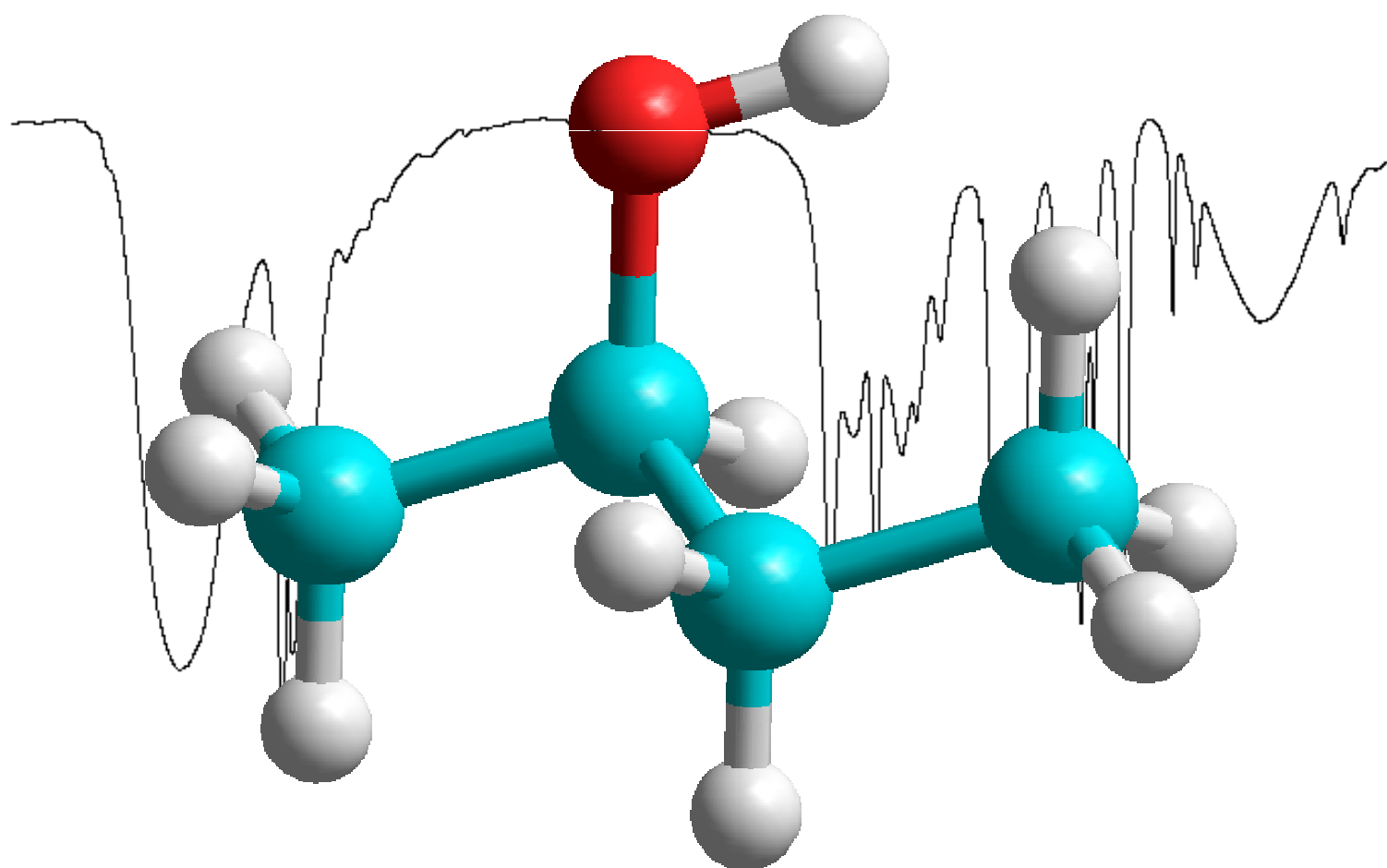


Mauro Tonellato

Interpretare gli spettri IR



Premessa

Questa dispensa, dopo una breve introduzione teorica, spiega come vanno interpretati gli spettri IR delle molecole più significative per ogni gruppo funzionale e quindi rappresenta una guida preziosa per imparare a leggere gli spettri infrarossi delle molecole organiche.

Gli spettri IR sono stati ottenuti dallo Spectral Database for Organic Compounds, SDBS gestito dal National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan.

Per confermare l'interpretazione dei segnali in questi spettri, è stato usato HyperChem, un programma di modellistica molecolare che genera spettri IR simulati. Per ogni picco di assorbimento, HyperChem mostra un'animazione che fa capire a quale movimento della molecola è associato.

Anche voi potete farvi aiutare da un programma di modellistica molecolare per interpretare i segnali meno chiari degli spettri IR.

Il programma più facile da usare è HyperChem che, anche se non viene più aggiornato dal 2008, è ancora molto valido. Purtroppo non è gratuito.

Un programma gratuito, di ottima qualità e aggiornato è ORCA, ma non è così facile da usare.

In rete si trovano molti tutorial che insegnano ad usarlo.

Su Pianetachimica presto saranno pubblicate delle videolezioni che insegneranno ad usare ORCA con Avogadro.

Per identificare una molecola incognita, però, non basta esaminare solo lo spettro IR.

Dallo spettro IR possiamo capire quali gruppi funzionali sono presenti, ma la struttura completa della molecola si può dedurre solo disponendo di un insieme più ampio di informazioni, per esempio: la formula bruta, lo spettro IR, HNMR, CNMR e di massa.

Per questo, non fermate qui il vostro studio. C'è ancora molto da imparare.

Prof Mauro Tonellato
16 gen 2023

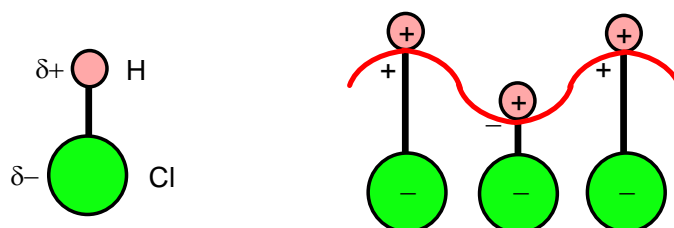
Spettroscopia infrarossa

La spettroscopia infrarossa misura l'assorbimento delle molecole nel medio infrarosso tra 4000 e 400 cm^{-1} (tra $2,5$ e $25\text{ }\mu\text{m}$) ed è la tecnica strumentale più semplice per identificare i **gruppi funzionali** nelle molecole organiche. Ogni molecola a temperatura ambiente vibra in modo complesso, però possiamo immaginare di scomporre questo movimento in un insieme di oscillazioni più semplici di **stiramento** o **piegamento** dei vari legami della molecola. Ognuna di queste oscillazioni ha una sua **frequenza caratteristica**. La molecola, quindi, può essere paragonata ad un coro di voci, ognuna con la sua frequenza ben distinguibile.

Quando una radiazione infrarossa di frequenza ν investe la molecola, può interagire solo con l'oscillazione che ha la sua **stessa frequenza ν** . La radiazione cede a quel legame un'energia $\Delta E = h\nu$ e l'ampiezza dell'oscillazione del legame aumenta. La spinta della radiazione deve andare a tempo con l'oscillazione spontanea: se entra in conflitto, l'oscillazione si spegne. Per capire questo fenomeno pensiamo a quando spingiamo un'altalena. Le spinte devono andare a tempo con l'oscillazione dell'altalena, una spinta fuori tempo ferma il movimento.

Il legame che assorbe la radiazione infrarossa $h\nu$, però, deve soddisfare anche un'altra condizione. L'oscillazione deve provocare una **variazione del momento del dipolo molecolare**. L'onda elettromagnetica ha una cresta positiva e una negativa. Quando la cresta positiva investe la molecola, respinge la parte positiva del dipolo molecolare, poi la cresta negativa la attira e così la radiazione può trasferire energia alla molecola aumentando l'ampiezza della sua oscillazione. Possiamo immaginare che il dipolo molecolare sia una specie di maniglia alla quale la radiazione si aggrappa per deformare la molecola. Nello stesso modo il dipolo oscillante della molecola può emettere la radiazione di **frequenza ν** per tornare al livello di energia inferiore.

Maggiore è la variazione del momento del dipolo molecolare durante un'oscillazione, **più intenso** sarà il picco di assorbimento.



La radiazione infrarossa provoca nelle molecole **transizioni vibrazionali** che danno un segnale leggermente allargato a causa dei sottolivelli rotazionali e traslazionali. Le oscillazioni che avvengono nella molecola possono essere **stiramenti** (stretching, str) e **piegamenti** (bending, ben) e sono quantizzate, cioè i livelli di energia che la molecola può assumere sono discreti e l'assorbimento di radiazione provoca una transizione energetica $\Delta E = h\nu$ quindi l'energia E della molecola diventa: $E + h\nu$.

Può accadere che un legame assorba una frequenza doppia (2ν) e quindi subisca una transizione energetica di due livelli ($\Delta E = 2h\nu$). Queste transizioni, però, sono **proibite**, hanno una bassa probabilità di avvenire e danno segnali molto piccoli che vengono chiamati **armoniche superiori** (overtone).

Tra i più noti segnali dovuti all'assorbimento di armoniche superiori ci sono i piegamenti fuori dal piano (bending out of plane, ben oop) degli idrogeni dell'anello benzenico. Questi normalmente assorbono intorno a 800 cm^{-1} , ma assorbono anche al doppio di questa frequenza (in realtà assorbono tra 2000 e 1800 cm^{-1} dato che le molecole non sono oscillatori armonici ideali) e producono segnali molto deboli che si notano solo perchè cadono in una zona che di solito è priva di altri segnali.

La frequenza tipica a cui un legame può oscillare dipende da due fattori: la **massa m** degli atomi che vengono messi in movimento (in realtà la massa ridotta m_r) e la **costante di forza k** del legame che deve oscillare.

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

Atomi più leggeri oscillano a **frequenze più alte**. Pensate a quanto più velocemente potete far oscillare una penna (più leggera) rispetto ad un grosso libro (più pesante).

Legami più forti oscillano a **frequenze più alte**. Pensate alla frequenza del suono prodotto battendo con una posata su un bicchiere di vetro (materiale rigido) rispetto a quello prodotto battendo su un pezzo di legno (materiale più morbido).

Queste considerazioni ci permettono di **orientarci in uno spettro IR**.

I legami con **atomi più leggeri** si trovano più a sinistra nello spettro (frequenze più alte), mentre più a destra troviamo i legami con atomi più pesanti. Quindi, il segnale di stretching del legame **C-H** è intorno a 3000 cm^{-1} , mentre lo stretching del legame **C-Cl** è intorno a 570 cm^{-1} .

I **legami più forti** si trovano più a sinistra di quelli più deboli, quindi i tre legami $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$ si trovano in quest'ordine da sinistra a destra nello spettro (2100 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1000 cm^{-1}).

Lo **stiramento** (str) dei legami richiede un'energia maggiore del **piegamento** (ben) degli stessi legami, quindi lo stiramento si trova più a sinistra: CH_2 **str** 3000 cm^{-1} , CH_2 **ben** 1450 cm^{-1} .

Un fattore che influenza la **forma dei picchi** è la formazione di **legami a idrogeno**.

Negli **alcoli**, le molecole formano tra loro legami a idrogeno di intensità molto variabile da molecola a molecola. Alcune molecole formano legami idrogeno più intensi e quindi il loro legame **O-H** è **indebolito** e assorbe più a destra nello spettro. Altre molecole formano legami a idrogeno più deboli e quindi il loro legame **O-H** è **più forte** e assorbe più a sinistra nello spettro. Il risultato complessivo è che il segnale dello stretching O-H negli alcoli ha una caratteristica forma arrotondata e **allargata** e cade attorno a 3300 cm^{-1} .

Anche negli **acidi carbossilici** il segnale dello stretching O-H è allargato, ma è ancora più spostato a destra perchè gli acidi carbossilici si accoppiano testa a testa formando dimeri uniti da forti legami idrogeno.

Le oscillazioni di atomi che hanno più sostituenti uguali come CH_2 , CH_3 o NH_2 possono avvenire in modo simmetrico o asimmetrico. Lo **stretching simmetrico** (e anche il bending) assorbe ad energia leggermente maggiore (più a sinistra) di quello **asimmetrico** e quindi questi segnali appaiono frastagliati.

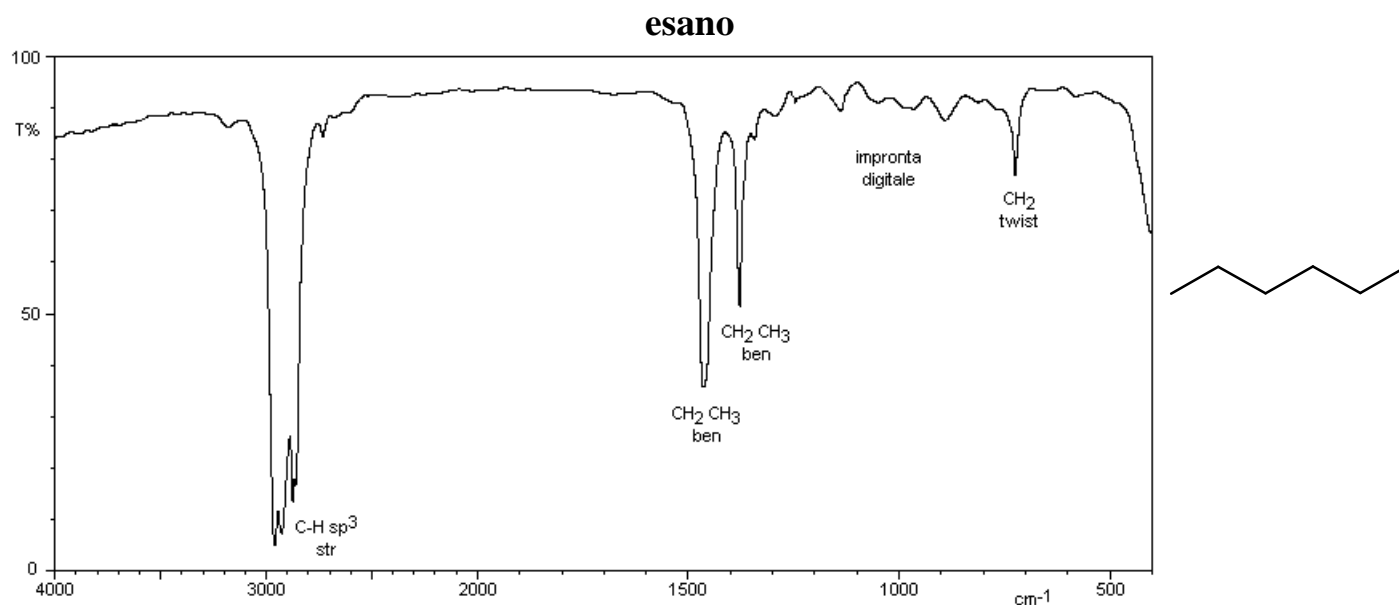
Con le ammine, la separazione tra i segnali di stretching simmetrico e asimmetrico (intorno a 3400 cm^{-1}) è più ampia e consente di riconoscere se un'ammina è primaria secondaria o terziaria.

Se il segnale è sdoppiato abbiamo un gruppo NH_2 (ammina primaria), se invece il segnale è un picco singolo abbiamo un gruppo NH (ammina secondaria), infine se il segnale manca del tutto abbiamo un'ammina terziaria.

Infine, la **zona intorno a 1000 cm^{-1}** è quella dello stiramento dei legami C-C. Dato che nelle molecole vi sono tanti legami C-C, questi possono oscillare combinando i loro movimenti in modo poco prevedibile. Il risultato è un insieme di picchi caratteristico per ogni molecola che viene chiamato **impronta digitale** della molecola.

Dato che le molecole organiche, oltre ai gruppi funzionali che vogliamo individuare, contengono una catena idrocarburica (formata di atomi di carbonio e idrogeno), dobbiamo avere molta familiarità con gli assorbimenti dei legami C-H e C-C, solo così, esaminando lo spettro di una molecola incognita, potremo escludere velocemente i segnali degli alcani per concentrare la nostra attenzione sugli altri segnali, caratteristici dei vari gruppi funzionali. Questa rassegna di spettri, quindi, inizia con gli alcani.

1) Alcani

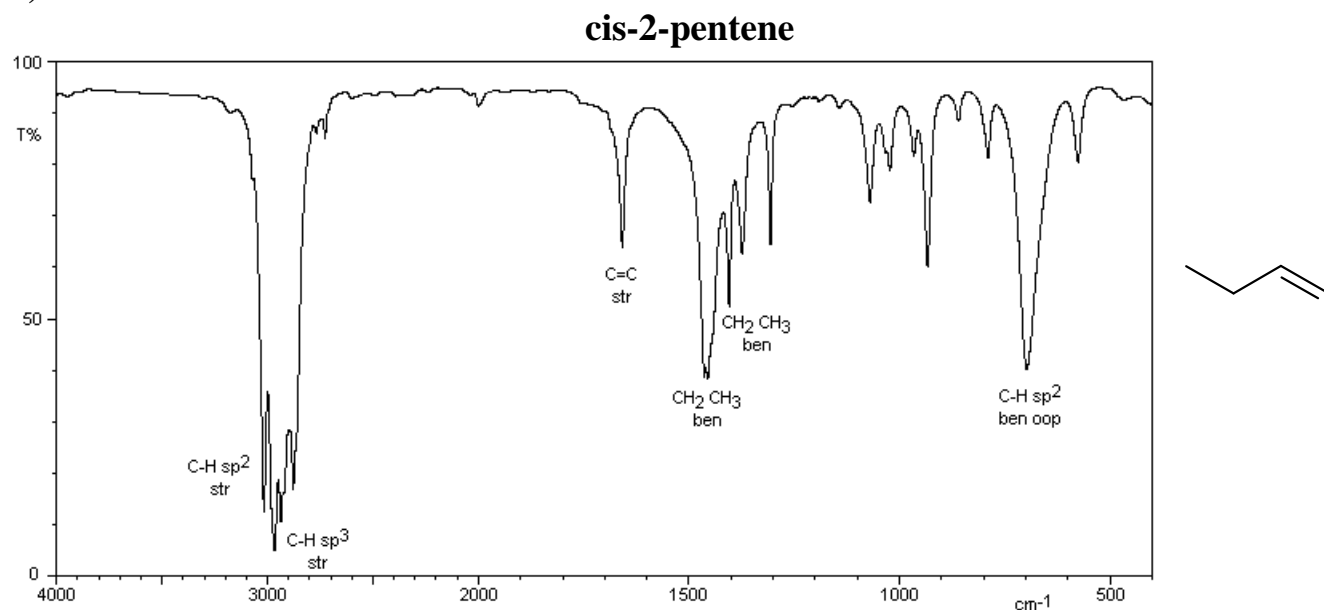


I segnali tipici degli alcani sono:

2950 cm^{-1} : C-H stretching. E' dovuto allo stiramento simmetrico e asimmetrico di gruppi CH_2 e CH_3 , quindi il segnale è un po' allargato e frastagliato, ma non oltrepassa mai i 3000 cm^{-1} : oltre tale valore troveremo gli stiramenti di legami C-H più forti come quelli degli alcheni e degli anelli aromatici (C sp^2) o degli alchini (C sp).

1450 e 1380 cm^{-1} : C-H bending. Sono dovuti a piegamenti simmetrici e asimmetrici di gruppi CH_2 e CH_3 che danno due segnali un po' frastagliati e ben riconoscibili.

2) Alcheni



I segnali caratteristici che permettono di individuare un alchene cis sono:

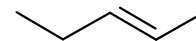
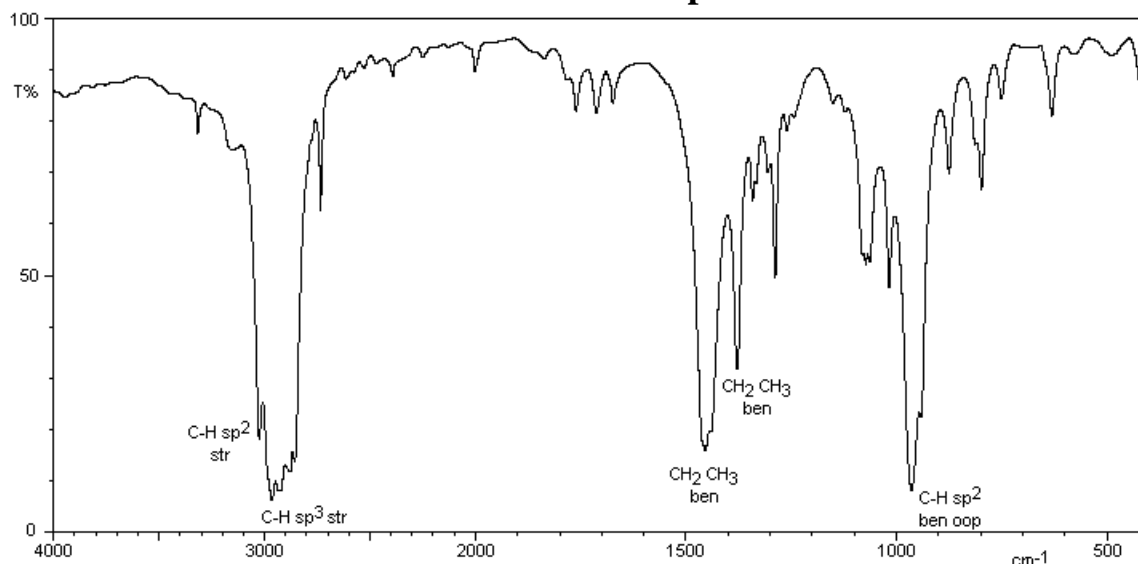
3016 cm^{-1} : stretching del legame C-H sul carbonio sp^2 del doppio legame (oltre 3000 cm^{-1})

1670 cm^{-1} : stretching del doppio legame C=C degli alcheni cis (nel benzene il segnale si abbassa a 1600 cm^{-1} a causa della risonanza che abbassa l'ordine di legame a 1,5)

700 cm^{-1} : bending fuori dal piano (out of plane) del legame C-H sul doppio legame

Nello spettro vediamo, naturalmente, anche i segnali della catena idrocarburica saturata di un alcano:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 , 1450 e 1380 cm^{-1} ben $\text{CH}_2 \text{CH}_3$

trans-2-pentene

Lo spettro di un alchene trans è molto diverso da quello del suo isomero cis. Nell'alchene trans i due dipoli tra i carboni del doppio legame C=C e i sostituenti si annullano tra loro, lo stiramento C=C non fa variare il momento dipolare, quindi a 1650 cm^{-1} non troviamo il segnale caratteristico di str C=C degli alcheni cis.

Inoltre, il bending fuori dal piano degli H vinilici è spostato più a sinistra, intorno a 950 cm^{-1} .

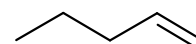
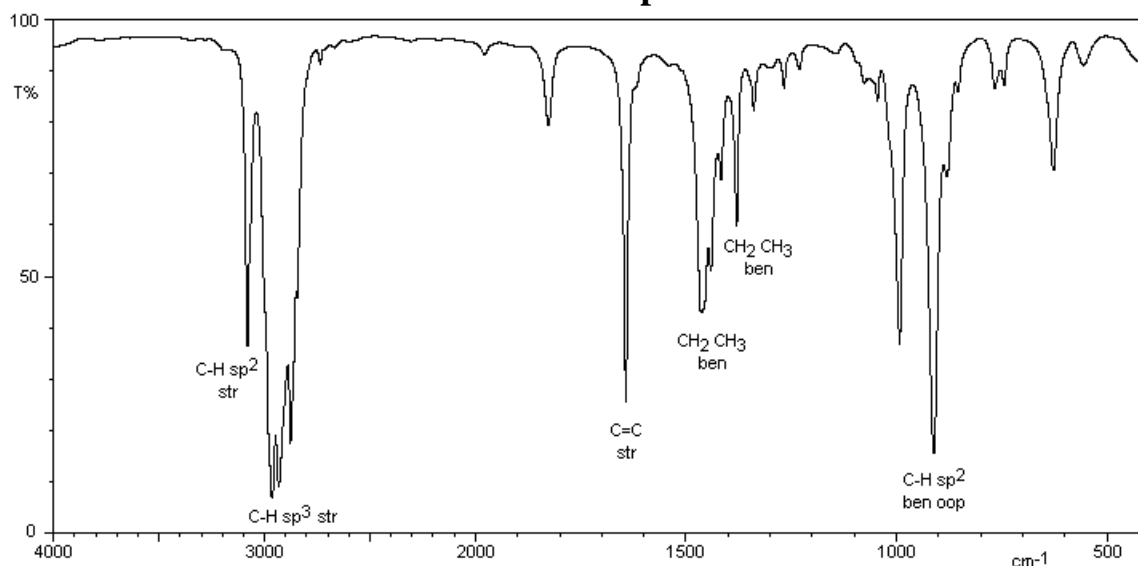
3025 cm^{-1} : stretching del legame C-H sul carbonio sp^2 del doppio legame (oltre 3000 cm^{-1})

assenza del segnale 1650 cm^{-1} : lo stretching del doppio legame C=C degli alcheni trans è proibito

960 cm^{-1} : bending fuori dal piano (out of plane) del legame C-H vinilico

Nello spettro vediamo, naturalmente, anche i segnali della catena idrocarburica saturata di un alcano:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 , **1450 e 1380 cm^{-1}** ben CH_2CH_3

1-pentene

I segnali caratteristici di un alchene terminale sono:

3080 cm^{-1} : stretching del legame C-H sul carbonio sp^2 del doppio legame (oltre 3000 cm^{-1})

1640 cm^{-1} : stretching del doppio legame C=C degli alcheni terminali nei quali questo stiramento fa cambiare il momento dipolare

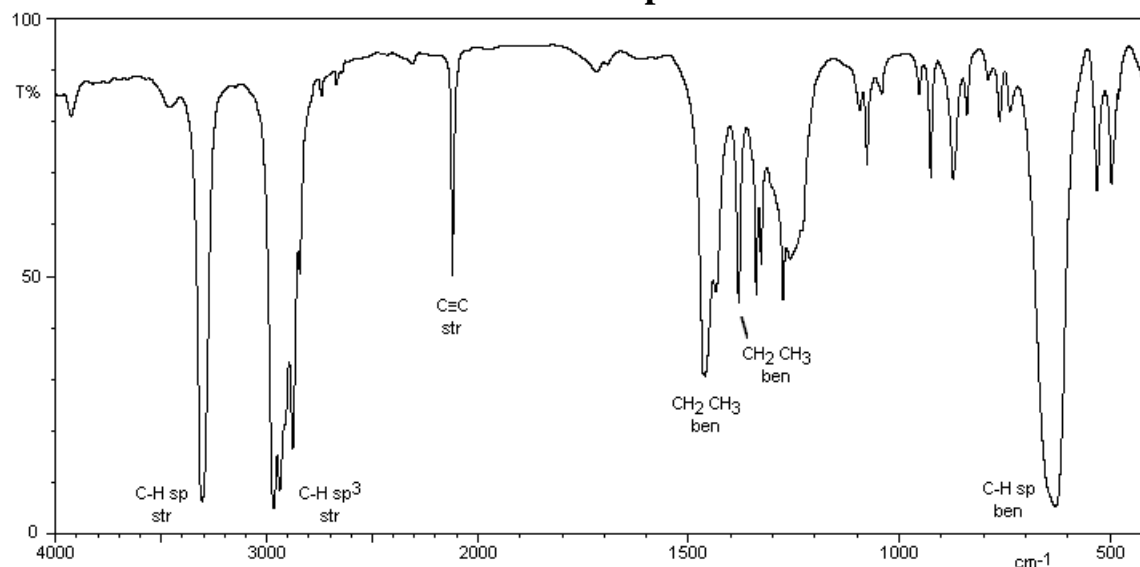
910 cm^{-1} : bending fuori dal piano (out of plane) del legame C-H sul doppio legame

I segnali della porzione saturata della catena tipici anche di un alcano sono:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 , **1450 e 1380 cm^{-1}** ben CH_2CH_3

3) Alchini

1-pentino



I segnali caratteristici che permettono di individuare un alchino terminale sono:

3300 cm^{-1} : stretching del legame C-H terminale sul carbonio sp del triplo legame (oltre 3000 cm^{-1})

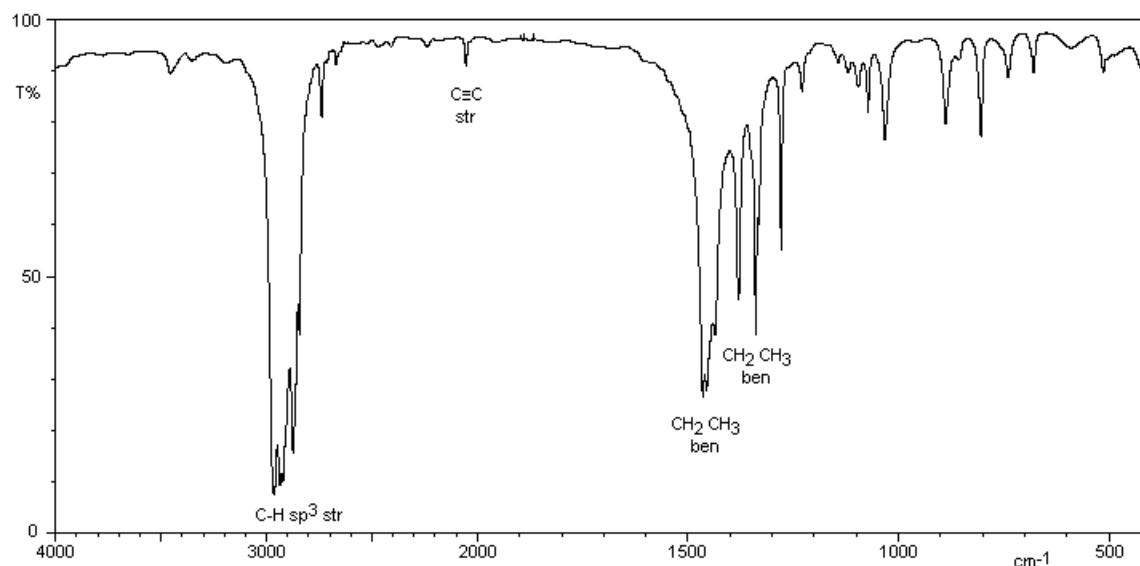
2120 cm^{-1} : stretching del triplo legame $\text{C}\equiv\text{C}$

630 cm^{-1} : bending del legame C-H terminale sul carbonio sp del triplo legame

Nello spettro ci sono anche i segnali della catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 , **1450 e 1380 cm^{-1}** ben $\text{CH}_2 \text{CH}_3$

2-esino



Lo spettro di un alchino interno è molto diverso da quello di un alchino terminale perchè manca l'idrogeno terminale legato al triplo legame e quindi mancano i due segnali più evidenti della presenza del triplo legame che sono dovuti proprio all'idrogeno terminale sp: (3300 cm^{-1} di str C-H sp, 630 cm^{-1} ben C-H sp).

Anche il segnale di stretching del triplo legame $\text{C}\equiv\text{C}$ diventa meno evidente perchè, essendo interno, è più simmetrico e quindi il suo stiramento fa variare molto poco il momento dipolare della molecola.

assenza del segnale 3300 cm^{-1} di stretching del legame C-H terminale sul carbonio sp

molto debole 2060 cm^{-1} : stretching del triplo legame $\text{C}\equiv\text{C}$ interno

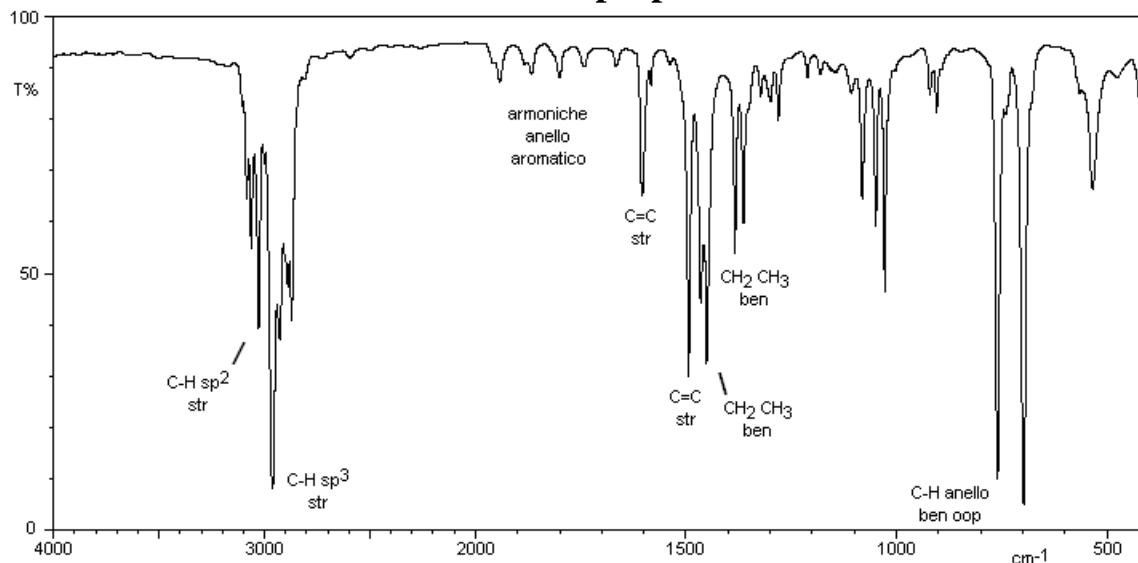
assenza del segnale 630 cm^{-1} di bending del legame C-H terminale sul carbonio sp

I segnali più visibili nello spettro sono quelli della catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 , **1450 e 1380 cm^{-1}** ben $\text{CH}_2 \text{CH}_3$

4) Aromatici

isopropilbenzene



I segnali caratteristici che permettono di individuare l'anello benzenico sono:

3050 cm^{-1} : stretching dei legami C-H dell'anello dove gli idrogeni sono legati a carboni sp^2 (oltre 3000 cm^{-1})

2000 - 1800 cm^{-1} : armoniche superiori dei segnali di bending out of plane tra 700 e 800 cm^{-1} .

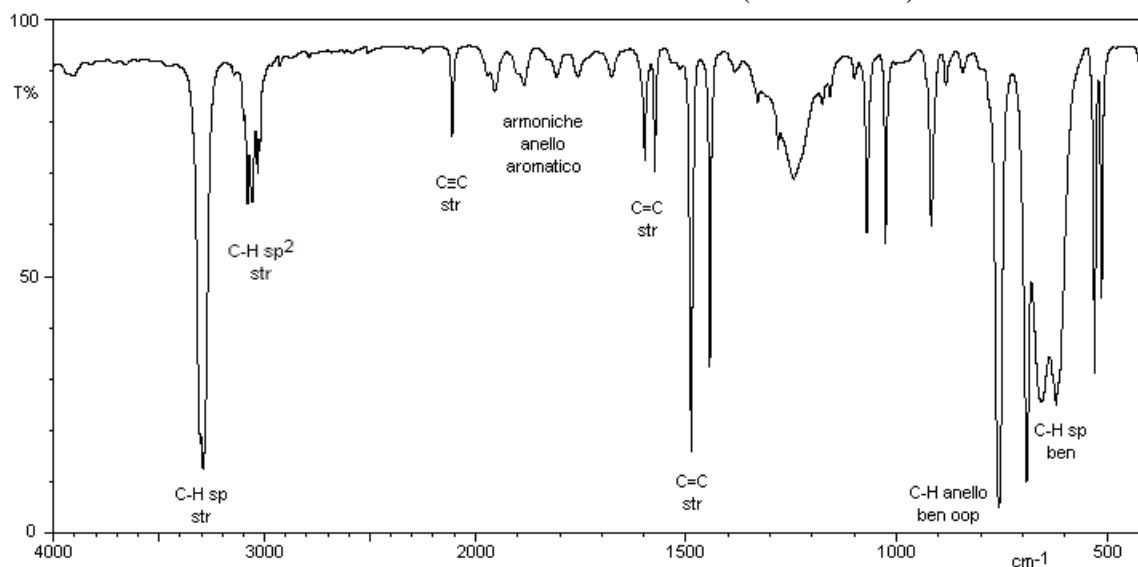
1600 e 1500 cm^{-1} : stretching dei doppi legami C=C coniugati dell'anello (più a destra del C=C degli alcheni)

760 e 700 cm^{-1} : bending out of plane dei legami C-H dell'anello.

Nello spettro ci sono anche i segnali della catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 , **1450 e 1380 cm^{-1}** ben CH₂ CH₃

fenilacetilene (etinilbenzene)



In questo spettro IR troviamo i segnali tipici di un alchino terminale:

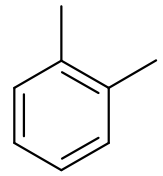
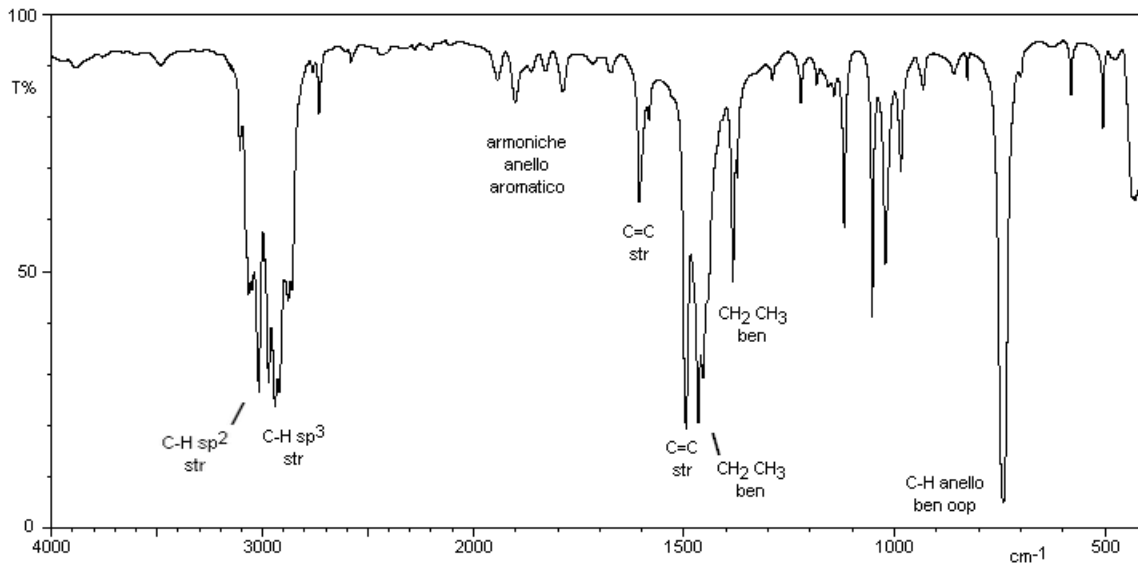
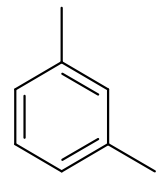
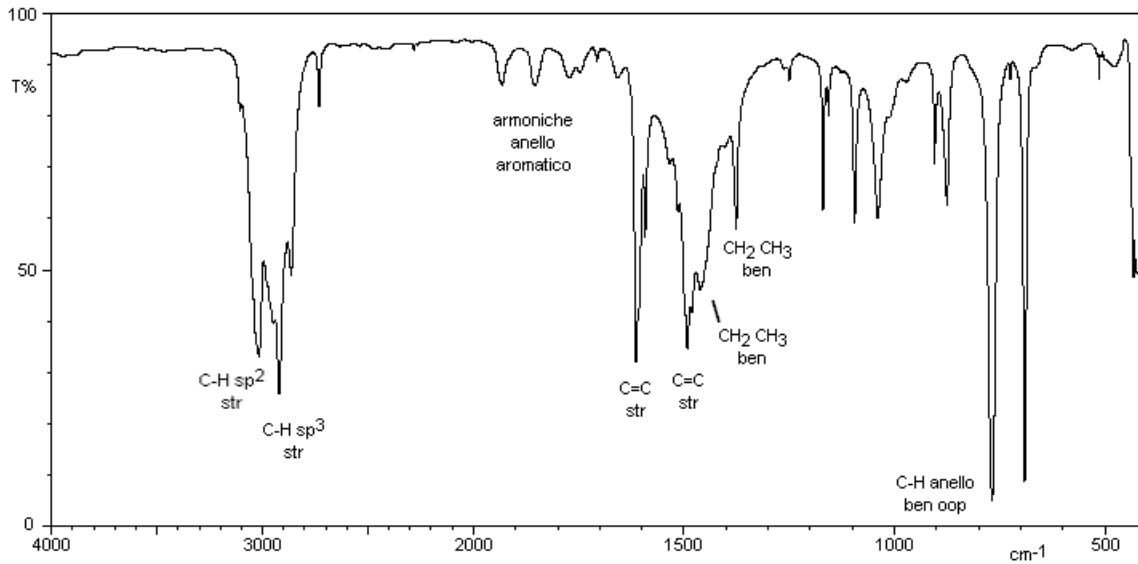
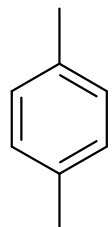
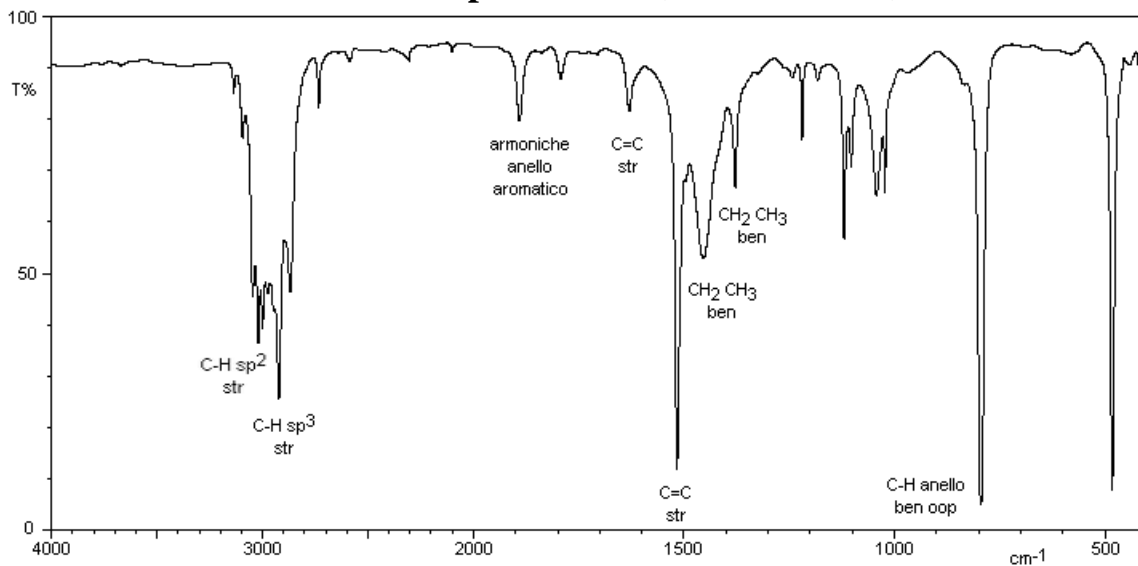
3300 cm^{-1} str C-H sp; **2100 cm^{-1}** str C≡C; **650 cm^{-1}** ben C-H sp

Troviamo anche i segnali dell'anello aromatico:

3050 cm^{-1} str C-H sp^2 ; **2000-1800 cm^{-1}** armoniche; **1600 e 1500 cm^{-1}** str C=C; **690 e 760 cm^{-1}** ben C-H oop.

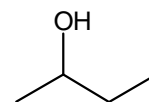
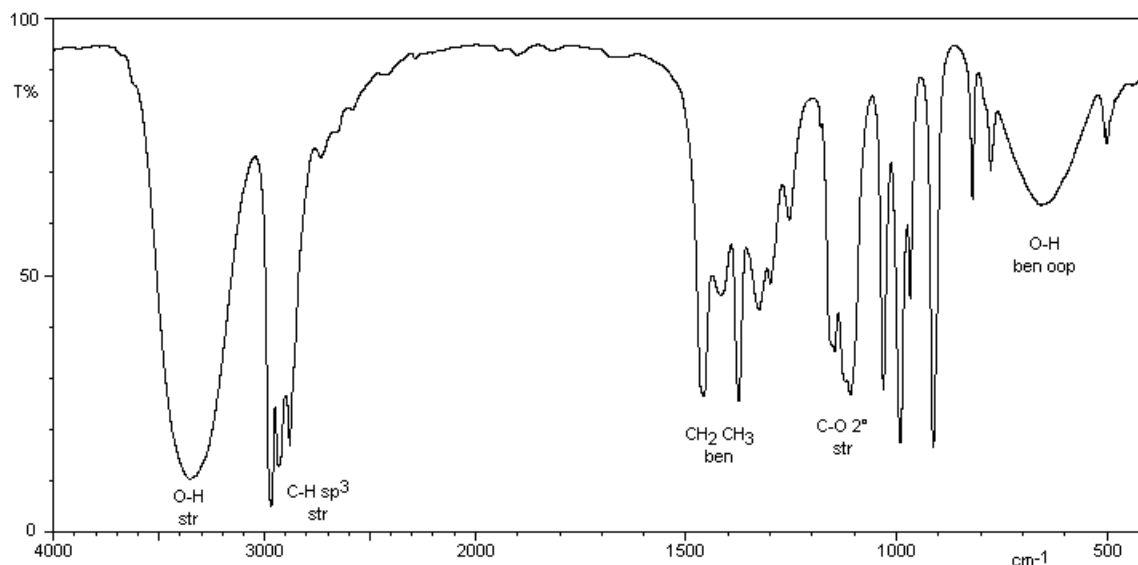
Mancano, invece, i segnali di una catena alchilica:

assenza dei segnali 2950 cm^{-1} str C-H sp^3 , **1450 e 1380 cm^{-1}** ben CH₂ CH₃

o-xilene (1,2-dimetilbenzene)**m-xilene** (1,3-dimetilbenzene)**p-xilene** (1,4-dimetilbenzene)

5) Alcoli

2-butanolo



Gli alcoli sono facilmente riconoscibili per il segnale di stretching dell'OH a 3350 cm^{-1} che ha una caratteristica forma allargata e arrotondata a causa dei legami a idrogeno. I segnali da cercare nello spettro sono:

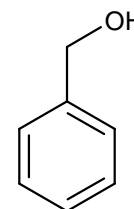
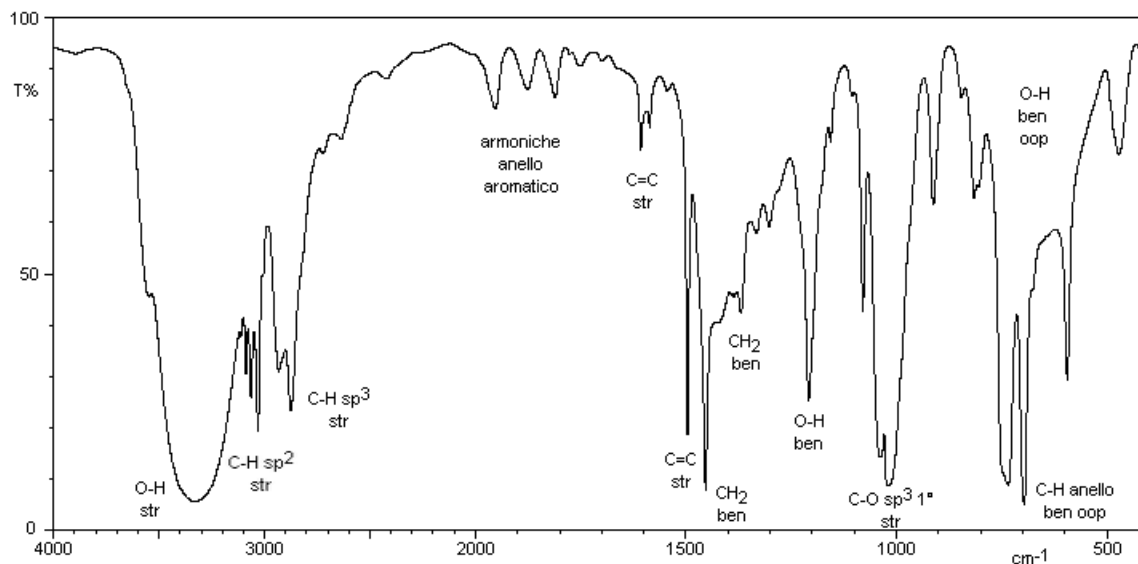
3350 cm^{-1} str O-H intenso, allargato e arrotondato

1100 cm^{-1} str C-O di alcol 2° (gli str C-O di alcol 1° , 2° , 3° sono: 1050 , 1100 , 1150 cm^{-1})

650 cm^{-1} ben O-H oop allargato: si tratta di una torsione del legame C-O-H (twist) caratteristica di alcoli e fenoli

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 , **1450 e 1380 cm^{-1}** ben CH_2CH_3

alcol benzilico



In questo spettro troviamo i segnali tipici di un alcol primario:

3330 cm^{-1} str O-H; **1200 cm^{-1}** ben O-H; **1040 cm^{-1}** str C-O alcol 1° ; **650 cm^{-1}** ben O-H oop allargato

Troviamo anche i segnali dell'anello benzenico:

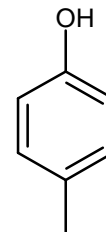
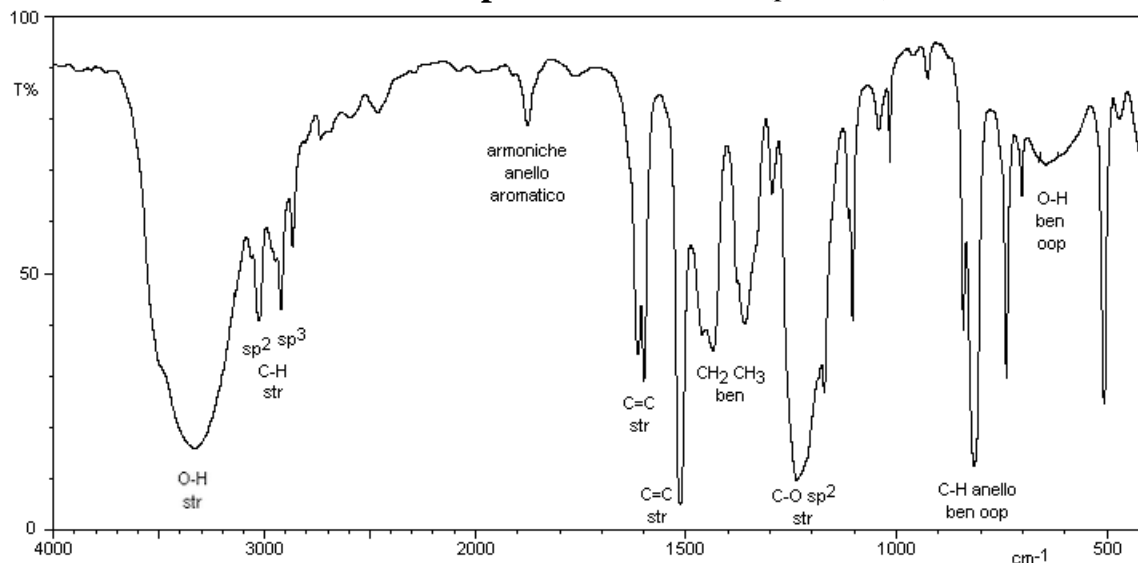
3050 cm^{-1} str C-H sp^2 ; **$2000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$** armoniche; **$1600$ e 1500 cm^{-1}** str C=C; **750 cm^{-1}** ben C-H oop.

Nello spettro ci sono anche i segnali di una catena alchilica:

2900 cm^{-1} str C-H sp^3 , **1450 e 1380 cm^{-1}** ben CH_2CH_3

6) Fenoli

p-metilfenolo (p-cresolo)



In questo spettro troviamo i segnali tipici di un alcol:

3330 cm⁻¹ str O-H arrotondato;

1230 cm⁻¹ str C-O di un alcol aromatico (il legame è più forte di quello di un alcol alchilico perchè è parzialmente doppio per risonanza e quindi è spostato a sinistra nello spettro)

650 cm⁻¹ ben O-H oop allargato

Troviamo anche i segnali dell'anello benzenico:

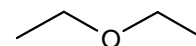
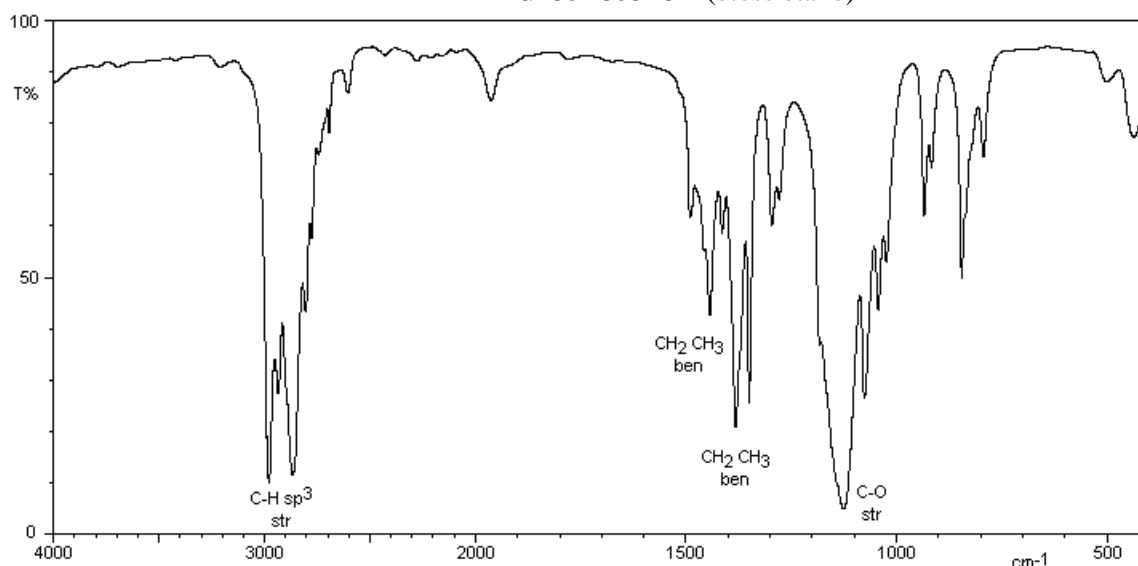
3050 cm⁻¹ str C-H sp²; **2000-1800 cm⁻¹** armoniche; **1600 e 1500 cm⁻¹** str C=C; **810 cm⁻¹** ben C-H oop.

Infine vi sono anche i segnali di una catena alchilica:

2950 cm⁻¹ str C-H sp³; **1450 e 1380 cm⁻¹** ben CH₂ CH₃

7) Eteri

dietiletere (etossietano)



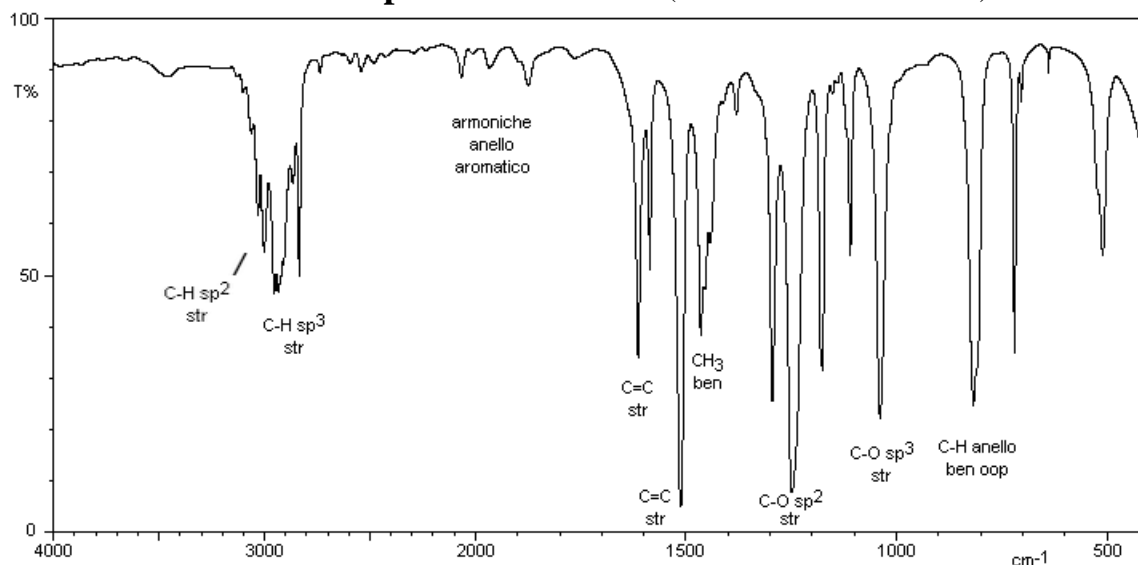
I dettagli da osservare in questo spettro per capire che si tratta di un etere sono:

assenza del segnale a 3300 cm⁻¹ dello stretching del legame O-H (la molecola non è un alcol)

1120 cm⁻¹ str C-O intenso e allargato dovuto alla somma dei due stretching C-O simmetrico e asimmetrico

Nello spettro ci sono anche i segnali di una catena alchilica:

2950 cm⁻¹ str C-H sp³, **1450 e 1380 cm⁻¹** ben CH₂ CH₃

p-metossitoluene (1-metossi-4-metilbenzene)

I segnali che indicano la presenza di un etere aromatico sono:

assenza del segnale a 3300 cm^{-1} dello stretching del legame O-H (la molecola non è un alcol)

1250 cm^{-1} str C-O verso l'anello. E' spostato più a sinistra perchè, per risonanza, il legame è parzialmente doppio

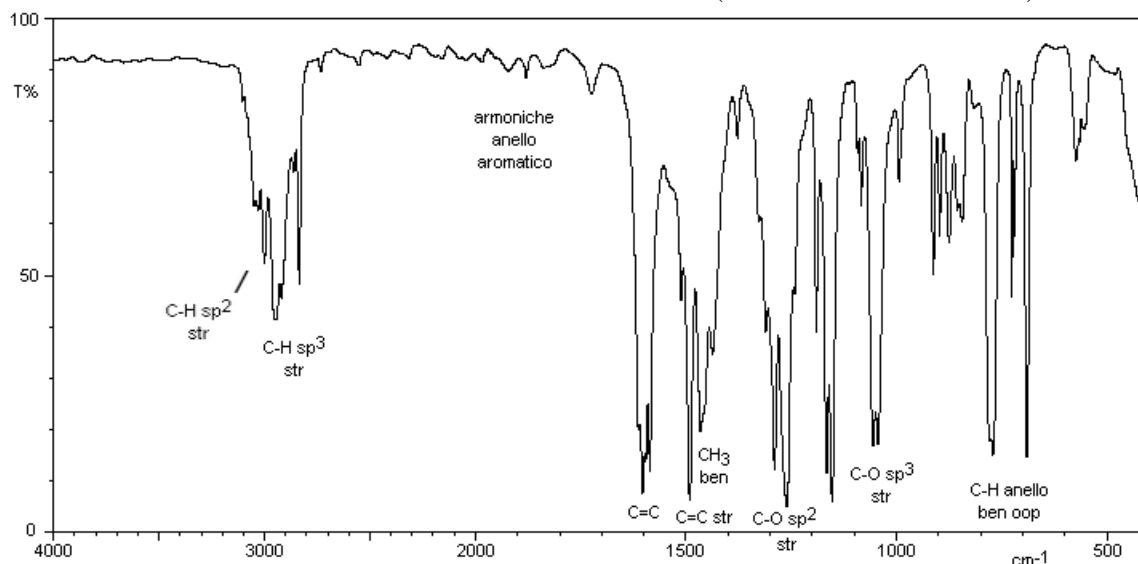
1050 cm^{-1} str C-O col carbonio sp^3 metilico. La frequenza è quella tipica dello str C-O degli alcoli primari

La presenza dell'anello benzenico si deduce da:

3050 cm^{-1} str C-H sp^2 ; **$2000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$** armoniche anello; **1600 e 1500 cm^{-1}** str C=C; **810 cm^{-1}** ben C-H oop.

Infine ci sono anche i segnali di una catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 , **1450 cm^{-1}** ben CH_2CH_3

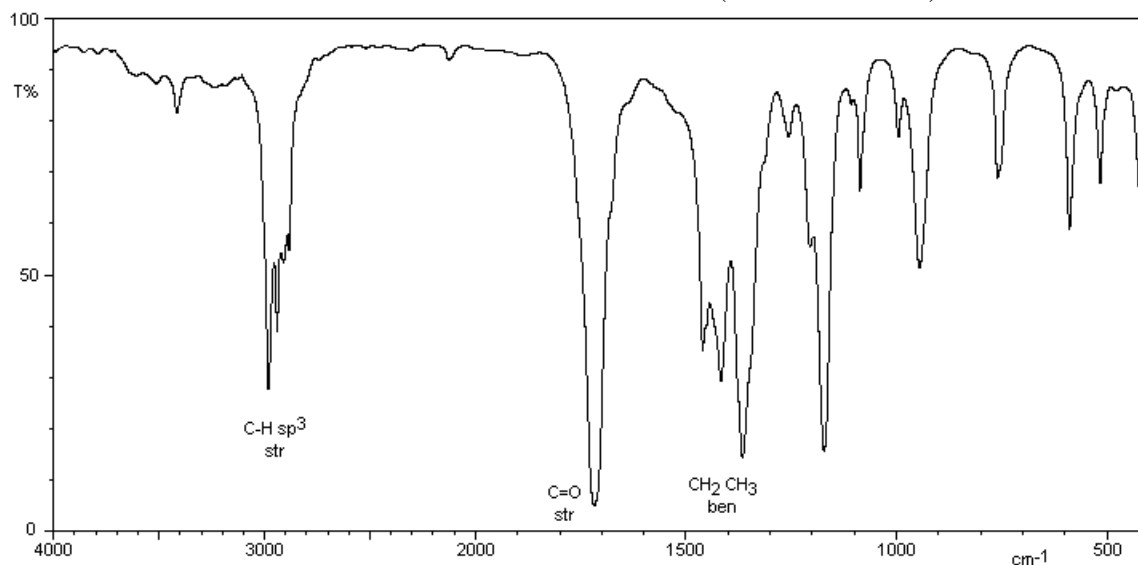
m-metossitoluene (1-metossi-3-metilbenzene)

Lo spettro IR del meta-metossitoluene è quasi identico a quello dell'isomero para.

Per attribuire con sicurezza la struttura ai due isomeri è necessario usare la spettroscopia NMR

8) Chetoni

butan-2-one (etil metil chetone)



Il segnale caratteristico che permette di identificare un chetone è quello del carbonile:

1720 cm⁻¹ str C=O è un segnale molto intenso perchè il legame C=O è molto polare

Per confermare la presenza di un chetone devono essere assenti i legami di altre molecole che possiedono il carbonile, quindi dobbiamo escludere che si tratti di un'aldeide, di un acido o di un suo derivato.

assenza del segnale C-H str a 2750 cm⁻¹ tipico delle aldeidi

assenza del segnale O-H str a 3100 cm⁻¹ (molto allargato) tipico degli acidi carbossilici

assenza del segnale C-O str a 2250 cm⁻¹ tipico degli esteri

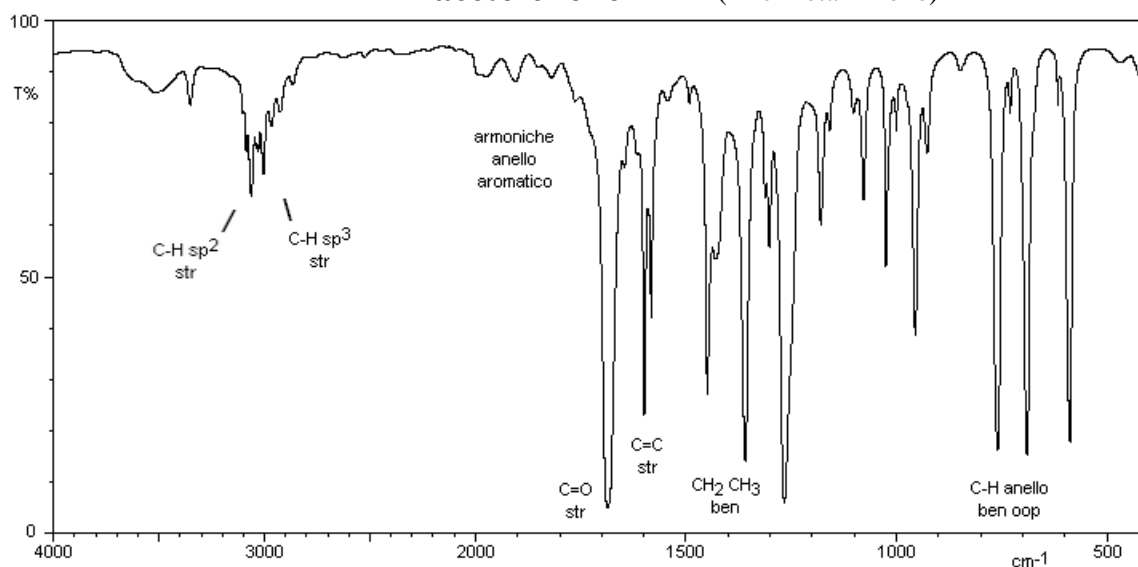
assenza del segnale N-H str a 3300 cm⁻¹ tipico del gruppo NH₂ delle ammidi

assenza del segnale C-N str a 1600 cm⁻¹ tipico delle ammidi

Dato che lo stretching C=O a 1700 cm⁻¹ è molto intenso, a 3400 cm⁻¹ compare un segnale di armonica superiore.

Infine vediamo i segnali della catena alchilica: **2950 cm⁻¹** str C-H sp³, **1450 e 1380 cm⁻¹** ben CH₂ CH₃

acetofenone (1-feniletan-1-one)



In questo spettro notiamo la presenza di un carbonile:

1690 cm⁻¹ str C=O intenso

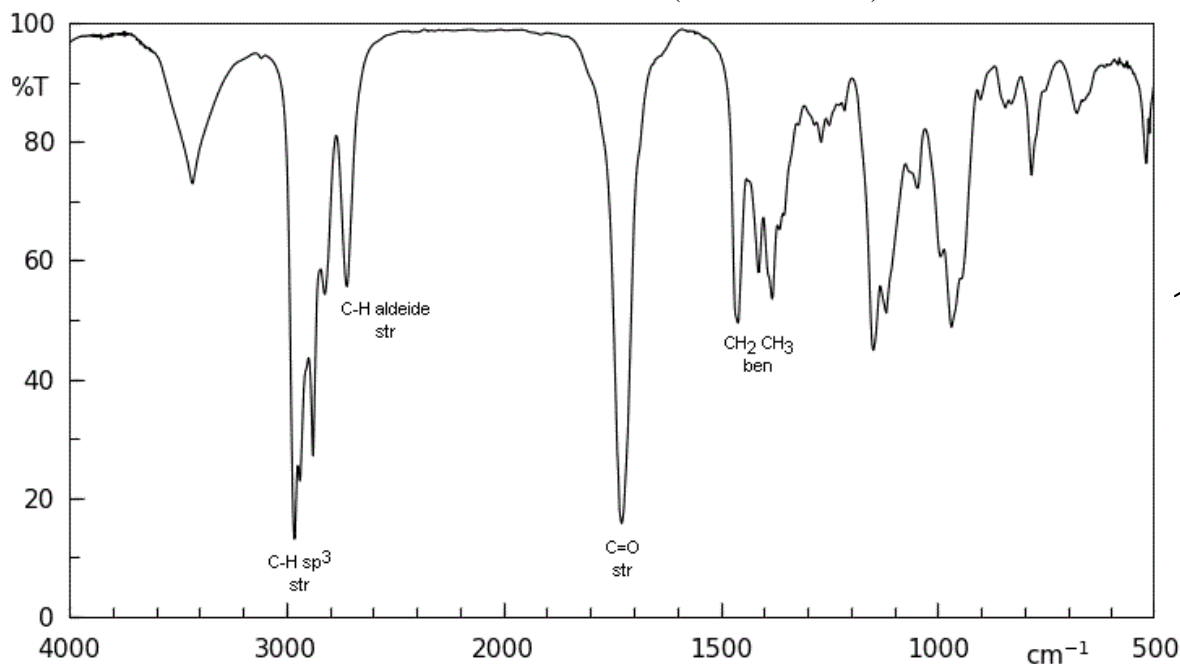
Inoltre vediamo i segnali tipici di un anello benzenico:

3050 cm⁻¹ str C-H sp²; **2000-1800 cm⁻¹** armoniche anello; **1600 e 1500 cm⁻¹** str C=C; **760 cm⁻¹** ben C-H oop.

Dato che mancano i segnali C-H delle aldeidi (2750 cm⁻¹), N-H delle ammidi (3300 cm⁻¹), C-O di esteri (1250 cm⁻¹), confermiamo la presenza di un chetone aromatico. Infine, vediamo i segnali di una catena alchilica.

9) Aldeidi

butanale (aldeide butirrica)



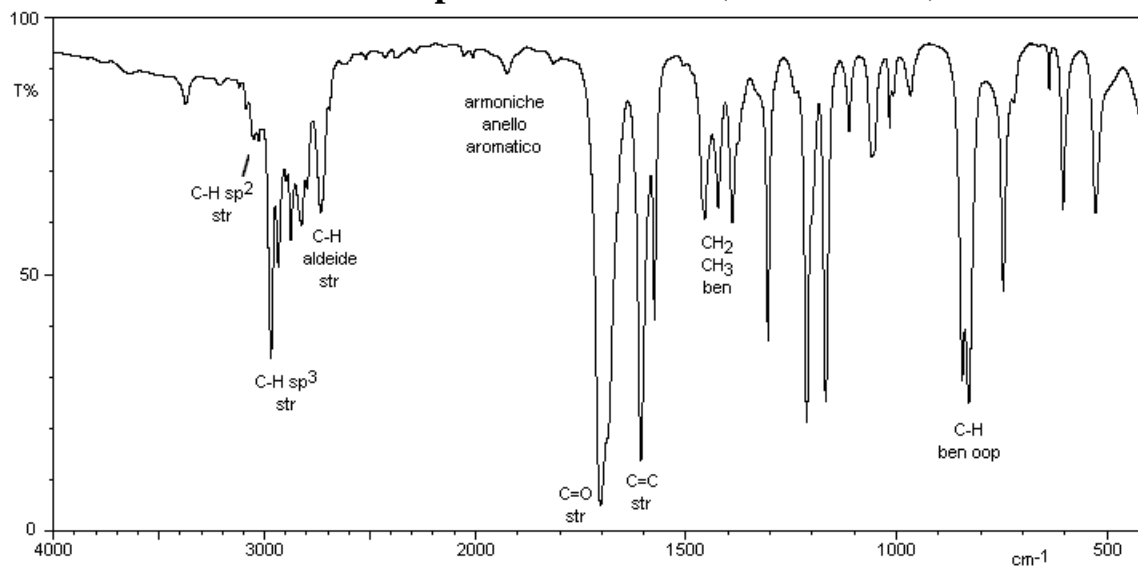
La presenza di un'aldeide è confermata dai due segnali:

2720 cm^{-1} str C-H tipico delle aldeidi

1730 cm^{-1} str C=O intenso

La parte restante dello spettro mostra solo segnali tipici degli alcani, quindi la molecola è un'aldeide alchilica

p-etilbenzaldeide (4-etilbenzaldeide)



In questo spettro notiamo la presenza dell'aldeide:

2740 cm^{-1} str C-H tipico delle aldeidi

1700 cm^{-1} str C=O intenso

Vediamo anche i segnali tipici di un anello benzenico:

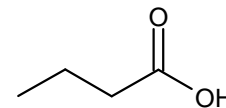
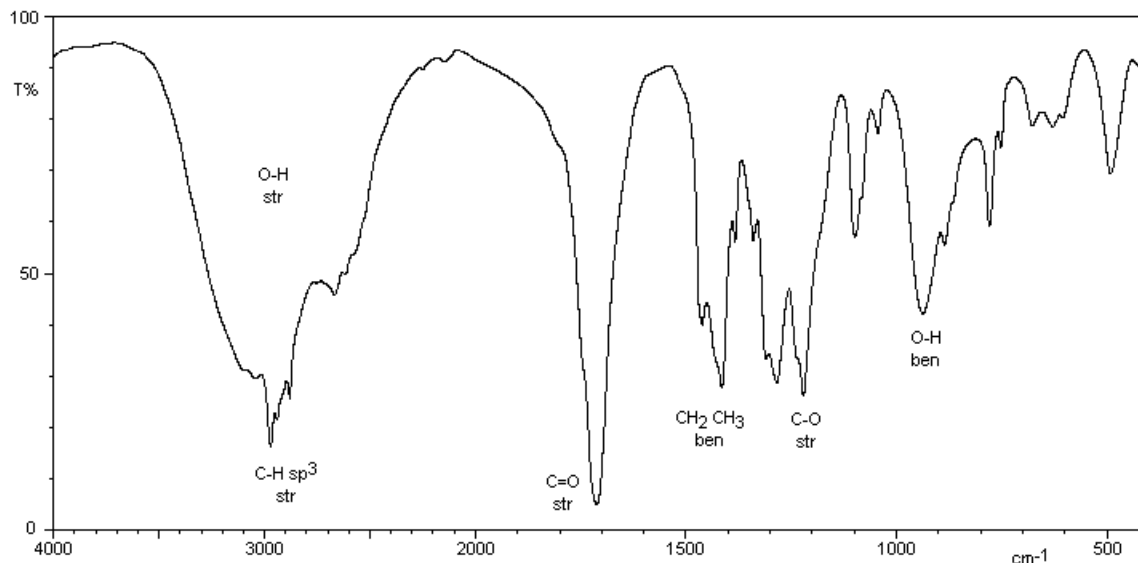
3050 cm^{-1} str C-H sp^2 ; **2000-1800 cm^{-1}** armoniche anello; **1600 cm^{-1}** str C=C; **730 cm^{-1}** ben C-H oop.

Infine vediamo i segnali di una catena alchilica:

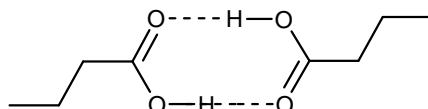
2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; **1450 e 1380 cm^{-1}** ben $\text{CH}_2 \text{CH}_3$

10) Acidi carbossilici

acido butanoico



Gli acidi carbossilici sono facili da identificare per la presenza del segnale allargato caratteristico dell'O-H acido che è così spostato a destra (per la formazione di legami idrogeno nei dimeri) che si sovrappone al C-H str.



3100 cm⁻¹ str O-H intenso e allargato tipico degli acidi carbossilici.

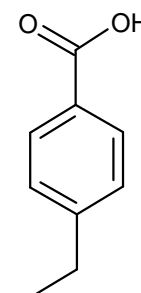
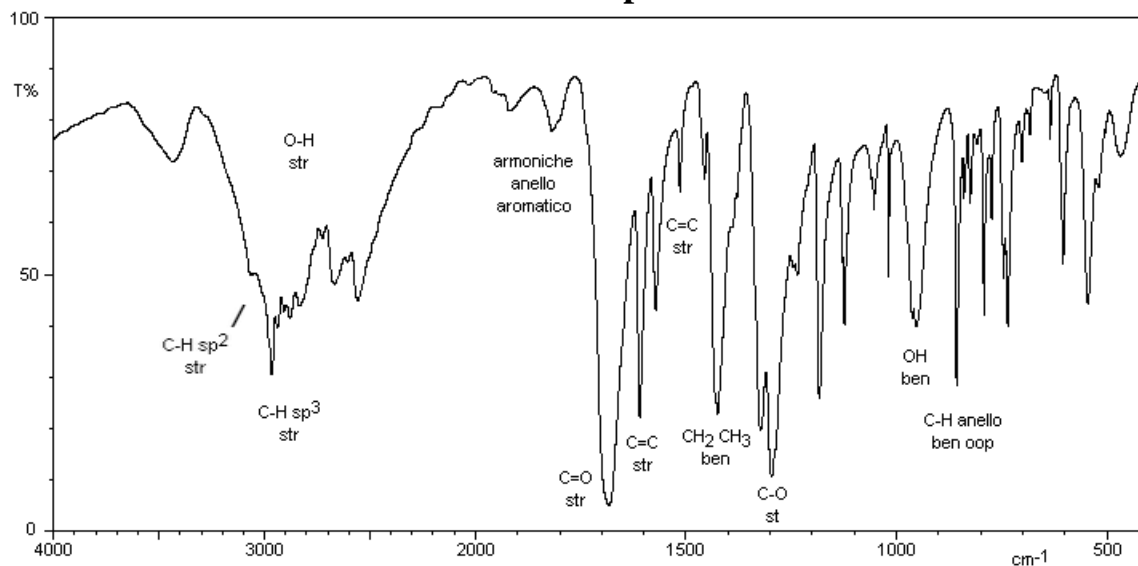
La presenza del carbossile è confermata dai segnali:

1710 cm⁻¹ str C=O intenso (se non facesse legami idrogeno sarebbe stato verso i 1750 cm⁻¹ come negli esteri)

1220 cm⁻¹ str C-O è più a sinistra rispetto al C-O degli alcoli (1050): il legame è più forte perchè è parzialmente doppio per risonanza.

950 cm⁻¹ ben O-H nel piano sp² del dimero

acido p-etilbenzoico



In questo spettro notiamo i segnali tipici di un acido carbossilico:

3100 cm⁻¹ str O-H allargato; **1690 cm⁻¹** str C=O intenso; **1220 cm⁻¹** str C-O; **950 cm⁻¹** ben O-H

Troviamo anche i segnali tipici di un anello benzenico:

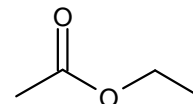
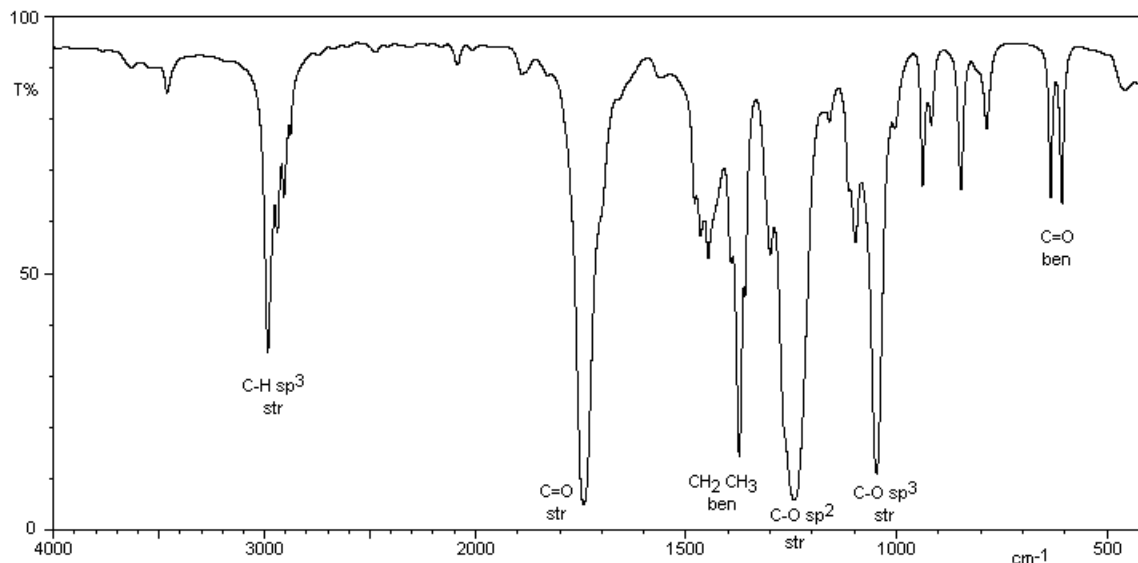
3050 cm⁻¹ str C-H sp²; **2000-1800 cm⁻¹** armoniche anello; **1600 e 1500 cm⁻¹** str C=C; **730 cm⁻¹** ben C-H oop.

Infine vediamo i segnali di una catena alchilica:

2950 cm⁻¹ str C-H sp³; **1450 cm⁻¹** ben CH₂ CH₃

11) Esteri

acetato di etile



Nello spettro di un estere troviamo al centro lo stretching del carbonile (C=O str), ma deve mancare sulla sinistra il segnale di str O-H degli acidi. Inoltre ci devono essere sulla destra due diversi segnali di stretching C-O.

assenza del segnale a 3100 cm^{-1} str O-H allargato degli acidi carbossilici

1750 cm^{-1} str C=O intenso e oltre i 1700: l'O alcolico elettronegativo rende più polare il carbonile C=O

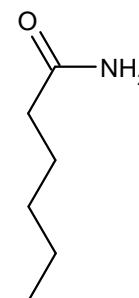
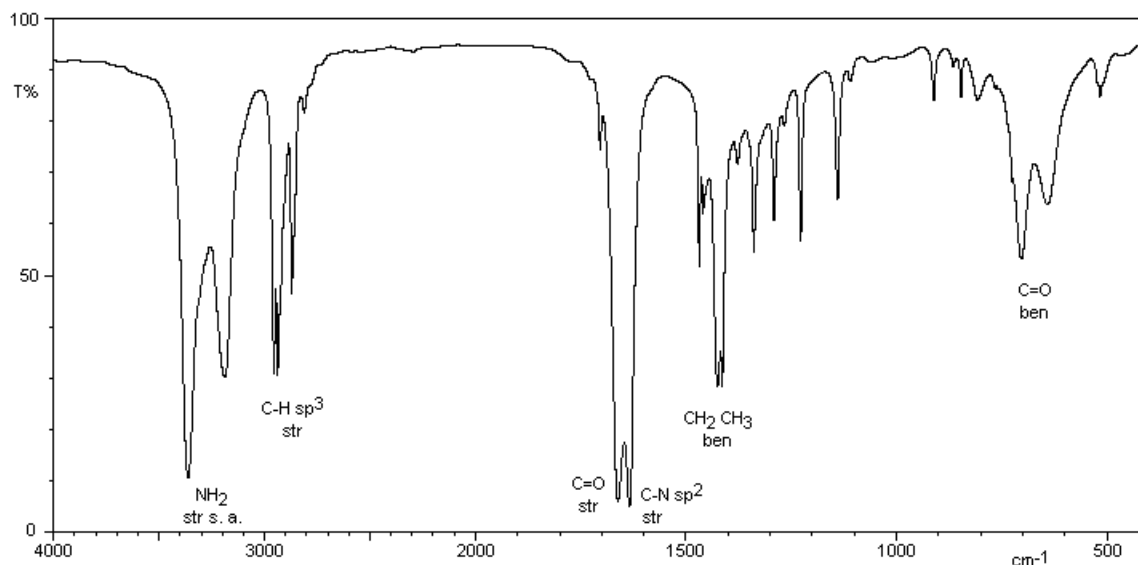
1250 cm^{-1} str C-O sp^2 del legame C-O verso l'acido (più forte)

1050 cm^{-1} str C-O sp^3 del legame C-O verso l'alcol (più debole)

620 cm^{-1} ben C=O piegamenti nel piano e fuori dal piano del carbonile

12) Ammidi

esanammide



Nello spettro di un'amide deve esserci, al centro, lo stretching intenso del carbonile (C=O str) e, vicino a questo, lo stretching del legame C-N ammidico (per risonanza parzialmente C=N). Sulla sinistra dello spettro intorno ai 3300 cm^{-1} troviamo il segnale di stretching dell'N-H: se è sdoppiato (simmetrico e asimmetrico) abbiamo un'amide non sostituita ($-\text{NH}_2$), se è un picco singolo abbiamo un'amide N-monosostituita ($-\text{NHR}$), se il segnale è assente abbiamo un'amide N,N-disostituita ($-\text{NRR}$). Sulla destra dello spettro, troviamo il segnale di bending del doppio legame C=O sdoppiato (nel piano e fuori dal piano).

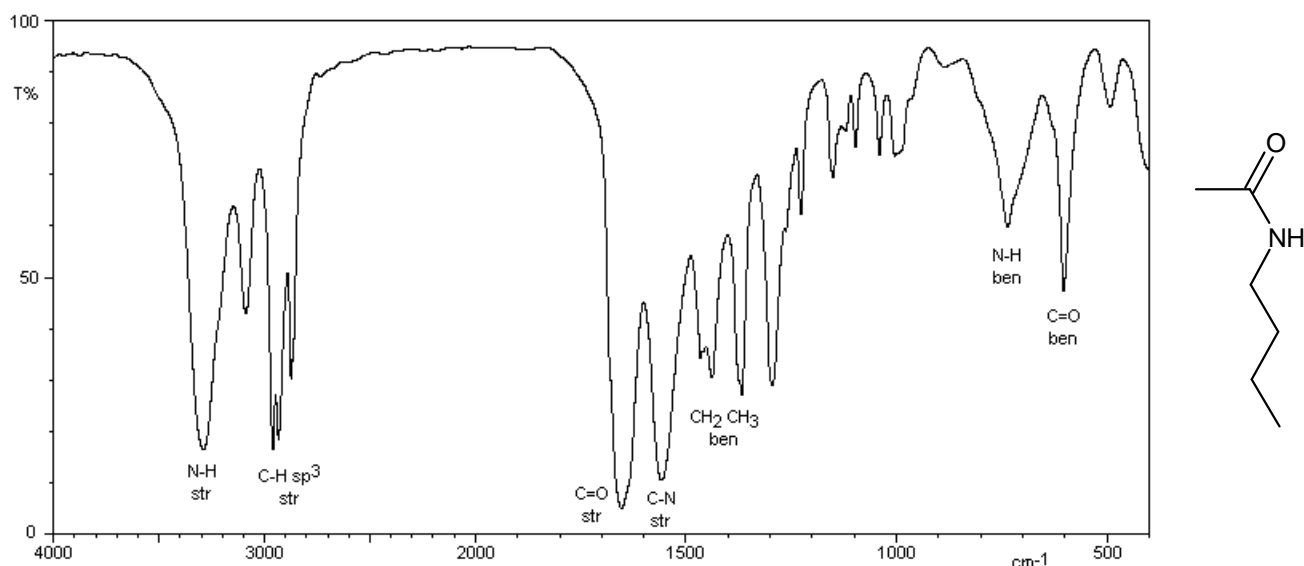
3350 e 3200 cm^{-1} str NH_2 simmetrico e asimmetrico

1680 cm^{-1} str C=O intenso. E' più a destra dei 1750 degli esteri a causa della risonanza con l'azoto ammidico

1630 cm^{-1} str C-N ammidico, questo legame è parzialmente doppio per la risonanza col carbonile

$610\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ ben C=O piegamenti nel piano e fuori dal piano del carbonile

N-butilacetammide



In questo spettro vediamo i segnali tipici di un'ammide N-monosostituita:

3300 cm^{-1} str NH il segnale non è sdoppiato e indica un azoto ammidico con un solo idrogeno

1650 cm^{-1} str C=O intenso. E' più a destra dei 1700 di un estere. Qui il carbonio del C=O è meno positivo perchè l'azoto, per effetto induttivo, ruba meno elettroni e inoltre dona elettroni per risonanza

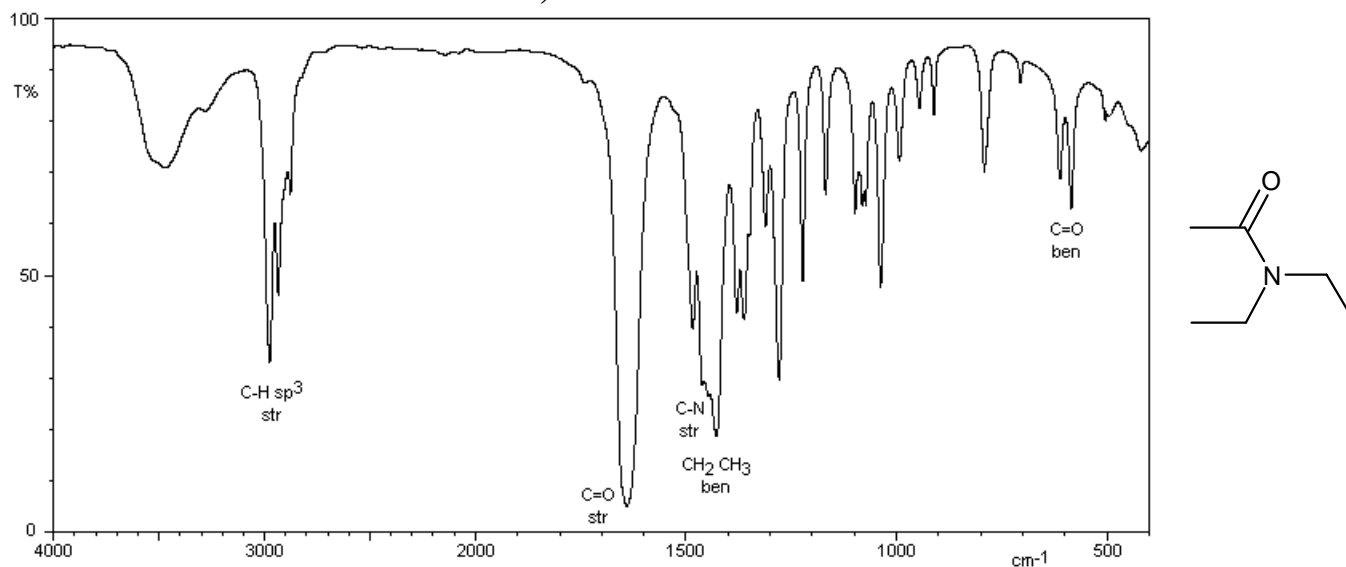
1560 cm^{-1} str C-N ammidico, questo legame è parzialmente doppio per risonanza

730 cm^{-1} ben N-H

600 cm^{-1} ben C=O piegamenti nel piano e fuori dal piano del carbonile

Infine vediamo i segnali di una catena alchilica: **2950 cm^{-1} str C-H sp^3** ; **1450 e 1380 cm^{-1} ben $\text{CH}_2 \text{CH}_3$**

N,N-dietilacetammide



In questo spettro IR possiamo riconoscere i segnali tipici di un'ammide N,N-disostituita:

assenza del segnale a 3300 cm^{-1} str NH: l'azoto ammidico è senza idrogeni

1650 cm^{-1} str C=O intenso

1480 cm^{-1} str C-N ammidico, parzialmente C=N per risonanza. Assorbe più a destra del legame C-N di una ammido N-sostituita (1560) a causa dell'inerzia dei due sostituenti alchilici

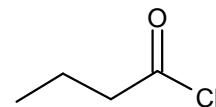
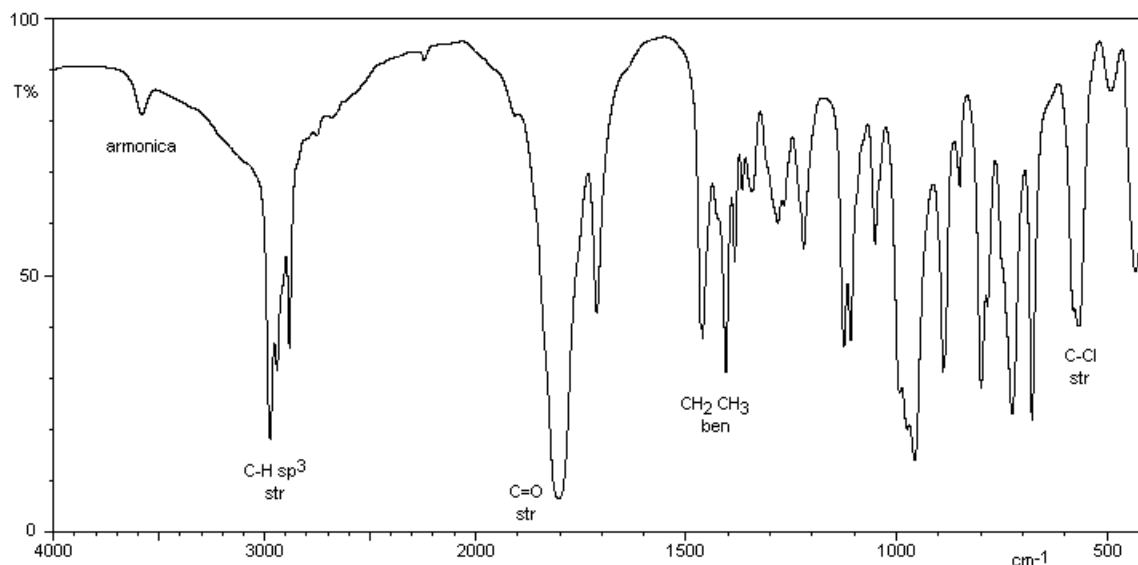
assenza del segnale a 730 cm^{-1} ben N-H: l'azoto ammidico è senza idrogeni

600 cm^{-1} ben C=O piegamenti nel piano e fuori dal piano del carbonile

Infine vediamo i segnali di una catena alchilica: **2950 cm^{-1} str C-H sp^3** ; **1450 e 1380 cm^{-1} ben $\text{CH}_2 \text{CH}_3$**

13) Cloruri acilici

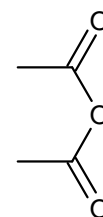
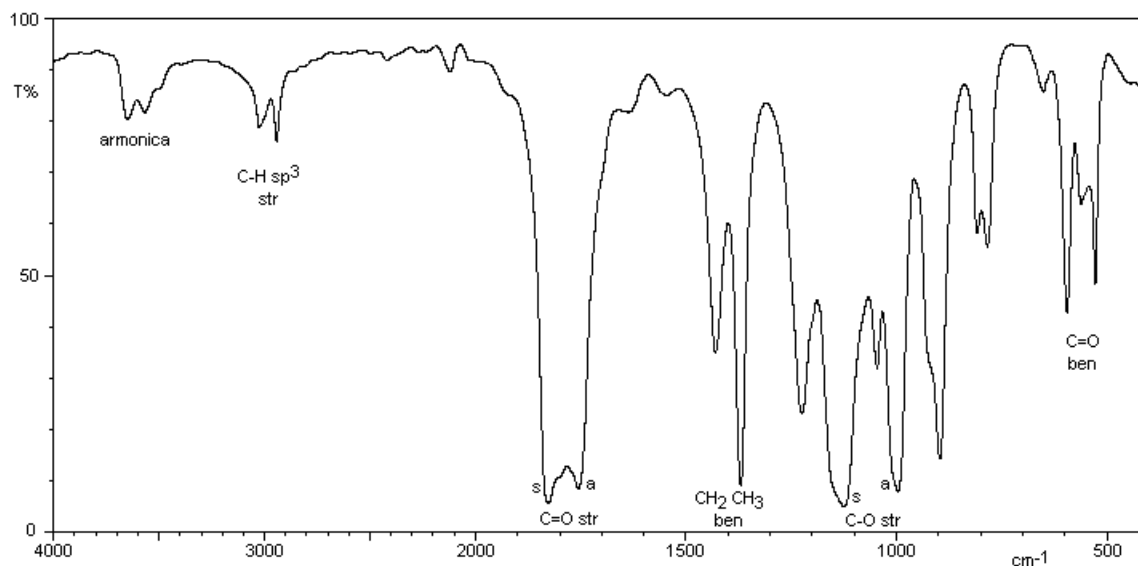
cloruro di butanoile



Con il solo spettro IR non è facile identificare il gruppo funzionale di un cloruro acilico, i segnali da cercare sono: **1800 cm^{-1} str C=O** intenso che si trova a valori più alti del normale, questo indica un carbonile con una forte carica positiva sul C. Il cloro aumenta per effetto induttivo la carica positiva sul carbonio del carbonile come fa anche l'azoto nelle ammidi, ma il cloro fa solo una debole retrodonazione per risonanza e quindi il carbonio resta più positivo e rende il carbonile dei cloruri acilici il più reattivo tra i derivati degli acidi carbossilici. **570 cm^{-1} str C-Cl** questo picco non è facile da identificare tra i segnali dell'impronta digitale. Infine vediamo i segnali di una catena alchilica: **2950 cm^{-1} str C-H sp^3** ; **1450 e 1380 cm^{-1} ben CH₂ CH₃**

14) Anidridi

anidride acetica



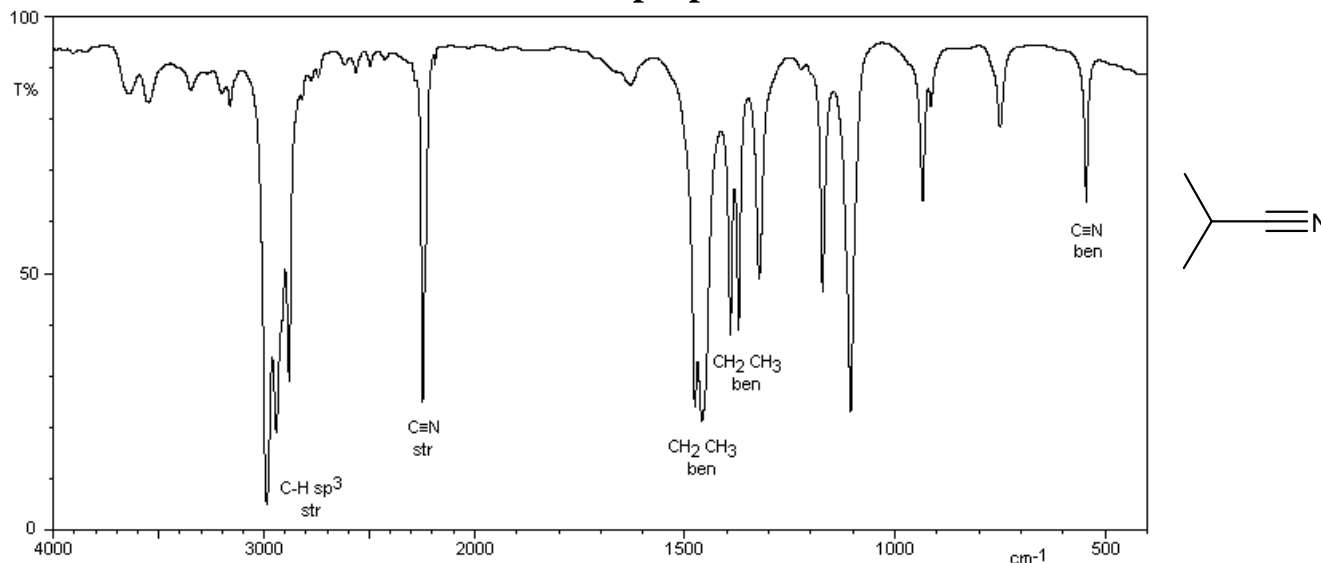
I segnali che indicano la presenza di un'anidride sono:

1830-1760 cm^{-1} str C=O intenso e sdoppiato perchè i due carbonili possono stirarsi in modo simmetrico e asimmetrico. Cade intorno a 1800 cm^{-1} , un valore molto alto che indica un carbonile con una forte carica positiva sul C, infatti, l'ossigeno centrale ruba elettroni ai carbonili per effetto induttivo, ma restituisce poco per risonanza perchè la deve distribuire al 50% tra i due carbonili. L'anidride è la seconda per reattività tra i derivati degli acidi dopo i cloruri acilici.

1150 e 1000 cm^{-1} str C-O intenso e sdoppiato perchè i due legami C-O possono stirarsi in modo simmetrico e asimmetrico.

15) Nitrili

2-metil-propanonitrile



Il riconoscimento dei nitrili è facilitato dalla presenza a 2250 cm^{-1} dello stretching $\text{C}\equiv\text{N}$ che cade in una zona libera da altri segnali. Rispetto al triplo legame $\text{C}\equiv\text{C}$ (str 2100 cm^{-1}), il triplo legame $\text{C}\equiv\text{N}$ è più polare e quindi è più forte e il suo stretching cade più a sinistra.

In questo spettro, i segnali che indicano la presenza di un nitrile sono:

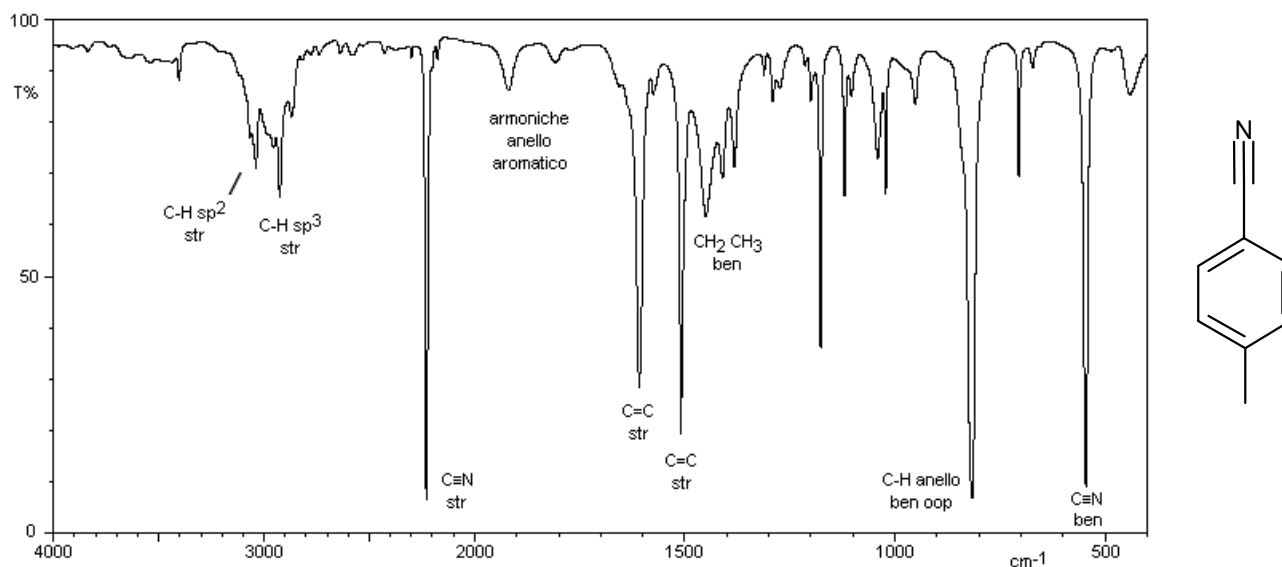
2250 cm^{-1} str $\text{C}\equiv\text{N}$

550 cm^{-1} ben $\text{C}\equiv\text{N}$

Infine vediamo i segnali di una catena alchilica:

$3000\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ str C-H sp^3 ; 1450 e 1380 cm^{-1} ben CH_2CH_3

4-metilbenzonitrile



In questo spettro troviamo i segnali tipici di un nitrile:

2230 cm^{-1} str $\text{C}\equiv\text{N}$; 550 cm^{-1} ben $\text{C}\equiv\text{N}$

Riconosciamo anche i segnali tipici di un anello benzenico:

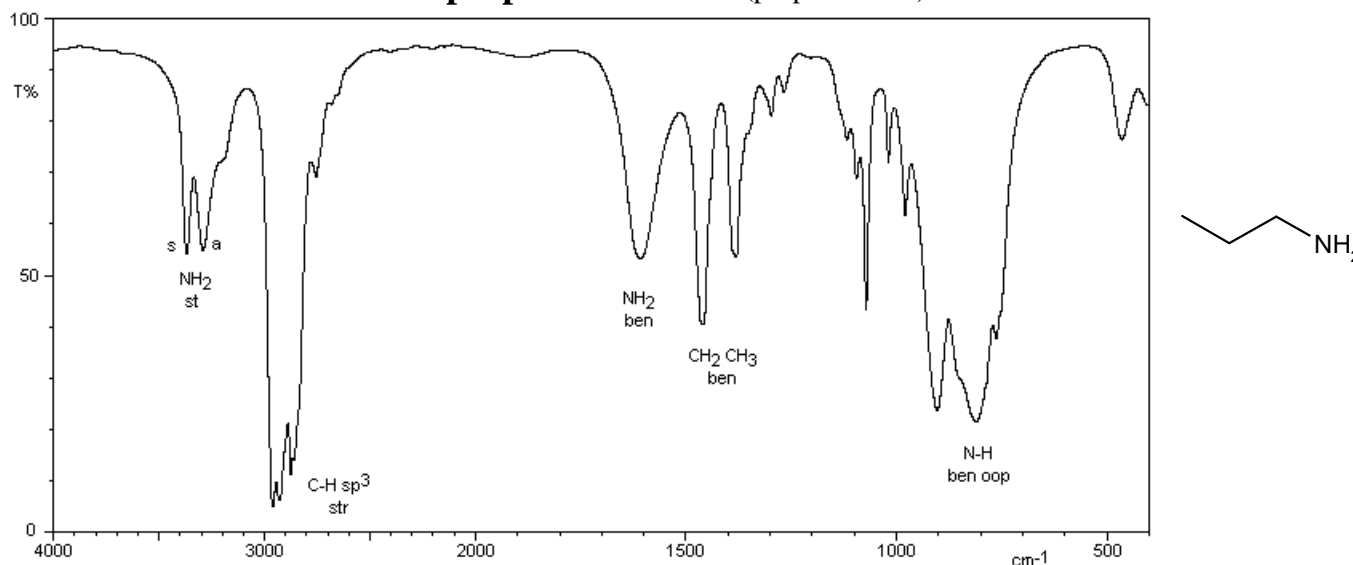
3060 cm^{-1} str C-H sp^2 ; $2000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ armoniche; 1600 e 1500 cm^{-1} str C=C ; 810 cm^{-1} ben C-H oop

Infine vediamo i segnali di una catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; 1450 e 1380 cm^{-1} ben CH_2CH_3

16) Ammine

propan-1-ammina (propilammina)



Nello spettro troviamo i segnali caratteristici di un'ammina primaria:

3350 cm^{-1} str N-H il segnale è sdoppiato, quindi indica la presenza di un gruppo NH_2 (ammina primaria) che può dare stretching simmetrico e asimmetrico.

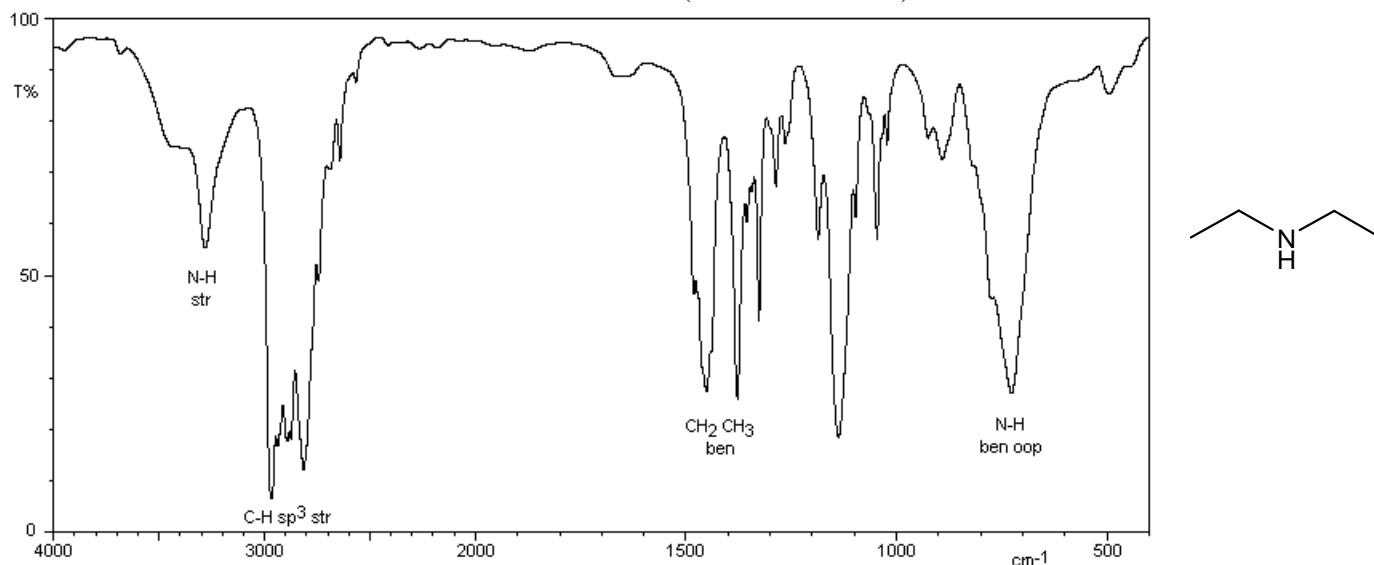
1610 cm^{-1} ben NH_2 piegamento dell'angolo H-N-H a forbice

810 cm^{-1} ben oop N-H piegamento dei legami N-H fuori dal piano (entrambi in alto o in basso: wagging)

Infine vediamo i segnali di una catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; **1450 e 1380 cm^{-1} ben $\text{CH}_2 \text{CH}_3$**

diethylammina (N-etiletanamina)



Nello spettro troviamo i segnali caratteristici di un'ammina secondaria:

3300 cm^{-1} str N-H il segnale non è sdoppiato, quindi indica la presenza di un gruppo NH (ammina secondaria)

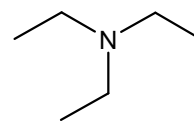
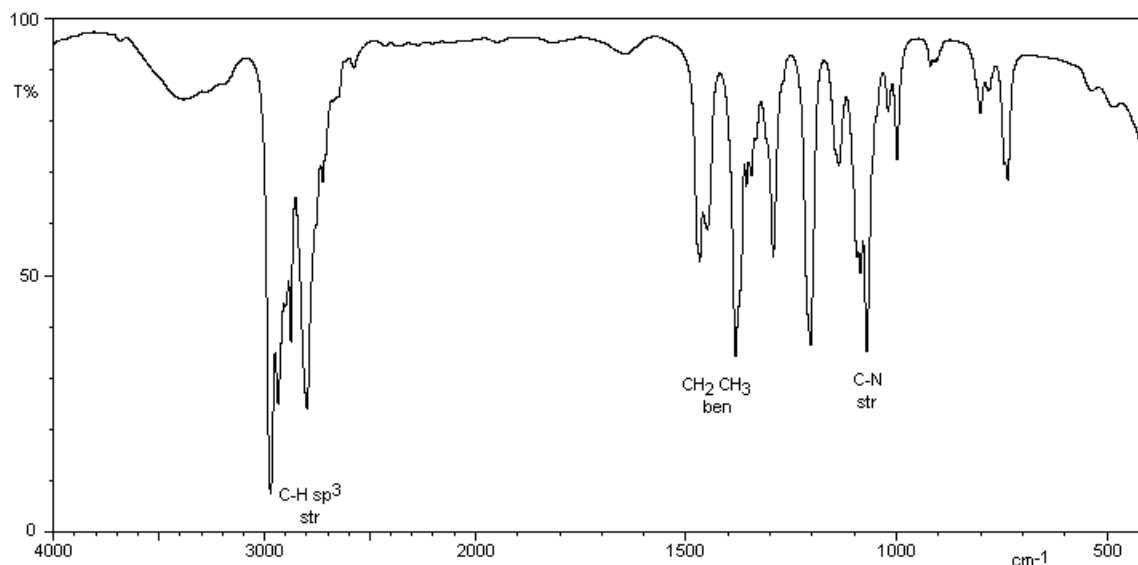
assenza del segnale a 1610 cm^{-1} ben NH_2 nelle ammine secondarie non c'è il gruppo NH_2

720 cm^{-1} ben oop N-H piegamento del legame N-H fuori dal piano (in su o in giù: wagging)

Infine vediamo i segnali di una catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; **1450 e 1380 cm^{-1} ben $\text{CH}_2 \text{CH}_3$**

triethylamina



Dato che nelle ammine terziarie non ci sono legami N-H, devono mancare questi segnali:
assenza dei segnali a 3300 cm^{-1} str N-H, a 1610 cm^{-1} ben NH_2 e a 720 cm^{-1} ben oop N-H

Ad indicare l'ammina terziaria resta solo il segnale di stiramento dei legami C-N:

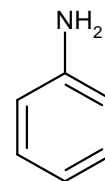
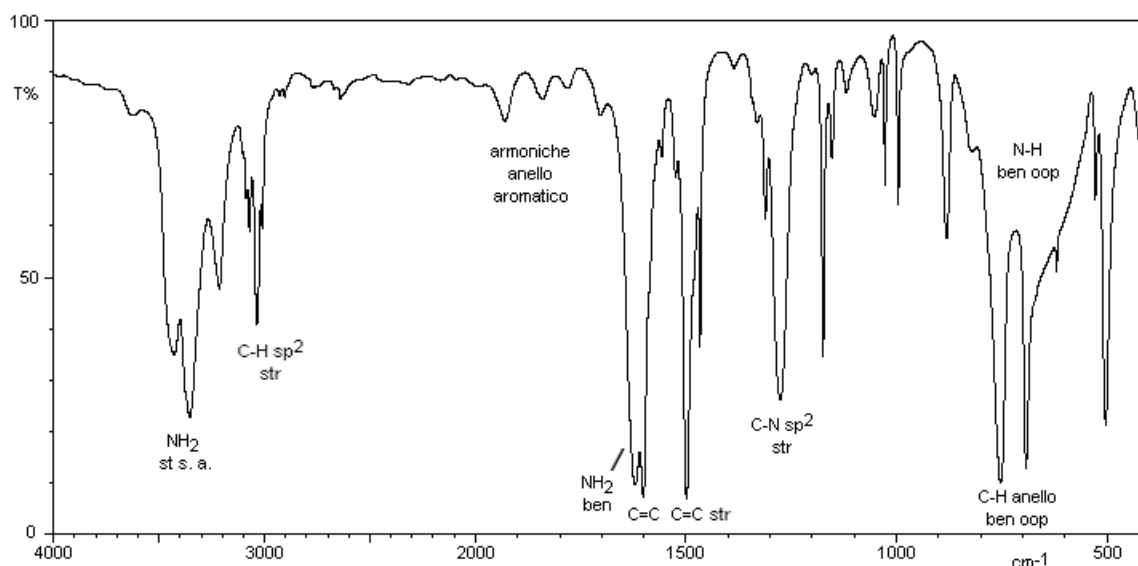
1070 cm^{-1} str C-N questo segnale si vede anche nella dietilammina (1130 cm^{-1}) e nella propilammina (1070 cm^{-1}).

Un solo segnale poco caratteristico è troppo poco per identificare con sicurezza la molecola. Oltre allo spettro IR, in questo caso servono altri dati che identifichino un'ammina.

Sono chiari, invece, i segnali di una catena alchilica:

2950 cm^{-1} str C-H sp^3 ; 1450 e 1380 cm^{-1} ben CH_2CH_3

anilina



In questo spettro troviamo i segnali tipici di un'ammina primaria:

3400 cm^{-1} str N-H sdoppiato (simm e asimm) che indica la presenza di un gruppo NH_2 (ammina primaria)

1620 cm^{-1} ben NH_2 piegamento dell'angolo H-N-H a forbice

1270 cm^{-1} str C-N spostato un po' a sinistra perchè il legame è parzialmente doppio per risonanza

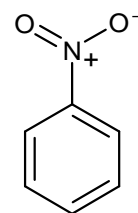
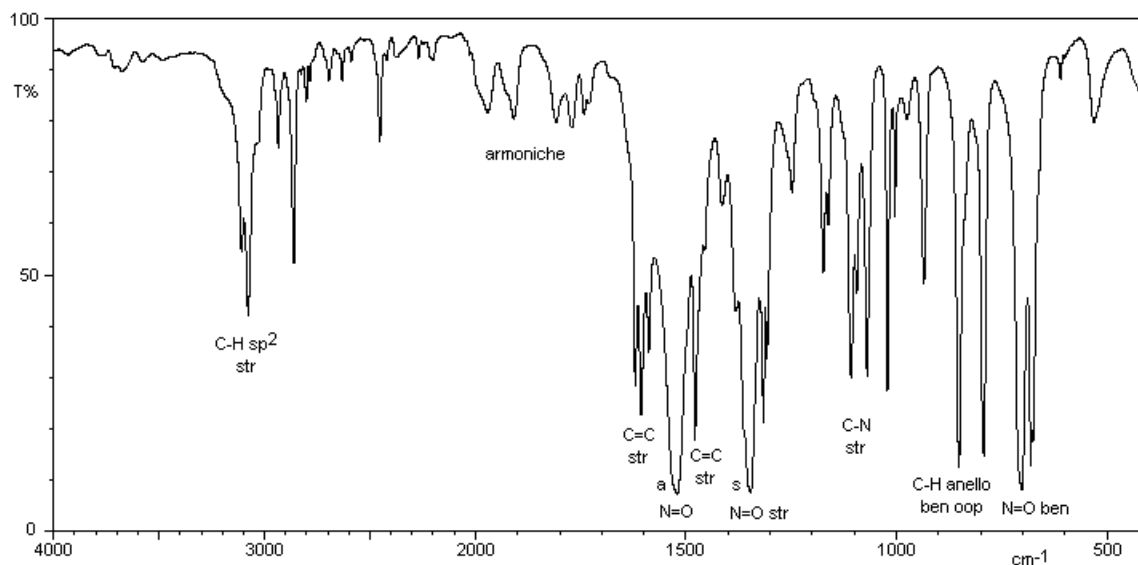
zona intorno ai 700 cm^{-1} ben oop N-H piegamento dei legami N-H fuori dal piano

Nello spettro troviamo anche i segnali tipici dell'anello benzenico:

3050 cm^{-1} str C-H sp^2 ; $2000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ armoniche; 1600 e 1500 cm^{-1} str C=C; 750 e 700 cm^{-1} ben C-H oop

17) Nitrocomposti

nitrobenzene



Lo spettro IR del nitrobenzene è molto affollato.

I segnali che si possono assegnare al nitrogruppo con più sicurezza sono:

1530 e 1350 cm^{-1} str N=O I due legami N-O sono identici e parzialmente doppi per risonanza e possono dare due stiramenti, uno asimmetrico e uno simmetrico (qui lo stiramento asimmetrico è ad energia maggiore)

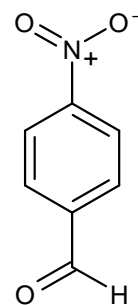
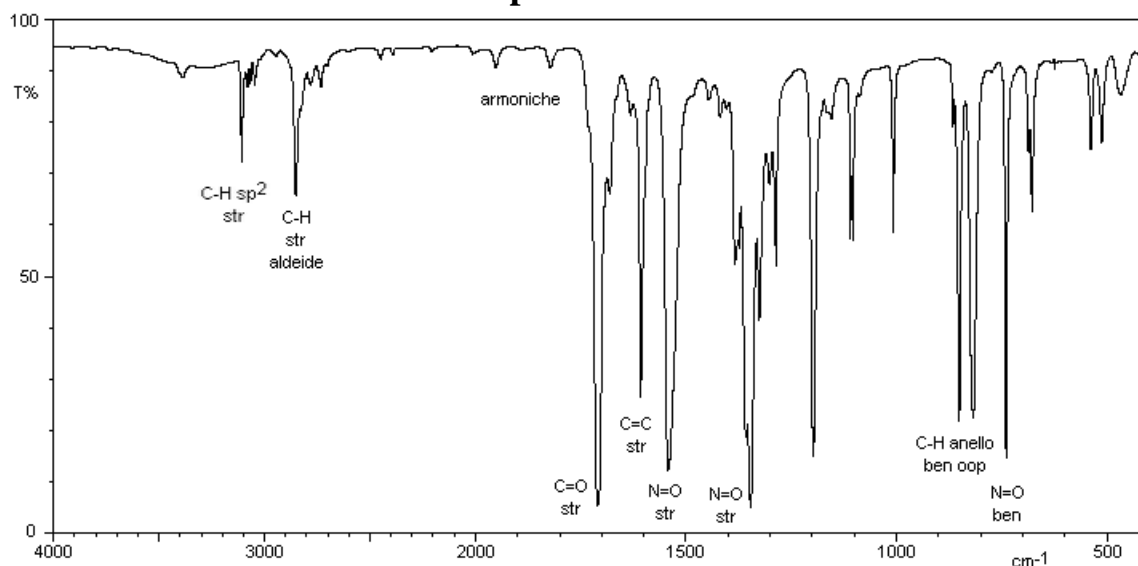
1100 cm^{-1} str C-N questo stiramento cade in mezzo ad altri stiramenti C-C dell'impronta digitale

700 cm^{-1} ben N=O anche questo piegamento è sdoppiato: può avvenire nel piano o fuori dal piano.

Nello spettro troviamo anche i segnali tipici dell'anello benzenico:

3050 cm^{-1} str C-H sp^2 ; **2000-1800 cm^{-1} armoniche**; **1600 cm^{-1} str C=C**; **800 cm^{-1} ben C-H oop**

para-nitrobenzaldeide



In questo spettro troviamo i segnali tipici di un'aldeide:

2860 cm^{-1} str C-H di un'aldeide

1710 cm^{-1} str C=O

I segnali del nitrogruppo si vedono soprattutto a:

1540 e 1350 cm^{-1} str N=O asimmetrico a simmetrico, mentre l'attribuzione è meno chiara intorno a 700 cm^{-1} .

I segnali tipici dell'anello benzenico si vedono a:

3110 cm^{-1} str C-H sp^2 ; **2000-1800 cm^{-1} armoniche**; **1600 cm^{-1} str C=C**; **820 cm^{-1} ben C-H oop**

Tabella degli assorbimenti IR

