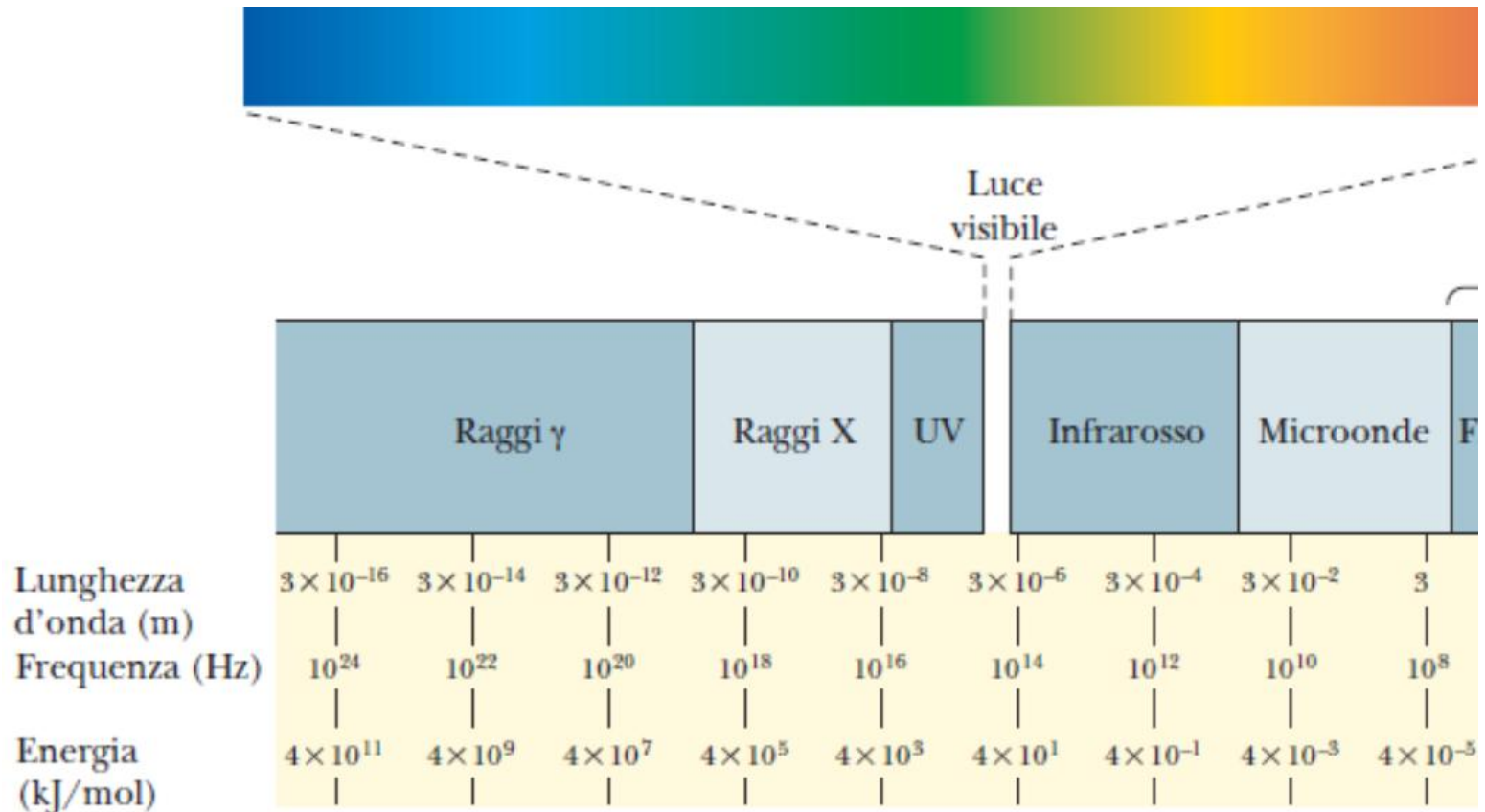


Spettroscopia Infrarossa (IR)

Spettroscopia IR

Radiazione infrarossa (IR) compresa tra il visibile e le microonde.



Spettroscopia IR

Storicamente nella spettroscopia IR si usa il **numero d'onda**. La porzione di maggior interesse per il chimico organico va da:

da **4000** a **400** cm^{-1}

- Vicino IR: 13000 - 4000 cm^{-1}
- **Medio IR**: 4000 - 200 cm^{-1}
- Lontano IR: 200 - 10 cm^{-1}

La **radiazione infrarossa** viene assorbita da una molecola organica e convertita in **energia vibrazionale**. L'assorbimento è quantizzato ma lo spettro si presenta a **bande** perché ad ogni transizione vibrazionale sono associate diverse transizioni rotazionali. Ci occuperemo quindi di **bande Vibro-Rotazionali**.

Spettroscopia IR

- Le posizioni delle bande vengono ora indicate in **numeri d'onda $\bar{\nu}$** (ni segnato) la cui unità di misura è il reciproco della lunghezza d'onda in cm (**cm^{-1}**), questa unità è proporzionale all'energia vibrazionale.
- Una volta veniva indicata la lunghezza d'onda (λ) espressa in micrometri ($\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$, in passato chiamati micron).
- I numeri d'onda sono a volte chiamati **impropriamente** frequenze.
- L'intensità delle bande possono essere espresse come trasmittanza (**T**) o come assorbanza (**A**). In termini semiquantitativi la banda può essere:
 - **s** = *strong*, o forte
 - **m** = *medium* o medio
 - **w** = *weak* o debole

Spettroscopia IR

Numero d'onda: numero di onde che occupano 1 cm di lunghezza. È il reciproco della lunghezza d'onda espressa in cm.

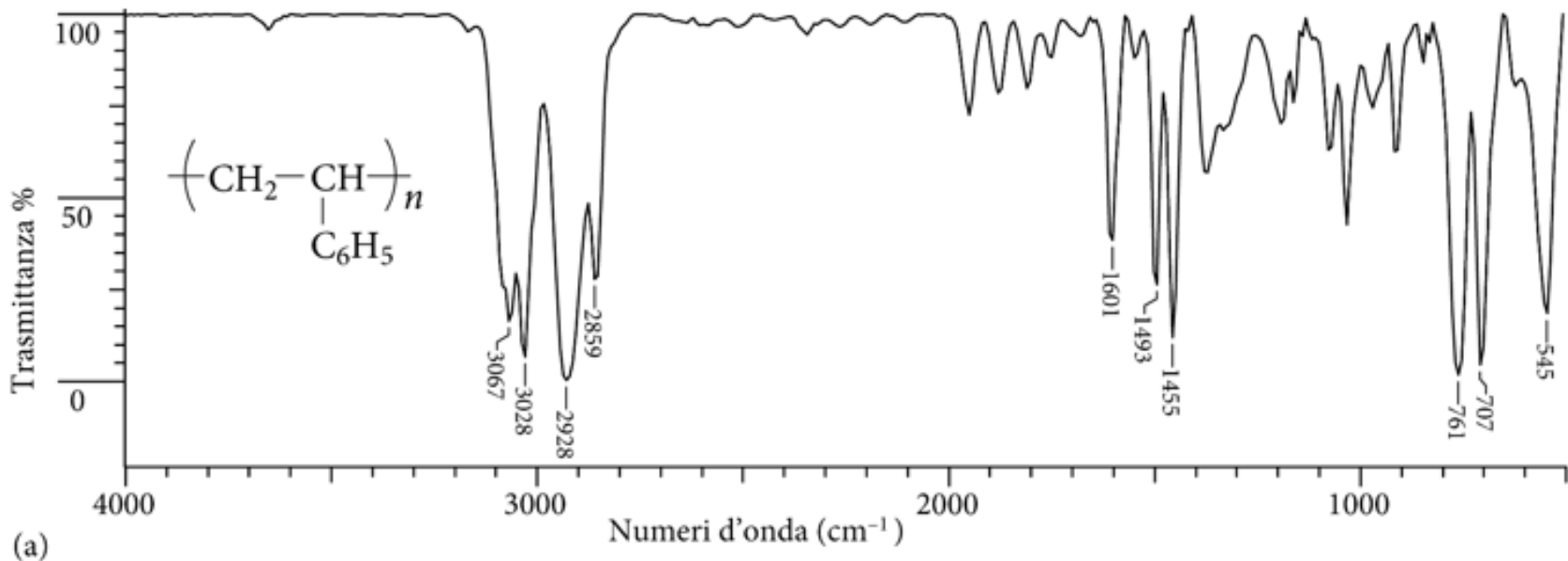
$$\text{unità: cm}^{-1} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$$
$$E = h\nu = \bar{\nu}hc$$

Il numero d'onda (cm^{-1}) e la frequenza (s^{-1}) sono direttamente proporzionali e sono correlate dalla velocità della luce. La frequenza e il numero d'onda sono direttamente proporzionali. **Quindi vibrazioni che avvengono con luce ad alta frequenza corrispondono a numeri d'onda elevati e quindi energie dei fotoni associati a vibrazione sono elevati.**

Spettroscopia IR

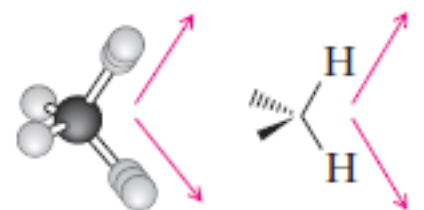
In Figura viene mostrato come appare uno spettro IR: in particolare lo spettro IR del polistirene. Viene in genere riportata la **Trasmittanza%** in funzione del **numero d'onda**. In Figura «a» si mostra lo spettro IR del polistirene registrato nel medio IR.



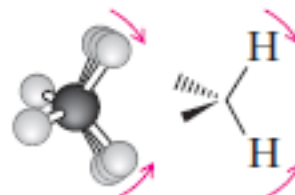
Spettroscopia IR

- Due delle tipologie di vibrazione molecolari più importanti sono lo ***stretching*** (o stiramento) e ***bending*** (o piegamento).
- Una vibrazione di ***stretching*** è un movimento ritmico lungo l'asse del legame con conseguente aumento o diminuzione della distanza interatomica.
- Una vibrazione di ***bending*** può essere dovuta a una vibrazione dell'angolo tra i legami aventi un atomo in comune oppure al movimento di un gruppo di atomi rispetto al resto della molecola.

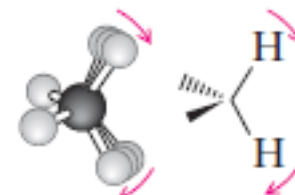
Spettroscopia IR



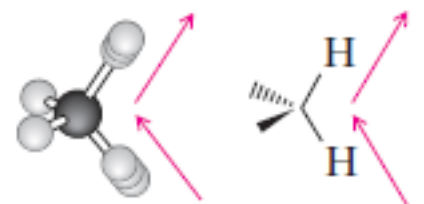
Stiramento simmetrico



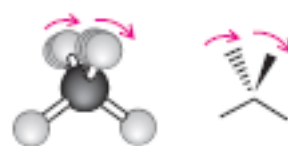
Sforbiciatura
(Scissoring)



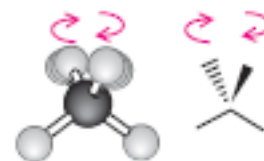
Dondolio
(Rocking)



Stiramento asimmetrico



Scuotimento
(Wagging)



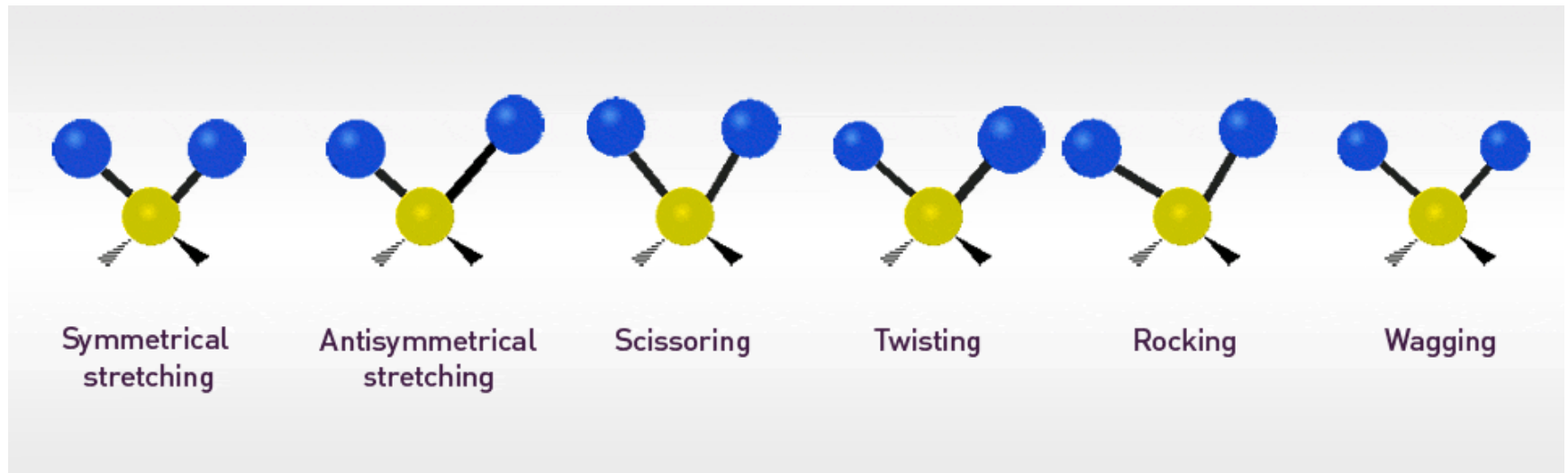
Contorsione
(Twisting)

Vibrazioni di stiramento

Vibrazioni di piegamento

Vengono analizzate le principali tipologie di vibrazione molecolari di un **frammento metilenico** (-CH₂-) di una molecola. Lo **stretching** è un movimento ritmico degli atomi lungo l'asse del legame con conseguente aumento o diminuzione della distanza interatomica. Può essere **simmetrico** quando gli atomi si muovono all'unisono o **asimmetrico** quando gli atomi si muovono con asimmetria. La vibrazione di **bending** porta a una modifica degli angoli di legame tra gli atomi. Si può osservare il **scissoring**, il **rocking**, lo **wagging** e il **twisting**.

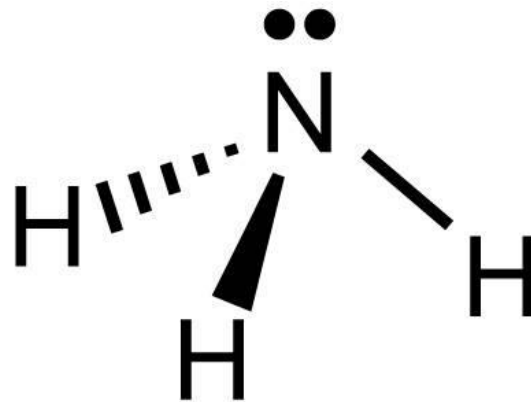
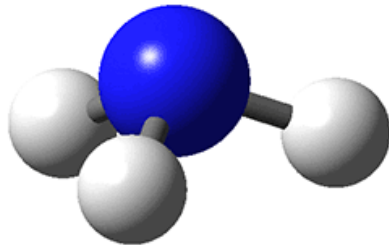
Spettroscopia IR



Vengono analizzate le principali tipologie di vibrazione molecolari di un **frammento metilenico** (-CH₂-) di una molecola. Lo **stretching** è un movimento ritmico degli atomi lungo l'asse del legame con conseguente aumento o diminuzione della distanza interatomica. Può essere **simmetrico** quando gli atomi si muovono all'unisono o **asimmetrico** quando gli atomi si muovono con asimmetria. La vibrazione di **bending** porta a una modifica degli angoli di legame tra gli atomi. Si può osservare il **scissoring**, il **rocking**, lo **wagging** e il **twisting**.

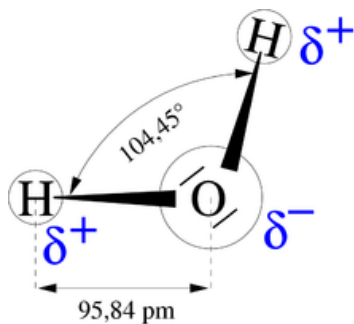
Spettroscopia IR

Se in una molecola ci sono più legami che possono vibrare (come praticamente in tutte le molecole), **essi non vibrano in maniera indipendente, ma coordinata, e le vibrazioni riguardano l'intera molecola.**



Vibrazioni Infrarosso-Attive

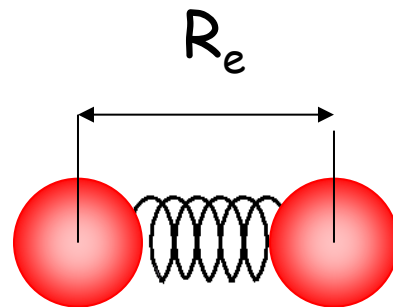
- Per avere un assorbimento della radiazione infrarossa, il legame che vibra deve essere **polare** e la sua vibrazione deve causare una **variazione periodica del momento dipolare**.
- Maggiore è la polarità del legame più intenso sarà l'assorbimento.
- Ogni vibrazione che soddisfi questo criterio sarà **infrarosso-attiva**.
- I legami covalenti di molecole biatomiche omonucleari come H_2 e Br_2 (molecole apolari) e legami multipli in alcheni e alchini simmetrici non assorbono radiazioni infrarosse.



La **polarità** è una proprietà delle molecole per cui una molecola (detta **polare**) presenta una carica parziale positiva su una parte della molecola e una carica parziale negativa sulla parte opposta di essa. Le molecole che non presentano il fenomeno della polarità sono dette **apolari** o non polari.

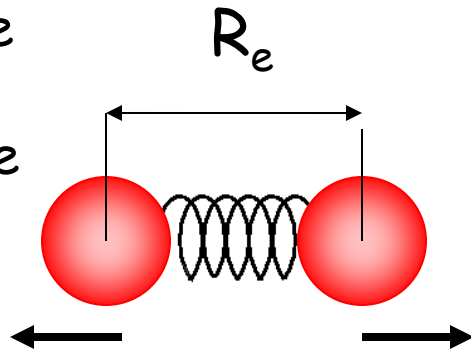
Modello Meccanico dell'Oscillatore Armonico

- Le caratteristiche di una vibrazione di stiramento (**stretching**) possono essere descritte ricorrendo a un modello meccanico costituito da due masse collegate mediante una molla. Le due masse sono i due atomi e la molla è il legame tra i due atomi.
- Una perturbazione di una di queste masse lungo l'asse della molla provoca un vibrazione chiamata *movimento armonico semplice*.

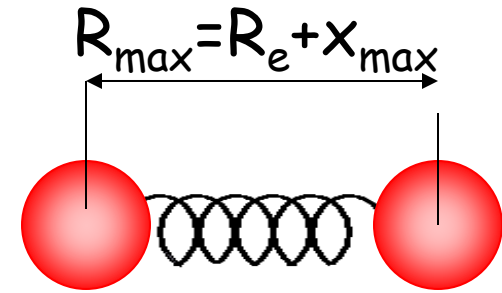


R_e = distanza tra i
due nuclei
all'equilibrio

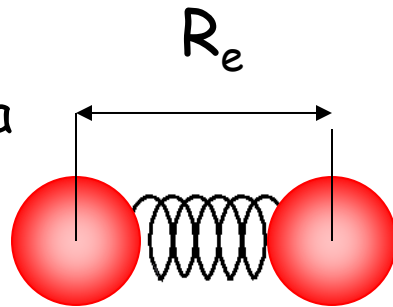
Il moto è simile
a quello di due
masse collegate
da una molla
ideale...



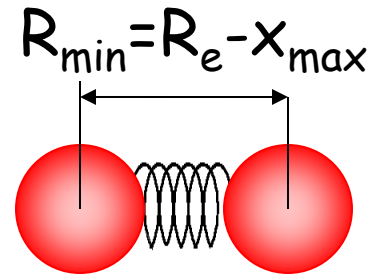
...la forza applicata
allontana le palline,
che giunte al
massimo
dell'elongazione ...



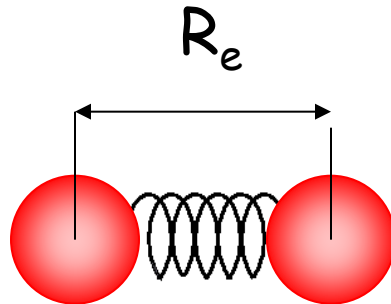
...ripassano per la
posizione di
equilibrio ...



...per avvicinarsi ad
una distanza $R_{\min}$...



...e ripassare per
la posizione di
equilibrio, e così
via ...



Oscillatore armonico:
moto classico

Frequenza dell'Oscillatore Armonico

La “molla” che congiunge i due atomi si stira e si contrae con una forza regolata dalla legge di Hooke:

$$f = - k x$$

f = forza di richiamo della molla.

k = costante di forza della molla.

x = spostamento dalla condizione di equilibrio.

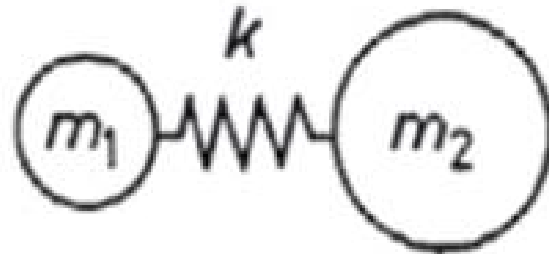
f è proporzionale al contrario dello spostamento dalla posizione di equilibrio – x , attraverso la costante k , detta costante di forza.

k è una misura dell'inflessibilità della molla.

Lo spostamento x è una misura di quanto la molla è stata tirata.

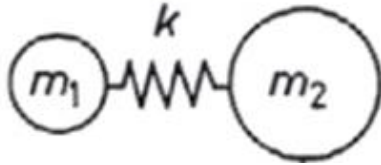
Frequenza dell'Oscillatore Armonico

Dalla legge di Hooke per una molla in vibrazione ($f = - kx$) deriva la legge di Hooke dell'oscillatore armonico semplice che ci consente di calcolare in modo approssimato la frequenza della vibrazione.



Frequenza di Vibrazione

Per una molecola biatomica formata da due atomi di massa m_1 e m_2 :



$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ν = frequenza della vibrazione (s^{-1}).

k = costante di forza, rappresenta la forza di legame tra i due atomi.

μ = massa ridotta = $m_1 m_2 / m_1 + m_2$

Frequenza di Vibrazione

La frequenza di vibrazione (e il numero d'onda) è tanto maggiore quanto più forte è il legame.

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

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

- $\bar{\nu} (\text{C}\equiv\text{C}) = \approx 2200 \text{ cm}^{-1}$
- $\bar{\nu} (\text{C}=\text{C}) = \approx 1640 \text{ cm}^{-1}$
- $\bar{\nu} (\text{C}-\text{C}) = \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$

La costante di forza aumenta al numero dei legami presenti tra due atomi. Di conseguenza un legame semplice C-C avrà una vibrazione di stretching associata a un numero d'onda inferiore rispetto a quello di un doppio legame o triplo.

Frequenza di Vibrazione

Tanto più piccole sono le masse degli atomi oscillanti, tanto più elevata è il numero d'onda. Infatti, se le masse in gioco sono piccole, la massa ridotta sarà piccola e quindi aumenterà il numero d'onda. Questo significa che le vibrazioni di stretching che coinvolgono gli atomi di H cadranno a numeri d'onda maggiori.

- $\bar{\nu}$ (C-H) = $\approx 3000 \text{ cm}^{-1}$
- $\bar{\nu}$ (C-C) = $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$
- $\bar{\nu}$ (C-Cl) = $\approx 800 \text{ cm}^{-1}$
- $\bar{\nu}$ (C-Br) = $\approx 550 \text{ cm}^{-1}$
- $\bar{\nu}$ (C-I) = $\approx 500 \text{ cm}^{-1}$

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

TABELLA 2.1 Regioni di assorbimento IR in accordo con la legge di Hooke.

Tipo di legame	Costante di forza dine/cm	Regione di assorbimento (cm ⁻¹)	
		Calcolato	Osservato
C—O	5.0×10^5	1113	1300-800
C—C	4.5×10^5	1128	1300-800
C—N	4.9×10^5	1135	1250-1000
C=C	9.7×10^5	1657	1900-1500
C=O	12.1×10^5	1731	1850-1600
C≡C	15.6×10^5	2101	2150-2100
C—D	5.0×10^5	2225	2250-2080
C—H	5.0×10^5	3032	3000-2850
O—H	7.01×10^5	3553	3800-2700

1 dine = 1.0×10^{-5} N

Energia Potenziale

- Utilizzando sempre il modello dell'**oscillatore armonico** possiamo calcolare l'energia potenziale di una molecola biatomica.
- L'energia totale dell'oscillatore sarà la somma dell'**energia cinetica** (**T**: energia che un corpo possiede a causa del proprio moto) più l'**energia potenziale** (**V**: energia che sistema possiede a causa della sua posizione).

$$E = V + T$$

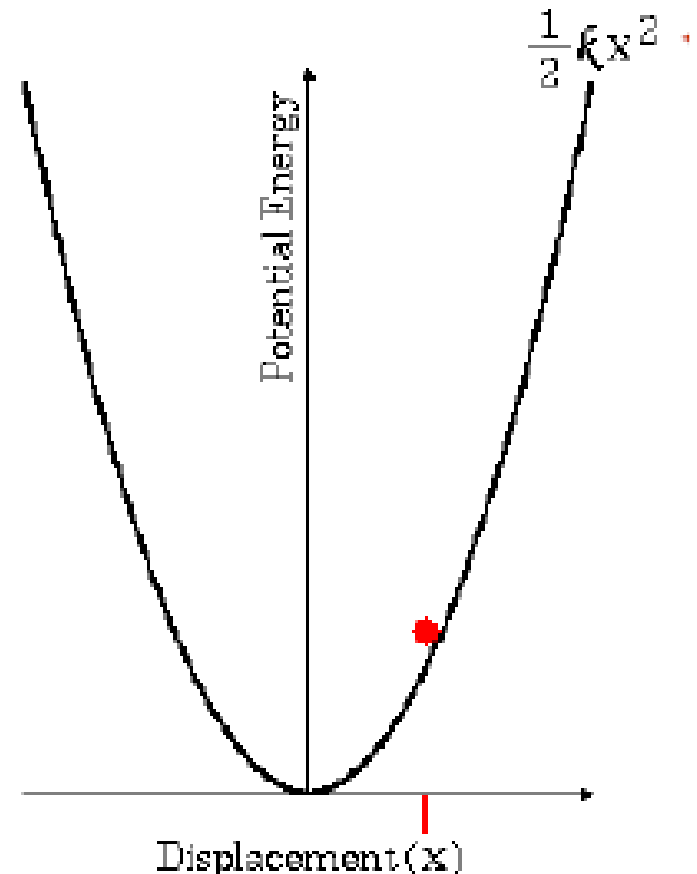
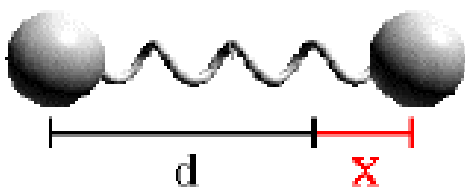
- Secondo la legge di Hooke, l'oscillatore armonico è caratterizzato infatti da una energia potenziale **V** di tipo **PARABOLICO**:

$$V = \frac{1}{2}kx^2$$

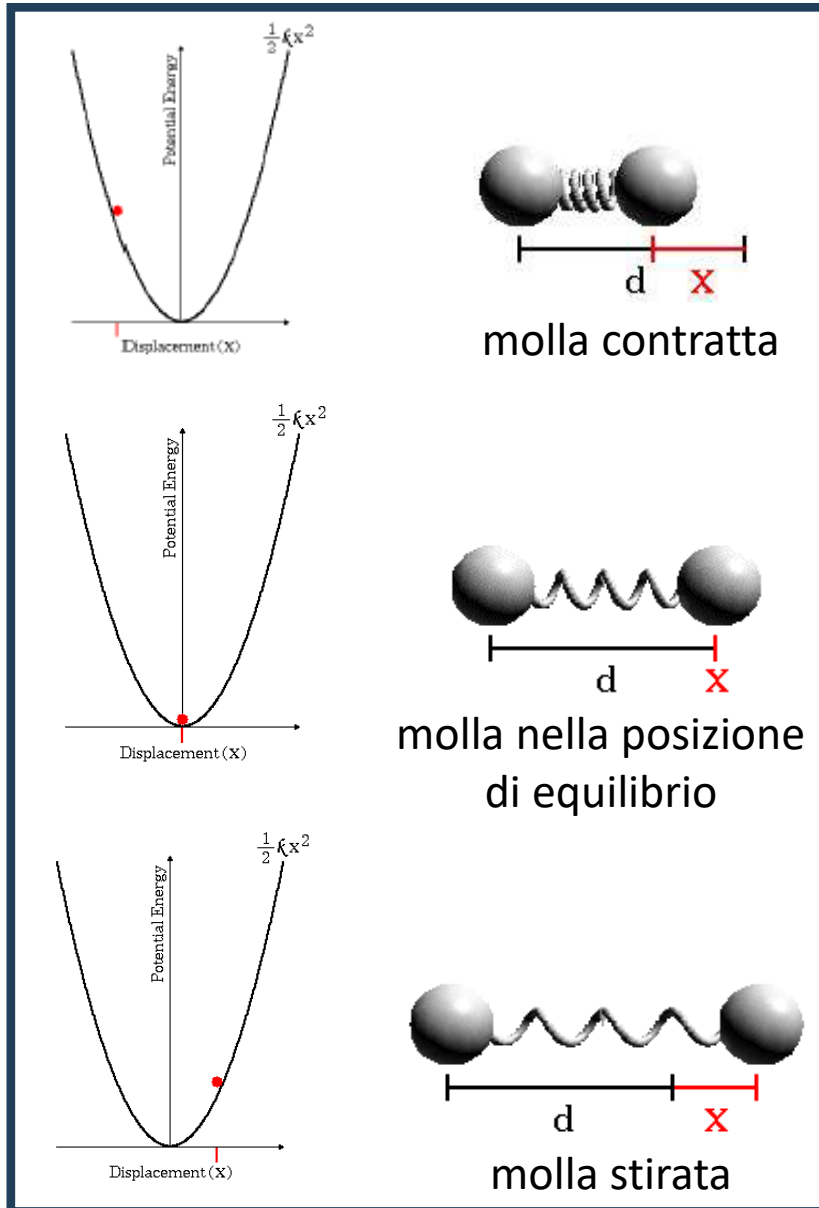
Energia Potenziale

$$V = \frac{1}{2}kx^2$$

Riportando in un diagramma l'energia potenziale V di una molecola biatomica (considerata come oscillatore armonico) in funzione dello spostamento x dalla posizione di equilibrio x_0 come conseguenza dell'allungamento o dell'accorciamento del legame si ottiene una parabola.



Energia Potenziale

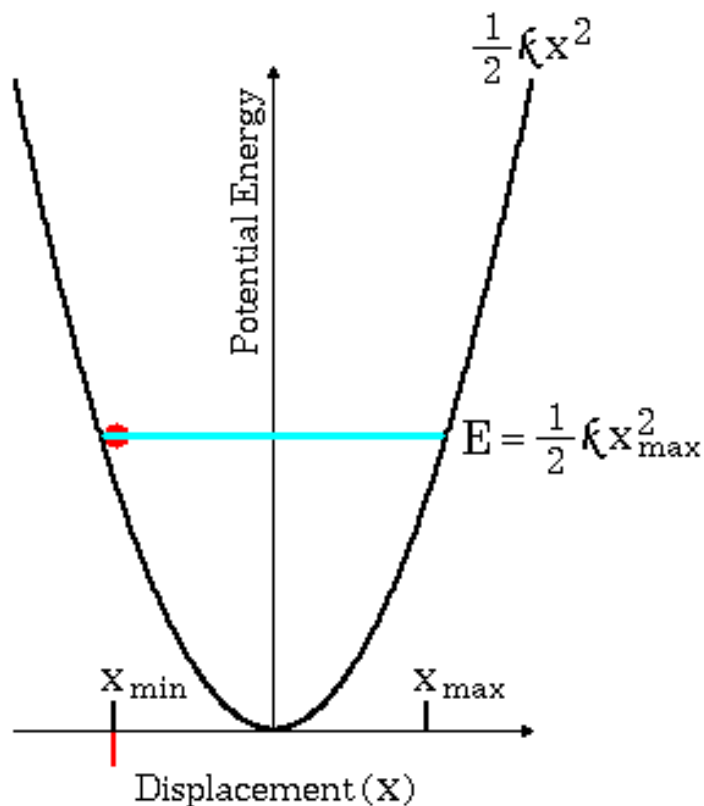


Siccome l'energia totale deve rimanere costante, quando la molla oscilla, l'energia potenziale **V** aumenta lungo i lati della parabola (sinistra: molla contratta e destra: molla stirata), mentre l'energia cinetica **T** diminuisce.

Alla distanza di equilibrio d la molla ha energia potenziale = 0 in quanto si è convertita in energia cinetica **T**

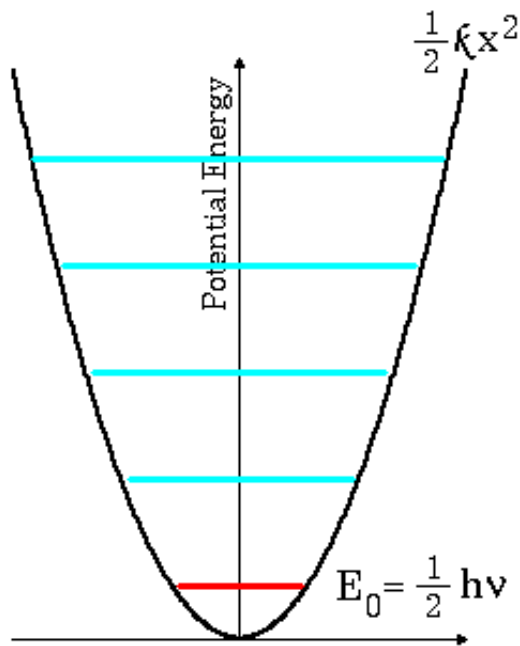
Oscillatore Armonico

Nel modello del oscillatore armonico classico l'energia potenziale della molla può assumere **TUTTI** i valori possibili e senza limiti. Occorre semplicemente modificare x di quanto si vuole per ottenere un differente valore di energia potenziale.



Descrizione Quantomeccanica della Vibrazione di una Molecola Biatomica

Nella trattazione quantomeccanica l'energia vibrazionale delle molecole (E_v) è **quantizzata**, per cui può assumere solo valori discreti di energia.



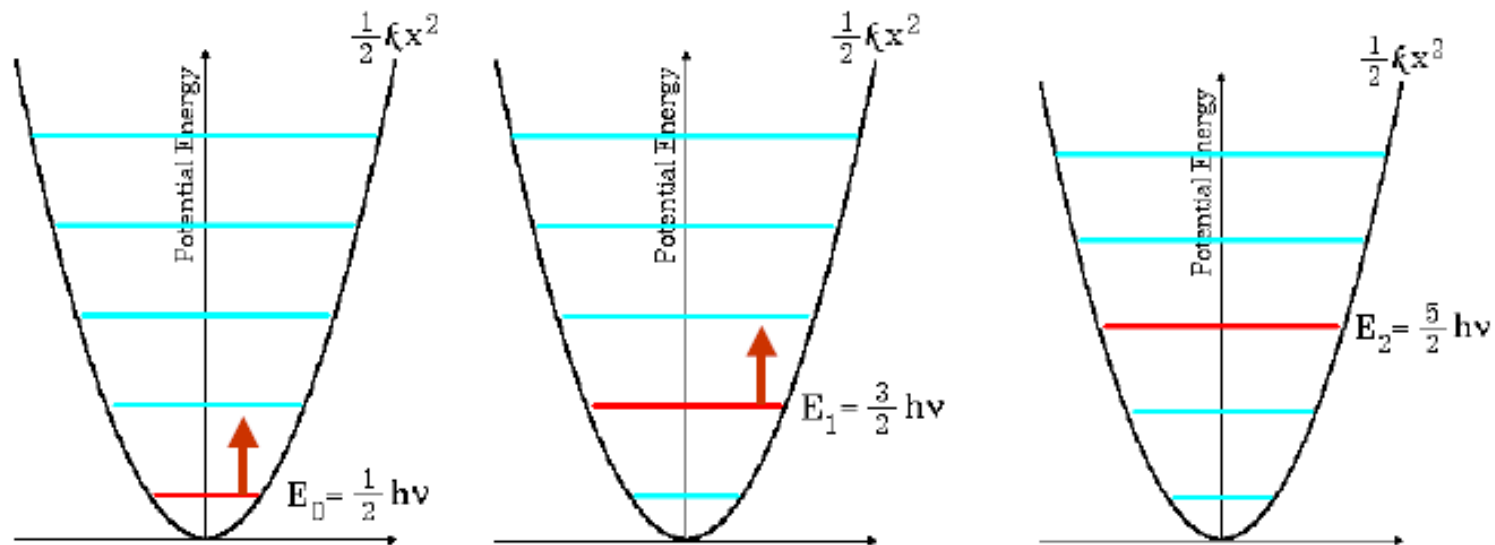
$$E_v = (n + \frac{1}{2})h\nu$$

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

L'energia minima corrispondente al numero quantico vibrazionale $n = 0$ non è nulla, ma vale $\frac{1}{2} h\nu$ (ν = frequenza della vibrazione), quantità che viene appunto denominata *energia del punto zero*. **La molecola è sempre in oscillazione.**

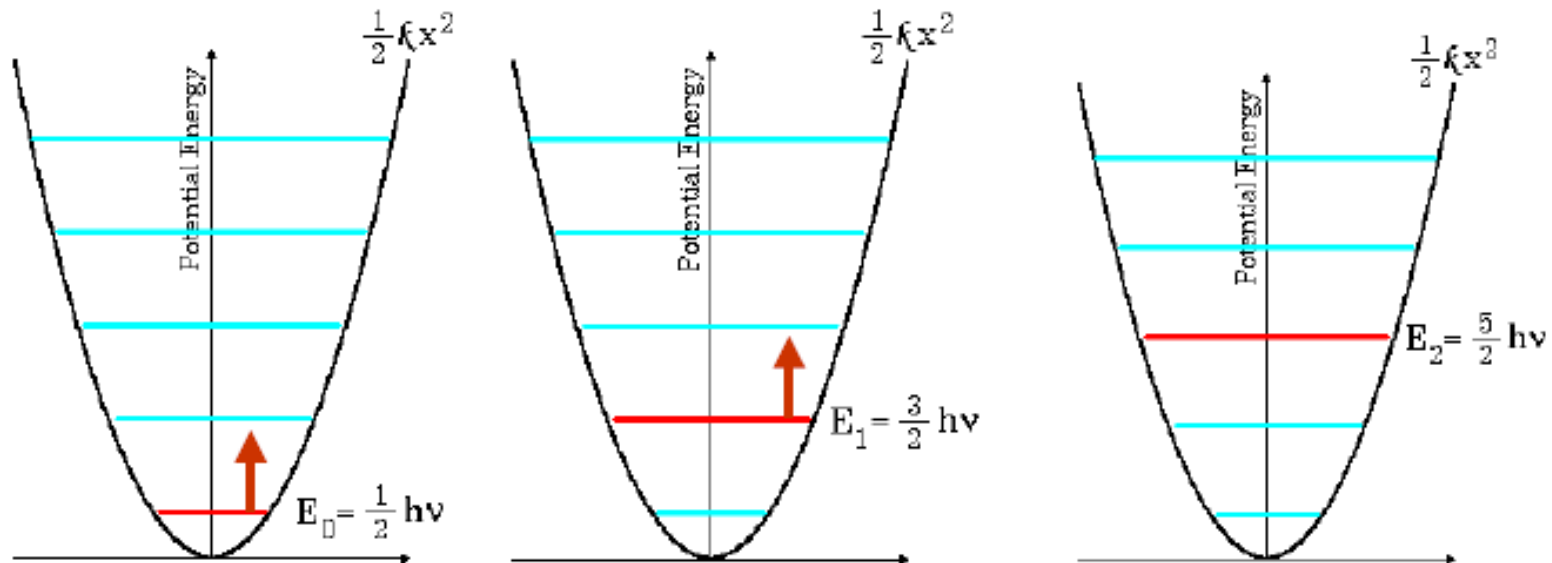
Descrizione Quantomeccanica della Vibrazione di una Molecola Biatomica

A temperatura ambiente la gran parte delle molecole si trova nello **stato vibrazionale fondamentale** ($n=0$; $E_v=1/2 h\nu$). Tuttavia, la molecola può assorbire la radiazione con energia uguale alla differenza di energia tra lo stato fondamentale ($n=0$) e il primo livello vibrazionale ($n=1$). Il primo livello eccitato ($n=1$) presenta energia pari a $E_v=3/2 h\nu$. Quindi il ΔE da fornire alla molecola affinché avvenga questo salto energetico è pari a $h\nu$ (ν = frequenza della vibrazione di stretching). L'energia per trasferire dal livello fondamentale la molecola al secondo livello vibrazionale ($n=2$) sarà pari a $\Delta E= 2h\nu$.



Descrizione Quantomeccanica della Vibrazione di una Molecola Biatomica

Regola di Selezione: La molecola può assorbire la radiazione con energia uguale alla differenza di energia tra i due livelli vibrazionali. Se l'oscillazione della molecola è di tipo armonico la transizione può avvenire solo tra due livelli contigui: regola di selezione ($\Delta n = \pm 1$).

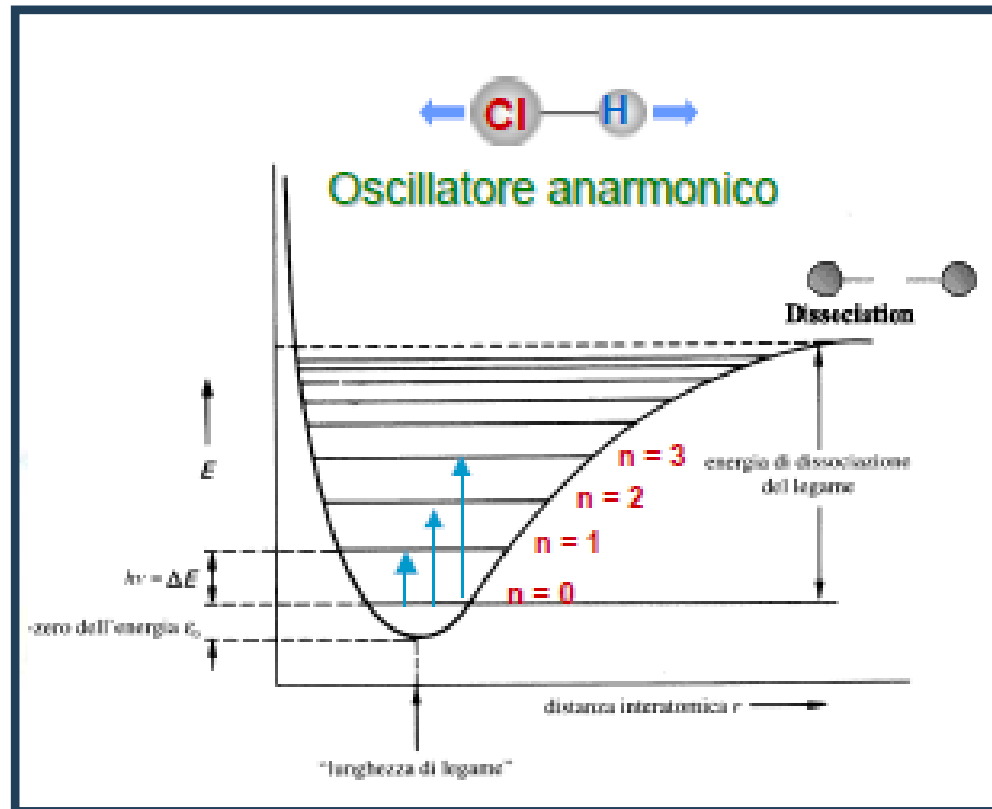


Molecole Reali si Comportano come Oscillatore Anarmonico

- Quando l'energia delle vibrazioni è tale da imporre agli atomi un considerevole spostamento dalla posizione di equilibrio del legame, l'oscillatore armonico non rappresenta completamente la vibrazione di una molecola reale.
- **Quando il legame viene fortemente compresso, prevale la repulsione tra i nuclei: il legame oppone resistenza ad un ulteriore accorciamento.**
- **Quando il legame è fortemente stirato, la lunghezza del legame aumenta, la forza attrattiva diminuisce fino alla dissociazione del legame stesso.**

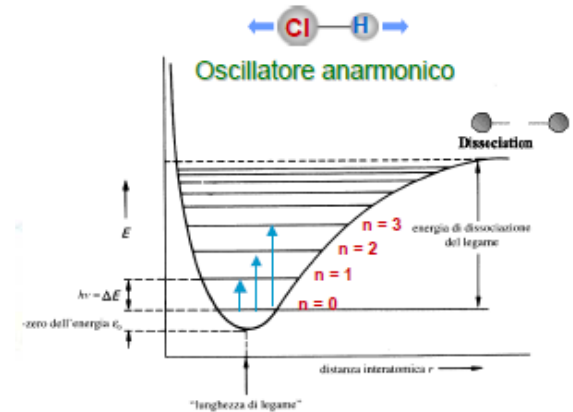
Molecole Reali si Comportano come Oscillatore Anarmonico

Un modello capace di descrivere ragionevolmente bene il comportamento della molecola biatomica è quello dell'oscillatore anarmonico di **Morse**



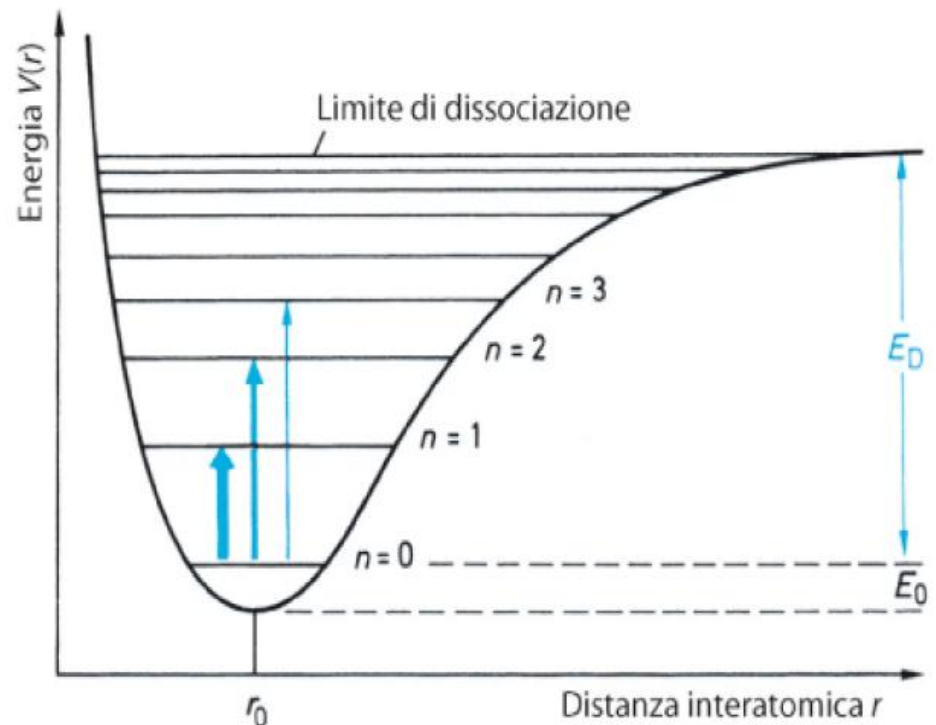
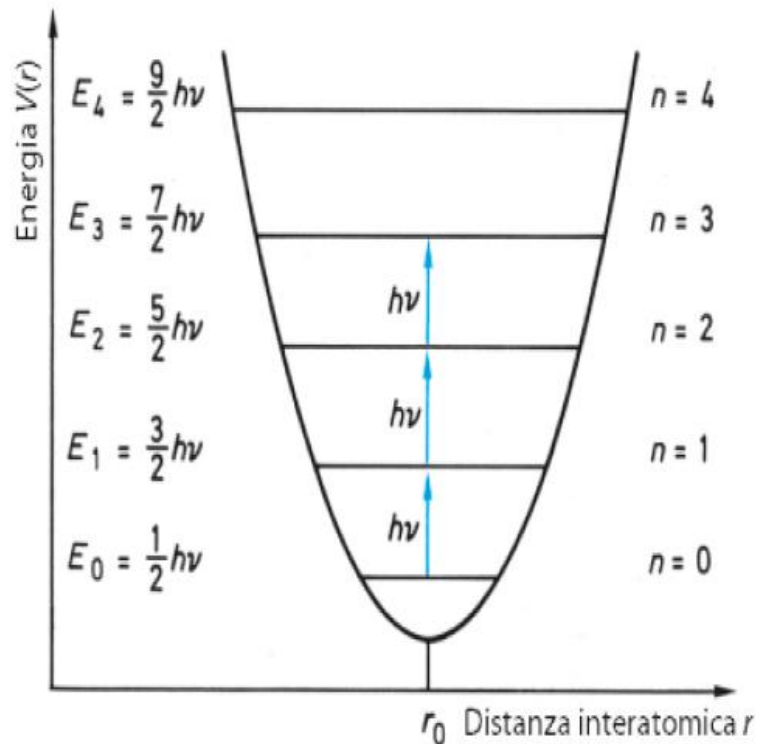
Molecole Reali

Oscillatore Anarmonico



- Il moto è ancora **armonico per piccoli valori di n**.
- La **distanza fra i livelli** contigui non è costante: **si riduce progressivamente al crescere di n**, fino al raggiungimento del limite di dissociazione.
- **I livelli vibrazionali sono finiti.**
- La regola di selezione $\Delta n = \pm 1$ non è più valida si possono verificare anche transizioni tra livelli non contigui. $\Delta n = \pm 2, \pm 3$, etc. Un sistema di questo tipo può assorbire a frequenze che sono multipli della frequenza fondamentale. Il fenomeno è detto **overtone** e dà luogo a **bande di overtone = bande armoniche**, di intensità nettamente più bassa di quella fondamentale (perché la probabilità della transizione è minore).

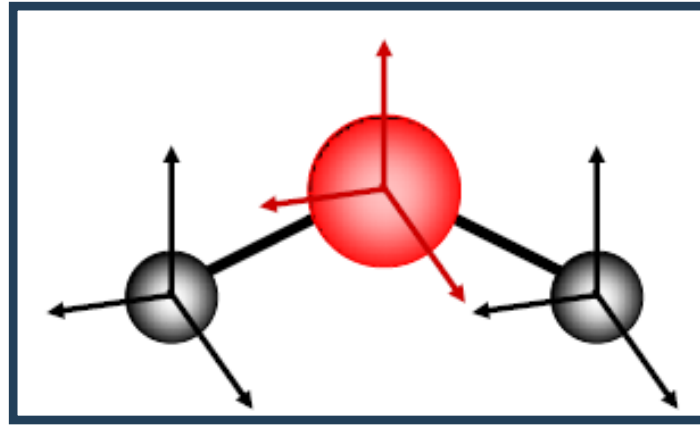
Oscillatore Anarmonico vs Oscillatore Armonico



Vibrazioni nelle Molecole Poliatomiche

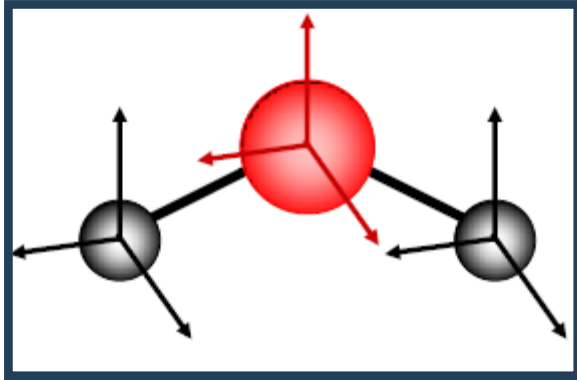
- Vogliamo descrivere il moto vibrazionale di una molecola poliatomica con **N atomi**.
- In un sistema di riferimento con assi fissi ogni atomo è descritto da 3 coordinate cartesiane. Per cui ogni atomo ha tre gradi di libertà corrispondenti alle coordinate cartesiane.
- Per una molecola avremo: **3N gradi di libertà**
- **Gradi di libertà** = numero minimo di coordinate con le quali è possibile definire in modo non ambiguo la posizione e l'orientamento di un corpo rigido nello spazio

Vibrazioni nelle Molecole Poliatomiche



- In una molecola triatomica avremo $3 \times 3 = 9$ gradi di libertà. *Questo valore comprende **tutti i possibili movimenti della molecola**: traslazioni, rotazioni e vibrazionali.*
- Le 9 coordinate cartesiane $x_1, y_1, z_1, \dots, z_3$ possono rappresentare qualsiasi moto. Ma vogliamo distinguere tra i moti che ci interessano (vibrazionali) e quelli che non ci interessano (rotazionali e traslazionali)!

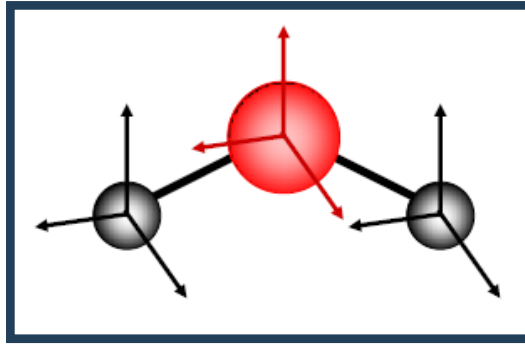
Vibrazioni nelle Molecole Poliatomiche



Vogliamo distinguere tra i moti che ci interessano (vibrazionali) e quelli che non ci interessano (rotazionali e traslazionali)!!!

- **Molecola piegata:** se consideriamo una molecola triatomica piegata (9 gradi di libertà totali) come un corpo rigido, tre gradi di libertà descrivono il moto traslazionale e altri tre il moto rotazionale. **Quindi tre gradi di libertà descrivono i moti vibrazionali.**
- **Molecola lineare:** se consideriamo una molecola triatomica lineare (9 gradi di libertà totali) come un corpo rigido, tre gradi di libertà descrivono il moto traslazionale e altri due il moto rotazionale. **Quindi quattro gradi di libertà descrivono i moti vibrazionali.**

Vibrazioni nelle Molecole Poliatomiche



Riassumendo:

- Modi normali di vibrazione: gradi di libertà interni di una molecola, corrispondenti al numero minimo di movimenti in cui si ha variazione nelle distanze di legame e degli angoli di legame.
- Il numero di modi normali di vibrazione sarà **$3N-6$** per le molecole non lineari.
- Il numero di modi normali di vibrazione sarà **$3N-5$** per le molecole lineari.

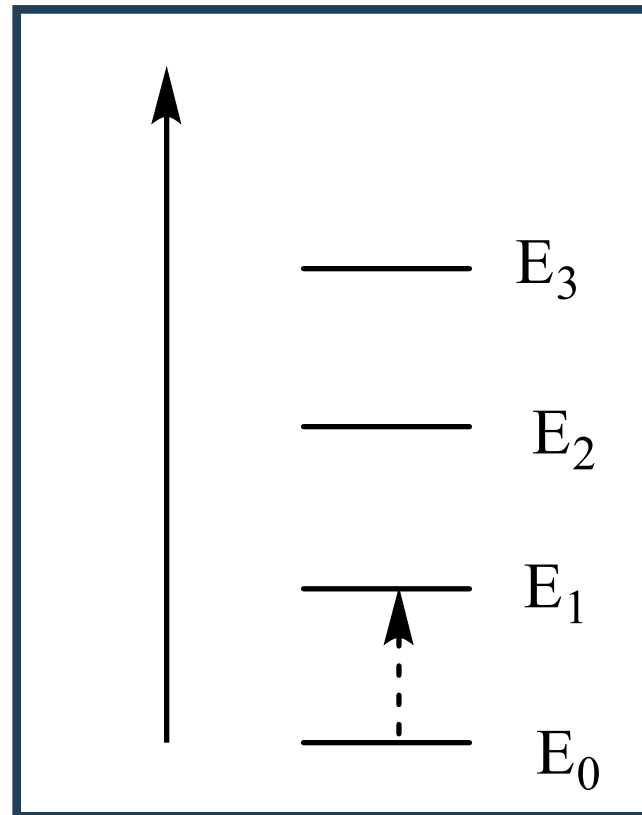
Vibrazioni nelle Molecole Poliatomiche

Nello spettro IR di una molecola a N atomi raramente si vedono tutte le ipotetiche vibrazioni teoriche (o se ne vedono di più!). Ciò è dovuto a diversi fattori:

- **Fattori strumentali:** alcune bande possono cadere al di fuori dell'intervallo spettrale coperto dallo strumento; oppure lo strumento non può risolvere bande molto ravvicinate o rilevare bande al di sotto di una certa soglia di intensità.
- **Fattori legati alla struttura della molecola:** gruppi funzionali o legami molto simili fra loro possono dare luogo a una stessa banda (o serie di bande) di assorbimento; oppure gruppi funzionali diversi possono dare luogo casualmente alla stessa banda, perché casualmente possono vibrare alla stessa lunghezza d'onda.
- Se l'assorbimento è intenso, si possono osservare anche **bande di overtone** (altrimenti deboli per essere osservate).
- In alcuni casi si osservano **bande di combinazione**, dovute a transizioni su nuovi livelli vibrazionali formati dalla combinazione di due diversi livelli dovuti a vibrazioni fondamentali.
- Si possono osservare **bande da risonanza di Fermi**, quando un livello energetico fondamentale vibrazionali interagisce con un overtone formando nuovi livelli accessibili al sistema.

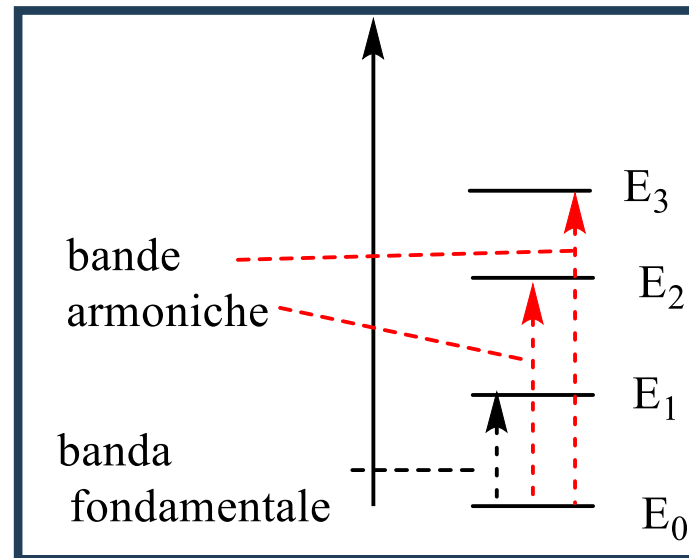
Bande Fondamentali

Corrispondono alla transizione energetica tra livello fondamentale ed il primo livello eccitato. Nel caso delle transizioni vibrazionali, l'assorbimento osservato sperimentalmente è dovuto quasi esclusivamente a transizioni da $n=0$ a $n=1$.



Bande Armoniche o di Overtone

- In alcuni casi possono avvenire transizioni tra lo stato vibrazionale fondamentale ed il secondo o il terzo stato vibrazionale eccitato.
- Poiché la differenza di energia tra i due stati è circa doppia, le bande armoniche (*overtone*) si trovano a frequenza circa doppia rispetto alle normali bande originate dalla vibrazione.
- **Esempi:** Le bande armoniche degli aromatici (o dita degli aromatici) tra 2000 e 1650 cm^{-1} ; la banda armonica dello stretching del C=O (circa 1700) a 3450-3600 cm^{-1}



Bande di Combinazione (Accoppiamento) Vibrazionale

Quando due oscillatori di legame (o legami oscillanti) condividono un **atomo comune**, raramente agiscono come oscillatori indipendenti, a meno che le frequenze di oscillazione individuali non siano profondamente diverse. **Questo perché esiste un'interazione di accoppiamento meccanico tra gli oscillatori.**

Quindi le **bande di combinazione** (o di accoppiamento) sono dovute alla combinazione di vibrazioni di legami adiacenti. Posso avere due possibilità:

- accoppiamento di due modi di vibrazioni fondamentali.
- l'accoppiamento tra vibrazioni fondamentali e overtones (Risonanza Fermi).

Accoppiamento di Due Modi di Vibrazione Fondamentali

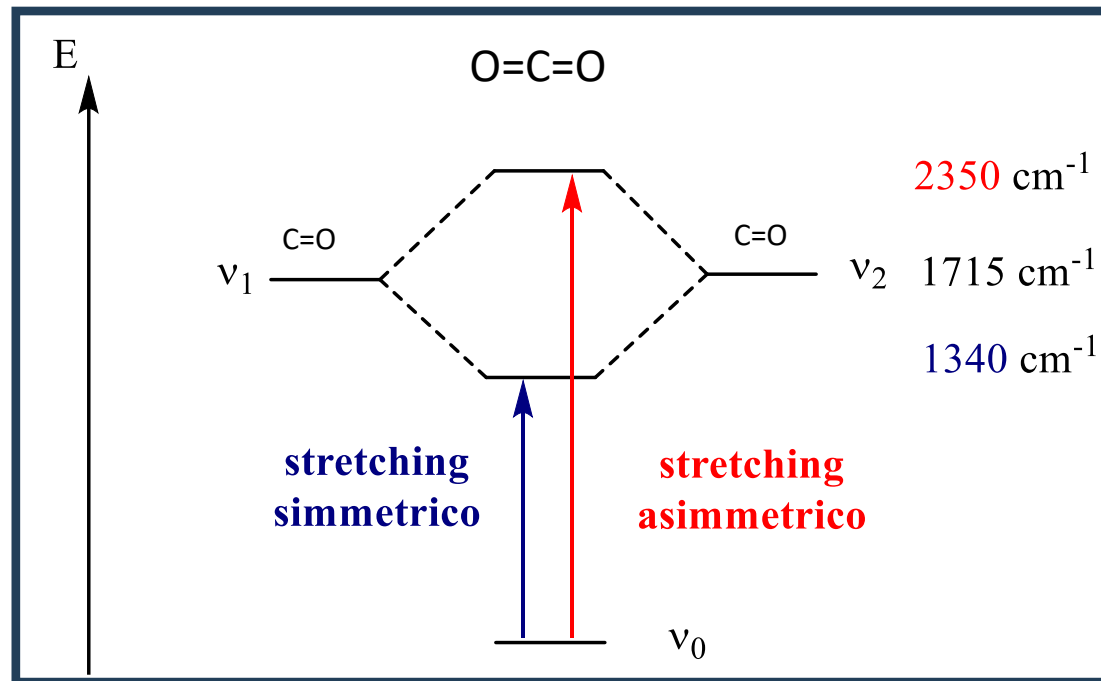
Fattori che influenzano l'accoppiamento sono:

- Un atomo in comune tra i due legami che vibrano (es. **C** nell'anidride carbonica).
- Un legame in comune tra i due gruppi che vibrano.
- L'accoppiamento è maggiore quando i gruppi accoppiati hanno energie vibrazionali simili.
- Non si osserva accoppiamento tra gruppi separati da 2 o più legami.

Accoppiamento di Due Modi di Vibrazione Fondamentali

Nel caso esistano due modi di vibrazione fondamentale che hanno energia paragonabile, queste interagiscono tra loro producendo due nuovi modi di vibrazione aventi frequenze superiori e inferiori a quelle osservate quando l'interazione è assente.

Es. nei chetoni lo stretching C=O cade a 1715 cm^{-1} ma nella CO_2 c'è un forte accoppiamento meccanico, un'interazione tra i due stiramenti C=O.



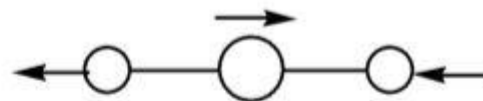
Accoppiamento di Due Modi di Vibrazione Fondamentali

- Lo **stretching simmetrico** non porta ad alcuna variazione del momento dipolare della molecola e non è perciò «IR attivo», ma è facilmente osservabile in uno spettro Raman vicino a 1340 cm^{-1}
- Lo **stretching asimmetrico** è attivo all'IR poiché produce una variazione del momento dipolare e l'assorbimento avviene a un numero d'onda MAGGIORE (2350 cm^{-1}) di quella osservata per un gruppo carbonilico in un chetone alifatico (1715 cm^{-1}).
- Questa differenza nelle frequenze di assorbimento del carbonile deriva da un forte accoppiamento meccanico dei due modi vibrazionali fondamentali dei due stiramenti C=O.

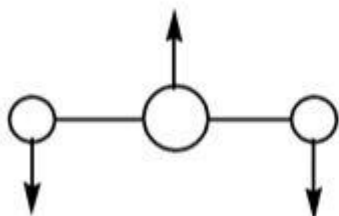
Le Vibrazioni della CO₂



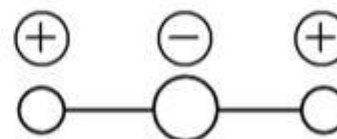
Stretching
simmetrico
1340 cm⁻¹



Stretching
antisimmetrico
2350 cm⁻¹



Bending
666 cm⁻¹



Bending
666 cm⁻¹



Non è IR attiva, non
c'è una variazione
periodica del
momento dipolare.
Ma osservabile al
Raman

Le vibrazioni possibili sono $3N-5$ (lineare) cioè $9-5 = 4$, due di stretching, una simmetrica, (ν_s) e una asimmetrica (ν_{as}) e due di bending, una nel piano e una fuori dal piano che sono degeneri e quindi cadono alla stessa frequenza.

Risonanza di Fermi

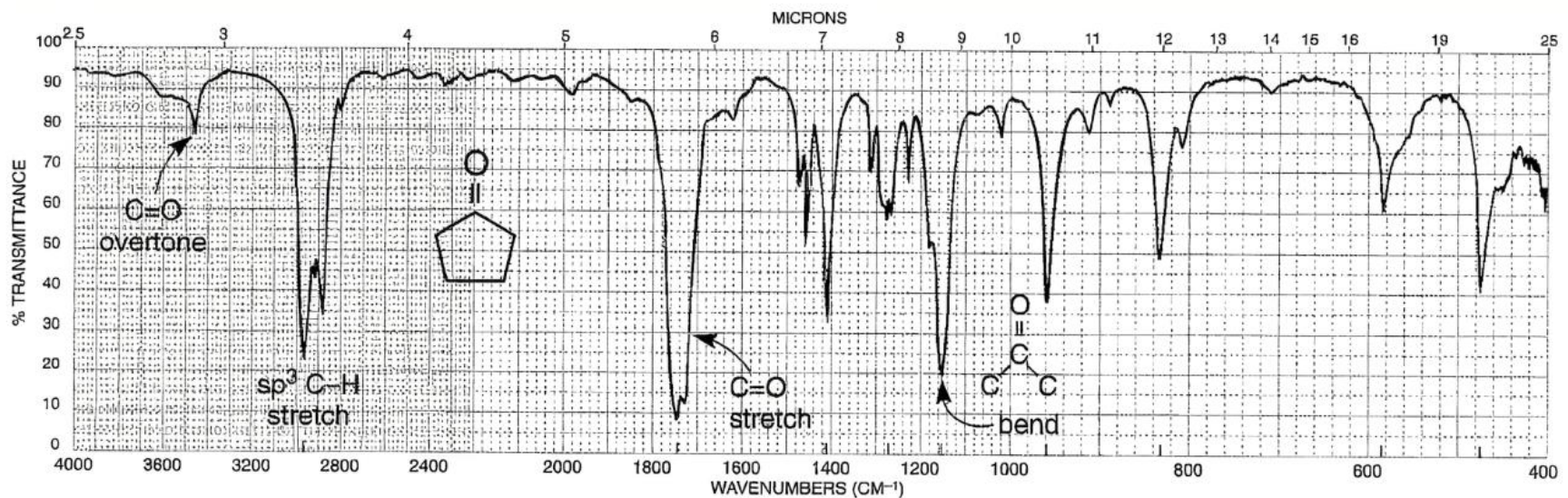
L'interazione può avvenire tra una vibrazione fondamentale e un overtone (o armonica) di una vibrazione fondamentale. Tale interazione è conosciuta come «**risonanza di Fermi**». La risonanza di Fermi richiede che:

- Le due vibrazioni abbiano la stessa simmetria.
- Frequenza/numero d'onda simile.
- Gruppi che interagiscono siano collocati all'interno della molecola in modo tale che sia possibile l'accoppiamento meccanico.

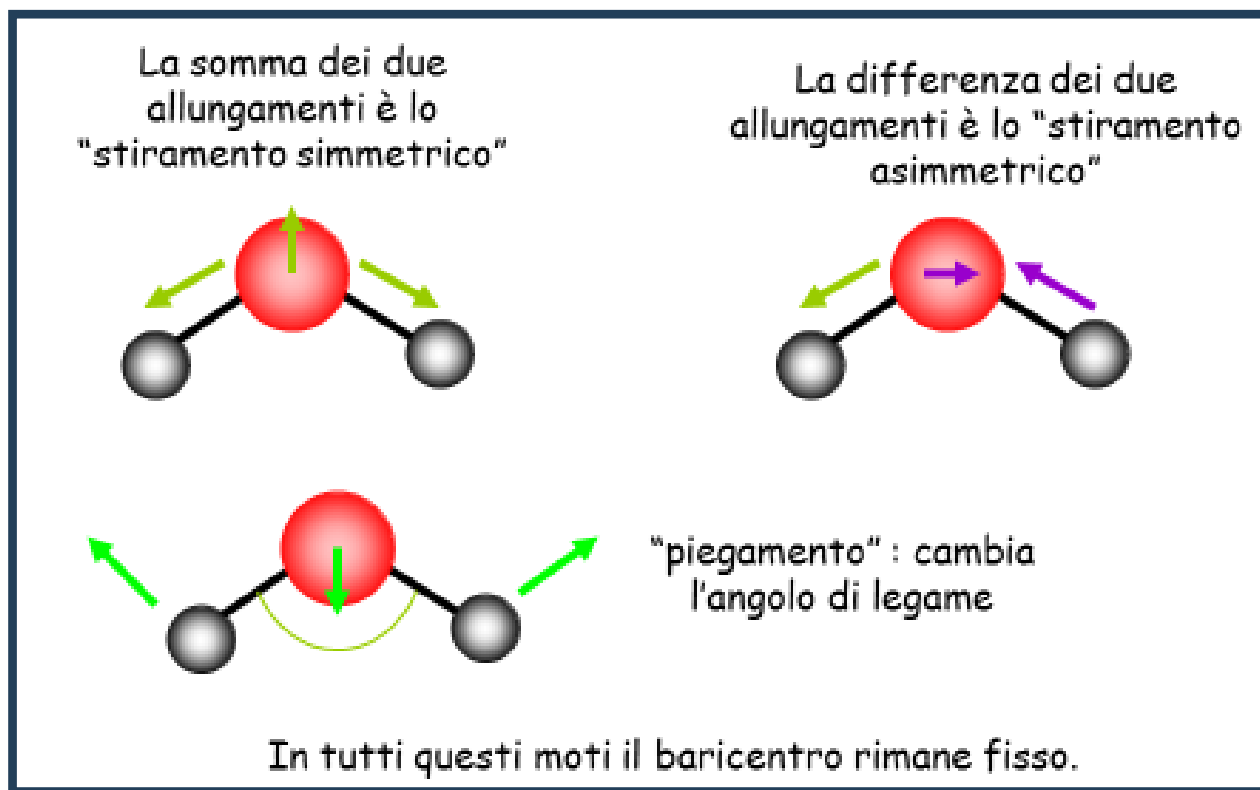
Risonanza di Fermi

- Esempio di Risonanza di Fermi: **Ciclopentanone**

In una struttura organica la risonanza di Fermi origina la comparsa di uno sdoppiamento della banda dello stiramento del C=O (circa 1750 cm^{-1}) di alcuni chetoni ciclici (esempio ciclopentanone). Quando lo spettro viene registrato con abbastanza risoluzione il picco del carbonile risulta sdoppiato (come un «**doppietto**») in quanto c'è un effetto di risonanza di Fermi del gruppo carbonile con un overtone di un moto vibrazionale di bending di un gruppo metilenico presente in posizione alfa al carbonile.

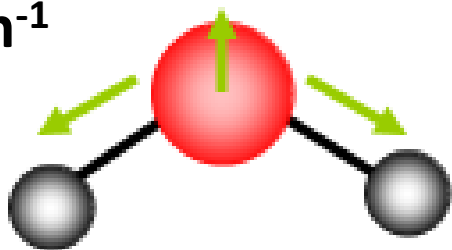


I moti di vibrazione della molecola H_2O

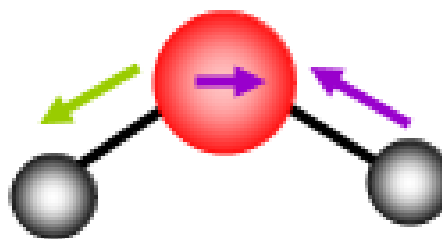


- Le vibrazioni possibili sono $3N-6$ cioè $9-6 = 3$
- Due di **stretching**, una **simmetrica** (ν_s) con i legami che si allungano e si accorciano contemporaneamente, e una **asimmetrica** (ν_{as}) un legame si allunga e uno si accorcia o viceversa .
- Una di **bending**, con variazione dell'angolo di legame.

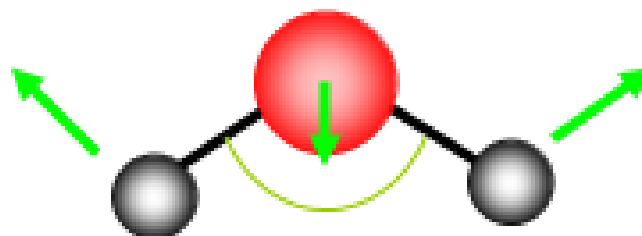
3650 cm^{-1}



3755 cm^{-1}



Queste vibrazioni ("stiramento simmetrico" e "stiramento asimmetrico") richiedono l'allungamento di legami: le "molle" che corrispondono all'allungamento di legami sono "dure", e richiedono molta energia. Questo significa che la loro costante di forza **k** sarà grande.

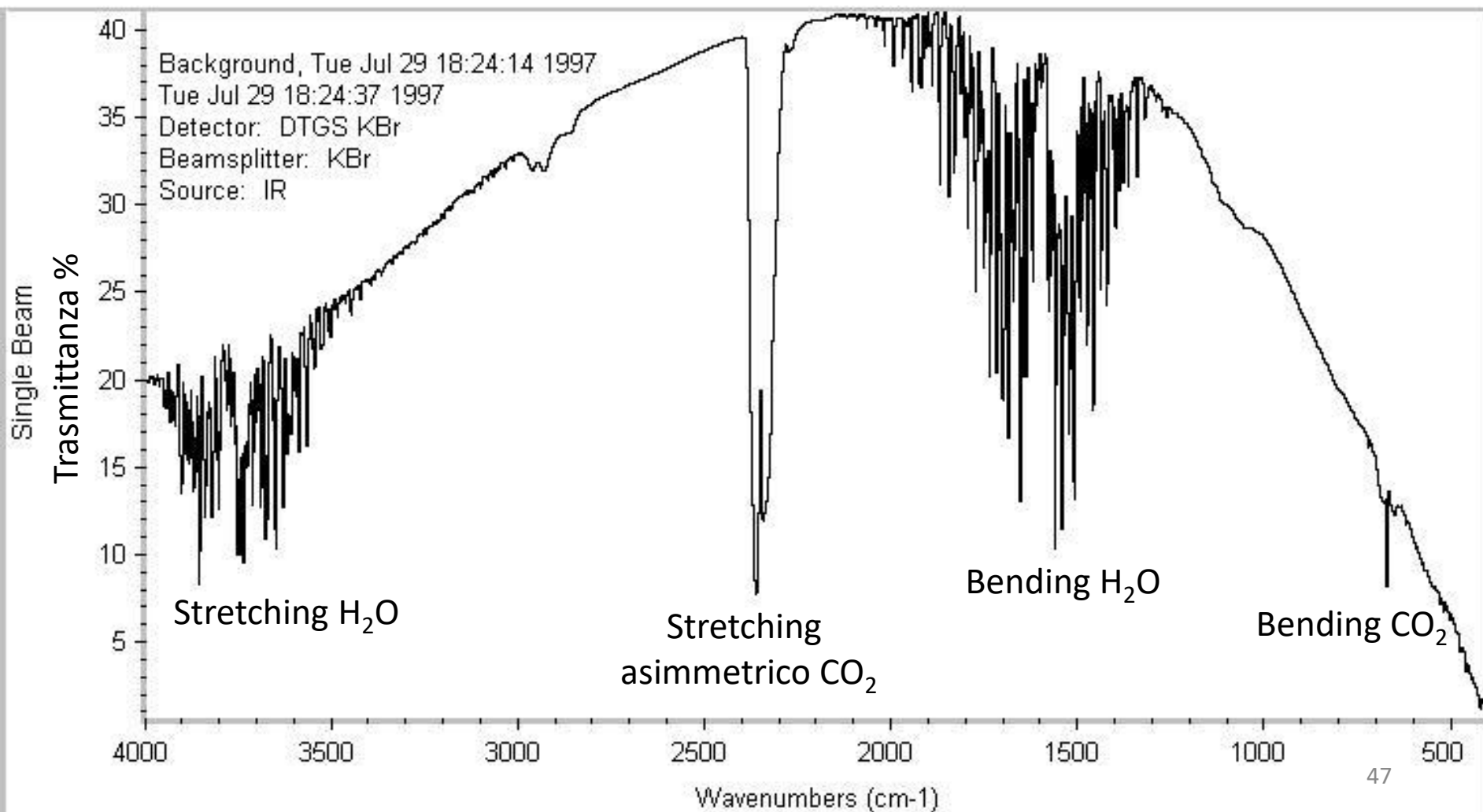


1595 cm^{-1}

Questa vibrazione ("piegamento") richiede di cambiare solo l'angolo tra i legami, e richiede meno energia dell'allungamento di legami: la "molla" è meno dura, la costante di forza **k** sarà più piccola.

Spettro IR dell'Aria (background)

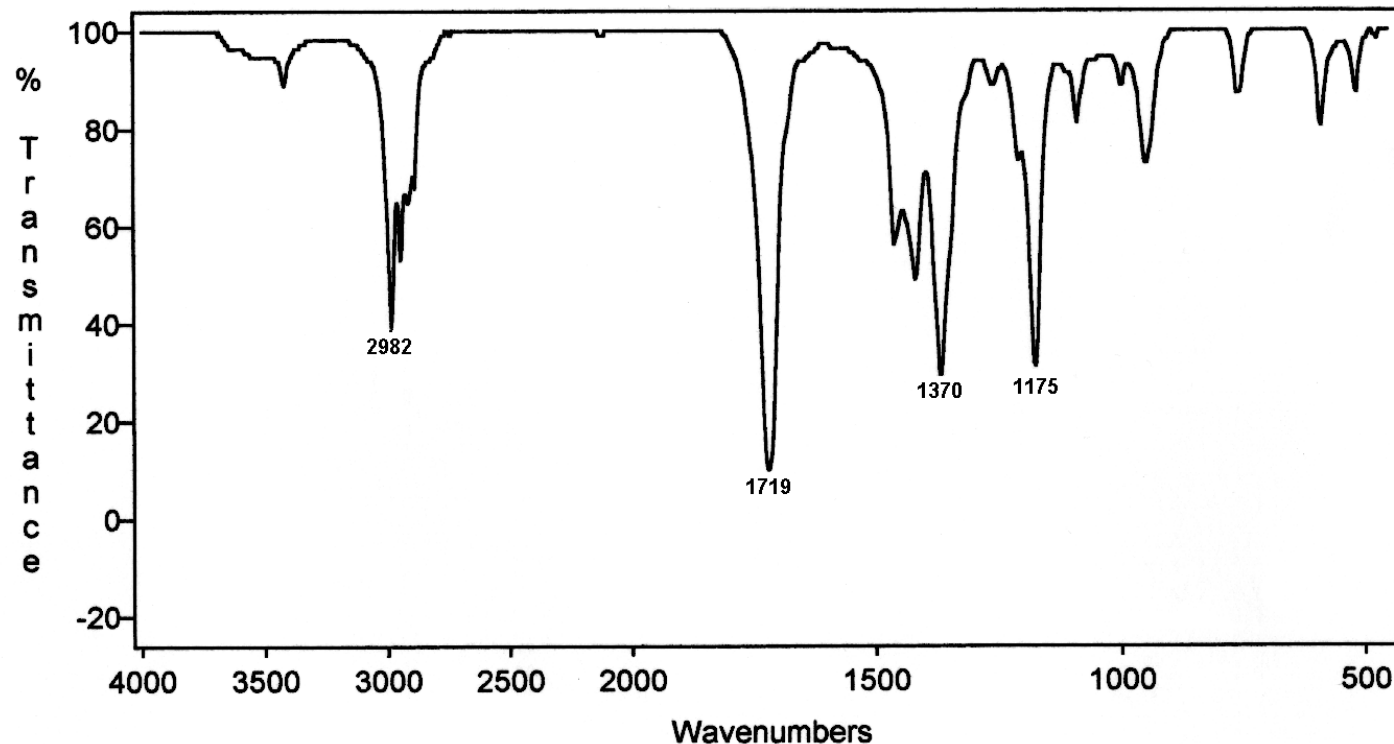
Nell'aria sono contenute H_2O e CO_2 che mostrano modi vibrazionali IR attivi. Nello spettro osservo quindi solo i moti vibrazionali permessi, ovvero quelli che portano ad una variazione periodica del momento dipolare. In fase gas non osservo delle vere e proprie bande, ma riesco a osservare la struttura fine dovuta alle transizioni rotazionali.



Spettro IR

Lo spettro IR è un **grafico** in cui vengono riportate:

Nell'asse delle ascisse (asse x) la frequenza della radiazione IR assorbita espressa in **numero d'onda** (wavenumbers), in ordinate (asse y) è riportata la **% trasmittanza** cioè la % di radiazione incidente che passa attraverso il campione senza essere assorbita. *Lo spettro si presenta come una serie di bande più o meno intense.*



Spettrometri IR

1) Strumenti tradizionali *a scansione* (con prisma o reticolo di diffrazione).

2) Spettrometri a trasformata di Fourier (**FT-IR**)

- Per entrambi: una sorgente di luce IR emette una radiazione la cui intensità, nel passaggio attraverso il campione, viene assorbita alle frequenze corrispondenti all'eccitazione di stati vibrazionali della molecola. La radiazione residua è registrata da un rivelatore e trasformata in uno spettro.

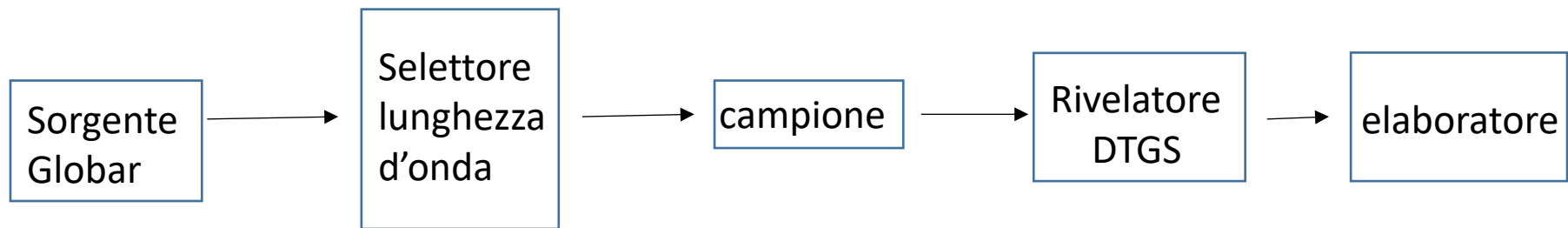
Spettrometri IR

- La **sorgente** è il cosiddetto **Globar**, è costituito da un cilindro di carburo di silicio di 5 mm di diametro e 50 mm di lunghezza che viene scaldato a 1500°C. Quando scaldata la sorgente emette radiazione luminosa con maggiore intensità nell'infrarosso.
- Il **rivelatore** (detector) raccoglie la radiazione trasmessa e converte il segnale ottico in impulso elettrico. Il più comune è detto **DTGS** (triglicinsolfato deuterato)

La sorgente radiante e il rivelatore sono identici per i due tipi di strumentazione (a scansione e a trasformata di Fourier), la misura dell'assorbimento della radiazione in funzione della frequenza e l'elaborazione del segnale sono fondamentalmente diversi

Spettrometri IR

1) Strumenti tradizionali *a scansione* (con prisma o reticolo di diffrazione)



La sorgente di luce IR (**Globar** = carburo di silicio) emette, quando scaldata, una luce policromatica (a più lunghezze d'onda). A questo punto la luce policromatica viene fatta passare in un monocromatore (es: prisma) che seleziona un'unica lunghezza d'onda. La luce monocromatica viene divisa in due fasci luminosi e inviata sul campione e su un riferimento. Al rivelatore (**DTGS**) viene misurata la differenza di intensità del raggio che è passato nel campione (I) e nel riferimento (I_0). Un elaboratore fornisce il risultato.

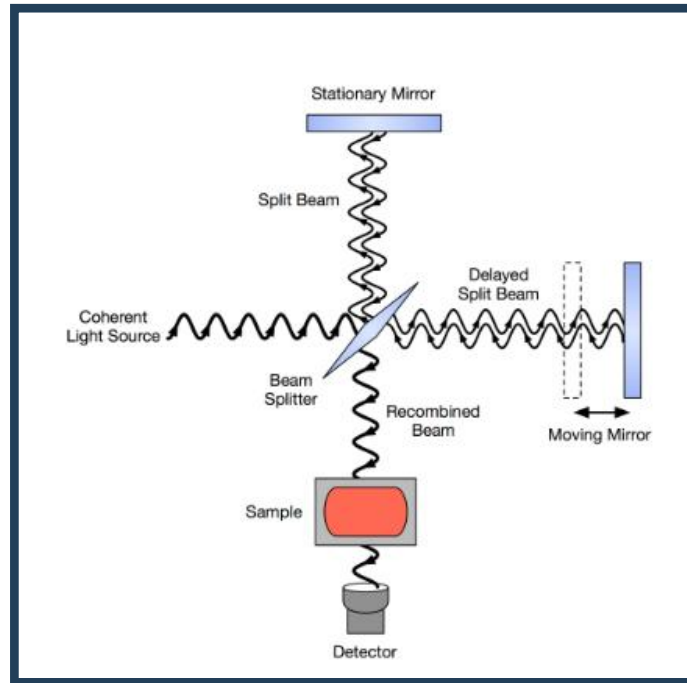
Spettrometri IR a Trasformata di Fourier

- Negli spettrometri a trasformata di Fourier si raccolgono simultaneamente nel rivelatore i dati relativi a tutte le frequenze dello spettro IR, **non si fa cioè una scansione alle varie lunghezze d'onda.**

Spettrometri IR a Trasformata di Fourier

- La radiazione IR (a tutte le frequenze con la stessa intensità) viene trasformata in un **interferogramma** da un *interferometro*.
- **Interferometro** (un dispositivo meccanico) sistema di specchi che suddivide i raggi di luce in due raggi distinti che, dopo aver percorso cammini ottici diversi si ricombinano dando luogo a fenomeni di interferenza costruttiva (in fase) e distruttiva (fuori fase).
- Il segnale ricombinato è un'onda sinusoidale che prende il nome di interferogramma.
- L'interferogramma ottenuto è una sommatoria degli interferogrammi di tutte le frequenze individuali.

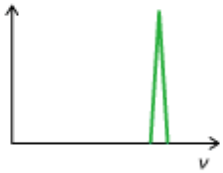
Interferometro di Michelson



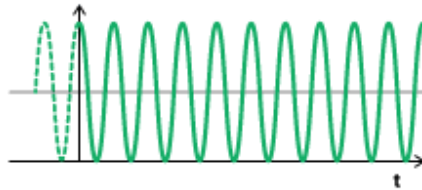
L'interferometro di Michelson consiste in un sistema di specchi che suddivide i raggi di luce in due raggi distinti: dopo aver percorso cammini ottici diversi i due raggi vengono combinati e danno luogo a fenomeni di interferenza. Il raggio luminoso colpisce uno specchio semitrasparente (cristallo KBr rivestito di germanio) in modo che circa il 50% della radiazione incida su uno specchio fisso mentre l'altra incide su uno specchio mobile, che scorre avanti e indietro a velocità costante. I raggi riflessi dai due specchi intercettano di nuovo lo specchio semitrasparente e si ricombinano in un punto, interferendo tra loro. Se i cammini dei due raggi differiscono di un quantità uguale a un numero intero di lunghezze d'onda l'interferenza sarà costruttiva altrimenti sarà distruttiva.

Interferogramma

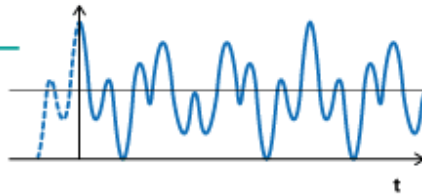
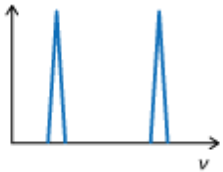
Monochromatic light source



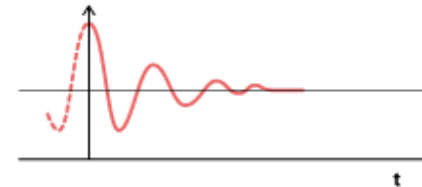
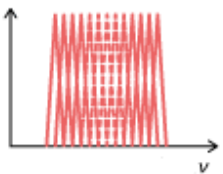
Interferogram



Bichromatic light source



Continuous light source



Nell'interferometro, **per una luce monocromatica**, l'intensità del segnale in uscita dal rilevatore varia in modo sinusoidale in funzione della differenza di cammino ottico tra i due specchi. Nei punti di massimo si verifica la condizione di interferenza costruttiva mentre nei minimi si verifica una condizione di interferenza distruttiva. Se la sorgente emette **radiazioni policromatiche**, la situazione è molto più complessa. Il segnale che raggiunge il rilevatore è la somma delle figure di interferenza prodotte da ogni componente monocromatica. In generale si ottiene un'onda che ha un massimo centrale (tutte le componenti monocromatiche sono in fase). Man mano che lo specchio mobile si allontana dalla posizione iniziale le frange diminuiscono di numero e intensità.

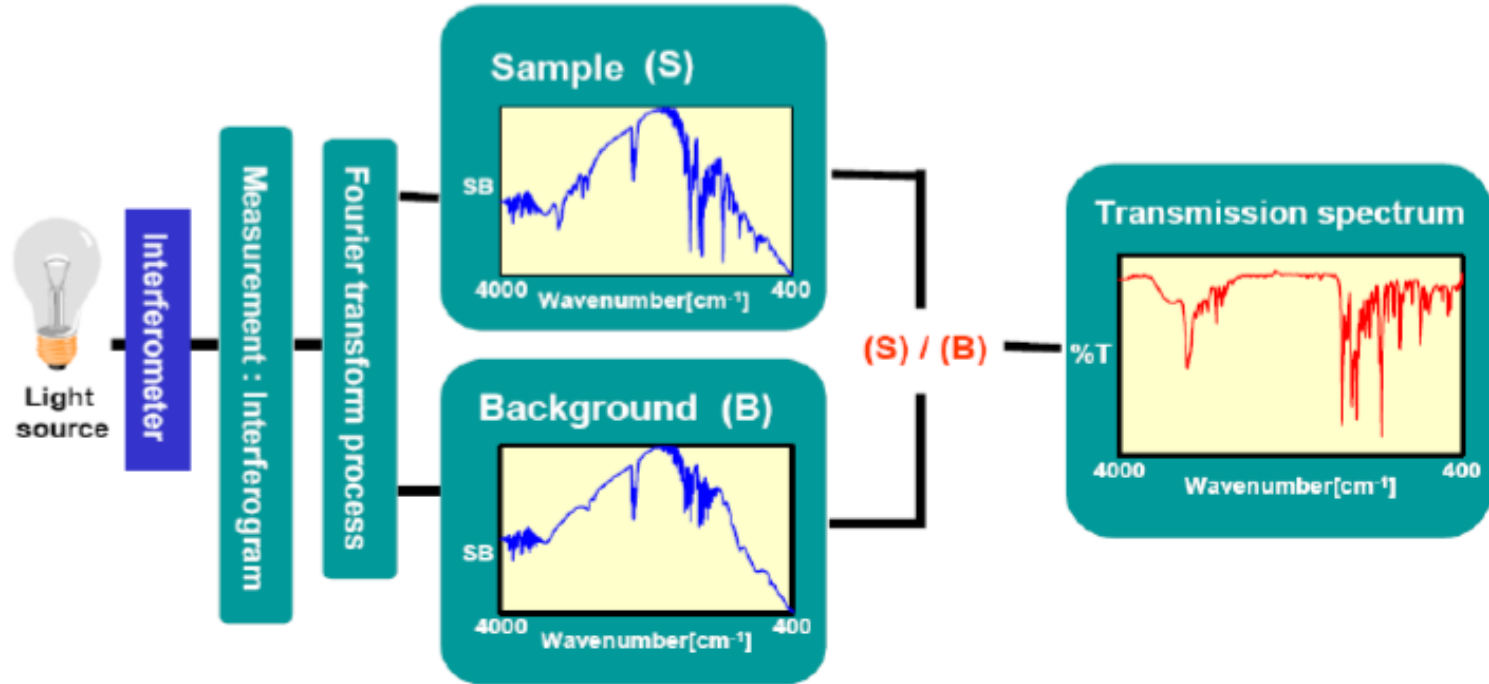
Spettrometri IR a Trasformata di Fourier

- La radiazione così modulata attraversa il campione dove subisce l'assorbimento selettivo.
- Il rivelatore registra la radiazione IR in uscita dal campione come interferogramma, converte il segnale ottico in elettrico e lo invia a un sistema di archiviazione dati.
- Attraverso la **trasformata di Fourier**, un computer scompone l'informazione contenuta nell'interferogramma in singole frequenze, generando lo spettro a bande.
- Trasformata di Fourier (algoritmo matematico) è l'operazione con la quale si trasforma l'interferogramma in uno spettro IR.

Spettrometri IR a Trasformata di Fourier

Lo spettro di un campione registrato con l'FT-IR viene ottenuto misurando:

- 1) l'interferogramma del bianco e trasformandolo in uno spettro.
 - 2) l'interferogramma quando si inserisce il campione e lo si trasforma in uno spettro.
- Lo spettro del campione è dato dal rapporto fra il 2° spettro e il 1° (quello del bianco).



Vantaggi IR a Trasformata di Fourier

- Notevole risparmio di tempo perché l'intero intervallo di radiazione passa simultaneamente attraverso il campione.
- Risoluzione elevata.
- I dati possono essere elaborati facilmente perché vengono convertiti da un sistema analogico ad uno digitale.

Preparazione Campione

La sostanza da analizzare può presentarsi sotto forma di:

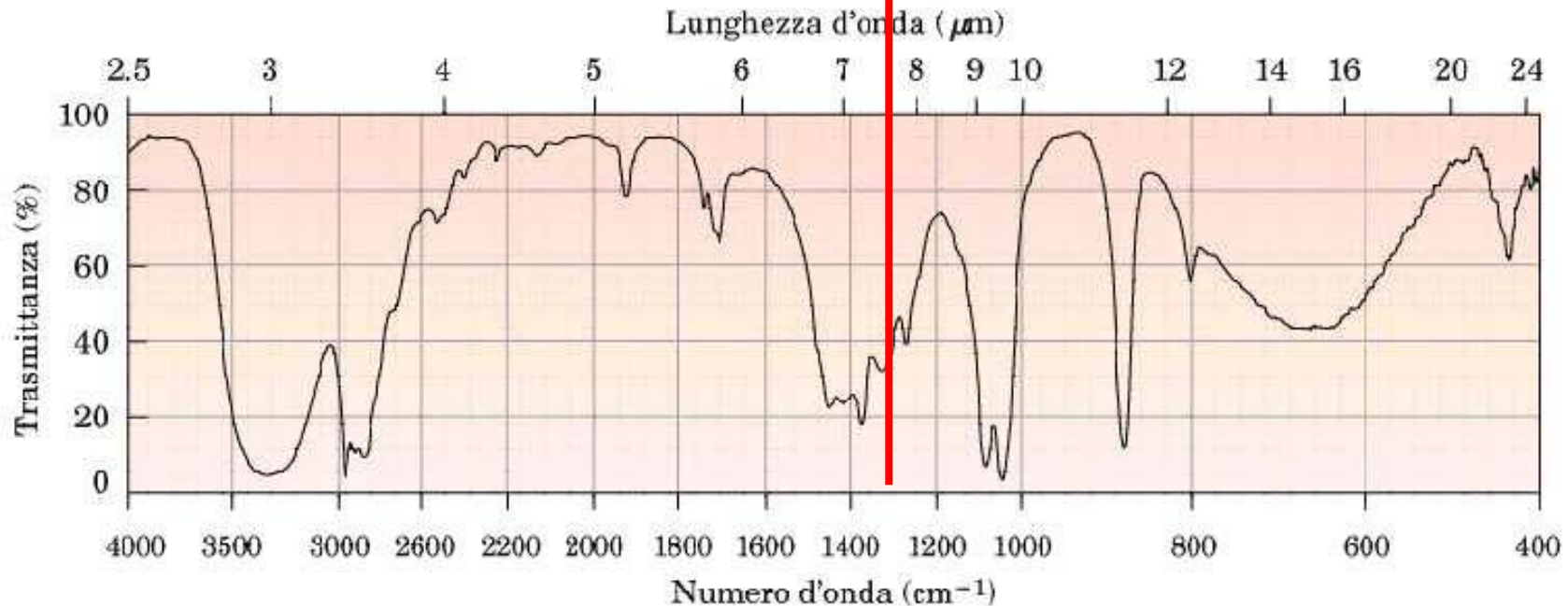
- 1) **Gas o vapori:** Generalmente si usano particolari celle dotate di rubinetti di entrata e uscita del gas
- 2) **Liquidi:** Generalmente si deposita una goccia di liquido puro **anidro** tra due vetrini di NaCl trasparente (da 4000 a 667 cm^{-1})
- 3) **Soluzioni:** Generalmente si deposita una soluzione in apposite celle di NaCl, utilizzando come solvente: CCl_4 , CHCl_3
- 4) **Solidi:** Generalmente si sospendono in liquidi viscosi come (Nujol, paraffina) e inserisco il preparato in apposite celle di NaCl oppure preparo una compressa di KBr mescolandoci il campione.

REGIONI DELLO SPETTRO IR

Uno spettro IR può essere diviso in due regioni:

La regione dei **gruppi funzionali**
(4000 – 1350 cm^{-1})

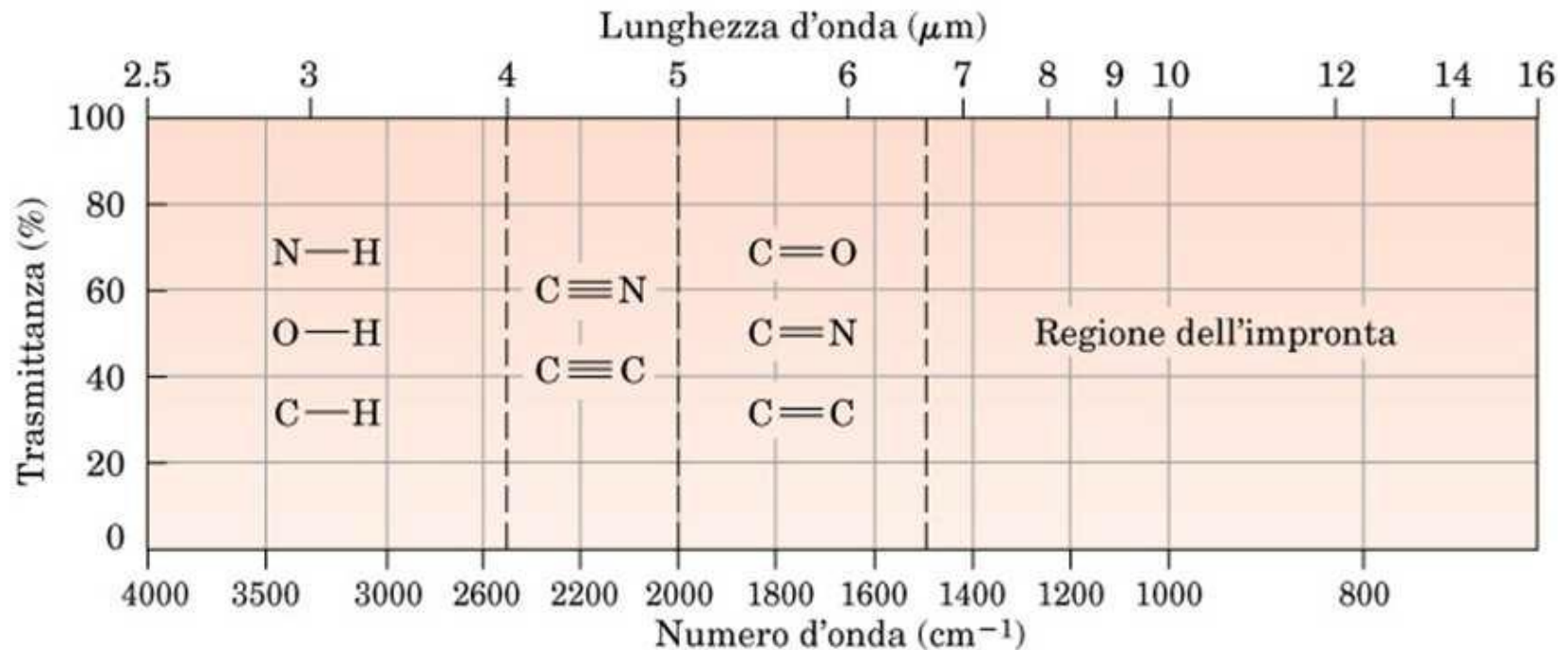
La regione delle impronte digitali
Fingerprints (1350 – 600 cm^{-1})



REGIONI DELLO SPETTRO IR

- Regione dei **gruppi funzionali**: comprende le frequenze tra 1350 e 4000 cm^{-1} ; ospita una serie di bande tutte interpretabili con esattezza, cioè associabili a un preciso tipo di legame.
- Regione dell'**impronta digitale**: comprende le frequenze tra 600 e 1350 cm^{-1} ; è una zona ricchissima di bande e caratterizza la molecola nel suo insieme. Utile per l'identificazione tramite confronto di due campioni.

Bande di Stiramento (Stretching)



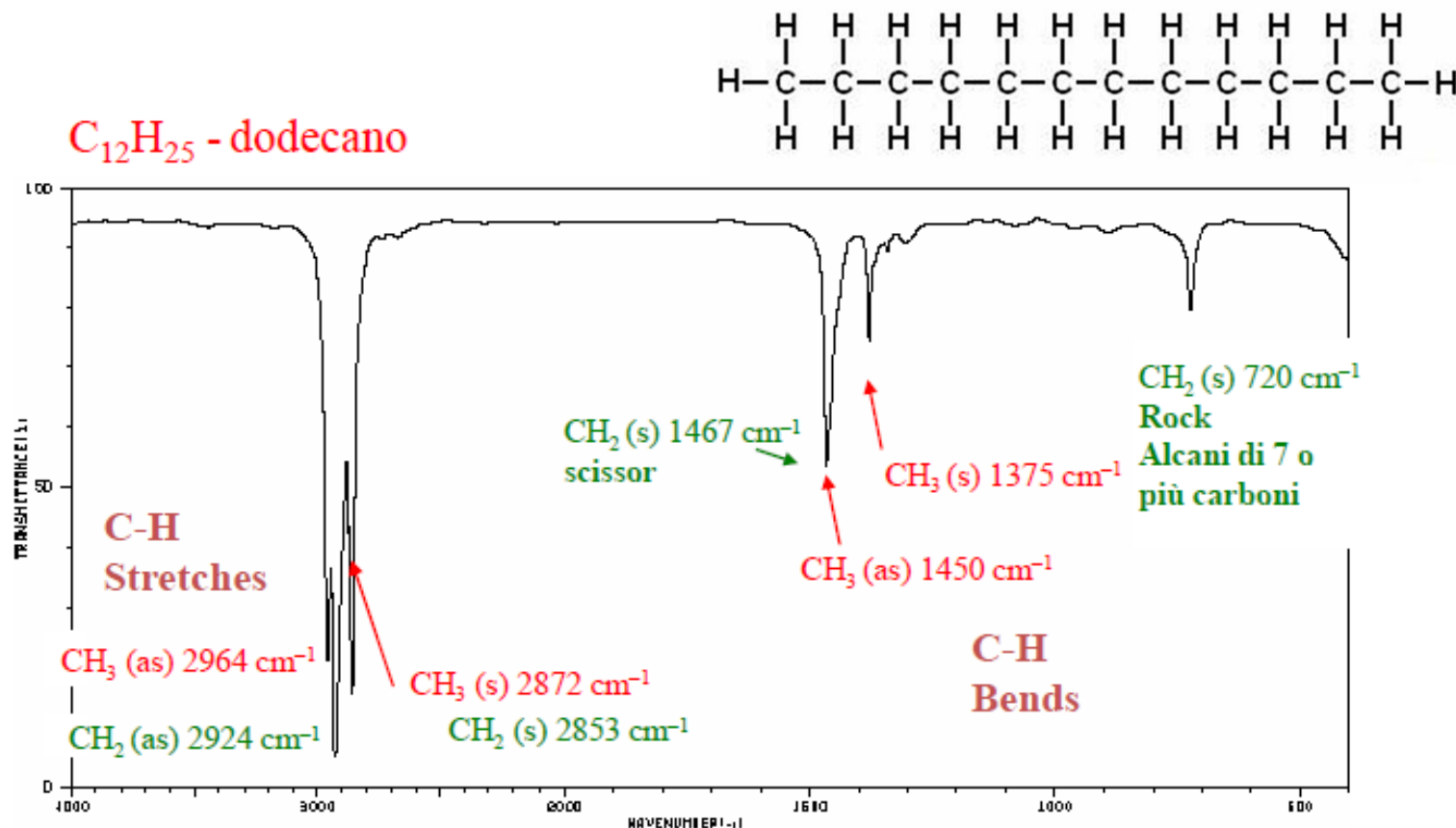
In Figura sono rappresentati gli intervalli di assorbimento di alcuni gruppi funzionali. Molti di questi assorbimenti spaziano lungo un grande intervallo poiché le bande possono derivare da complesse vibrazioni interagenti all'interno della molecola.

Alcani

Gli spettri degli alcani possono essere interpretati in termini di quattro tipi di vibrazione, vale a dire gli **stretching** e i **bending** dei legami **C-H** e **C-C**.

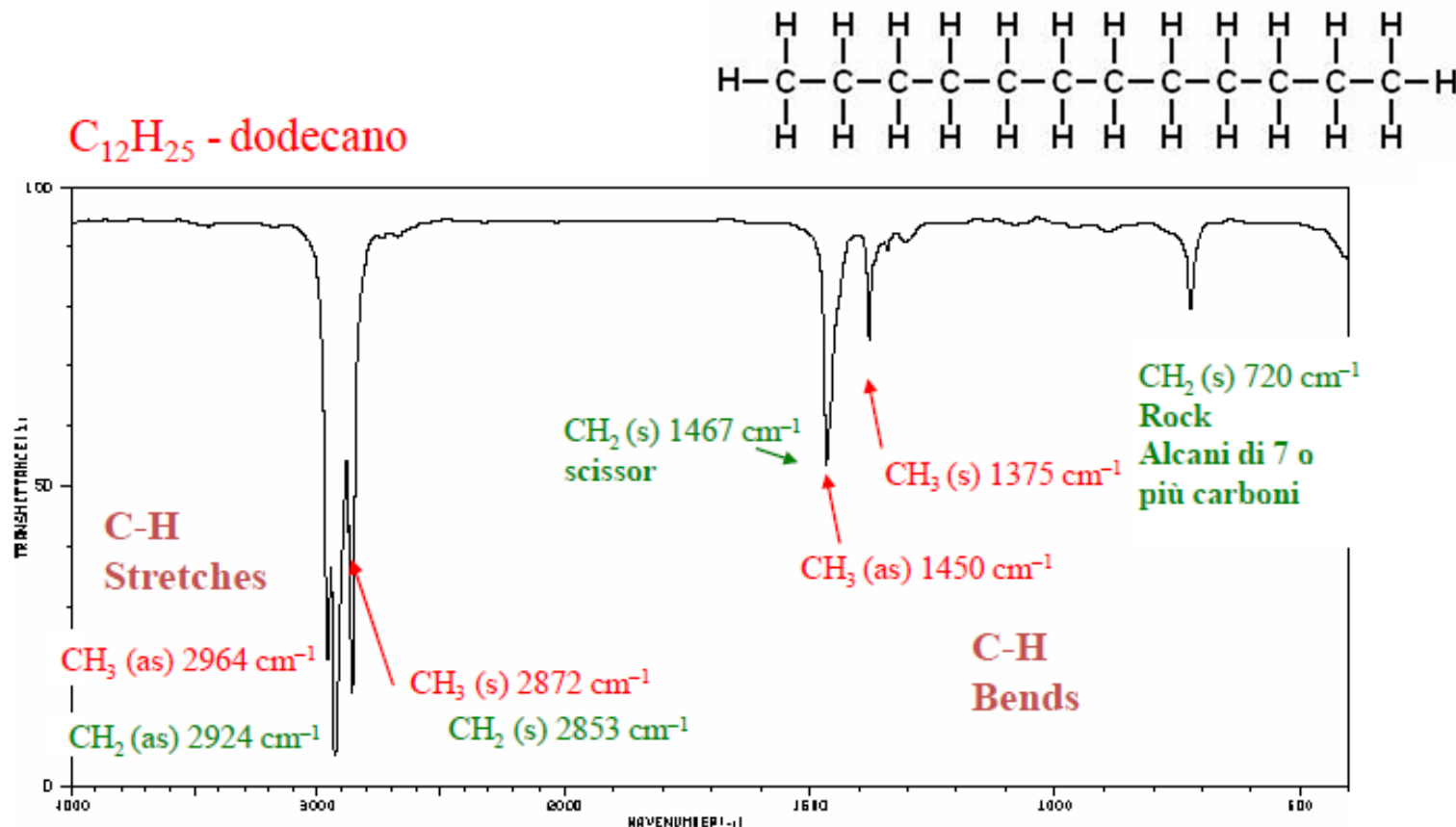
- Stretching C-H: tra 3000 e 2840 cm^{-1}
- Bending C-H dei metili: 1450 e 1375 cm^{-1}
- Bending C-H dei metileni: 1465 e 720 cm^{-1}
- Stretching C-C bande deboli: tra 1200 e 800 cm^{-1}
- Bending C-C a frequenze molto basse, sotto i 500 cm^{-1} perciò non appaiono negli spettri

Spettro IR del Dodecano



Lo stretching dei legami C-H metilici e metilenici: cade tra $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$. I gruppi metilici possono presentare due bande distinte. La prima a 2964 cm^{-1} derivante a uno stretching asimmetrico (2 legami C-H si stirano mentre uno si contrae) e la seconda a dove tutti i legami C-H si stirano e si contraggono in fase (simmetrico). Anche i gruppi metilenici presentano stretching asimmetrico (2924 cm^{-1}) e simmetrico (2853 cm^{-1}).

Spettro IR del Dodecano



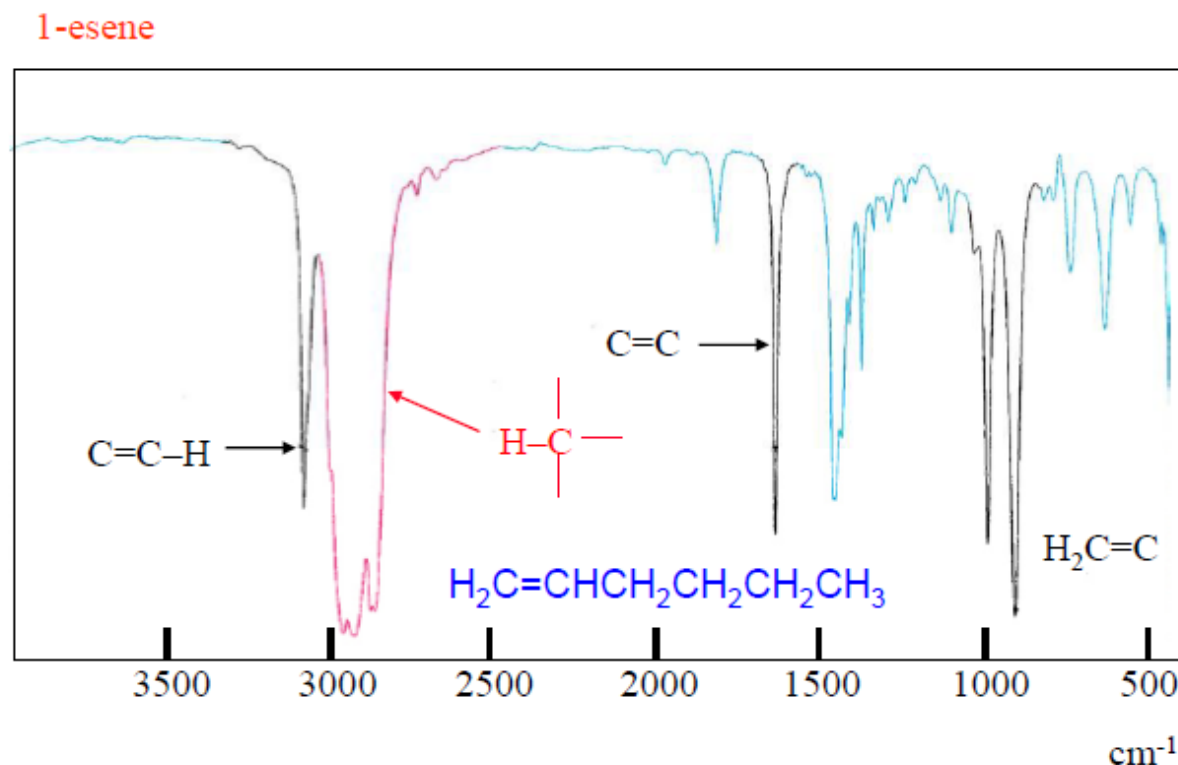
Il bending dei legami C-H metilici e metilenici: cade tra 1470-720 cm⁻¹. I gruppi metilici possono presentare due vibrazioni di bending. La prima è una vibrazione di bending simmetrico (1375 cm⁻¹) che coinvolge la deformazione in fase dei tre legami. La seconda è una vibrazione di bending asimmetrico che coinvolge la deformazione fuori fase dei tre legami (1450 cm⁻¹). Le vibrazioni di bending dei metileni possono essere 4 (scissoring, rocking, wagging e twisting). Sperimentalmente in questo caso si osservano lo scissoring (1467 cm⁻¹) e il rocking (720 cm⁻¹).

Alcheni (Olefine)

Le strutture degli alcheni introducono molti nuovi modi vibrazionali all'interno della molecola idrocarburica: una vibrazione di **stretching C=C** e vibrazioni di **stretching** e **bending** del legame **=C-H**

- **Stretching C=C**
 - In alcheni non coniugati banda di stretching C=C debole tra 1667 e 1640 cm^{-1}
 - In alcheni coniugati non simmetrici si notano due bande a 1650 e 1600 cm^{-1}
- **Stretching e bending =C-H**
 - In generale qualsiasi banda di stretching C-H al di sopra di 3000 cm^{-1} deriva dallo stretching di =C-H aromatici, eteroaromatici, alchidici e alchenici
 - Vibrazioni di bending =C-H: tra 1000 e 650 cm^{-1}

Spettro IR dell'1-Esene



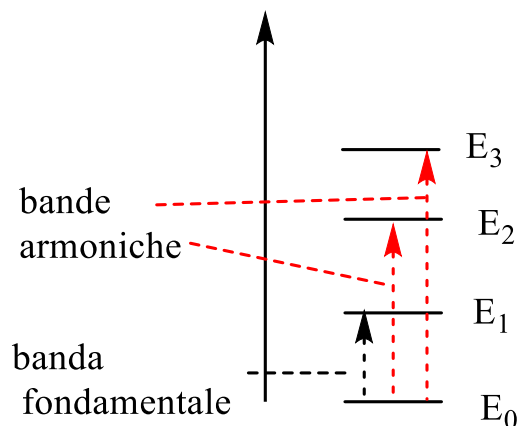
Lo spettro IR del 1-esene mostra i segnali caratteristici delle vibrazioni di stretching e bending dei legami C-H nei gruppi funzionali metilici e metilenici di un alcano. Inoltre, la presenza dell'olefina terminale porta a nuovi modi vibrazionali. Ad esempio, intorno a 1650 cm^{-1} si evidenzia lo **stretching del legame C=C**. A circa 3100 cm^{-1} si osserva la banda di **stretching del legame C=C-H**. A circa 900 cm^{-1} si osserva il **bending del C=CH₂**.

Alchini

Nel caso degli alchini terminali esistono due nuove vibrazioni possibili, che coinvolgono lo stretching del $\text{C}\equiv\text{C}$ e del $\equiv\text{C-H}$.

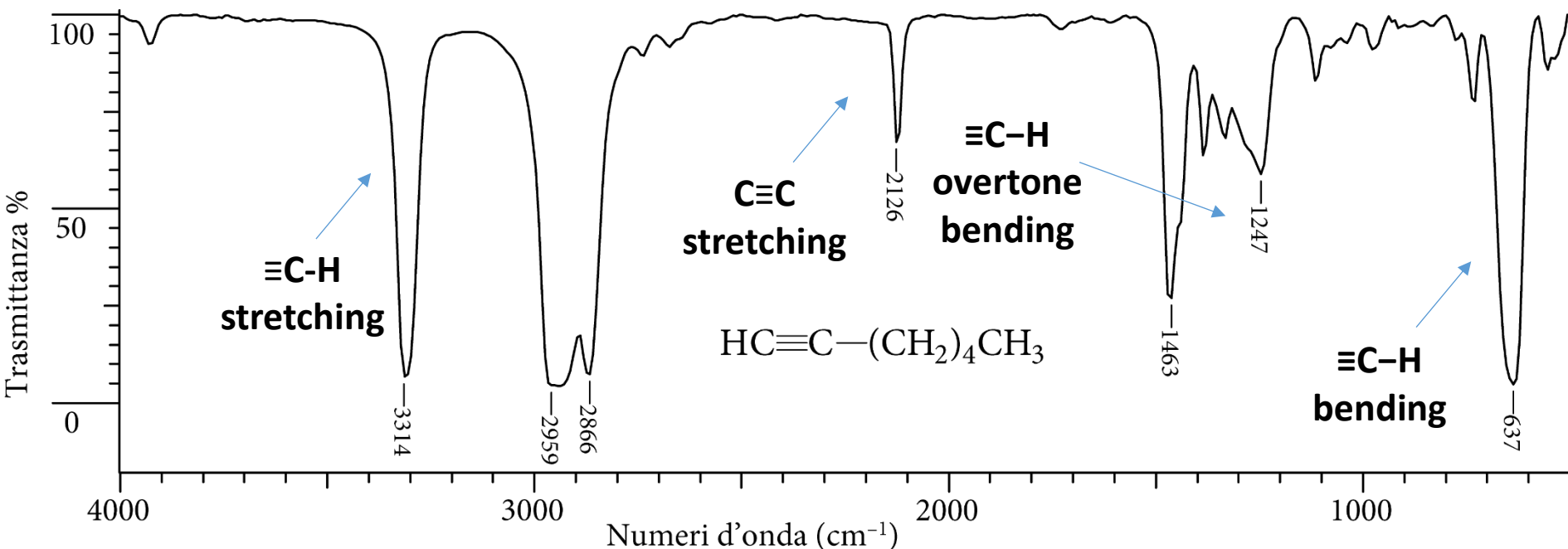
- **Stretching $\text{C}\equiv\text{C}$:** banda debole tra 2260 e 2100 cm^{-1} non visibile negli alchini simmetrici.
- **Stretching $\equiv\text{C-H}$:** tra 3333 e 3267 cm^{-1}
- **Bending $\equiv\text{C-H}$** (alchini monosostituiti) tra 700 e 610 cm^{-1}

Il Primo overtone della vibrazione di bending del C-H dell'alchino si presenta come una banda debole e larga tra 1370 e 1220 cm^{-1}



Overtone: transizioni tra lo stato vibrazionale fondamentale ed il secondo o il terzo stato vibrazionale eccitato

Spettro IR dell'1-Eptino



Stretching del $\equiv\text{C-H}$: 3314 cm^{-1}

Stretching del C-H alchilico (metilico e metilenico): da 2960 cm^{-1} a 2860 cm^{-1}

Stretching del $\text{C}\equiv\text{C}$: 2126 cm^{-1}

Bending del C-H alchilico (metilenico e metilico): 1463 cm^{-1} e 1450 cm^{-1}

Overtone del bending del $\equiv\text{C-H}$: 1247 cm^{-1}

Bending fondamentale del $\equiv\text{C-H}$: 637 cm^{-1}

Idrocarburi Aromatici

- **Stretching C-H aromatici:** tra 3100 e 3000 cm^{-1}
- **Deboli bande di combinazione e overtone:** tra 2000 e 1650 cm^{-1} (dita degli aromatici)
- **Stretching C-C dell'anello** (doppietti): tra 1600 e 1585 cm^{-1} e tra 1500 e 1400 cm^{-1}
- **Bending C-H nel piano:** tra 1300 e 1000 cm^{-1}
- **Bending C-H fuori dal piano (out-of-plane) e C-C anello:** tra 900 e 675 cm^{-1}

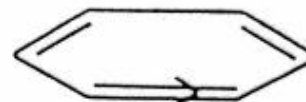
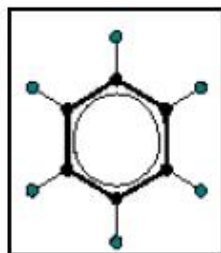
Idrocarburi Aromatici

Stretching C-H circa
 3000 cm^{-1}

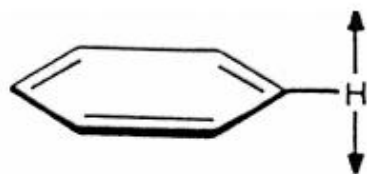


C—H stretch

Vibrazioni dello scheletro C-C dell'anello (doppietto):
tra 1600 e 1585 cm^{-1} e tra 1500 e 1400 cm^{-1}

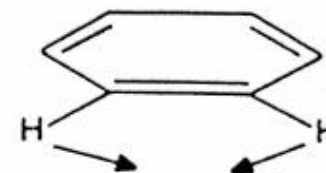


C=C stretch



C—H out-of-plane
deformation

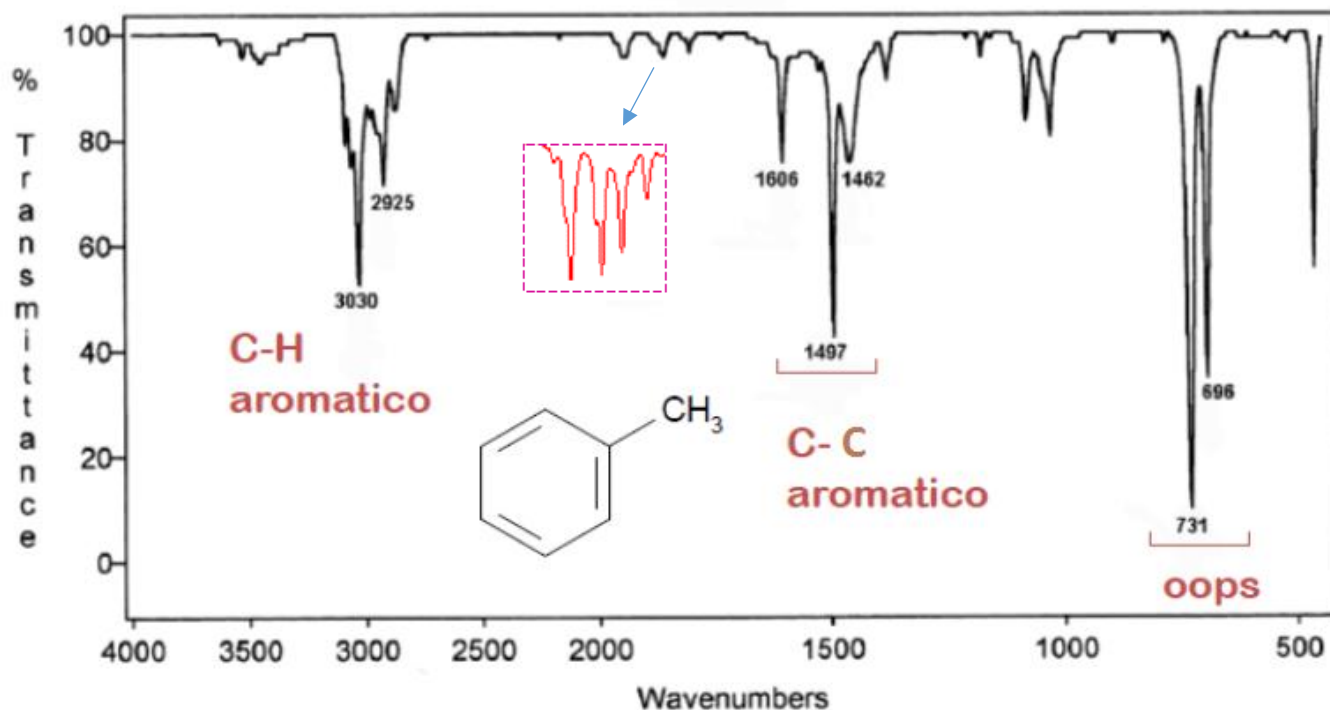
Bending C-H fuori dal piano (out-
of-plane): tra 900 e 675 cm^{-1}



C—H in-plane
deformation

Bending C-H nel piano: tra
 1390 e 1000 cm^{-1}

IDROCARBURI AROMATICI monosostituiti: Toluene



Stretching dei C-H aromatici: 3030 cm^{-1}

Stretching del C-H alchilico (metilico): 2925 cm^{-1}

Bande di combinazione o overtone: da $2000 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ (4 dita = aromatico monosostituito).

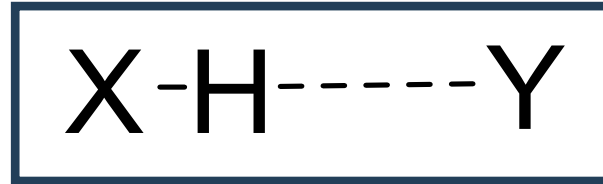
Stretching C=C Aromatico: doppietto a 1606 cm^{-1} e 1497 cm^{-1}

Bending fuori dal piano (oop) dei C-H aromatici: $731 - 690 \text{ cm}^{-1}$

Il Legame a Idrogeno

- Si forma tra un sistema contenente un gruppo donatore di protoni (X-H) e un gruppo accettore di protoni ($\ddot{Y}$)
- X e $\ddot{Y}$ devono essere elettronegativi
- $\ddot{Y}$ deve possedere un doppietto non condiviso
- **Gruppi donatori di protoni:** -COOH, -OH, ammine primarie e secondarie, ammidi
- **Gruppi accettori di protoni:** ossigeno, azoto e fluoro

Il Legame a Idrogeno

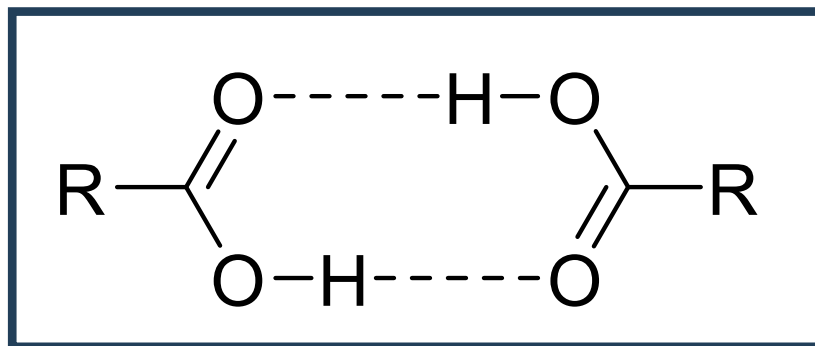


- Il legame idrogeno modifica (**diminuisce**) la costante di forza (k) del legame X-H.
- Le bande dello stretching X-H, a causa di un legame a idrogeno, si spostano a numeri d'onda più **BASSI** con **aumento dell'intensità e dell'allargamento della banda**.

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

Il Legame a Idrogeno

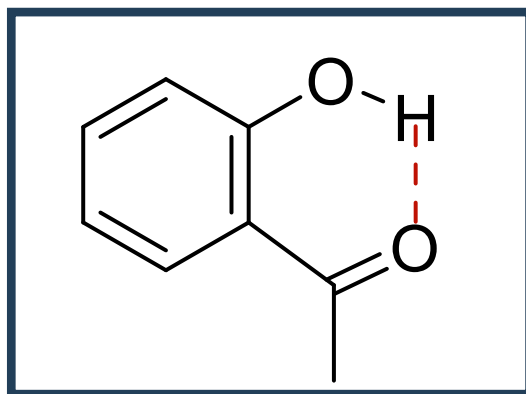
- **Legame H intermolecolare:** associazione di due o più molecole dello stesso composto o di composti diversi. A causa della formazione di forti legami a idrogeno, gli acidi carbossilici esistono come dimeri allo stato liquido e solido, oppure in soluzione di CCl_4 ad alte concentrazioni ($> 0,01 \text{ M}$).



- Nei dimeri degli acidi carbossilici lo **stretching O-H** (generalmente intorno a 3520 cm^{-1}) **diminuisce di circa 500 cm^{-1}** e la banda si presenta **molto allargata e intensa** nella regione tra $3300\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$. **Anche lo stretching del legame C=O diminuisce di circa 50 cm^{-1}**
- Le bande che derivano dal legame H intermolecolare scompaiono a basse concentrazioni.
- La variazione di frequenza tra l'assorbimento di un OH libero e uno legato è una misura della forza del legame idrogeno.

Il Legame a Idrogeno

- **Legame H intramolecolare:** il donatore del protone e l'accettore di legame idrogeno sono presenti nella stessa molecola in condizioni spaziali tali da permettere la formazione di un anello a cinque o sei atomi.



- Negli o-idrossiaril chetoni lo **stretching O-H diminuisce di circa 300 cm^{-1} (banda larga) e quello di C=O di circa 100 cm^{-1}**
- Un aspetto importante del legame a idrogeno l'interazione tra il solvente e il soluto. In questo caso, essendo presente un legame a idrogeno intramolecolare la forma della banda dello stretching O-H è **indipendente dalla concentrazione**.

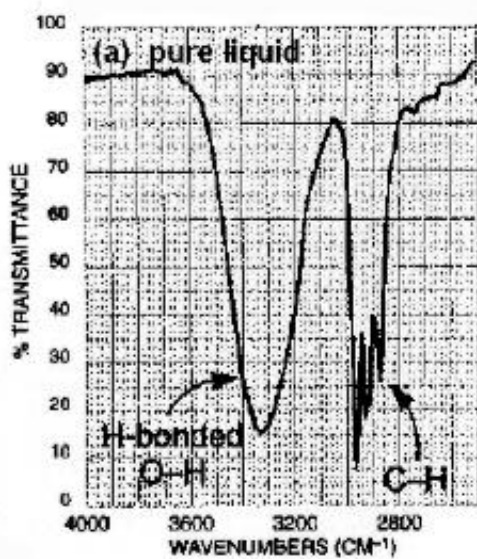
Alcoli e Fenoli

Le bande caratteristiche osservate negli spettri degli alcoli e dei fenoli derivano dallo stretching dei legami O-H e C-O. **Queste vibrazioni sono sensibili ai legami a idrogeno.**

- **Stretching O-H di alcoli e fenoli «liberi»** cioè non coinvolti in legami idrogeno dà bande affilate tra 3700 e 3584 cm^{-1} in fase vapore, in soluzioni diluite di solventi non polari o in presenza di OH stericamente impediti.
- **Stretching O-H coinvolti in legame idrogeno** dà bande larghe e intense tra 3550 e 3200 cm^{-1}

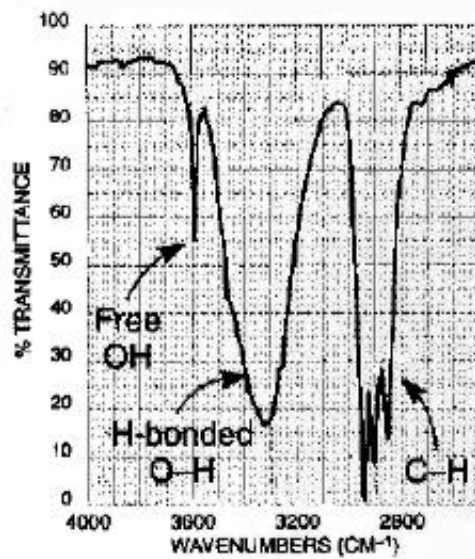
Stretching O-H

L'effetto viene notato in figura, dove vengono mostrate le bande di assorbimento nella regione di stretching dell'O-H del **cicloesilmetanolo**. In fase pura la banda relativa allo stretching del legame O-H appare molto allargata a causa dei legami a idrogeno presenti. Mano a mano che si diluisce la soluzione (solvente CCl_4) si comincia a vedere un picco affilato relativo allo stretching del legame O-H libero dal legame a idrogeno. Quando la soluzione è molto diluita le molecole fanno più fatica a formare legami a idrogeno e il picco appare affilato.



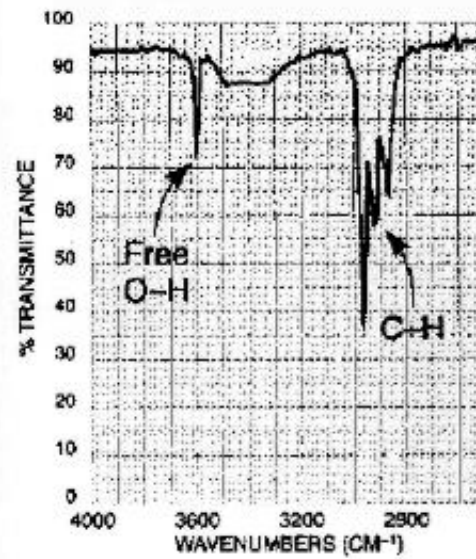
(a)

Pure Liquid



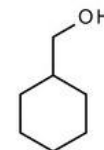
(b)

Dilute Solution

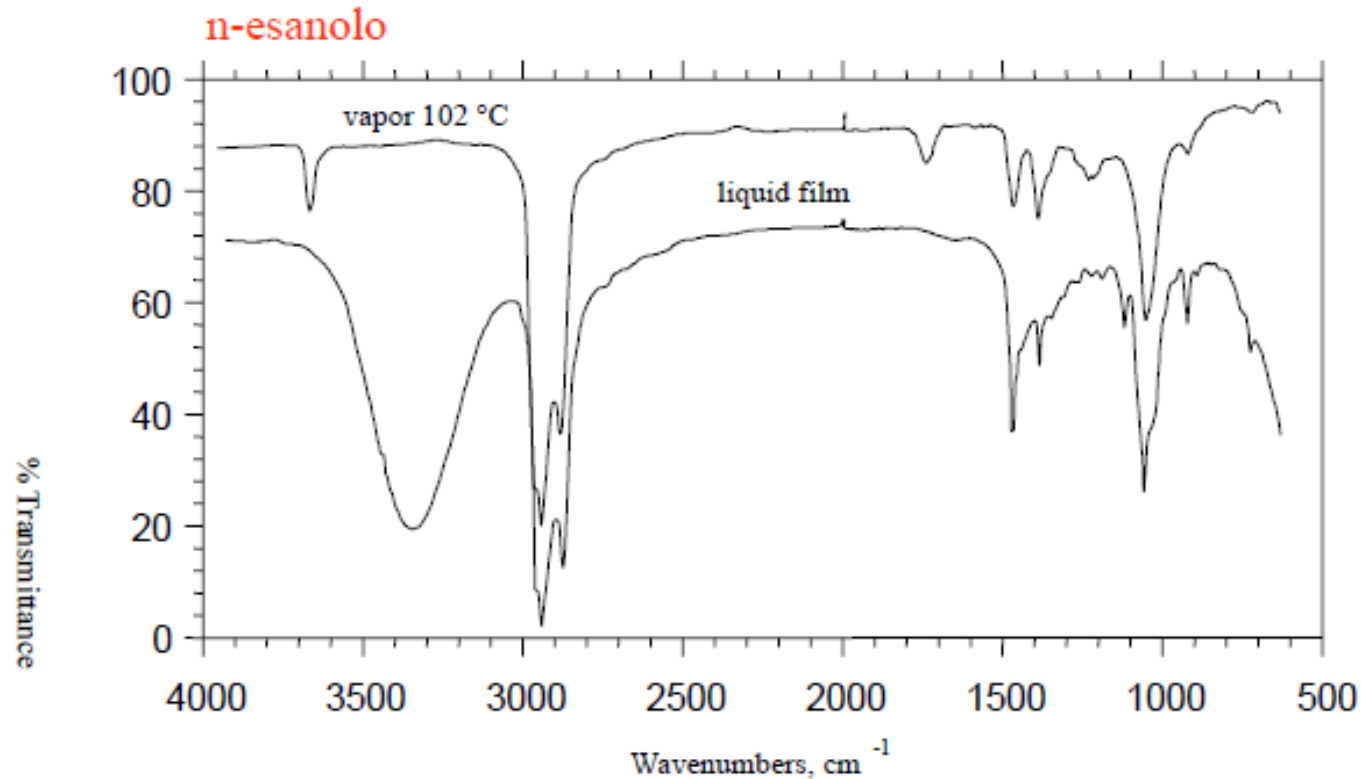


(c)

Very Dilute Solution



Stretching O-H

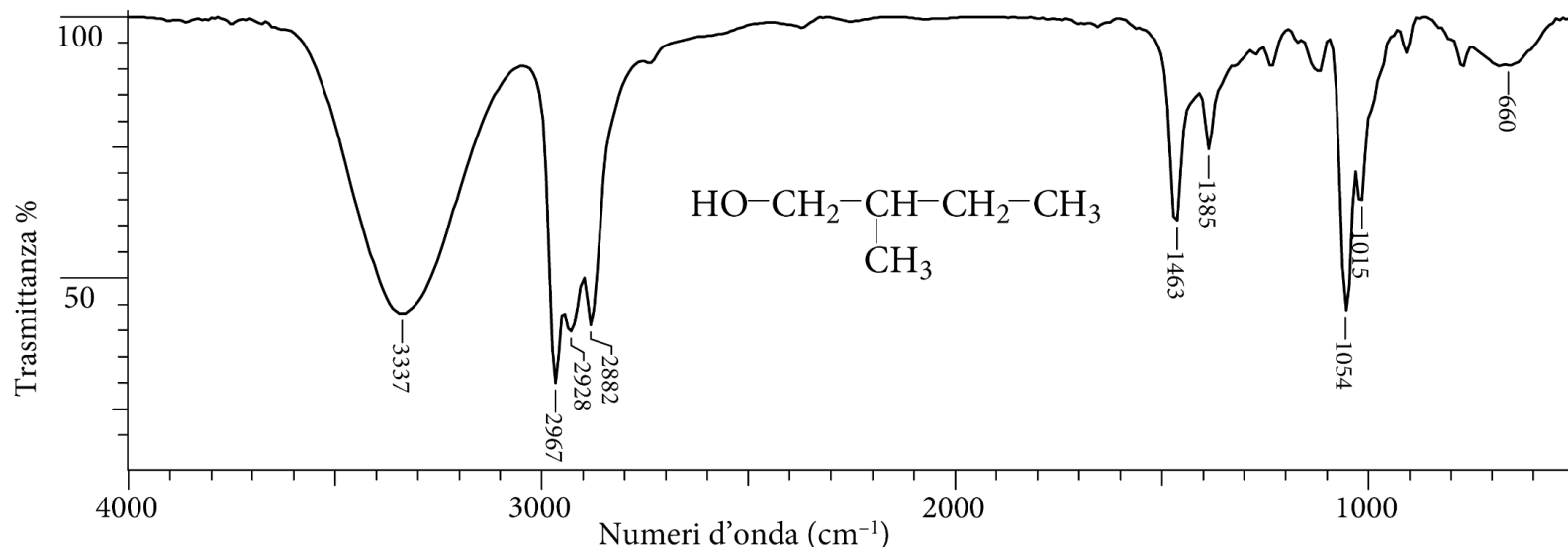


In figura si vedono due spettri del n-esanolo: uno in fase vapore l'altro in fase liquida. Si può notare che il segnale relativo allo stretching del gruppo O-H del composto in fase liquida si presenta come un picco molto allargato a causa dei legami a idrogeno che si vengono a formare in fase liquida. Mentre lo stesso segnale in fase vapore si presenta come un picco molto affilato a causa della impossibilità del composto a formare legami a idrogeno.

Alcoli e Fenoli

- **Stretching C-O (alcoli)** banda intensa tra 1260 e 1000 cm^{-1}
(**fenoli**) banda intensa tra 1335 e 1165 cm^{-1}
- **Bending nel piano -O-H** tra 1420 e 1330 cm^{-1} (zona dei bending C-H)
- Per alcoli e fenoli allo stato liquido: **bending fuori dal piano -O-H** associato tra 770 e 650 cm^{-1}

Spettro IR del 2-metil-1-butanol



Lo spettro IR del **2-metil-1-butanol** evidenzia una banda a 3337 cm^{-1} relativa allo **stretching del legame O-H**. La forma allargata del segnale evidenzia la presenza di legami a idrogeno di tipo intermolecolare. Il segnale tra 3000 a 2800 cm^{-1} è relativo agli stretching dei gruppi C-H metilici e metilenici. I segnali a 1463 cm^{-1} e a 1385 cm^{-1} sono attribuibili a bending dei legami C-H metilici e metilenici. Il segnale a 1054 cm^{-1} è relativo allo **stretching del legame C-O**.

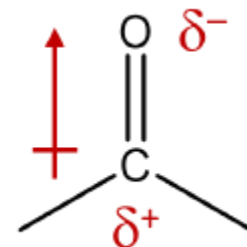
Stretching dell'O-H: 3337 cm^{-1} , legame idrogeno intermolecolare

Stretching del C-H: da 3000 a 2800 cm^{-1}

Bending C-H: $1463, 1385\text{ cm}^{-1}$

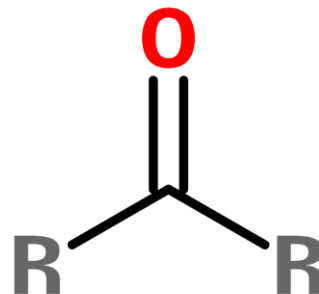
Stretching C-O: 1054 cm^{-1}

Gruppo Carbonilico



- **Stretching del C=O** in chetoni, aldeidi, acidi carbossilici e derivati, dà un intenso assorbimento tra 1870 e 1540 cm^{-1}
- Una delle bande più semplici da riconoscere
- Le **BANDE SONO MOLTO INTENSE** a causa del largo momento dipolare del C=O.
- La posizione della banda dipende da: lo stato fisico del composto, gli effetti elettronici e di massa dei sostituenti, la coniugazione, i legami idrogeno, la tensione d'anello.

Chetoni

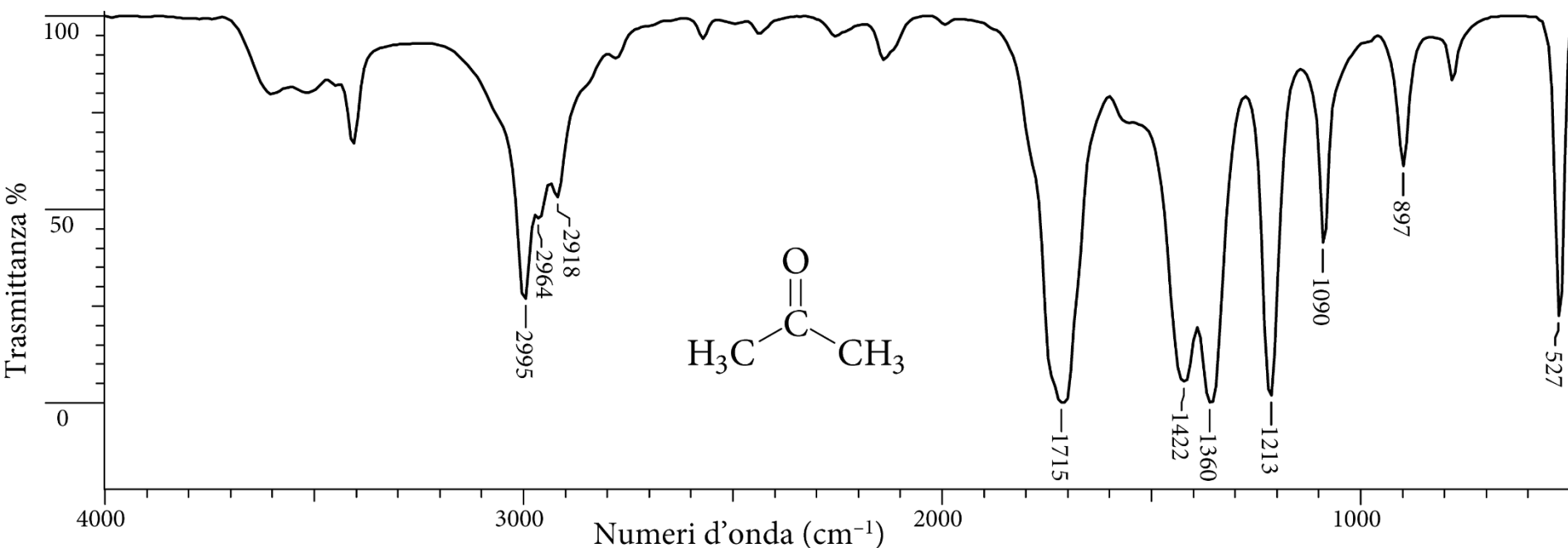


E' consuetudine considerare «normale» la frequenza di **1715 cm⁻¹** per lo **stretching del legame C=O** di un chetone alifatico saturo (ad esempio l'acetone). Generalmente i chetoni mostrano delle **bande armoniche** dello stretching del C=O (da n=0 a n=2) che cadono intorno a 3450-3460 cm⁻¹.

- **Stretching C=O:** banda a 1715 cm⁻¹
- **Bande armoniche del C=O:** 3450-3600 cm⁻¹ (2x C=O)

Chetoni

Come riferimento si prende la banda a **1715 cm⁻¹** di chetoni alifatici saturi come acetone o cicloesanonone



Overtone stretching C=O: circa 3500 cm⁻¹

Stretching ν_{as} 2995 cm⁻¹ (metilico), 2964 cm⁻¹ (metilenico). ν_s 2918 cm⁻¹ (metilico)

Stretching normale del C=O: 1715 cm⁻¹

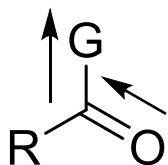
Bending δ_{as}: 1422 cm⁻¹ (metilico). δ_s 1360 cm⁻¹ (metilico)

Stretching e bending del C-CO-C: 1213 cm⁻¹

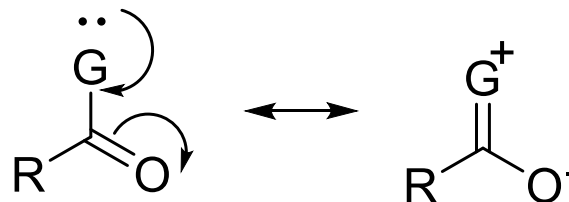
Gruppo Carbonilico

- **L'effetto induttivo** (elettron-attrattore) di un sostituito (G) riduce la lunghezza del legame C=O, aumenta la costante di forza del legame e il numero d'onda dell'assorbimento.
- **L'effetto di risonanza** (effetto mesomero elettrondonatore) aumenta la lunghezza del legame C=O, riduce il numero d'onda di assorbimento.

G = eteroatomo



a) effetto induttivo



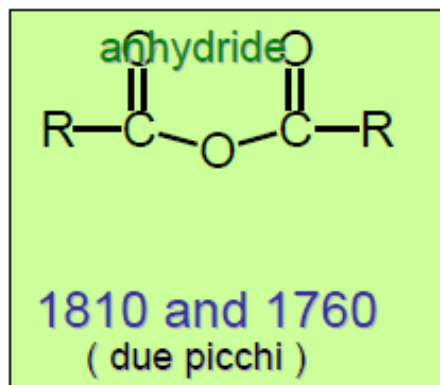
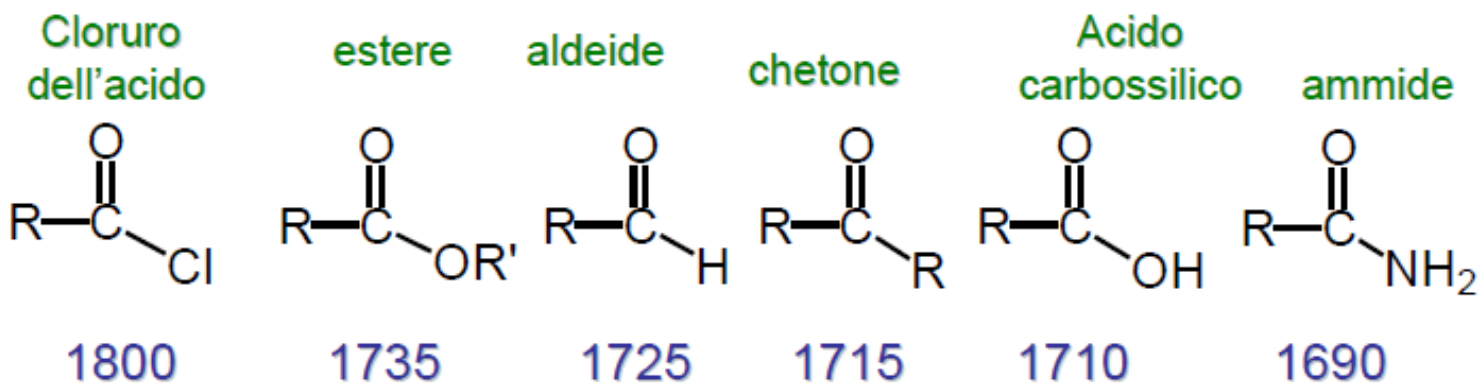
b) effetto di risonanza

TABELLA 2.6 Assorbimenti per il carbonile di vari composti RC(=O)G .

Effetto induttivo predominante del sostituito G	
G	$\nu\text{C=O}$ (cm^{-1})
Cl	1815-1785
F	~1869
Br	1812
OH (monomero)	1760
OR	1750-1735
Effetto di risonanza predominante del sostituito G	
G	$\nu\text{C=O}$ (cm^{-1})
NH_2	1695-1650
SR	1720-1690

Se G = alogeno (Cl, F, Br), e quindi abbiamo a che fare con alogenuri acilici, prevale effetto induttivo in quanto gli alogeni presentano scarsa coniugazione con il carbonile. L'alogeno agisce da elettrone-attrattore accorciando il legame C=O aumentando la sua costante di forza e quindi il numero d'onda a cui risuona. Negli acidi carbossilici (G=OH) e negli esteri (G=OR) effetto induttivo e coniugativo si «mediano». Nelle ammidi (G=NR₂) e nei tioesteri (G=SR) prevale effetto coniugativo che riduce costante di forza del legame e quindi numero d'onda dello stretching.

COMPOSTI CARBONILICI

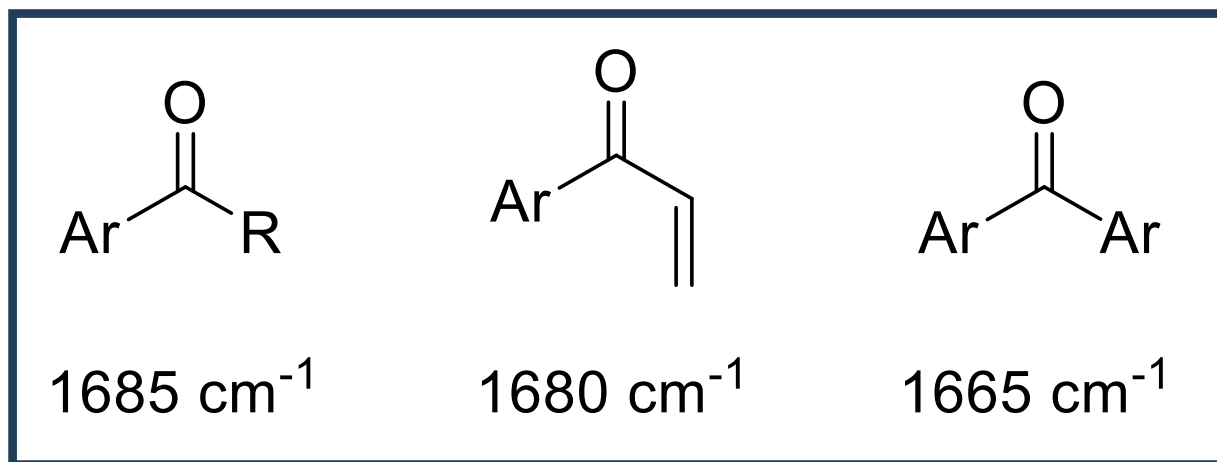


↑
VALORE
BASE

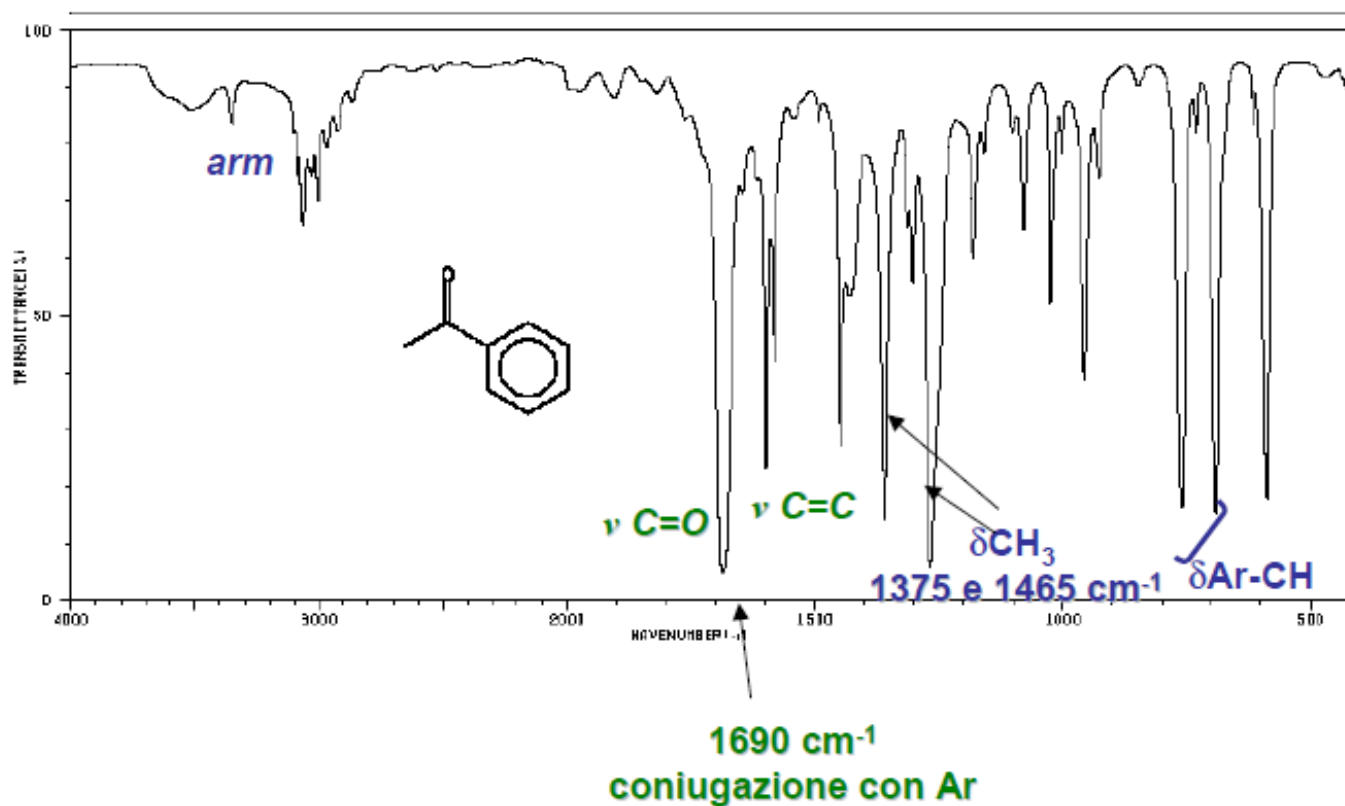
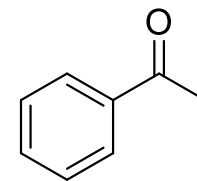
Nel caso delle anidridi si osservano due bande associate ai modi di stretching simmetrico e asimmetrico del C=O.

Chetoni Coniugati

- La coniugazione con un doppio legame C=C riduce il carattere di doppio legame del C=O (quindi la costante di forza), spostamento a numeri d'onda minori tra 1685 e 1666 cm^{-1}
- Gli effetti sterici che limitano la coplanarità con l'insaturazione riducono l'effetto della coniugazione

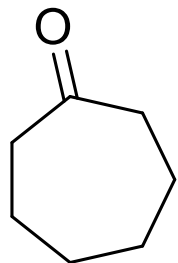


Spettro IR dell'Acetofenone

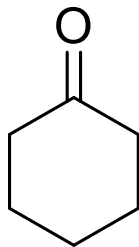


Nello spettro dell'**acetofenone** si osserva l'overtone dello stretching del C=O a circa 3350 cm⁻¹. Lo stretching del legame C=O si osserva a 1690 cm⁻¹. Questo valore è più basso di quello classico di un chetone ed è dovuto al fatto che la coniugazione con l'aromatico riduce la costante di forza del legame C=O riducendo quindi il numero d'onda associato con la sua vibrazione.

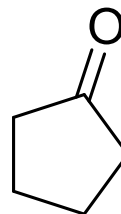
Chetoni: Effetto della Tensione d'Anello



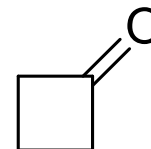
cicloheptanone
 1709 cm^{-1}



cicloesanoone
 1715 cm^{-1}

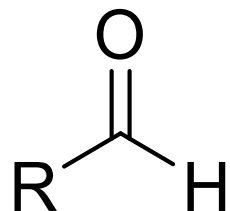


ciclopentanone
 1751 cm^{-1}



ciclobutanone
 1775 cm^{-1}

Riducendo la dimensione del ciclo aumenta la tensione dell'anello. Negli anelli tensionati, ovvero nei quali l'angolo di legame del gruppo carbonilico è inferiore a 120° , si osserva uno spostamento del segnale relativo allo stretching del C=O a più alti numeri d'onda.



Aldeidi

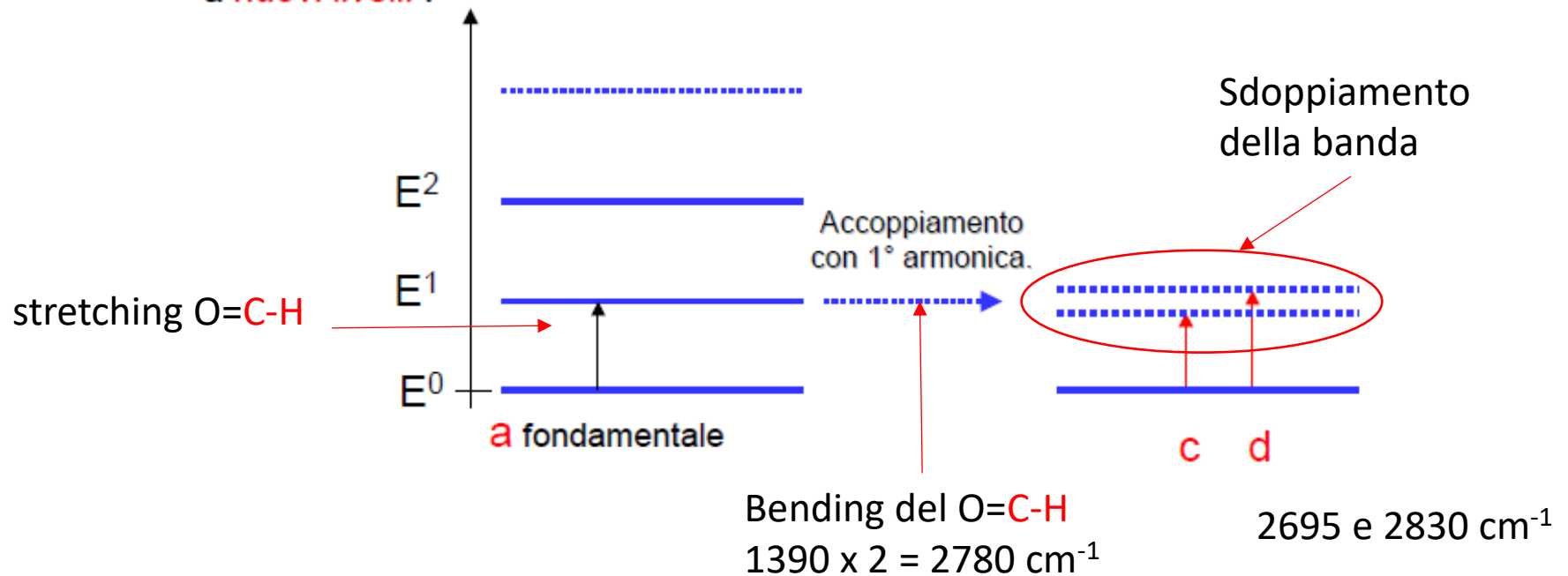
- Il gruppo **C=O** delle aldeidi sature assorbe a 1725 cm^{-1}
- La banda fondamentale del C=O è accompagnata quasi sempre da una **banda armonica** a frequenza circa doppia $3450\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$
- Lo stretching O=**C-H** cade a 2695 e 2830 cm^{-1} (banda media intensità, spesso **sdoppiata per Risonanza di Fermi**)
- Nelle aldeidi aromatiche con sostituenti fortemente elettronegativi in posizione orto, il C-H cade a 2900 cm^{-1}

Aldeidi

- Nelle aldeidi la **risonanza di Fermi** consiste nell'**accoppiamento tra lo stiramento fondamentale del C-H dell'aldeide e la prima armonica del piegamento del C-H aldeidico che cade a circa 1390 cm⁻¹**
- L'accoppiamento delle due vibrazioni produce due nuovi modi di vibrazione (2 bande), con frequenze superiori e inferiori a quelle osservate quando l'interazione è assente.

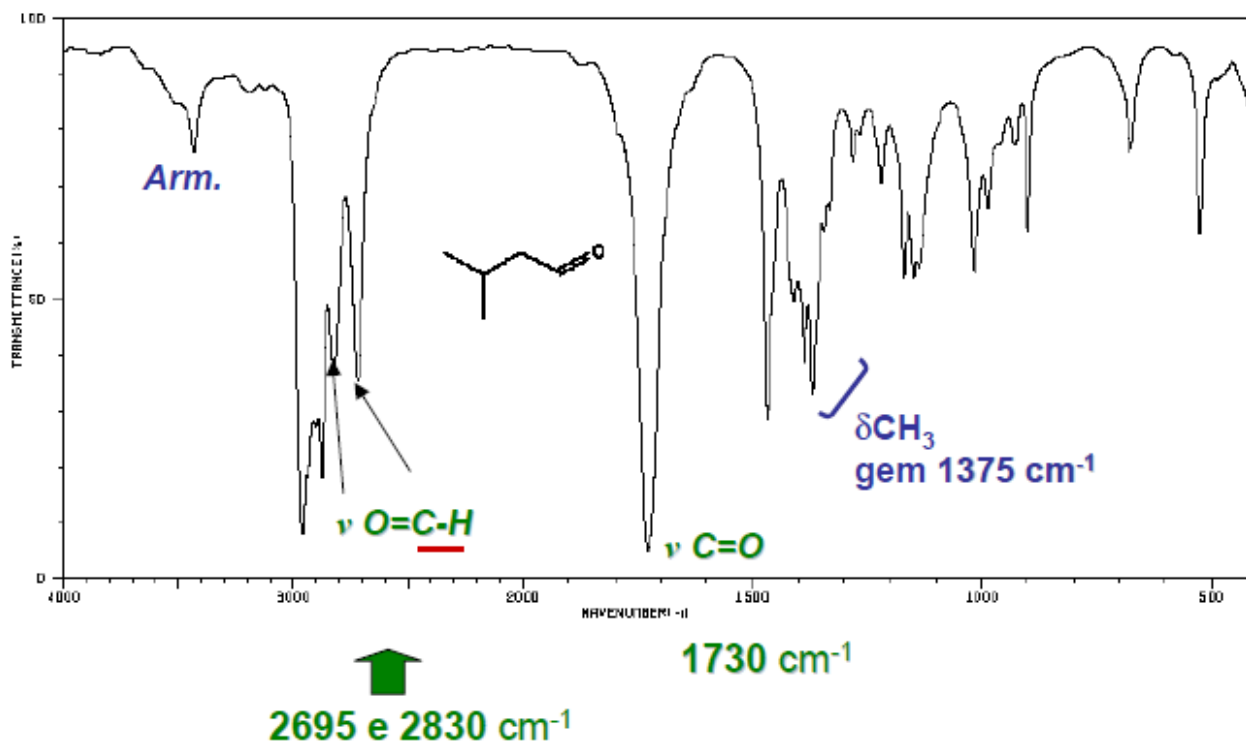
Bande Sdoppiate Risonanza di Fermi

Si osserva quando 2 livelli vibrazionali diversi interagiscono dando origine a **nuovi livelli** :



Spettro IR di 3-metilbutanale

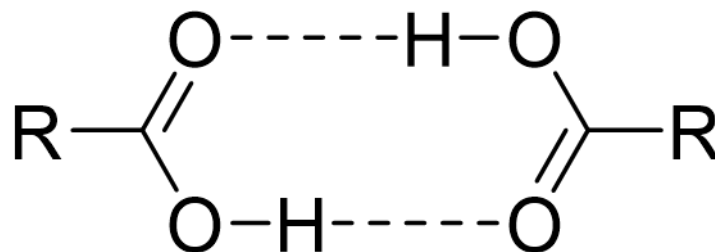
3-metil butanale



Nello spettro del **3-metilbutanale** si osserva l'**overtone dello stretching del C=O** aldeidico a circa 3350 cm⁻¹. Lo **stretching del legame C=O** si osserva a 1725 cm⁻¹. Inoltre si osservano due bande a 2830 cm⁻¹ e 2695 cm⁻¹ relative allo **stretching del C-H aldeidico**. Si osservano due bande in quanto lo stretching fondamentale del legame C-H aldeidico è in risonanza di Fermi con il primo overtone della vibrazione di bending del C-H aldeidico.

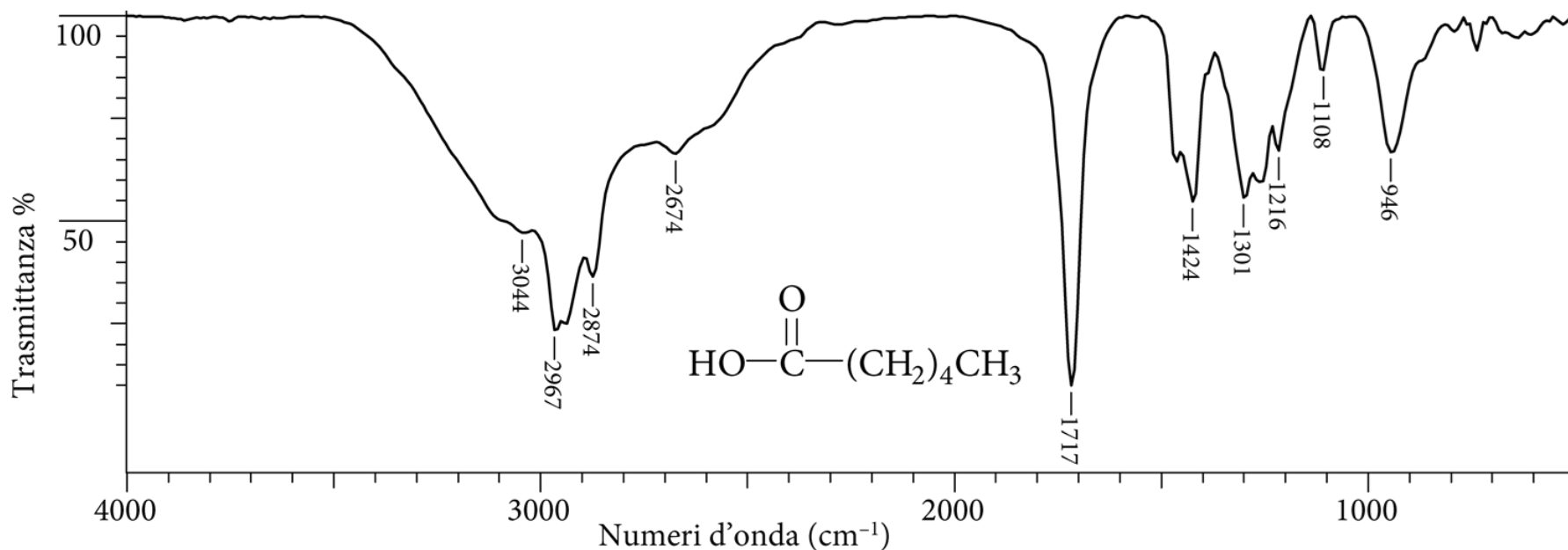
Acidi Carbossilici

- Come già anticipato, a causa della formazione di forti legami idrogeno intramolecolari, gli acidi carbossilici esistono come dimeri allo stato liquido e solido o in soluzioni di CCl_4 a concentrazioni superiori a 0.01 M.

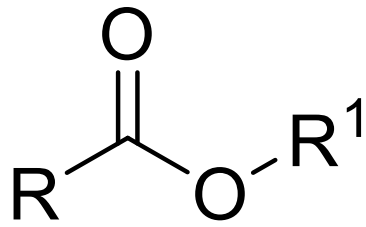


- **Nel dimero**, la vibrazione di stretching O-H dà origine a una banda molto larga e intensa tra 3300 e 2500 cm^{-1}
- Nel dimero, la vibrazione di stretching C=O dà origine a una banda tra 1720 e 1706 cm^{-1}
- Acidi alifatici saturi monomerici mostrano stretching C=O: 1760 cm^{-1}

Spettro IR: Acido Esanoico



Nello spettro IR dell'acido esanoico si osserva lo **stretching del gruppo O-H** tra 2500-3300 cm⁻¹ come banda molto allargata. I segnali a 2967 cm⁻¹, 2874 cm⁻¹ e 2855 cm⁻¹ sono relativi allo stretching dei legami C-H metilenici e metilici. **E' importante notare che queste bande si sovrappongono a quella dello stretching del gruppo O-H.** Il segnale a 1717 cm⁻¹ è indicativo dello **stretching del legame C=O** in un acido carbossilico sotto forma dimerica. Si osservano anche il **bending nel piano del legame C-O-H** a 1424 cm⁻¹, lo **stretching del legame C-O** a 1301 cm⁻¹ e il **bending fuori dal piano dell'O-H** a 946 cm⁻¹

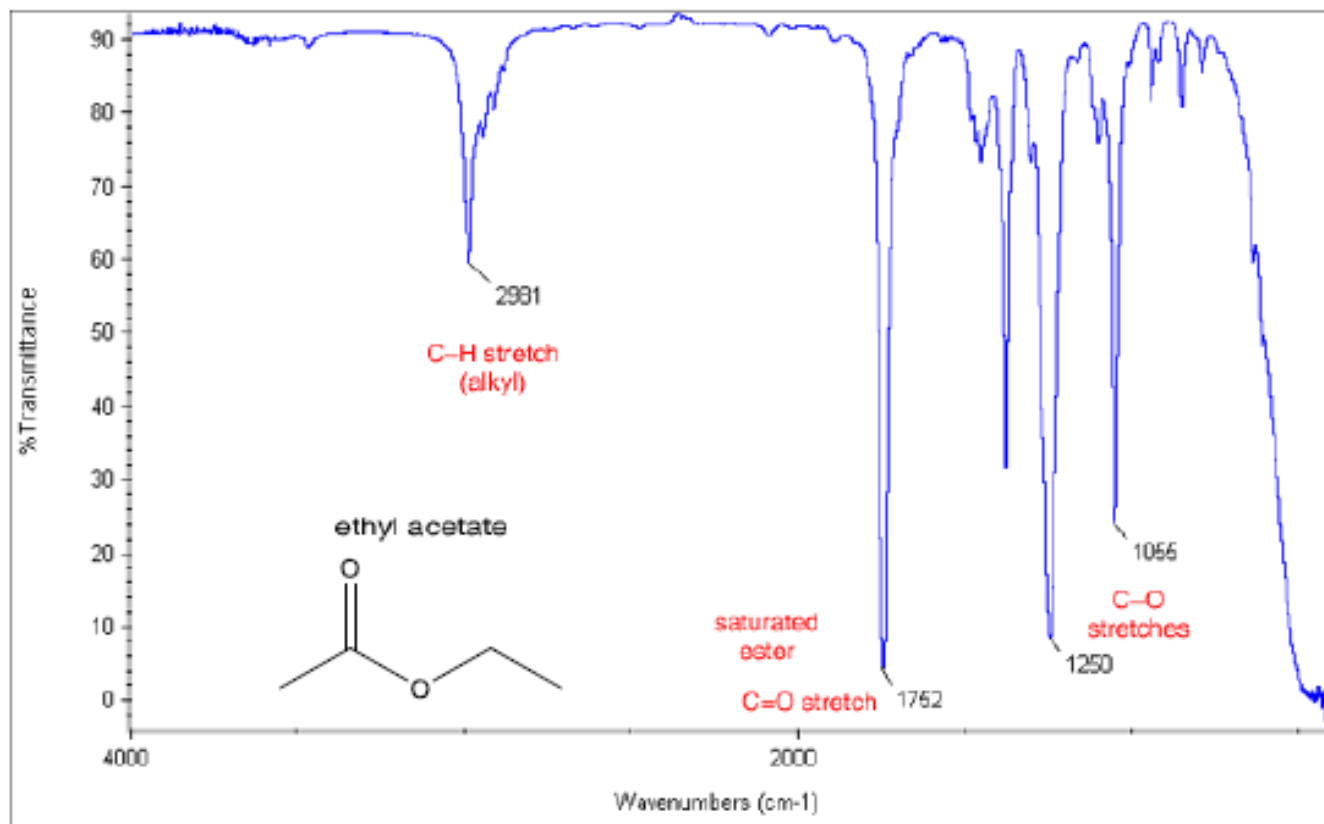


Esteri

Gli esteri e i lattoni (esteri ciclici) presentano due bande di assorbimento tipicamente intense dovute allo stretching del C=O e del C-O. Lo stretching del C=O cade tipicamente a numeri d'onda superiori rispetto a quelle dei chetoni: tra 1750 e 1735 cm^{-1} . In questo caso la costante di forza del legame carbonilico viene accresciuta dal carattere elettronegativo dell'atomo di ossigeno adiacente. **Le vibrazioni di stretching del C-O degli esteri consistono in due vibrazioni asimmetriche accoppiate, C-C(=O)-O e O-C-C, la prima delle quali è più importante.** Quest bande cadono nella regione compresa tra 1300 e 1000 cm^{-1} . Le corrispondenti vibrazioni simmetriche hanno poca importanza

- Bande di assorbimento:
 - **Stretching C=O** a frequenze superiori rispetto ai chetoni per effetto induttivo dell'ossigeno tra 1750 e 1735 cm^{-1}
 - **Stretching C-O** due bande intense tra 1300 e 1000 cm^{-1}

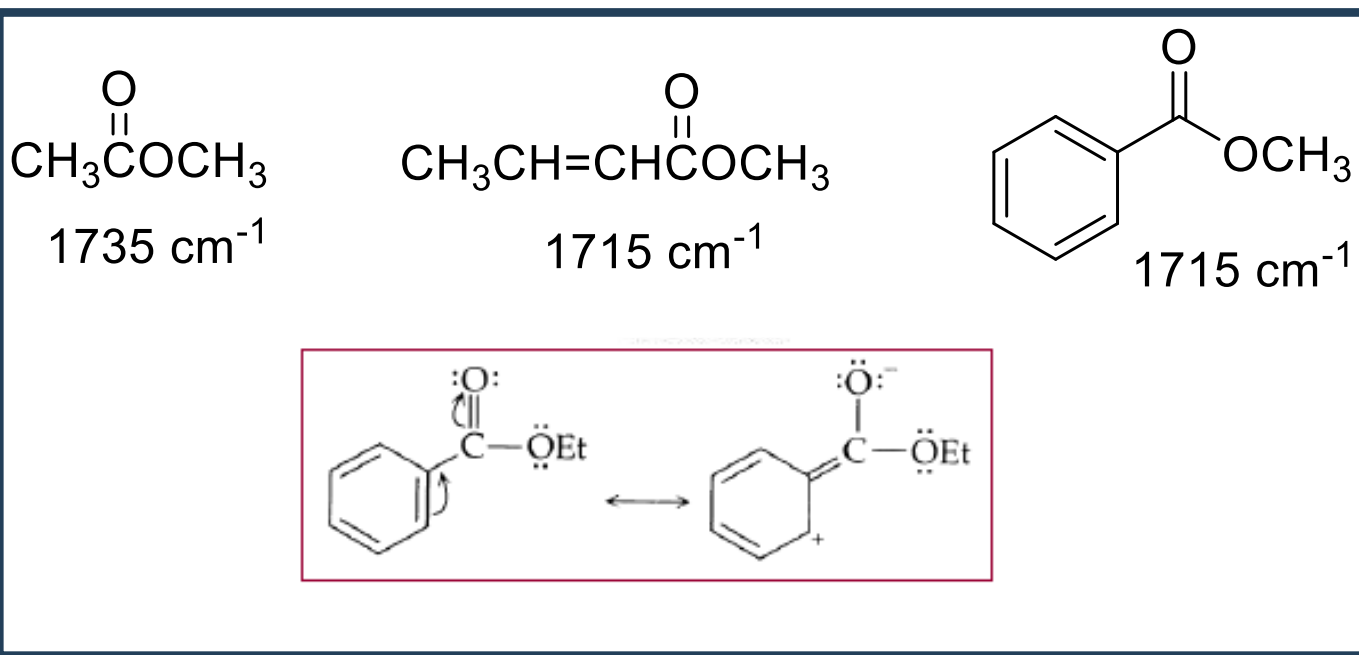
Spettro IR dell'etil acetato



Nello spettro IR dell'acetato di etile si osserva lo stretching dei legami C-H metilenici e metilici intorno ai 2900-3300 cm⁻¹. Il segnale a 1752 cm⁻¹ è indicativo dello **stretching del legame C=O** dell'estere. Questo segnale cade a numeri d'onda maggiori rispetto a quello dell'acetone in quanto c'è effetto induttivo dell'ossigeno che accorcia il legame. Inoltre, lo **stretching del legame C-O** estereo compare come due segnali a 1250 cm⁻¹ e a 1055 cm⁻¹. Questi due segnali risultano essere la risultante di due vibrazioni asimmetriche accoppiate, ovvero le vibrazioni asimmetriche dei sistemi C-C(=O)-O e O-C-C.

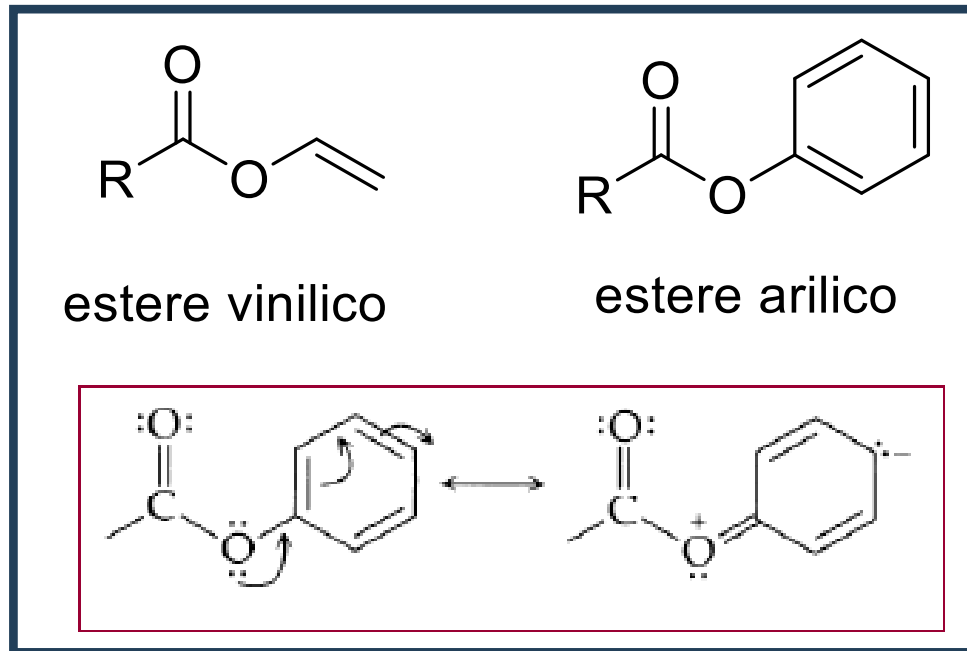
Effetto della Coniugazione sulla Frequenza del C=O di un Estere

Se il sistema π è direttamente legato al carbonile, la coniugazione produce una delocalizzazione degli elettroni π che **indebolisce il legame C=O**. La costante di forza (k) del legame diminuisce e quindi il numero d'onda corrispondente all'assorbimento diminuisce.



Effetto della Coniugazione sulla Frequenza del C=O di un Estere

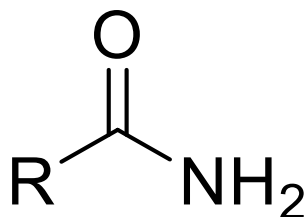
Se il sistema π è legato all'ossigeno adiacente al carbonile, la coniugazione **rinforza il legame C=O**. Infatti, i doppietti di non legame dell'ossigeno si trovano a essere in coniugazione con due sistemi: il carbonile e il sistema π . In questo modo la costante di forza del legame C=O è più alta rispetto a quella di un estere che non presenta questo effetto e di conseguenza il numero d'onda relativo all'assorbimento aumenta. Questi esteri presentano l'assorbimento dello stretching C=O a 1770-1780 cm^{-1}



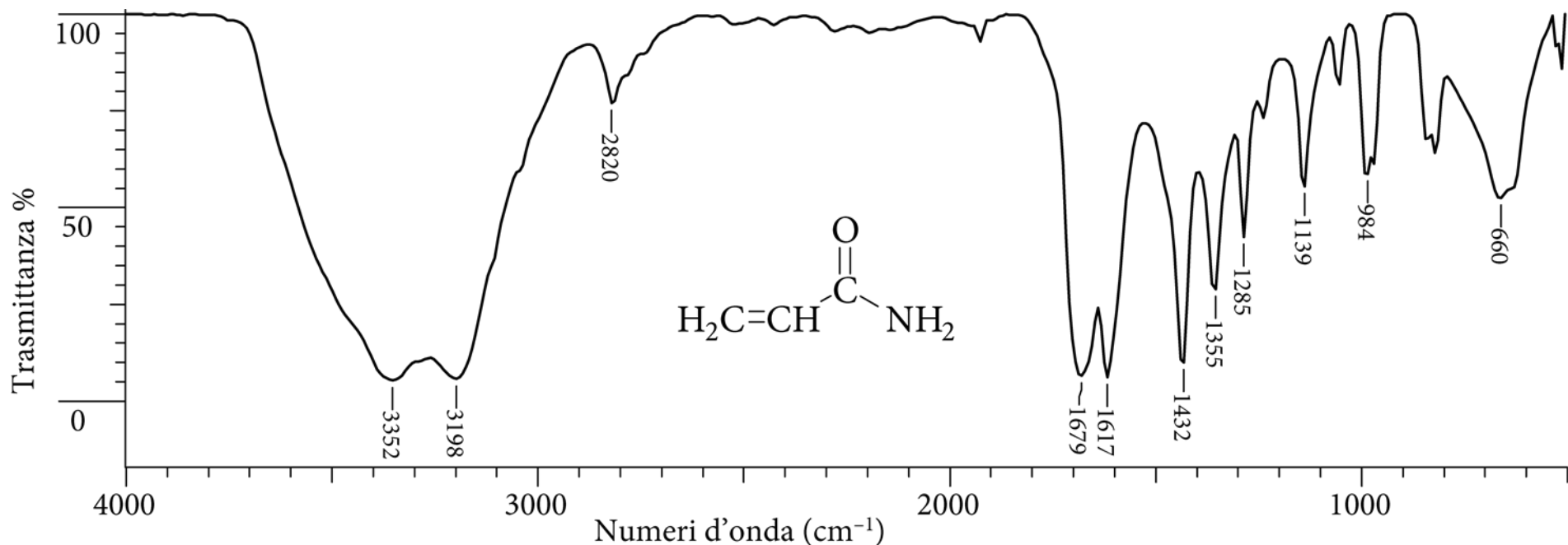
Ammidi

Ammidi primarie:

- Due bande di **stretching N-H simmetrico e asimmetrico** a dei due legami N-H a circa 3520 e 3400 cm^{-1}
- **Banda ammidica I**: stretching C=O tra 1690 e 1650 cm^{-1}
- **Banda ammidica II**: bending dello NH_2 tra 1620 e 1590 cm^{-1}
- La posizione delle bande dipende dalla presenza o meno del legame a idrogeno e cioè dallo stato fisico della sostanza

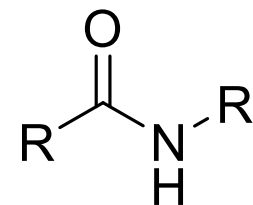


Spettri IR: Acrilammide

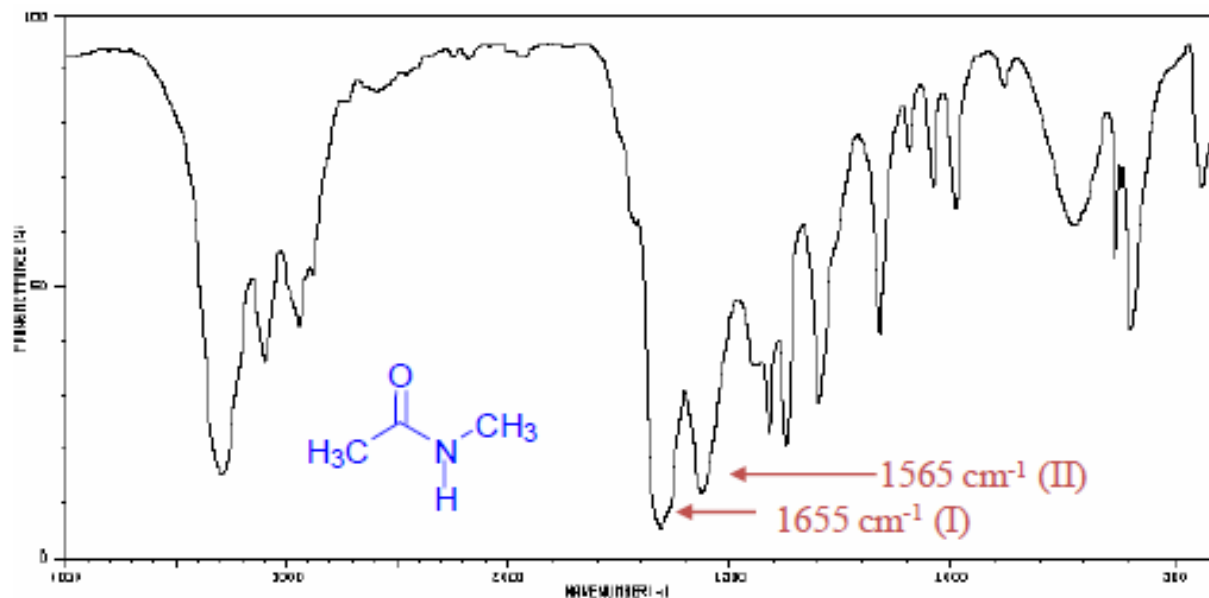


Nello spettro IR della **acrilammide** si osservano lo **stretching degli N-H asimmetrico** a 3352 cm^{-1} e lo **stretching degli N-H simmetrico** a 3198 cm^{-1} . Lo **stretching del legame C=O** (Banda Ammidica I) cade a 1679 cm^{-1} . Il **bending del gruppo NH₂** (Banda Ammidica II) cade a 1617 cm^{-1} . A 1432 cm^{-1} si evidenzia lo **stretching del legame C-N**. Il **bending fuori dal piano del gruppo NH₂** porta ad un ampia banda tra 660 cm^{-1} .

Ammidi



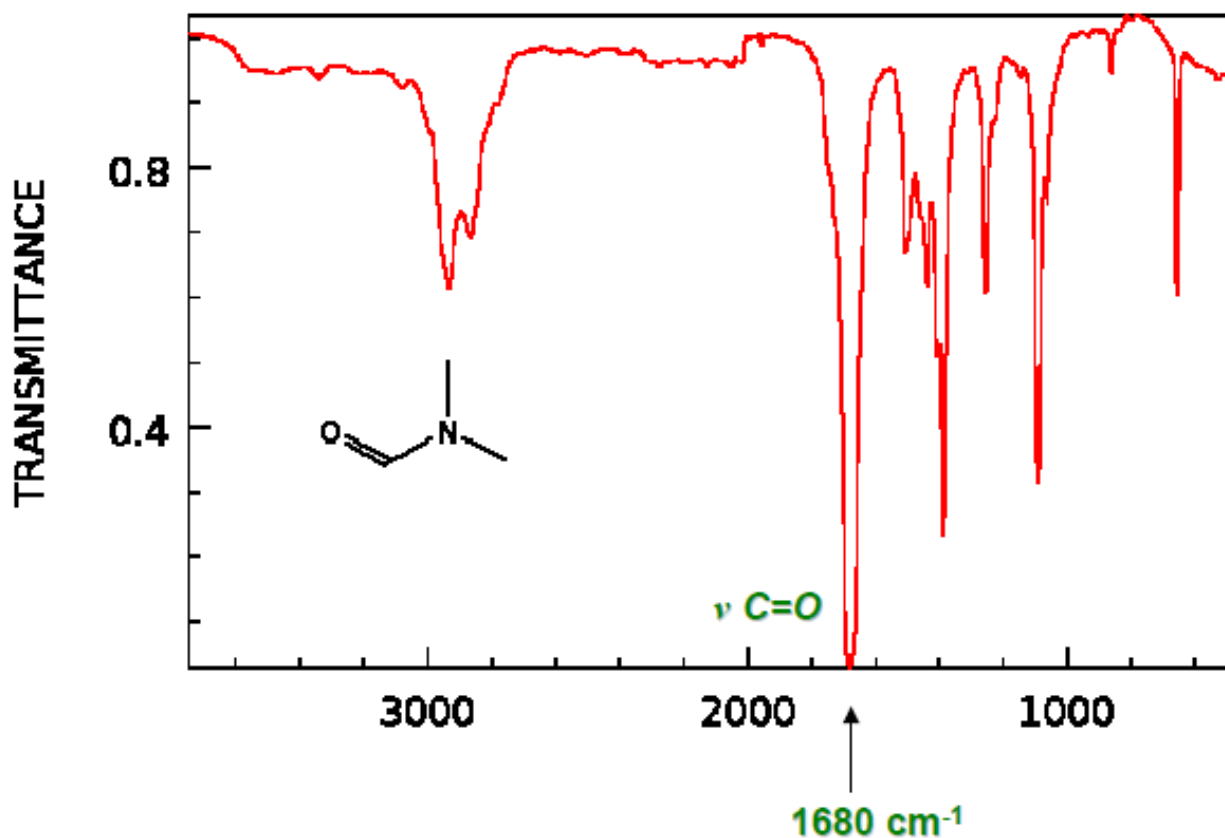
- Ammidi secondarie
 - **Stretching N-H** una sola banda tra 3500 e 3400 cm^{-1} in soluzioni diluite
 - **Banda ammidica I**: stretching $\text{C}=\text{O}$ tra 1640 e 1690 cm^{-1}
 - **Banda ammidica II**: bending N-H tra 1570 e 1510 cm^{-1}



Ammidi terziarie

banda ammidine I: stretching C=O tra 1680 e 1630 cm^{-1}

N,N-dimetilformammide



Ammine

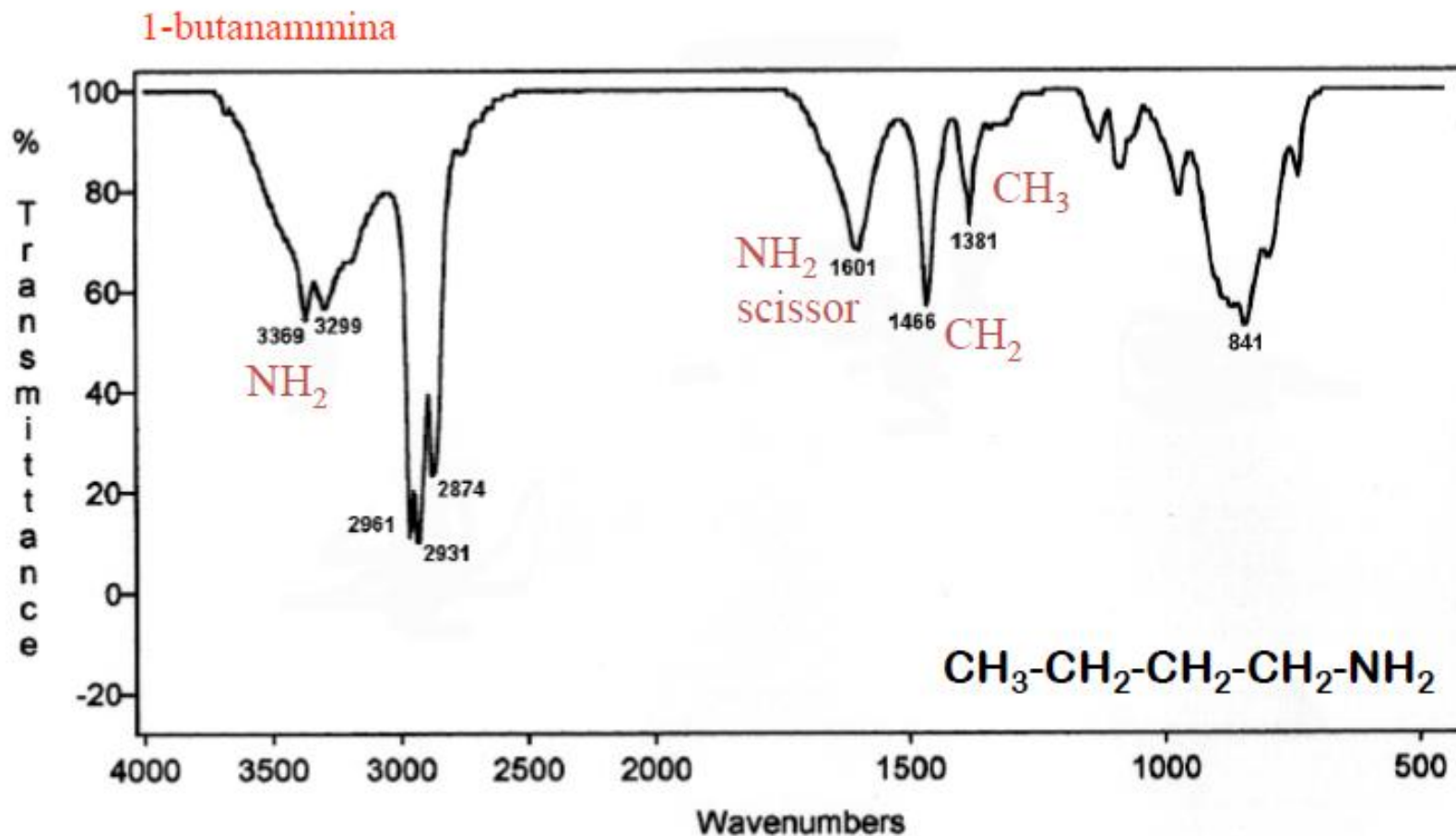
- **Stretching N-H**

- Ammine alifatiche **primarie** due bande a 3400-3300 e 3330-3250 cm^{-1} (**stretching asimmetrico** e **simmetrico**, bande deboli in soluzione diluita)
- Ammine **secondarie** una banda debole tra 3350 e 3310 cm^{-1}
- Ammine **terziarie** non presentano un segnale

- **Bending N-H**

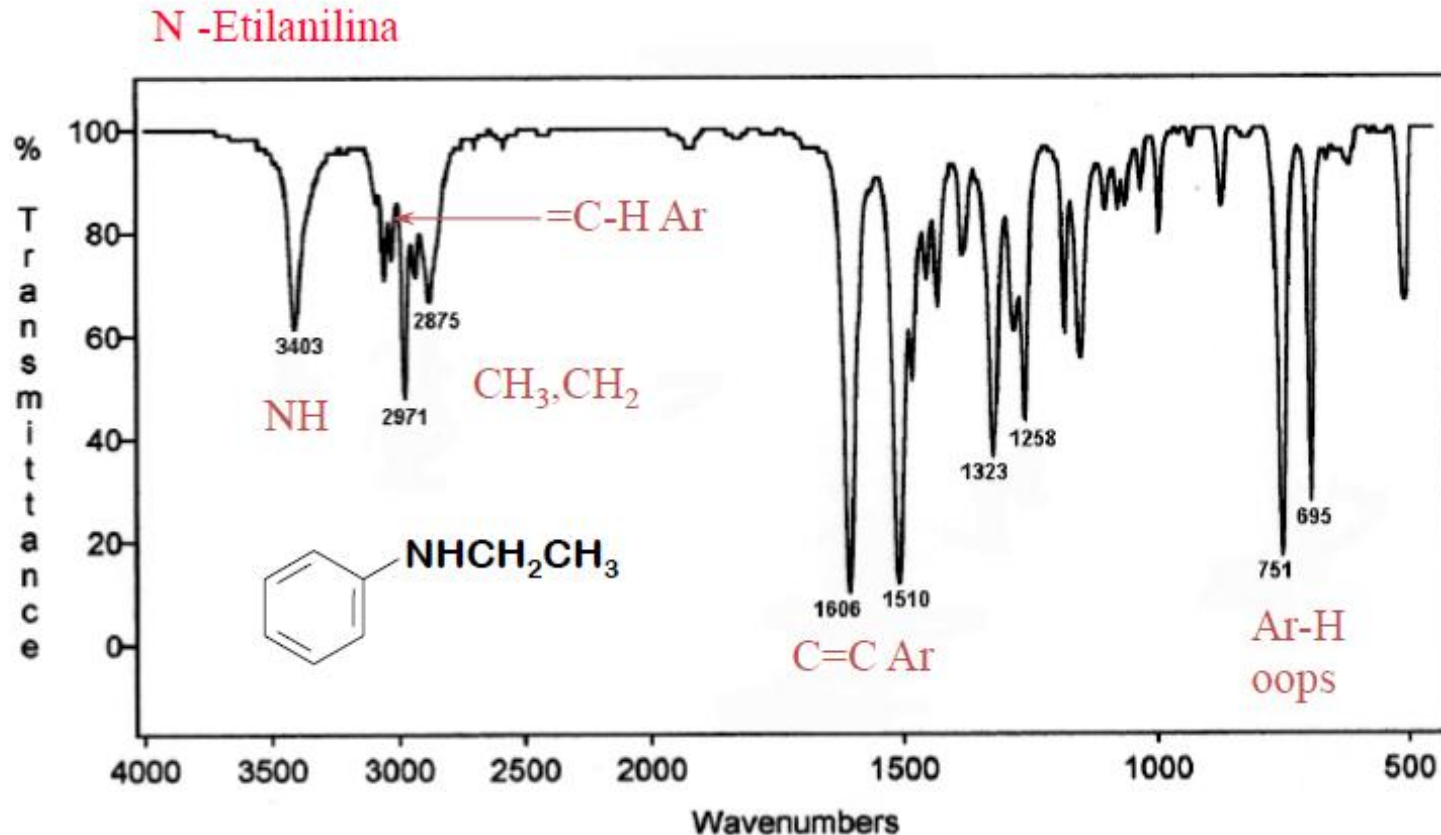
- Ammine **primarie** tra 1650 e 1580 cm^{-1}
- Ammine **secondarie alifatiche** raramente distinguibile
- Ammine **secondarie aromatiche** 1515 cm^{-1}
- Ammine **terziarie** non presentano segnale

Spettri IR: Butilammina



Nello spettro IR della **butilammina** (primaria) si osserva lo **stretching dello N-H** amminico come due bande a 3369 (as) e 3299 (s) cm⁻¹. Lo spettro si presenta come due segnali in quanto si osserva lo stretching simmetrico e asimmetrico. Le bande sono un poco allargate a causa del legame a idrogeno. A circa 3000 cm⁻¹ si osservano gli stretching dei C-H metilici e metilenici. A 1601 cm⁻¹ si osserva il **bending (scissoring) dello N-H** amminico. A 1466 cm⁻¹ e 1381 cm⁻¹ si osservano i segnali relativi alle vibrazioni di bending dei metileni e del metile.

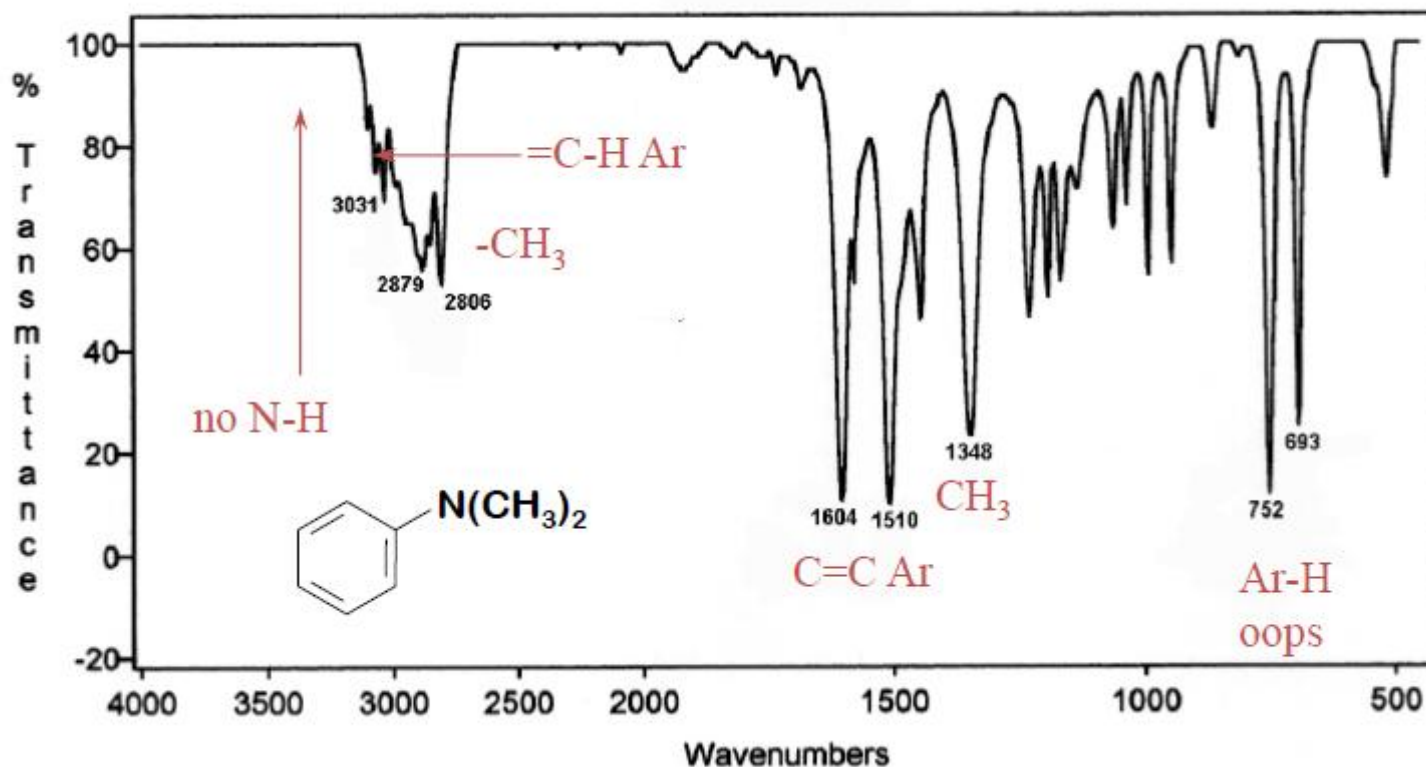
Spettri IR: N-Etilanilina



Lo spettro IR della **N-etilanilina** (secondaria) mostra lo **stretching N-H** come singolo segnale a 3403 cm⁻¹. Stretching C-H aromatici e alifatici si osservano intorno a 3000 cm⁻¹. Nella zona tra 2000 - 1600 cm⁻¹ si notano le bande di combinazione e overtone dell'anello aromatico. Nella zona tra 1650 – 1400 cm⁻¹ si nota lo stretching del doppio legame C=C dell'anello aromatico. I bending fuori dal piano (oop) dei C-H aromatici si osservano tra 770 - 690 cm⁻¹

Spettri IR: N,N-Dimetilanilina

N,N-Dimetilanilina



Lo spettro IR della **N,N-dimetilanilina** (terziaria) **NON mostra lo stretching N-H**. Stretching C-H aromatici e alifatici si osservano intorno a 3000 cm^{-1} . Nella zona tra 2000 - 1600 cm^{-1} si notano le bande di combinazione e overtone dell'anello aromatico. Nella zona intorno 1600 cm^{-1} si nota lo stretching del doppio legame C=C dell'anello aromatico. A 1348 cm^{-1} si osserva il bending del gruppo metilico. I bending fuori dal piano (oop) dei C-H aromatici si osservano tra 770 - 690 cm^{-1}