

SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

Strategia per interpretare uno spettro infrarosso

In prima battuta tralasciare i dettagli

- Osservare la zona dei gruppi funzionali individuando le bande dovute a:
Stretching O-H; N-H; C(sp)-H; C(sp²)-H; C(sp³)-H (sono quasi sempre presenti);
Stretching C=O; C=C ; C≡C;
Overtone aromatici

Formulare delle ipotesi

- Osservare la zona del fingerprint per verificare la consistenza delle ipotesi cercando bande dovute a:
Bending C-H; Stretching C-O

SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

IDROCARBURI: ALCANI, ALCENI, ALCHINI

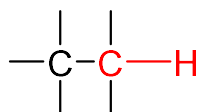
Gli alcani non hanno gruppi funzionali. Il loro spettro IR mostra solo le vibrazioni dei legami C-C e C-H. Di queste le più utili sono le bande C-H, che compaiono intorno (sotto) ai 3000 cm^{-1} . Poiché la maggior parte delle molecole organiche ha tali legami, la maggior parte delle molecole organiche mostrerà quelle bande nel proprio spettro.

Stretching dei legami C-H

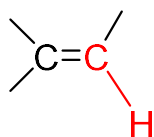
Gli orbitali s sono più vicini ai nuclei degli orbitali p, legami più rigidi derivano da orbitali con maggior carattere s

Legami con maggior carattere s danno assorbimenti IR a numeri d'onda maggiori

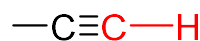
Numeri d'onda per lo stretching C-H $sp > sp^2 > sp^3$



$2800-3000\text{ cm}^{-1}$



$3000-3100\text{ cm}^{-1}$



3300 cm^{-1}

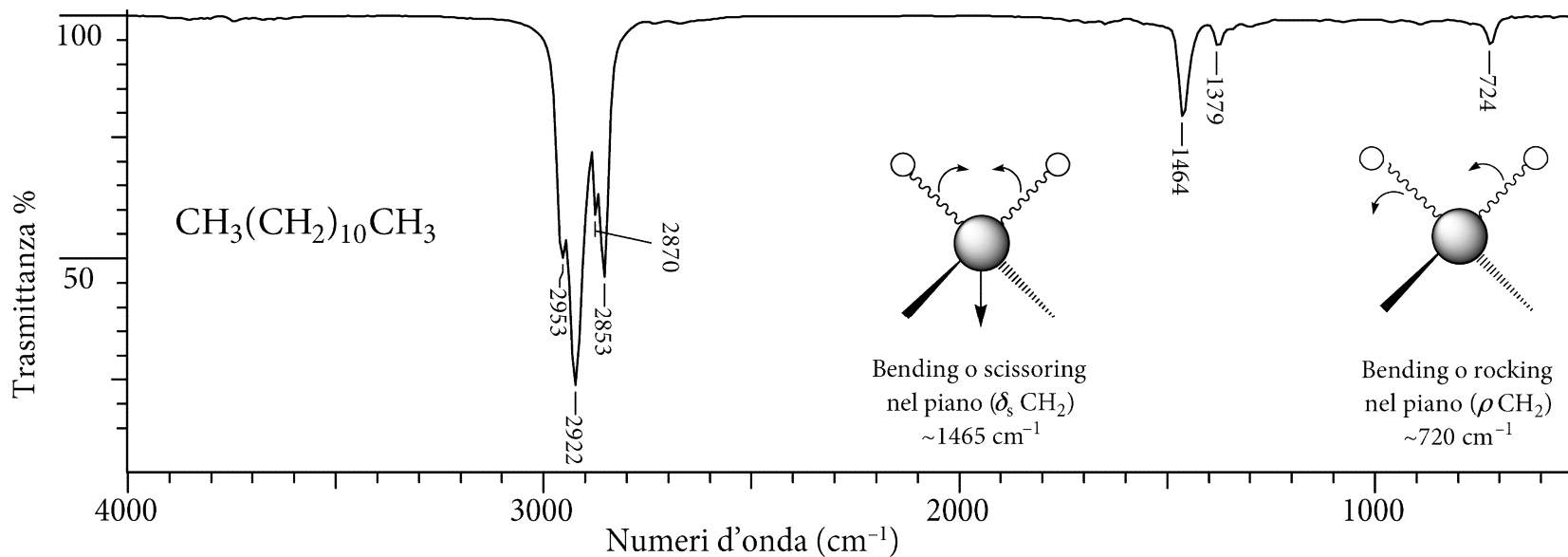
3000 cm^{-1} è il limite superiore
Per lo stretching C-H di un alcano

SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

ALCANI

Gli alcani non possiedono gruppi funzionali, I loro spettri IR mostrano le bande di stretching C-H simmetrico ed asimmetrico sia per gruppi metilici che metilenici centrati tra 2970 e 2850 cm^{-1} .

Le vibrazioni di bending nel piano cadono invece a 1450 e 1375 cm^{-1}



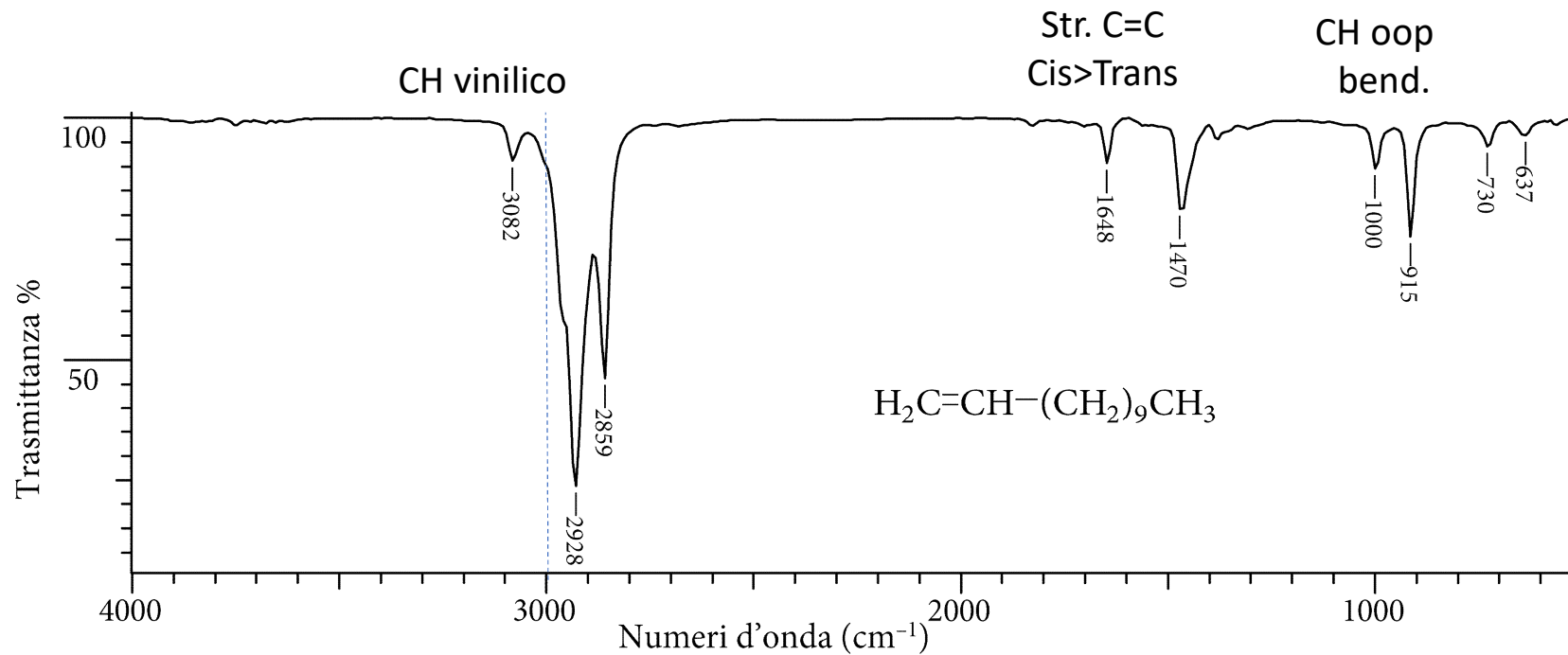
C-H metili:
2962 a, 2872s
C-H metileni:
2926a, 2853s

Bending C-H metili:
1375 s, 1450 a
Metileni:
1465 scissoring
720

SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

ALCHENI

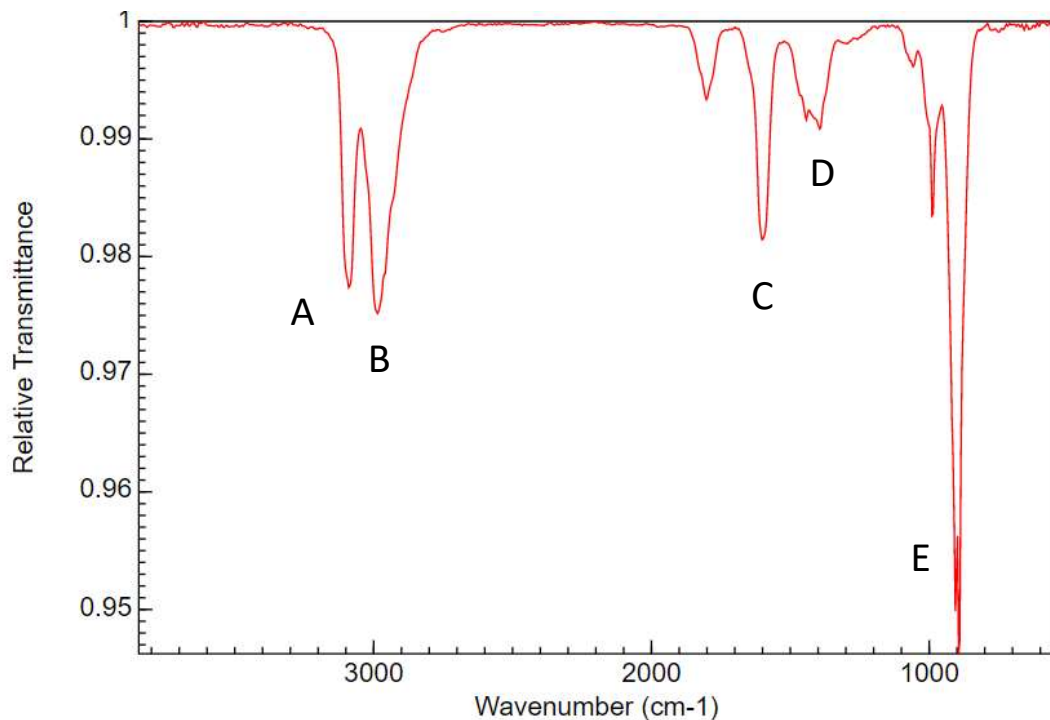
Oltre alla presenza di legami C-H, gli alcheni mostrano anche bande affilate ma in genere di bassa intensità corrispondenti alla vibrazione di allungamento del legame C=C a circa 1640-1680 (1650 tipico) cm^{-1} . Gli alcheni mostrano una banda per l'allungamento del legame =C-H, che appare intorno a 3080 cm^{-1} . Tuttavia, questa banda potrebbe essere oscurata da altre bande più larghe che appaiono intorno ai 3000 cm^{-1}



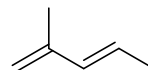
SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

ALCHENI CONIUGATI

Gli alcheni coniugati mostrano uno stretching $C=C$ a numeri d'onda inferiori rispetto agli alcheni isolati. L'ordine di legame di un alchene coniugato è inferiore a 2, lo potete spiegare scrivendo le strutture di risonanza. Lo stretching $C=C$ di un alchene coniugato cade tipicamente intorno a $1600-1640\text{ cm}^{-1}$ (simmetrico, banda debole) 1600 cm^{-1} (asimmetrico, banda più intensa)



Isoprene



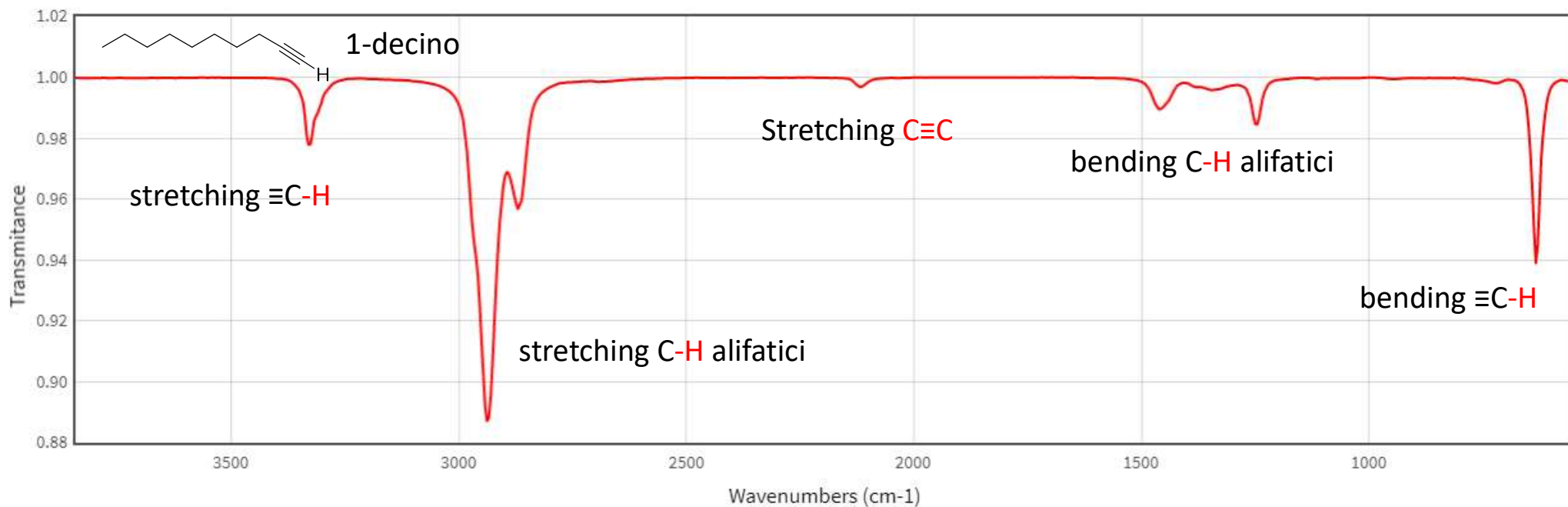
- A: 3090 cm^{-1} st. =C-H
- B: 2980 cm^{-1} st. C-H alifatici
- C: 1598 cm^{-1} st. asim. C=C coniugato
- D: bending C-H in plane
- E: bending C-H oop

SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

ALCHINI

Caratteristico degli alchini è lo stretching C-H che cade a circa 3300 cm^{-1} , è molto caratteristico perchè in una regione relativamente libera dello spettro. Altra banda caratteristica è il bending C-H che cade a 640 cm^{-1} .

Lo stretching del triplo legame per alchini terminali cade a circa 2100 cm^{-1} . Per alchini interni lo stretching del triplo legame non è visibile, piccola variazione di dipolo durante la vibrazione.



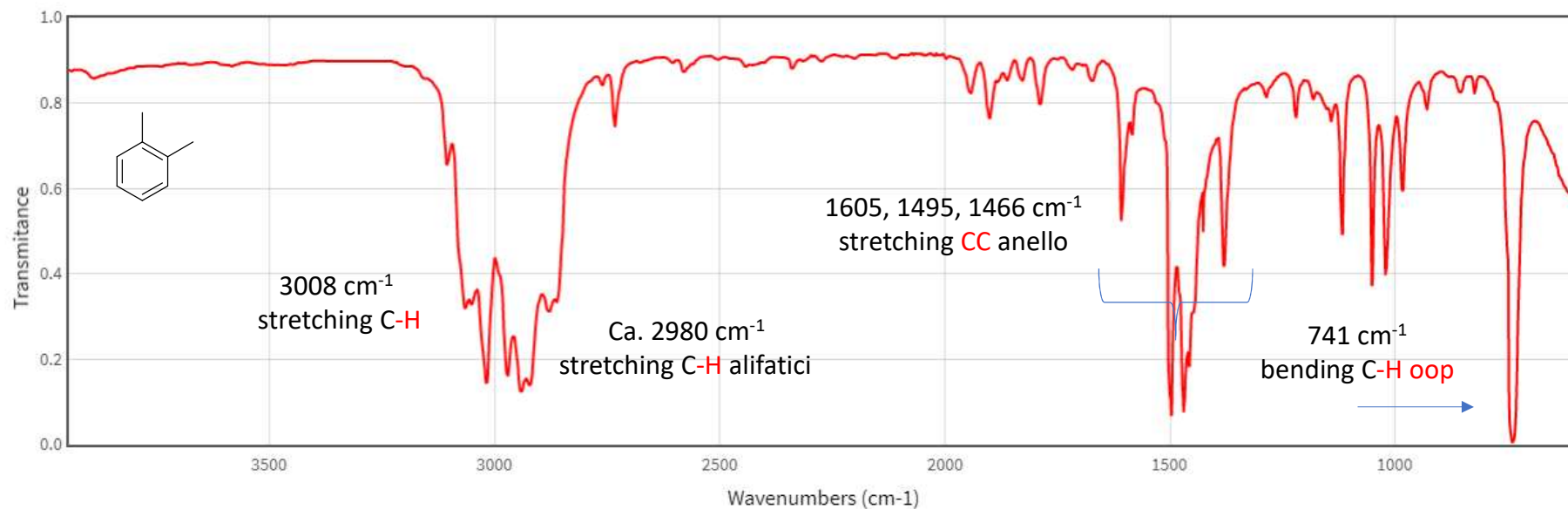
SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

AROMATICI

Tipici dei composti aromatici sono assorbimenti tra 600 e 900 cm^{-1} dovuti al bending fuori dal piano dei legami C-H

I legami C=C aromatici hanno ordine di legame 1,5 e quindi sono meno rigidi dei legami C=C degli alcheni
lo stretching C=C degli aromatici cade a numeri d'onda inferiori, tipicamente 1600 - 1460 cm^{-1}

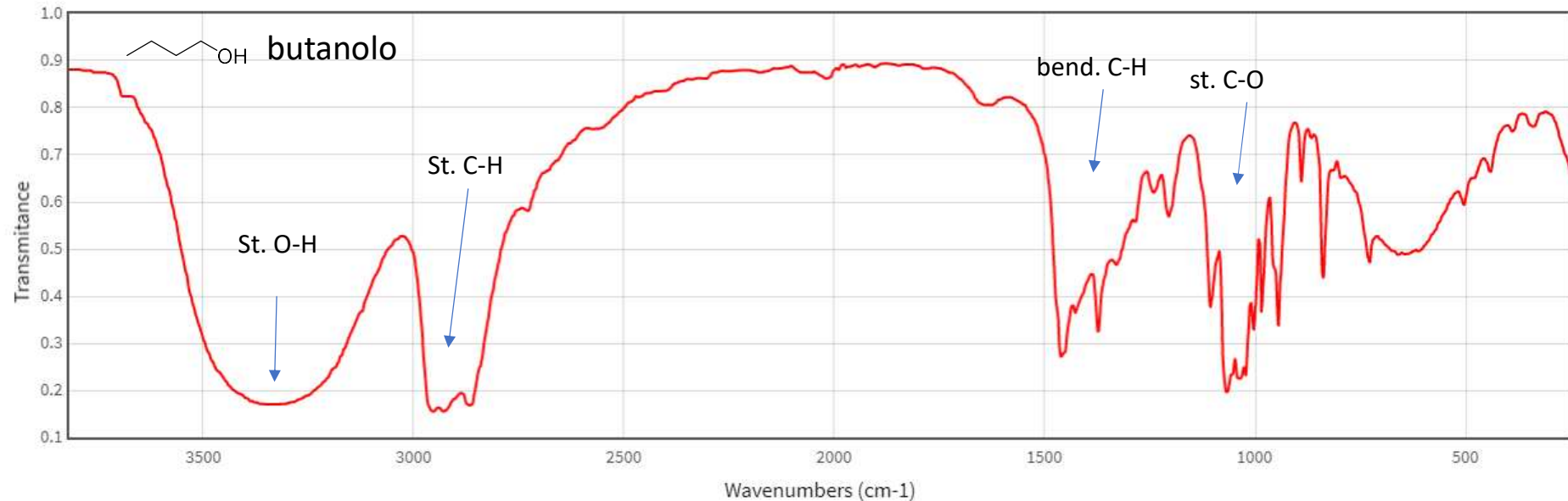
I legami C-H coinvolge un atomo di carbonio ibridizzato sp^2 e quindi cade a numeri d'onda superiori rispetto agli stretching C-H alifatici, tipicamente sopra 3000 cm^{-1}



SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

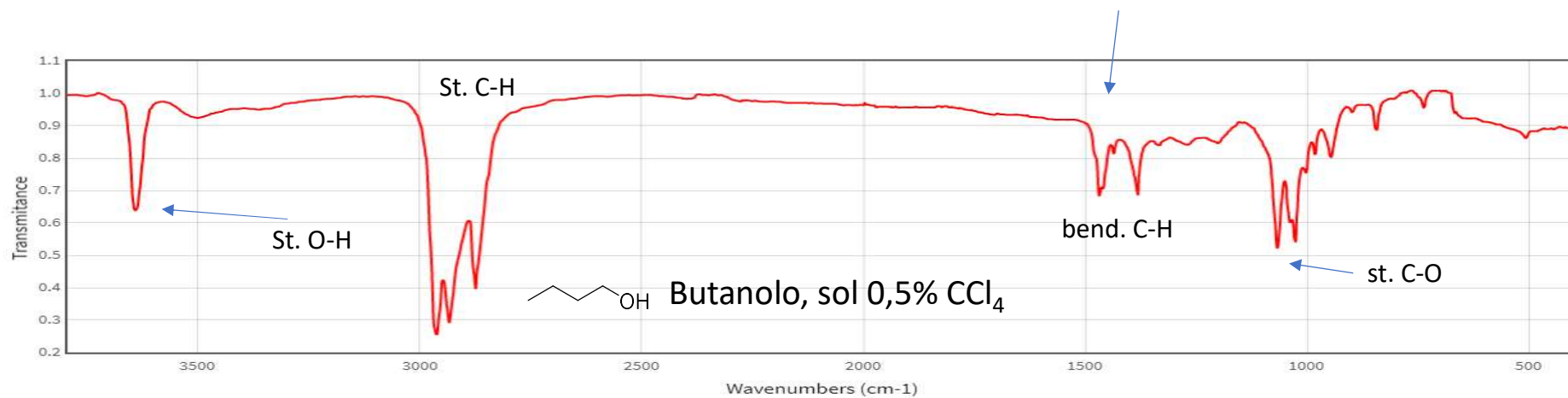
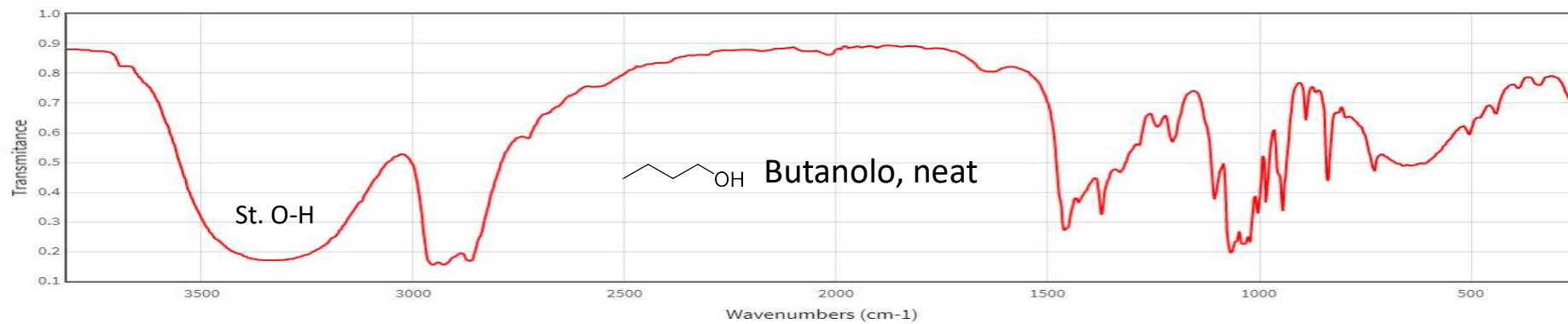
ALCOLI

La banda più prominente negli alcoli è dovuta al legame O-H e appare come una banda forte e ampia che copre l'intervallo di circa $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$. In genere la banda è **centrata a 3300 cm^{-1}** , le dimensioni e l'ampia forma della banda dominano lo spettro IR e rendono difficile non notarlo. L'allargamento della banda è indicazione della formazione di legami ad idrogeno tra i gruppi OH delle molecole di alcol. In assenza di legami ad idrogeno (per esempio in soluzione diluita) la banda diventa stretta ed è centrata a **3600 cm^{-1}** . Altra banda caratteristica è lo stretching C-O centrato a 1100 cm^{-1}



SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

ALCOLI



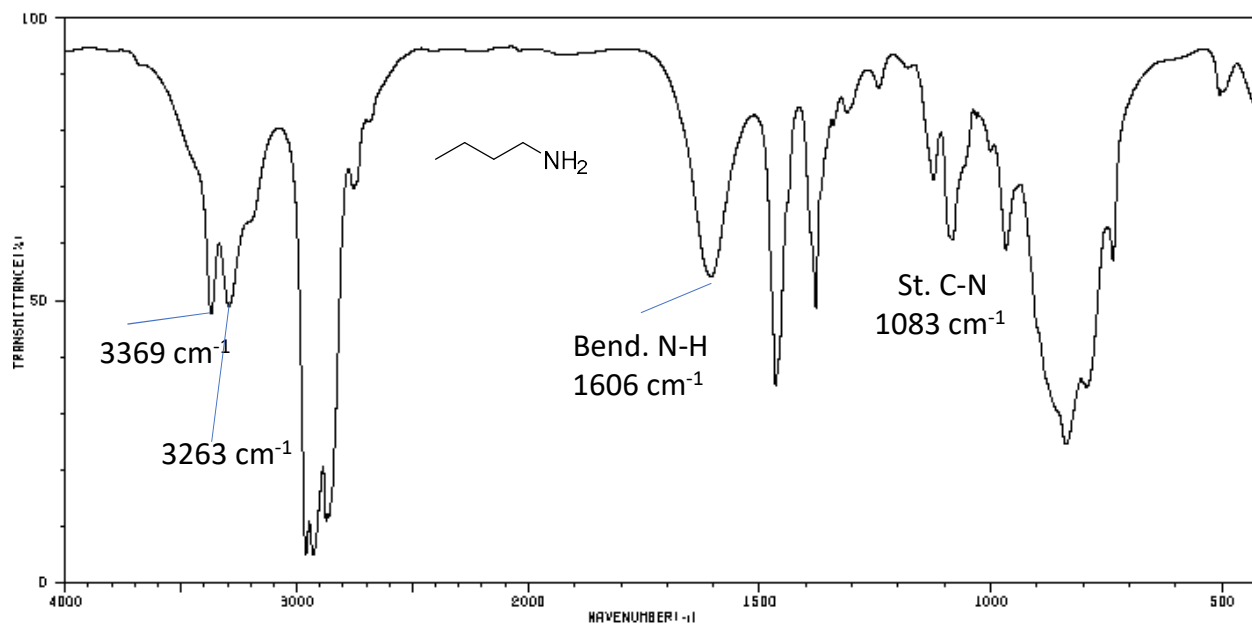
SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

AMMINE

- Gli stretching N-H delle ammine casono nella regione $3300-3000\text{ cm}^{-1}$. Queste bande sono più deboli e più definite di quelle degli stretching O-H degli alcoli che compaiono nella stessa regione. Nelle ammine primarie (RNH_2), ci sono due bande in questa regione, lo stretching N-H asimmetrico e lo stretching N-H simmetrico.
- Una spalla di solito appare sul lato del numero d'onda inferiore nelle ammine liquide primarie e secondarie derivanti dall'overitone bending N – H: questo può confondere l'interpretazione.
- Le ammine secondarie (R_2NH) mostrano una sola banda (debole) nella regione $3300-3000\text{ cm}^{-1}$, poiché hanno un solo legame N–H. Le ammine terziarie (R_3N) non mostrano alcuna banda in questa regione poiché non hanno un legame N–H
- La vibrazione di bending N-H delle ammine primarie si osserva nella regione $1650-1580\text{ cm}^{-1}$. Di solito, le ammine secondarie non mostrano una banda in questa regione e le ammine terziarie non mostrano mai una banda in questa regione. (Questa banda può essere abbastanza vicina alla regione carbonilica. Da non confondere con uno stretching C=O!
- La vibrazione di stiramento C-N delle ammine alifatiche è osservata come bande medie o deboli nella regione $1250-1020\text{ cm}^{-1}$. Nelle ammine aromatiche, la banda è solitamente forte e nella regione $1335-1250\text{ cm}^{-1}$.

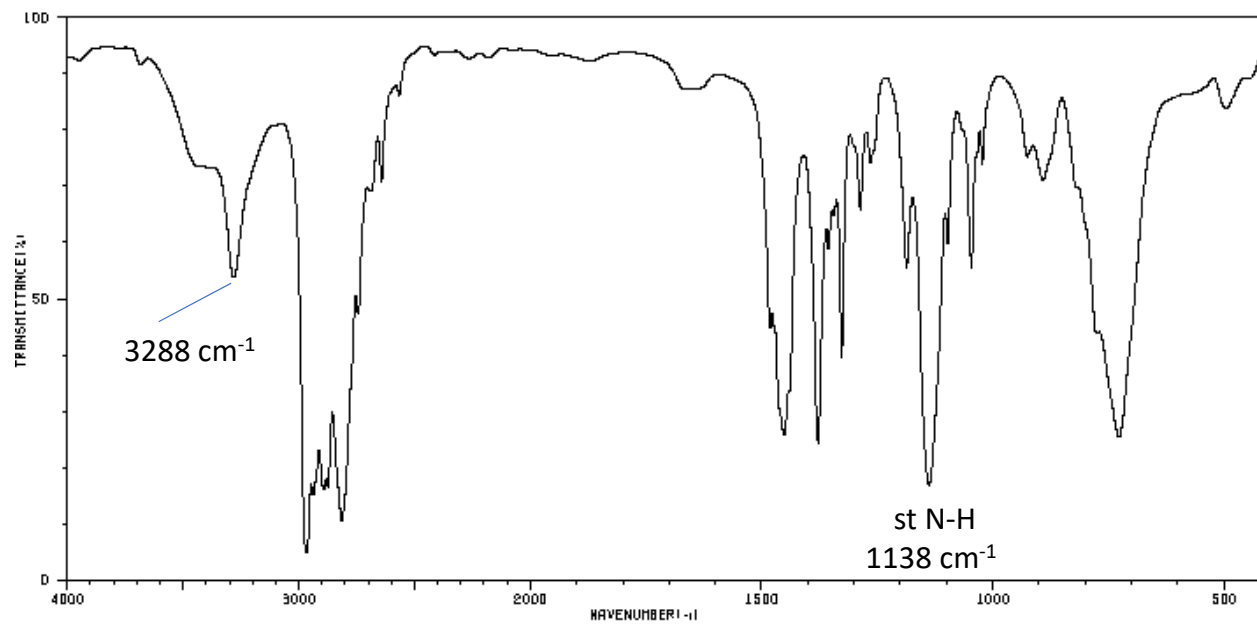
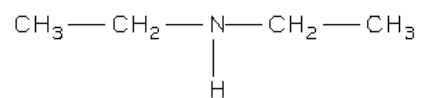
SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

AMMINE



SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

AMMINE



SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

COMPOSTI CHE CONTENGONO IL GRUPPO CARBONILICO

Lo stretching del gruppo carbonilico è intenso e molto distinguibile. La posizione della banda, centrata attorno a 1700 cm^{-1} dipende dal gruppo funzionale: aldeidi, chetoni, acidi carbossilici etc. **Dalla posizione dello stretching C=O si può capire qual'è il gruppo funzionale.**

La posizione dello stretching C=O inoltre da:

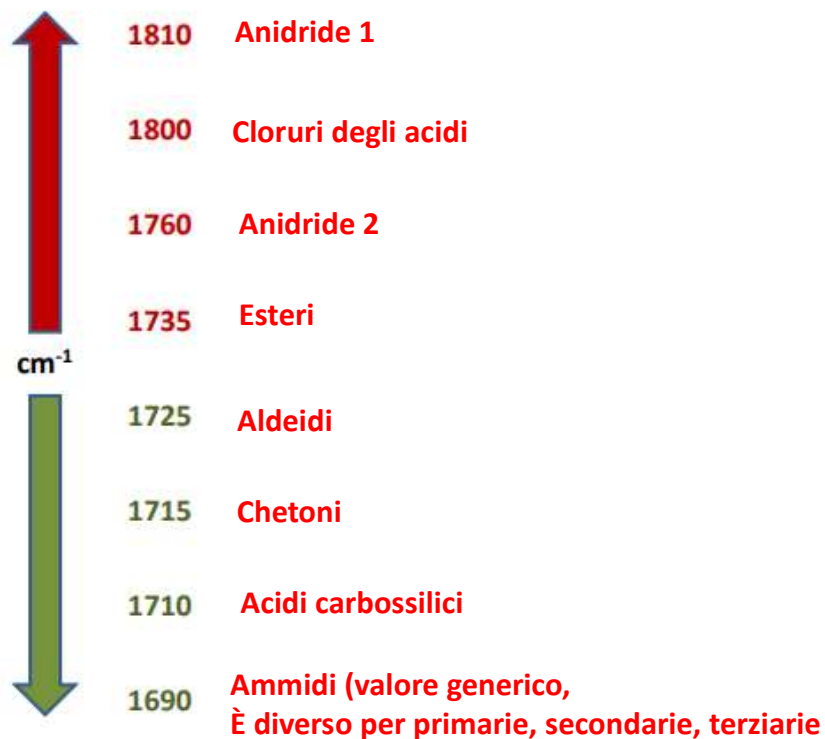
- coinvolgimento in legami ad idrogeno intra/intermolecolari;
- effetti induttivi;
- effetti di risonanza se il gruppo carbonilico è parte di un sistema coniugato;
- dimensione dell'anello se il carbonio carbonilico è parte di un ciclo.

Come punto di partenza per l'analisi della zona degli stretching C=O conviene tenere a mente la posizione della banda di stretching del C=O di un chetone, prendiamo l'acetone come riferimento, st. C=O cade a 1715 cm^{-1}

SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

COMPOSTI CHE CONTENGONO IL GRUPPO CARBONILICO

Valori base per le vibrazioni di stretching di diversi gruppi carbonilici



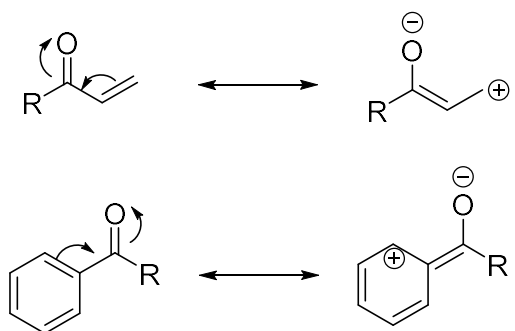
IMPORTANTE!

La posizione della banda di stretching C=O dipende dalla costante di forza del legame, questa può aumentare o diminuire in funzione di cosa è legato al gruppo carbonilico. Possiamo capire cosa succede considerando **effetti di risonanza** **effetti induttivi** e **effetto di legami ad idrogeno**

SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

COMPOSTI CHE CONTENGONO IL GRUPPO CARBONILICO

effetti di risonanza



Da queste strutture di risonanza si evince che il gruppo C=O, quando fa parte di un sistema coniugato ha parziale carattere di legame singolo, è quindi più debole di un legame C=O non coniugato. La costante di forza del legame, quindi, diminuisce e lo stretching C=O cade a **numeri d'onda inferiori** al riferimento di 1715 cm^{-1} di un chetone **non coniugato**

effetti induttivi

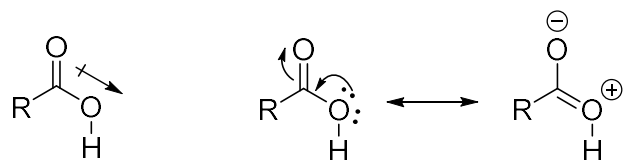


La presenza di gruppi elettron-attrattori direttamente legati o prossimi ad un gruppo carbonilico 'drena' densità elettronica dal gruppo carbonilico accorciando il legame che diventa più rigido di un 'normale' gruppo carbonilico. Il legame più rigido ha una costante di forza più grande e quindi lo stretching C=O cade a **numeri d'onda superiori** al riferimento di 1715 cm^{-1} di un chetone che non ha sostituenti elettron-attrattori. L'effetto diminuisce con la distanza ed è molto vistoso per gli **alogenuri acilici** per i quali lo st. C=O cade a 1800 cm^{-1}

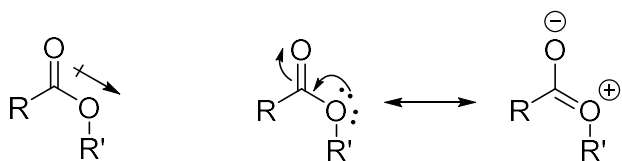
SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

COMPOSTI CHE CONTENGONO IL GRUPPO CARBONILICO

effetti induttivi e di risonanza



Negli acidi carbossilici possiamo avere sia effetti induttivi che di risonanza. L'effetto induttivo causerebbe un aumento della costante di forza del legame $\text{C}=\text{O}$, mentre l'effetto di risonanza la diminuirebbe. Globalmente negli acidi l'effetto di risonanza **prevale** leggermente sull'effetto induttivo. Infatti l'osservazione sperimentale mostra che lo stretching $\text{C}=\text{O}$ degli acidi cade a **numeri d'onda inferiori** al riferimento di 1715 cm^{-1} , tipicamente 1710 cm^{-1} .

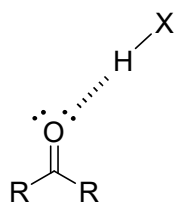


Negli esteri possiamo avere sia effetti induttivi che di risonanza. L'effetto induttivo causerebbe un aumento della costante di forza del legame $\text{C}=\text{O}$, mentre l'effetto di risonanza la diminuirebbe. Globalmente negli esteri l'effetto induttivo **prevale** leggermente sull'effetto di risonanza. Infatti l'osservazione sperimentale mostra che lo stretching $\text{C}=\text{O}$ degli esteri cade a **numeri d'onda superiori** al riferimento di 1715 cm^{-1} , tipicamente $1735-1740 \text{ cm}^{-1}$.

SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

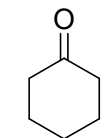
COMPOSTI CHE CONTENGONO IL GRUPPO CARBONILICO

effetti del legame idrogeno

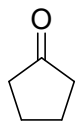


Se l'ossigeno carbonilico agisce come **accettore** di legami ad idrogeno la densità elettronica del legame C=O **diminuisce**, di conseguenza diminuisce anche la costante di forza del legame e quindi lo stretching C=O cade a **numeri d'onda inferiori** rispetto al riferimento di 1715 cm⁻¹ tipico di un chetone. L'effetto è particolarmente vistoso se il legame ad idrogeno è **intramolecolare**.

effetti della dimensione d'anello



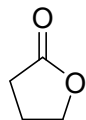
1717 cm⁻¹



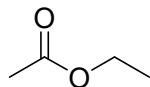
1745 cm⁻¹



1780 cm⁻¹



1770 cm⁻¹



1742 cm⁻¹

Se l'atomo di carbonio carbonilico è parte di un ciclo lo stretching C=O risente della dimensione del ciclo. Cicli a 6 termini non sono tensionati mentre cicli più piccoli sono più **tensionati e rigidi** questo irrigidisce anche il legame C=O, ne aumenta la costante di forza e lo stretching C=O cade a **numeri d'onda superiori** rispetto ad un analogo sistema non ciclico. Per esteri e chetoni si ha spesso un aumento di 30 cm⁻¹ per ogni atomo di carbonio rimosso dal ciclo esaatomico che non è tensionato.

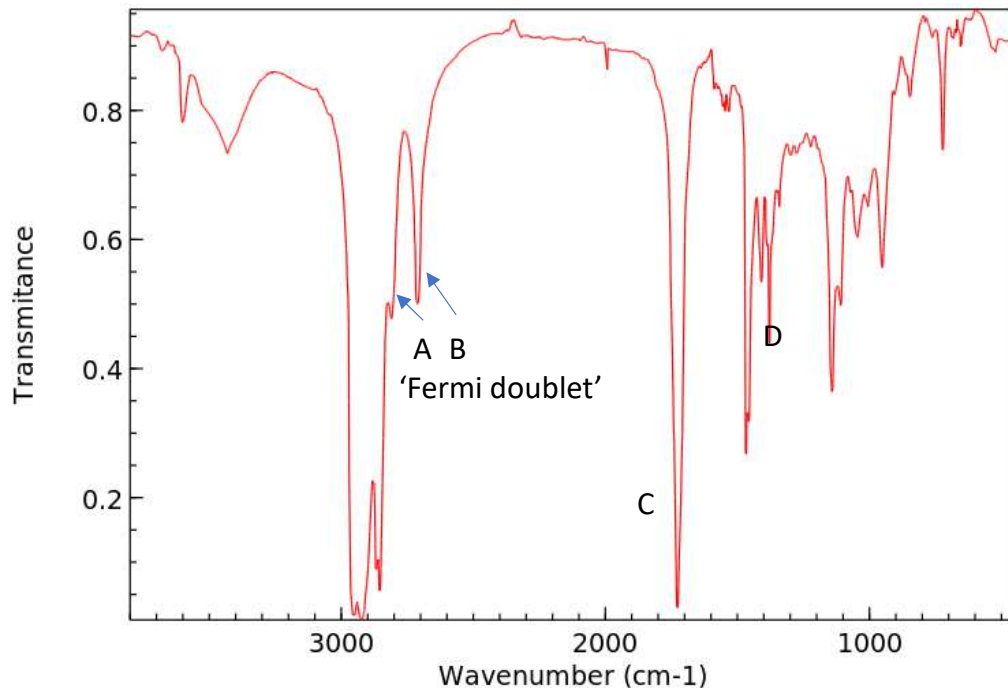
SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

ALDEIDI

Lo stretching C=O delle aldeidi cade a 1725 cm^{-1} . Se c'è una insaturazione in α può essere spostato a numeri d'onda inferiori $1710\text{-}1685\text{ cm}^{-1}$.

Caratteristica delle aldeidi è lo stretching C(O)-H (dell'idrogeno aldeidico) che cade a 2820 cm^{-1} e 2720 cm^{-1} si presenta come un 'doppietto di Fermi' dovuto alla risonanza di Fermi tra st. C(O)-H + 2 x bend. in plane C(O)-H .

Talvolta può essere difficile distinguere la banda a 2820 cm^{-1} dagli st. C-H ma l'altra banda a 2720 cm^{-1} è in genere visibile e distinguibile.



Eptanale

A: 2820 cm^{-1} risonanza di Fermi st. C(O)-H + 2 x bend. C(O)-H

B: 2720 cm^{-1} risonanza di Fermi st. C(O)-H + 2 x bend C(O)-H

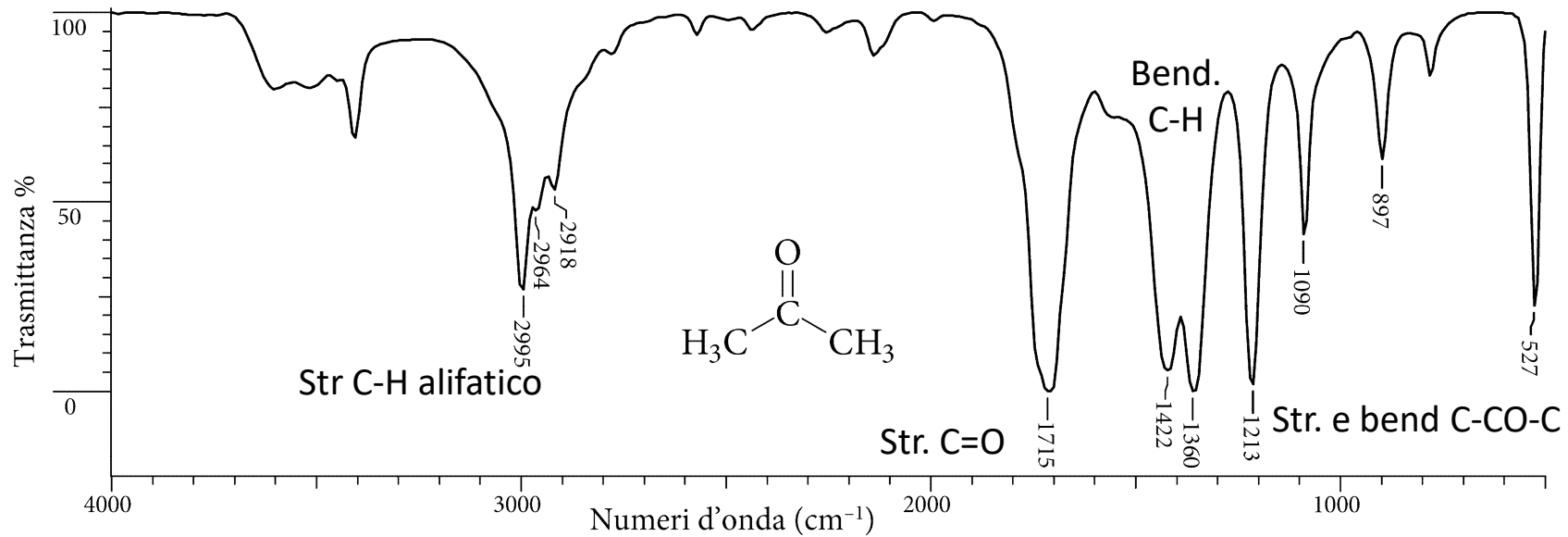
C: 1720 cm^{-1} stretching C=O

D: 1390 cm^{-1} bending C(O)-H

SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

CHETONI

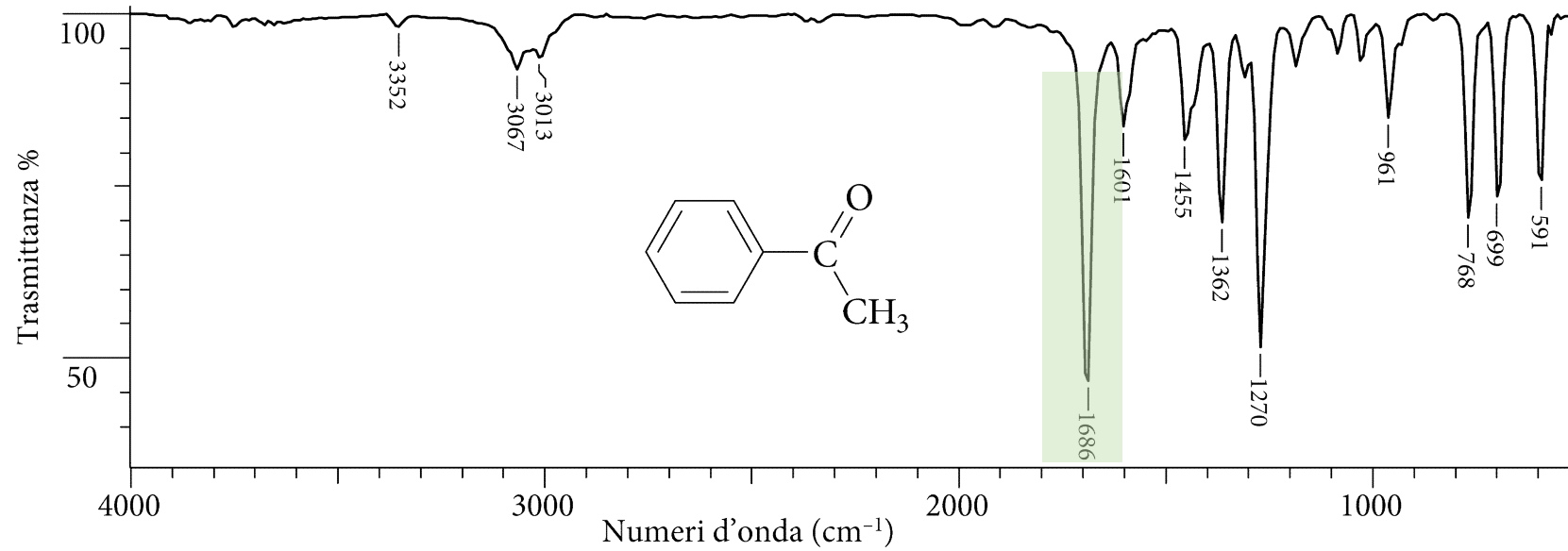
Lo stretching C=O dei chetoni cade a 1715 cm^{-1} circa. Se c'è una insaturazione in α è spostato a numeri d'onda inferiori $1710\text{-}1685\text{ cm}^{-1}$.



SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

CHETONI

Effetto della coniugazione: stretching C=O 1686 cm^{-1} rispetto al valore atteso di 1715 cm^{-1} (acetone)



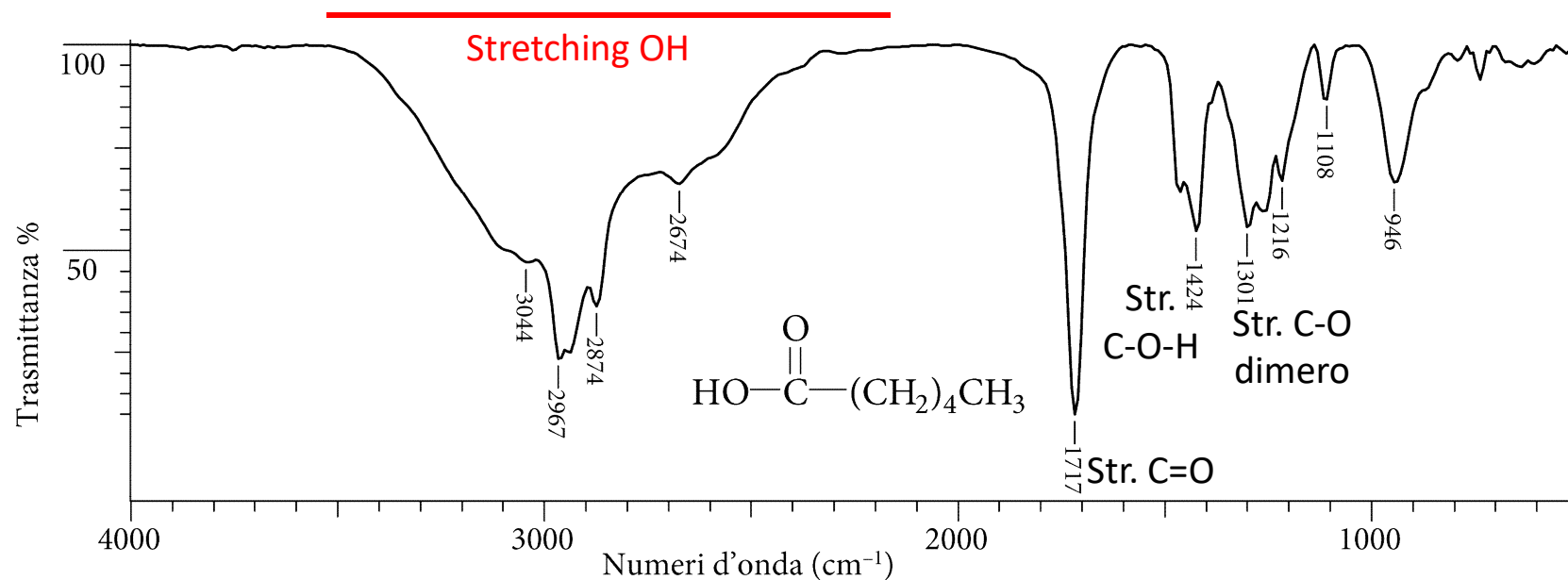
SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

ACIDI CARBOSSILICI

Lo stretching C=O degli acidi carbossilici cade a circa 1710 cm^{-1} . Se c'è una insaturazione in α è spostato a numeri d'onda inferiori.

Caratteristica degli acidi carbossilici è la banda dello St. O-H che è molto larga e si estende da 3300 a 2700 cm^{-1} circa è centrato a 3000 cm^{-1} . Talvolta oscura le bande di st. C-H. La larghezza della banda è dovuta alla formazione di legami ad idrogeno intermolecolari (dimeri di acidi carbossilici).

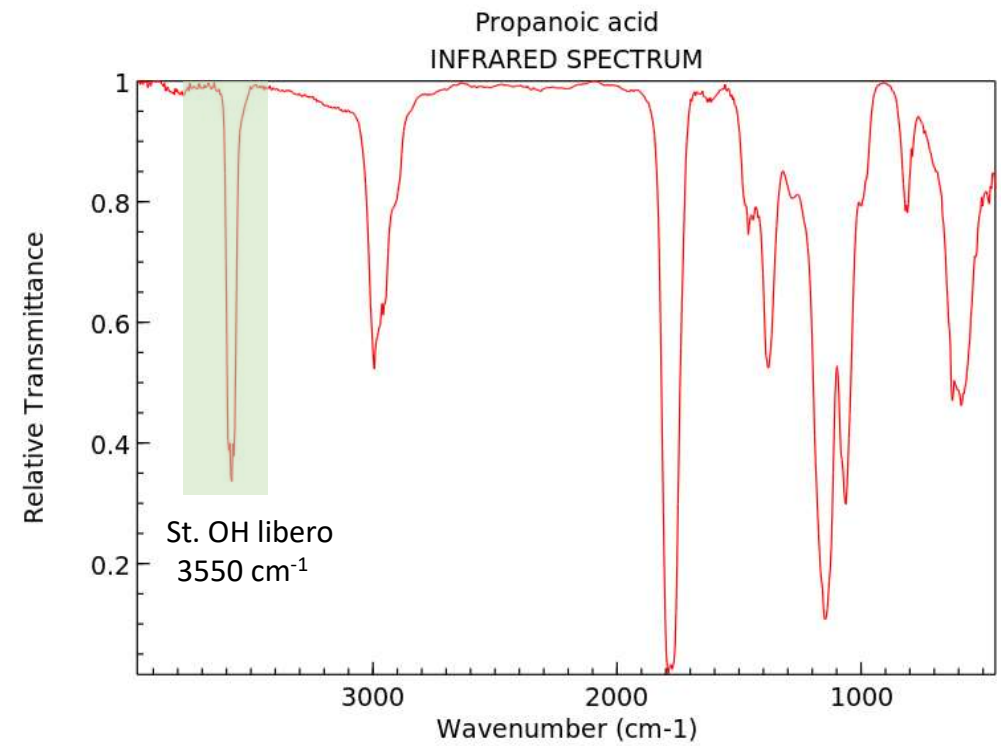
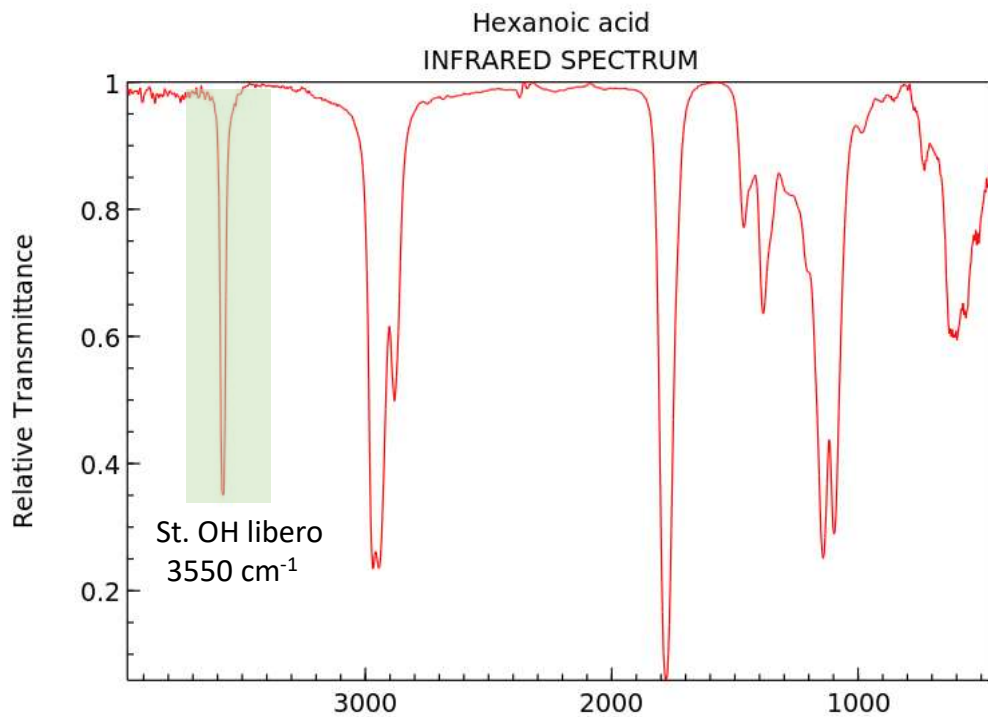
Lo stretching C-O degli acidi carbossilici cade a circa 1420 cm^{-1} .



SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

ACIDI CARBOSSILICI

Se in soluzione diluita lo stretching OH cade tra 3500 e 3600 cm^{-1}

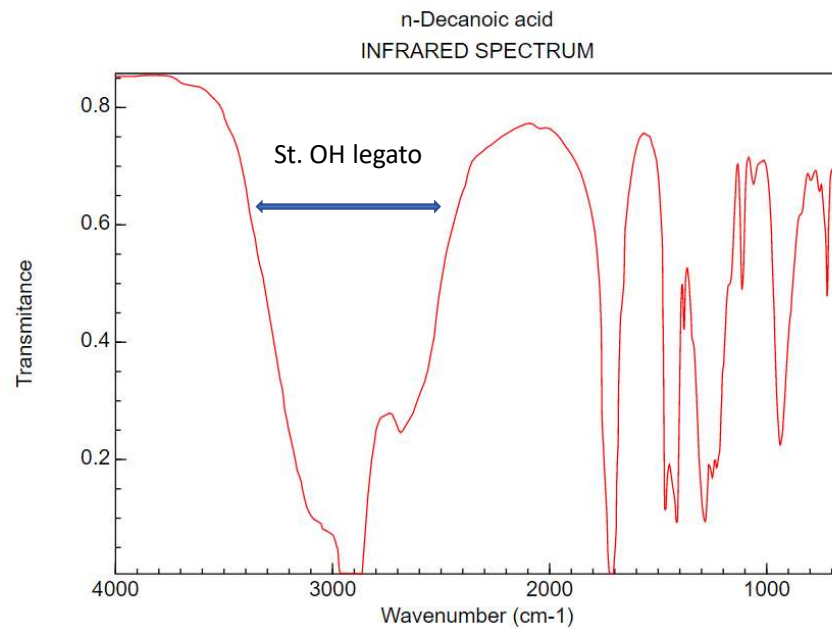


SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

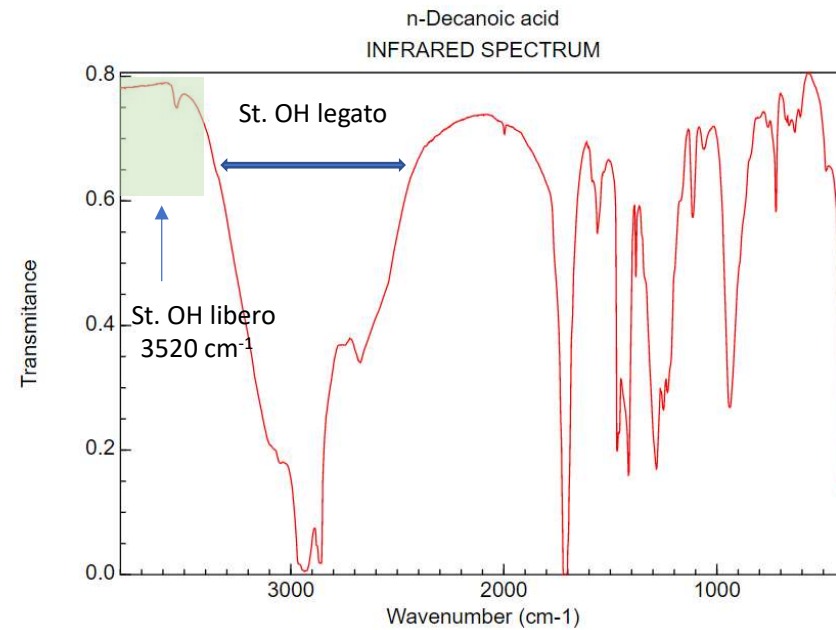
ACIDI CARBOSSILICI

Se in soluzione diluita lo stretching OH cade tra 3500 e 3600 cm^{-1}

Film liquid puro



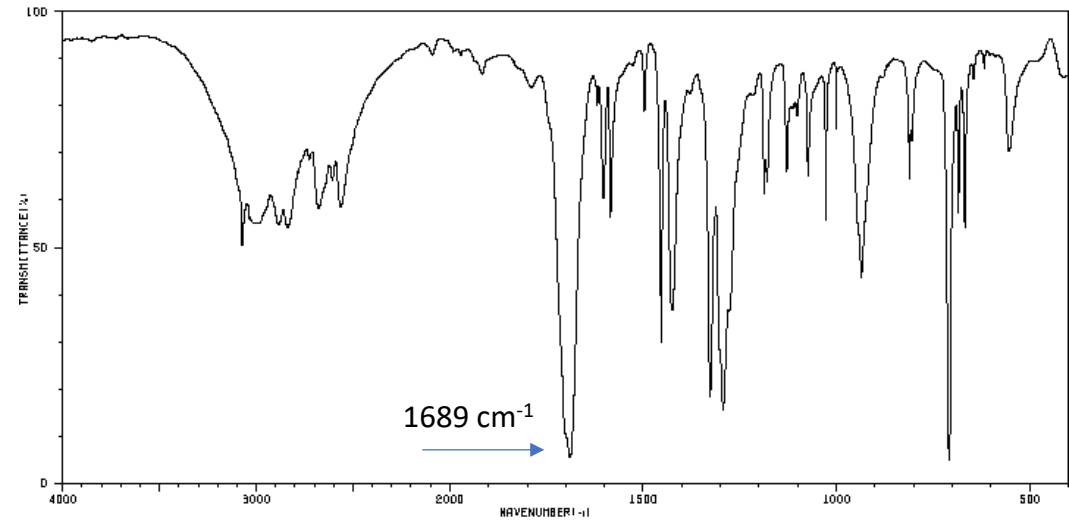
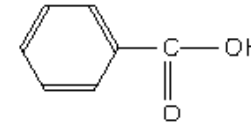
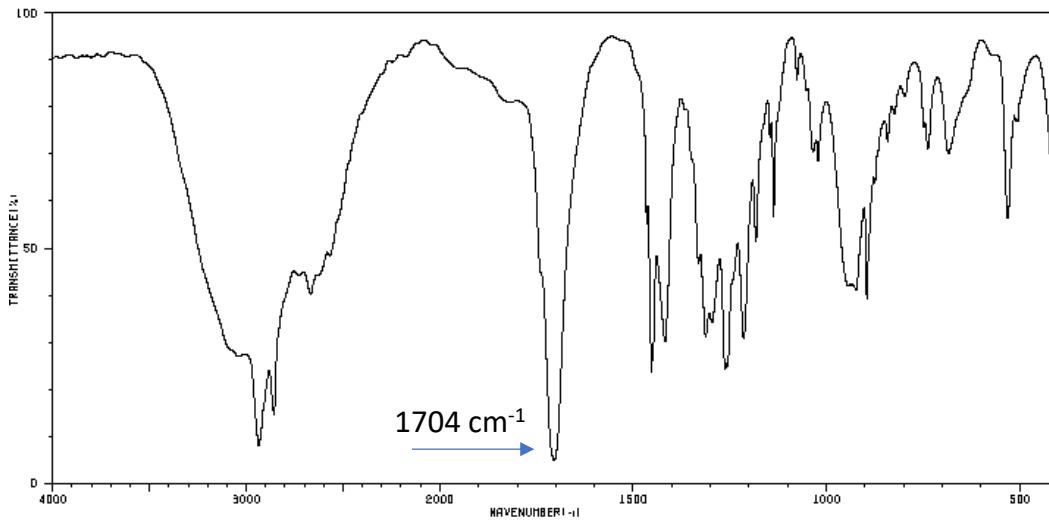
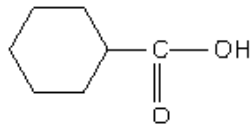
Soluzione 10% in CCl_4



SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

ACIDI CARBOSSILICI

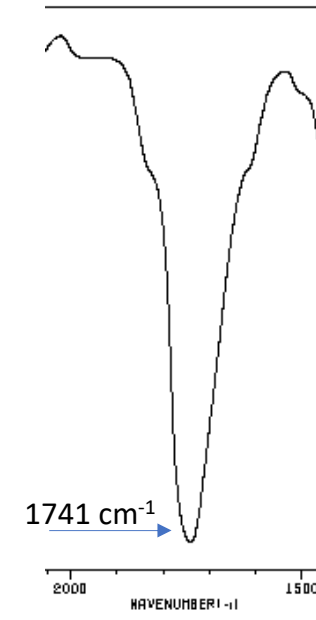
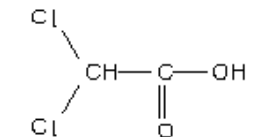
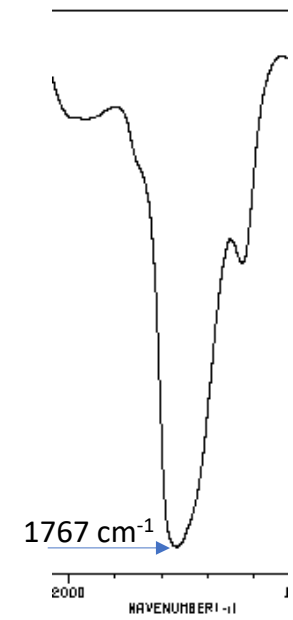
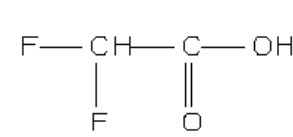
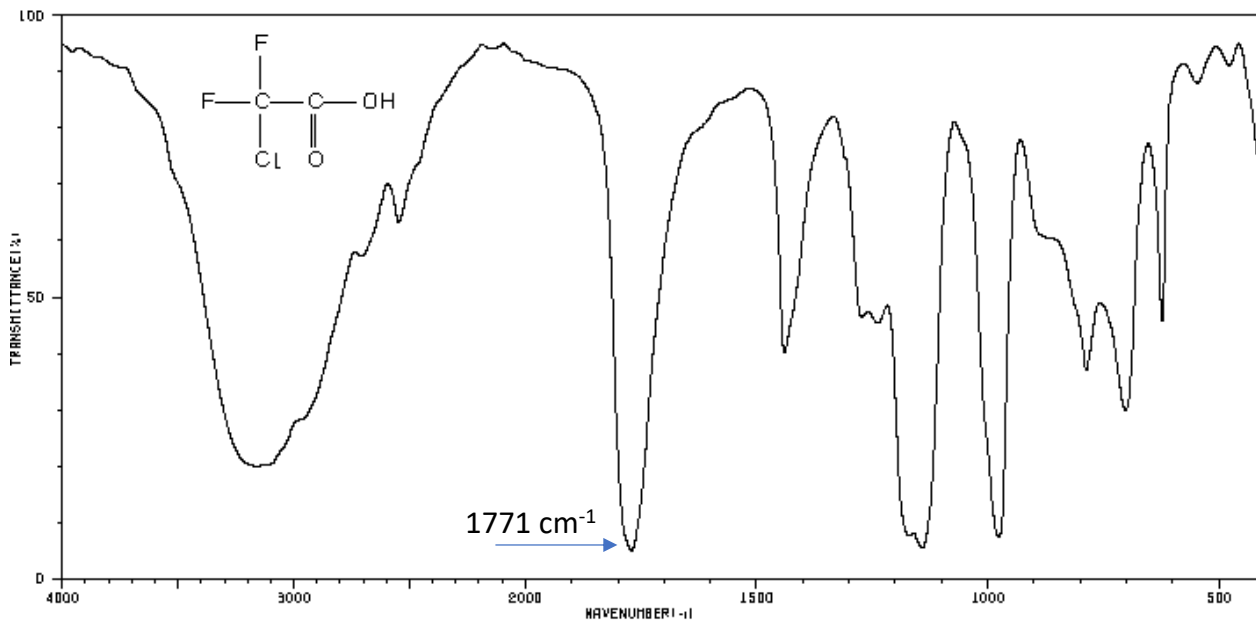
Effetto della coniugazione



SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

ACIDI CARBOSSILICI

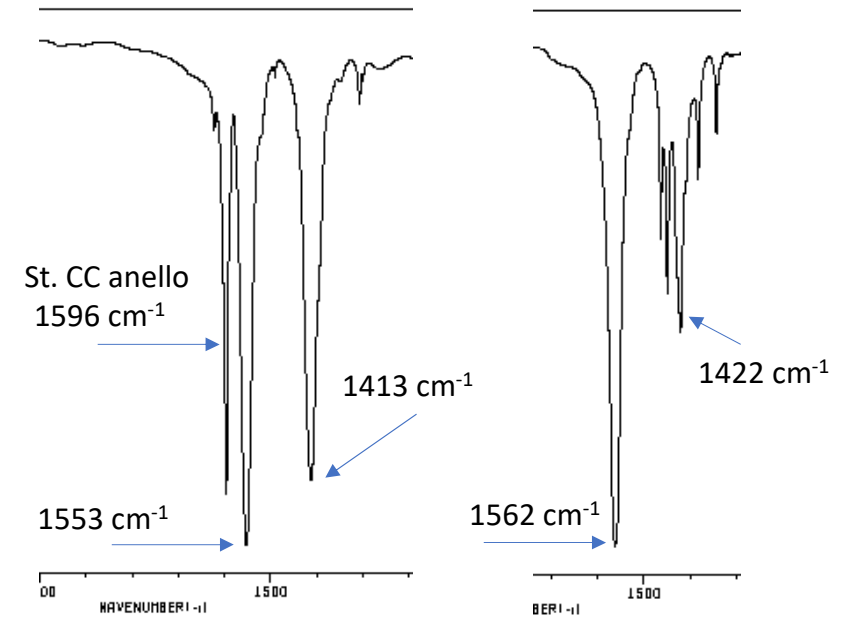
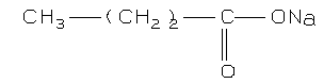
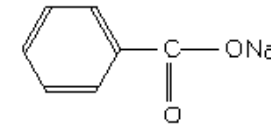
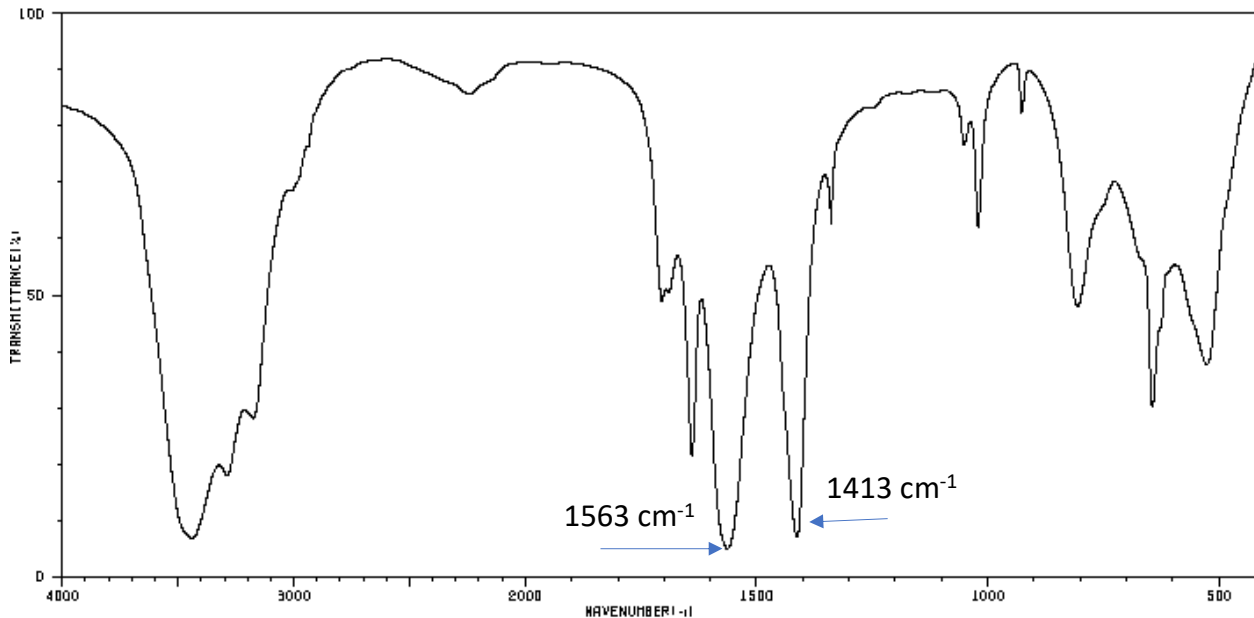
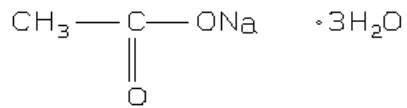
Effetto induttivo



SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

CARBOSSILATI

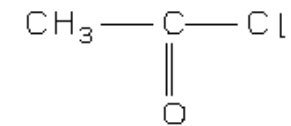
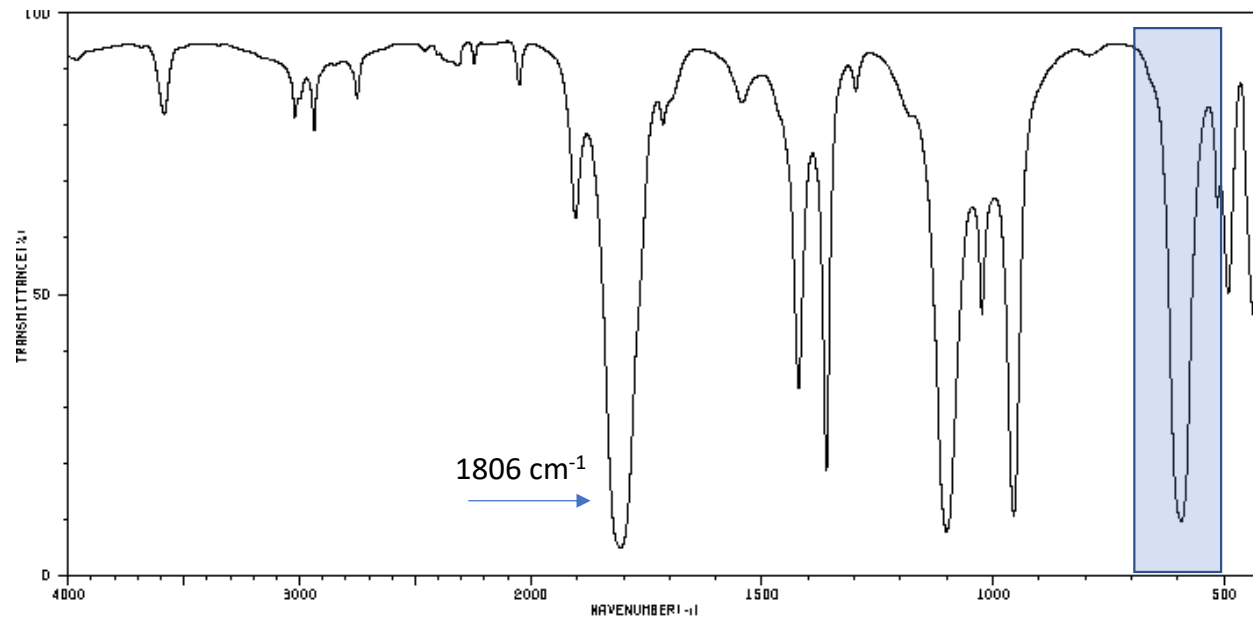
I carbossilati danno **due** bande dovute allo st. C=O. una intensa a 1650 - 1550 cm^{-1} (st. asim) e a 1400 cm^{-1} (più debole st. simm) circa.



SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

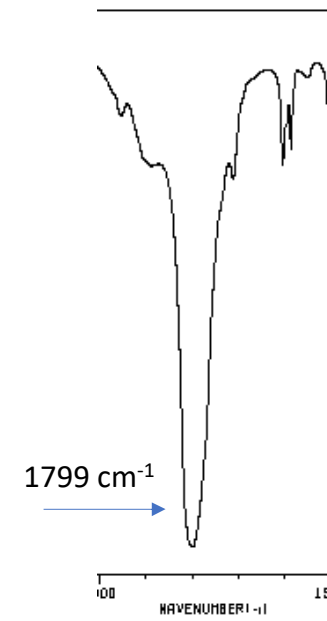
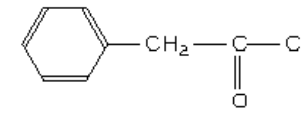
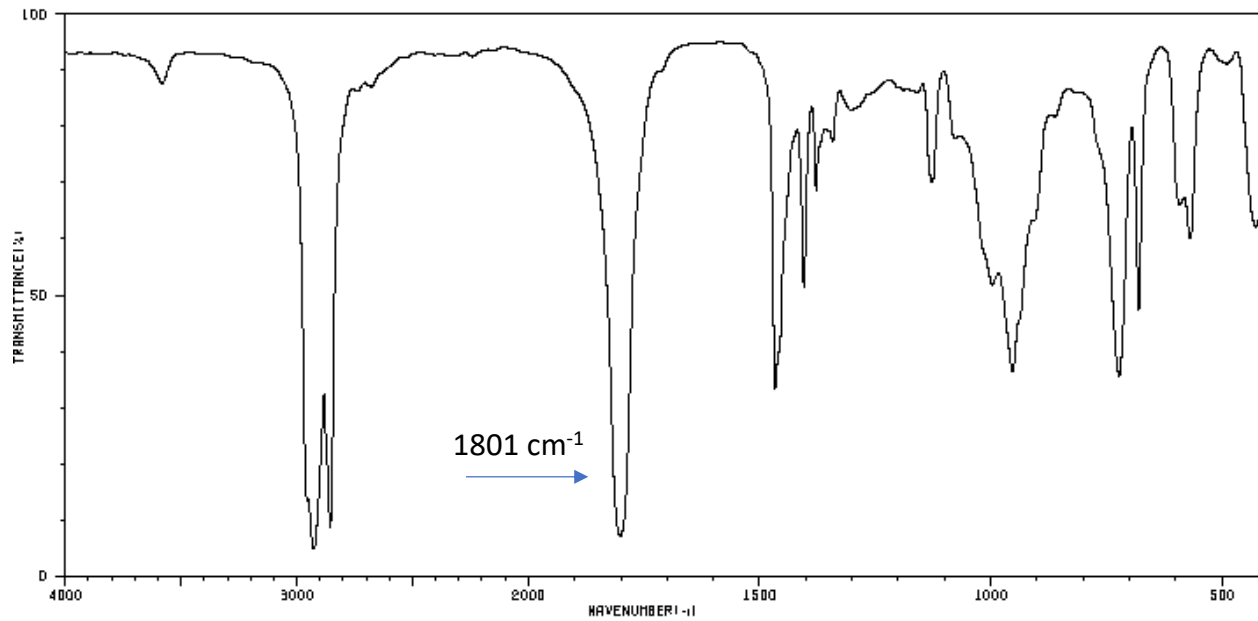
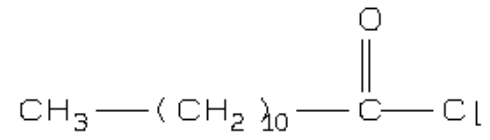
CLORURI ACILICI

- I cloruri acilici mostrano una forte banda C=O al 1810-1775. I cloruri acidi (e le anidridi degli acidi carbossilici) sono i principali gruppi funzionali che mostrano una banda C=O a numeri d'onda così elevati.
- lo stretching C-Cl cade a 730-550 cm^{-1} . Questa banda è in genere intensa e può presentarsi con una struttura fine cioè essere separata in più bande per ragioni conformazionali ma rimane centrata nella stessa regione. Rimane comunque spesso difficile da individuare perchè cade in una zona affollata dello spettro.



SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

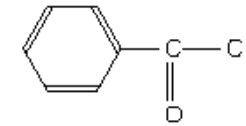
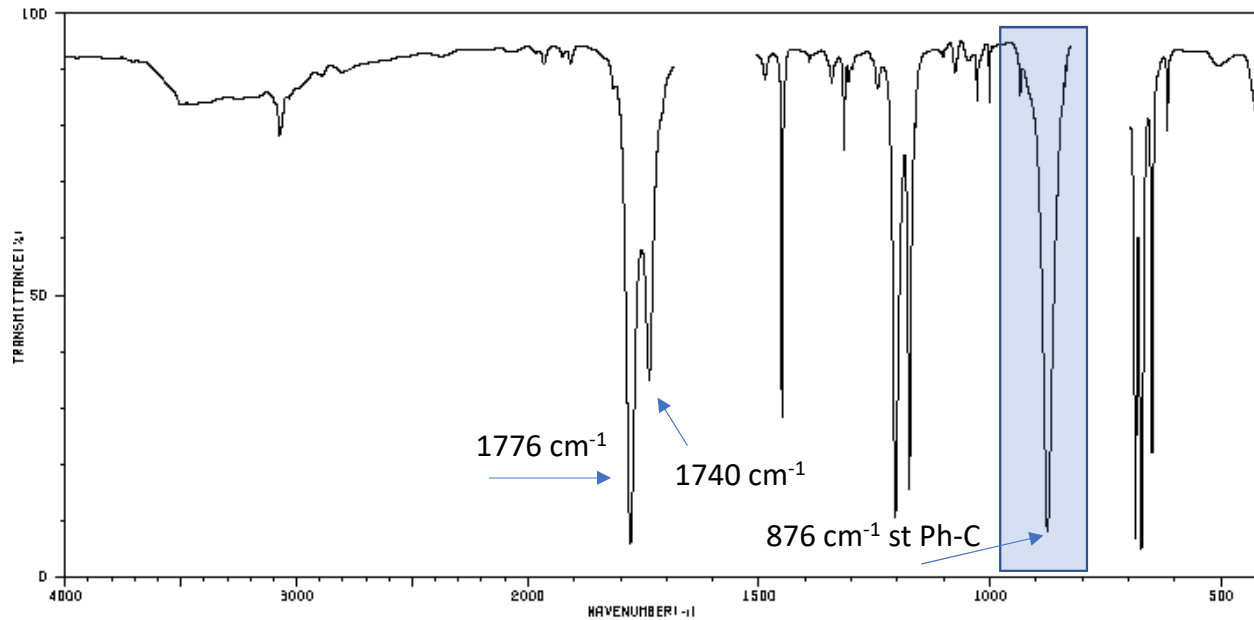
CLORURI ACILICI



SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

CLORURI ACILICI

Tipico nello spettro di benzoil alogenuri



Effetto della coniugazione !
Abbassa il numero d'onda di st. C=O

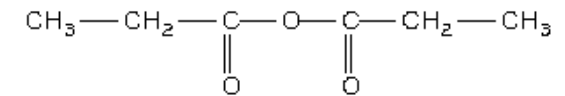
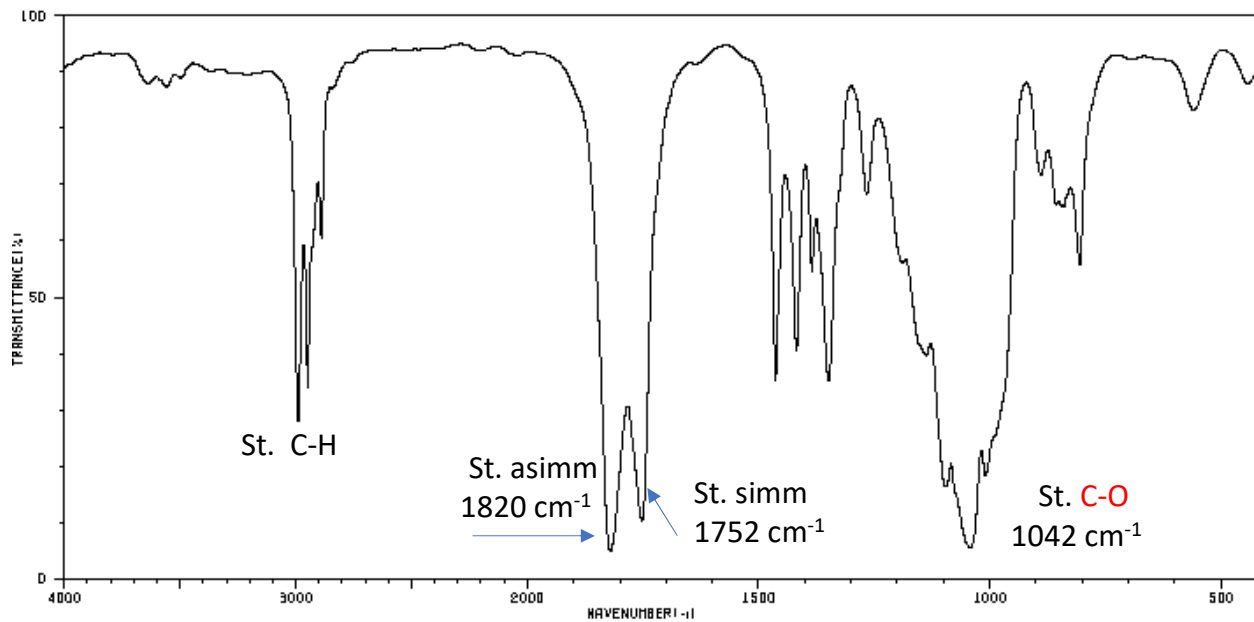
Due bande!
Risonanza di Fermi st. C=O + 2 x 876 cm⁻¹ st Ph-C

SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

ANIDRIDI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI

Le anidridi sono inconfondibili, mostrano due bande associate allo stretching C=O (simmetrico ed asimmetrico) separate da circa 50 cm⁻¹.

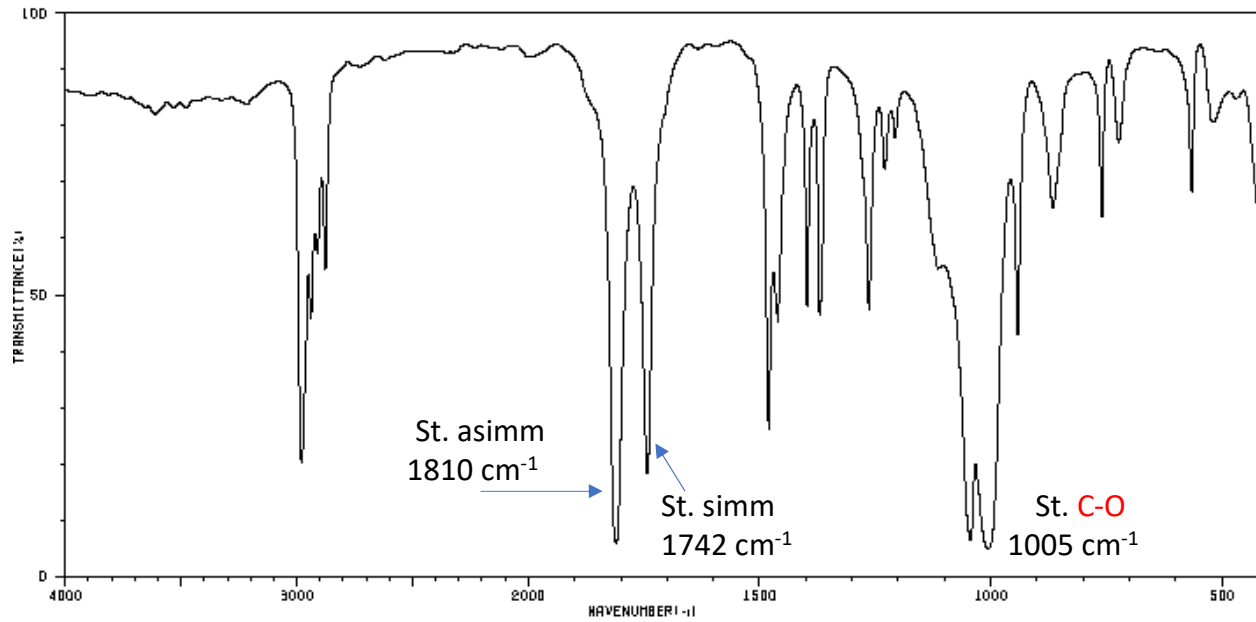
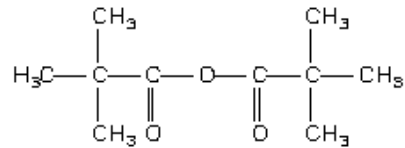
Anidridi acicliche, 1750 e 1820 cm⁻¹; Anidride glutarica (anello a 6 termini), 1750 e 1820; anidride succinica (anello a 5 termini), 1785 e 1865 cm⁻¹



SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

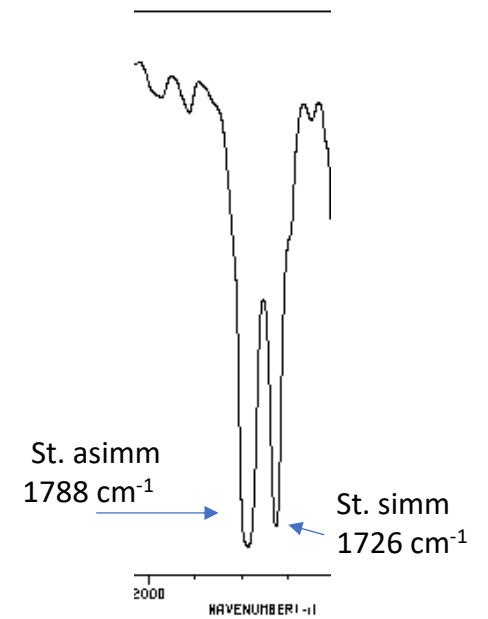
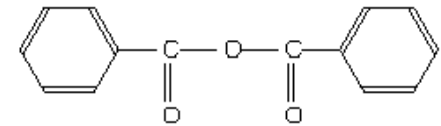
ANIDRIDI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI

Anidride pivalica



Effetto della coniugazione

Anidride benzoica

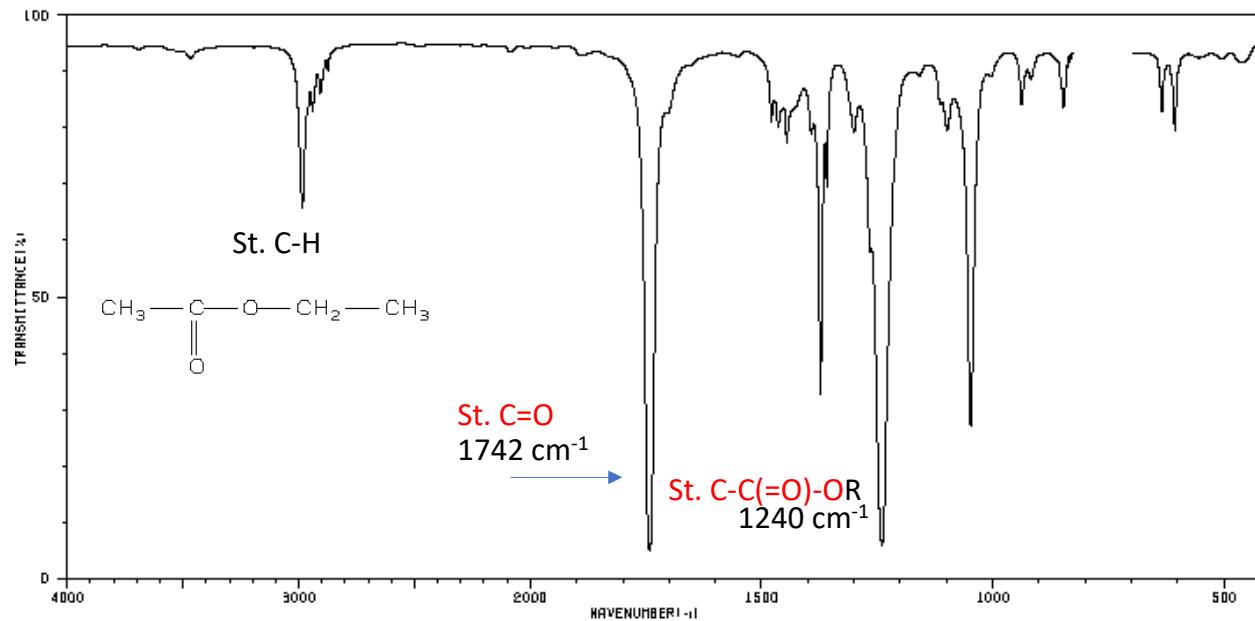


SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

ESTERI

Lo stretching C=O degli esteri cade a 1735 cm^{-1} circa. Se c'è una insaturazione in α può essere spostato a numeri d'onda inferiori.

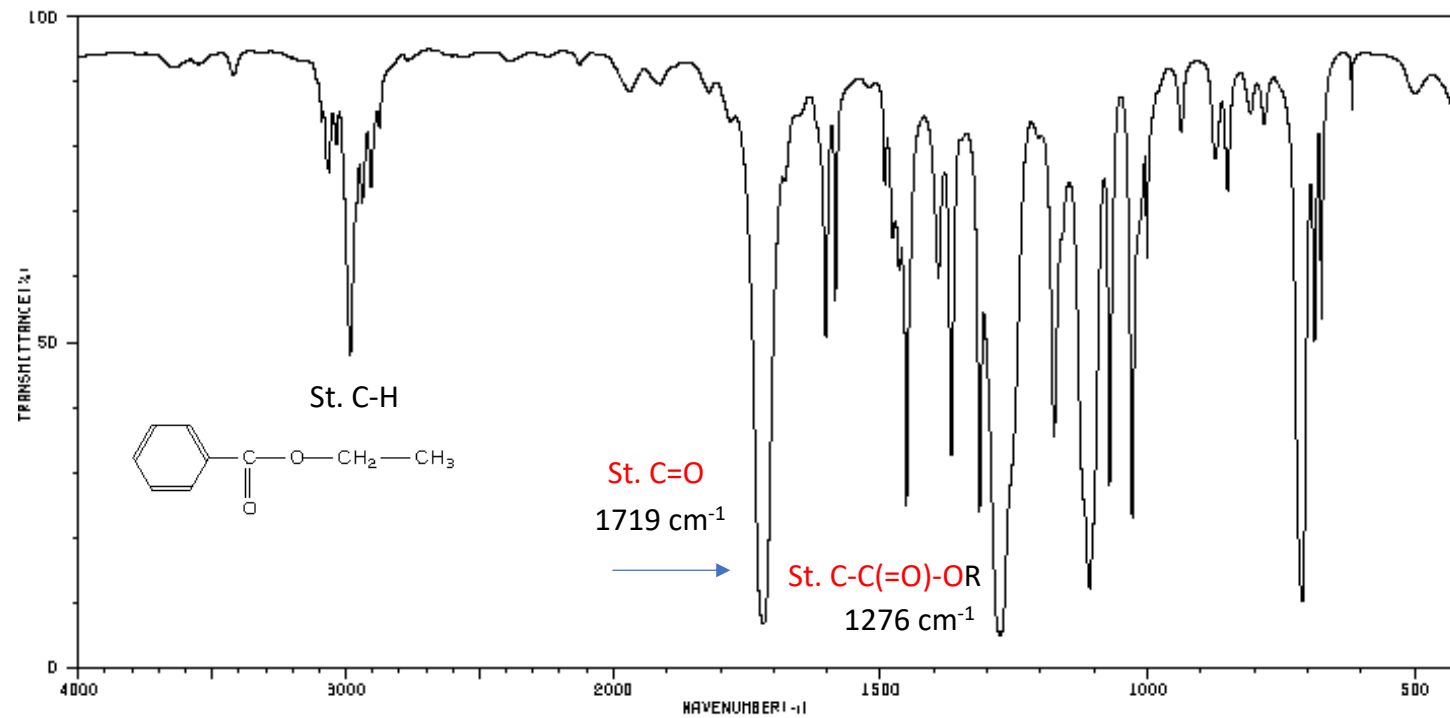
Altra banda caratteristica degli esteri è quella dovuta allo stretching **C-C(=O)-OR** (vibrazioni accoppiate) che cade a $1210\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$ è spesso intensa. Esteri dell'acido acetico danno questa banda a 1240 cm^{-1} circa.



SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

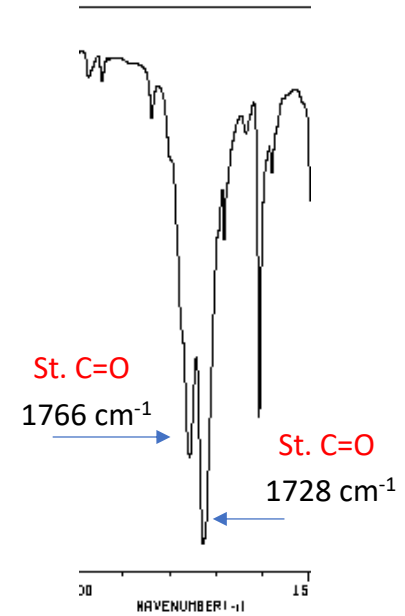
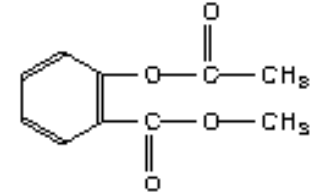
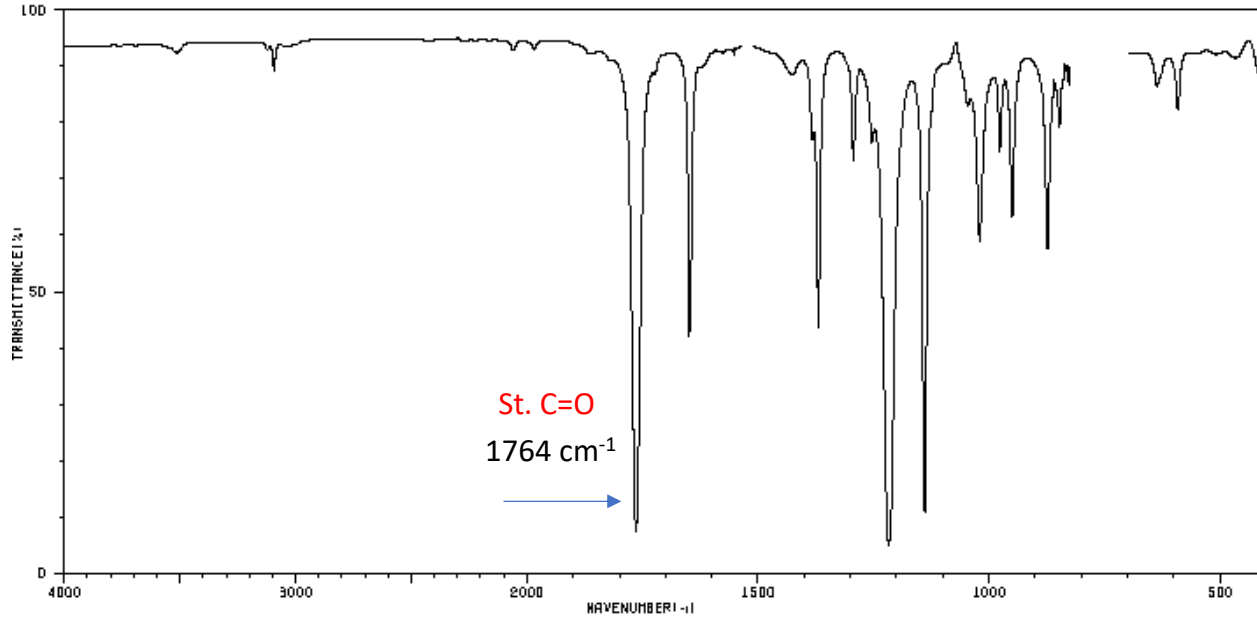
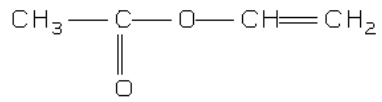
ESTERI

Effetto della coniugazione: stretching C=O 1719 cm^{-1} rispetto al valore atteso di 1735 cm^{-1} (estere) e 1715 cm^{-1} (chetone)



SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

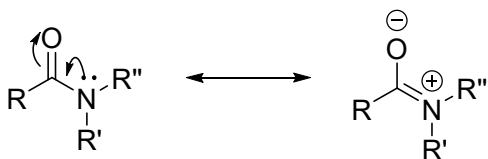
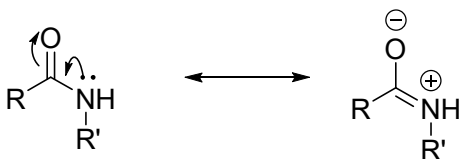
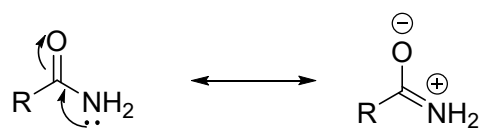
ESTERI



SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

AMMIDI

Le ammidi possono essere primarie, secondarie, terziarie. Lo stretching C=O per ciascun tipo di amide è differente. La struttura elettronica del gruppo carbonilico di un'amide può essere descritto dalle seguenti strutture di risonanza:



da tutte queste strutture è evidente che il gruppo C=O ha parziale carattere di legame singolo, la sua costante di forza è quindi ridotta rispetto a quella di un legame C=O che non risente di quest'effetto e lo stretching C=O di un'amide cade a numeri d'onda inferiori rispetto al valore di riferimento di 1715 cm^{-1} (assenza di effetti di risonanza).

La posizione della banda di stretching C=O dipende dal peso relativo delle strutture a separazione di carica: **più importante** è la struttura a separazione di carica **minore** è il numero d'onda a cui cade lo st. C=O

Per le ammidi terziarie la struttura di risonanza a separazione di carica è particolarmente importante perché la variazione di ibridizzazione dell'atomo di azoto da sp^3 (angolo 109°) a sp^2 (angolo 120°) consente di distanziare nello spazio i gruppi R' ed R''.

SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

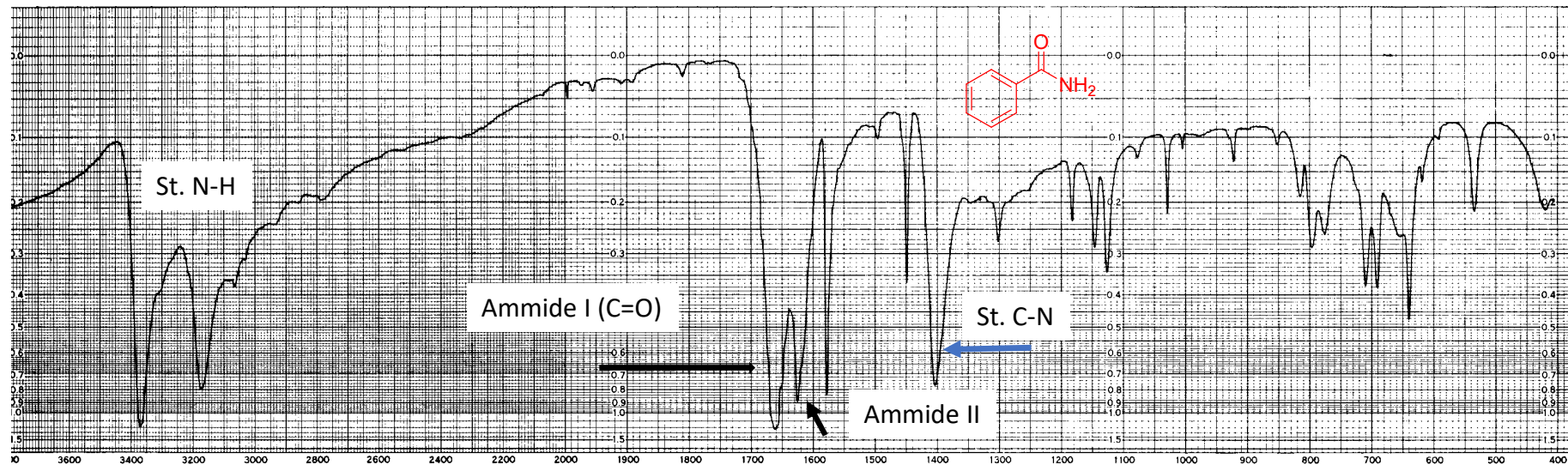
AMMIDI

La regione attorno a 1700 nello spettro IR delle ammidi è **complicata**. Si possono osservare due banda. Quella a numeri d'onda maggiori è detta banda dell'amide I (stretching C=O), quella a numeri d'onda inferiori è detta banda dell'amide II (bending N-H nel piano combinata con C-N stretching)

La regione attorno a 3500-3400 nello spettro IR delle ammidi è caratterizzata dalla presenza delle bande di stretching N-H.

- Si osservano 2 bande per le ammidi primarie (simmetrico ed asimmetrico)
- Si osserva una banda per le ammidi secondarie
- Non si osservano bande per le ammidi terziarie (non ci sono legami N-H)

Lo st. C-N si osserva attorno a 1400.



SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

AMMIDI

Primarie

Le ammidi primarie mostrano lo stretching C=O a circa 1650 cm^{-1} (stato solido) o 1690 cm^{-1} in soluzione diluita (effetto dei legami ad idrogeno)

secondarie

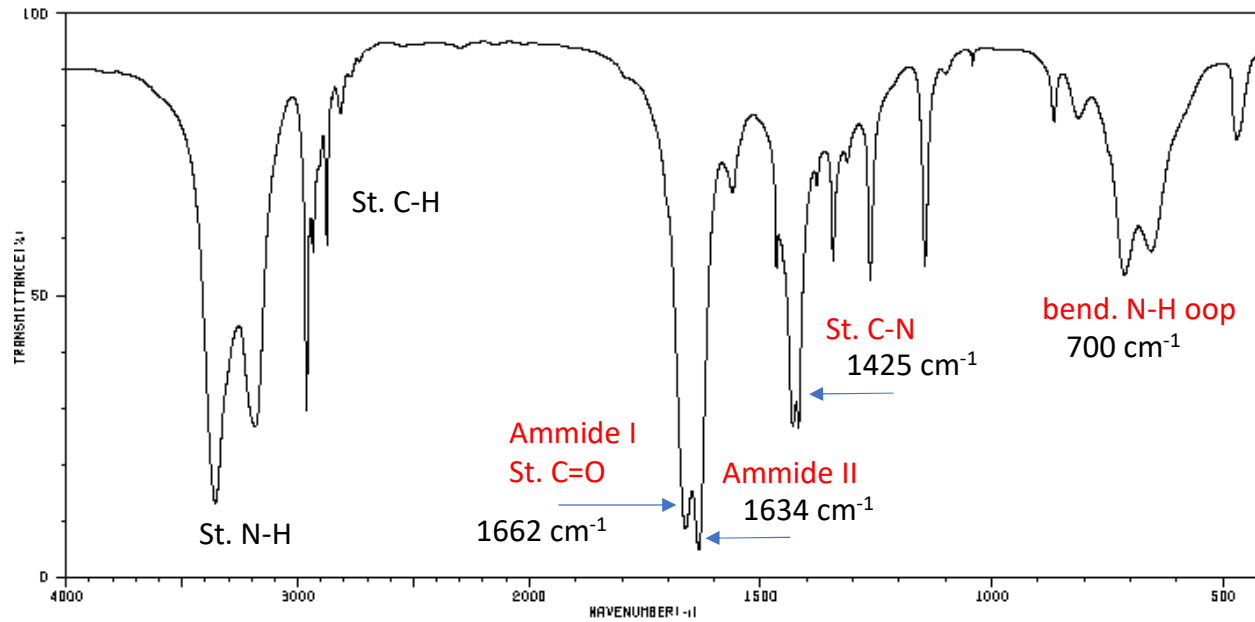
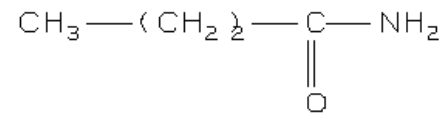
Le ammidi secondarie mostrano lo stretching C=O a circa 1640 cm^{-1} (stato solido) o 1680 cm^{-1} in soluzione diluita (effetto dei legami ad idrogeno)

terziarie

Le ammidi terziarie mostrano lo stretching C=O a circa $1680\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ ed è abbastanza indipendente dallo stato fisico, eccetto quando vengono studiate in solventi donatori di legami ad idrogeno.

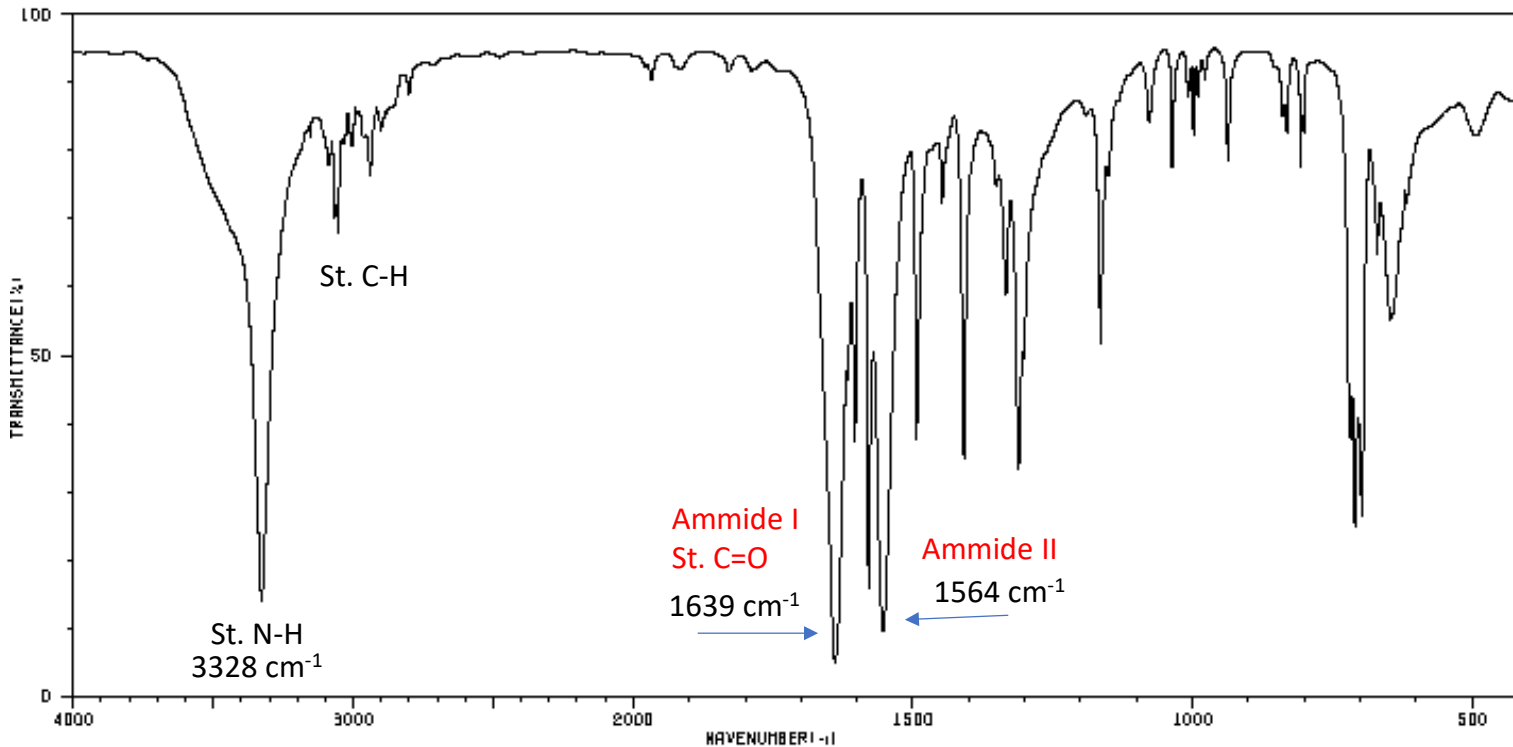
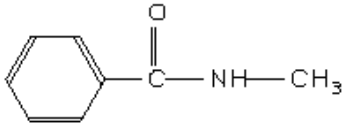
SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

AMMIDI



SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

AMMIDI



Notare la singola banda dovuta allo st. N-H

Lo st C=O cade a 1639 cm⁻¹ tipico di ammidi secondarie. In genere l'effetto della coniugazione è poco importante per le ammidi