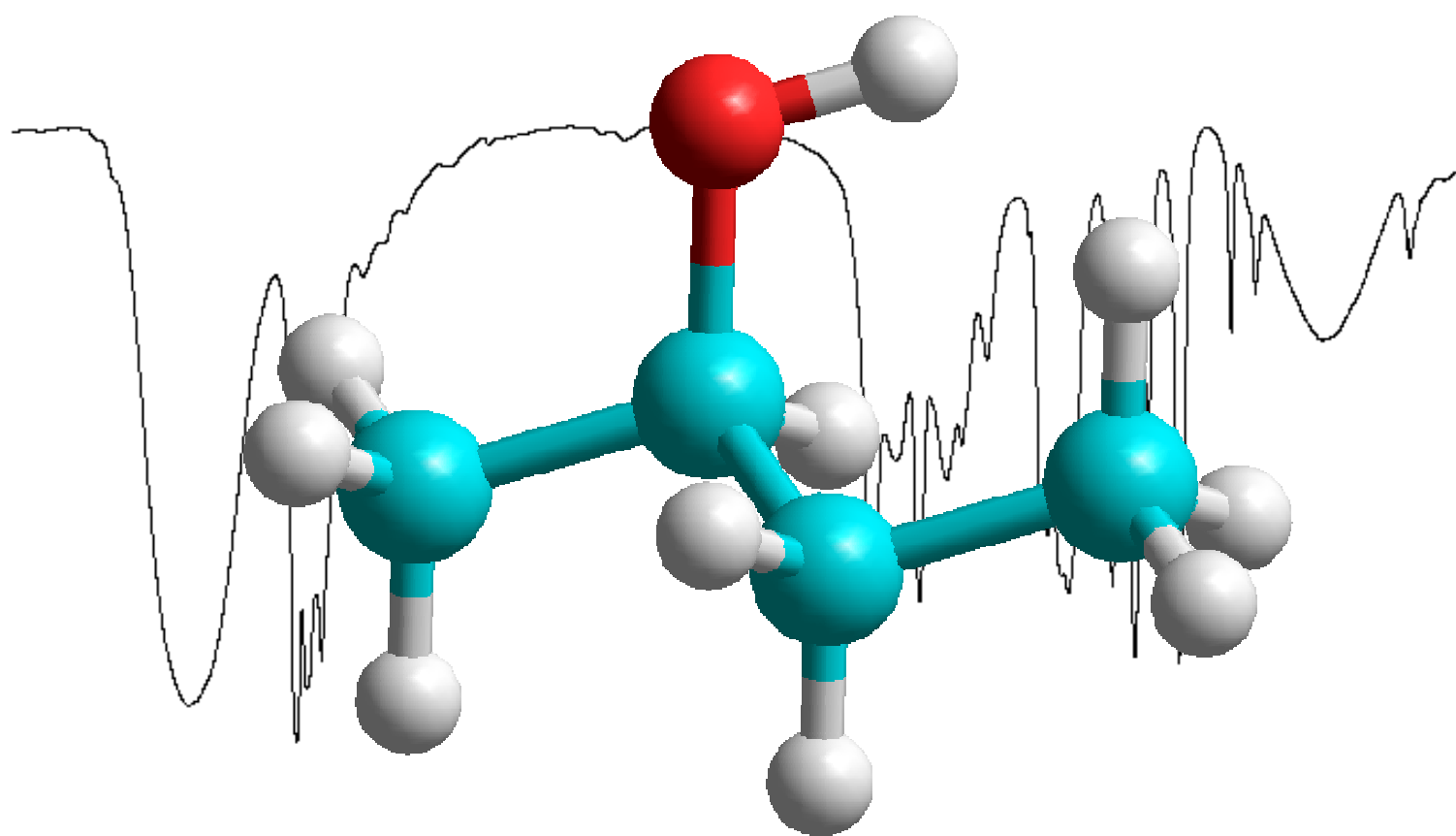


Mauro Tonellato

# 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

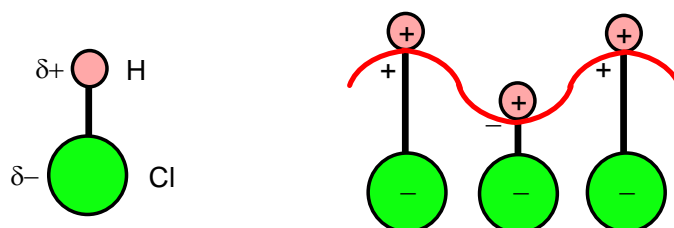
## Spettroscopia infrarossa

La spettroscopia infrarossa misura l'assorbimento delle molecole nel medio infrarosso tra  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$  (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  $\nu$  investe la molecola, può interagire solo con l'oscillazione che ha la sua **stessa frequenza  $\nu$** . 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  $\nu$**  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 ( $2\nu$ ) 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  $800\text{ cm}^{-1}$ , ma assorbono anche al doppio di questa frequenza (in realtà assorbono tra  $2000$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$  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  $3000\text{ cm}^{-1}$ , mentre lo stretching del legame **C-Cl** è intorno a  $570\text{ cm}^{-1}$ .

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 ( $2100\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1000\text{ cm}^{-1}$ ).

Lo **stiramento** (str) dei legami richiede un'energia maggiore del **piegamento** (ben) degli stessi legami, quindi lo stiramento si trova più a sinistra:  $\text{CH}_2$  **str**  $3000\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2$  **ben**  $1450\text{ cm}^{-1}$ .

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

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  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  o  $\text{NH}_2$  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.

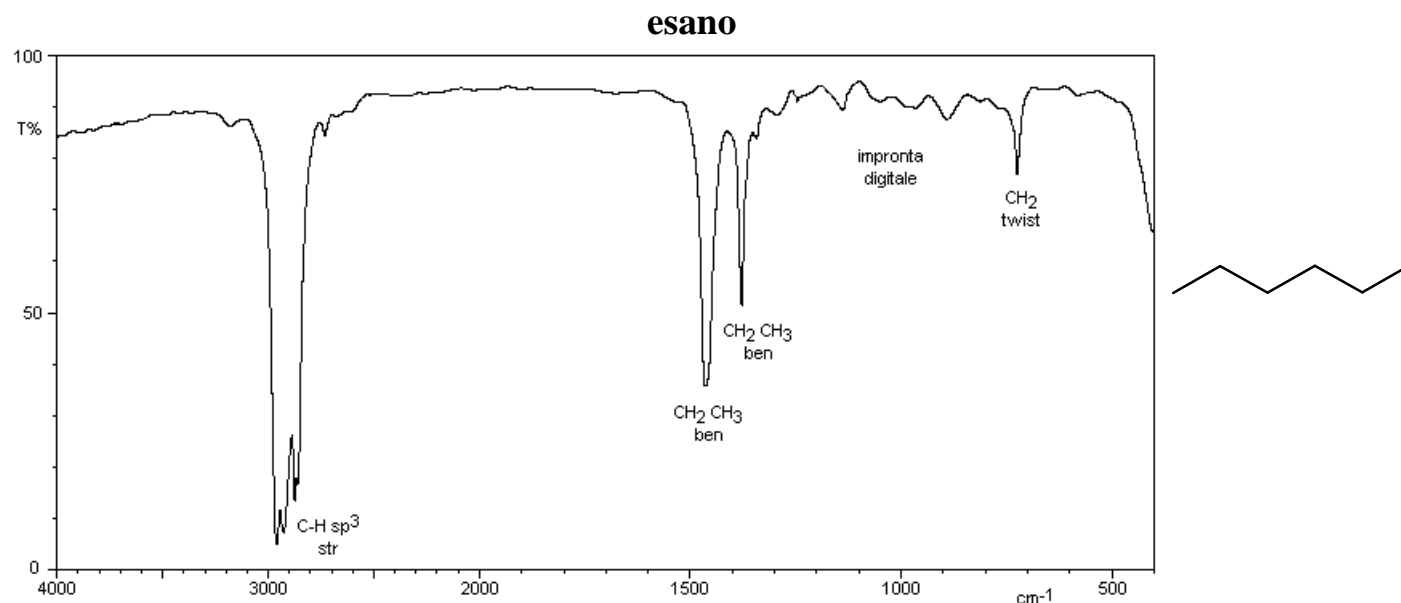
Con le ammine, la separazione tra i segnali di stretching simmetrico e asimmetrico (intorno a  $3400\text{ cm}^{-1}$ ) è più ampia e consente di riconoscere se un'ammina è primaria secondaria o terziaria.

Se il segnale è sdoppiato abbiamo un gruppo  $\text{NH}_2$  (ammina primaria), se invece il segnale è un picco singolo abbiamo un gruppo  $\text{NH}$  (ammina secondaria), infine se il segnale manca del tutto abbiamo un'ammina terziaria.

Infine, la **zona intorno a  $1000\text{ cm}^{-1}$**  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



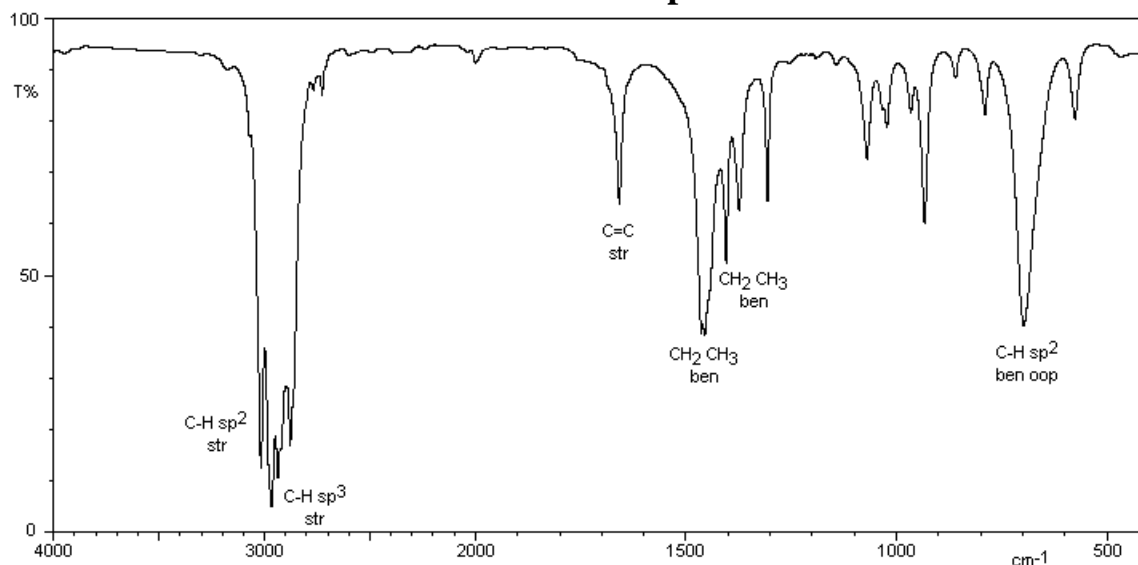
I segnali tipici degli alcani sono:

**$2950\text{ cm}^{-1}$ : C-H stretching.** E' dovuto allo stiramento simmetrico e asimmetrico di gruppi  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , quindi il segnale è un po' allargato e frastagliato, ma non oltrepassa mai i  $3000\text{ cm}^{-1}$ : oltre tale valore troveremo gli stiramenti di legami C-H più forti come quelli degli alcheni e degli anelli aromatici ( $\text{C sp}^2$ ) o degli alchini ( $\text{C sp}$ ).

**$1450$  e  $1380\text{ cm}^{-1}$ : C-H bending.** Sono dovuti a piegamenti simmetrici e asimmetrici di gruppi  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  che danno due segnali un po' frastagliati e ben riconoscibili.

## 2) Alcheni

## cis-2-pentene



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

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

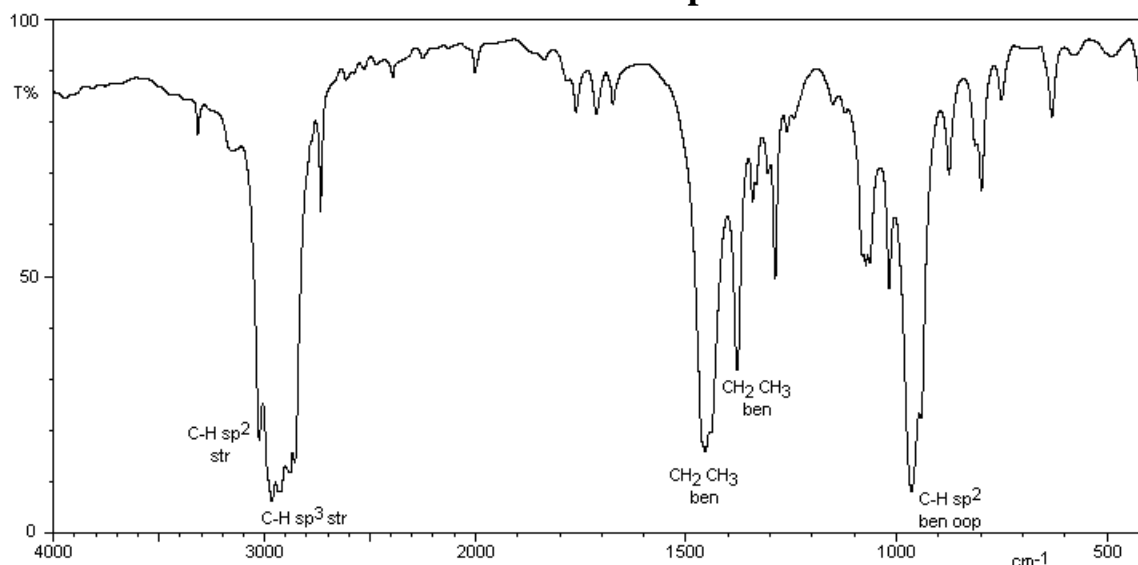
**1670  $\text{cm}^{-1}$** : stretching del doppio legame C=C degli alcheni cis (nel benzene il segnale si abbassa a  $1600 \text{ cm}^{-1}$  a causa della risonanza che abbassa l'ordine di legame a 1,5)

**700  $\text{cm}^{-1}$** : 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  $\text{cm}^{-1}$**  str C-H  $\text{sp}^3$ , **1450 e 1380  $\text{cm}^{-1}$**  ben CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>

## 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  $1650 \text{ cm}^{-1}$  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  $950 \text{ cm}^{-1}$ .

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

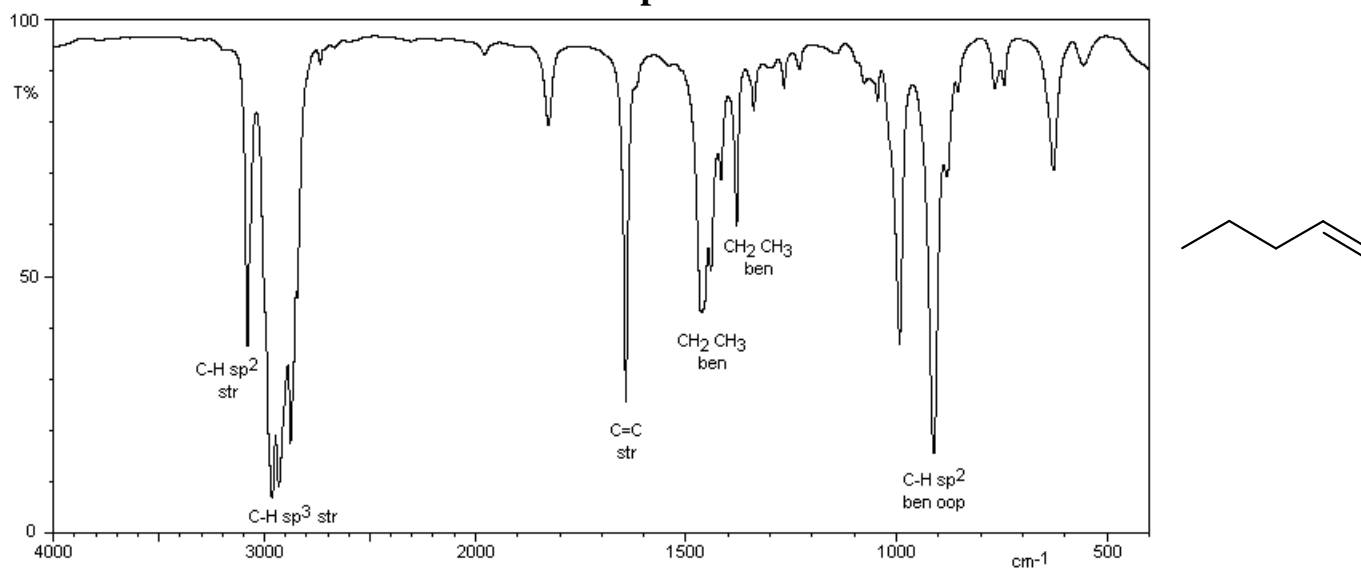
**assenza del segnale 1650  $\text{cm}^{-1}$** : lo stretching del doppio legame C=C degli alcheni trans è proibito

**960  $\text{cm}^{-1}$** : 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  $\text{cm}^{-1}$**  str C-H  $\text{sp}^3$ , **1450 e 1380  $\text{cm}^{-1}$**  ben CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>

## 1-pentene



I segnali caratteristici di un alchene terminale sono:

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

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

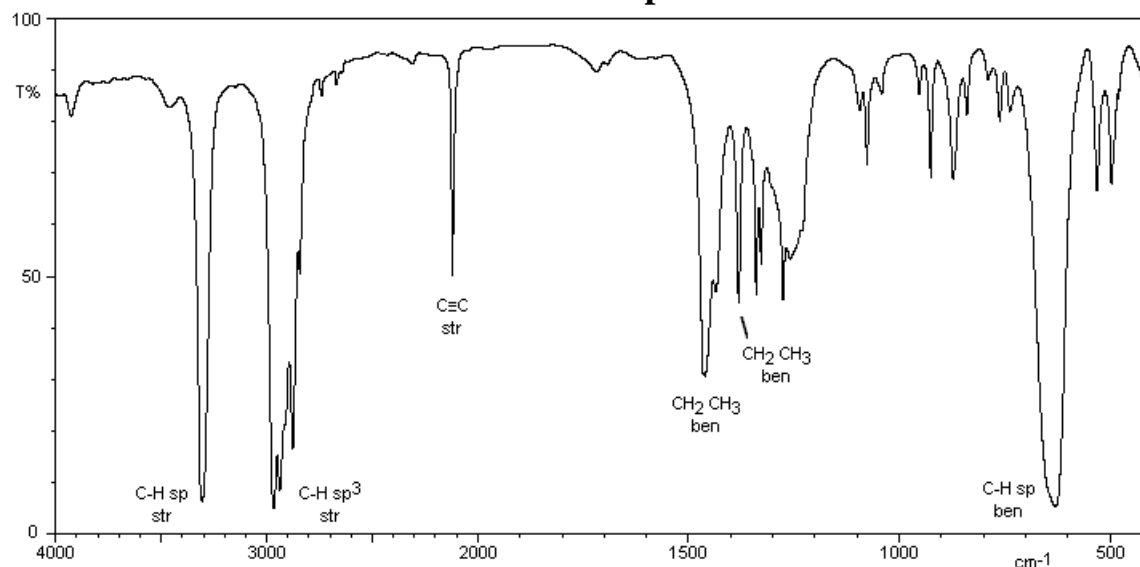
**910  $\text{cm}^{-1}$** : bending fuori dal piano (out of plane) del legame C-H sul doppio legame

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

**2950  $\text{cm}^{-1}$**  str C-H  $\text{sp}^3$ , **1450 e 1380  $\text{cm}^{-1}$**  ben CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>

## 3) Alchini

## 1-pentino



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

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

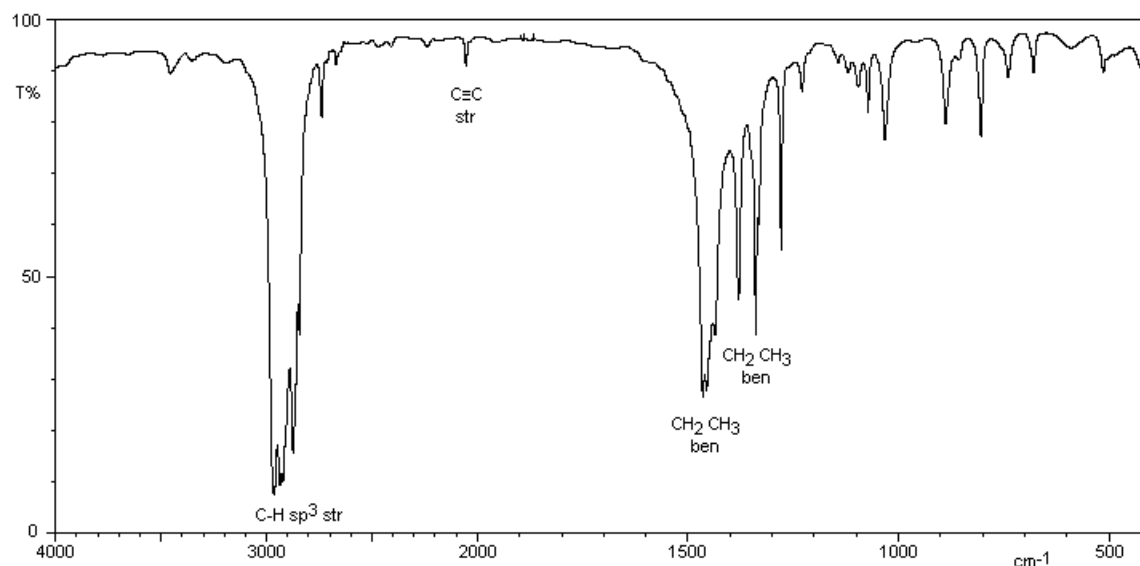
**2120  $\text{cm}^{-1}$** : stretching del triplo legame  $\text{C}\equiv\text{C}$

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

Nello spettro ci sono anche i segnali della catena alchilica:

**2950  $\text{cm}^{-1}$**  str C-H  $\text{sp}^3$ , **1450 e 1380  $\text{cm}^{-1}$**  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: ( $3300 \text{ cm}^{-1}$  di str C-H sp,  $630 \text{ cm}^{-1}$  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  $3300 \text{ cm}^{-1}$**  di stretching del legame C-H terminale sul carbonio sp

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

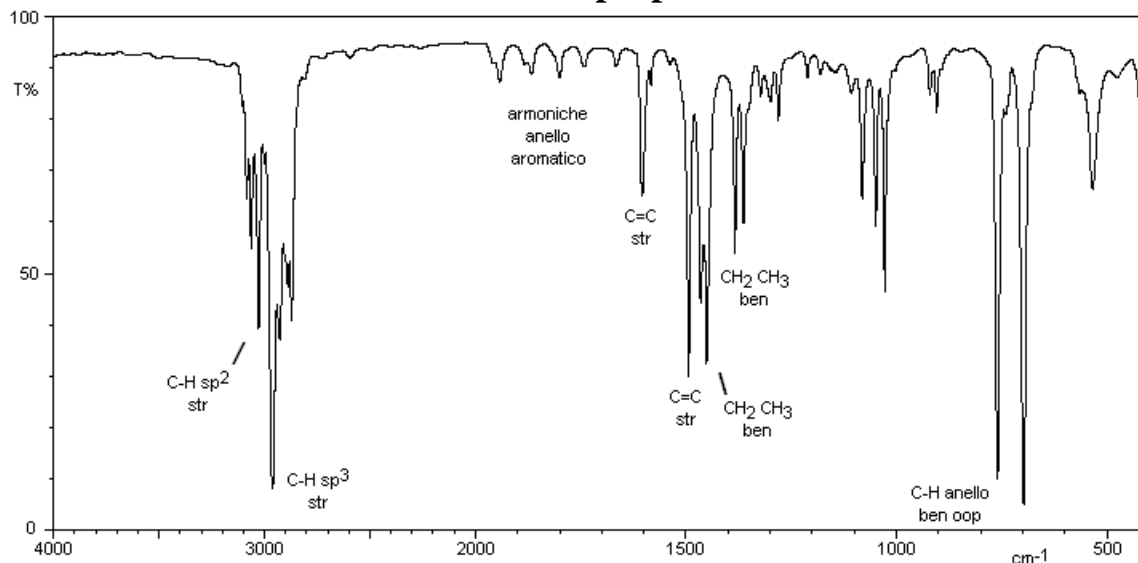
**assenza del segnale  $630 \text{ cm}^{-1}$**  di bending del legame C-H terminale sul carbonio sp

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

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

## 4) Aromatici

## isopropilbenzene



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

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

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

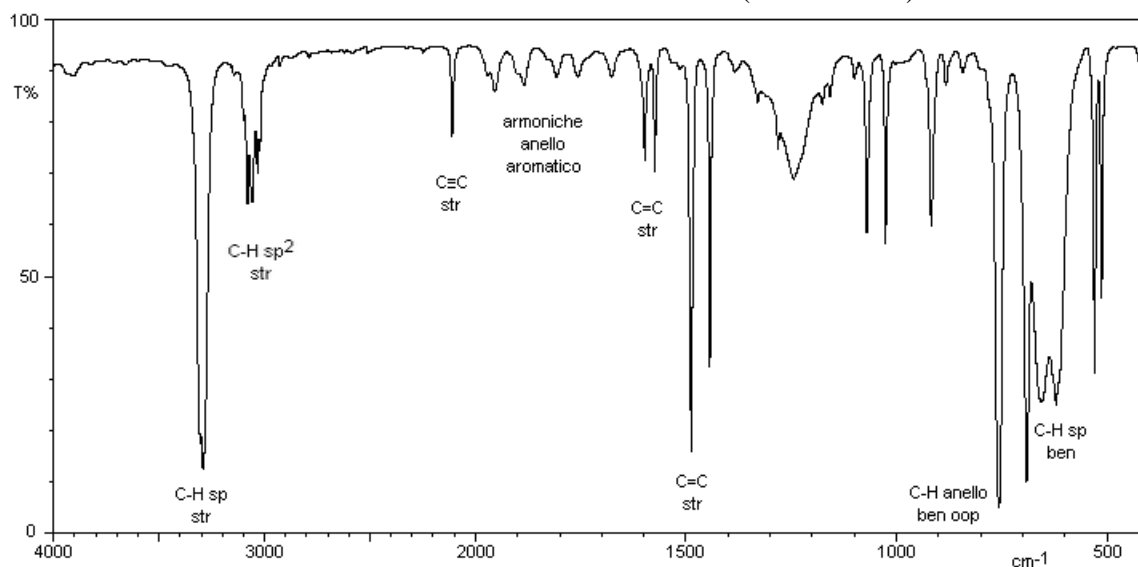
**1600 e 1500  $\text{cm}^{-1}$** : stretching dei doppi legami C=C coniugati dell'anello (più a destra del C=C degli alcheni)

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

Nello spettro ci sono anche i segnali della catena alchilica:

**2950  $\text{cm}^{-1}$**  str C-H  $\text{sp}^3$ , **1450 e 1380  $\text{cm}^{-1}$**  ben CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>

## fenilacetilene (etinilbenzene)



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

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

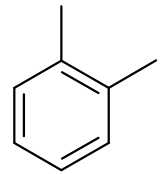
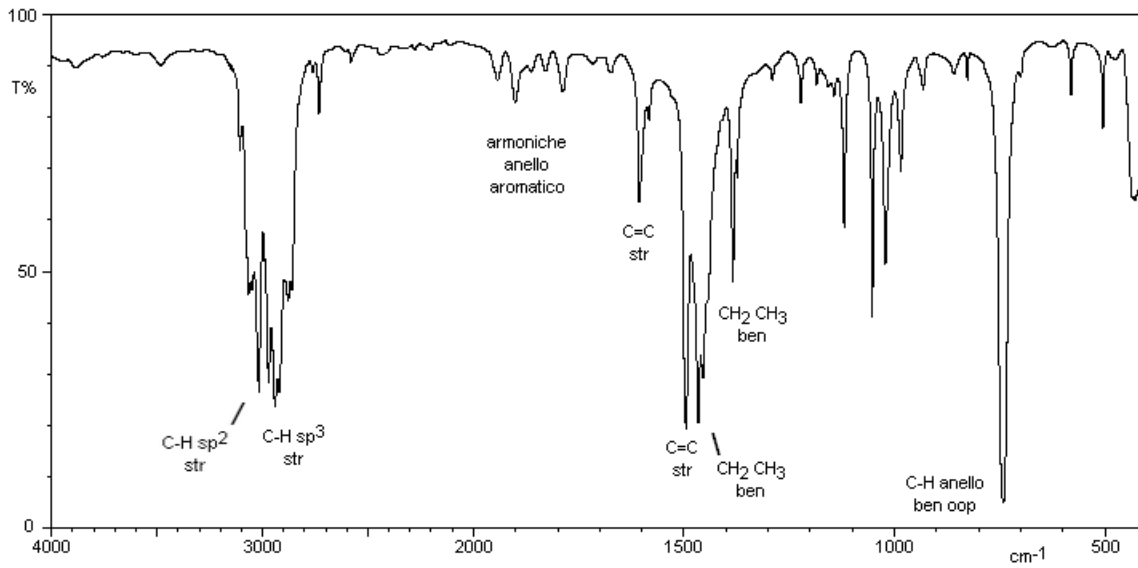
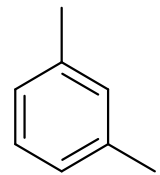
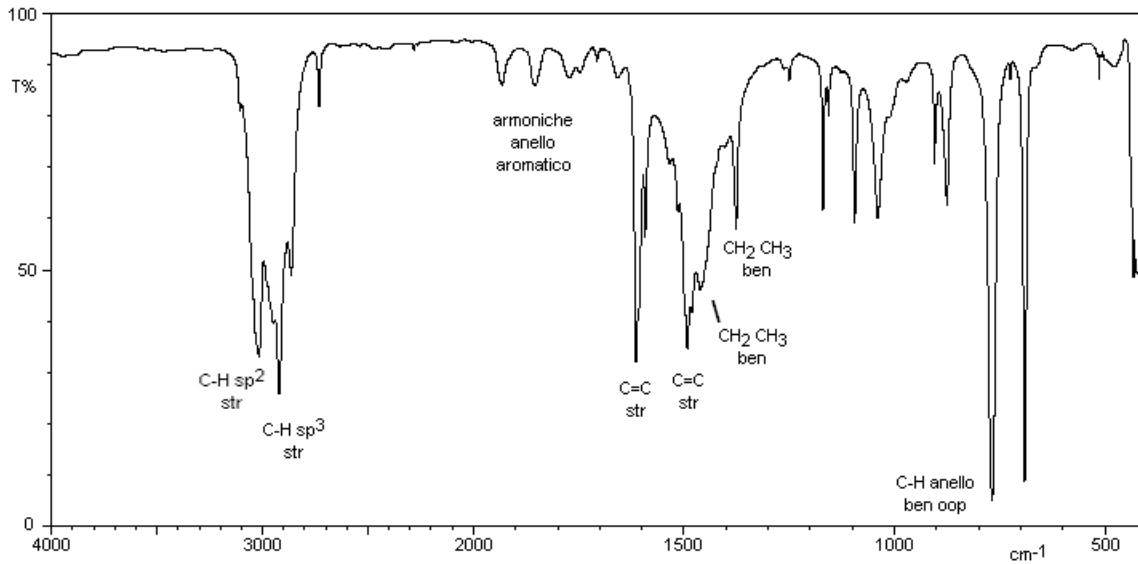
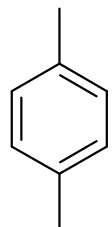
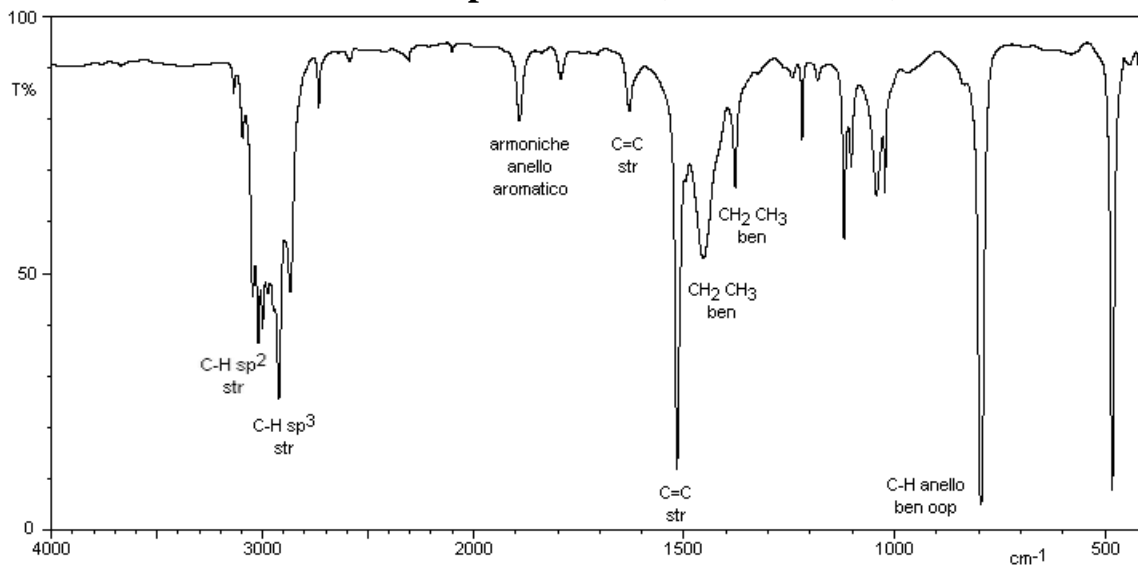
Troviamo anche i segnali dell'anello aromatico:

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

Mancano, invece, i segnali di una catena alchilica:

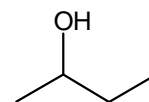
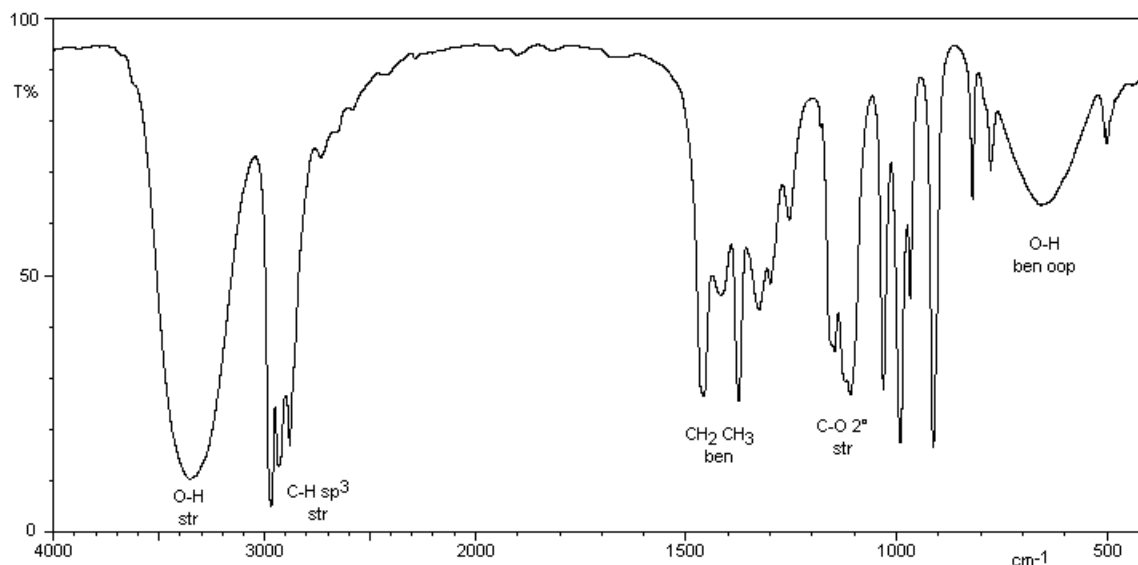
**assenza dei segnali 2950  $\text{cm}^{-1}$**  str C-H  $\text{sp}^3$ , **1450 e 1380  $\text{cm}^{-1}$**  ben CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>



**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  $3350\text{ cm}^{-1}$  che ha una caratteristica forma allargata e arrotondata a causa dei legami a idrogeno. I segnali da cercare nello spettro sono:

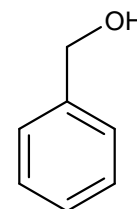
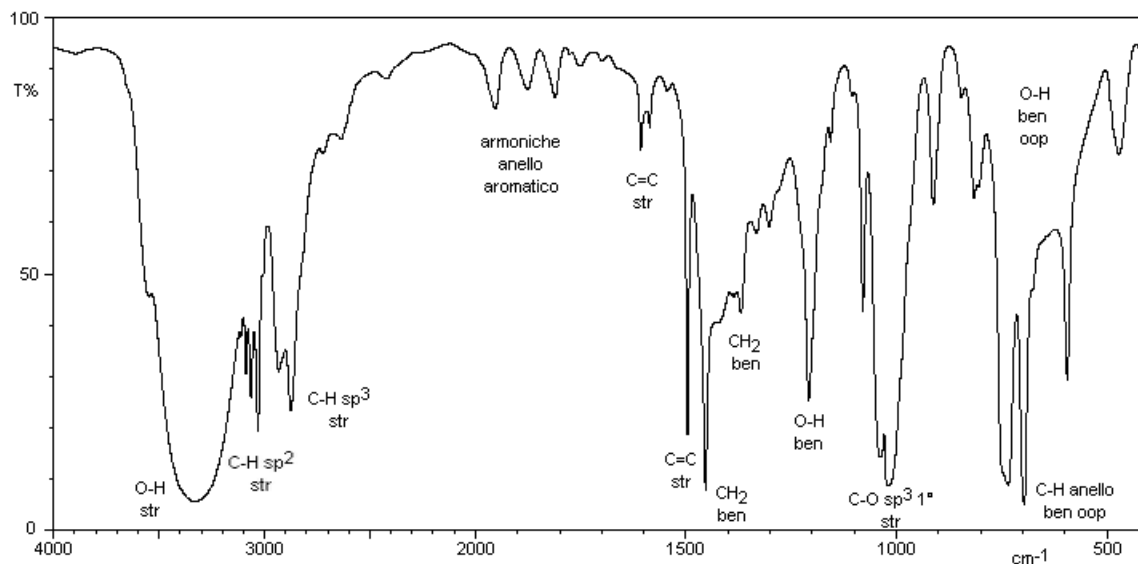
**$3350\text{ cm}^{-1}$**  str O-H intenso, allargato e arrotondato

**$1100\text{ cm}^{-1}$**  str C-O di alcol  $2^\circ$  (gli str C-O di alcol  $1^\circ$ ,  $2^\circ$ ,  $3^\circ$  sono:  $1050$ ,  $1100$ ,  $1150\text{ cm}^{-1}$ )

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

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

## alcol benzilico



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

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

Troviamo anche i segnali dell'anello benzenico:

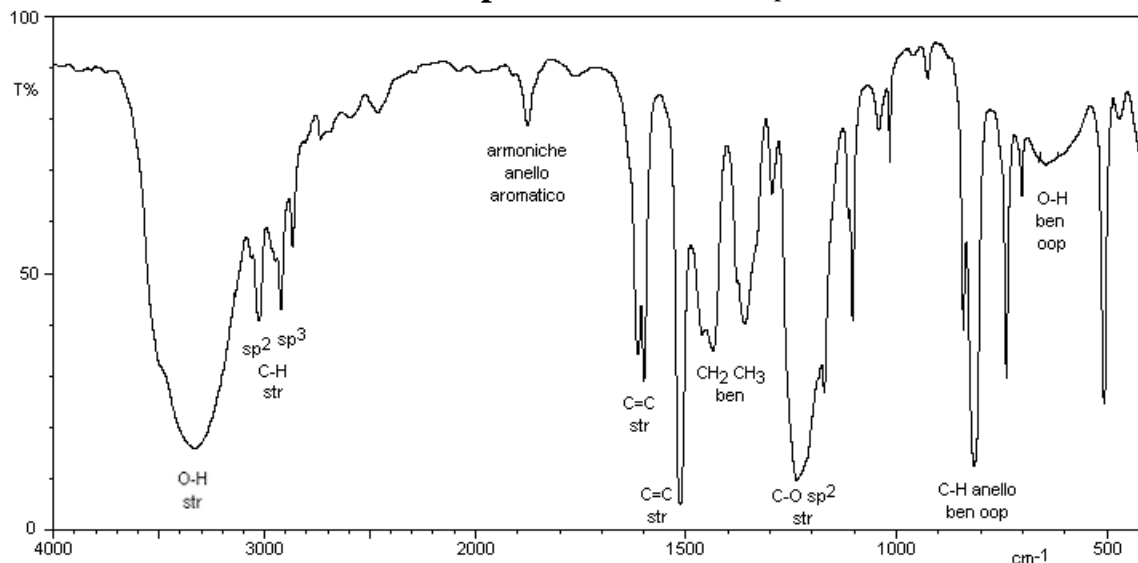
**$3050\text{ cm}^{-1}$**  str C-H  $\text{sp}^2$ ;  **$2000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$**  armoniche;  **$1600$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$**  str C=C;  **$750\text{ cm}^{-1}$**  ben C-H oop.

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

**$2900\text{ cm}^{-1}$**  str C-H  $\text{sp}^3$ ,  **$1450$  e  $1380\text{ cm}^{-1}$**  ben  $\text{CH}_2\text{CH}_3$

## 6) Fenoli

### p-metilfenolo (p-cresolo)



In questo spettro troviamo i segnali tipici di un alcol:

**3330  $\text{cm}^{-1}$**  str O-H arrotondato;

**1230  $\text{cm}^{-1}$**  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  $\text{cm}^{-1}$**  ben O-H oop allargato

Troviamo anche i segnali dell'anello benzenico:

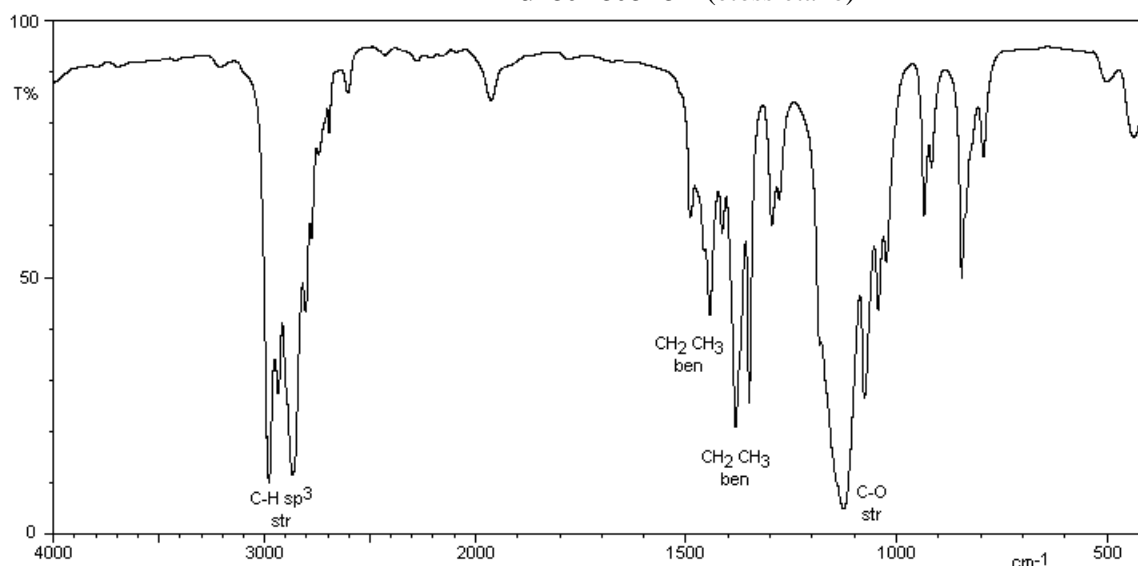
**3050  $\text{cm}^{-1}$**  str C-H  $\text{sp}^2$ ; **2000-1800  $\text{cm}^{-1}$**  armoniche; **1600 e 1500  $\text{cm}^{-1}$**  str C=C; **810  $\text{cm}^{-1}$**  ben C-H oop.

Infine vi sono anche i segnali di una catena alchilica:

**2950  $\text{cm}^{-1}$**  str C-H  $\text{sp}^3$ ; **1450 e 1380  $\text{cm}^{-1}$**  ben CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>

## 7) Eteri

### dietilere (etossietano)



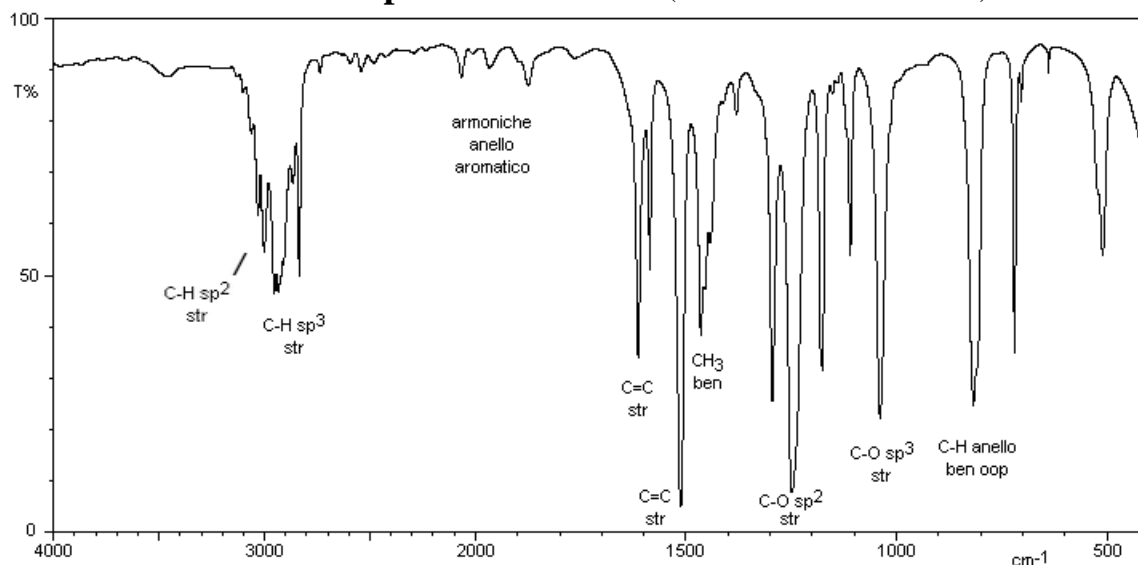
I dettagli da osservare in questo spettro per capire che si tratta di un etere sono:

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

**1120  $\text{cm}^{-1}$**  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  $\text{cm}^{-1}$**  str C-H  $\text{sp}^3$ , **1450 e 1380  $\text{cm}^{-1}$**  ben CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>

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

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

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

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

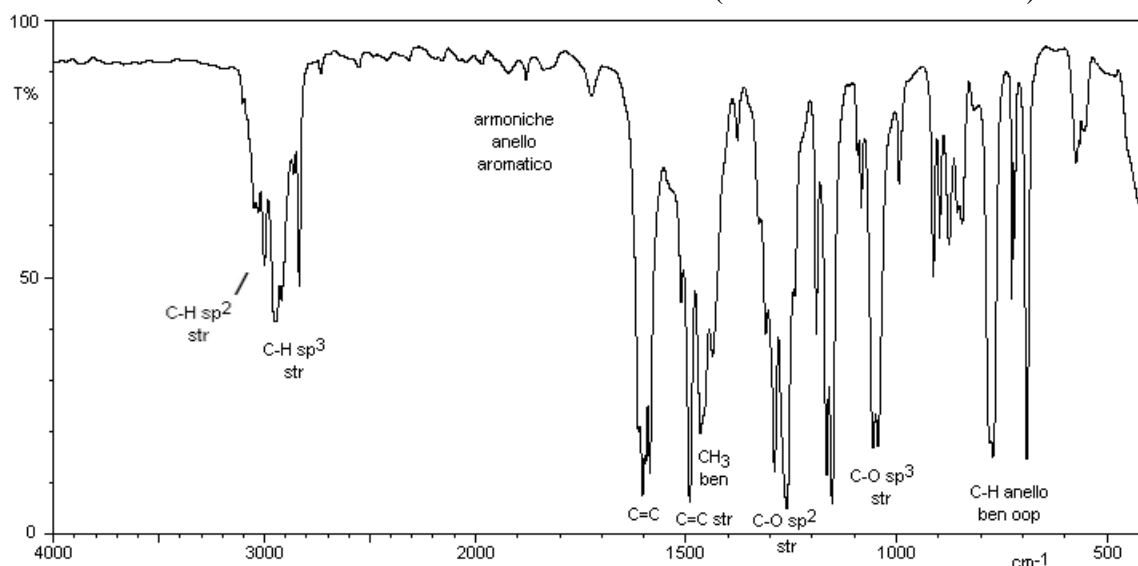
**$1050\text{ cm}^{-1}$**  str C-O col carbonio  $\text{sp}^3$  metilico. La frequenza è quella tipica dello str C-O degli alcoli primari

La presenza dell'anello benzenico si deduce da:

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

Infine ci sono anche i segnali di una catena alchilica:

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

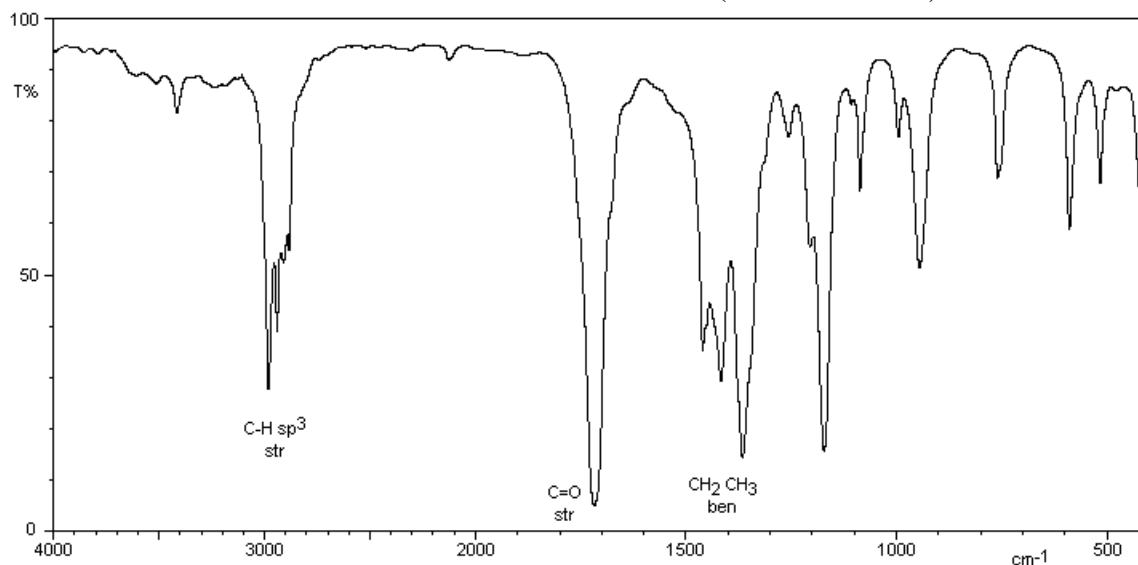
**m-metossitoluene** (1-metossi-3-metilbenzene)

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<sup>-1</sup>** 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<sup>-1</sup> tipico delle aldeidi

assenza del segnale O-H str a 3100 cm<sup>-1</sup> (molto allargato) tipico degli acidi carbossilici

assenza del segnale C-O str a 2250 cm<sup>-1</sup> tipico degli esteri

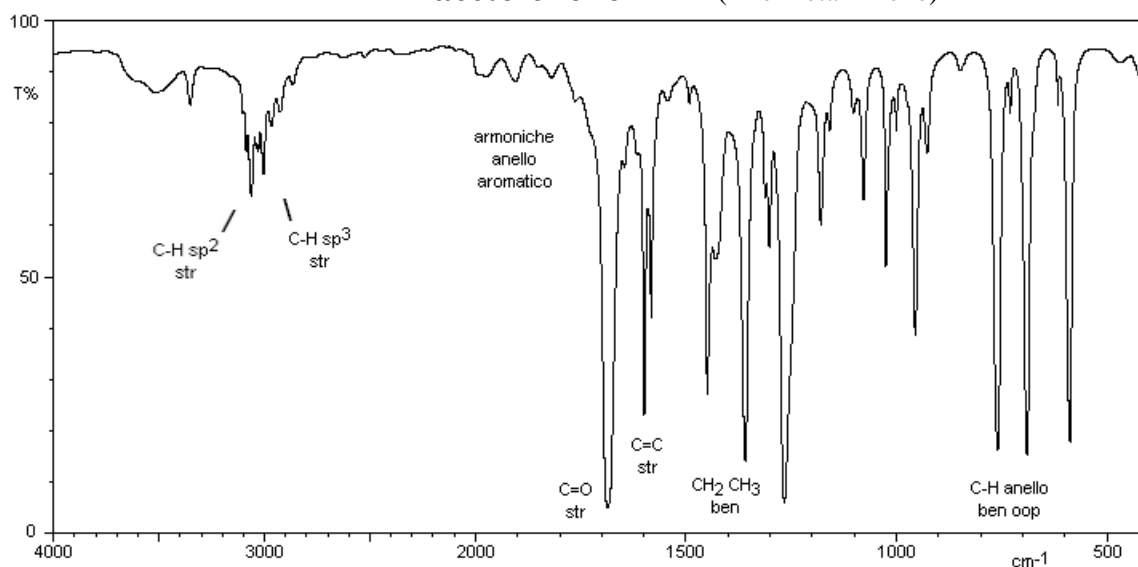
assenza del segnale N-H str a 3300 cm<sup>-1</sup> tipico del gruppo NH<sub>2</sub> delle ammidi

assenza del segnale C-N str a 1600 cm<sup>-1</sup> tipico delle ammidi

Dato che lo stretching C=O a 1700 cm<sup>-1</sup> è molto intenso, a 3400 cm<sup>-1</sup> compare un segnale di armonica superiore.

Infine vediamo i segnali della catena alchilica: **2950 cm<sup>-1</sup>** str C-H sp<sup>3</sup>, **1450 e 1380 cm<sup>-1</sup>** ben CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>

## acetofenone (1-feniletan-1-one)



In questo spettro notiamo la presenza di un carbonile:

**1690 cm<sup>-1</sup>** str C=O intenso

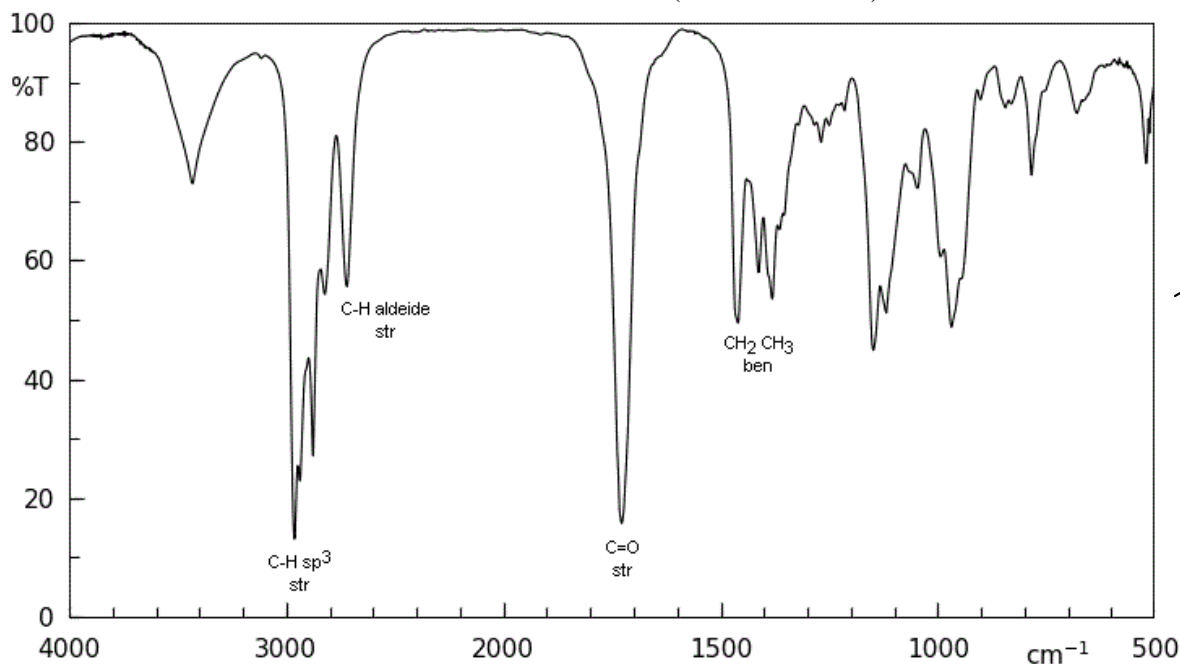
Inoltre vediamo i segnali tipici di un anello benzenico:

**3050 cm<sup>-1</sup>** str C-H sp<sup>2</sup>; **2000-1800 cm<sup>-1</sup>** armoniche anello; **1600 e 1500 cm<sup>-1</sup>** str C=C; **760 cm<sup>-1</sup>** ben C-H oop.

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

## 9) Aldeidi

## butanale (aldeide butirrica)



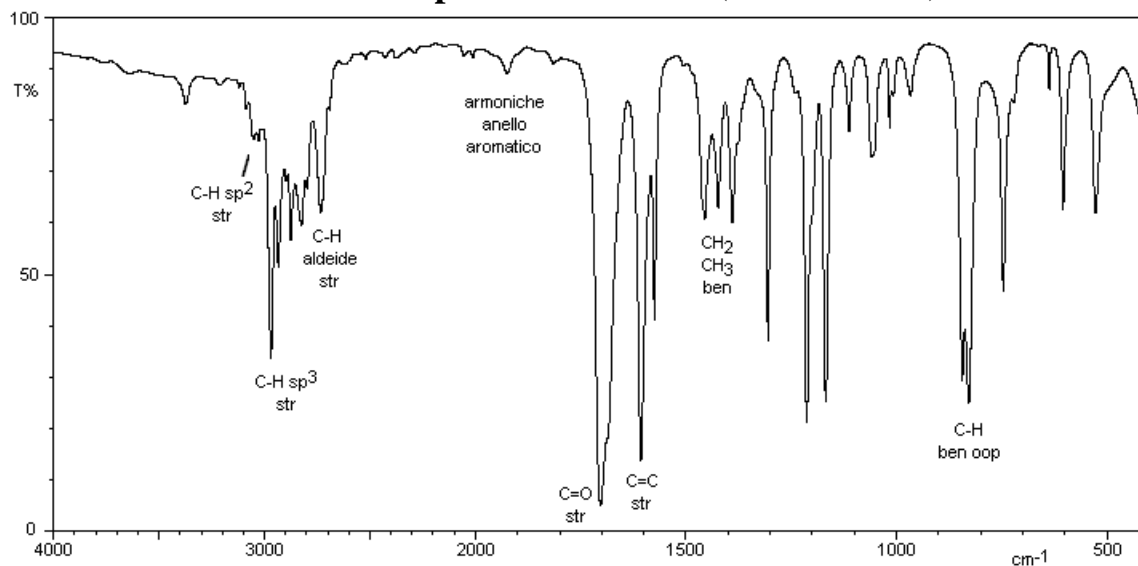
La presenza di un'aldeide è confermata dai due segnali:

**2720  $\text{cm}^{-1}$**  str C-H tipico delle aldeidi

**1730  $\text{cm}^{-1}$**  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  $\text{cm}^{-1}$**  str C-H tipico delle aldeidi

**1700  $\text{cm}^{-1}$**  str C=O intenso

Vediamo anche i segnali tipici di un anello benzenico:

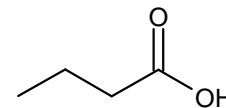
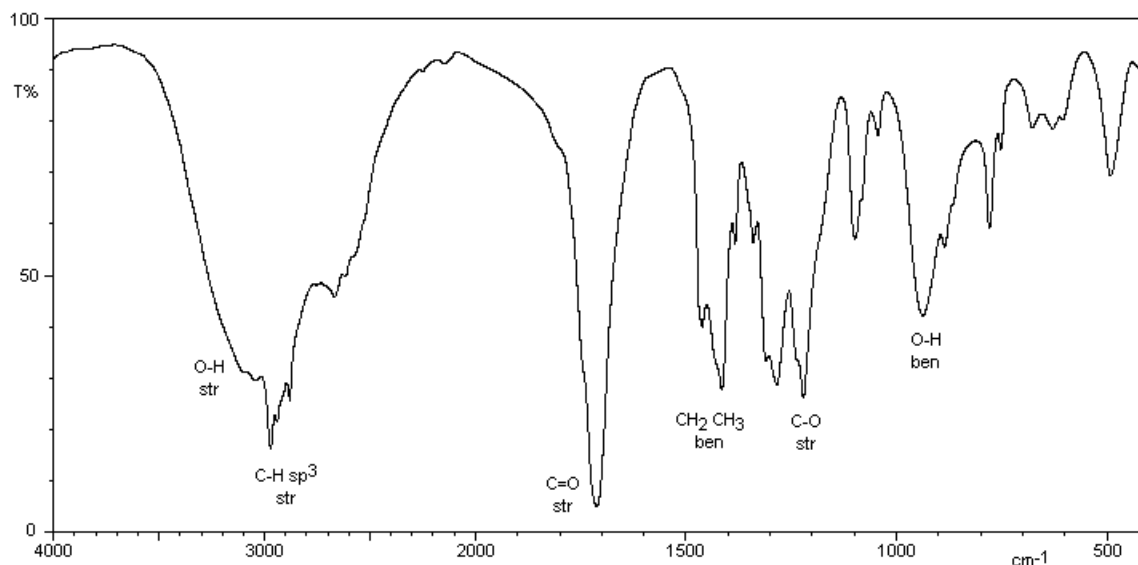
**3050  $\text{cm}^{-1}$**  str C-H  $\text{sp}^2$ ; **2000-1800  $\text{cm}^{-1}$**  armoniche anello; **1600  $\text{cm}^{-1}$**  str C=C; **730  $\text{cm}^{-1}$**  ben C-H oop.

Infine vediamo i segnali di una catena alchilica:

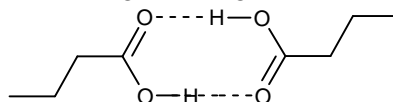
**2950  $\text{cm}^{-1}$**  str C-H  $\text{sp}^3$ ; **1450 e 1380  $\text{cm}^{-1}$**  ben  $\text{CH}_2 \text{CH}_3$

## 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<sup>-1</sup>** str O-H intenso e allargato tipico degli acidi carbossilici.

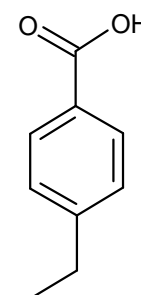
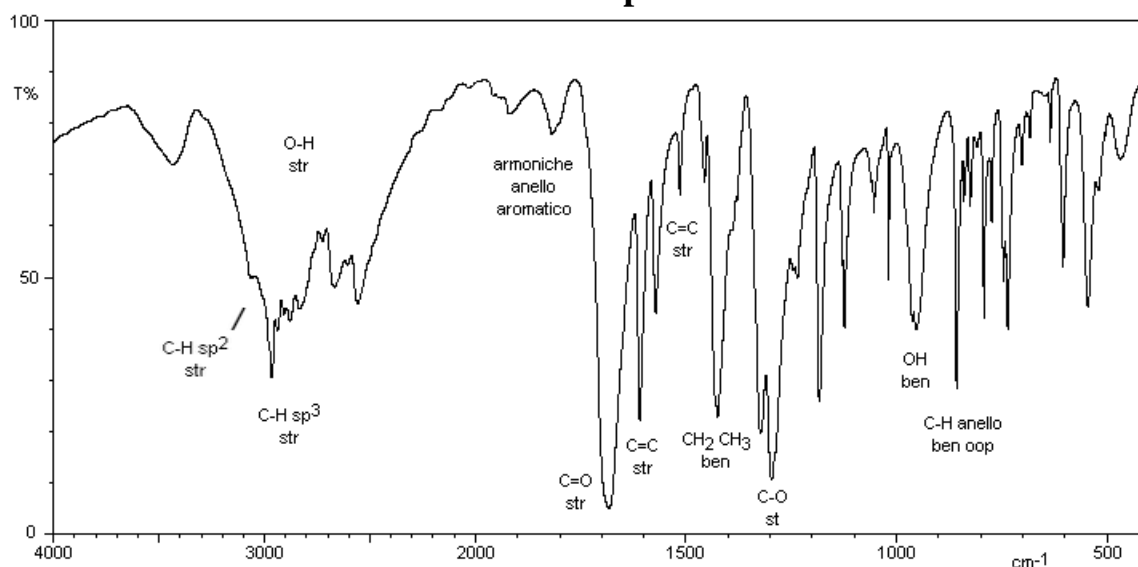
La presenza del carbossile è confermata dai segnali:

**1710 cm<sup>-1</sup>** str C=O intenso (se non facesse legami idrogeno sarebbe verso i 1750 cm<sup>-1</sup> come negli esteri)

**1220 cm<sup>-1</sup>** 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<sup>-1</sup>** ben O-H nel piano sp<sup>2</sup> del dimero

### acido p-etilbenzoico



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

**3100 cm<sup>-1</sup>** str O-H allargato; **1690 cm<sup>-1</sup>** str C=O intenso; **1220 cm<sup>-1</sup>** str C-O; **950 cm<sup>-1</sup>** ben O-H

Troviamo anche i segnali tipici di un anello benzenico:

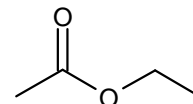
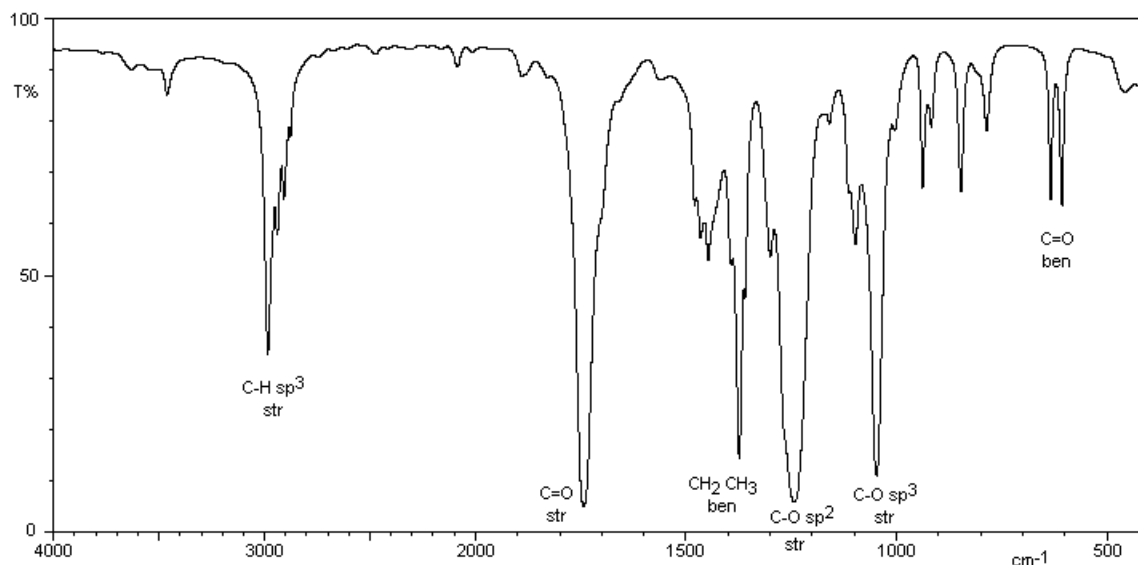
**3050 cm<sup>-1</sup>** str C-H sp<sup>2</sup>; **2000-1800 cm<sup>-1</sup>** armoniche anello; **1600 e 1500 cm<sup>-1</sup>** str C=C; **730 cm<sup>-1</sup>** ben C-H oop.

Infine vediamo i segnali di una catena alchilica:

**2950 cm<sup>-1</sup>** str C-H sp<sup>3</sup>; **1450 cm<sup>-1</sup>** 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  $3100\text{ cm}^{-1}$  str O-H allargato degli acidi carbossilici**

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

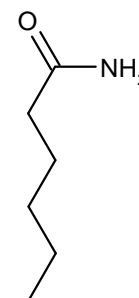
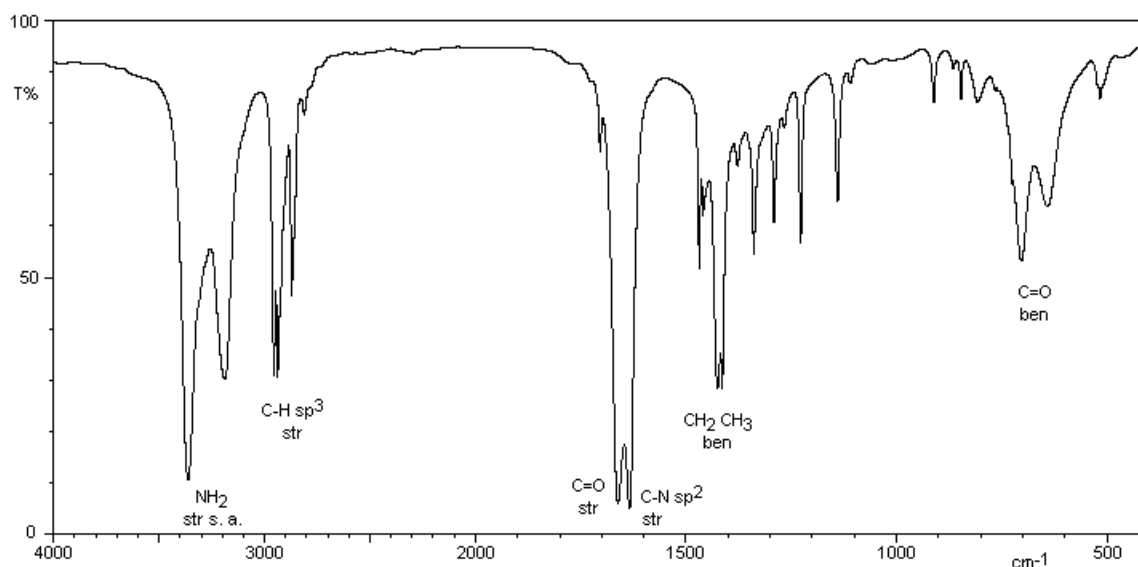
**$1250\text{ cm}^{-1}$  str C-O  $\text{sp}^2$**  del legame C-O verso l'acido (più forte)

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

**$620\text{ cm}^{-1}$  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  $3300\text{ cm}^{-1}$  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  $3200\text{ cm}^{-1}$  str  $\text{NH}_2$**  simmetrico e asimmetrico

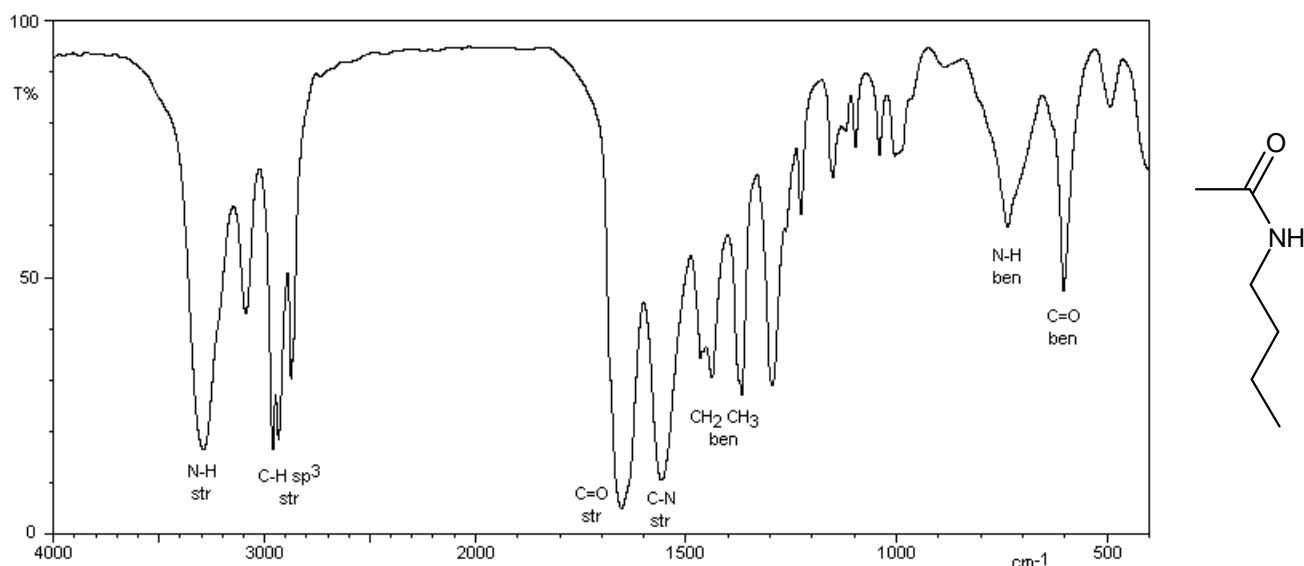
**$1680\text{ cm}^{-1}$  str C=O** intenso. E' più a destra dei 1750 degli esteri a causa della risonanza con l'azoto ammidico

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

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



## N-butilacetammide



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

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

**1650  $\text{cm}^{-1}$  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

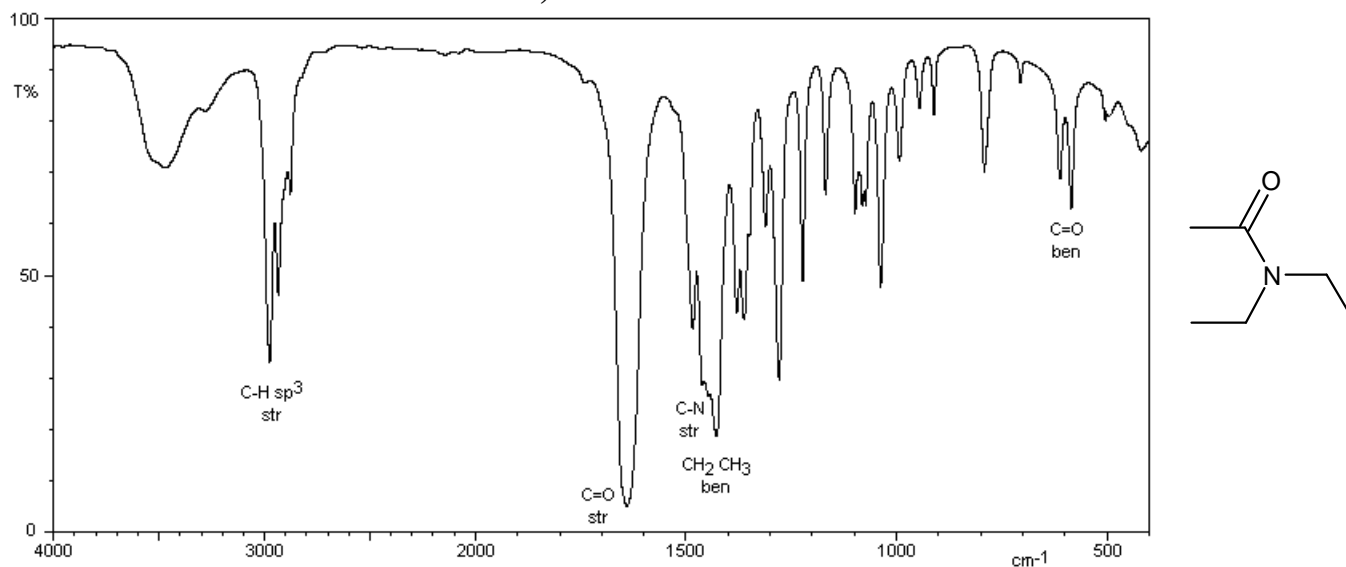
**1560  $\text{cm}^{-1}$  str C-N** ammidico, questo legame è parzialmente doppio per risonanza

**730  $\text{cm}^{-1}$  ben N-H**

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

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

## N,N-dietilacetammide



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

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

**1650  $\text{cm}^{-1}$  str C=O** intenso

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

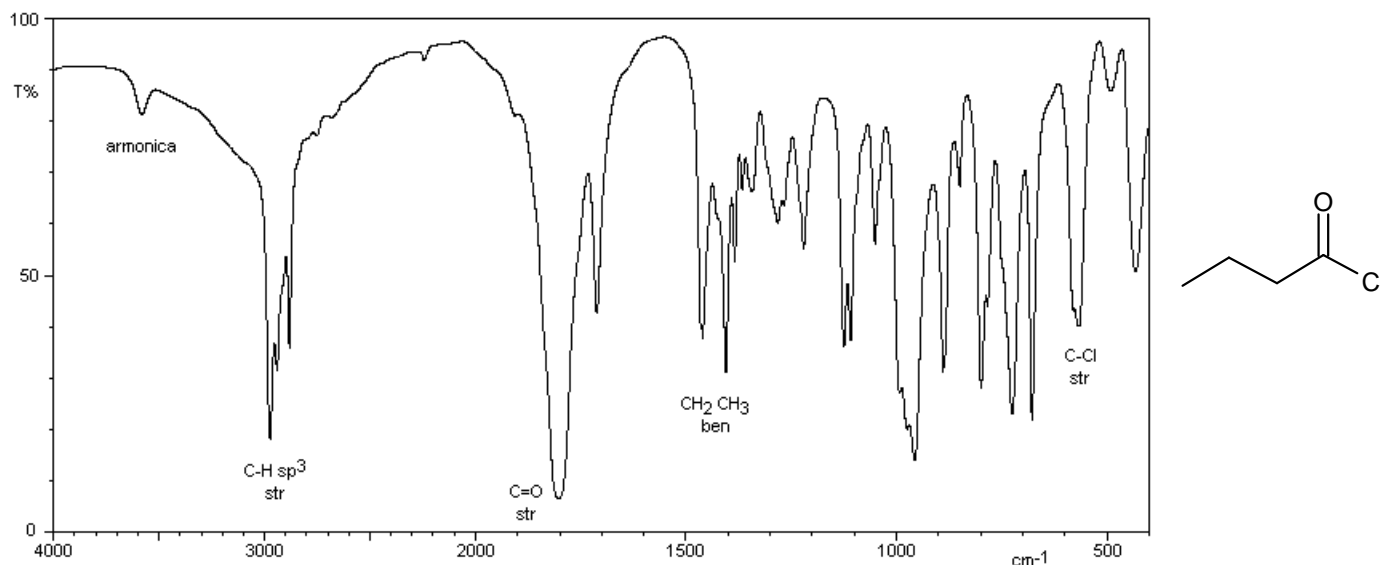
**assenza del segnale a 730  $\text{cm}^{-1}$  ben N-H:** l'azoto ammidico è senza idrogeni

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

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

### 13) Cloruri acilici

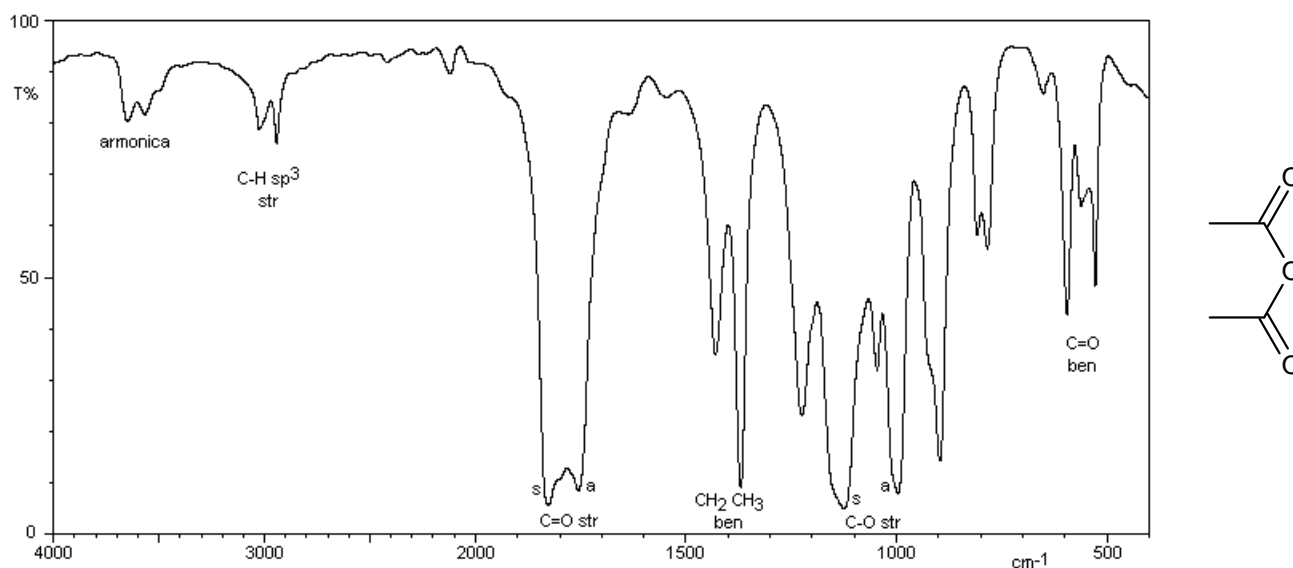
#### cloruro di butanoile



Con il solo spettro IR non è facile identificare il gruppo funzionale di un cloruro acilico, i segnali da cercare sono: **1800  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  str C-H  $\text{sp}^3$** ; **1450 e 1380  $\text{cm}^{-1}$  ben CH₂ CH₃**

### 14) Anidridi

#### anidride acetica



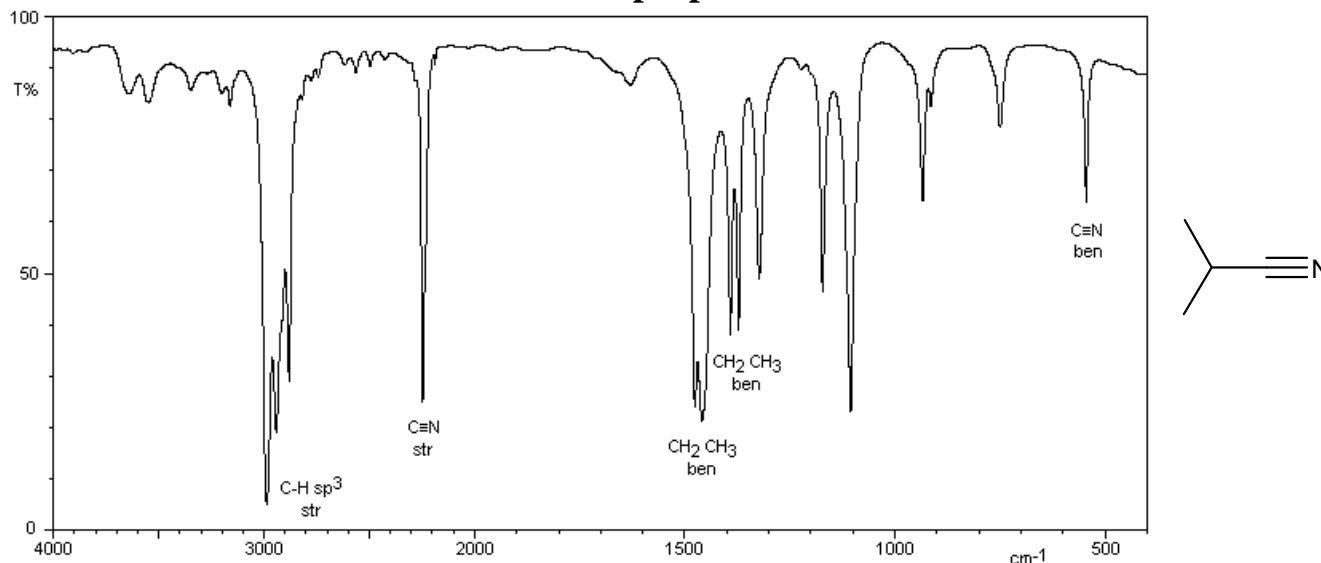
I segnali che indicano la presenza di un'anidride sono:

**1830-1760  $\text{cm}^{-1}$  str C=O** intenso e sdoppiato perchè i due carbonili possono stirarsi in modo simmetrico e asimmetrico. Cade intorno a 1800  $\text{cm}^{-1}$ , 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  $\text{cm}^{-1}$  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  $2250\text{ cm}^{-1}$  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  $2100\text{ cm}^{-1}$ ), 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:

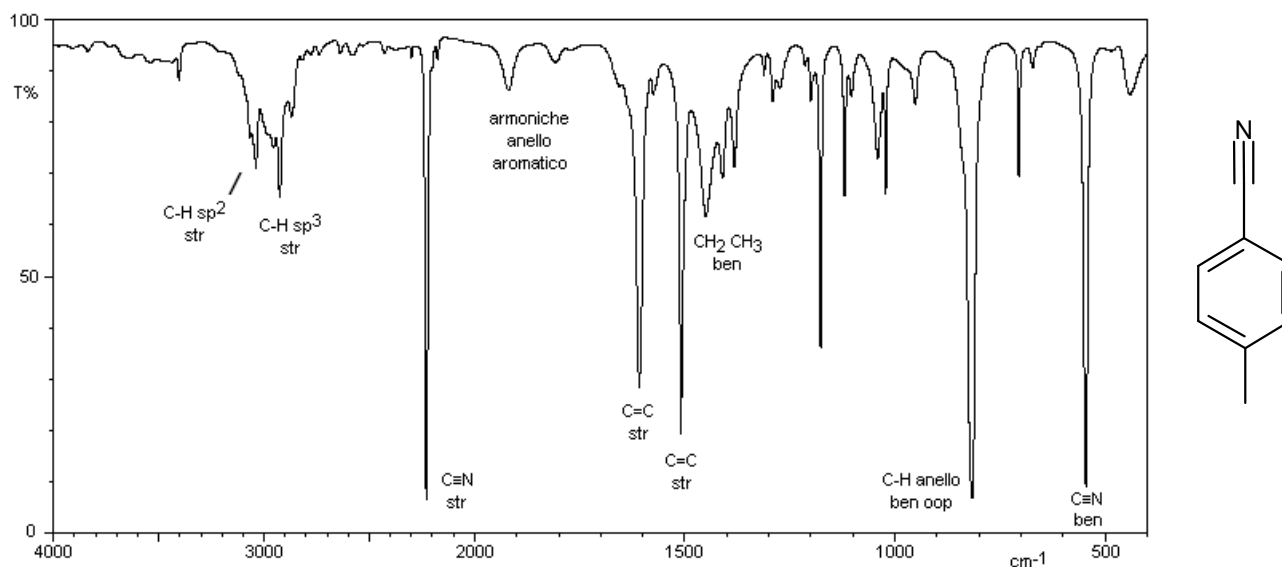
**$2250\text{ cm}^{-1}$  str  $\text{C}\equiv\text{N}$**

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

Infine vediamo i segnali di una catena alchilica:

**$3000\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  str  $\text{C-H sp}^3$ ;  $1450$  e  $1380\text{ cm}^{-1}$  ben  $\text{CH}_2\text{CH}_3$**

## 4-metilbenzonitrile



In questo spettro troviamo i segnali tipici di un nitrile:

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

Riconosciamo anche i segnali tipici di un anello benzenico:

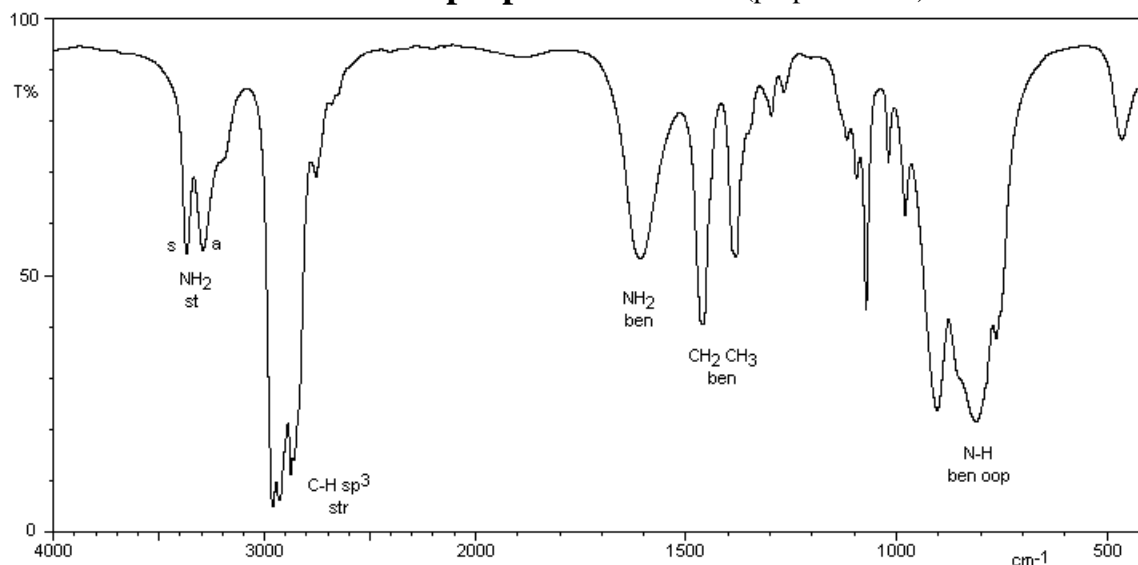
**$3060\text{ cm}^{-1}$  str  $\text{C-H sp}^2$ ;  $2000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  armoniche;  $1600$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  str  $\text{C=C}$ ;  $810\text{ cm}^{-1}$  ben  $\text{C-H oop}$**

Infine vediamo i segnali di una catena alchilica:

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

## 16) Ammine

## propan-1-ammina (propilammina)



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

**3350 cm<sup>-1</sup>** str N-H il segnale è sdoppiato, quindi indica la presenza di un gruppo NH<sub>2</sub> (ammina primaria) che può dare stretching simmetrico e asimmetrico.

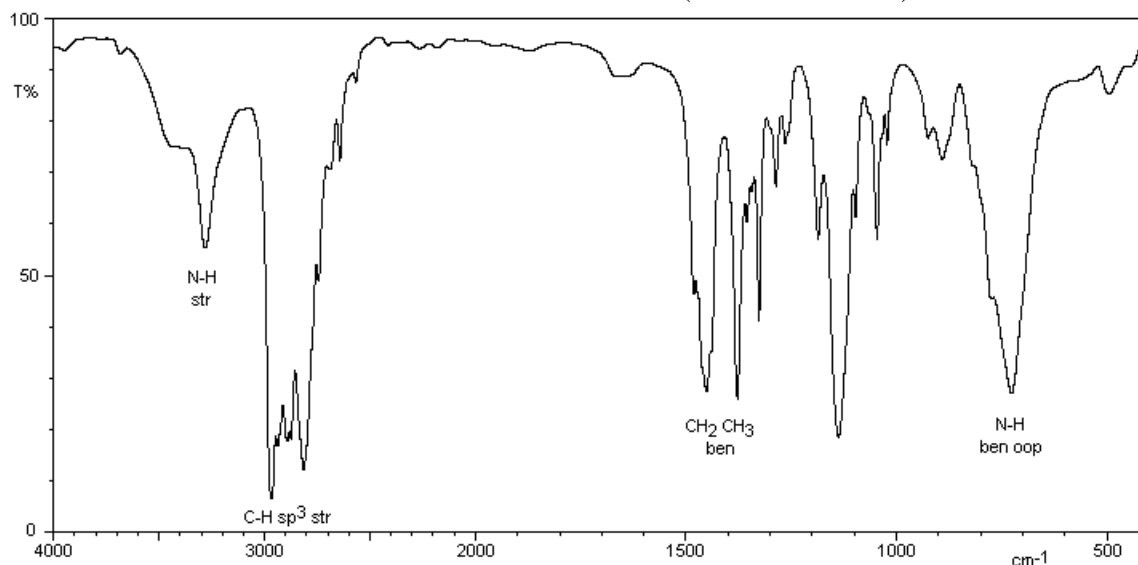
**1610 cm<sup>-1</sup>** ben NH<sub>2</sub> piegamento dell'angolo H-N-H a forbice

**810 cm<sup>-1</sup>** ben oop N-H piegamento dei legami N-H fuori dal piano (entrambi in su o in giù: wagging)

Infine vediamo i segnali di una catena alchilica:

**2950 cm<sup>-1</sup>** str C-H sp<sup>3</sup>; **1450 e 1380 cm<sup>-1</sup>** ben CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>

## dietilammina (N-etiletanamina)



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

**3300 cm<sup>-1</sup>** str N-H il segnale non è sdoppiato, quindi indica la presenza di un gruppo NH (ammina secondaria)

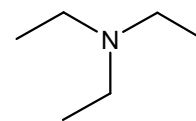
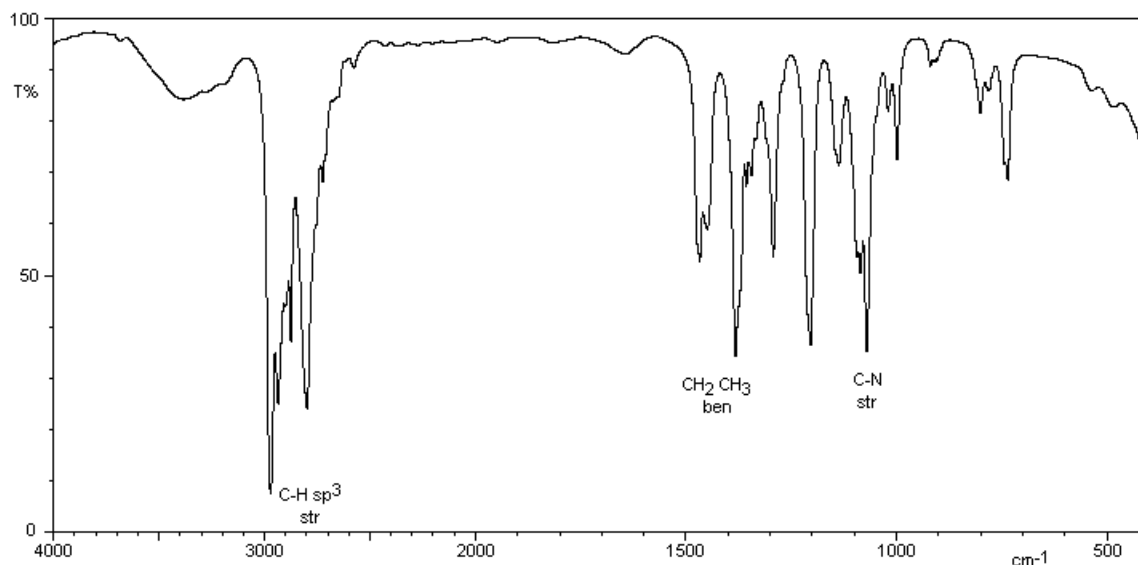
**assenza del segnale a 1610 cm<sup>-1</sup>** ben NH<sub>2</sub> nelle ammine secondarie non c'è il gruppo NH<sub>2</sub>

**720 cm<sup>-1</sup>** 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<sup>-1</sup>** str C-H sp<sup>3</sup>; **1450 e 1380 cm<sup>-1</sup>** ben CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>

### triethylamina



Dato che nelle ammine terziarie non ci sono legami N-H, devono mancare questi segnali:  
**assenza dei segnali a  $3300\text{ cm}^{-1}$  str N-H, a  $1610\text{ cm}^{-1}$  ben  $\text{NH}_2$  e a  $720\text{ cm}^{-1}$  ben oop N-H**

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

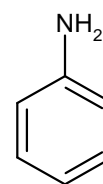
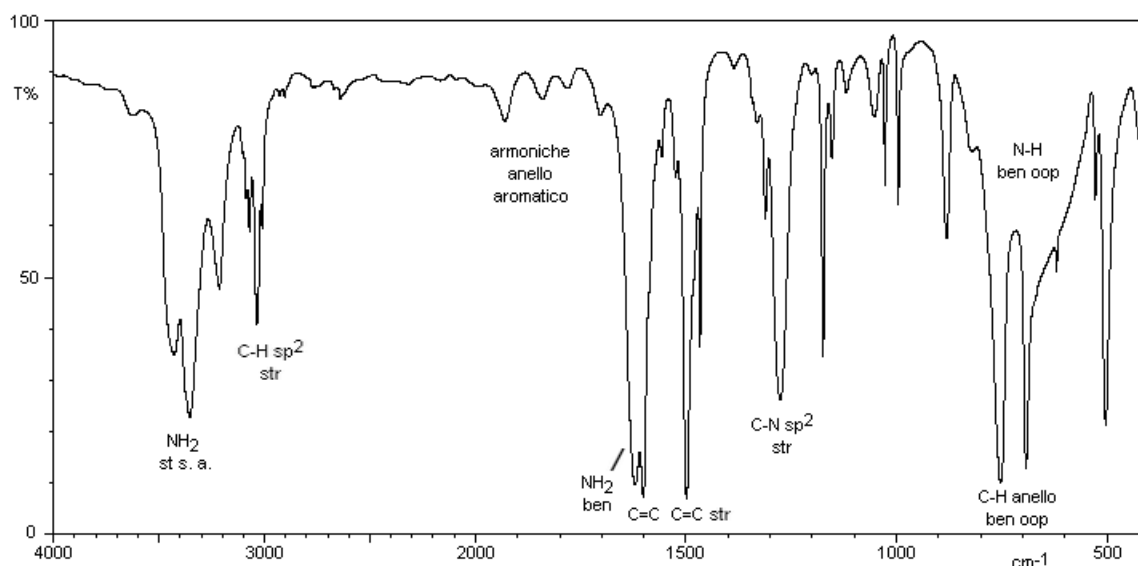
**$1070\text{ cm}^{-1}$  str C-N** questo segnale si vede anche nella dietilammina ( $1130\text{ cm}^{-1}$ ) e nella propilammina ( $1070\text{ cm}^{-1}$ ).

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:

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

### anilina



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

**$3400\text{ cm}^{-1}$  str N-H sdoppiato (simm e asimm)** che indica la presenza di un gruppo  $\text{NH}_2$  (ammina primaria)

**$1620\text{ cm}^{-1}$  ben  $\text{NH}_2$**  piegamento dell'angolo H-N-H a forbice

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

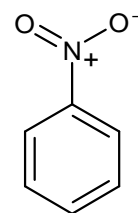
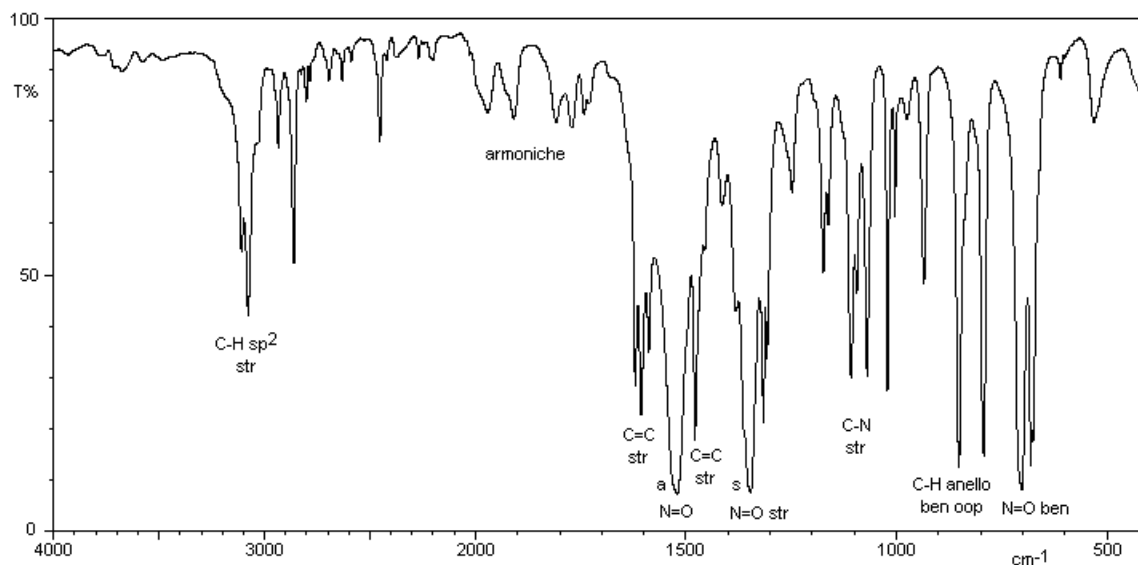
**zona intorno ai  $700\text{ cm}^{-1}$  ben oop N-H** piegamento dei legami N-H fuori dal piano

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

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

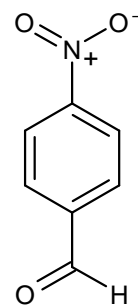
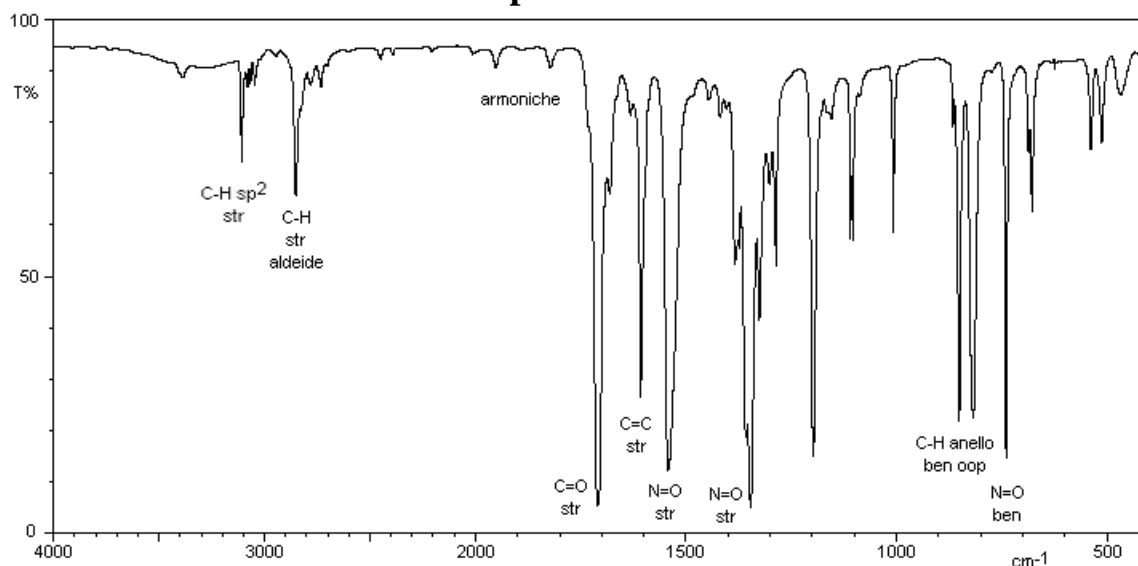
**1100  $\text{cm}^{-1}$  str C-N** questo stiramento cade in mezzo ad altri stiramenti C-C dell'impronta digitale

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

## para-nitrobenzaldeide



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

**2860  $\text{cm}^{-1}$  str C-H** di un'aldeide

**1710  $\text{cm}^{-1}$  str C=O**

I segnali del nitrogruppo si vedono soprattutto a:

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

I segnali tipici dell'anello benzenico si vedono a:

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

# Tabella degli assorbimenti IR

