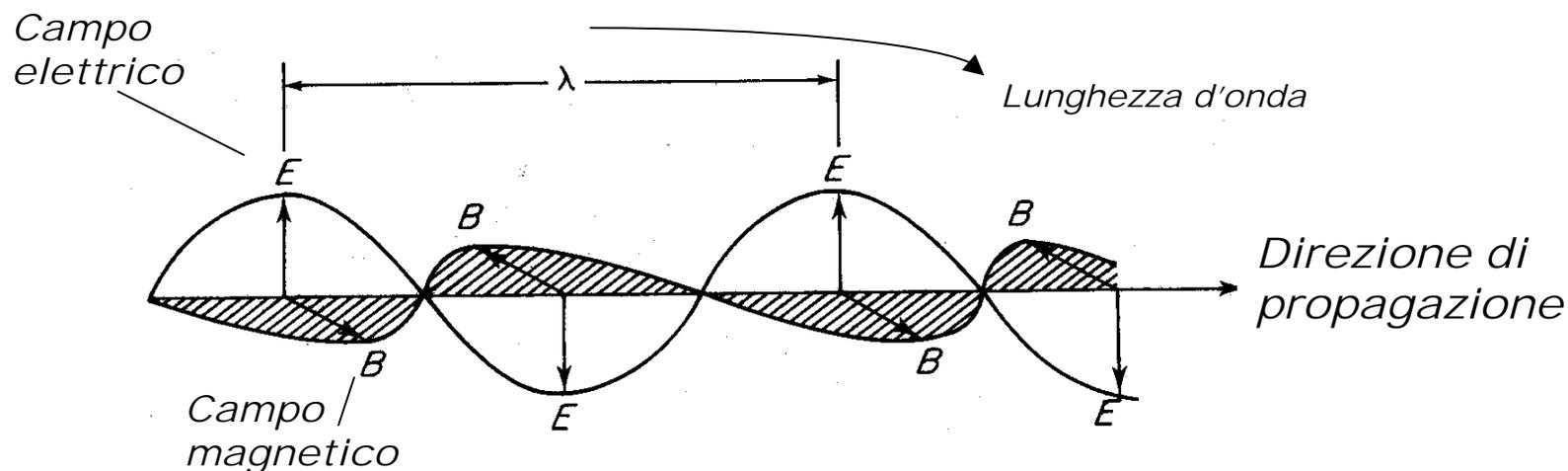


IR: Teoria

L'ONDA ELETTROMAGNETICA

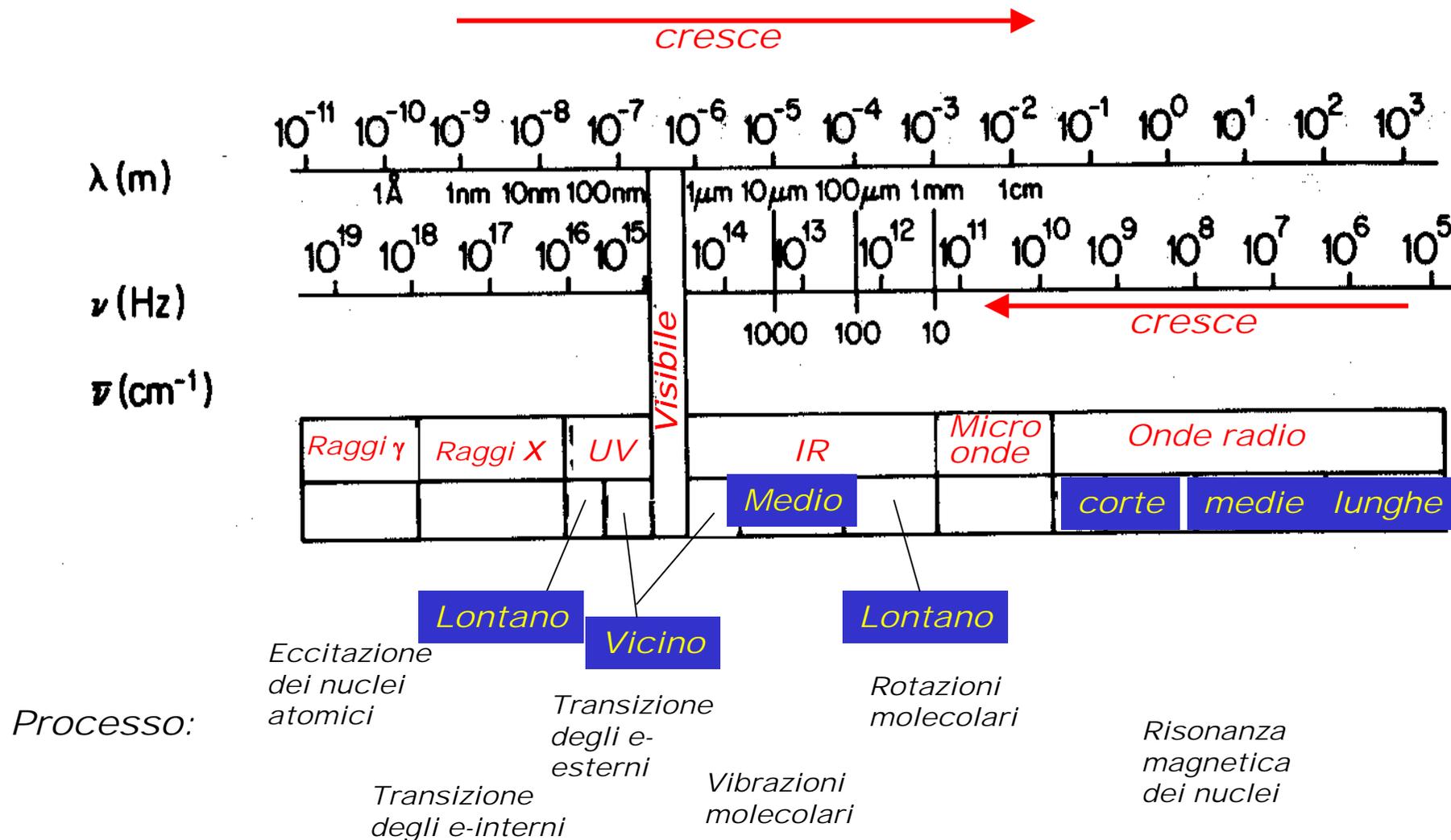


UNITA' DI MISURA E DEFINIZIONI

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

*Lunghezza d'onda e frequenza sono inversamente proporzionali;
la frequenza è direttamente proporzionale all'energia*

LO SPETTRO ELETTROMAGNETICO



Spettroscopia infrarossa

- Studia l'assorbimento delle radiazioni elettromagnetiche da parte delle molecole
- L'assorbimento di energia provoca vibrazioni delle molecole (allungamento e accorciamento di legami, variazione degli angoli di legame, rotazioni degli atomi)
- Le energie coinvolte sono di circa 2-10 kcal/mole

Ci interessano solo i modi normali di vibrazione di una molecola

In ogni modo normale di vibrazione tutti gli atomi della molecola vibrano con la stessa frequenza e passano attraverso la loro posizione di equilibrio simultaneamente

Modi normali di vibrazione

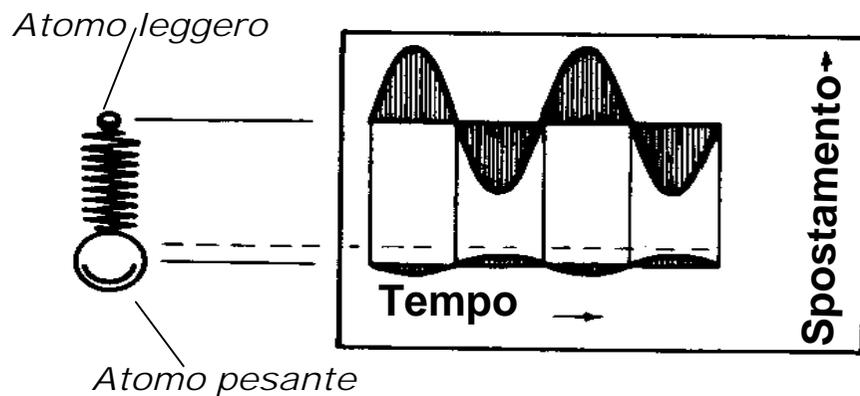
$$= 3N - (3 + 3[2])$$

N= numero di atomi

Gradi di libertà traslazionali del baricentro

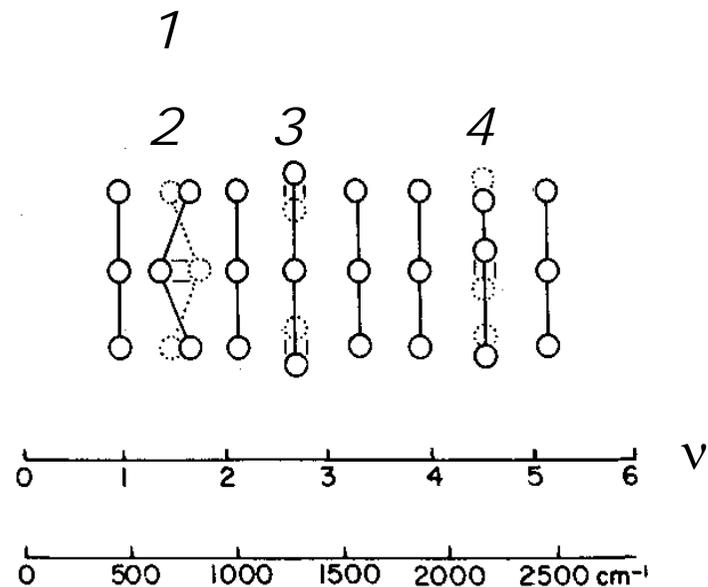
Gradi di libertà rotazionali del baricentro

Vibrazione di una molecola



Modello meccanico del modo normale di vibrazione di una molecola biatomica

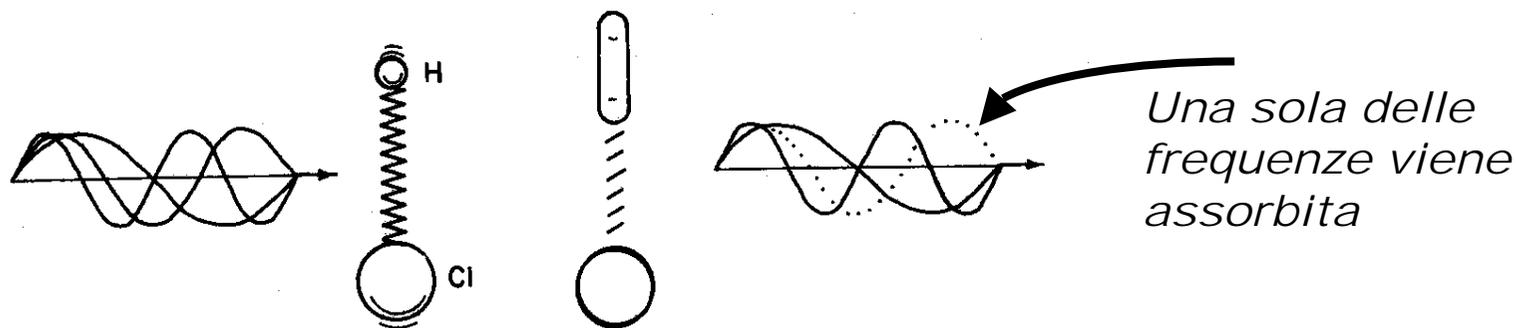
Modi normali (4) di vibrazione di una molecola di CO₂



Assorbimento di energia

Non tutti i modi normali di vibrazione sono attivi all'IR: perché una vibrazione sia attiva (cioè ci sia trasferimento di energia dalla radiazione alla molecola) deve variare il momento di dipolo della molecola nel corso della vibrazione

La vibrazione 3 della CO_2 non è attiva all'IR perché non comporta variazione del momento di dipolo



Ad ogni vibrazione è associata una precisa frequenza

Descrizione classica della vibrazione

Due masse (atomi) legate da una molla (legame):
legge di Hooke

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} = \text{massa ridotta}$$

Conseguenze:

- tanto maggiore è la forza di legame tanto maggiore è $\bar{\nu}$
- tanto maggiori sono le masse tanto minore è $\bar{\nu}$

Anche se durante un modo normale di vibrazione vibrano tutti gli atomi, in prima approssimazione esso può essere associato ad un preciso gruppo funzionale

C-H



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

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

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

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

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

C-D



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

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

Esempio: gruppo funzionale C-H e C-D

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

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

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

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

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

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

Descrizione quantomeccanica

Sono possibili solo livelli discreti di energia vibrazionale:

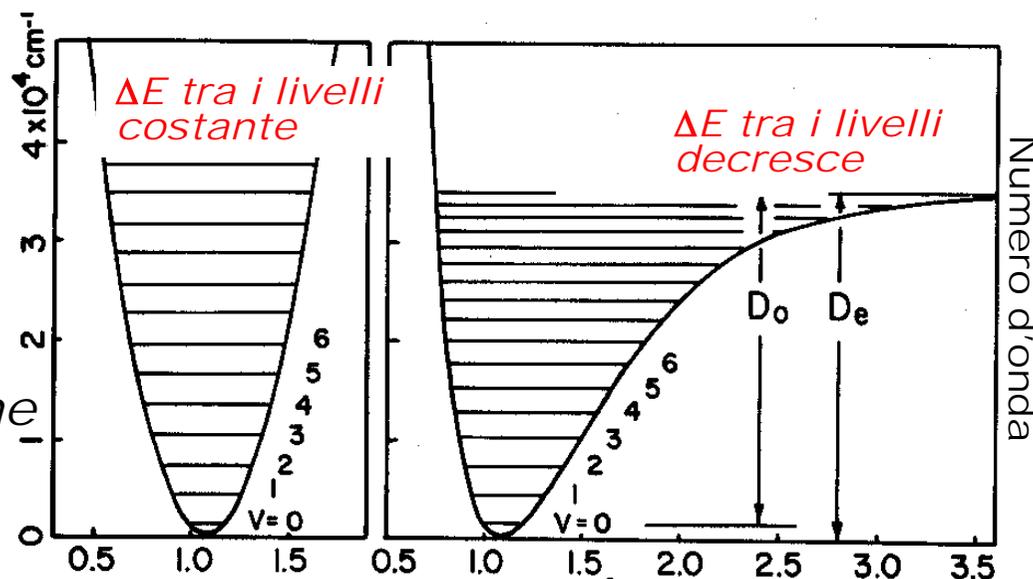
$$E = (V + \frac{1}{2})h\nu \quad \text{dove } h = \text{costante di Planck e}$$

ν = frequenza di vibrazione

V = è un numero intero e rappresenta il livello vibrazionale

In un oscillatore armonico l'assorbimento di energia comporta il passaggio da un livello vibrazionale a quello immediatamente superiore ($\Delta V = 1$).

In un oscillatore anarmonico invece ΔV può essere > 1 anche se questo evento è poco probabile.



Oscillatore armonico e anarmonico

*IR: applicazione**Lo spettrofotometro IR*

Serve per costruire un grafico (spettro IR) nel quale si correla la lunghezza d'onda (o la frequenza o il numero d'onda) di una radiazione alla quantità (intensità) di questa che è stata assorbita da una molecola

La legge di Lambert Beer stabilisce che ad una precisa λ e temperatura:

$$\text{Assorbanza} = A = c \times \epsilon \times l = -\log T$$

$\left\{ \begin{array}{l} c = \text{concentrazione (M)} \\ l = \text{cammino ottico (cm)} \\ \epsilon = \text{coefficiente di estinzione} \\ \text{molare o assorbività molare} \end{array} \right.$

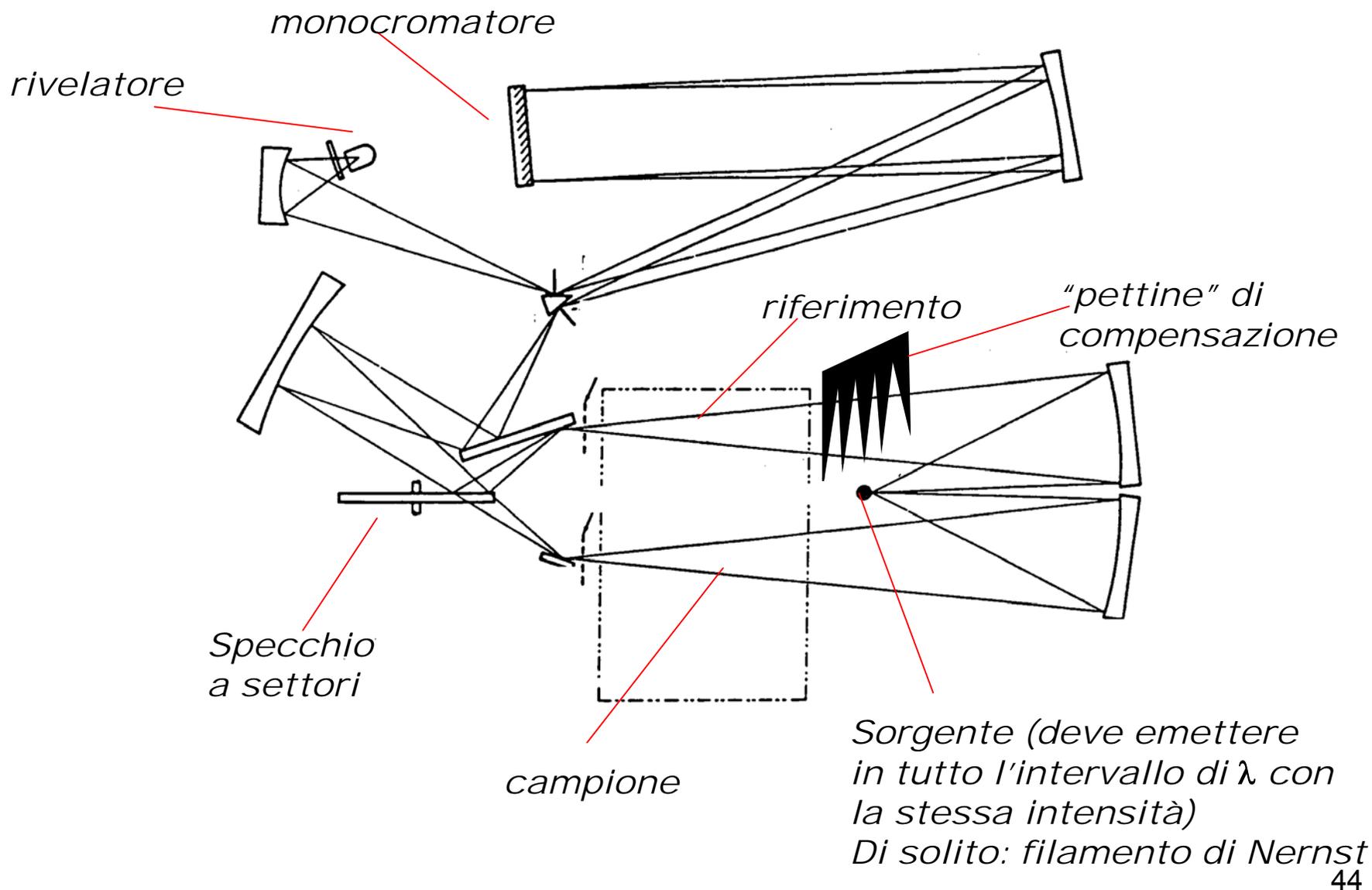
$$\text{Trasmittanza\%} = T\% = I/I_0 \times 100$$

(I_0 =intensità della radiazione incidente; I =intensità della radiazione trasmessa)

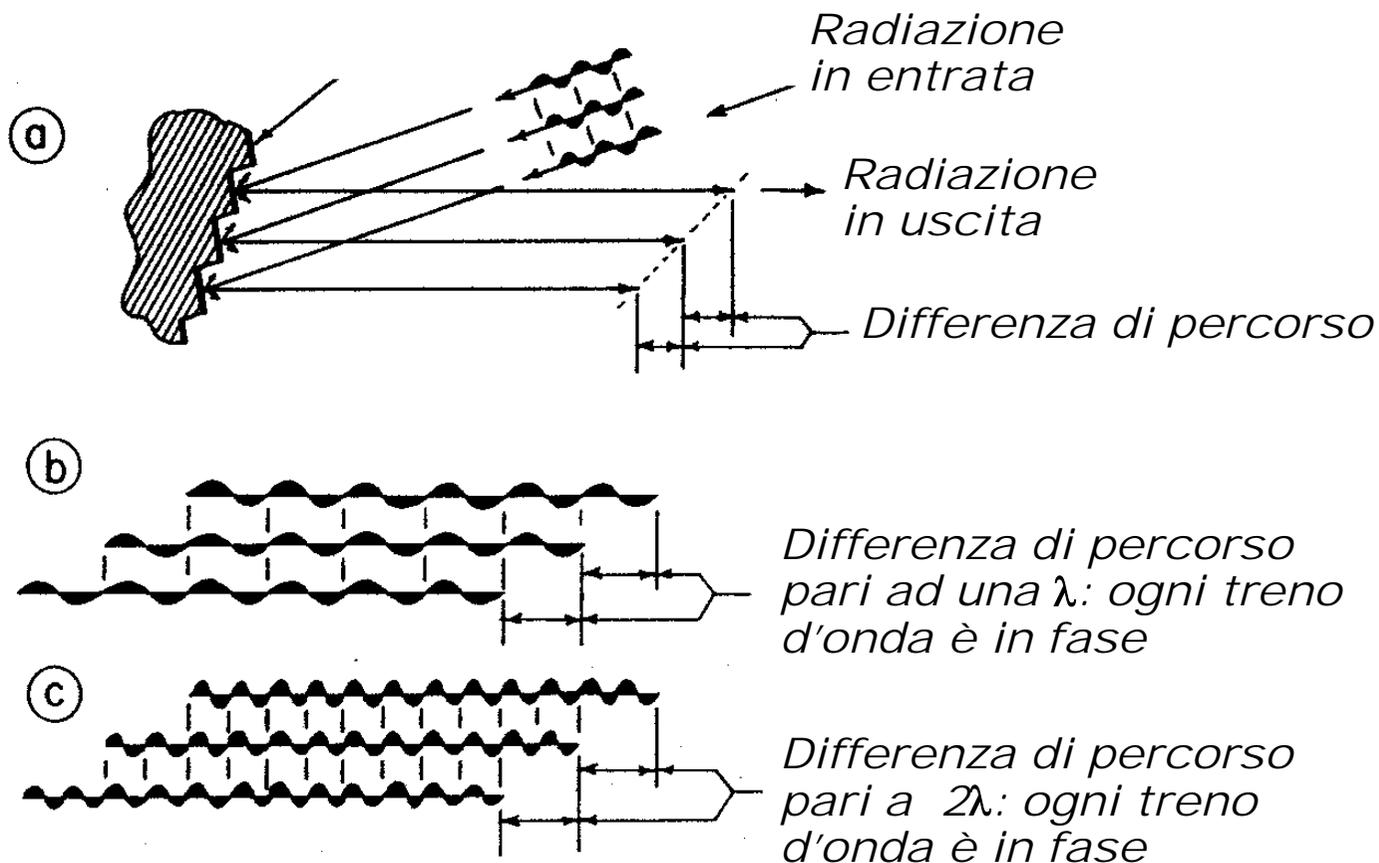
Elementi costituenti di uno spettrofotometro sono:

- la sorgente della radiazione*
- il monocromatore*
- il rivelatore*

Lo strumento IR in onda continua

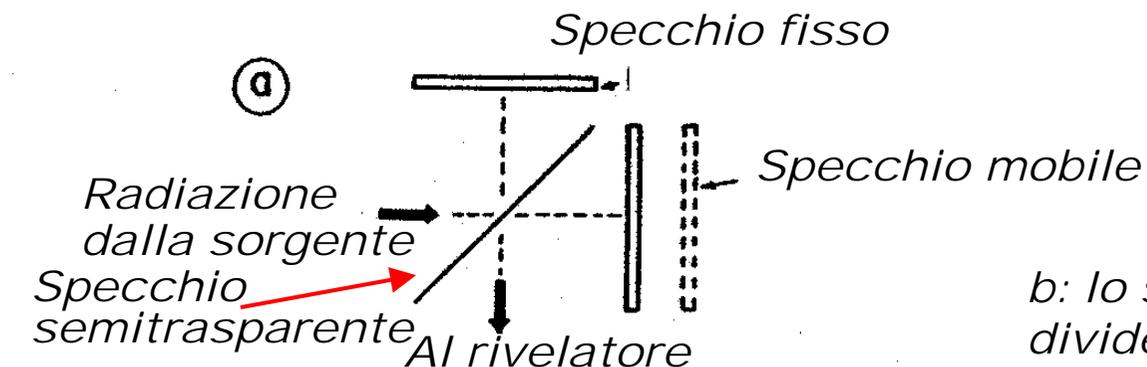


Il monocromatore

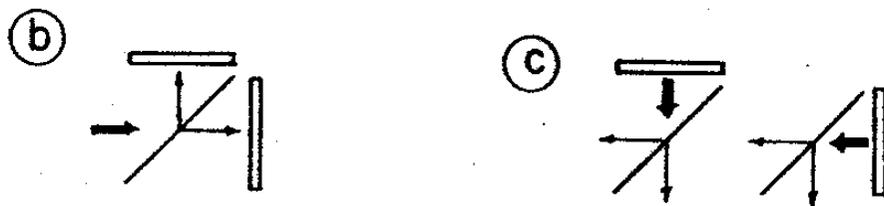


*Solo i treni d'onda in fase danno interferenza costruttiva
Quelli non in fase danno interferenza distruttiva*

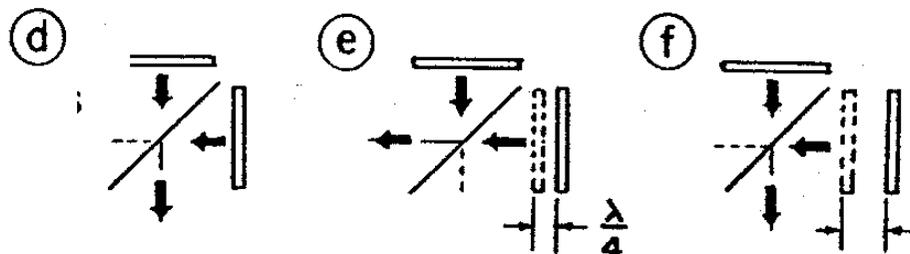
Lo strumento IR in Trasformata di Fourier (FT)



b: lo specchio semitrasparente divide la radiazione in due raggi;



c: la radiazione viene riflessa dai due specchi mobile e fisso;



d, e: la radiazione viene ancora suddivisa in due raggi dallo specchio semitrasparente;

f: in funzione del movimento dello specchio mobile saranno in fase le radiazioni con differenza di percorso = $n\lambda$



Per analizzare lo spettro bisogna trasformare il movimento dello specchio in frequenze (Trasformata di Fourier)

Come registrare uno spettro IR

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

Fase gas: nessuna precauzione ho bisogno di un cammino ottico lungo (perché la sostanza è diluita!)

Fase liquida:

- tal quale (film liquido su dischi di NaCl)*
- in soluzione (devo tener conto dell'assorbimento del solvente)*

Fase solida:

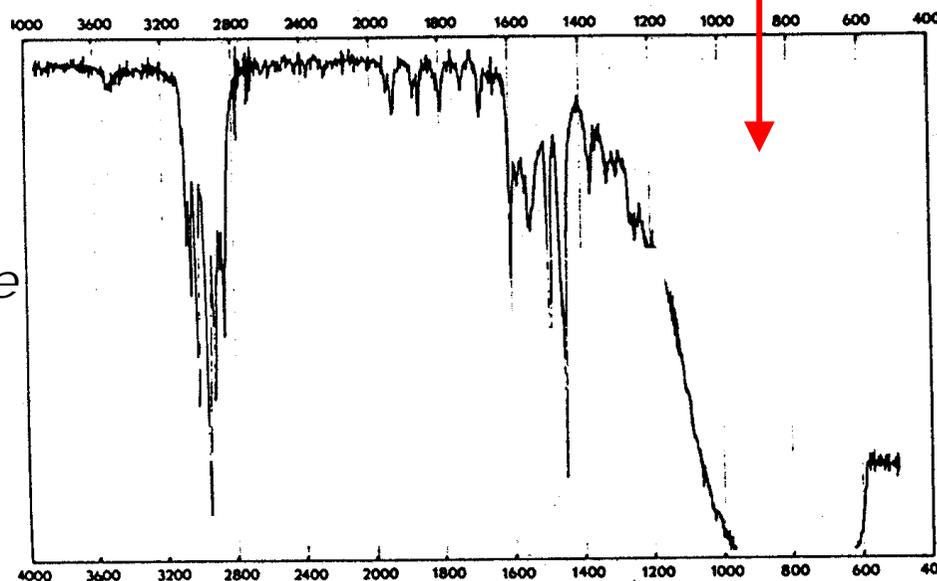
- miscela con un sale inerte (pastiglia di KBr)*
- in soluzione*
- impasto con un idrocarburo (Nujol)*

Regioni nelle quali assorbono vari solventi

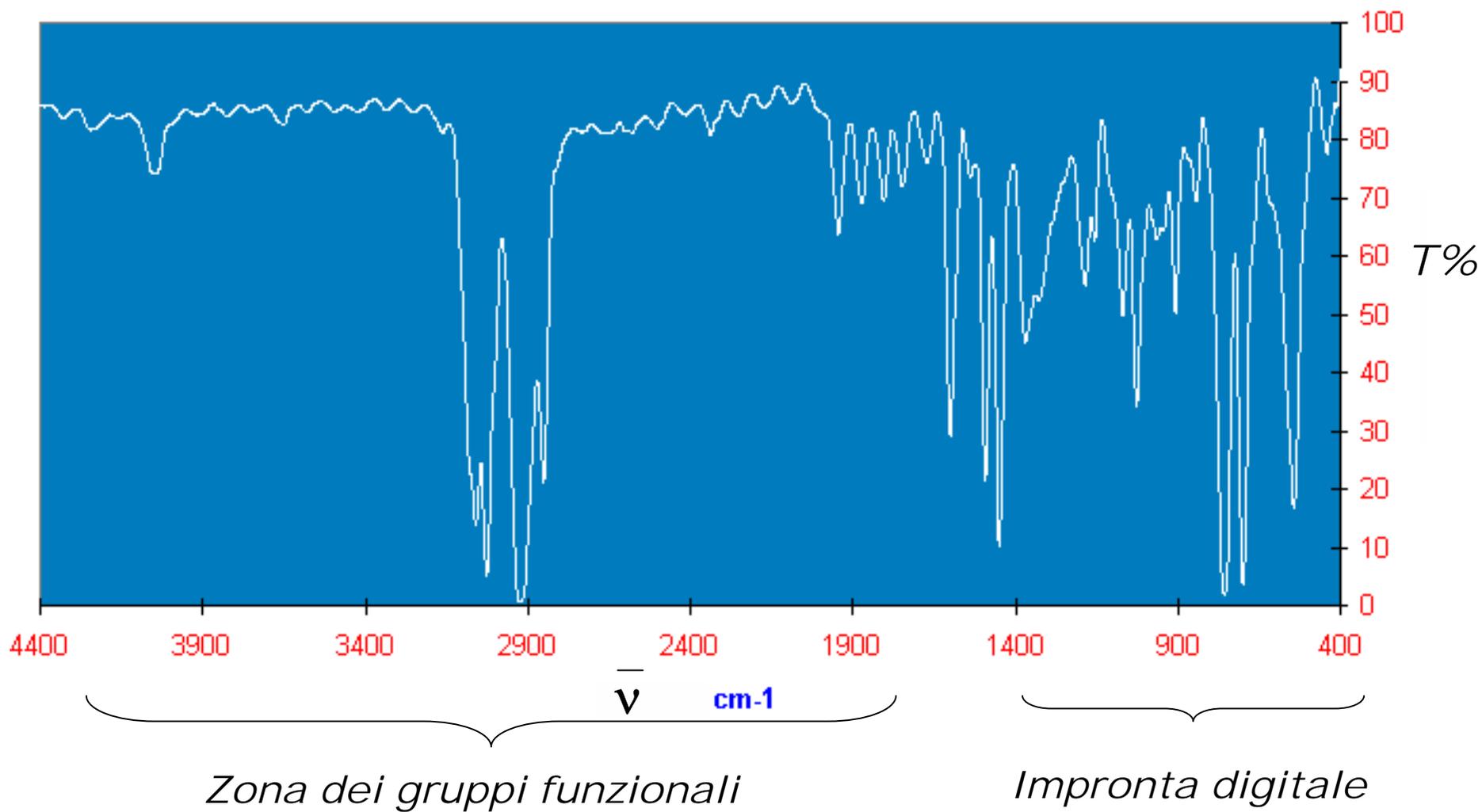
Solvente	assorbimento (cm^{-1})	
CCl_4	700–850	
CS_2	1400–1600	2100–2200
CHCl_3	600–820	1175–1250
C_2Cl_4	750–950	
Benzene	600–750	3000–3100
CH_2Cl_2	600–820	1200–1300
Acetone	1100–1850	2800–3000
Cyclohexane	2600–3000	
Ethyl ether	1050–1200	2700–3000
Hexane, heptane	1400–1500	2800–3000
DMSO	900–1100	
Toluene	600–750	2800–3200

Regione di
assorbimento
del CCl_4

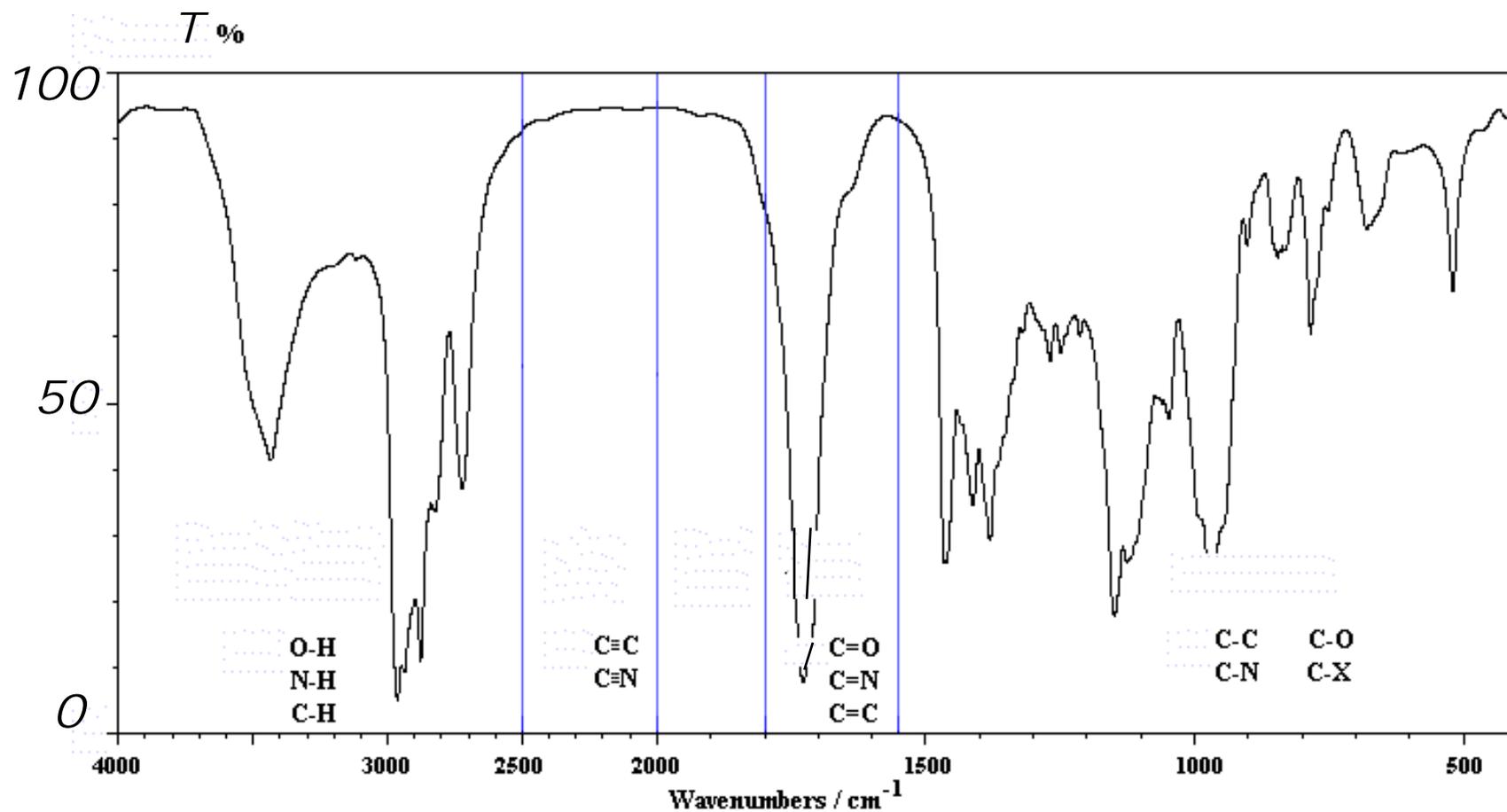
Spettro IR dell'etilbenzene
In CCl_4



Un tipico spettro infrarosso



Zone dei principali gruppi funzionale nello spettro IR



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

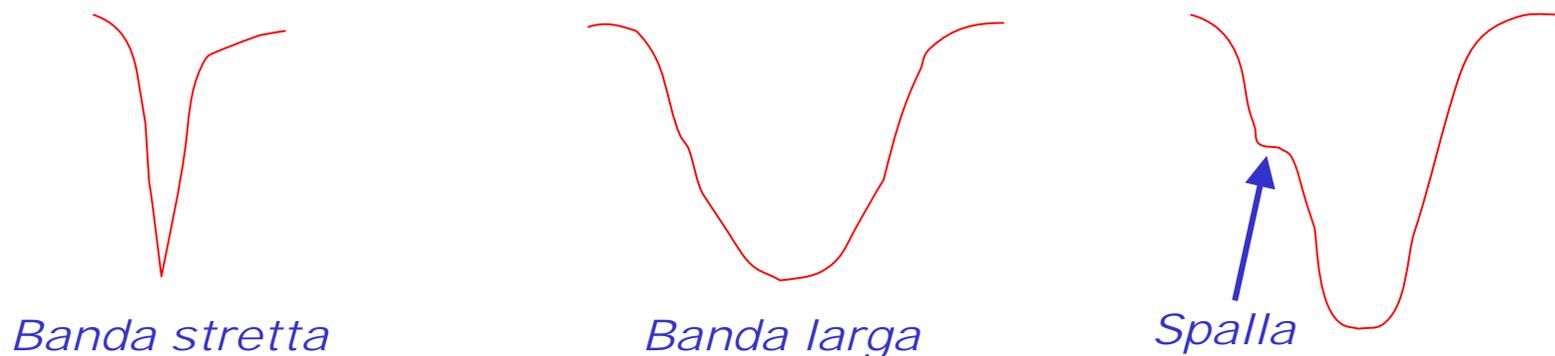
Parametri da osservare:

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

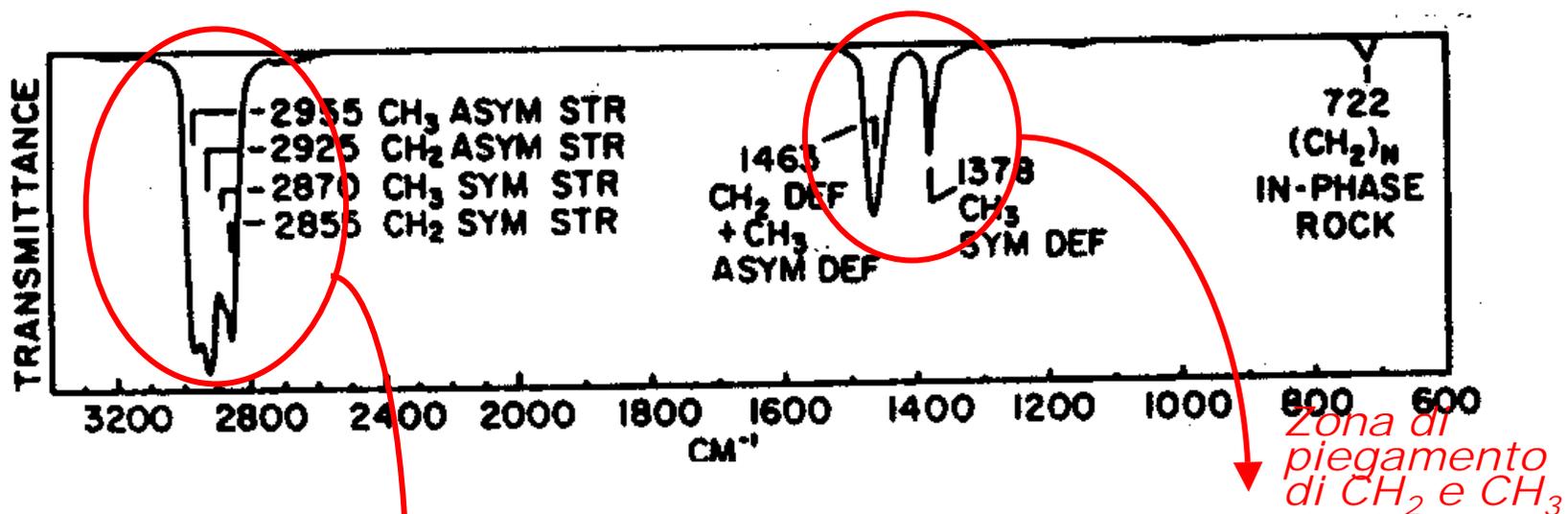
Posizione: è legata all'energia della vibrazione

Intensità: è legata all'efficienza nel trasferimento di energia

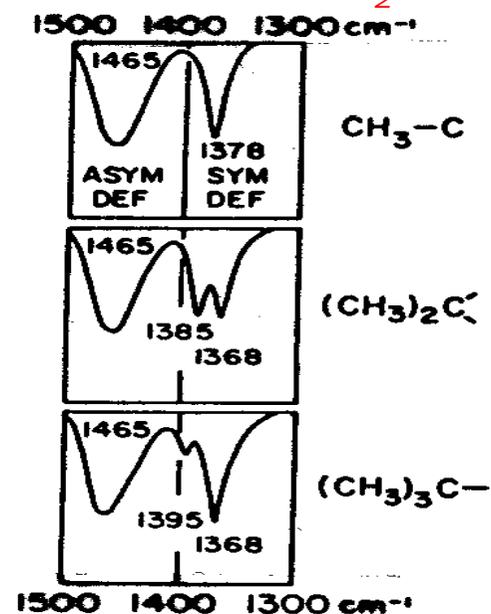
Forma: è legata all'interazione del gruppo funzionale con l'intorno;
gruppo funzionale "isolato" = banda stretta
gruppo funzionale con forti interazioni = banda larga



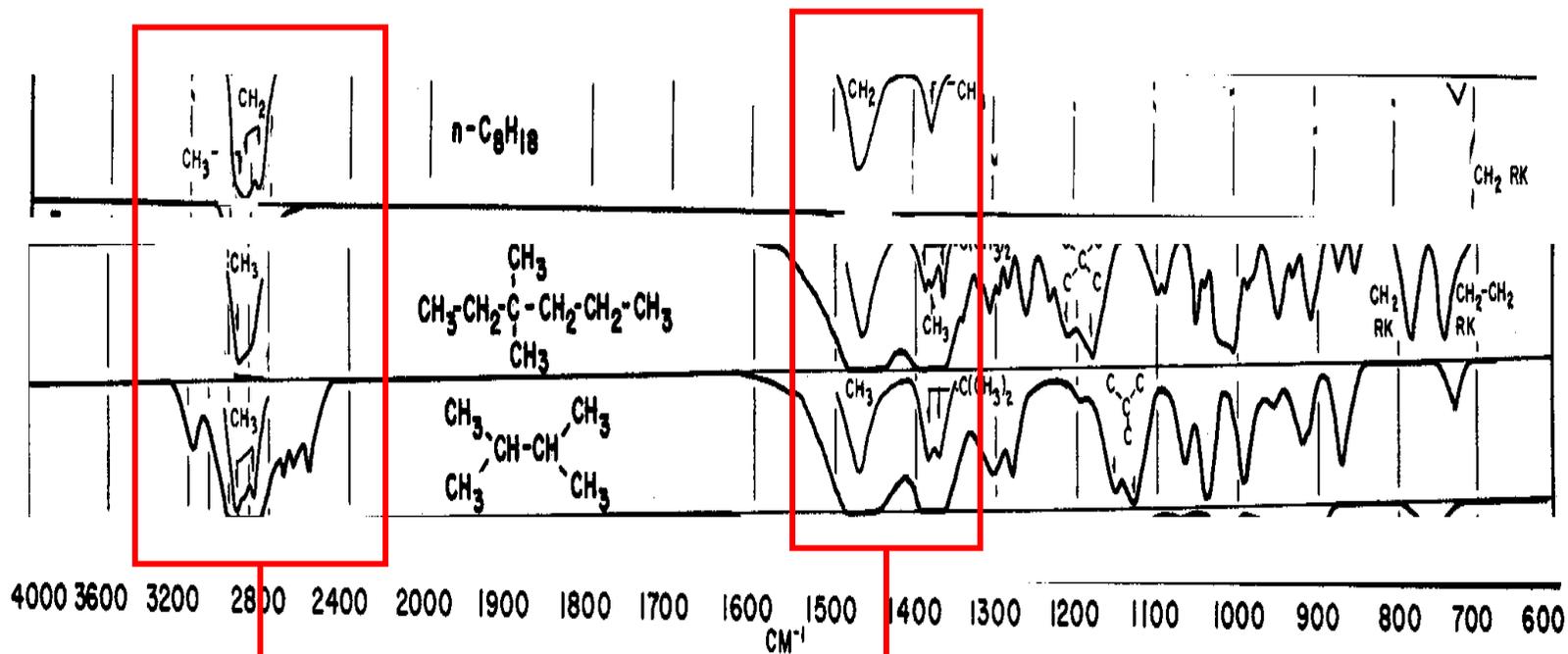
Classi di composti: idrocarburi saturi



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



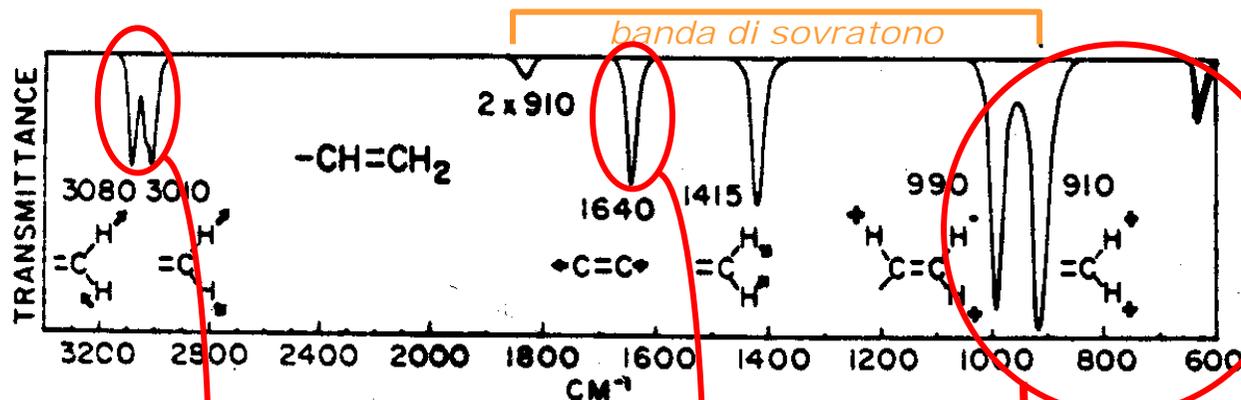
Esempi di spettri IR di idrocarburi saturi



Zona di stiramento
dei legami C-H

Zona di piegamento dei
gruppi CH_2 e CH_3

Classi di composti: alcheni

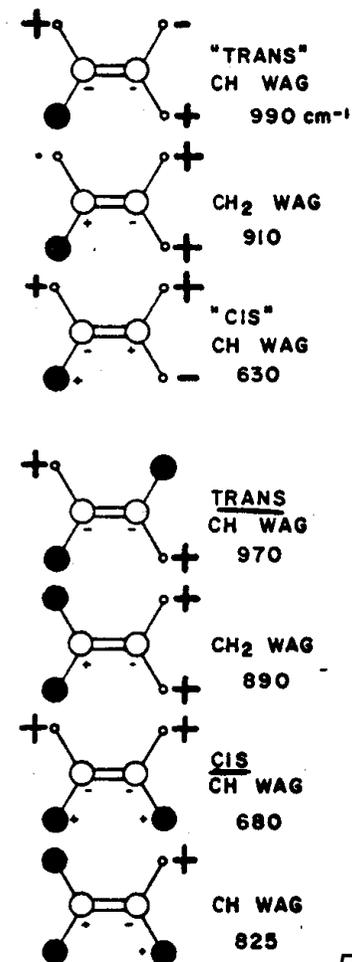


Stiramento dei gruppi C-H: di norma a $\nu > 3000 \text{ cm}^{-1}$

Stiramento del doppio legame

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

Piegamenti fuori del piano



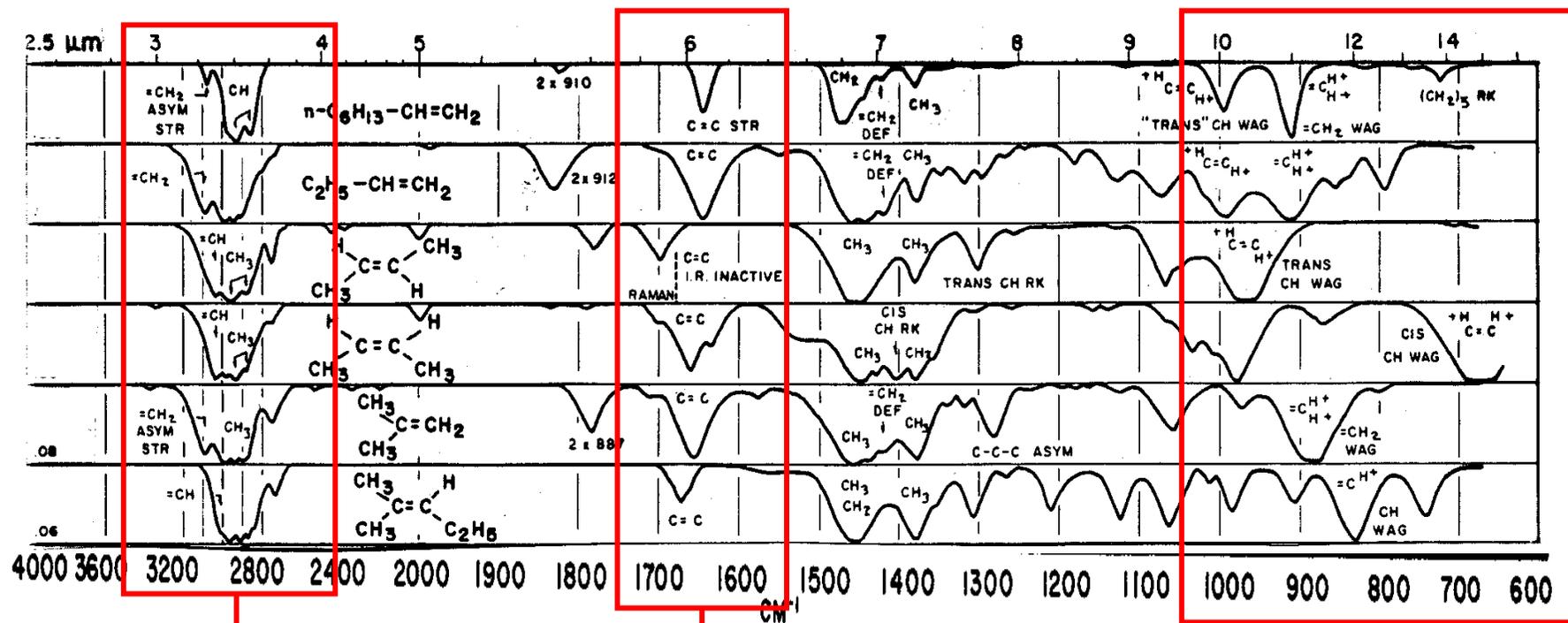
Riassunto delle bande di piegamento fuori del piano

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

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

Monosostituito: 1 banda (800-850)

Esempi di spettri IR di alcheni



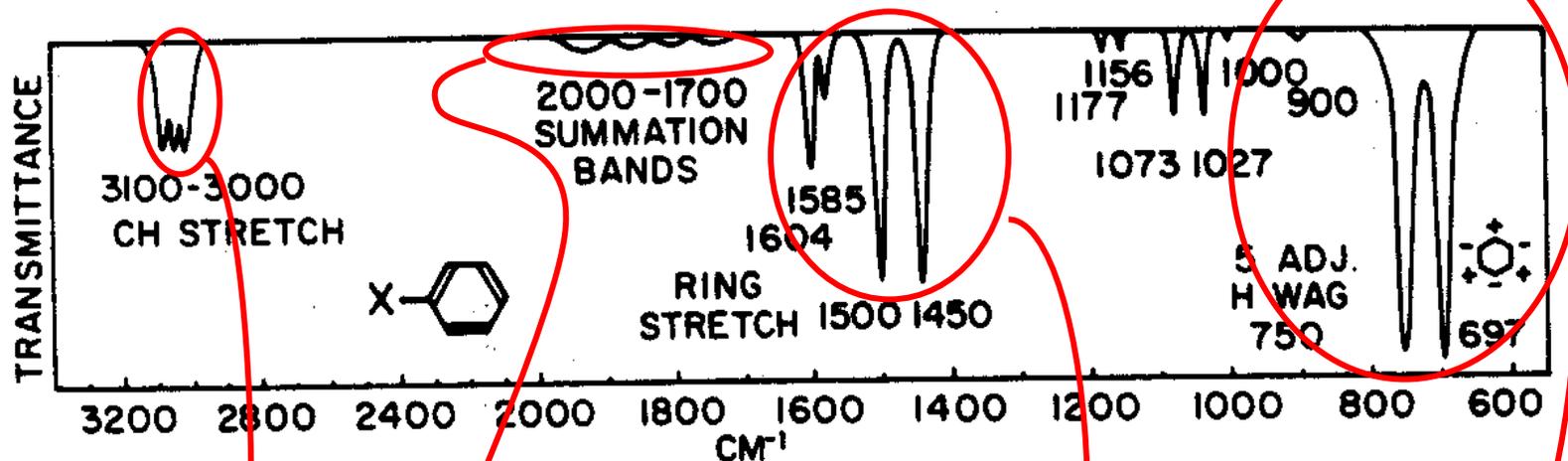
Zona di stiramento
dei legami C-H

Zona di stiramento
dei legami C=C

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

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

Classi di composti: idrocarburi aromatici

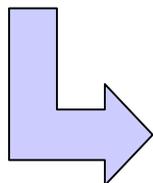


Stiramento dei gruppi C-H: di norma a $\nu > 3000 \text{ cm}^{-1}$

Stiramento dei doppi legami (simm. e asimm.)

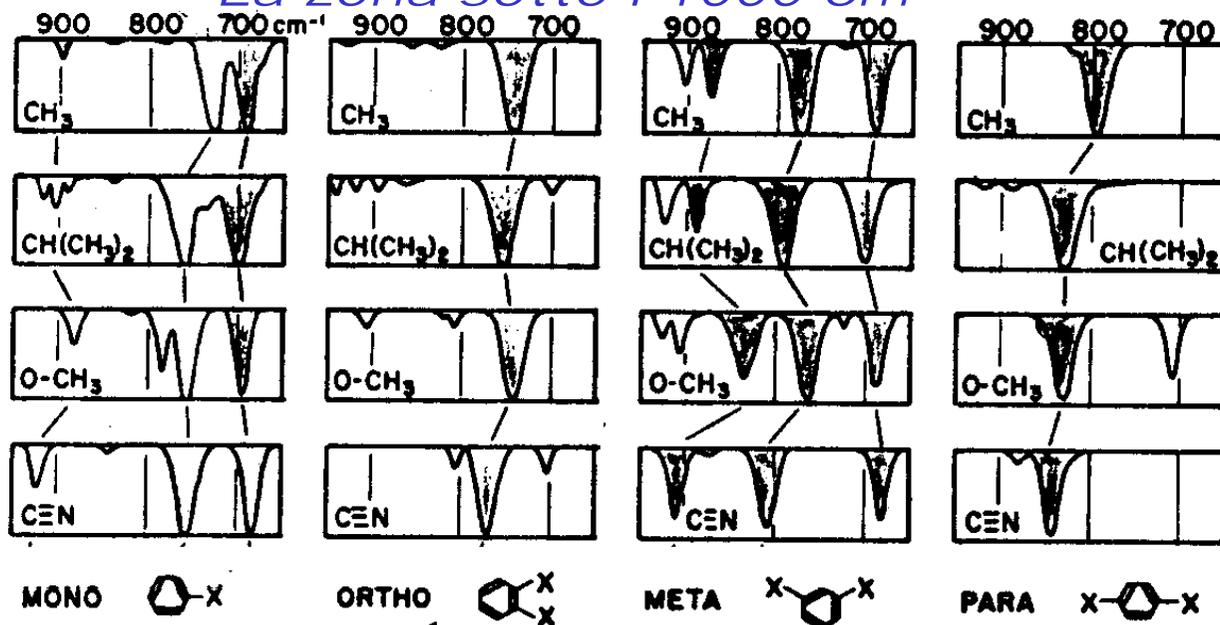
Piegamenti fuori del piano (C-H e C-C)

Bande di sovratono e di somma



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

La zona sotto i 1000 cm⁻¹

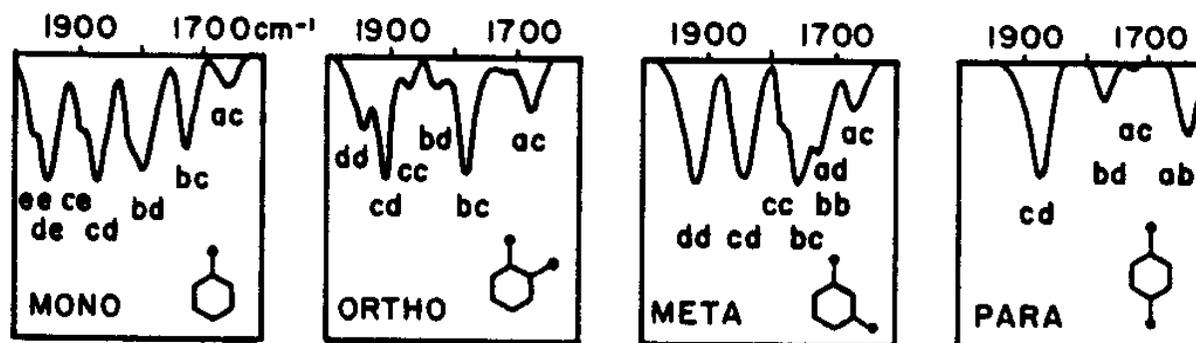


Monosostituito:
2 bande (750, 700)

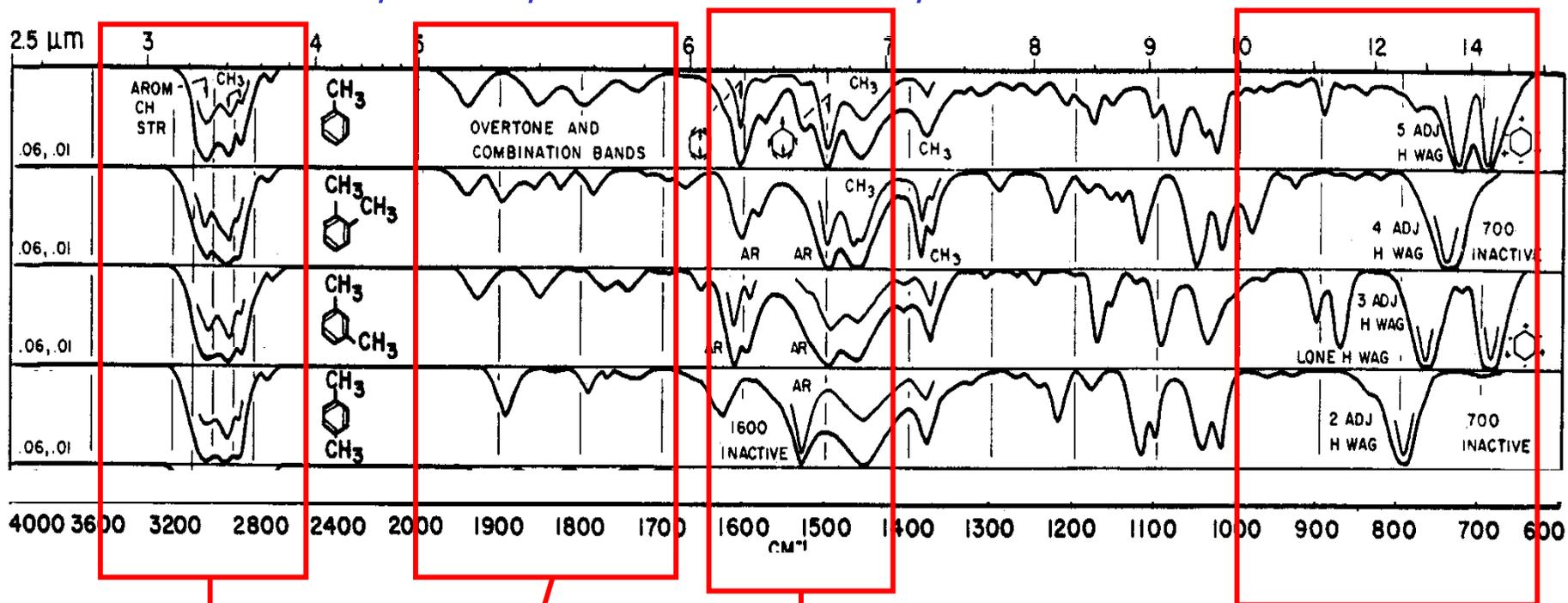
Disostituito:
Orto - 1 banda (750)
Para - 1 banda (850)
Meta - 3 bande (900, 800, 700)

La zona 1700-2000 cm⁻¹

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



Esempi di spettri IR di composti aromatici



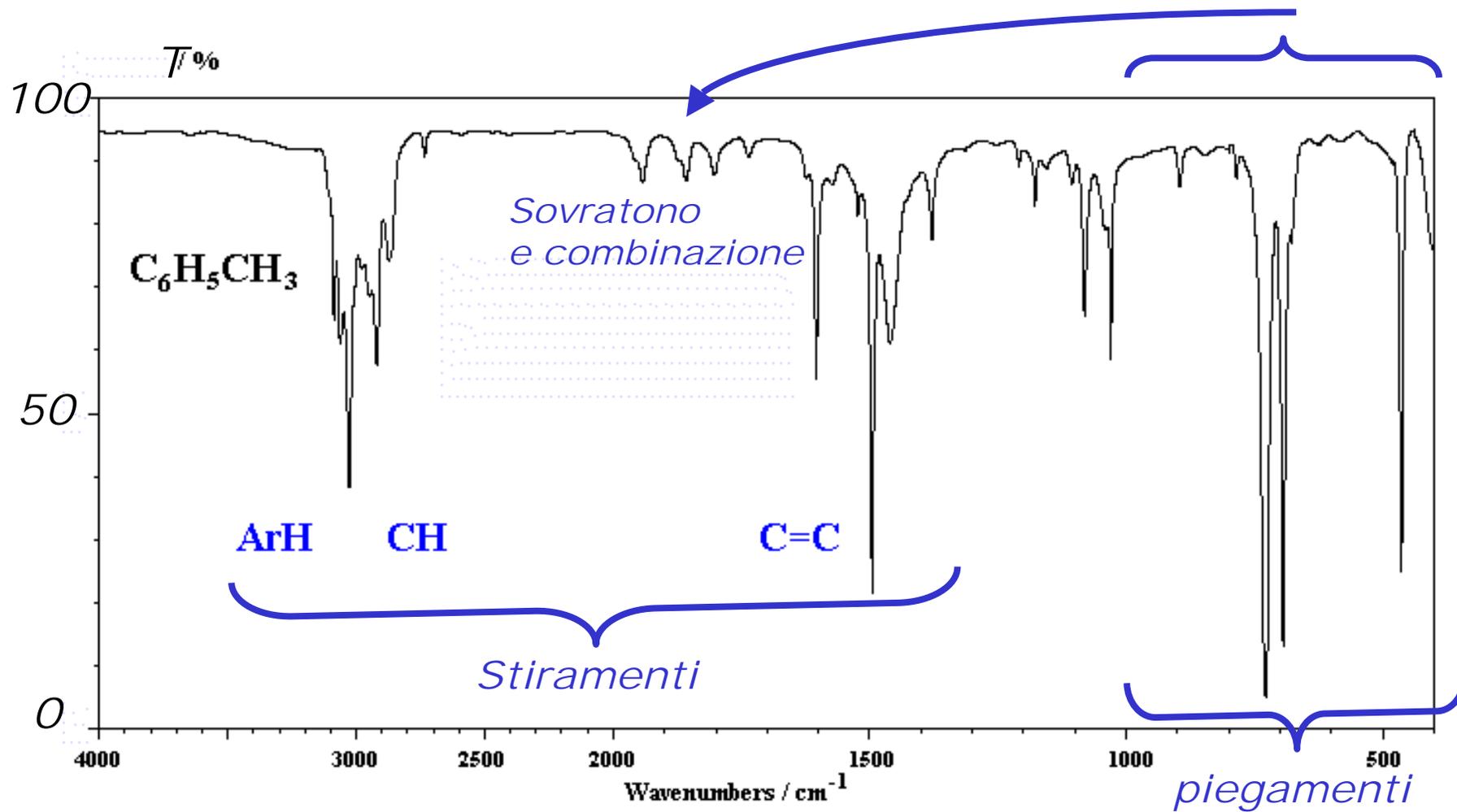
Zona di stiramento
dei legami C-H

Zona di stiramento
dei legami C=C

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

Zona delle bande di
Sovratono e combinazione

Spettro IR del toluene



Gruppi funzionali: gli alcoli e gli eteri

Gli alcoli presentano due legami caratteristici:

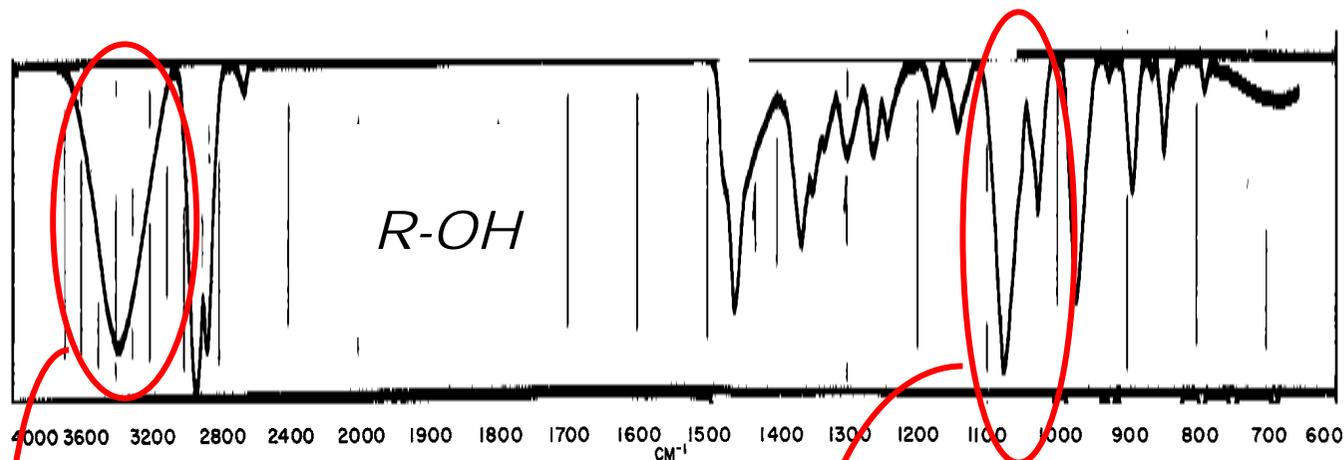
C-O-H e C-O-H

Gli eteri presentano invece il gruppo

C-O-C

$\bar{\nu}_{OH}$ 3000-3600 cm^{-1}

$\bar{\nu}_{CO}$ 1000-1300 cm^{-1}



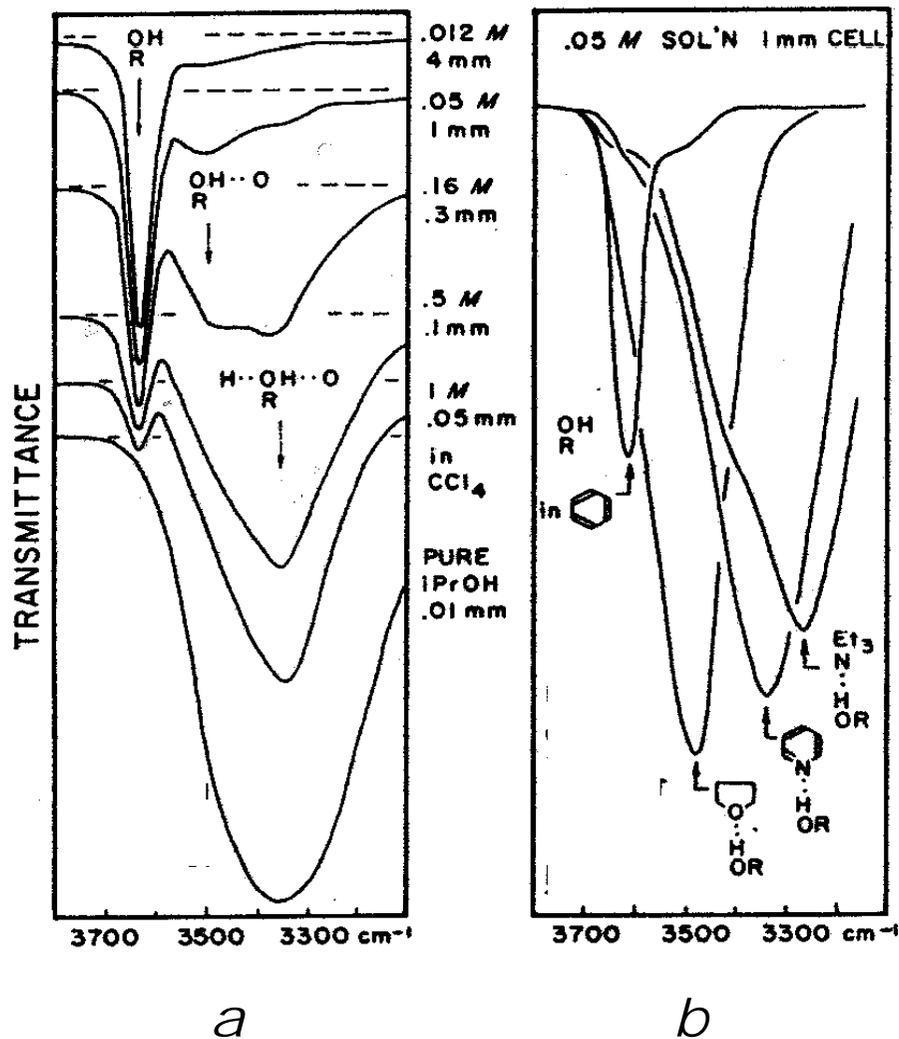
Stiramento del gruppo O-H (legato a legame ad H)

Solo gli alcoli

Stiramento del gruppo C-O

Sia alcoli che eteri

Il gruppo -O-H



Il gruppo O-H degli alcoli assorbe la radiazione elettromagnetica nella zona 3000-3700 cm⁻¹.

O-H libero: banda stretta non molto intensa a 3600 cm⁻¹.

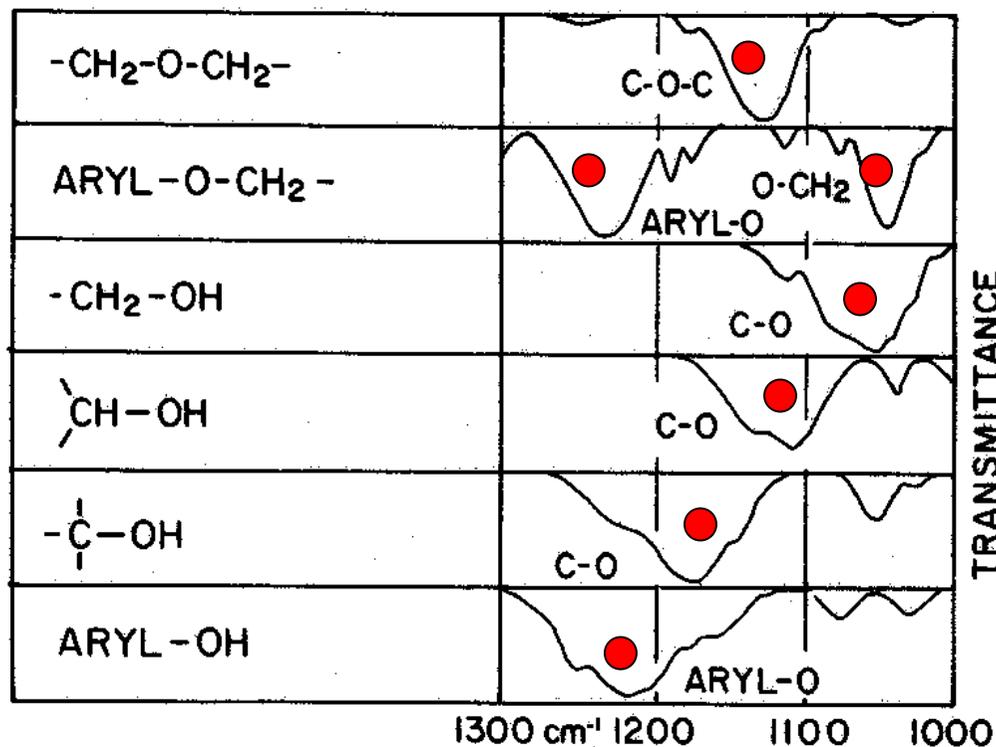
O-H legato a legame ad H: banda larga intensa centrata a circa 3300 cm⁻¹.

La formazione del legame ad H dipende da:

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

Il gruppo C-O

Lo stiramento del gruppo C-O dà luogo ad una banda di assorbimento nella zona $1300-1000\text{ cm}^{-1}$. Oltre che con gli **alcoli** tali bande si osservano anche con gli **eteri**. Nel caso degli alcoli la banda è unica e la sua posizione può aiutarci a dire se l'alcol è 1° , 2° o 3° . Nel caso degli eteri si osserva una banda se l'etere è simmetrico, due bande se l'etere è asimmetrico.



Etere simmetrico: 1 banda

Etere asimmetrico: 2 bande

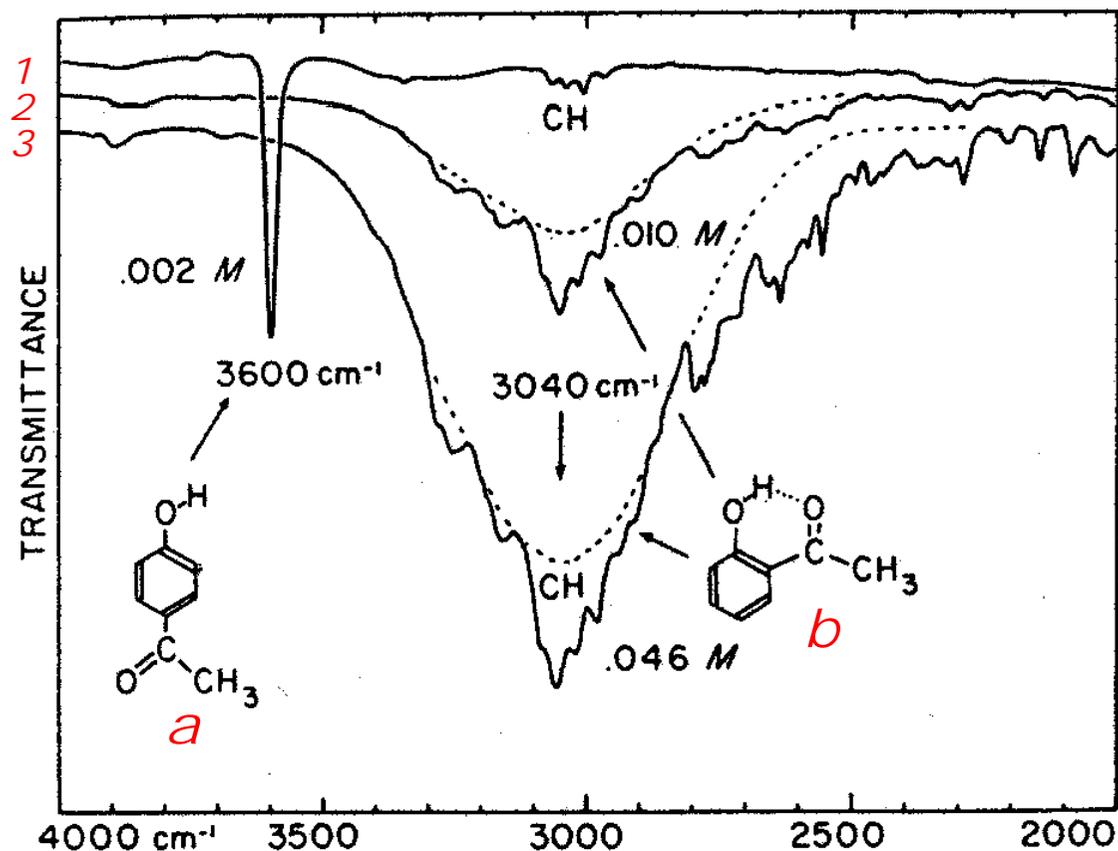
Alcol 1° ($1000-1080\text{ cm}^{-1}$)

Alcol 2° ($1080-1130\text{ cm}^{-1}$)

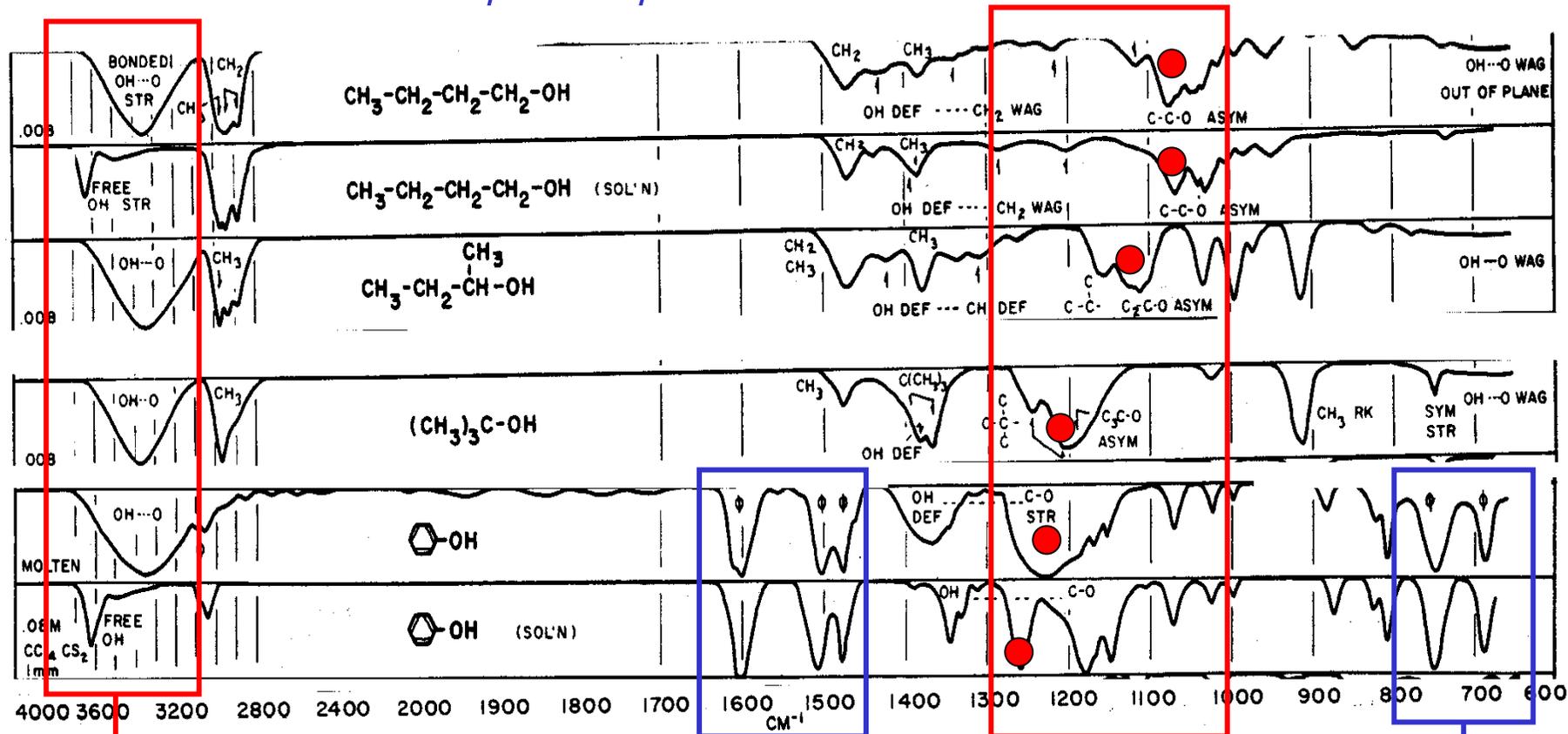
Alcol 3° ($1130-1200\text{ cm}^{-1}$)

Alcol aromatico ($>1200\text{ cm}^{-1}$)

Esercizio. Il 4-idrossiacetofenone (**a**) presenta nella zona di stiramento del gruppo O-H lo spettro **1** quando si prende in esame una soluzione molto diluita. Se la soluzione è molto concentrata lo spettro (non riportato nella figura) mostra una banda intensa e larga a circa 3300 cm^{-1} . Il suo isomero 2-idrossiacetofenone (**b**) invece mostra gli spettri **2** e **3** quando si prendono in esame due soluzioni, una diluita (**2**) e una concentrata (**3**). Spiegare perchè.



Esempi di spettri IR di alcoli

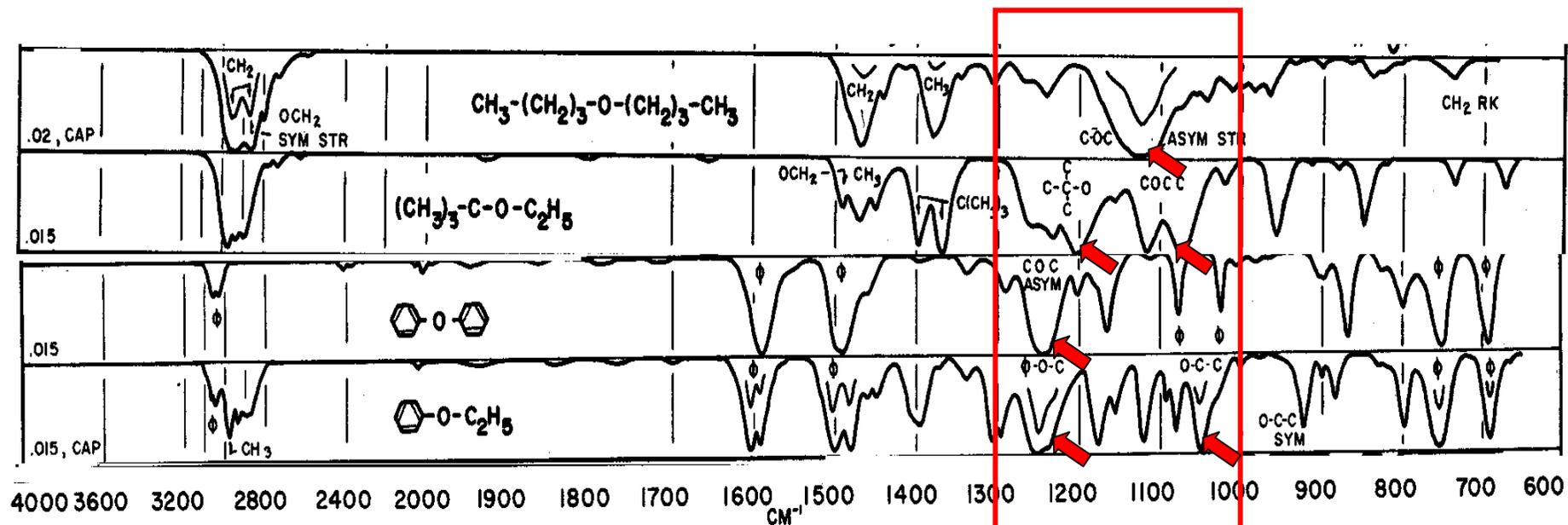


Zona di stiramento
del gruppo O-H

Zona di stiramento
del legame C-O

Sistema
aromatico

Esempi di spettri IR di eteri



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