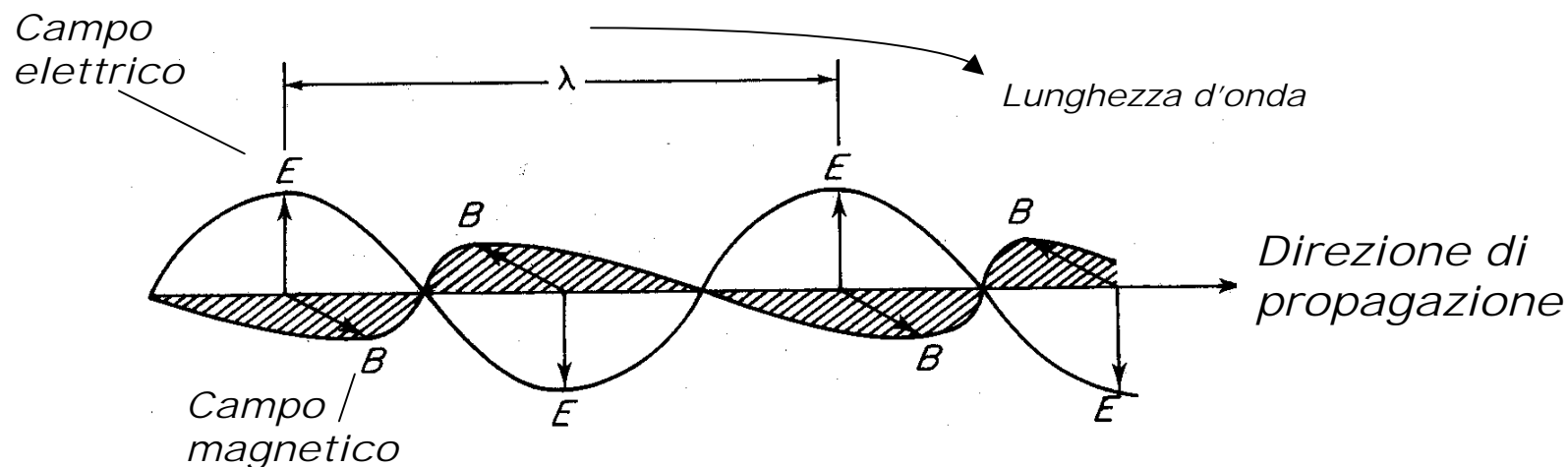


## IR: Teoria

# L'ONDA ELETTROMAGNETICA

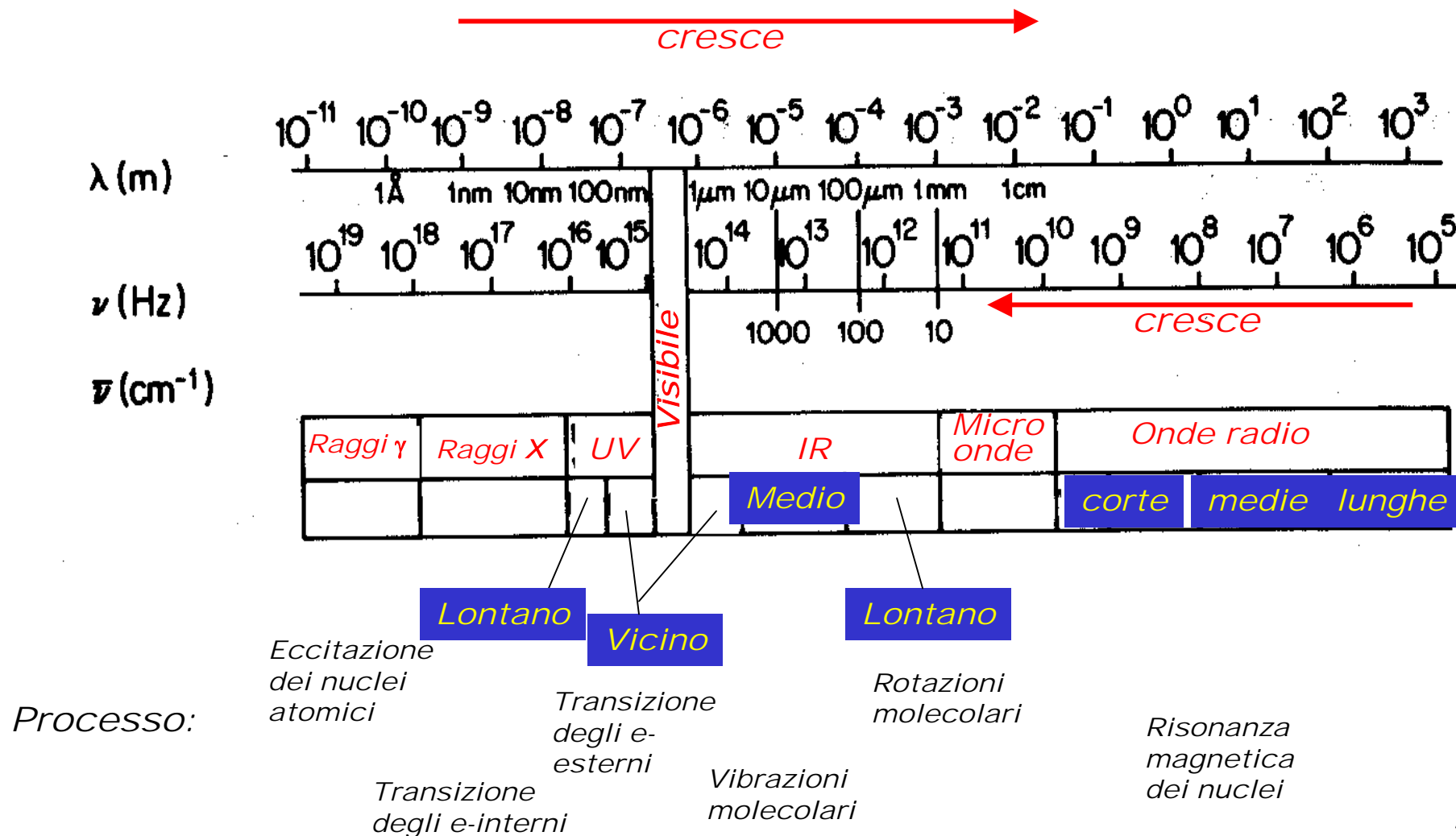


## UNITA' DI MISURA E DEFINIZIONI

Lunghezza d'onda (cm)	$\lambda = \frac{c}{\nu}$	$\nu$ = 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*

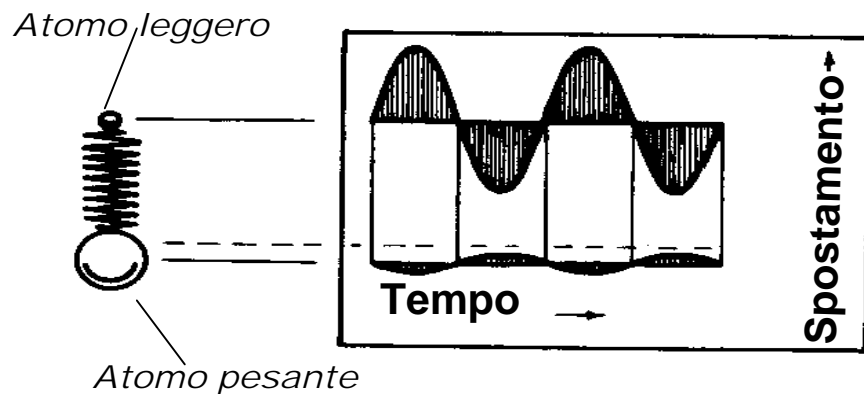
$$= 3N - (3 + 3[2])$$

*N= numero di atomi*

*Gradi di libertà traslazionali del baricentro*

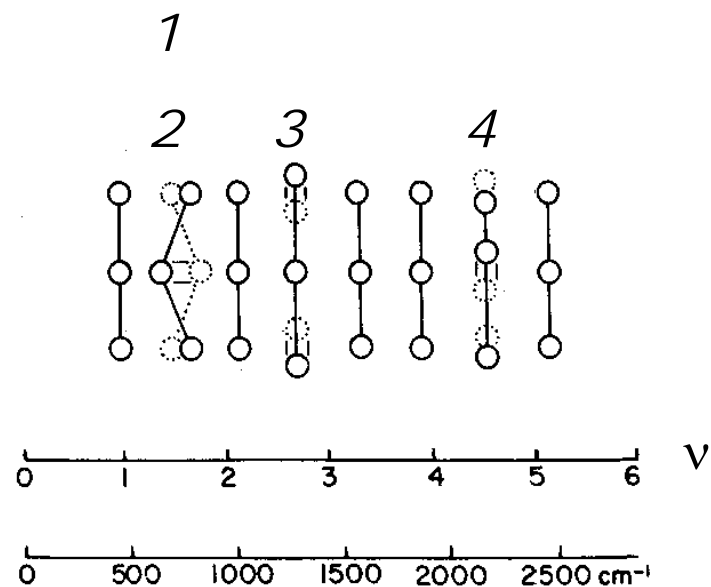
*Gradi di libertà rotazionali del baricentro*

## Vibrazione di una molecola



*Modello meccanico del modo normale di vibrazione di una molecola biatomica*

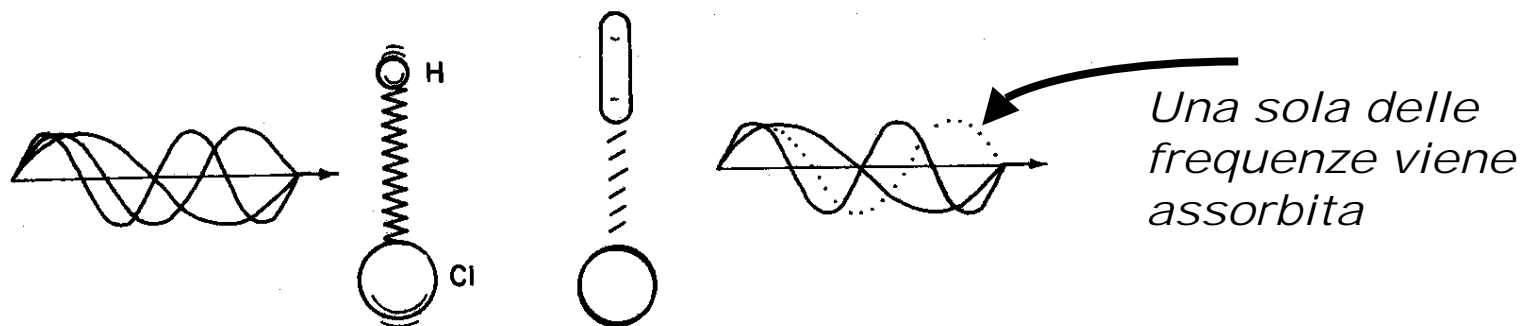
*Modi normali (4) di vibrazione di una molecola di CO<sub>2</sub>*



## 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<sub>2</sub> 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:

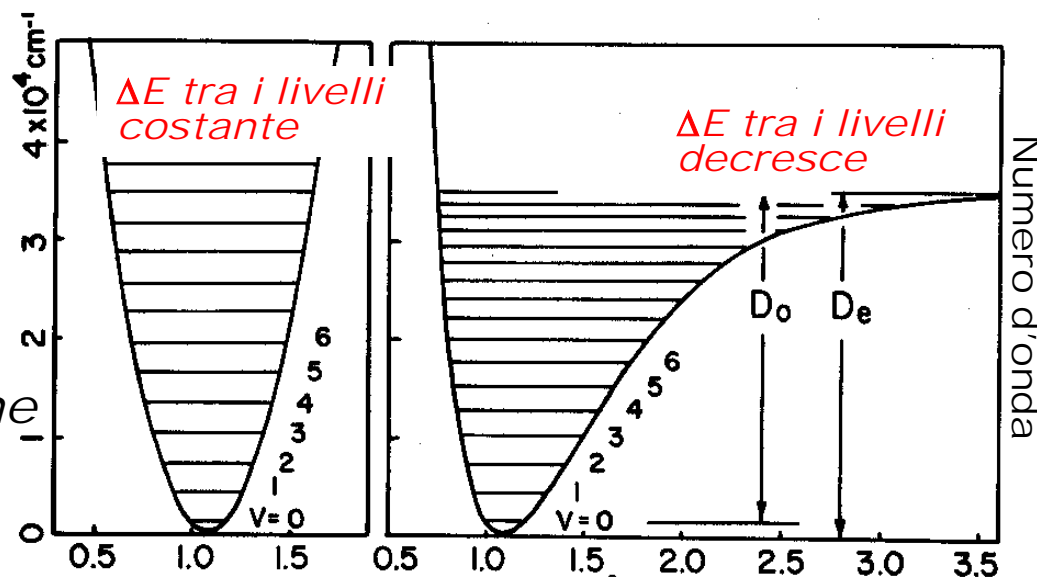
$$E = (V + \frac{1}{2})h\nu \quad \text{dove } h = \text{costante di Planck e}$$

$\nu$  = 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  $\Delta V$  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  $\lambda$  e temperatura:*

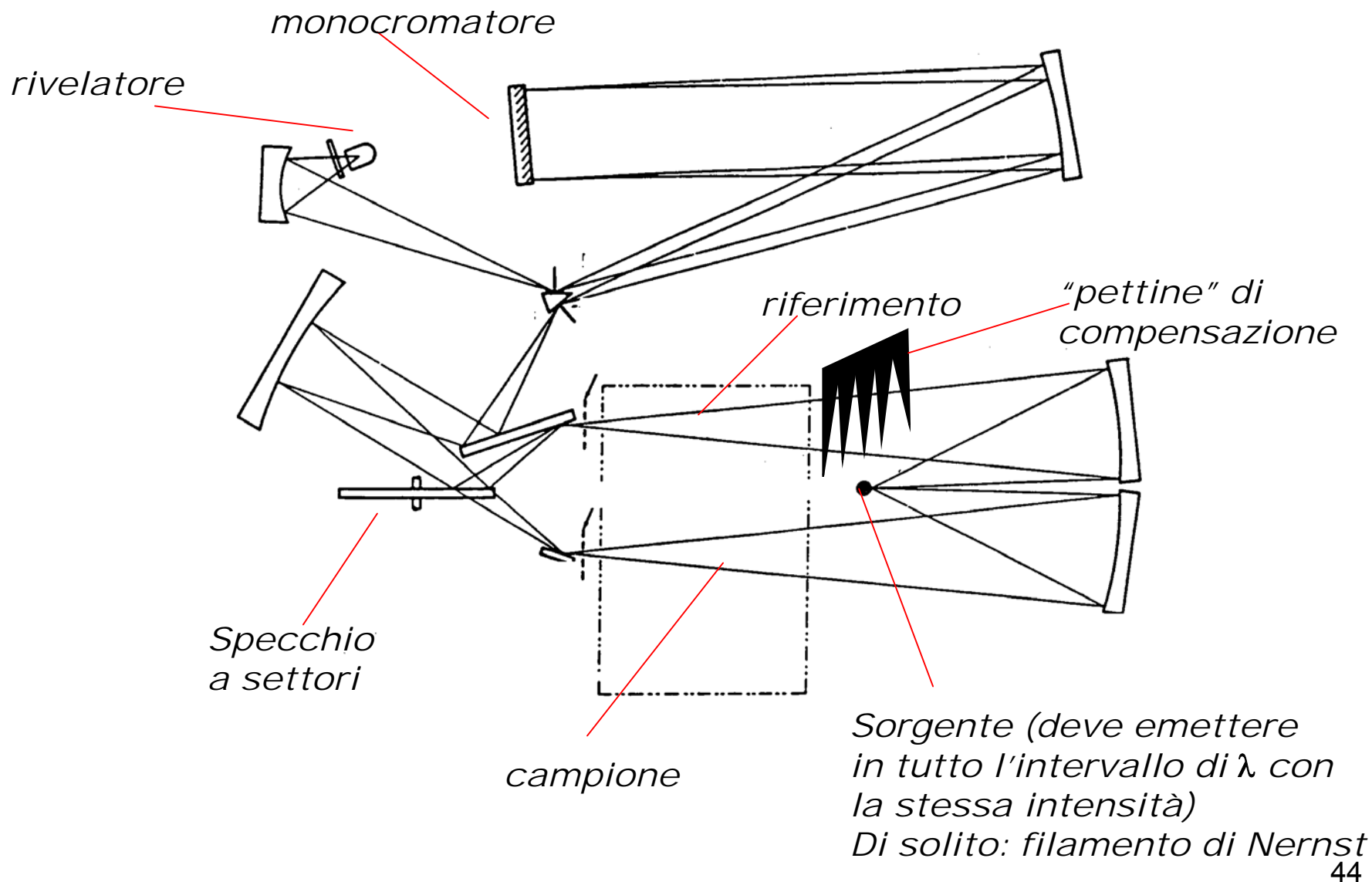
$$\text{Assorbanza} = A = c \times \epsilon \times l = -\log T \quad \left\{ \begin{array}{l} c = \text{concentrazione (M)} \\ l = \text{cammino ottico (cm)} \\ \epsilon = \text{coefficiente di estinzione} \\ \text{molare o assorbività molare} \end{array} \right.$$

$$\text{Trasmittanza\%} = T\% = I/I_0 \times 100 \quad (I_0 = \text{intensità della radiazione incidente; } I = \text{intensità della radiazione trasmessa})$$

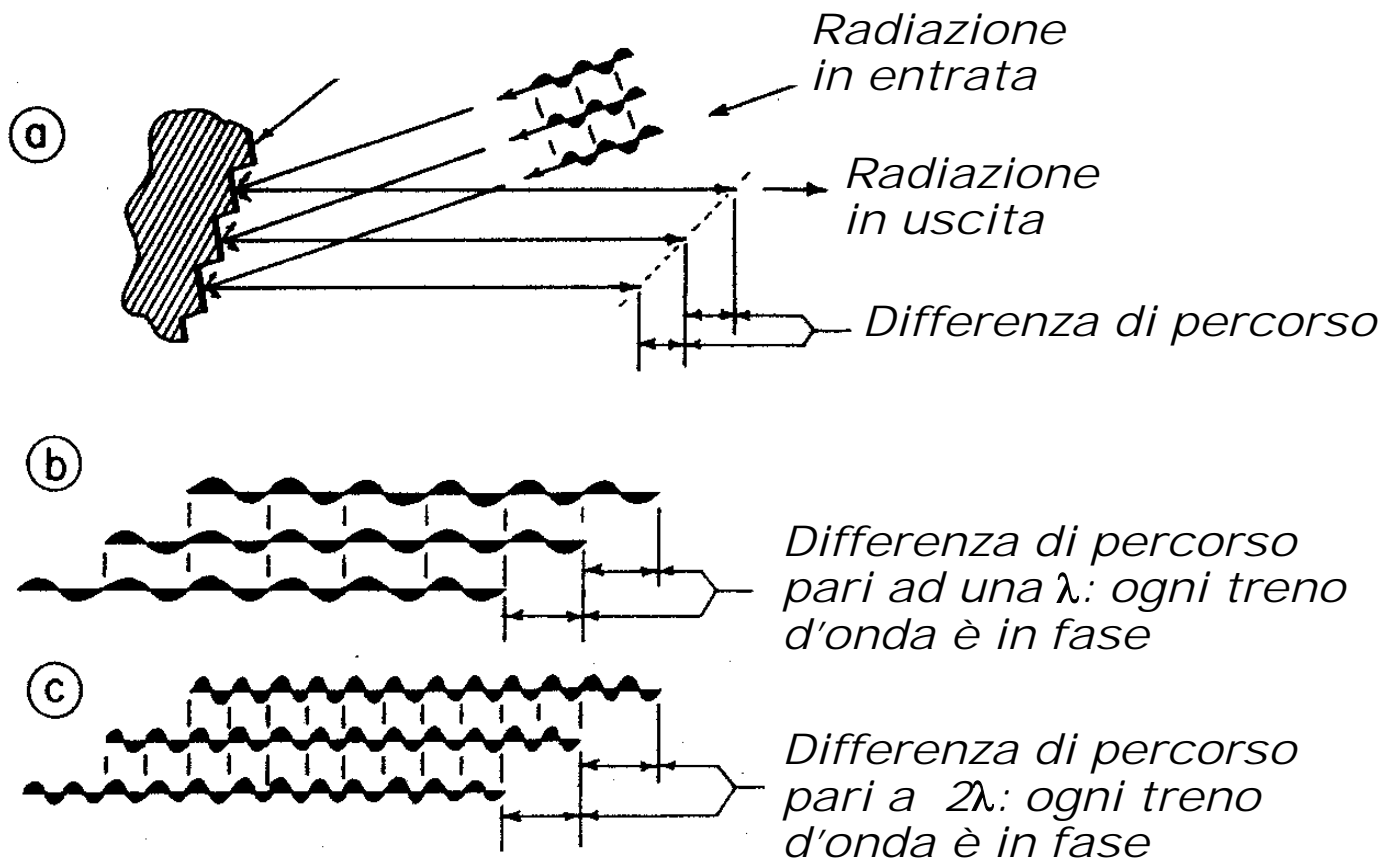
*Elementi costituenti di uno spettrofotometro sono:*

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

## Lo strumento IR in onda continua

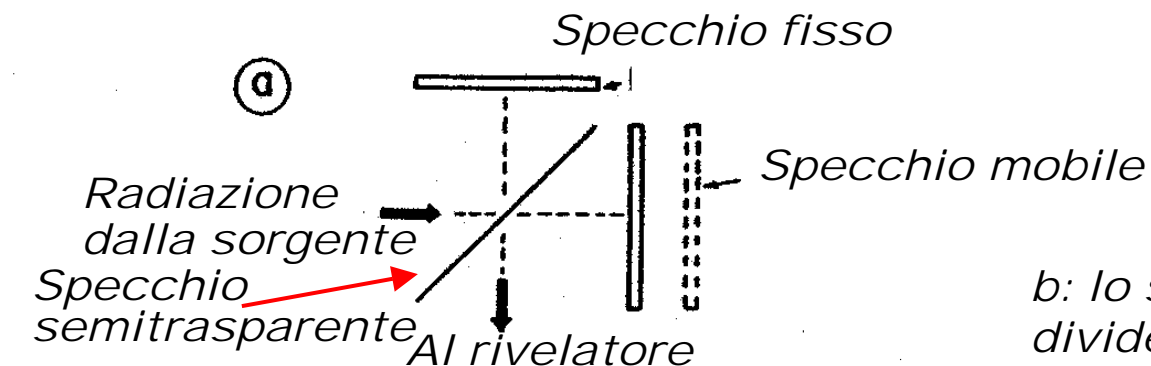


## Il monocromatore

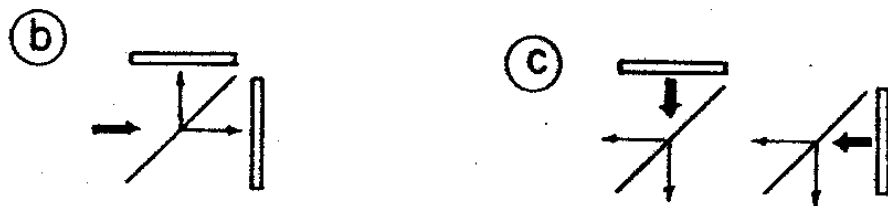


*Solo i treni d'onda in fase danno interferenza costruttiva  
Quelli non in fase danno interferenza distruttiva*

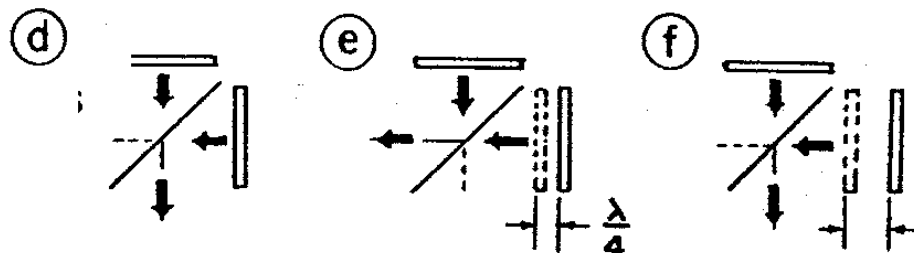
## Lo strumento IR in Trasformata di Fourier (FT)



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

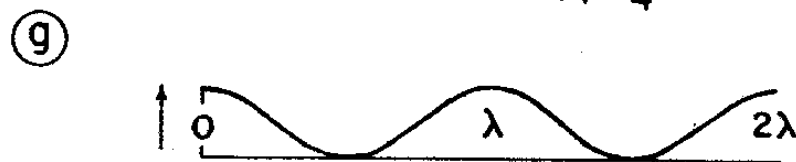


*c: la radiazione viene riflessa dai due specchi mobile e fisso;*



*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 H<sub>2</sub>O), AgBr (insolubile in H<sub>2</sub>O)*

*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)*

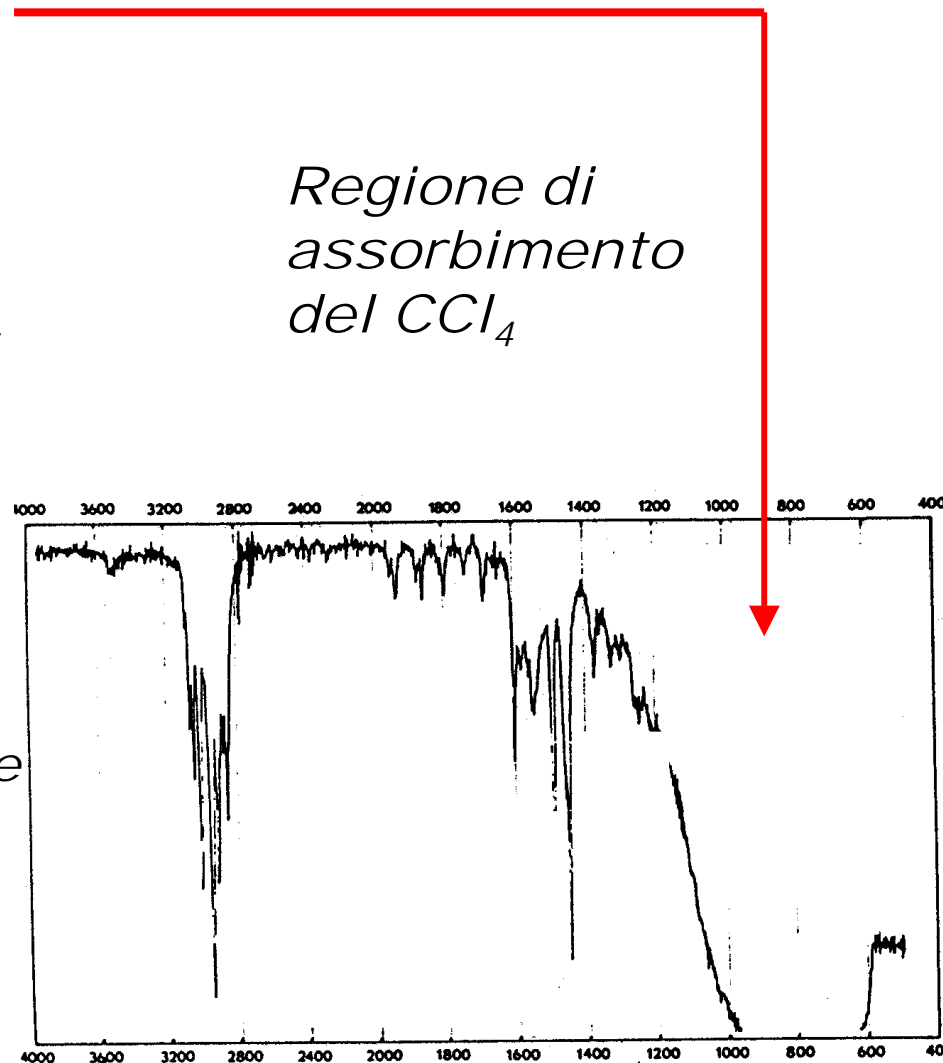
*Fase solida:*

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

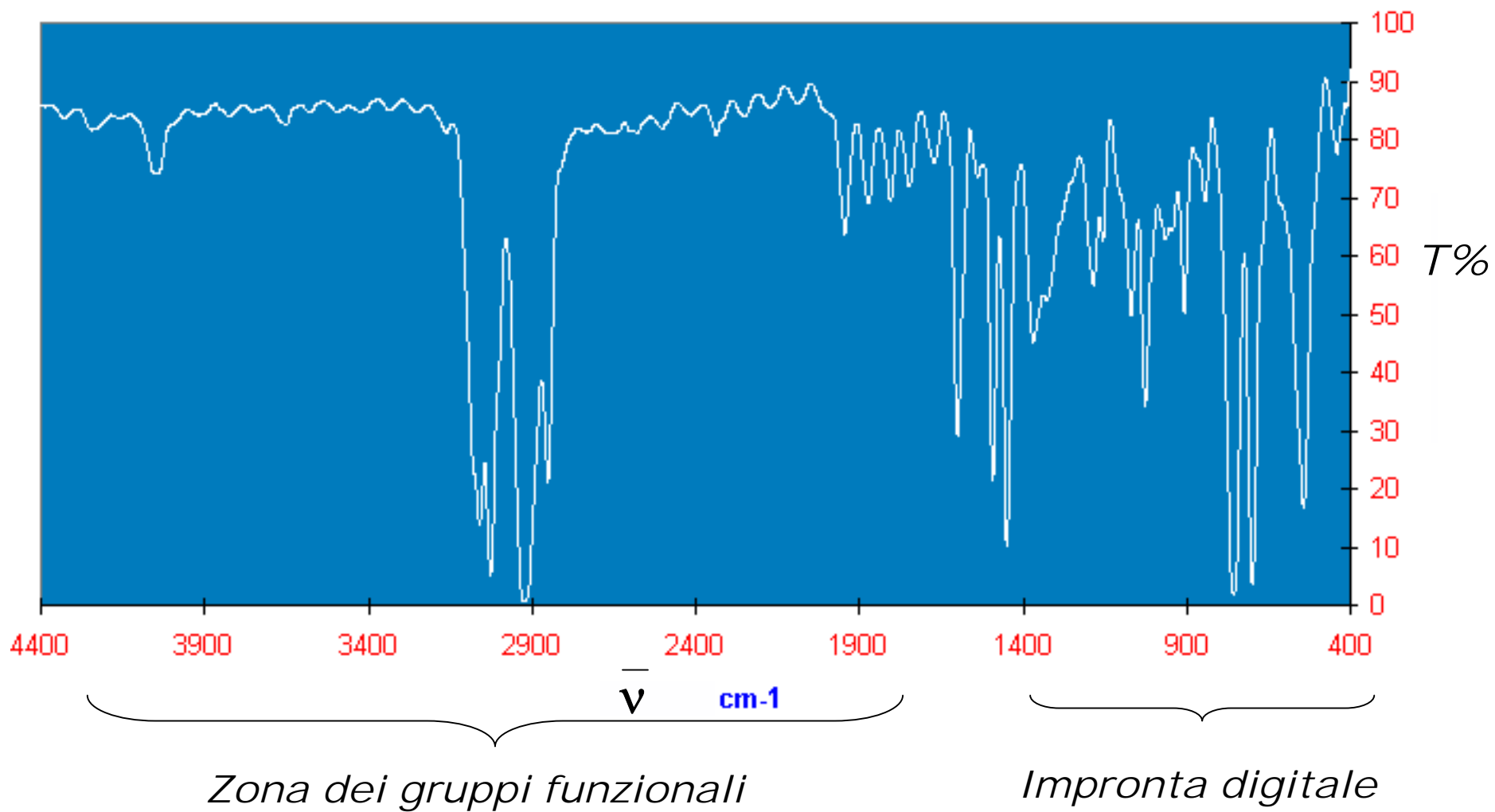
## Regioni nelle quali assorbono vari solventi

Solvente	assorbimento ( $\text{cm}^{-1}$ )	
$\text{CCl}_4$	700–850	
$\text{CS}_2$	1400–1600	2100–2200
$\text{CHCl}_3$	600–820	1175–1250
$\text{C}_2\text{Cl}_4$	750–950	
Benzene	600–750	3000–3100
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	600–820	1200–1300
Acetone	1100–1850	2800–3000
Cyclohexane	2600–3000	
Ethyl ether	1050–1200	2700–3000
Hexane, heptane	1400–1500	2800–3000
DMSO	900–1100	
Toluene	600–750	2800–3200

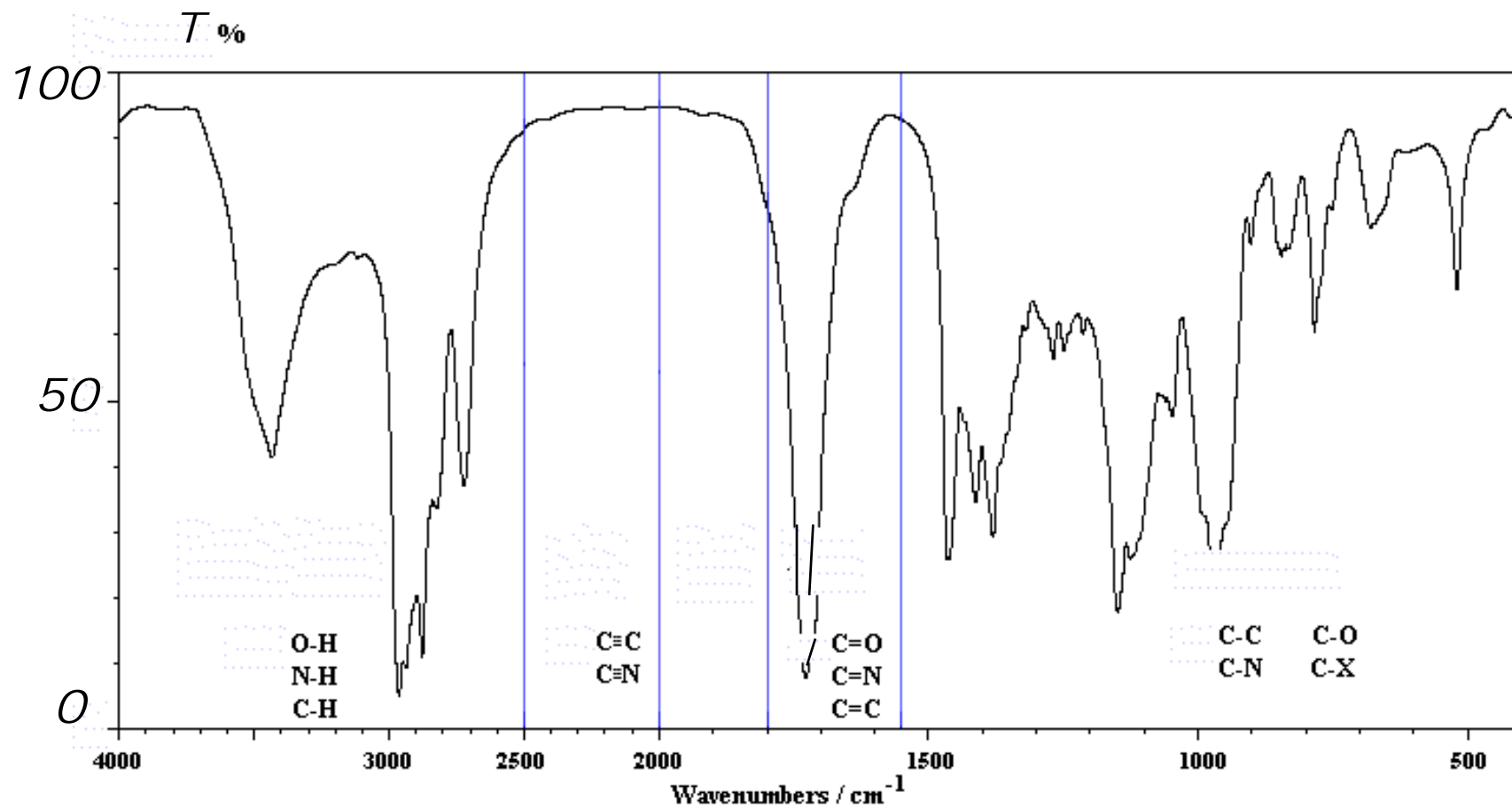
Spettro IR dell'etilbenzene  
In  $\text{CCl}_4$



## Un tipico spettro infrarosso



## Zone dei principali gruppi funzionale nello spettro IR





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

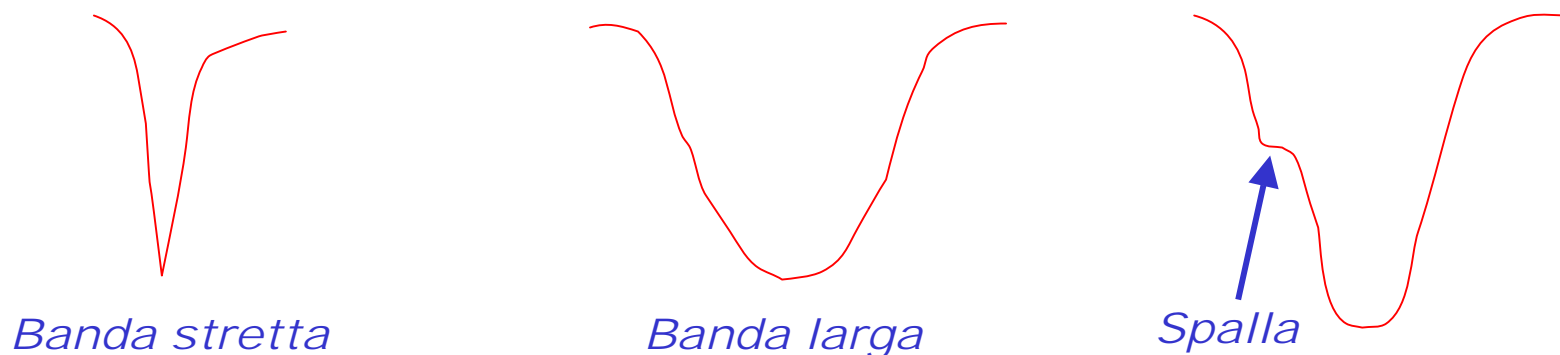
*Parametri da osservare:*

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

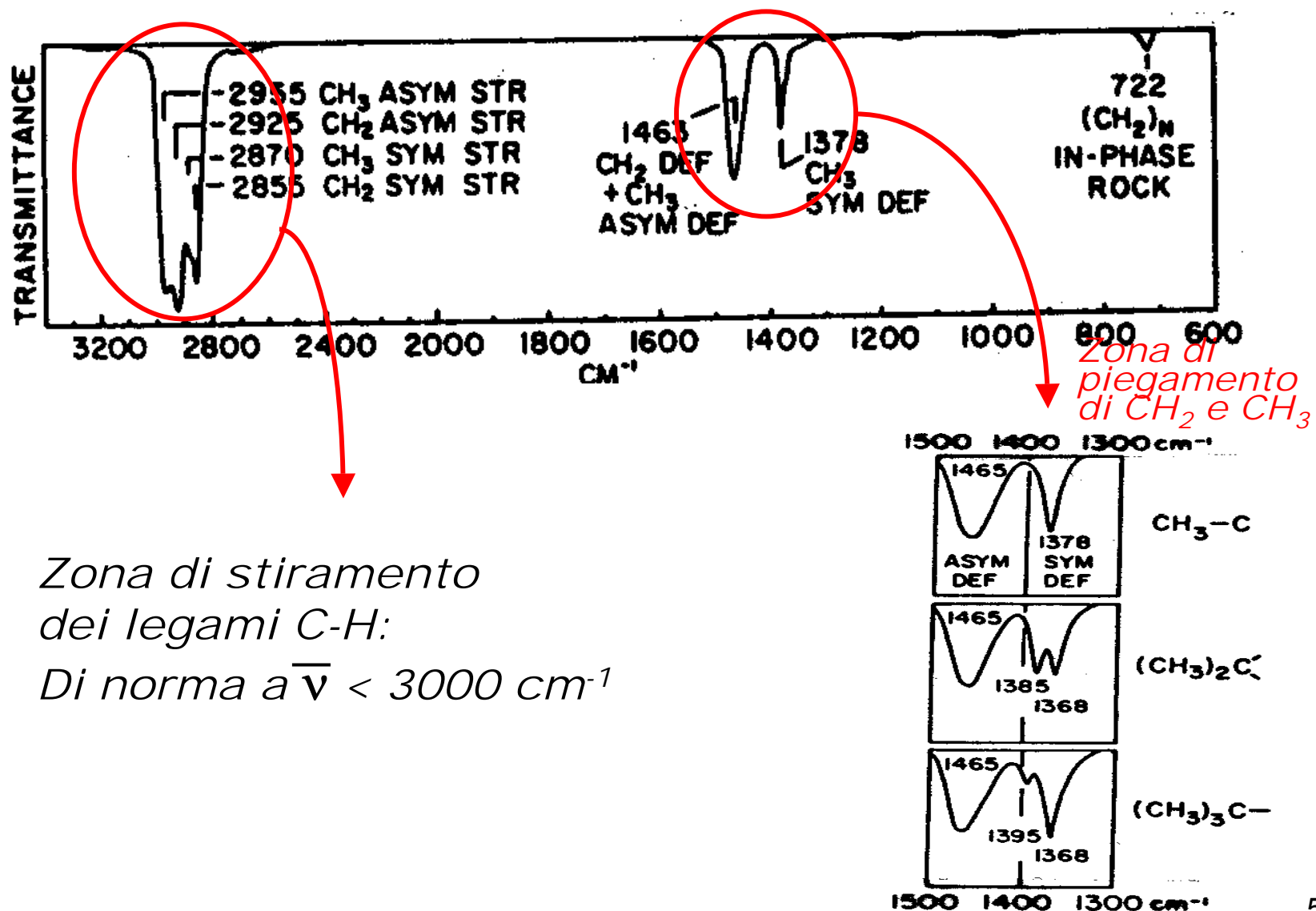
*Posizione: è legata all'energia della vibrazione*

*Intensità: è legata all'efficienza nel trasferimento di energia*

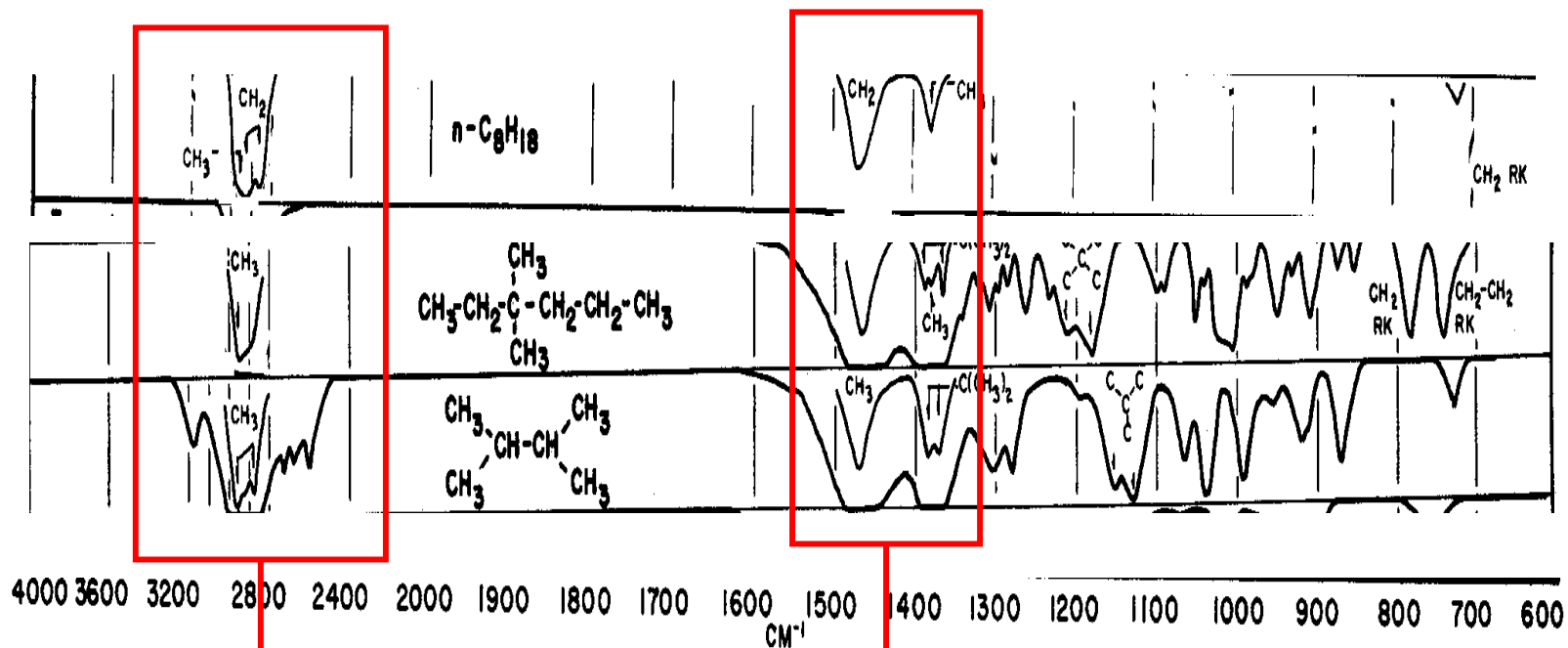
*Forma: è legata all'interazione del gruppo funzionale con l'intorno;*  
*gruppo funzionale "isolato" = banda stretta*  
*gruppo funzionale con forti interazioni = banda larga*



## Classi di composti: idrocarburi saturi



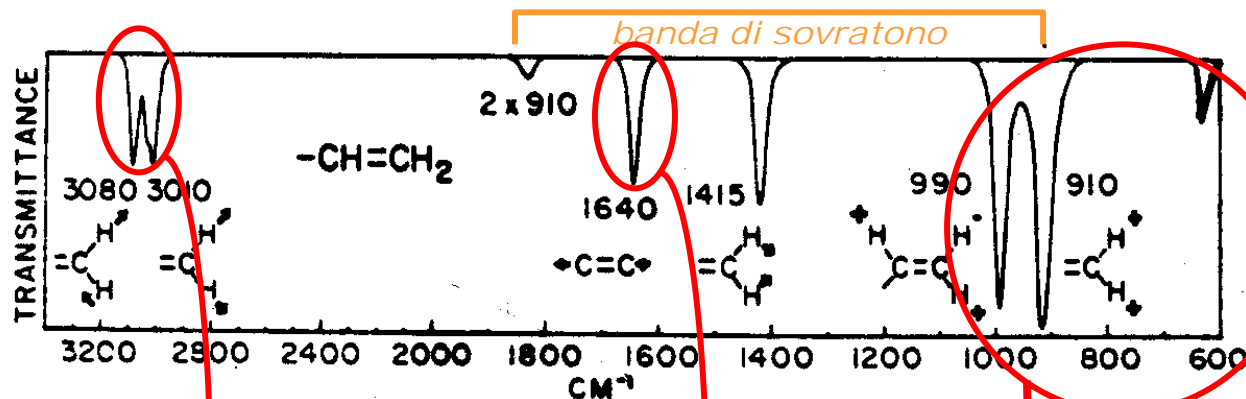
## Esempi di spettri IR di idrocarburi saturi



Zona di stiramento  
dei legami C-H

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

## Classi di composti: alcheni

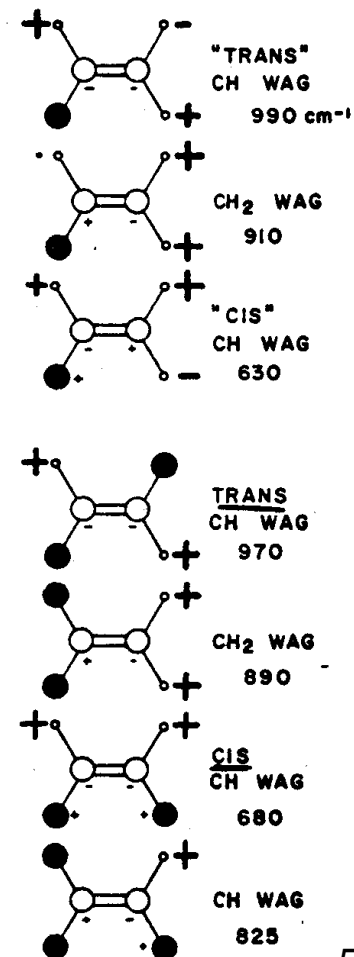


Stiramento dei gruppi C-H: di norma a  $\nu > 3000 \text{ cm}^{-1}$

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



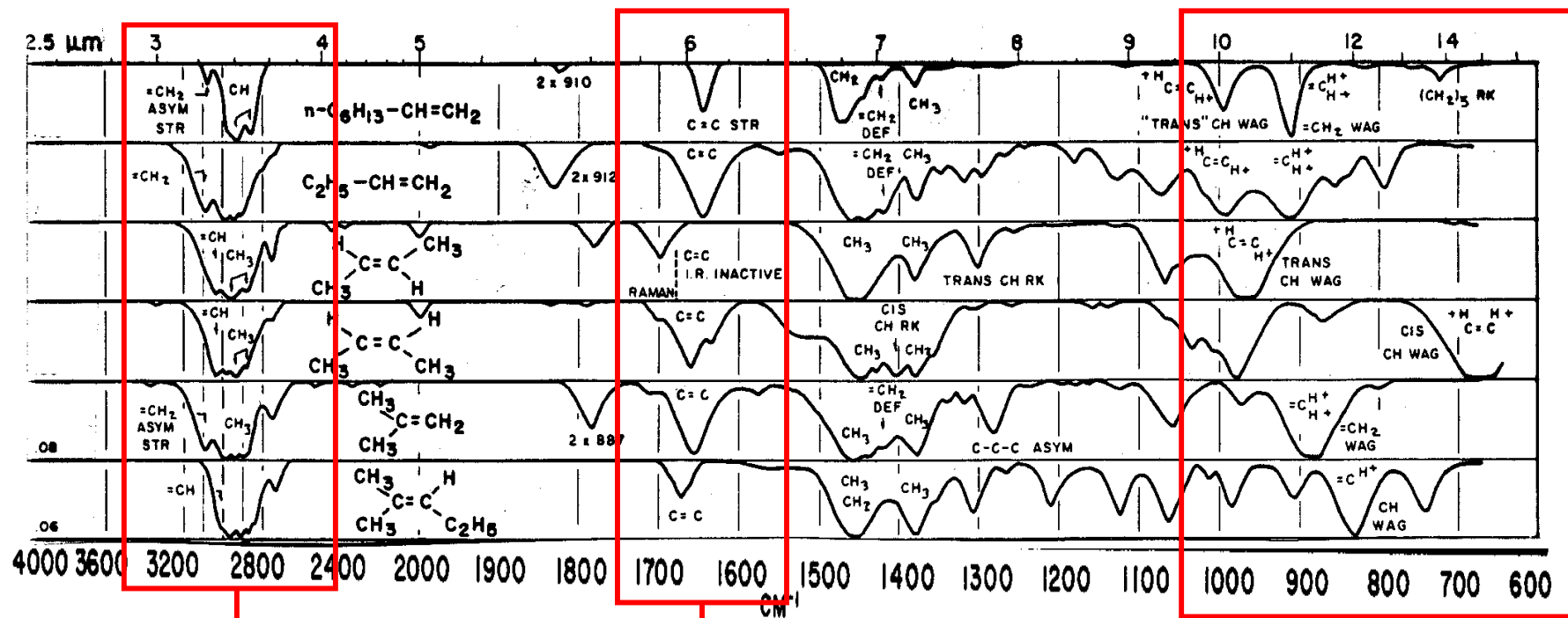
### Riassunto delle bande di piegamento fuori del piano

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



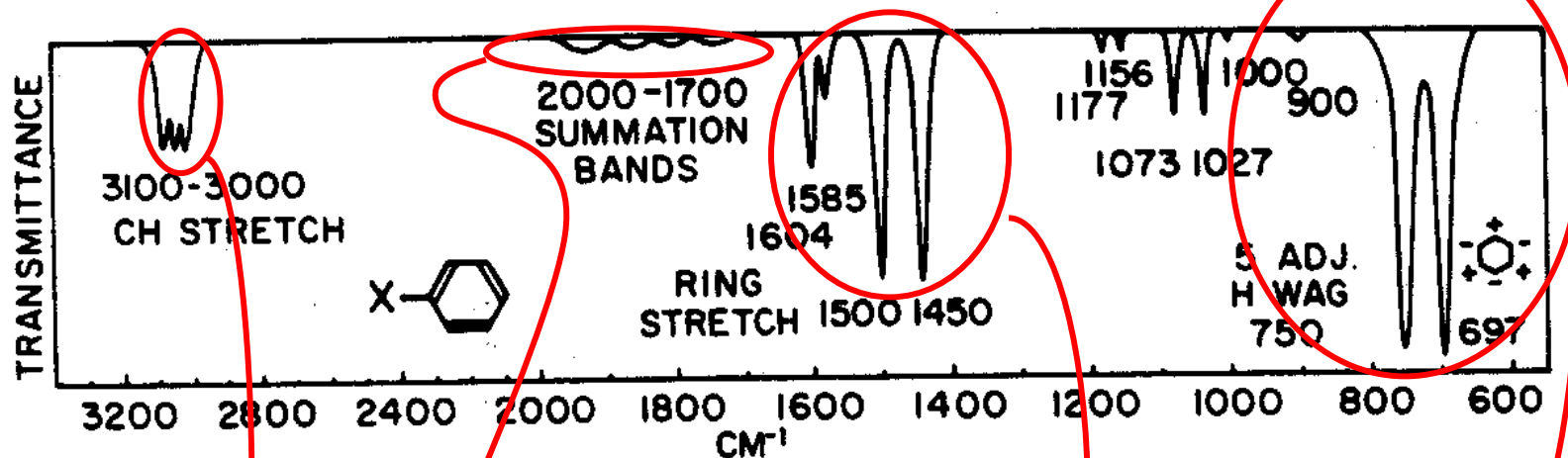
Zona di stiramento  
dei legami C-H

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

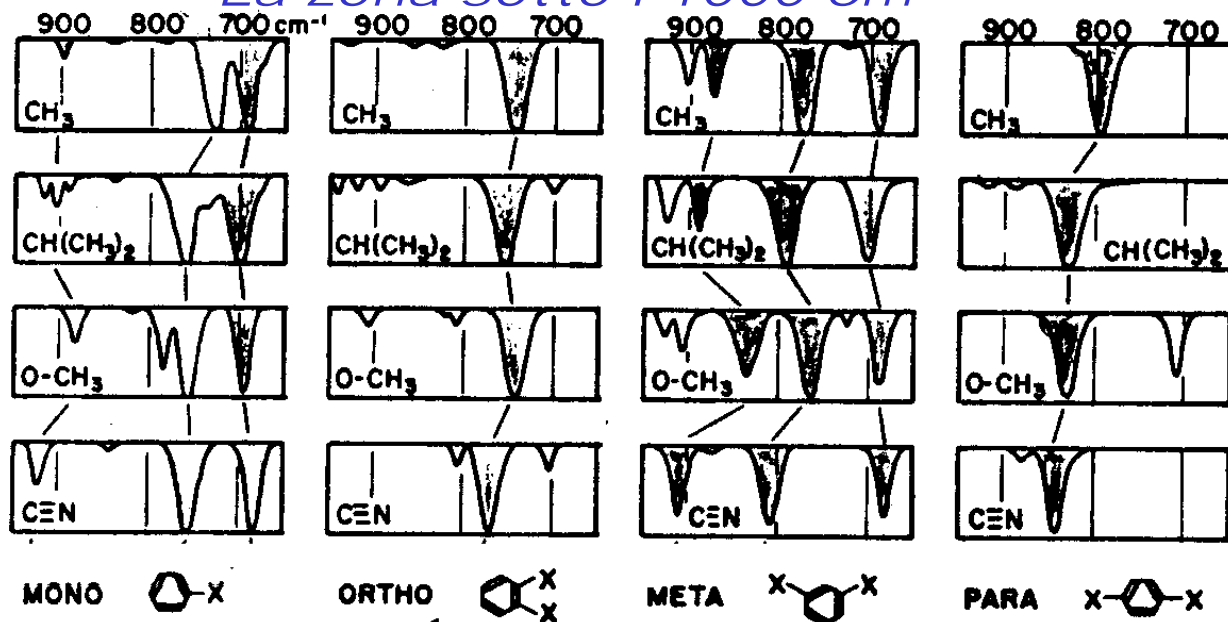
*Stiramento dei doppi legami (simm. e asimmm.)*

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

*Bande di sovratono e di somma*

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

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

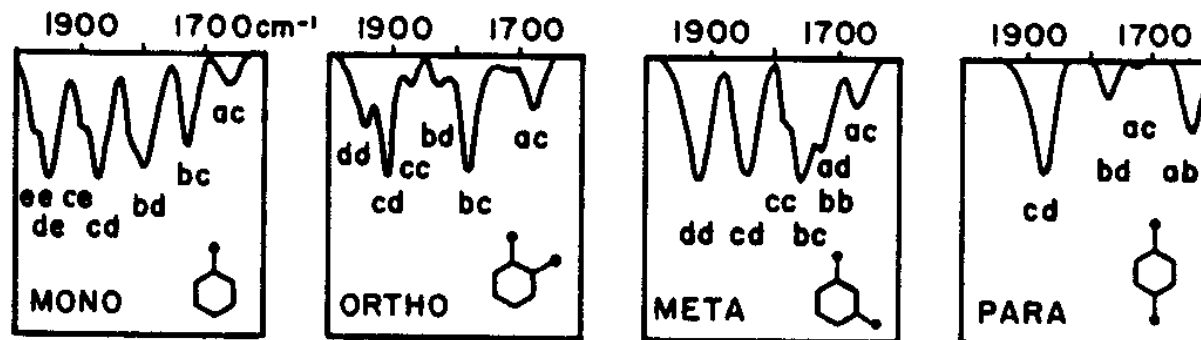


Monosostituito:  
2 bande (750, 700)

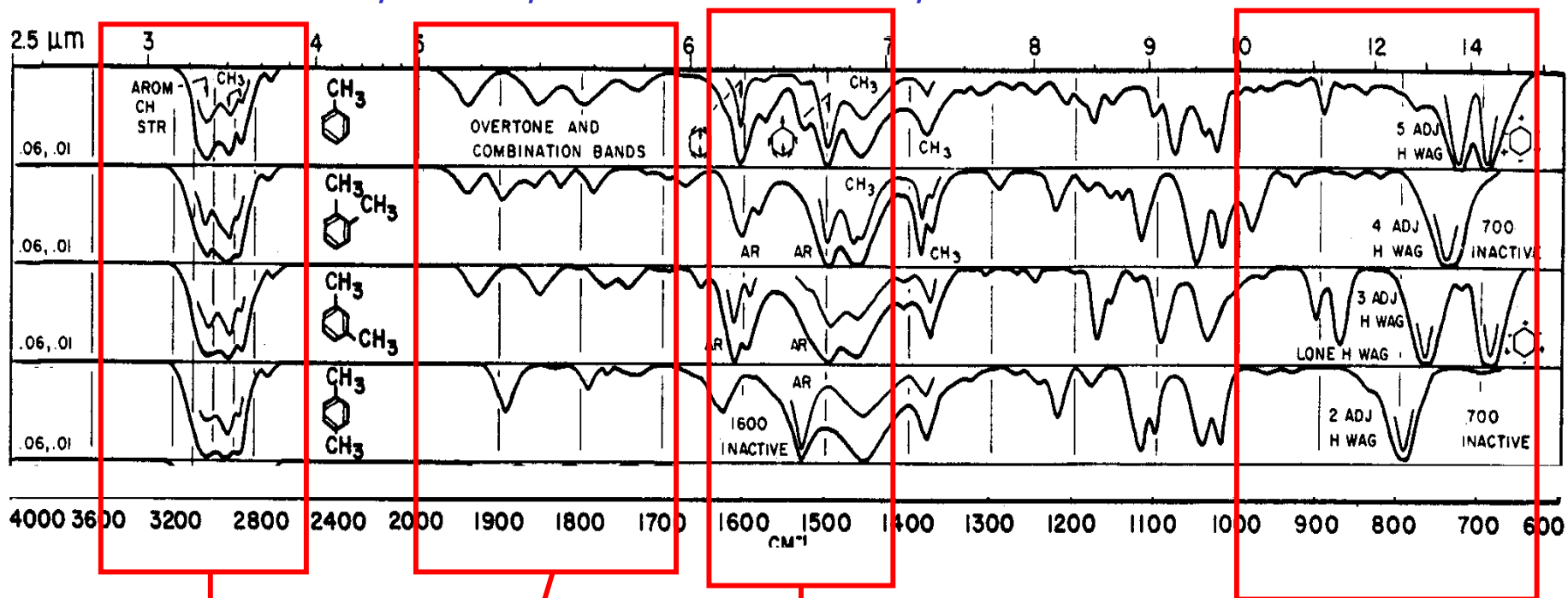
Disostituito:  
Orto - 1 banda (750)  
Para - 1 banda (850)  
Meta - 3 bande (900, 800, 700)

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

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



## Esempi di spettri IR di composti aromatici



Zona di stiramento  
dei legami C-H

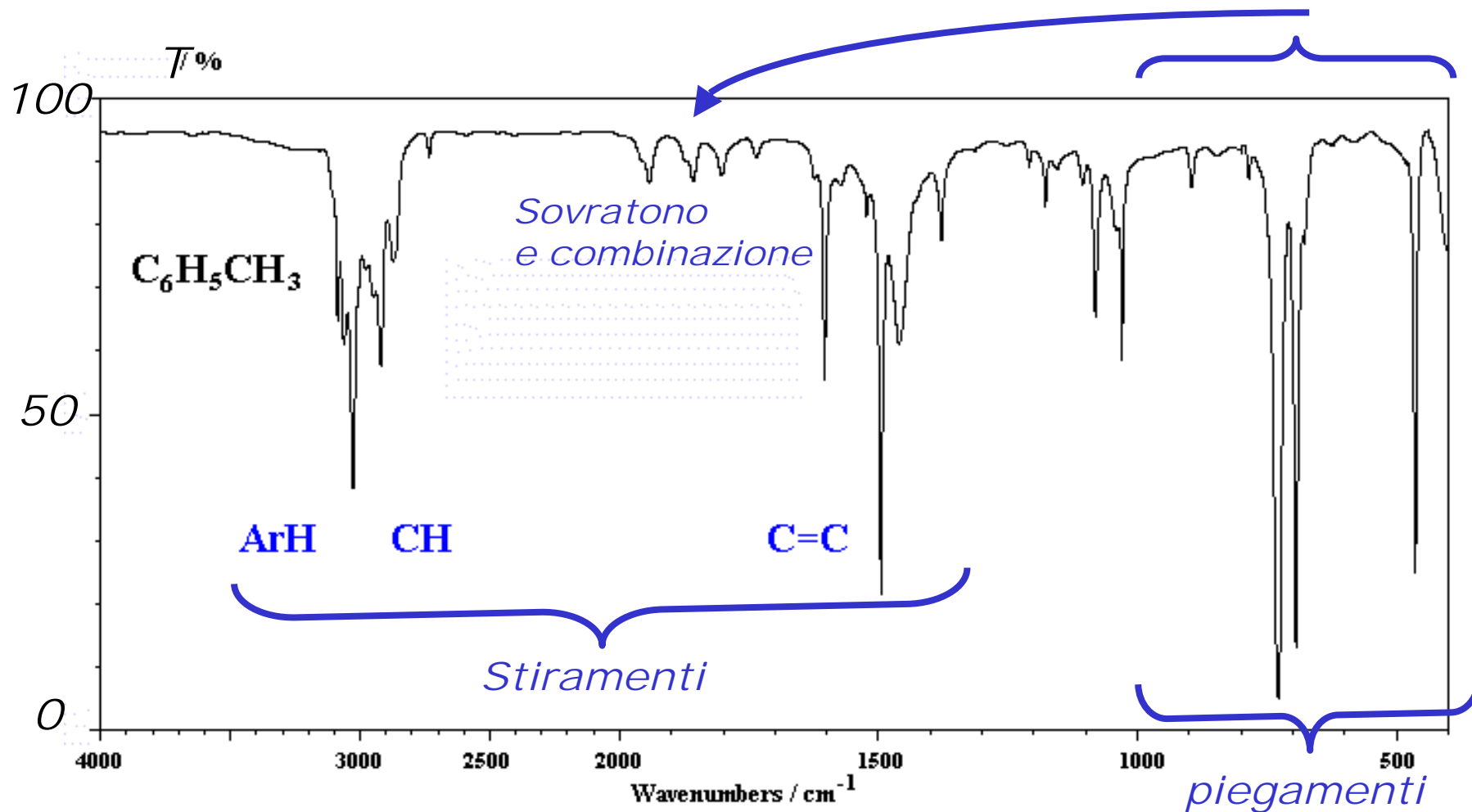
Zona di stiramento  
dei legami C=C

Zona 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:

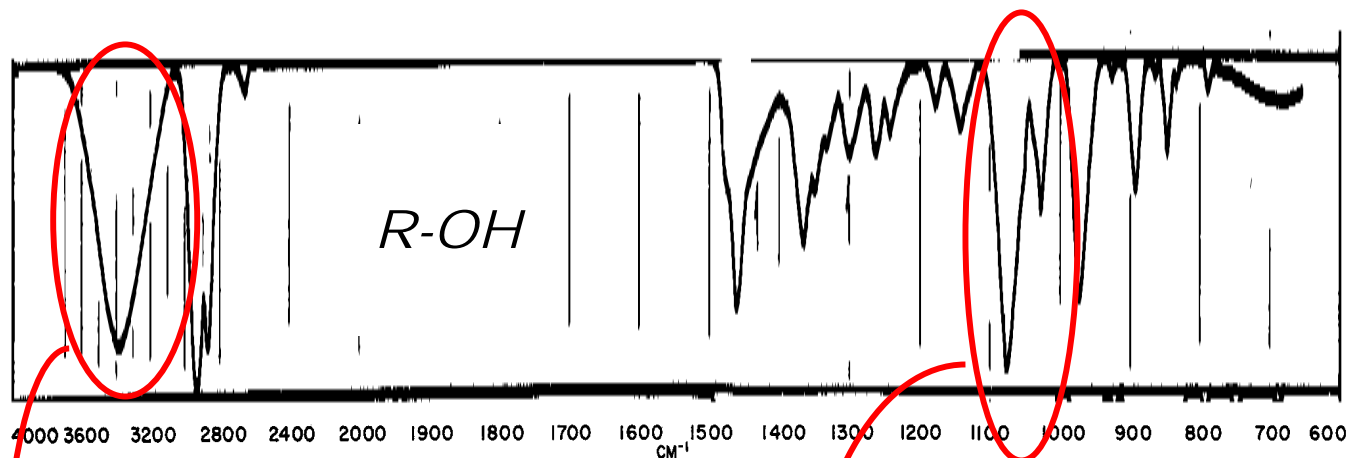
C-O-H e C-O-H

Gli eteri presentano invece il gruppo

C-O-C

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

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



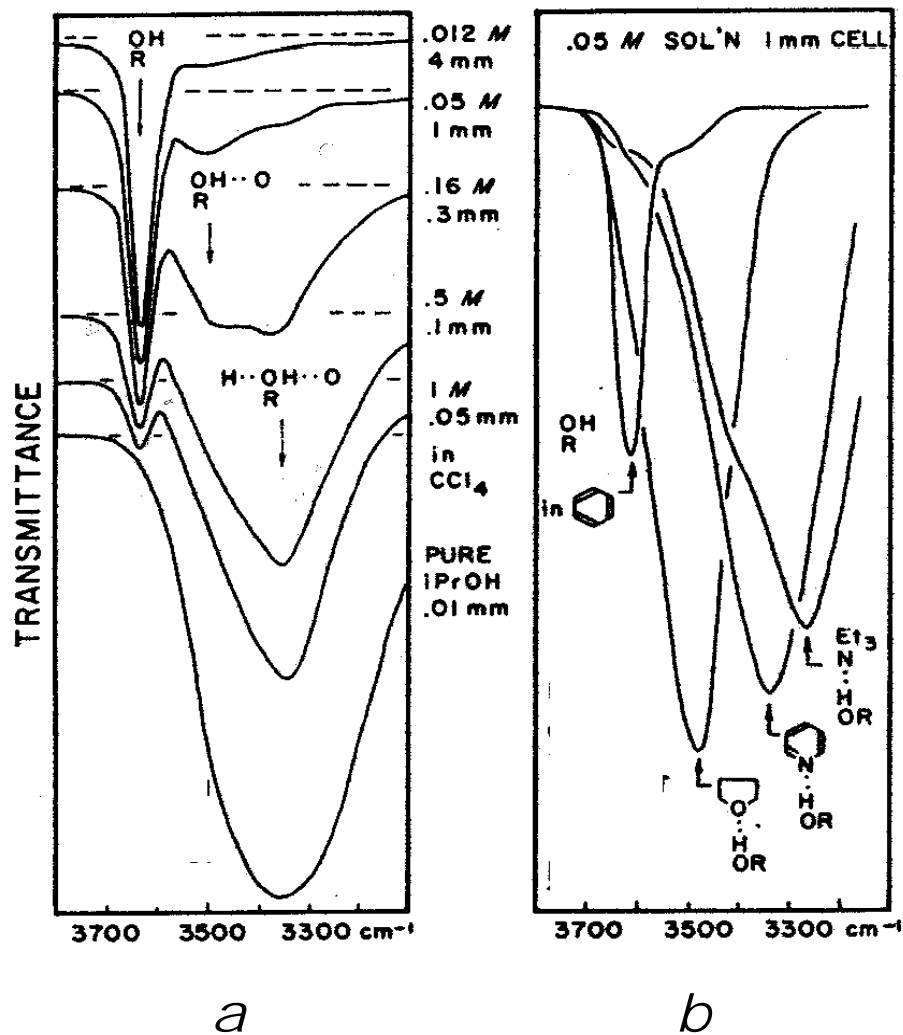
*Stiramento del gruppo O-H (legato a legame ad H)*

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  $\text{cm}^{-1}$ .

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

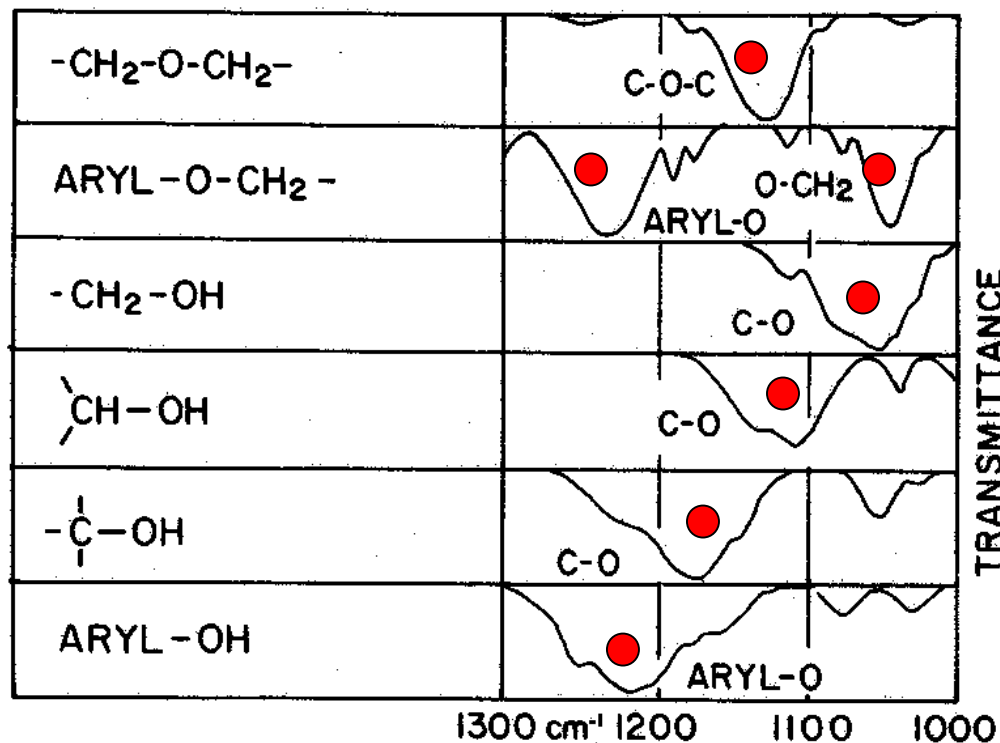
**O-H legato a legame ad H:** banda larga intensa centrata a circa 3300  $\text{cm}^{-1}$ .

La formazione del legame ad H dipende da:

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

## 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  $1^\circ$ ,  $2^\circ$  o  $3^\circ$ . 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

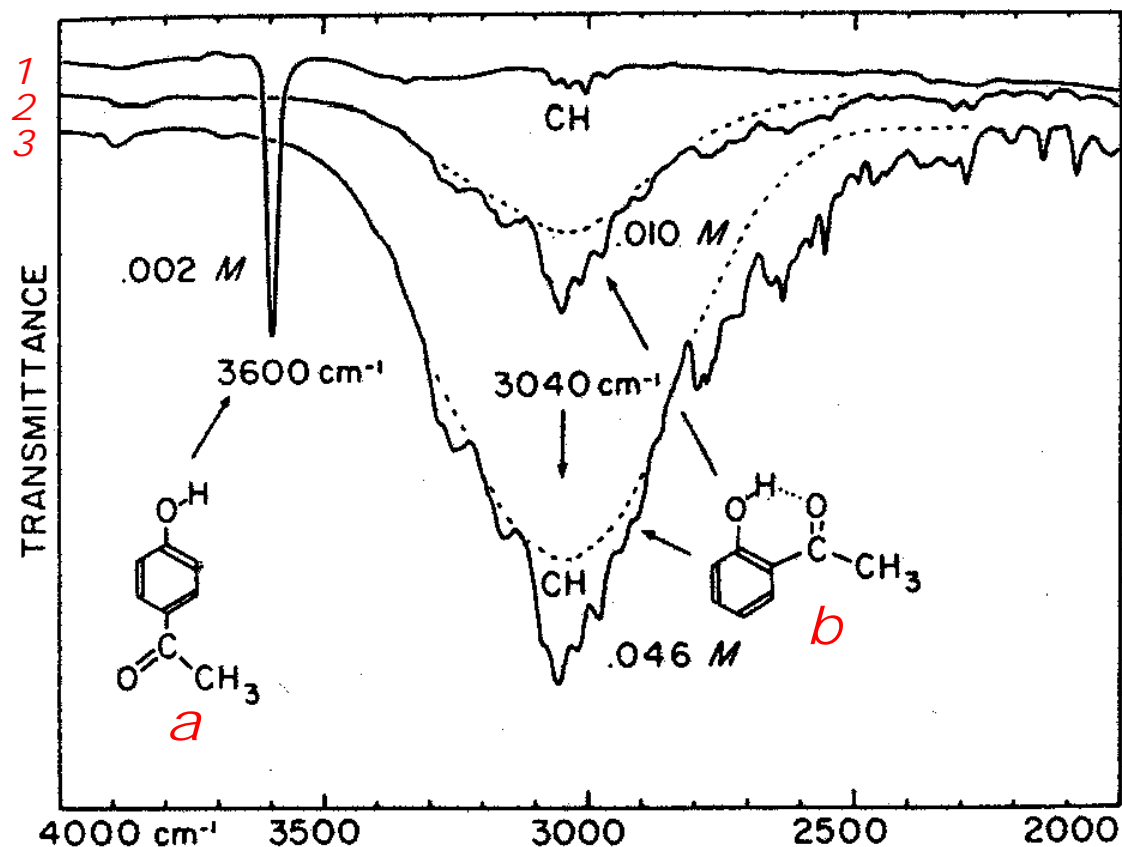
Alcol  $1^\circ$  ( $1000-1080\text{ cm}^{-1}$ )

Alcol  $2^\circ$  ( $1080-1130\text{ cm}^{-1}$ )

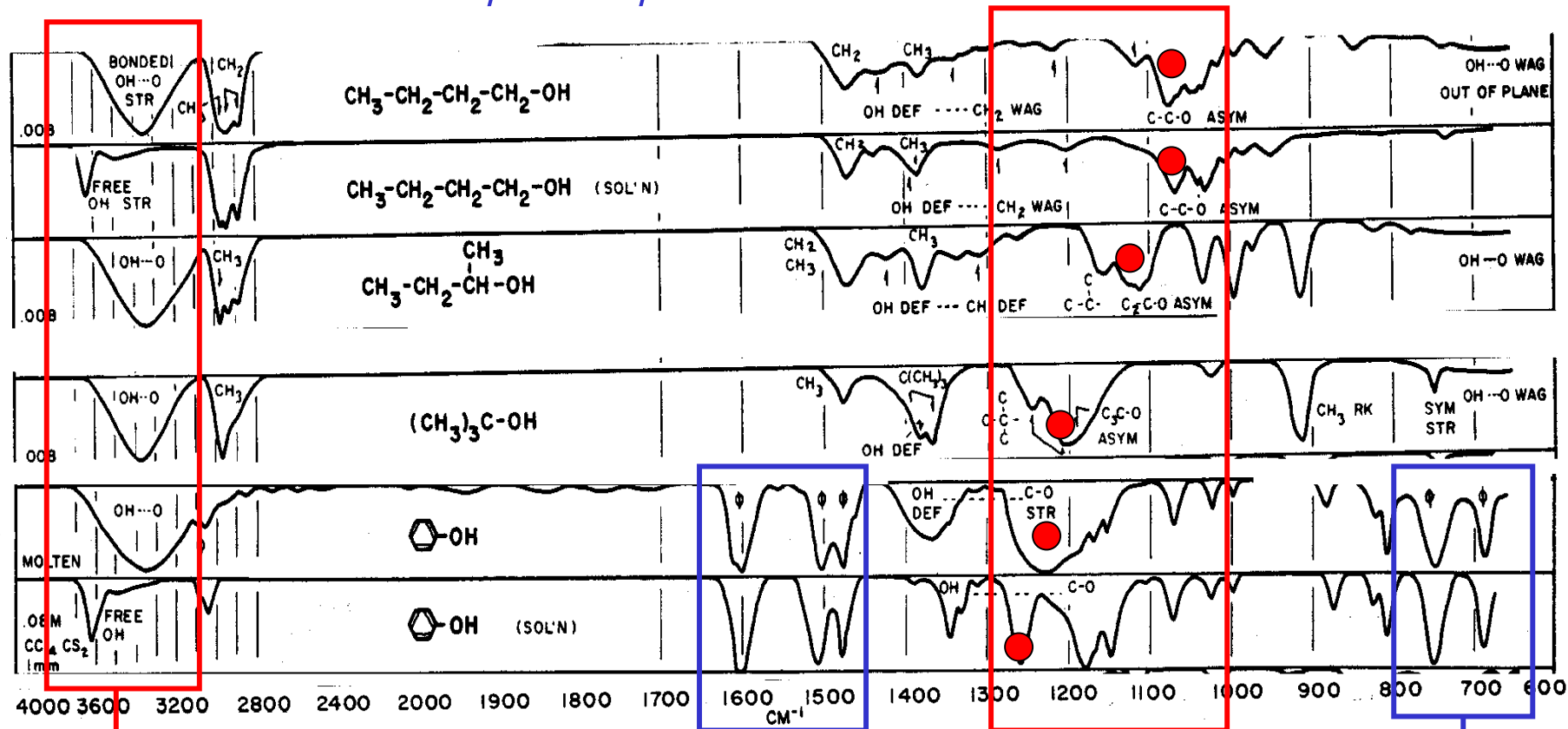
Alcol  $3^\circ$  ( $1130-1200\text{ cm}^{-1}$ )

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  $3300\text{ cm}^{-1}$ . 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

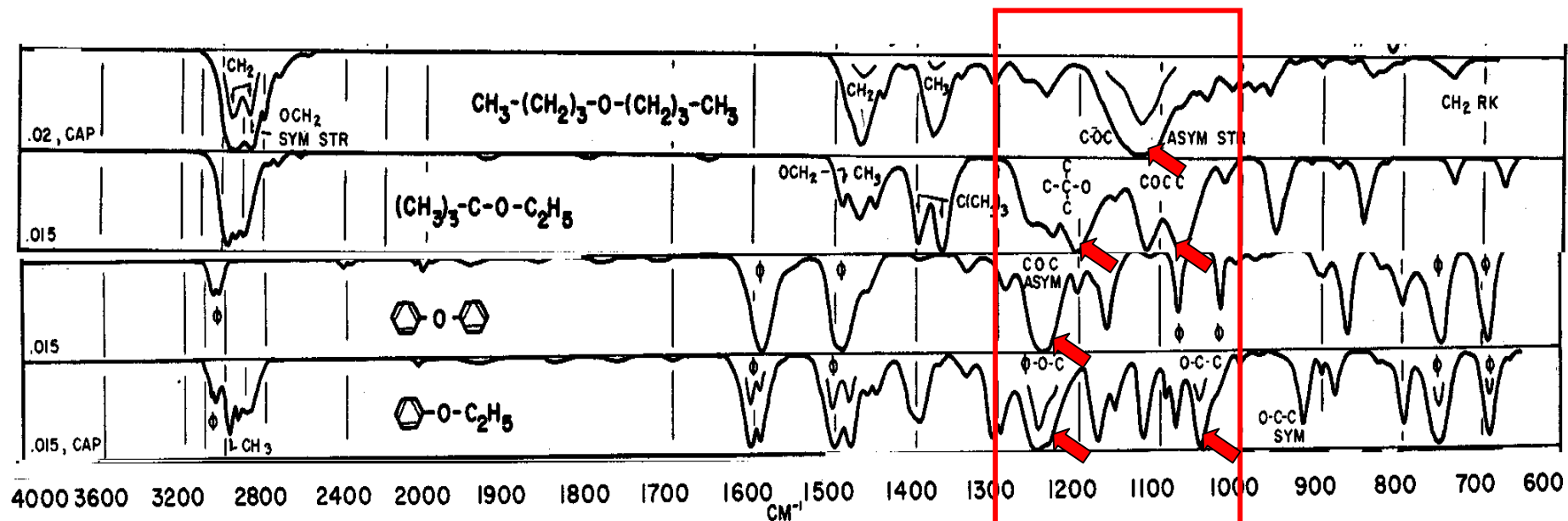


Zona di stiramento  
del gruppo O-H

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*