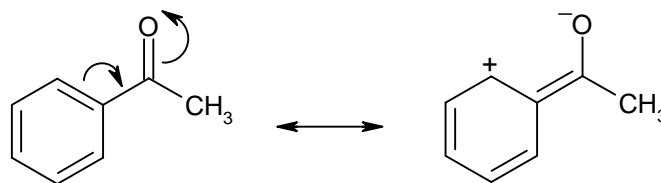


## Problema 29 IR Spectra

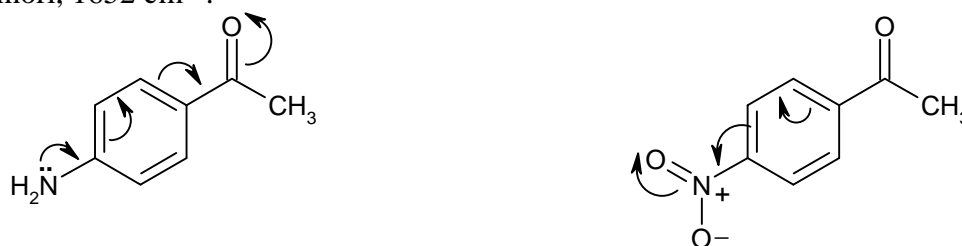
1. La presenza di un gruppo amminico nella posizione para dell'acetofenone sposta la frequenza del C=O da 1685 a 1652  $\text{cm}^{-1}$ , mentre un nitrogruppo la sposta a 1693  $\text{cm}^{-1}$ . Spiega lo spostamento provocato dai due sostituenti rispetto al valore base di 1685  $\text{cm}^{-1}$  dell'acetofenone.

Il carbonile dell'acetofenone è in risonanza con i doppi legami dell'anello. Questo dà al C=O un po' di carattere di singolo legame e quindi lo indebolisce, infatti assorbe a 1685  $\text{cm}^{-1}$ .



risonanza che indebolisce il doppio legame del carbonile

Se, nella posizione para, è presente un gruppo amminico, elettron-donatore per risonanza, aumenta la risonanza col carbonile e quindi il doppio legame C=O è ancora più indebolito e assorbe a frequenze minori, 1652  $\text{cm}^{-1}$ .



sostituente elettrondonatore:  
risonanza più intensa che indebolisce di più il doppio legame del carbonile

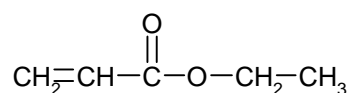
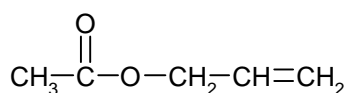
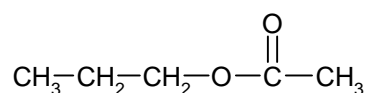
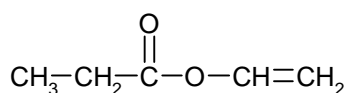
sostituente elettronattrattore:  
la risonanza dell'anello col carbonile è indebolita

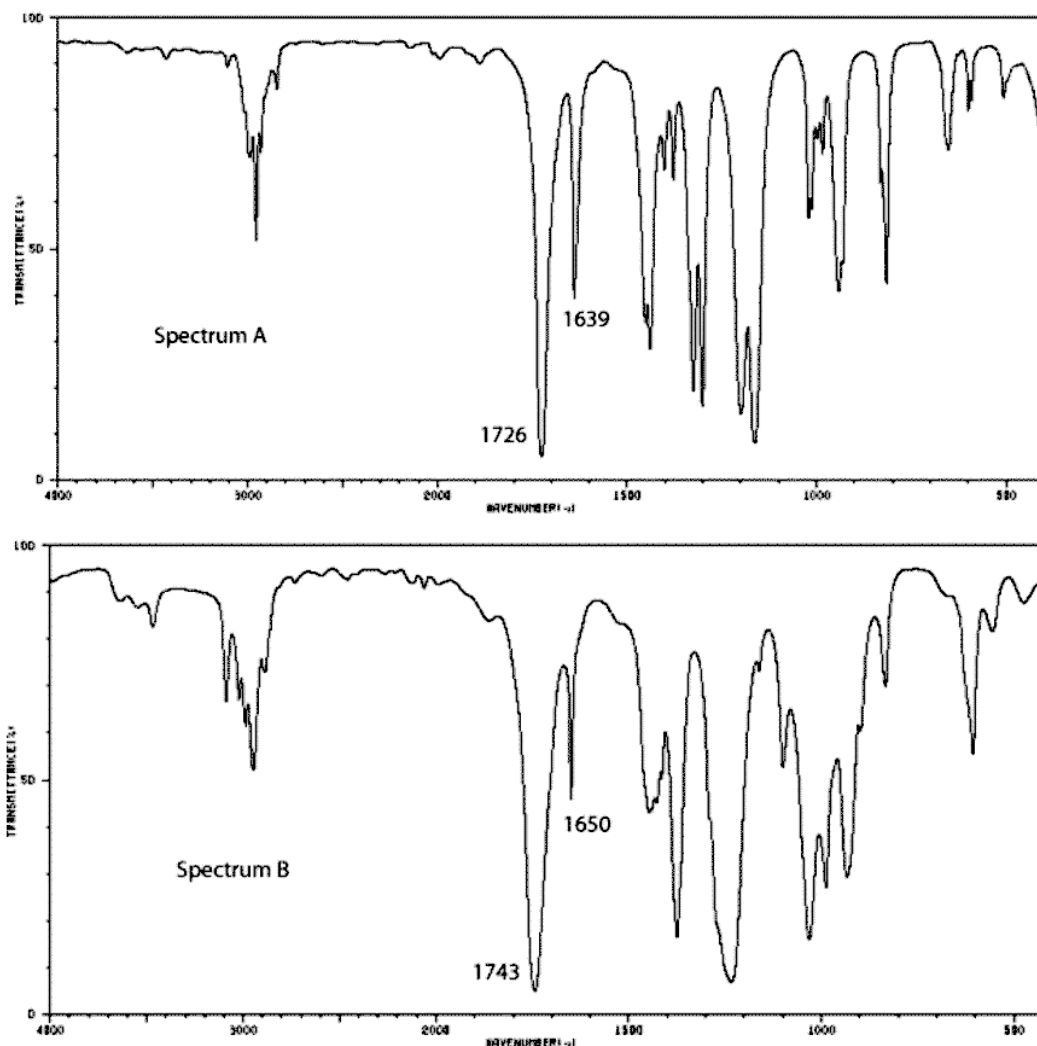
Se invece in para è presente un nitrogruppo, elettron-attrattore per risonanza, l'anello è impoverito di elettroni, e la risonanza col carbonile è meno forte, e il doppio legame C=O è poco indebolito e assorbe a frequenze maggiori dell'acetofenone, 1693  $\text{cm}^{-1}$ .

2. La coniugazione di un doppio legame C=C con un carbonile o con un altro doppio legame, dà al doppio legame un po' di carattere di singolo legame per risonanza, quindi una più bassa costante di forza  $K$  e una minore frequenza di vibrazione. Per esempio il doppio legame vinilico dello stirene assorbe a 1630  $\text{cm}^{-1}$ . Gli esteri alifatici hanno lo stiramento del C=O a 1750–1735  $\text{cm}^{-1}$ , mentre gli esteri, che sono coniugati con doppi legami o fenili, assorbono a frequenze minori.

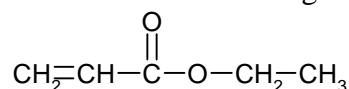
(si ricorda che vale  $n = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}}$  con  $k$  costante di forza del legame, e  $m$  massa ridotta)

Assegnare i due seguenti spettri IR al rispettivo estere scelto tra i quattro proposti qui sotto.

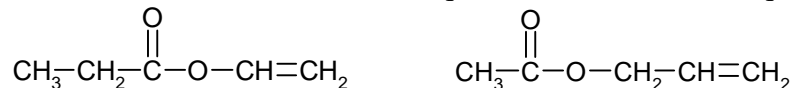




La spettro A mostra i segnali di stretching sia di un C=O coniugato ( $1726\text{ cm}^{-1}$ ) sia di un C=C coniugato ( $1639\text{ cm}^{-1}$ ). L'unico estere con carbonile coniugato al doppio legame C=C è il n°4.

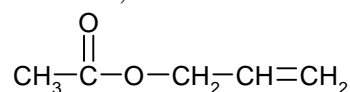


Lo spettro B mostra i segnali di stretching sia di un C=O non coniugato ( $1743\text{ cm}^{-1}$ ) sia di un C=C non coniugato ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ). Ci sono due esteri con queste caratteristiche tra quelli proposti.



Il primo estere, però, ha il legame C=C coniugato con l'ossigeno, quindi ha entrambi i legami C-O parzialmente doppi che sono attesi circa a  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Il secondo estere ha il legame C-O di sinistra parzialmente doppio per la risonanza col carbonile (atteso a  $1250\text{ cm}^{-1}$ ), mentre il legame C-O sulla destra è un singolo legame simile ad un normale legame alcolico atteso a  $1050\text{ cm}^{-1}$ .

Questa situazione corrisponde a quella dello spettro B che ha due segnali a  $1230$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Quindi lo spettro B è attribuibile all'estere, del tutto non coniugato, acetato di allile.



Soluzione proposta da  
Mauro Tonellato - ITI Marconi - Padova