

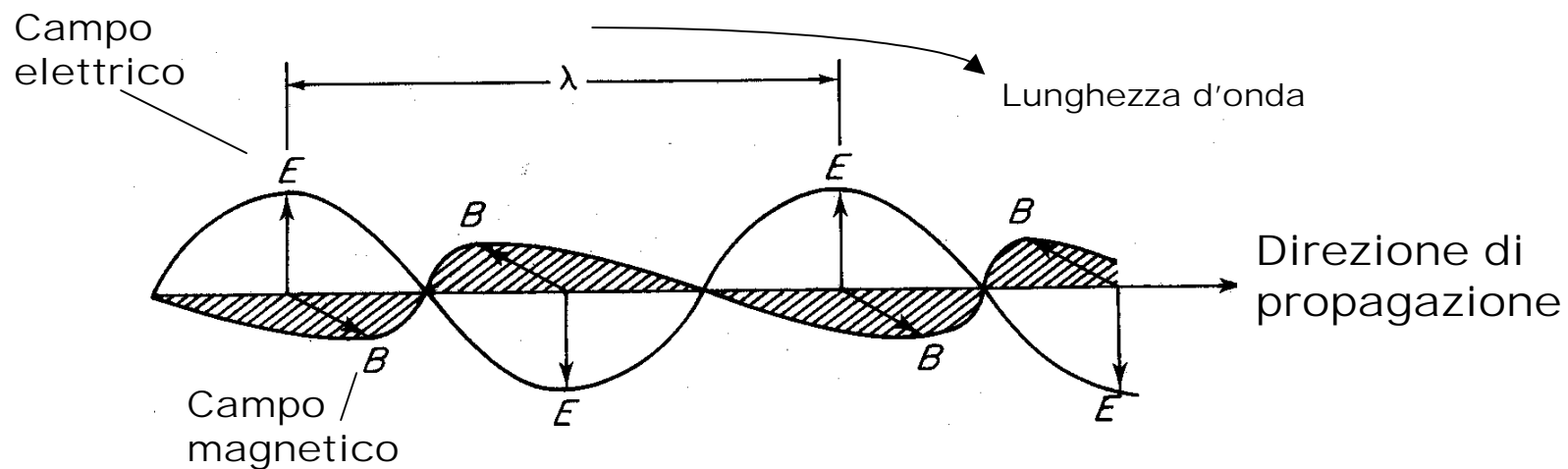
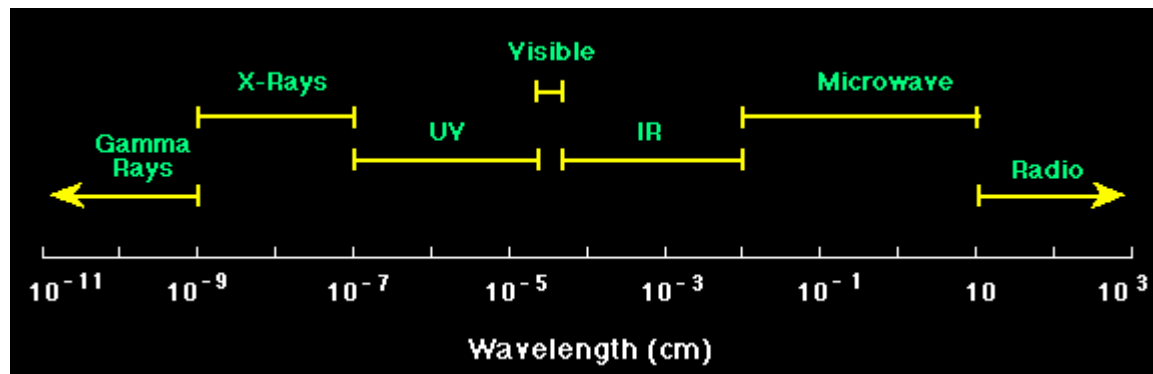
SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

Vibrazioni molecolari 400-4000 cm⁻¹

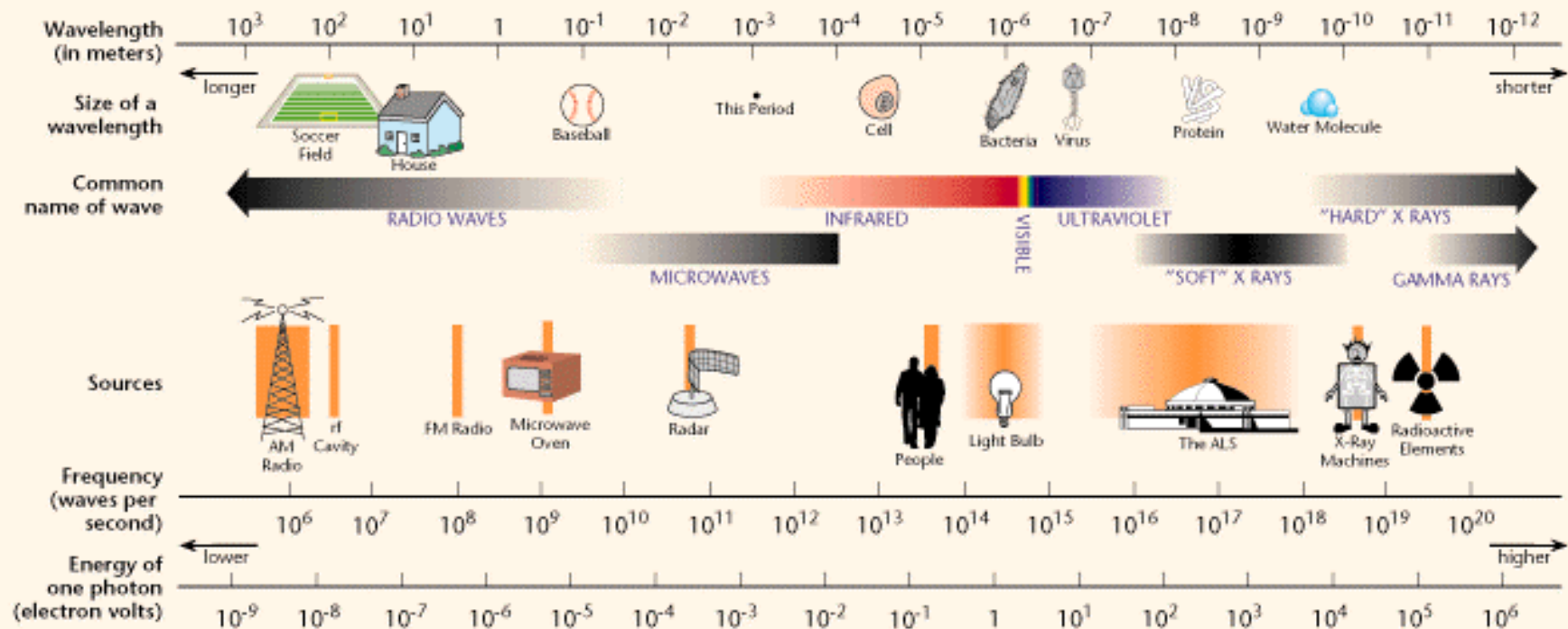
Spettri molto complessi anche per molecole semplici:

- ✓ **Riconoscimento sostanze incognite mediante correlazione picco a picco**
- ✓ **Riconoscimento gruppi funzionali**

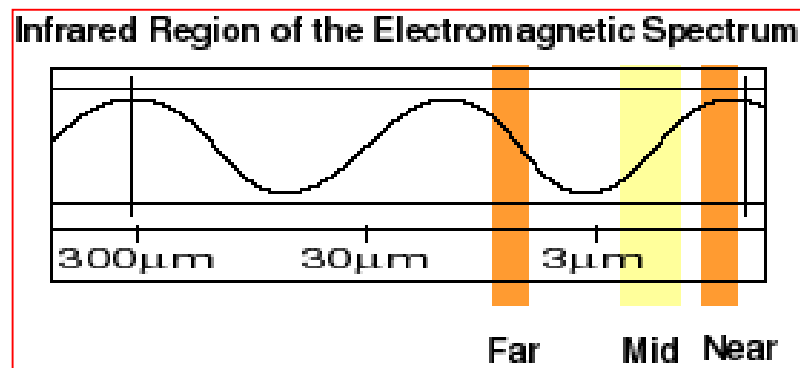
LO SPETTRO ELETTRONMAGNETICO



THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM

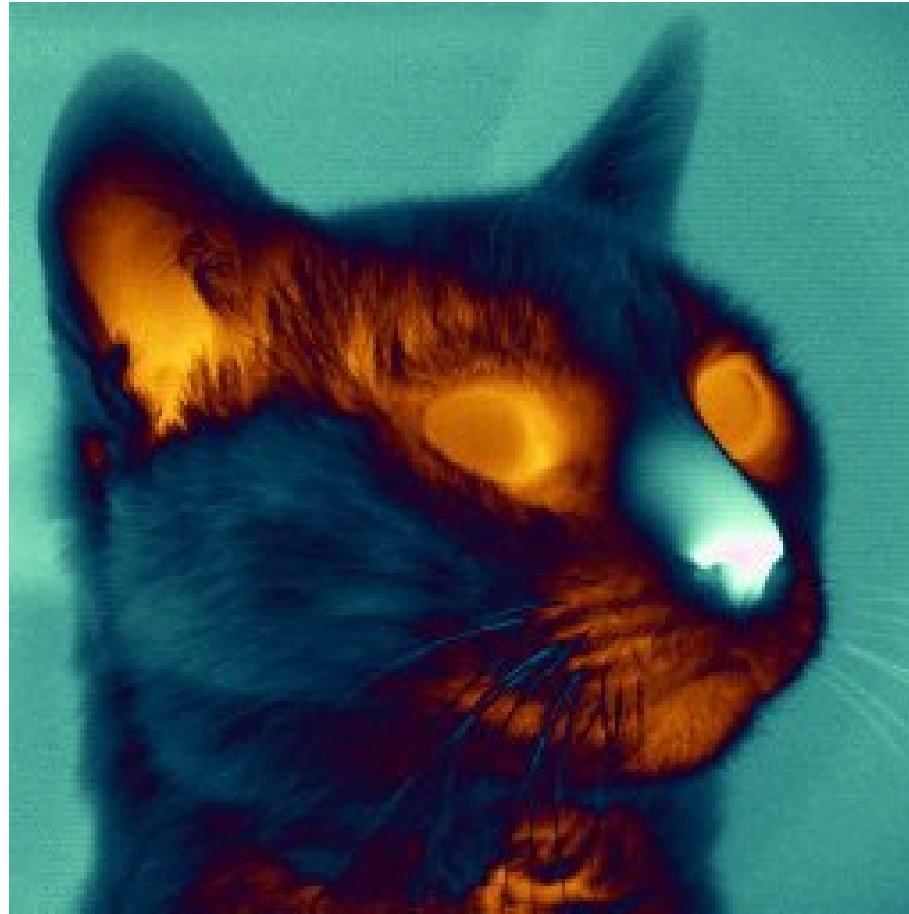


La Radiazione Infrarossa



Gli esseri umani, alla normale temperatura corporea, irradiano principalmente nella zona infrarossa ad una $\lambda = 10 \mu\text{m}$.

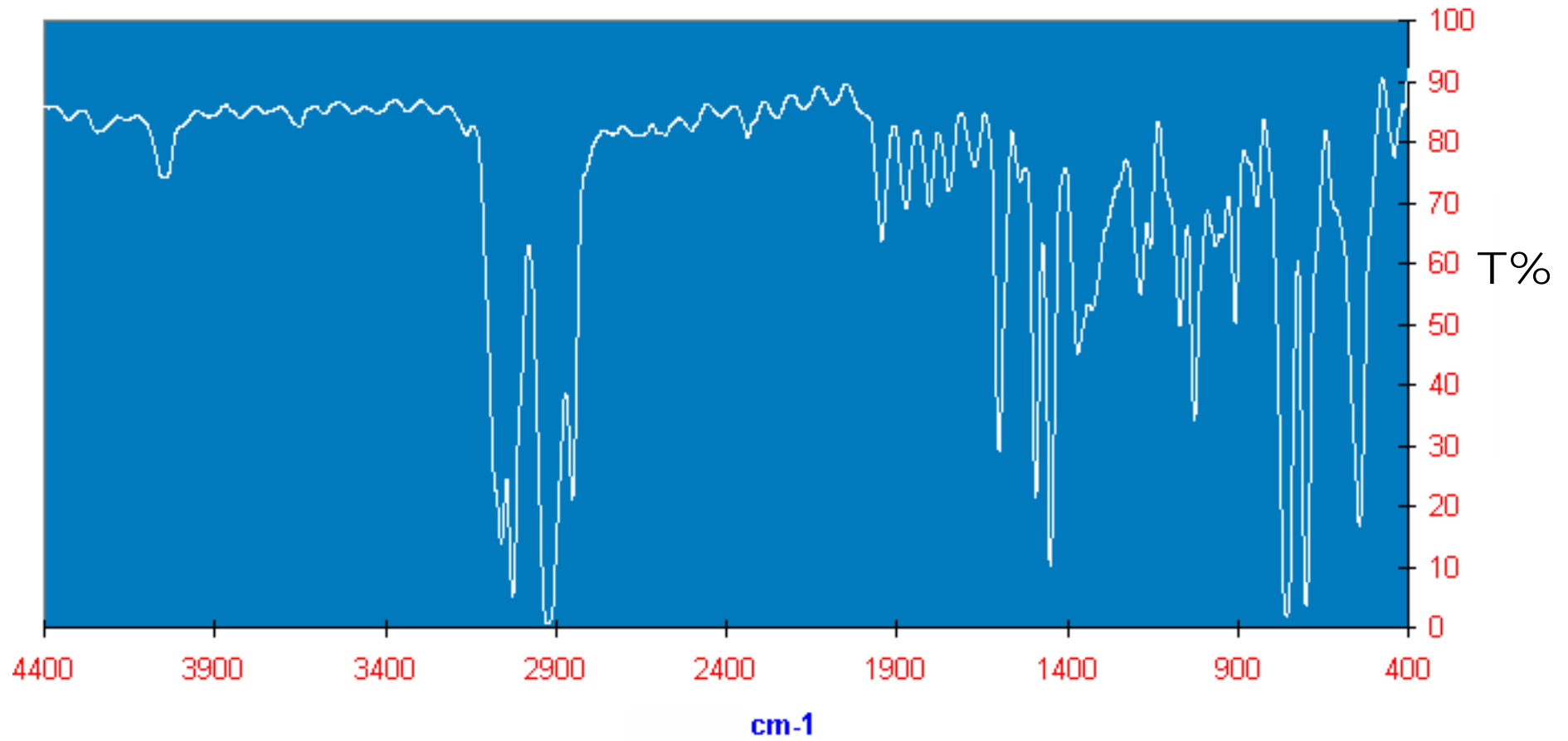
Quest'immagine mostra un uomo che regge un fiammifero acceso. Quale parte pensate sia più la calda? Come confrontate la temperatura degli occhiali con quella della sua mano?



Questa immagine all'infrarosso mostra in arancione le aree più calde mentre in blu-bianco quelle più fredde

E' una rappresentazione che possiamo interpretare con i nostri occhi e che ci fornisce informazioni diverse da quelle che normalmente possiamo acquisire con i nostri occhi

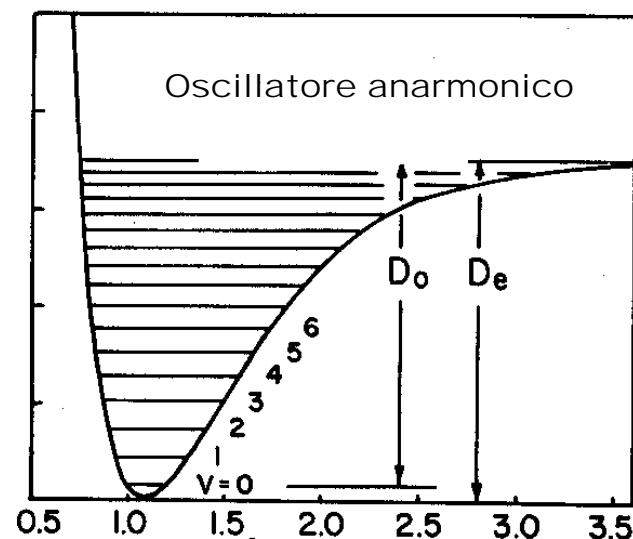
Un tipico spettro infrarosso



Teoria Spettroscopia Infrarossa

- La radiazione IR con numeri d'onda $< 100 \text{ cm}^{-1}$ viene assorbita da molecole organiche e convertita in energia **rotazionale**. Questo assorbimento è quantizzato quindi questo spettro è costituito da linee separate.

- La radiazione IR con numeri d'onda nell'intervallo $10\,000\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$ viene assorbita da molecole organiche e convertita in **energia vibrazionale**. Anche questo assorbimento è **quantizzato** ma gli spettri vibrazionali presentano delle **bande** piuttosto che delle linee perché **una singola variazione di energia vibrazionale è associata ad un certo numero di livelli di energia rotazionale**.



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

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

Intensità delle bande:

Trasmittanza (T): rapporto tra potenza radiante trasmessa da un campione e la potenza radiante incidente sul campione.

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

Le intensità si esprimono in genere in termini semiquantitativi
s= forte (strong) **m= media (medium)** **w= debole (weak)**

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

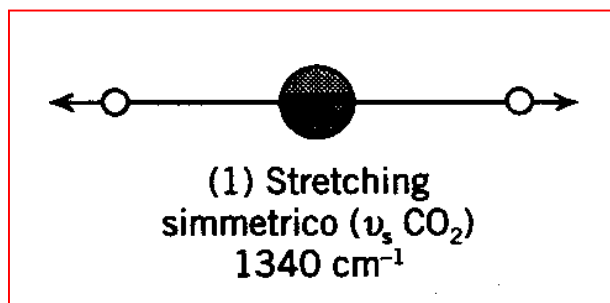
Vi sono due modi di vibrazione molecolare:

Stretching (stiramento): movimento ritmico lungo l'asse di legame che modifica la distanza interatomica

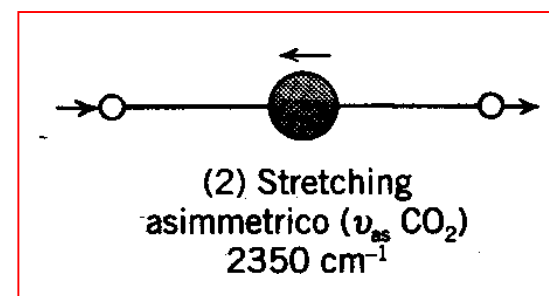
Bending (piegamento): variazione di un angolo di legame o un movimento di un gruppo di atomi rispetto al resto della molecola

Non tutti i modi normali di vibrazione sono attivi all'IR:

perché una vibrazione sia attiva (cioè vi sia trasferimento di energia dalla radiazione alla molecola) deve variare il momento di dipolo della molecola nel corso della vibrazione

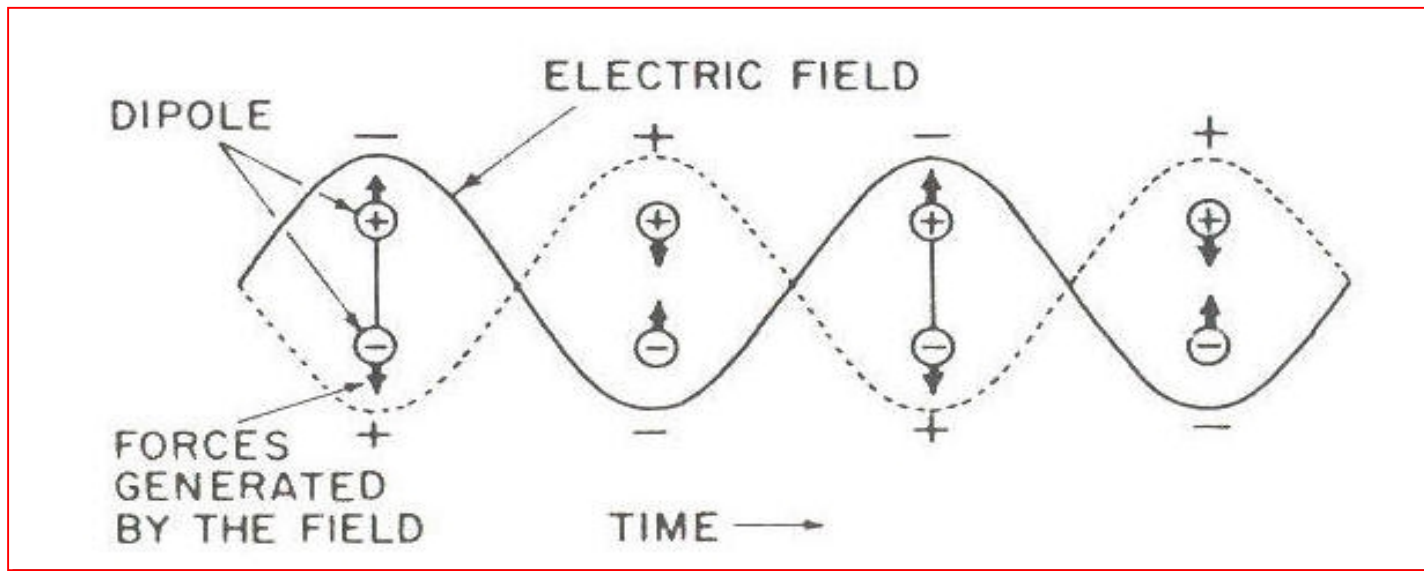


La vibrazione (1) della CO₂ non è attiva all'IR perché non comporta variazione del momento di dipolo



La vibrazione (2) della CO₂ è attiva all'IR perché comporta variazione del momento di dipolo

Il campo elettrico alternante, prodotto dal cambiamento di distribuzione di carica, accoppia la vibrazione della molecola al campo oscillante della radiazione elettromagnetica



Numero di moti vibrazionali

Una molecola ha tanti gradi di libertà quanti sono i gradi di libertà degli atomi che la compongono

Ogni atomo: 3 gradi di libertà corrispondenti alle coordinate cartesiane (x, y, z) che descrivono la sua posizione relativa

Per una molecola di n atomi:

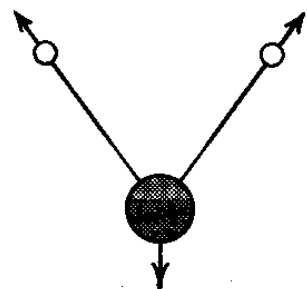
$$\text{Vibrazioni Fondamentali} = 3n - (3 + 3[2])$$

Gradi di libertà traslazionali
del baricentro

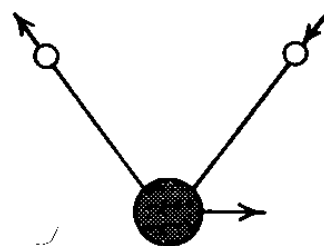
Gradi di libertà rotazionali
del baricentro
(solo 2 per le molecole lineari)

Molecola non-lineare e triatomica (H₂O)

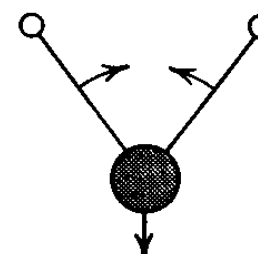
Vibrazioni Fondamentali = $9 - 6 = 3$



Stretching
simmetrico (ν_s OH)
3652 cm⁻¹



Stretching
asimmetrico (ν_{as} OH)
3756 cm⁻¹

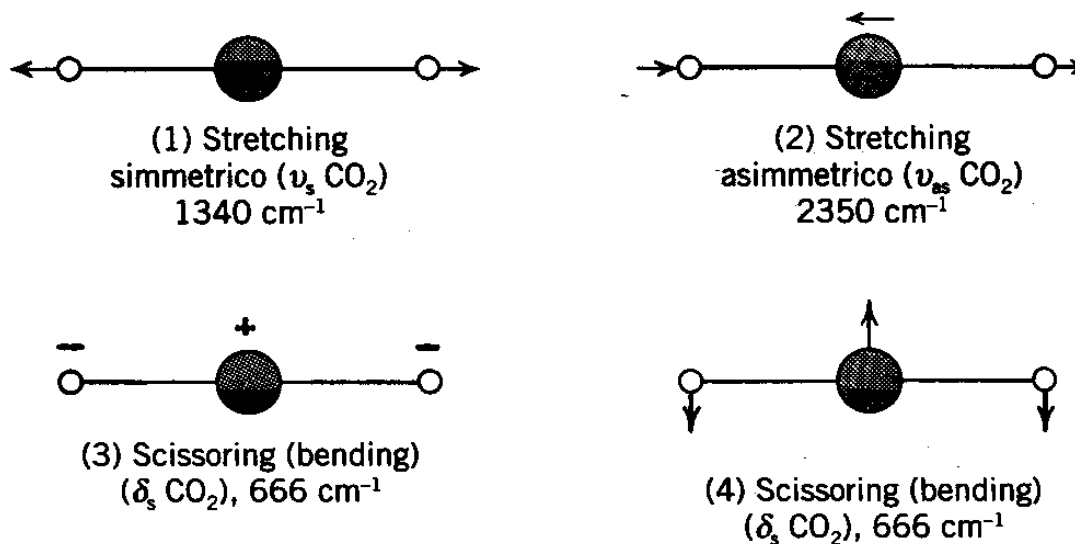


Scissoring
(δ_s HOH)
1596 cm⁻¹

Simbologia: stretching (ν_s o ν_{as}) e scissoring (δ_s)

Molecola lineare triatomica (CO₂)

Vibrazioni Fondamentali = $9 - 5 = 4$

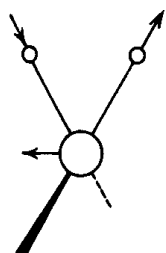


Simbologia: stretching (ν_s o ν_{as}) e scissoring (δ_s)

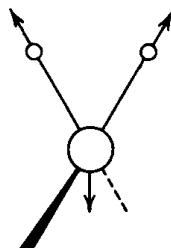
La vibrazione di ν_s non è IR attiva perché non produce nessuna variazione del momento dipolare della molecola

Gruppo AX₂ (CH₂ in una catena idrocarburica)

Non possiamo utilizzare la formula per determinare le vibrazioni fondamentali poiché il gruppo rappresenta solo una parte di una molecola

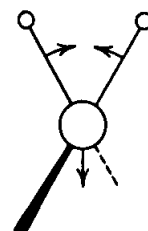


Stretching
asimmetrico
(ν_{as} CH₂)
~ 2926 cm⁻¹

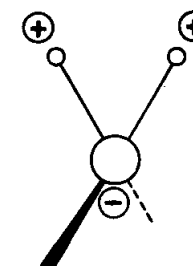


Stretching
simmetrico
(ν_{s} CH₂)
~ 2853 cm⁻¹

VIBRAZIONI DI STRETCHING

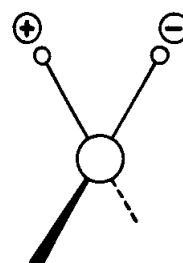


Bending o scissoring
nel piano
(δ_s CH₂)
~ 1465 cm⁻¹

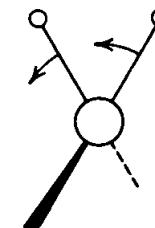


Bending o wagging
fuori dal piano
(ω CH₂)
1350-1150 cm⁻¹

Simbologia: wagging (ω),
twisting (τ) e rocking (ρ)



Bending o twisting
fuori dal piano
(τ CH₂)
1350-1150 cm⁻¹



Bending o rocking
nel piano
(ρ CH₂)
~ 720 cm⁻¹

VIBRAZIONI DI BENDING

Il numero teorico di vibrazioni fondamentali raramente viene osservato

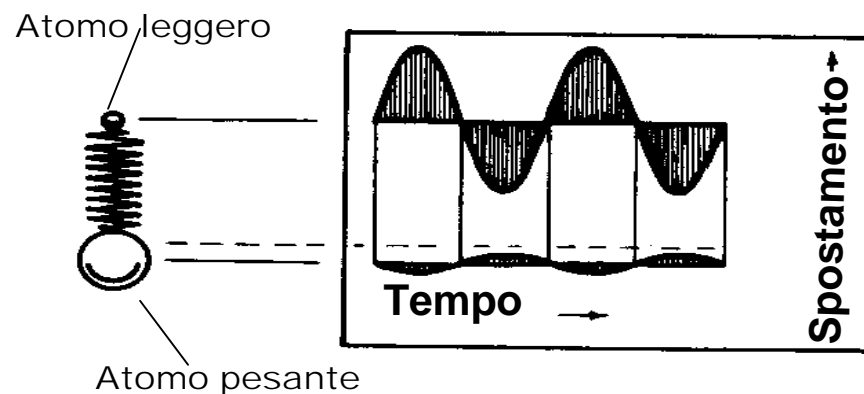
Aumentano il numero di bande:

- ❖ **Overtone (armoniche di un data frequenza) e**
- ❖ **Toni di combinazione (somma di altre due vibrazioni)**

Diminuiscono il numero di bande:

- ❖ **Vibrazioni fondamentali che cadono al di fuori della zona 4000-400 cm^{-1}**
- ❖ **Vibrazioni fondamentali deboli**
- ❖ **Vibrazioni fondamentali molto vicine da confondersi (coalescenza)**
- ❖ **Bande degeneri causate da diversi assorbimenti della stessa vibrazione in molecole molto simmetriche**
- ❖ **Vibrazioni fondamentali non attive all'IR**

Modello Meccanico della Vibrazione di una Molecola



Modello meccanico del modo normale di vibrazione di una molecola biatomica

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left[\frac{f}{(M_x M_y) / (M_x + M_y)} \right]^{1/2}$$

$\bar{\nu}$ = frequenza di vibrazione (cm⁻¹)

c = velocità della luce

$F (K)$ = costante di forza di legame (dine/cm)

Descrizione classica della vibrazione

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

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

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} = \text{massa ridotta}$$

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

Calcolo frequenze di stretching

C-H

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

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

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

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

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

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

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

C-D

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

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

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

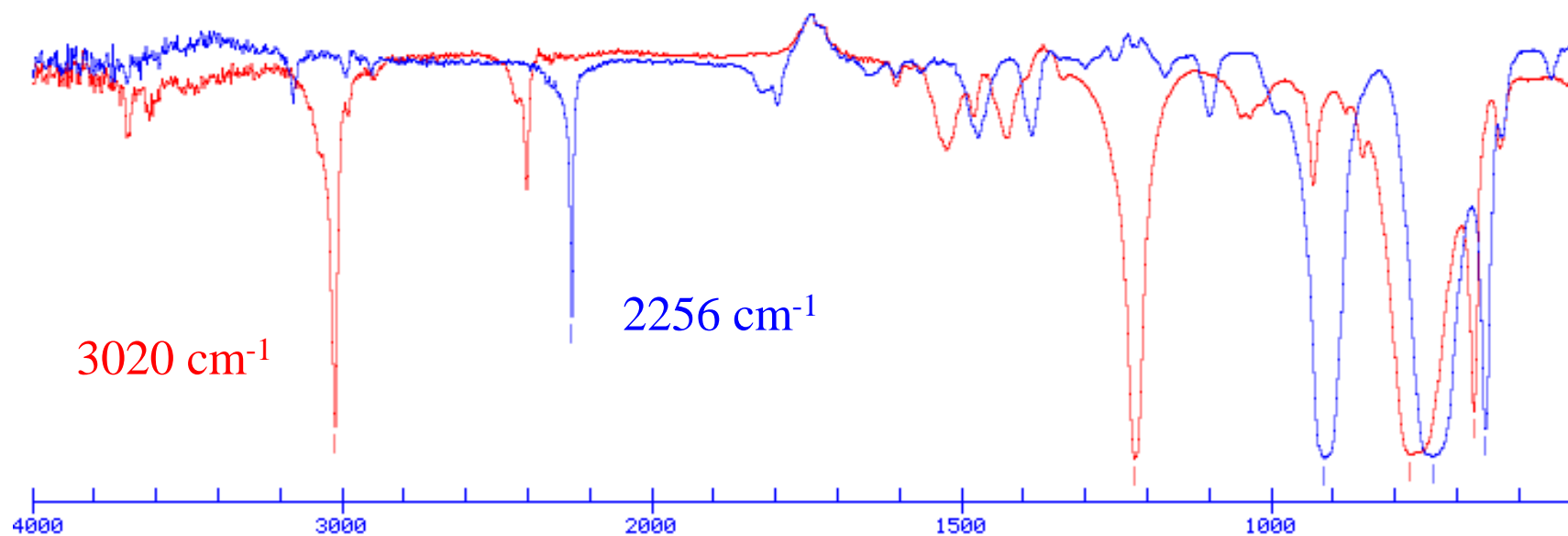
$$\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{1.71}} = 2228 \text{ cm}^{-1}$$

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

Esempio: gruppo funzionale

C-H e C-D

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



Frequenze di stretching dei principali gruppi funzionali

Tipo di legame	Regione di assorbimento (cm⁻¹)
C—C, C—O, C—N	1300-800
C=C, C=O, C=N, N=O	1900-1500
C≡C, C≡N	2300-2000
C—H, O—H, N—H	3800-2700

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

K= 5 x 10⁵ dine/cm

legame singolo

K= 10 x 10⁵ dine/cm

legame doppio

K= 15 x 10⁵ dine/cm

legame triplo

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 di questa che è stata assorbita da una molecola

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

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

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

Lo strumento IR in onda continua

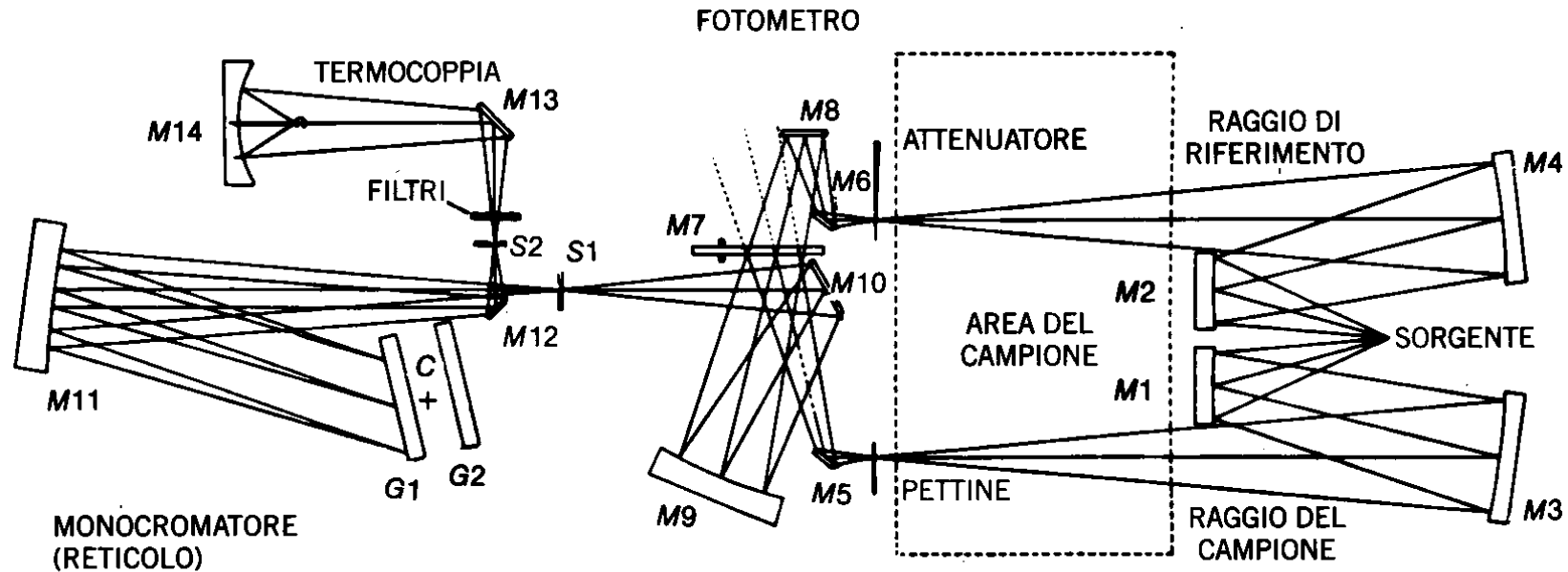


FIGURA 3.4. Sistema ottico di uno spettrofotometro IR a doppio raggio.

Elementi costituenti di uno spettrofotometro sono:

- la sorgente della radiazione
- il monocromatore
- il rivelatore

Preparazione del campione

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

- Fase gas:** nessuna precauzione, ho bisogno di un cammino ottico lungo (bassa concentrazione)
- Fase liquida:**
- puri (film liquido su dischi di NaCl) - spessore < 0.01 mm (1-10 mg) in pastiglie di NaCl o AgCl.
 - in soluzione (devo tener conto dell'assorbimento del solvente).
- Fase solida:**
- impasto con un idrocarburo (Nujol)
 - miscela con un sale inerte (pastiglia di KBr)
 - in soluzione
 - film trasparente depositato

Campioni solidi o liquidi in soluzione

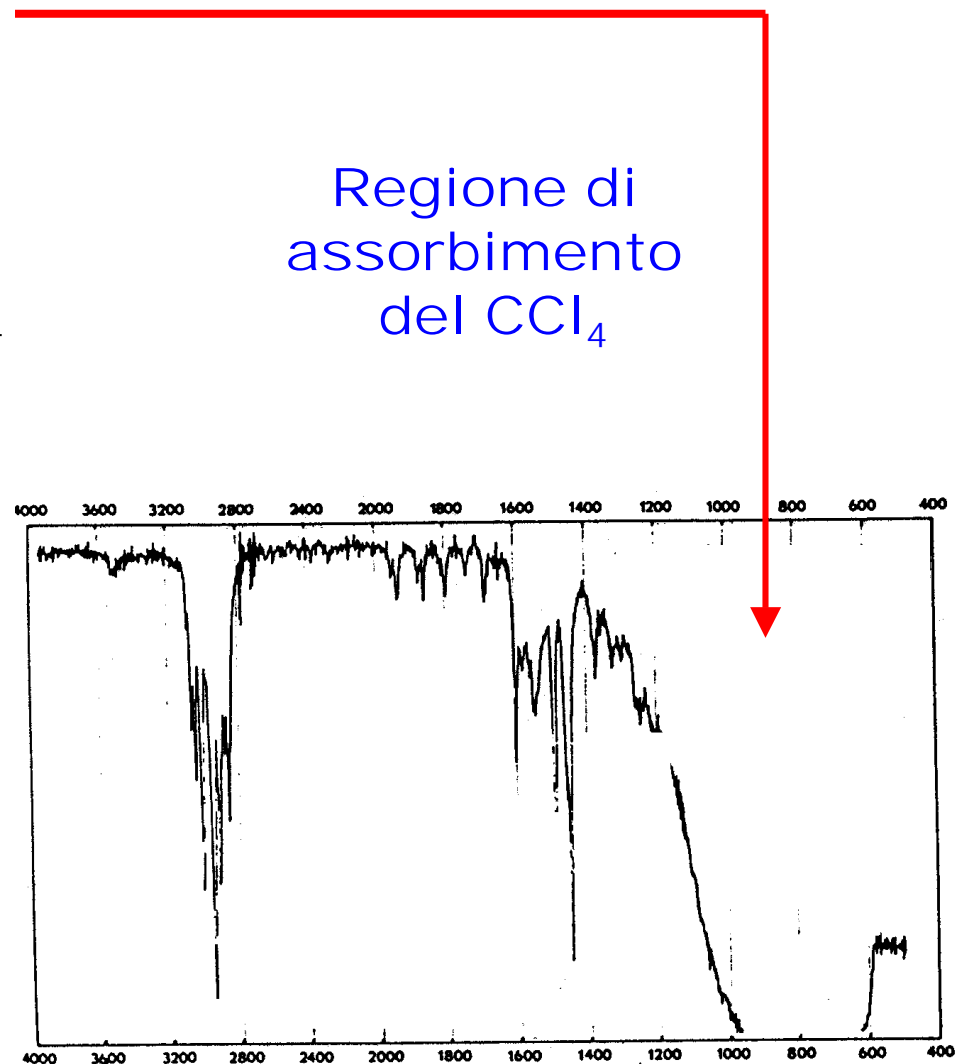
Celle: in NaCl o KBr con cammino ottico di 0.1-1.0 mm (0.1-1.0 ml) utilizzando soluzioni allo 0.05-10%. Una cella contenente il solvente puro viene messa nel cammino del raggio di riferimento (bianco). Questo consente di avere lo spettro del soluto, ad eccezione delle bande con forte assorbimento.

Solvente: anidro e trasparente all'IR nella zona d interesse. Solventi più usati: CCl₄ (700-850 cm⁻¹) e CS₂ (1400-1600 e 2100-2200 cm⁻¹). Non deve reagire con il soluto.

Regioni nelle quali assorbono vari solventi

Solvente	assorbimento (cm^{-1})	
CCl_4	700–850	
CS_2	1400–1600	2100–2200
CHCl_3	600–820	1175–1250
C_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

Spettro IR dell'etilbenzene
in CCl_4



Campioni solidi

Dispersione in olio (*mull*): 2-5 mg di solido vengono dispersi nell' olio (Nujol[®] o Fluorolube[®]) in un mortaio di agata. Particelle < 2 μm , su pastiglie di NaCl. Spettri senza bande nella zona 4000-250 cm^{-1} .

Pastiglia pressata: Pastiglie in KBr pressate con Mini-Press. Si ottengono utilizzando una dado cieco e generando una compressione con un bullone. La pastiglia resta nella cavità del dado.

Film trasparente depositato: Cristallizzazione del soluto dopo fusione in film sottile sulla superficie d'interesse. Struttura cristallina.

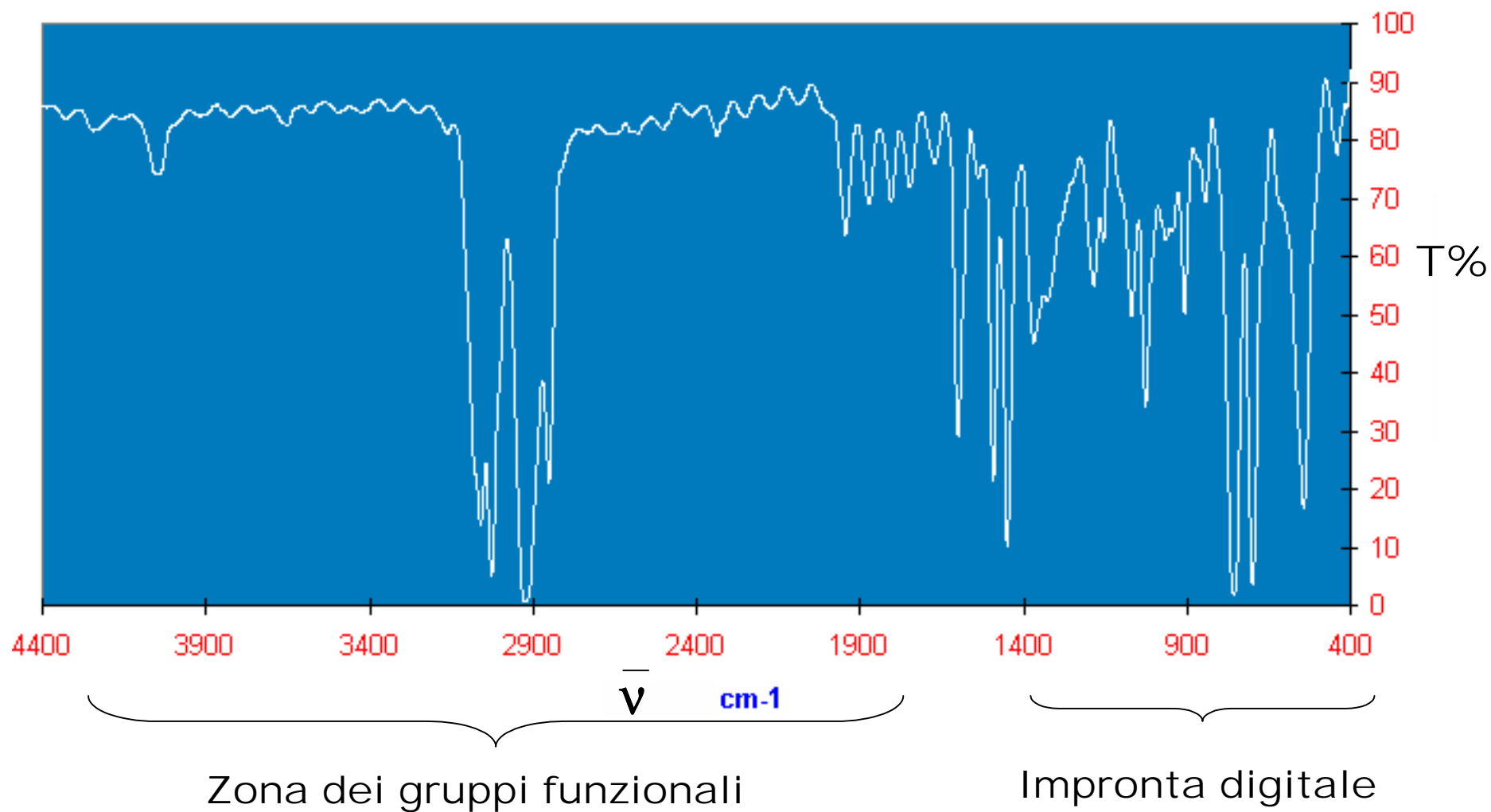
Interpretazione degli spettri

Requisiti principali:

1. Spettro risolto e con adeguata intensità
2. Campioni puri
3. Spettri calibrati (si utilizzano generalmente films di polistirene).
4. Indicazione della preparazione del composto. Se si usa un solvente deve essere indicato.

Poiché non è possibile fare una trattazione teorica delle diverse vibrazioni, lo spettro viene interpretato sulla base del confronto empirico di sistemi più semplici

Un tipico spettro infrarosso



Zone dei principali gruppi funzionale nello spettro IR

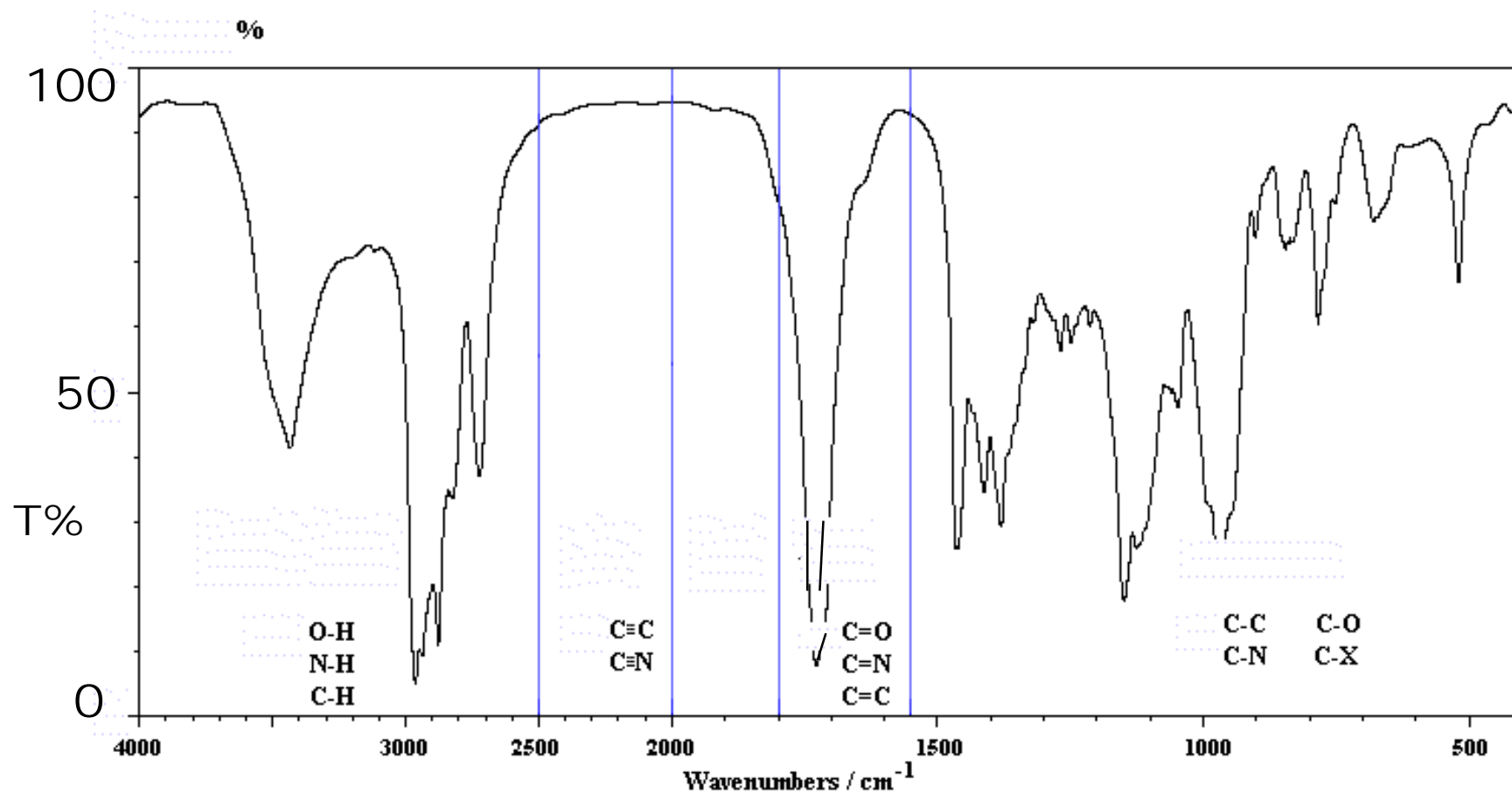
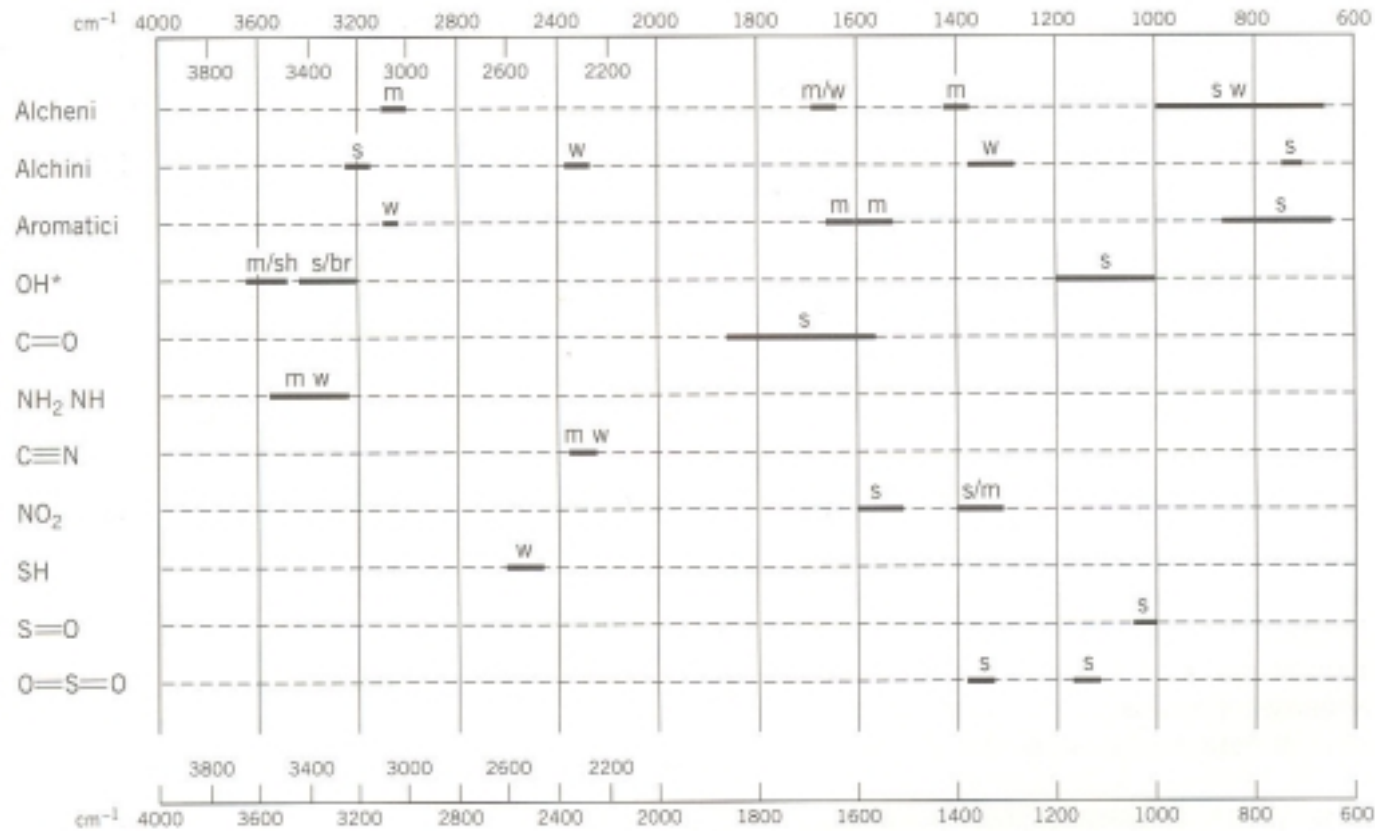


Diagramma semplificato di alcuni gruppi funzionali



*OH libero, segnale medio e netto; OH legato, segnale forte ed allargato

sh= sharp br=broad

Sono intervalli e non ν specifici poiché l'assorbimento dipende dal suo intorno chimico e dallo stato del campione