650-1550	medio	NH ₂	bending (+ 1350)
1470-1440	medio	CH ₂	bending
1380 ca	medio	CH ₃	bending (+ 1450)
1350 ca	forte	NO ₂	stretching simmetrico
1350-1310	forte	SO ₂	stretching antisimmetrico
1300-1250	forte	P=O	stretching
1120-1160	forte	SO ₂	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

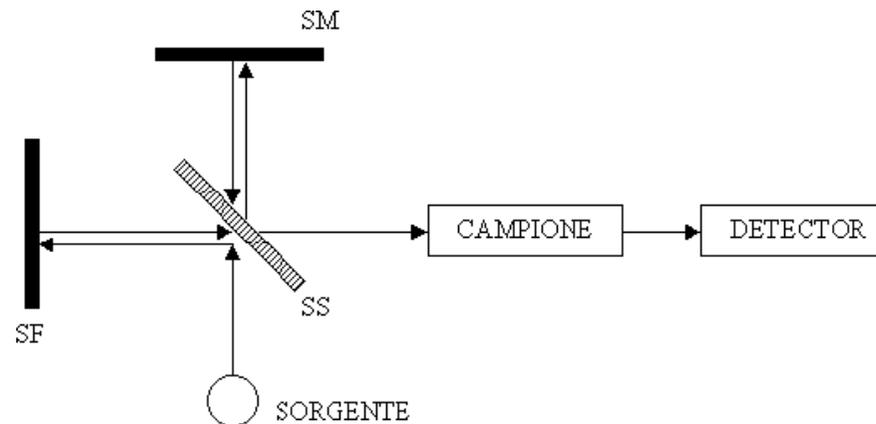


“fingerprint”



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).

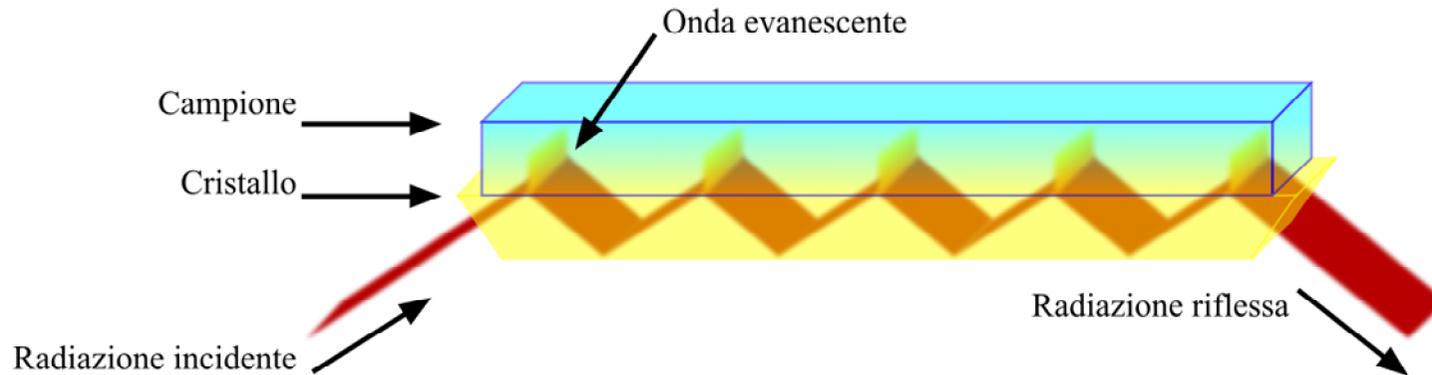


SCHEMA DI FUNZIONAMENTO DI UNO SPETTROFOTOMETRO FT-IR.

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.

- spettrometri a FT con tecnica **ATR** (riflettanza totale attenuata)



La luce subisce riflessioni interne multiple nel cristallo ad elevato indice di rifrazione, mostrato in giallo. Il campione è a stretto contatto con questo cristallo.

Preparazione del campione

Ho bisogno di un contenitore (cella) trasparente alle radiazioni IR:
NaCl, KBr (solubili in H₂O), AgBr (insolubile in H₂O)

- 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: CCl₄ (700-850 cm⁻¹) e CS₂ (1400-1600 e 2100-2200 cm⁻¹). Non deve reagire con il soluto.

Regioni nelle quali assorbono vari solventi

Solvente	assorbimento (cm ⁻¹)	
CCl ₄	700-850	
CS ₂	1400-1600	2100-2200
CHCl ₃	600-820	1175-1250
C ₂ Cl ₄	750-950	
Benzene	600-750	3000-3100
CH ₂ Cl ₂	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

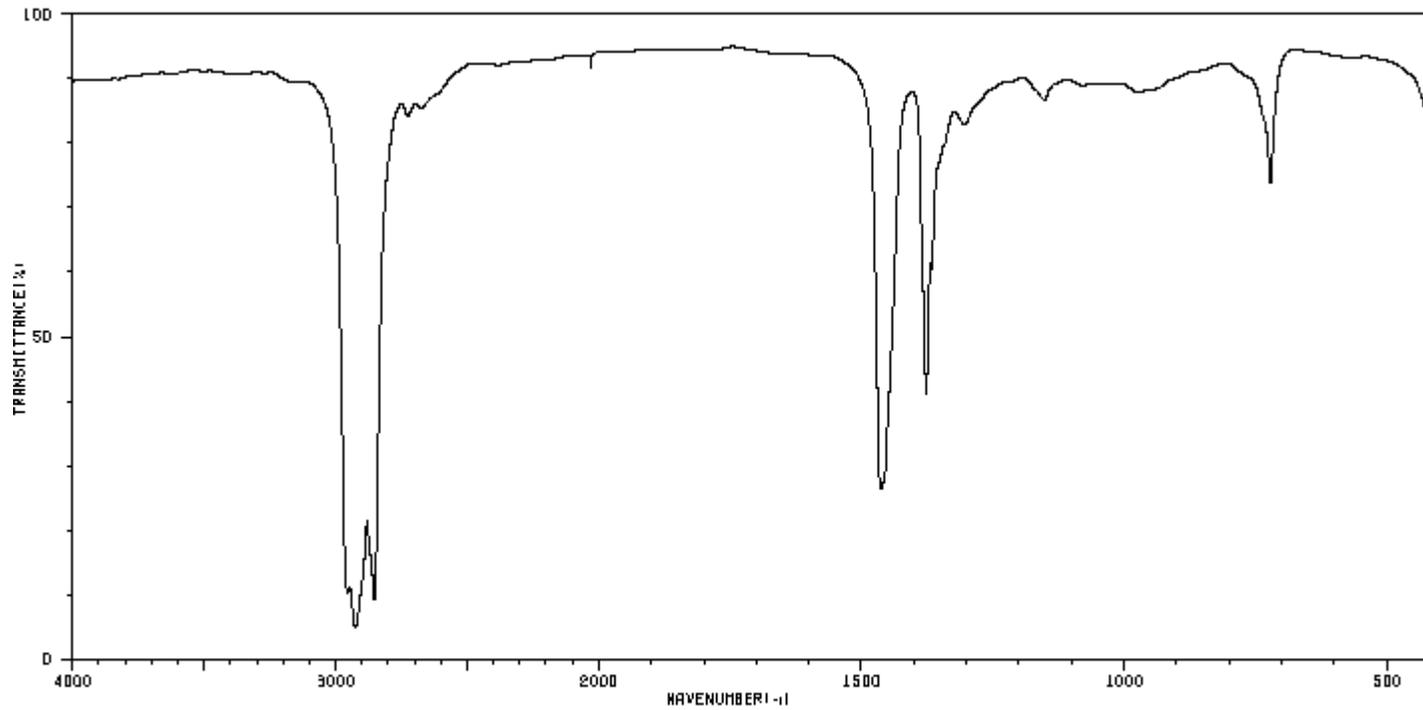
Campioni solidi

Dispersione in olio (*mull*): 2-5 mg di solido vengono dispersi nell' olio (Nujol[®] o Fluorolube[®]) in un mortaio di agata. Particelle < 2 μm , su pastiglie di NaCl. Spettri senza bande nella zona 4000-250 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			

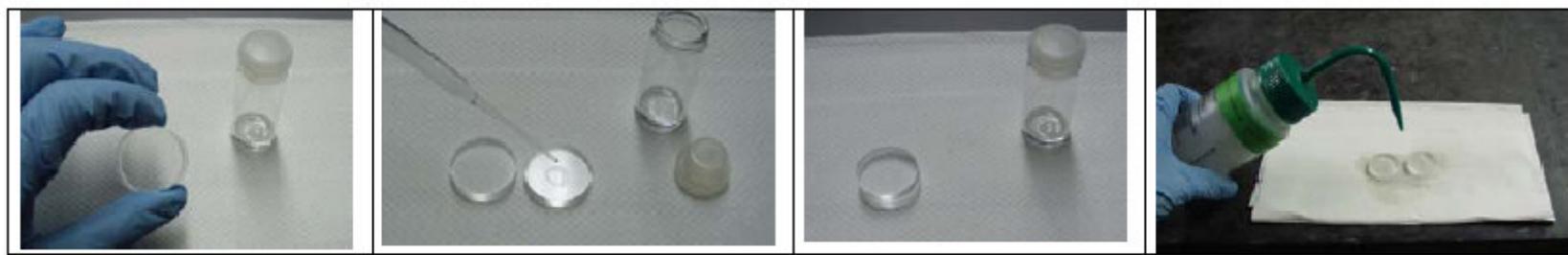


2925	4	1152	84
2854	8	722	70
2725	81		
1462	25		
1377	39		
1366	58		
1304	79		



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