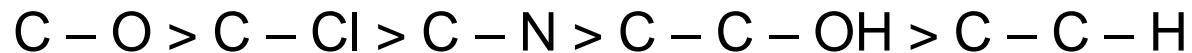


Requisito fondamentale

Le vibrazioni determinano una variazione del momento dipolare della molecola: allora si ha una vibrazione IR attiva.

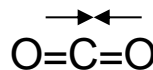
Quando si ha tale variazione, la molecola, vibrando, produce un campo elettrico oscillante che rende possibile l'assorbimento della radiazione IR.

L'intensità di una banda dipende dal valore del momento dipolare del legame a cui si riferisce:

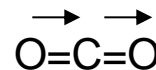


L'intensità di una banda dipende dall'elettronegatività relativa degli atomi coinvolti nel legame a cui quella banda si riferisce.

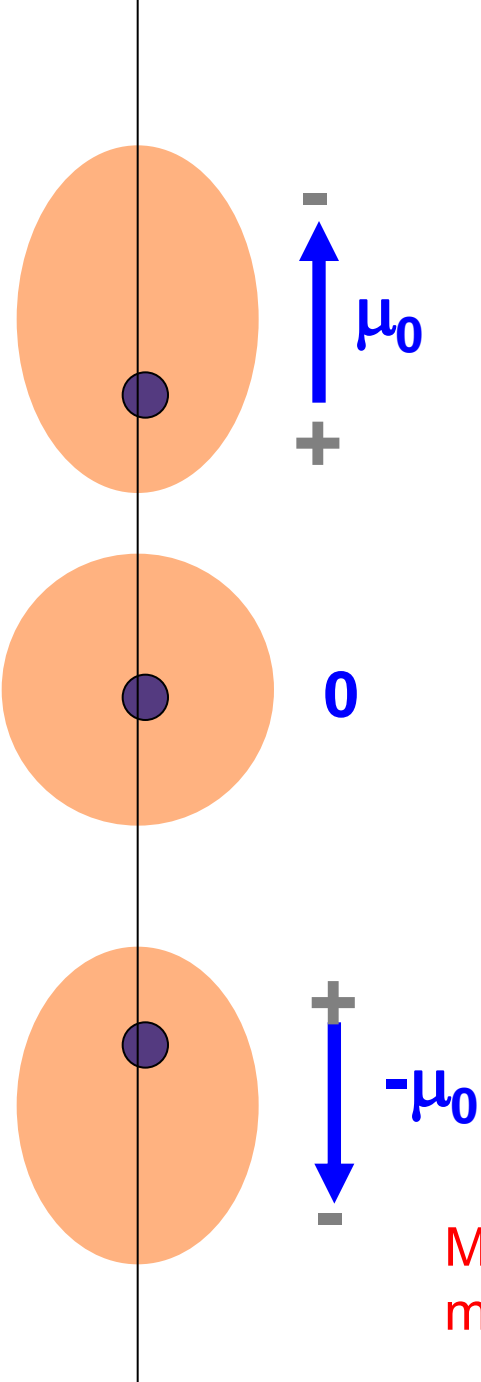
CO₂: possiede un momento dipolare nullo, lo stiramento simmetrico dei legami carbonilici non porta ad assorbimento nell'IR perché ogni variazione di momento dipolare associata ad un legame C=O è annullata dall'altro (la vibrazione simmetrica non distrugge il centro di simmetria del sistema). Lo stiramento asimmetrico comporta la comparsa di un momento dipolare variabile nel tempo, e cioè assorbimento.



Stiramento IR inattivo



Stiramento IR attivo



$$\mu = d q$$

μ = momento dipolare
 q = carica elettrica
 d = distanza vettoriale

Maggiore è la variazione del momento dipolare,
maggiore è l'assorbimento!

Lo spettro IR, ottenuto diagrammando l'intensità dell'assorbimento in funzione della lunghezza d'onda, sebbene sia riferito alla molecola nella sua interezza, è caratterizzato da dei picchi riferibili a gruppi funzionali specifici, facenti parte della sua struttura.

È proprio grazie alla riproducibilità di questi picchi, e soprattutto dei valori caratteristici di assorbimento, che siamo in grado di risalire alla struttura della molecola in esame.

ASSORBIMENTO IR

Legge che ci permette di prevedere la frequenza alla quale un certo gruppo funzionale presente nella molecola assorbirà: **LEGGE DI HOOKE**

In questo caso **due atomi legati fra loro sono considerati come un semplice oscillatore armonico**, rappresentato da due masse legate da una molla.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu_r}}$$

Immaginiamo di mettere in moto il sistema; potremo osservare che:

- sfere piccole sono più facili da muovere, quindi più piccole sono le masse, maggiore è la frequenza alla quale oscillano
- più rigida è la molla, maggiore sarà la frequenza alla quale si ha l'oscillazione

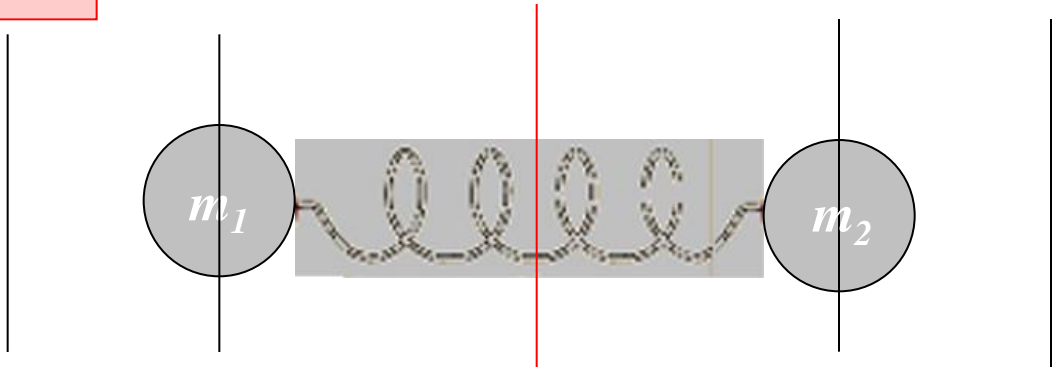
Ciò significa che, in una molecola:

- oscillatori costituiti da masse piccole oscillano a frequenze più alte
- atomi uniti da un legame singolo vibrano a frequenze più basse rispetto a quelli uniti da legami doppi o tripli

MOLECOLA BIATOMICA

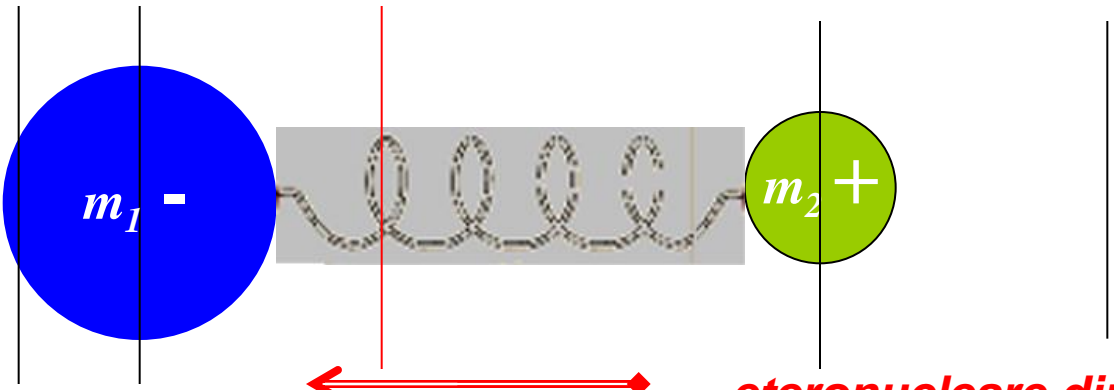
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu_r}}$$

con $\mu_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ **massa ridotta**



$$m_1 = m_2$$

omonucleare dipolo nullo



eteronucleare dipolo permanente

$\nu =$ *frequenza di vibrazione*

$k =$ *costante di forza*

Possiamo quindi dire che:

MAGGIORE È LA COSTANTE DI FORZA K, MAGGIORE È LA FREQUENZA DI ASSORBIMENTO

MAGGIORE È LA MASSA RIDOTTA dei due atomi legati, MINORE È LA FREQUENZA

Attenzione: un paragone basato sulle masse atomiche del gruppo C–H con il gruppi F–H potrebbe portare a dire che la frequenza di stretching del legame F–H possa essere inferiore rispetto a quella del legame C–H.

Tuttavia, l'aumento della costante di forza k (che aumenta spostandosi da sinistra a destra lungo le prime due righe della tavola periodica) ha un effetto maggiore rispetto all'incremento della massa: è per questo che il gruppo F–H assorbe a una frequenza più alta rispetto al gruppo C–H

Quando due oscillatori condividono un atomo comune (come nel caso della CO_2) quella che si ha è un'interazione meccanica fra i due oscillatori.

Si avranno così due vibrazioni di stretching fondamentali, simmetrico e asimmetrico!

Lo **stretching simmetrico** consiste in uno stiramento e una contrazione in fase: questo non determina una variazione del momento dipolare dell'oscillatore e quindi genera una vibrazione IR inattiva

Lo **stretching asimmetrico** consiste in due stiramenti fuori fase (un legame si stira mentre l'altro si contrae): questo determina una variazione del momento dipolare e quindi genera una vibrazione IR attiva



LE VIBRAZIONI DELLE MOLECOLE

Consideriamo una molecola generica costituita da n atomi.

Per definire in modo completo il movimento nello spazio compiuto da ogni singolo atomo della molecola si fa riferimento alle tre coordinate dello spazio: x, y, z .

Ciò equivale a dire che **ogni atomo possiede 3 GRADI DI LIBERTÀ**.

Perciò il numero di gradi di libertà posseduti dall'intera molecola è uguale a $3n$, e in questo valore vengono compresi tutti i possibili movimenti della molecola: traslazioni, rotazioni e vibrazioni.

I movimenti traslazionali riguardano la molecola nel suo complesso, intesa come un corpo rigido, e possono essere descritti con il movimento del baricentro lungo le tre coordinate: la molecola avrà quindi **3 gradi di libertà traslazionali**.

Anche i movimenti rotazionali possono avvenire intorno ai tre assi cartesiani, per cui si hanno anche **tre gradi di libertà rotazionali**, che ***nel caso di molecole lineari si riducono a due*** perché la molecola è bidimensionale.

I **gradi di libertà vibrazionali** si ricavano invece per differenza dai gradi di libertà totali $3n$, così:

GRADI LIB. TOT. – [GRADI LIB. TRASL. + GRADI LIB. ROTAZ.]



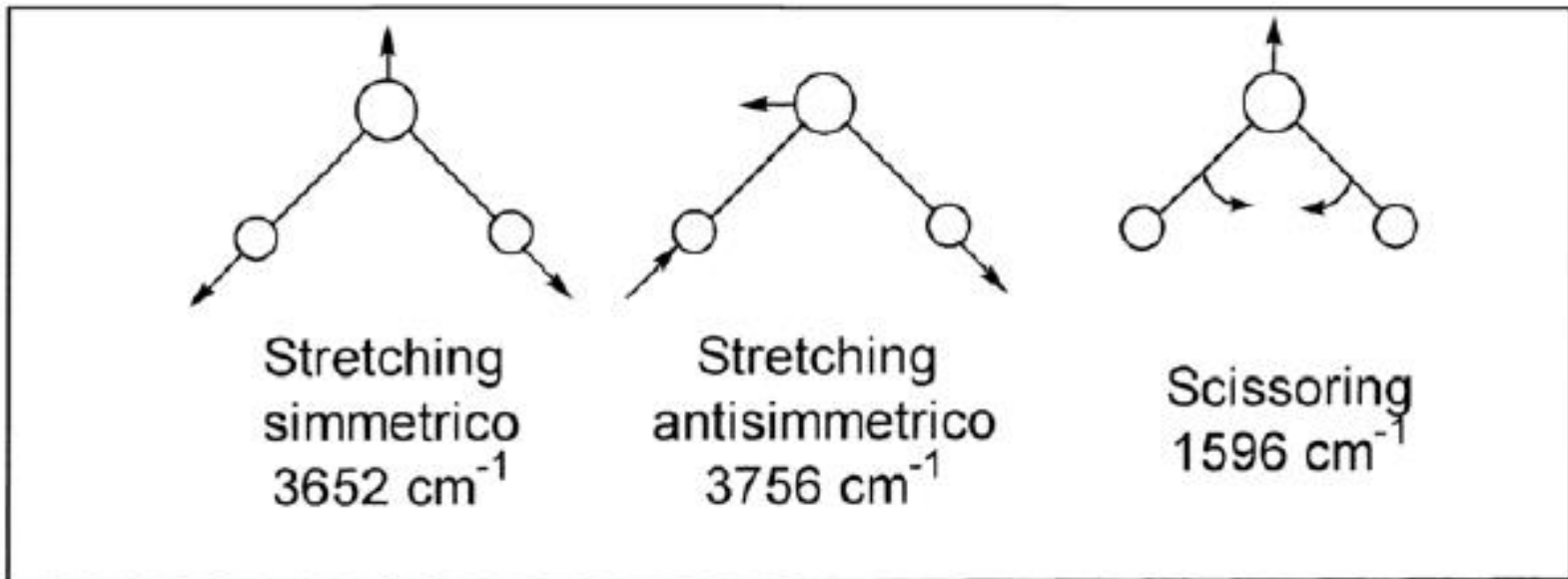
GRADI DI LIBERTÀ VIBRAZIONALI molecole non lineari = $[3n - (3+3)]$

□ **GRADI DI LIBERTÀ VIBRAZIONALI molecole lineari = $[3n - (3+2)]$**

Nel caso di una molecola non lineare come H₂O (n = 3) si hanno:

- ♥ $(3 \cdot 3) = 9$ gradi di libertà totali
- ♥ 3 gradi di libertà rotazionali
- ♥ 3 gradi di libertà traslazionali
- ♥ $[9 - (3+3)] = 3$ gradi di libertà vibrazionali

Stretching simmetrico, Stretching asimmetrico, Scissoring



Nel caso di una molecola lineare come CO_2 , anche se $n = 3$, si hanno:

♥ $(3 \cdot 3) = 9$ gradi di libertà totali

♥ 2 gradi di libertà rotazionali

♥ 3 gradi di libertà traslazionali

♥ $[9 - (2+3)] = 4$ gradi di libertà vibrazionali

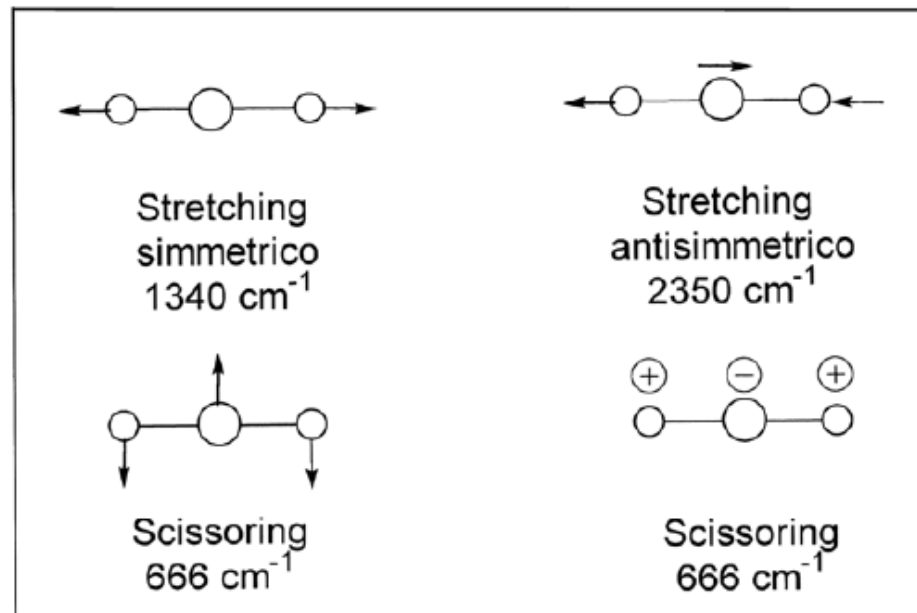
Stretching simmetrico, Stretching asimmetrico, 2 Scissoring

In questo caso:

1) la vibrazione di stretching simmetrica non è IR attiva poiché non determina alcuna variazione del momento dipolare della molecola

2) la vibrazione di stretching asimmetrica è IR attiva poiché determina variazione del momento dipolare della molecola

3) le vibrazioni di bending sono equivalenti; hanno la stessa frequenza



FATTORI CHE MODIFICANO IL NUMERO TEORICO DELLE VIBRAZIONI FONDAMENTALI

Il numero teorico di vibrazioni fondamentali è raramente osservato nello spettro, perché vi sono fattori che fanno aumentare o diminuire il numero delle bande.

Il numero teorico delle bande è ridotto dai seguenti fenomeni:

- ♥ frequenze fondamentali che cadono al di fuori della zona $4.000\text{--}400\text{cm}^{-1}$
- ♥ frequenze fondamentali che sono troppo deboli per poter essere osservate
- ♥ vibrazioni fondamentali che sono così vicine da confondersi (coalescenza)
- ♥ l'incapacità di alcune vibrazioni fondamentali di apparire nell'IR, dovuta alla mancanza di variazione del momento dipolare

Il numero teorico delle bande verrà invece aumentato dai seguenti fenomeni:

- overtone (armoniche, cioè multipli di una data frequenza)
- toni di combinazione (somma di due vibrazioni)

FATTORI CHE INFLUENZANO LA FREQUANZA DI ASSORBIMENTO

Legge di Hooke: permette di conoscere la frequenza alla quale assorbirà un oscillatore

I valori così ottenuti sono poco attendibili, perché non si tiene conto dell'intorno dei due atomi nell'ambito della molecola.

Esistono vari fattori che determinano una variazione del valore della frequenza di assorbimento di un gruppo rispetto al valore teorico.

ASSOCIAZIONE MOLECOLARE

Le molecole all'interno di un campione possono instaurare dei legami fra di loro, es. **legami idrogeno**, intermolecolari (acidi carbossilici) o intramolecolari. Il legame idrogeno si forma in sistemi contenenti un gruppo donatore di protoni (X-H) e un gruppo accettore.

Gruppi donatori → carbossili, ossidrili, ammine ammidi

Gruppi accettori → ossigeno, azoto, alogeni

Il legame idrogeno modifica la costante di forza di entrambi i gruppi, perciò vengono alterate le frequenze di vibrazione sia dello stretching che del bending; più precisamente si osserva un generale spostamento delle frequenze verso valori più bassi, cosa che porta a bande più intense e allargate.

Serie di composti caratterizzata dal gruppo C=O, prendendo come valore di riferimento 1715 cm^{-1} , il valore di assorbimento del carbonile chetonico:

Cloruro dell'acido	1800 cm^{-1}
Estere	1735 cm^{-1}
Aldeide	1725 cm^{-1}
Chetone	1715 cm^{-1}
Acido carbossilico	1710 cm^{-1}
Ammide	1690 cm^{-1}

Rispetto al valore di assorbimento del carbonile chetonico, vediamo che la banda di stretching del C=O varia la sua frequenza negli altri composti della tabella sopra riportata, in dipendenza dagli effetti elettronici dei sostituenti.

- l'effetto induttivo riduce la lunghezza del legame C=O: aumenta la costante di forza e la frequenza di assorbimento; come nel caso del cloruro e dell'estere.

- l'effetto di risonanza aumenta la lunghezza del legame C=O e riduce la frequenza. Nell'acido carbossilico e nell'ammide prevale l'effetto di risonanza: la separazione di carica fa perdere la natura di doppio legame e questo fa diminuire il valore della costante di forza e diminuire la frequenza di assorbimento. Nel caso dell'acido però si ha una carica positiva sull'ossigeno, che mal tollera una carenza di elettroni; questo farebbe prevalere la natura di doppio legame, determinando un aumento della costante di forza e quindi della frequenza di assorbimento. Per questo l'acido mostra un assorbimento, relativo allo stretching del gruppo C=O, seppur a frequenze inferiori rispetto a quelle del chetone, a frequenze superiori rispetto a quelle dell'ammide.

LO SPETTRO IR

Sequenza di bande di assorbimento registrate in funzione della lunghezza d'onda (o del numero d'onda).

I parametri che caratterizzano una banda di assorbimento IR sono:

POSIZIONE

La posizione di una banda viene indicata con la sua λ_{\max} (in μm) o in numero d'onda ν (cm^{-1})

La ν_{\max} dipende dalla costante di forza del legame interessato: più rigido è il legame, quanto maggiore è l'energia necessaria per amplificare le vibrazioni.

INTENSITÀ

L'intensità di una banda (l'altezza del picco) esprime la probabilità che avvenga la transizione energetica dallo stato fondamentale a quello eccitato (da parte del gruppo funzionale) che provoca l'assorbimento.

L'intensità dell'assorbimento dipende dalla variazione del momento dipolare: il $\text{C}=\text{O}$, che possiede un forte momento dipolare in grado di variare in modo sensibile, fornisce di solito bande molto intense.

Il = di una molecola simmetrica come il 2-butene non assorbe, dato che il momento dipolare è nullo né può generarsi durante la vibrazione.

Bande : forti (*strong*): s medie (*medium*): m deboli (*weak*): w

FORMA: stretta (sharp) larga (broad)

la forma risente dell'unità scelta per la registrazione: λ o ν

Dividiamo lo spettro in zone:

ZONA A (3650 – 2500 cm^{-1}) → frequenze di stretching del legame X–H (X è un generico atomo)

ZONA B (2300 – 2100 cm^{-1}) → frequenze di stretching dei tripli legami

ZONA C (1800 – 1500 cm^{-1}) → frequenze di stretching dei doppi legami

ZONA D (1650 – 1300 cm^{-1}) → frequenze di bending nel piano X–H)

ZONA E (1300 – 900 cm^{-1}) → stretching dei legami singoli X – Y

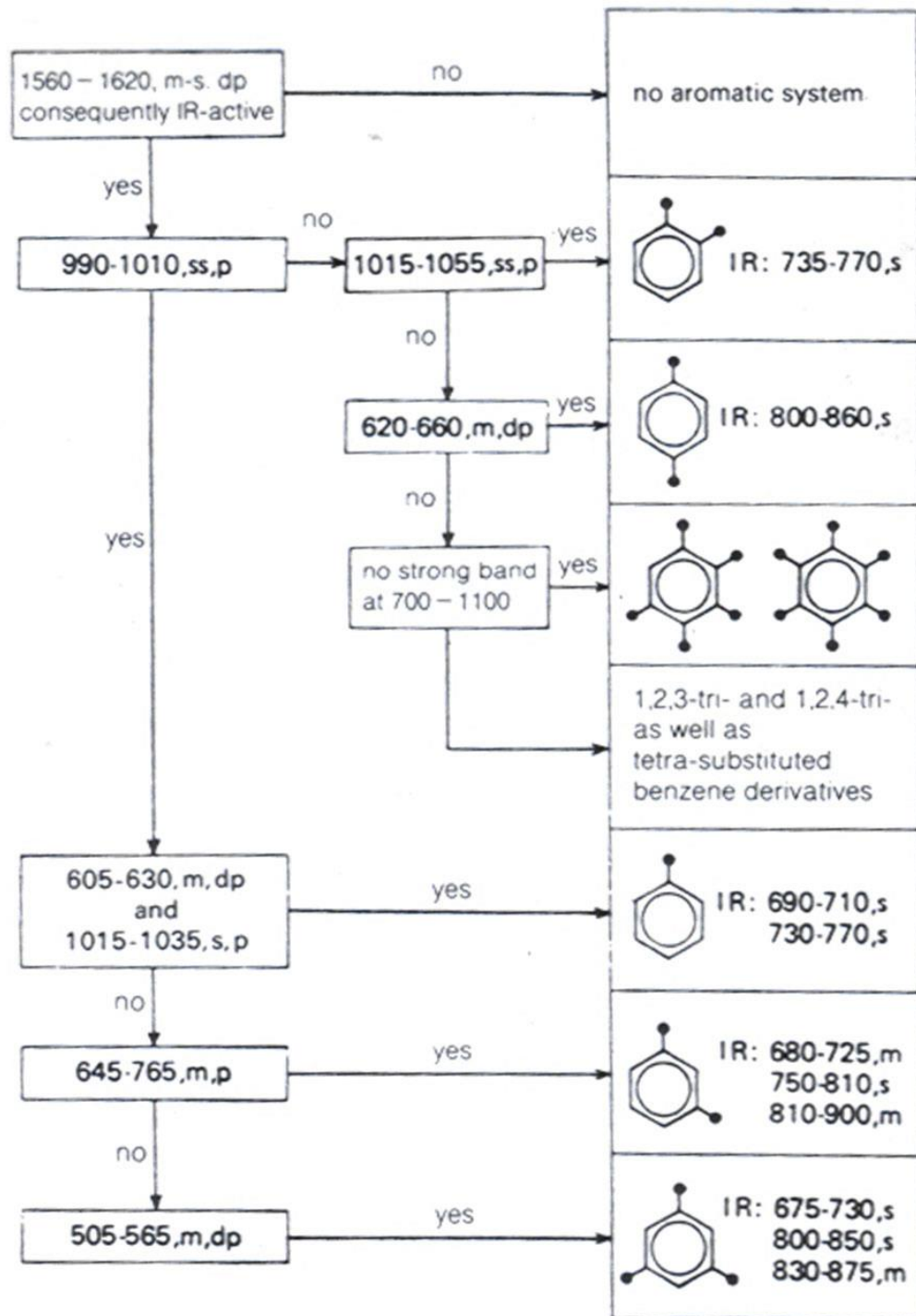
zona dell'impronta digitale: non corrisponde a una specifica vibrazione della molecola ma deriva dal fatto che le varie deformazioni, interagendo fra di loro, si combinano dando luogo ad una serie di bande che determinano l'impronta digitale della molecola

ZONA F (< 1000 cm^{-1}) → bending fuori dal piano H – X

















Regione	Gruppo	Possibili composti
3700 - 3100 cm ⁻¹	-OH	acoli, aldeidi, acidi carbossilici
	-NH	ammidi, ammine
	≡C-H	alchini
3100 – 3000 cm ⁻¹	=CH	composti aromatici
	=CH ₂ ; -CH=CH-	alcheni, anelli insaturi
3000 – 2800 cm ⁻¹	-CH ₂ -; -CH ₃	gruppi alifatici
2700 – 2400 cm ⁻¹	-POH	composti fosforosi
	-SH; -PH	mercaptani, fosfine
2400 – 2000 cm ⁻¹	-C≡N	nitrili
	-N=N=N	azidi
	-C≡C-	alchini
1870-1650 cm ⁻¹	C=O	aldeidi, ammidi, acidi carbossilici, anidridi, esteri, chetoni, lattami, lattoni, chinoni
1650-1550 cm ⁻¹	C=C; C=N	gruppi alifatici insaturi, aromatici, eterocicli insaturi, ammidi
1550-1300 cm ⁻¹	NO ₂	nitrocomposti
	CH ₃ ; CH ₂	alcani, alcheni
1300-1100 cm ⁻¹	C-O-C; C-OH; C-F	eteri, alcoli, composti fluorurati
1000-650 cm ⁻¹	=C-H	alcheni, composti aromatici
	-NH	ammine alifatiche
800-400 cm ⁻¹	C-alogeno	composti alogenati
	Anello aromatico	composti aromatici

SPETTRI di ANELLI AROMATICI

determinazione del tipo di sostituzione in derivati del benzene

















FREQUENZE di GRUPPO attività IR e Raman

	GRUPPO	n. onda	intensità		
			Raman	IR	
	$\nu(\text{O}-\text{H})$	3650...3000	1	3	
	$\nu(\text{N}-\text{H})$	3500...3300	2	2	
	$\nu(\text{C}-\text{H})$ ($\text{C } sp$)	3300	1	3	
	$\nu(=\text{C}-\text{H})$ (C)	3100...3000	3	2	
	$\nu(-\text{C}-\text{H})$ (sp^2, sp^3)	3000...2800	3	3	
	$\nu(-\text{S}-\text{H})$	2600...2550	3	1	
	$\nu(\text{CN})$	2255...2220	2...3	0...3	
	$\nu(\text{CC})$	2250...2100	4	0...1	
	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1820...1680	1...3	4	
	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1900...1500	2...4	0...1	
	$\nu(\text{C}=\text{N})$	1680...1610	3	2	
	$\nu(\text{N}=\text{N})$, (aliphatic comp.)	1580...1550	2	0	
	$\nu(\text{N}=\text{N})$, (aromatic comp.)	1440...1410	2	0	
	$\nu_a([\text{C}-]\text{NO}_2)$	1590...1530	2	3	
	$\nu_s([\text{C}-]\text{NO}_2)$	1380...1340	4	2	
	$\nu_a([\text{C}-]\text{SO}_2)$	1350...1310	0...1	3	
	$\nu_s([\text{C}-]\text{SO}_2[-\text{C}])$	1160...1120	3	3	
	$\nu([\text{C}-]\text{SO}(-\text{C}))$	1070...1020	2	3	
	$\nu(\text{C}=\text{S})$	1250...1000	3	1	
	$\delta(\text{CH}_2)$, $\delta_a(\text{CH}_3)$	1470...1400	2	2	
	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1380	1...2	2...3	
			3*		
	$\nu(\text{CC})$, aromatics	1600, 1580	2...3	2...3	
		1500, 1450	1...2	2...3	

FREQUENZE di GRUPPO

attività IR e Raman

	GRUPPO	n. onda	intensità		
			Raman	IR	
	$\nu(\text{CC})$, alicyclics, (aliphatic chains)	1380... 600	2...3	1...2	
	$\nu_a(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	1150...1060	1	3	
	$\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	970... 800	2...3	0...1	
	$\nu_a(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$	1110...1000	0...1	4	
	$\nu_s(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$	550... 450	4	0...1	
	$\nu(\text{O}-\text{O})$	900... 845	3	0...1	
	$\nu(\text{S}-\text{S})$	550... 430	3	0...1	
	$\nu(\text{Se}-\text{Se})$	330... 290	3	0...1	
	$\nu(\text{C}[\text{arom.}]-\text{S})$	1100...1080	3	2...3	
	$\nu(\text{C}[\text{aliph.}]-\text{S})$	790... 630	3	2...3	
	$\nu(\text{C}-\text{Cl})$	800... 550	3	3	
	$\nu(\text{C}-\text{Br})$	700... 500	3	3	
	$\nu(\text{C}-\text{I})$	660... 480	3	3	
	$\delta_s(\text{CC})$, (aliph. chains C_n), $n = 3...12$	400... 250	2...3	0...1	
	$n > 12$	$2495/n$			
	Lattice vibrations in molecular crystals and polymers	200... 20	0...4	0...3	