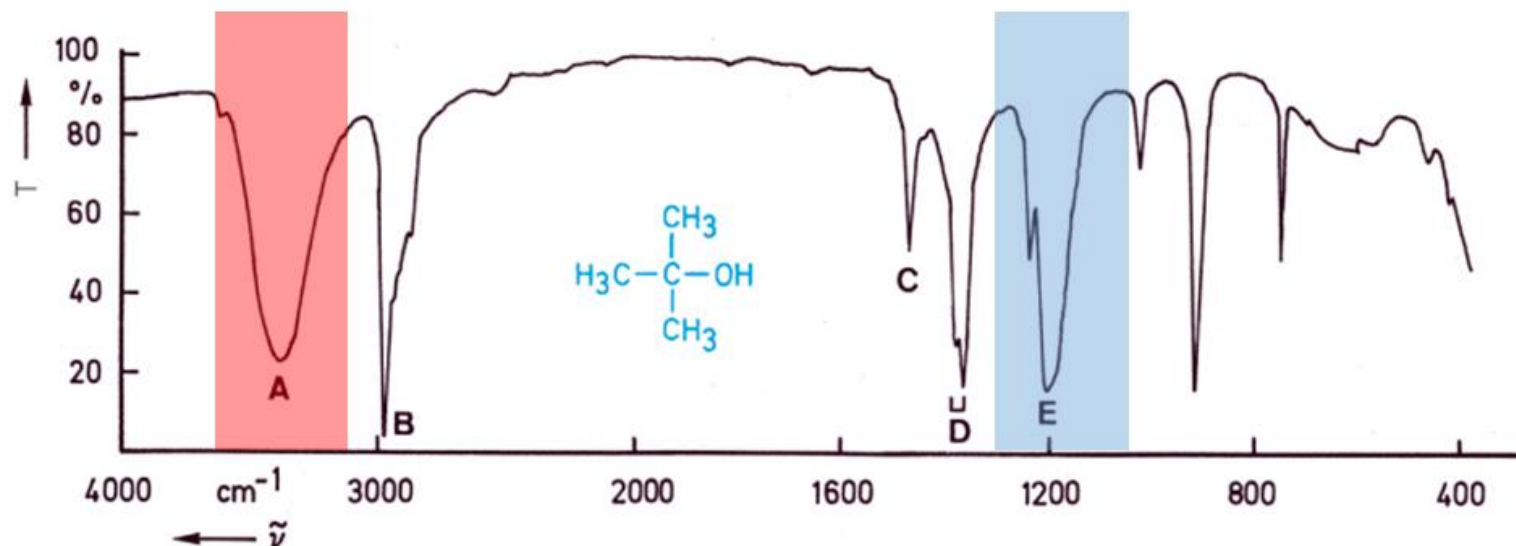
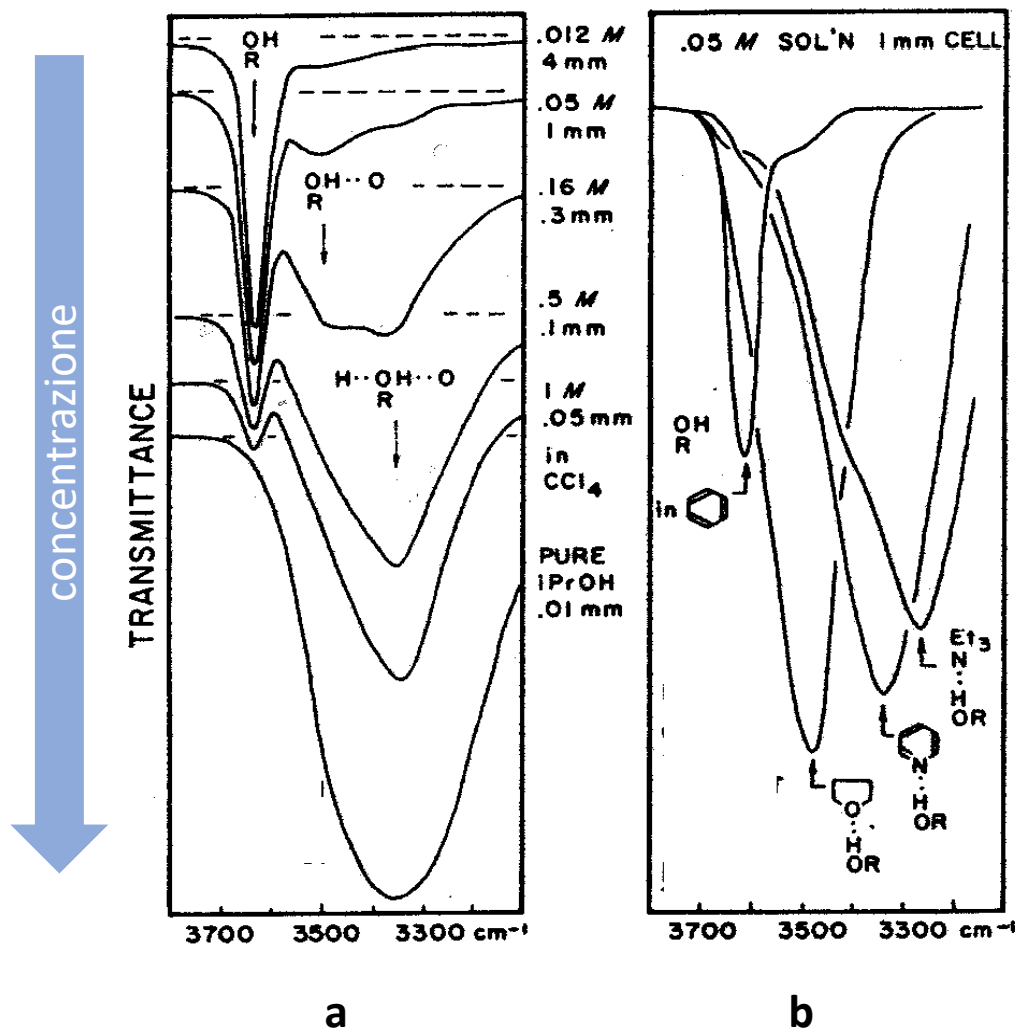


Alcoli ed Eteri



- stretching O-H a 3000-3700 cm^{-1}
- stretching C -O a 1000 e 1300 cm^{-1}
- bending O-H attorno a 1400 cm^{-1}

Il gruppo -OH



Il gruppo O-H degli alcoli assorbe la radiazione elettromagnetica nella zona 3000 - 3700 cm^{-1} .

O-H libero: banda stretta non molto intensa a 3600 cm^{-1} .

O-H legato con legame ad H: banda larga intensa centrata a circa 3300 cm^{-1} .

La formazione del legame ad H dipende da:

- concentrazione (a)
- interazione con il solvente (b)

Il gruppo C-O

Lo stiramento del gruppo C-O dà luogo ad una banda di assorbimento nella zona **1300–1000** cm^{-1} . Oltre che con gli alcoli tali bande si osservano anche con gli eteri. Nel caso **degli alcoli la banda è unica** e la sua posizione può aiutarci a dire se l'alcol è 1°, 2° o 3°.

Nel caso degli eteri si osserva **una banda se l'etere è simmetrico, due bande se l'etere è asimmetrico**.

Etere *simmetrico*: 1 banda

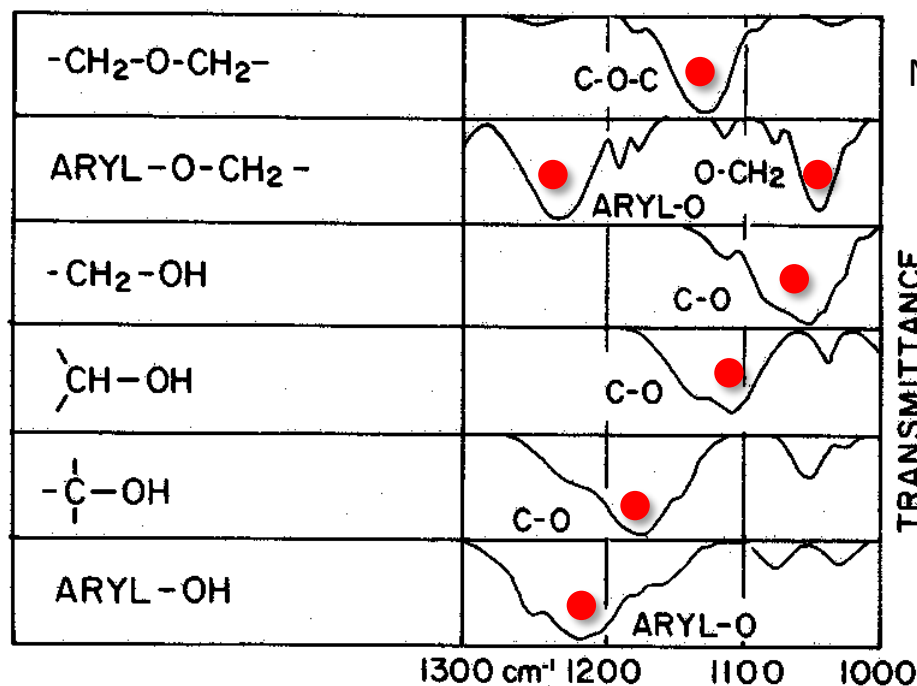
Etere *asimmetrico*: 2 bande

Alcol 1° (1000 – 1080 cm^{-1})

Alcol 2° (1080 – 1130 cm^{-1})

Alcol 3° (1130 – 1200 cm^{-1})

Alcol aromatico (> 1200 cm^{-1})



No stretching simmetrico

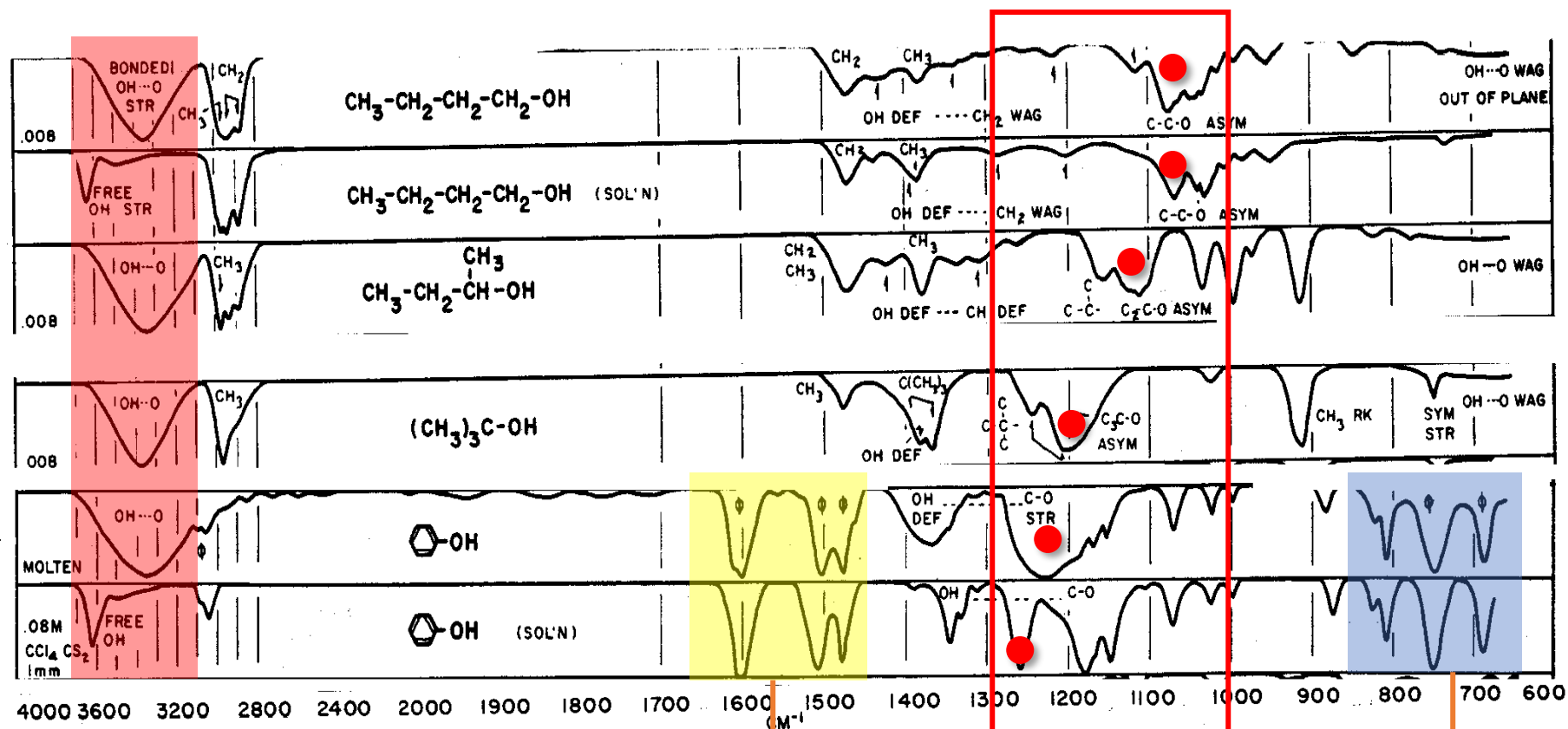
Sotto 1100

Sopra 1100

Appena sotto 1200

Sopra 1200

Alcoli: esempi di spettri



Zona di stiramento
del gruppo O-H

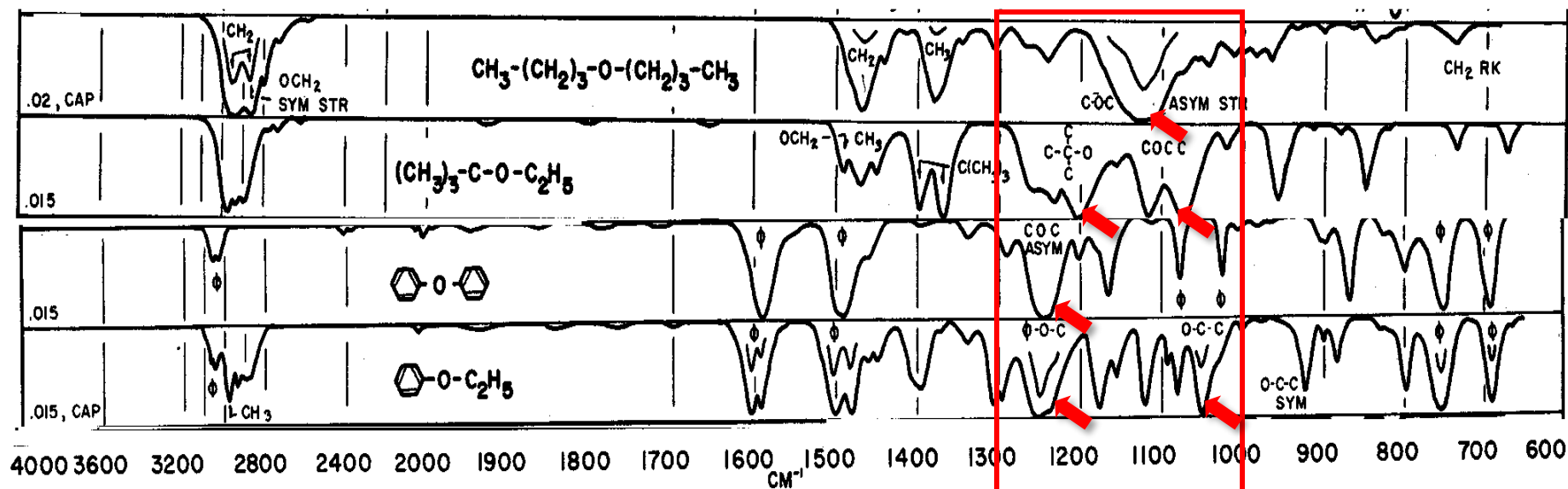
Stretching C=C

Zona di stiramento
del legame C-O

Bending Ar-H e
dei C anello

Sistema aromatico

Eteri: esempi di spettri



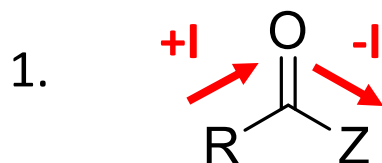
Stiramento del sistema C-O-C:

- una banda se gli eteri sono simmetrici
- 2 bande se gli eteri sono asimmetrici

Il gruppo C=O

Il gruppo C=O dà luogo ad una banda di assorbimento (ν) nella zona **1580–1800** cm^{-1} , la vibrazione risuona a più alta energia a causa della maggior forza del legame, la posizione esatta viene determinata da diversi fattori:

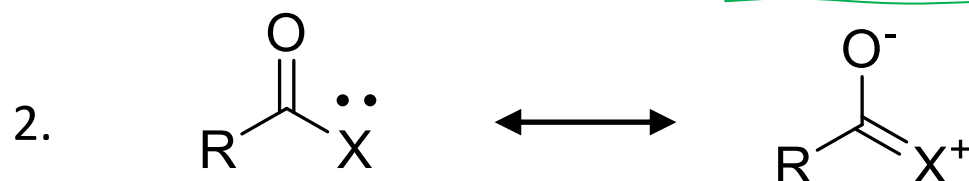
Induttivi



+I (elettron donatori): sposta la banda a valori più bassi

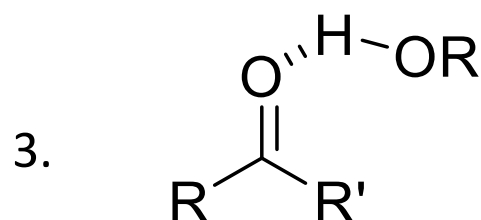
-I (elettron attrattori): sposta la banda a valori più alti

Coniugativi



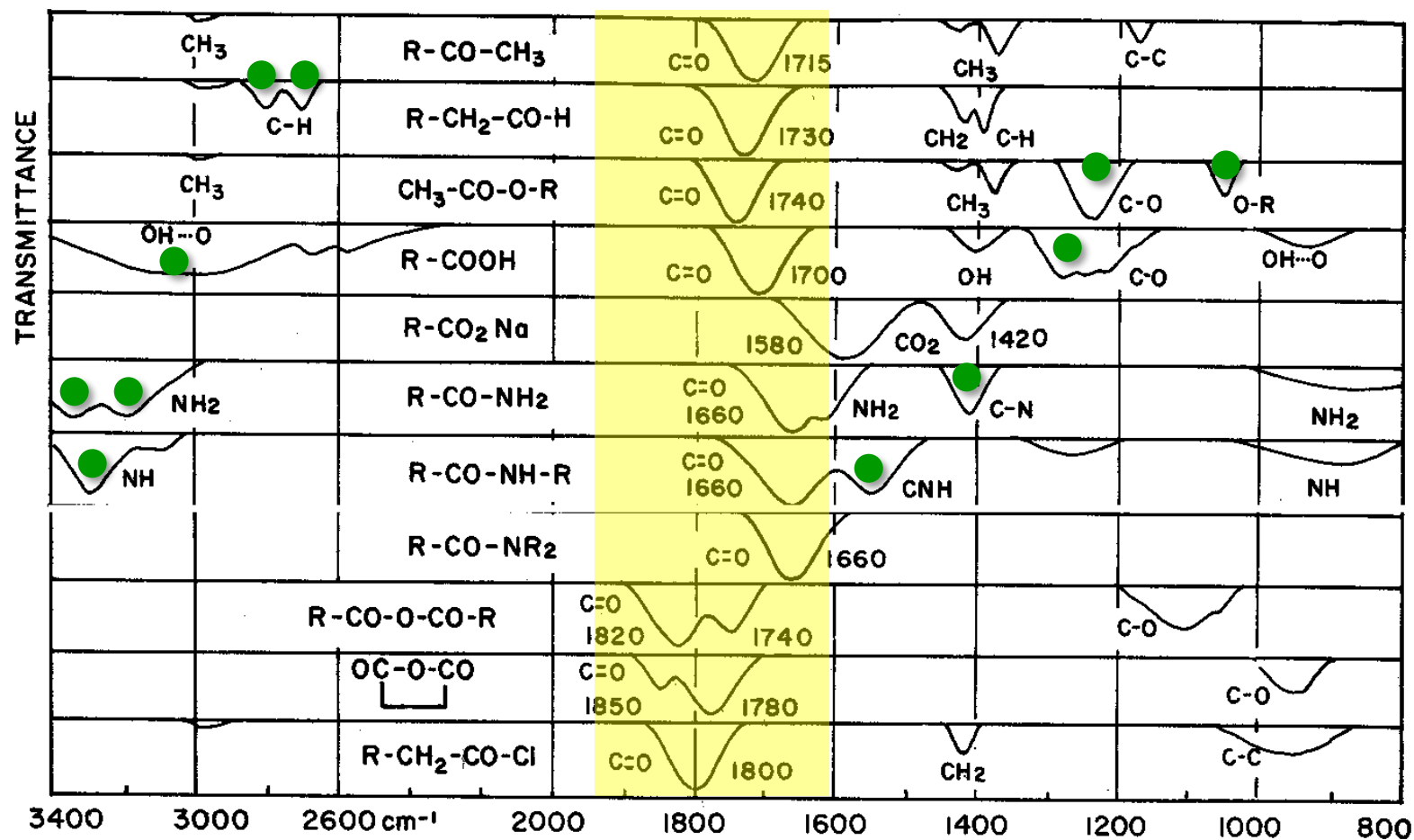
sposta la banda a valori più bassi

Legami H



sposta la banda a valori più bassi

Il gruppo C=O



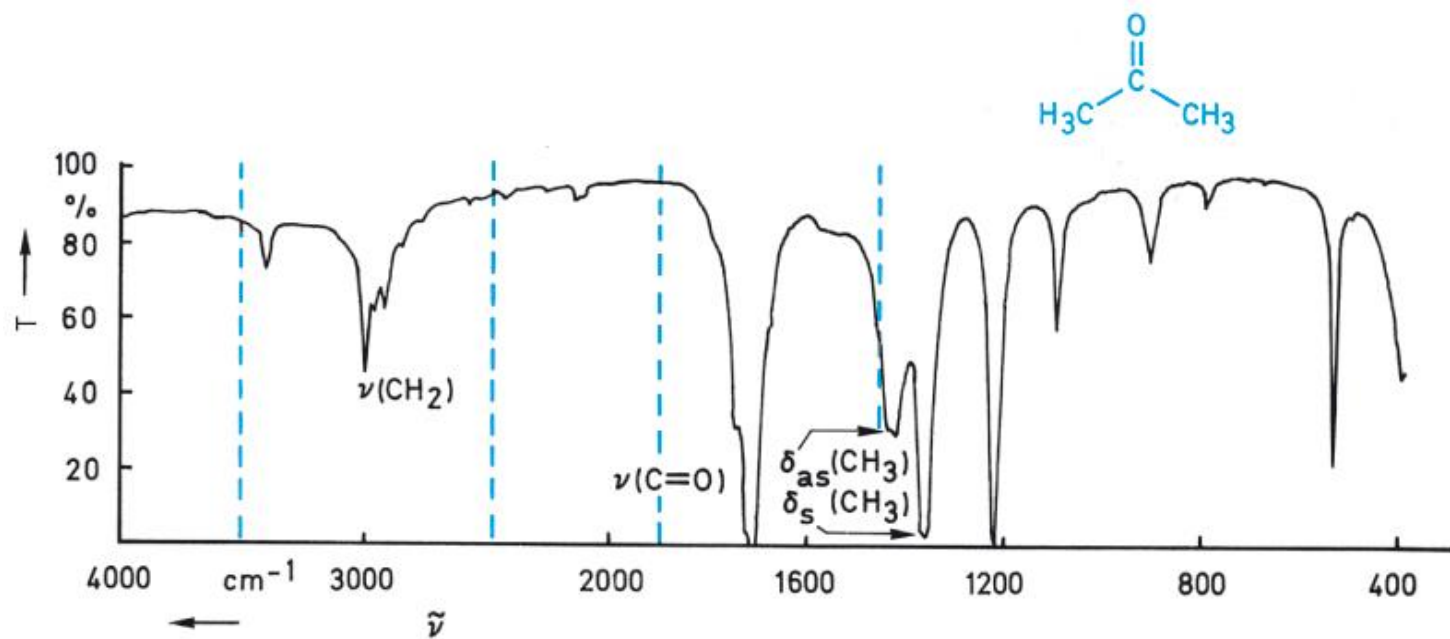
● Bande di controllo/conferma

zona di stiramento del carbonile

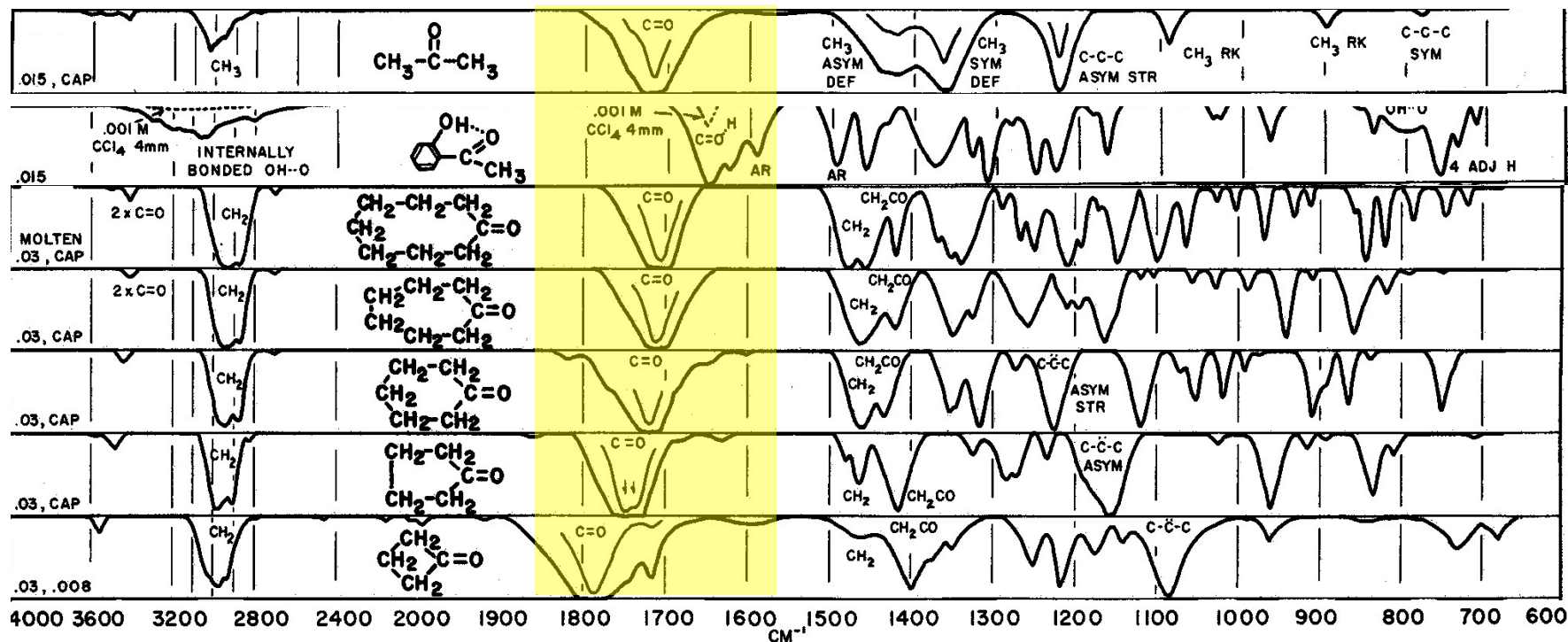
Il gruppo C=O

Composto	C=O cm^{-1}	Altre bande
Alogenuro acilico (RCOX)	1800	
Anidride ciclica (RCOOCOR) 2 bande (+ intensa, – intensa)	>1800 – <1800 +	1000-1100 C-O
Anidride aciclica (RCOOCOR')	>1800 + <1800 –	1000-1100 C-O
Estere (RCOOR')	1740	1000-1300 C-O (2 bande)
Aldeide (RCOH)	1730	2750-2850 C-H (2 bande)
Chetone (RCOR')	1715	
Acido carbossilico (RCOOH)	1700	3000 O-H molto larga 1000-1300 C-O (1 banda)
Ammide primaria (RCONH₂)	1680	3200, 3300 N-H (2 bande) 1450 C-N
Ammide secondaria (RCONHR)	1680	3300 N-H (1 banda) 1550 C-N
Ammide terziaria (RCONR₂)	1660	
Sale acido carbossilico (RCOONa)	1580	1420 (sec. banda CO ₂)

Chetoni

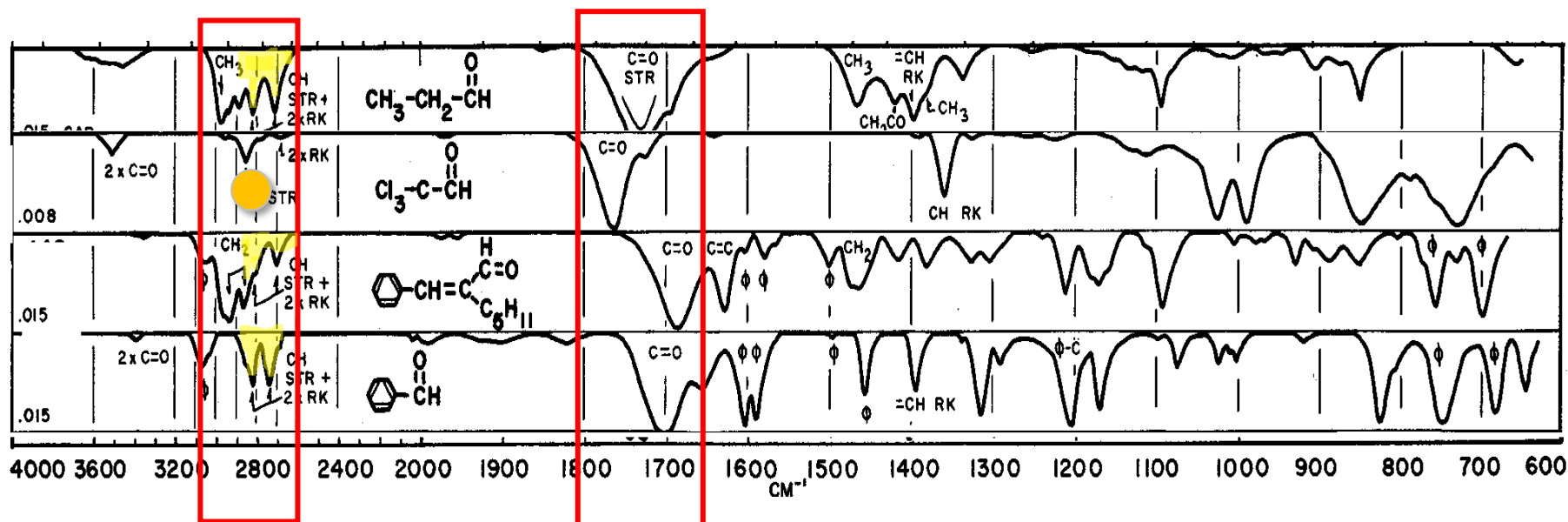


Chetoni



Zona di stiramento del $\text{C}=\text{O}$: ruolo del legame ad H e della dimensione di anello; al diminuire della dimensione dell' anello la posizione della banda si sposta a numeri d'onda più alti

Aldeidi



zona del CO-H

zona del C=O

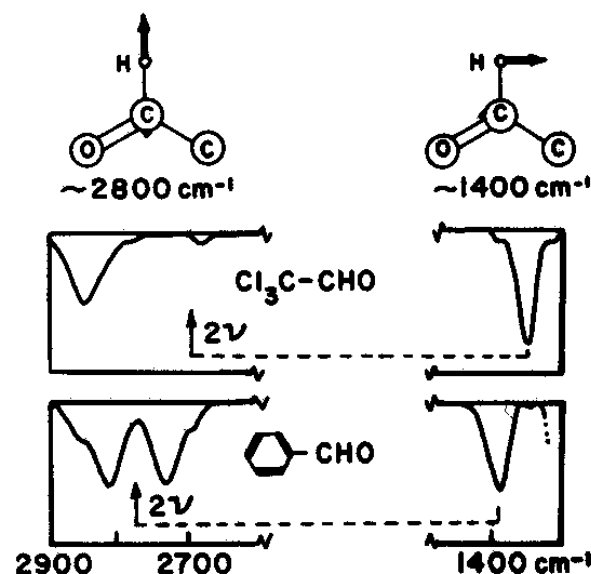
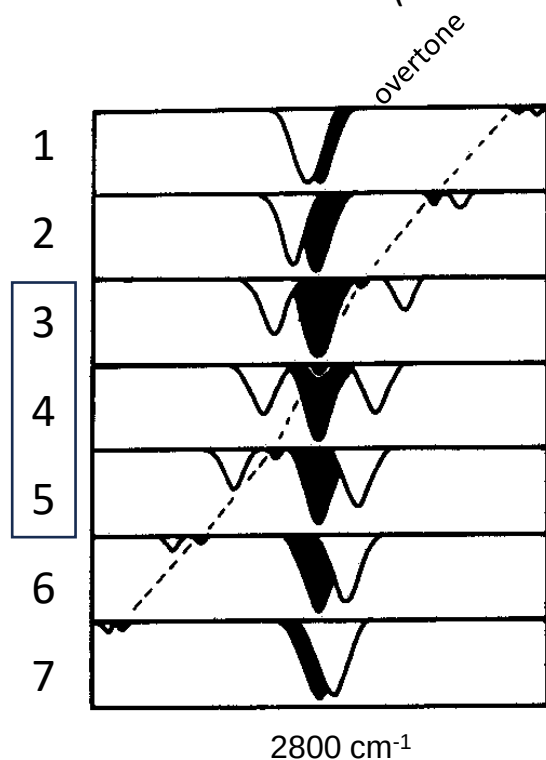
● le due bande sono assenti (vedi slide successiva...)

Cl effetto e- attrattore, sposta verso sx. Effetti di coniugazione spostano a dx

Stretching CO-H delle aldeidi

Lo stretching CH risuona a 2800 cm^{-1} , mentre il bending CH a 1400 cm^{-1} . Di conseguenza la banda di stretching e l'overitone del bending possono sovrapporsi dando luogo ad una banda di combinazione.

La sequenza di spettri teorici 1-7 fa vedere come variano le **bande osservate (in bianco)** in funzione della posizione relativa della **banda fondamentale e di overtone (in nero)** mano a mano che si sposta la posizione della banda di overtone (linea tratteggiata)



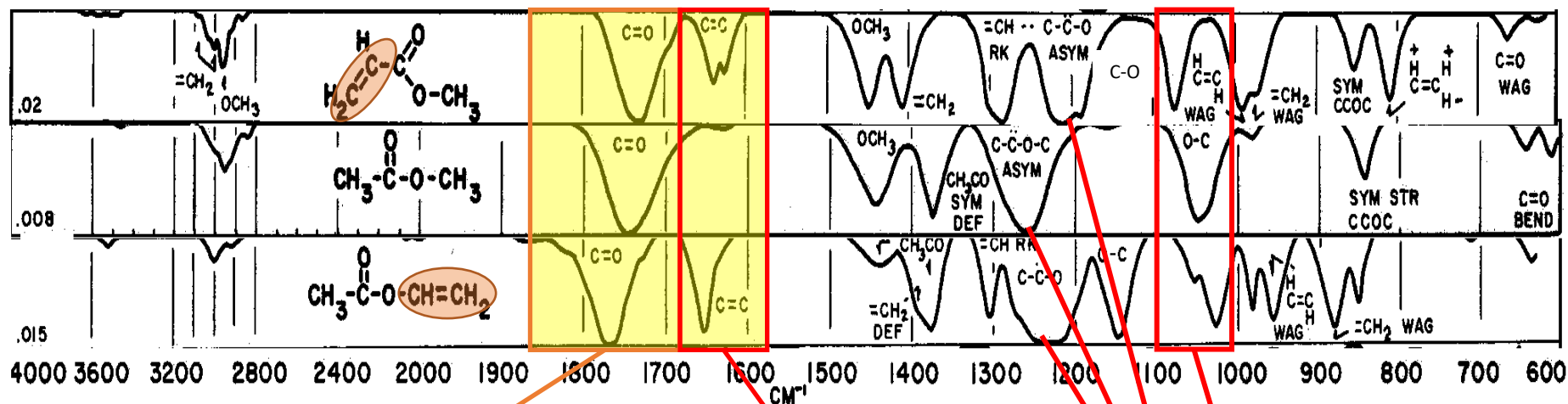
Risonanza della banda di overtone della fondamentale di piegamento ($\approx 2 \times 1400$) con la fondamentale di stiramento del CO-H (≈ 2800)

Fondamentale di piegamento del CO-H

Risonanza di Fermi: se una vibrazione di overtone o di combinazione ha per coincidenza la stessa frequenza di una vibrazione normale, le due frequenze si allontanano. Si osservano due bande di intensità simile. Le bande non possono più essere assegnate alle singole vibrazioni!

Esteri

!!! Effetto doppio legame

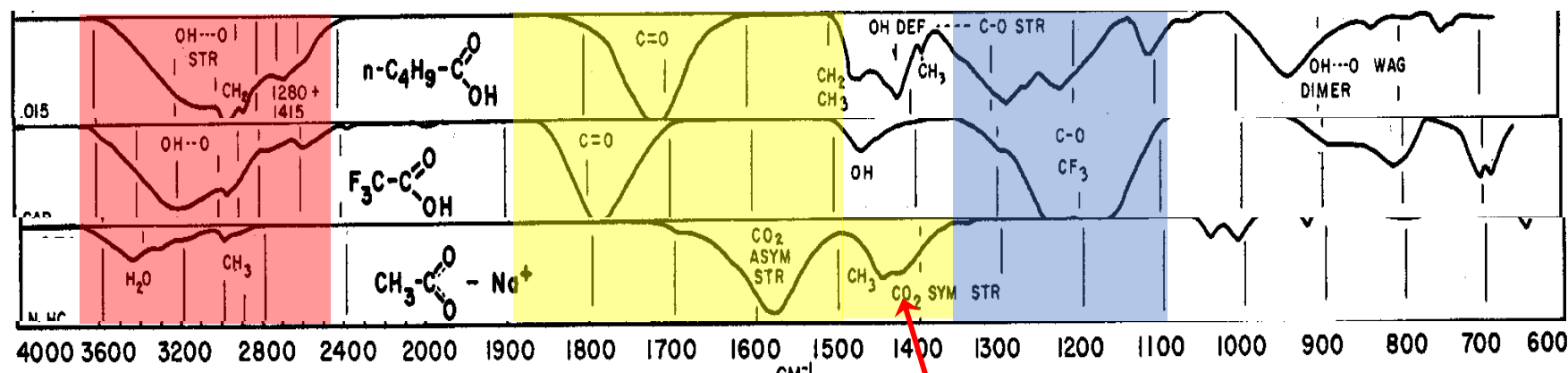


Zona del carbonile: la banda è spostata a valori più bassi per coniugazione con il $\text{C}=\text{C}$; più alti per coniugazione con O in quanto il doppietto di e^- dell'ossigeno è meno disponibile alla coniugazione con il $\text{C}=\text{O}$

Stiramento del doppio legame $\text{C}=\text{C}$

Stiramento del sistema $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ asimmetrico e simmetrico

Acidi carbossilici e carbossilati

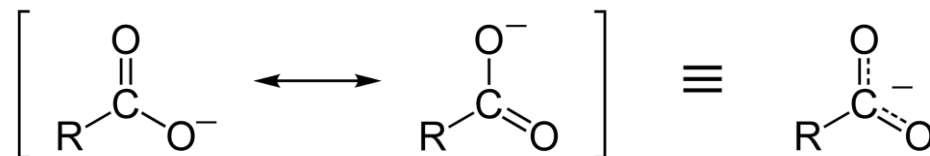
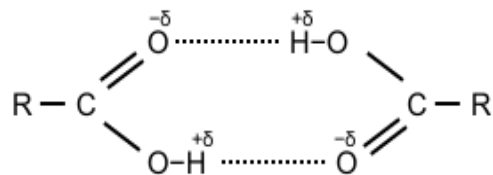


stiramento O-H
legato a legame
ad H con il C=O

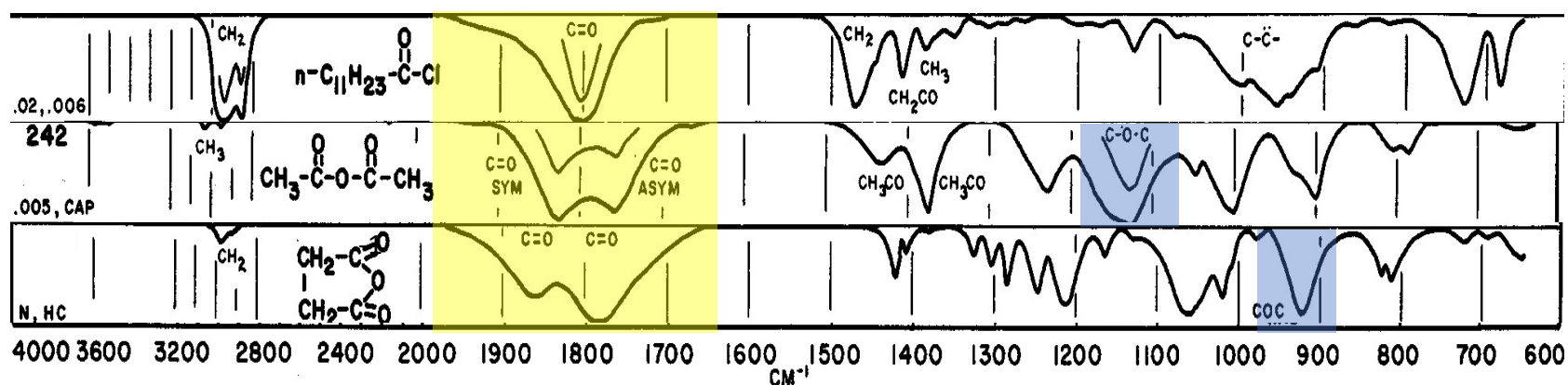
zona di stiramento
della banda del
C=O; dipendenza
da sostituenti -I

stiramento
del C-O

seconda banda stiramento
simmetrico COO^-



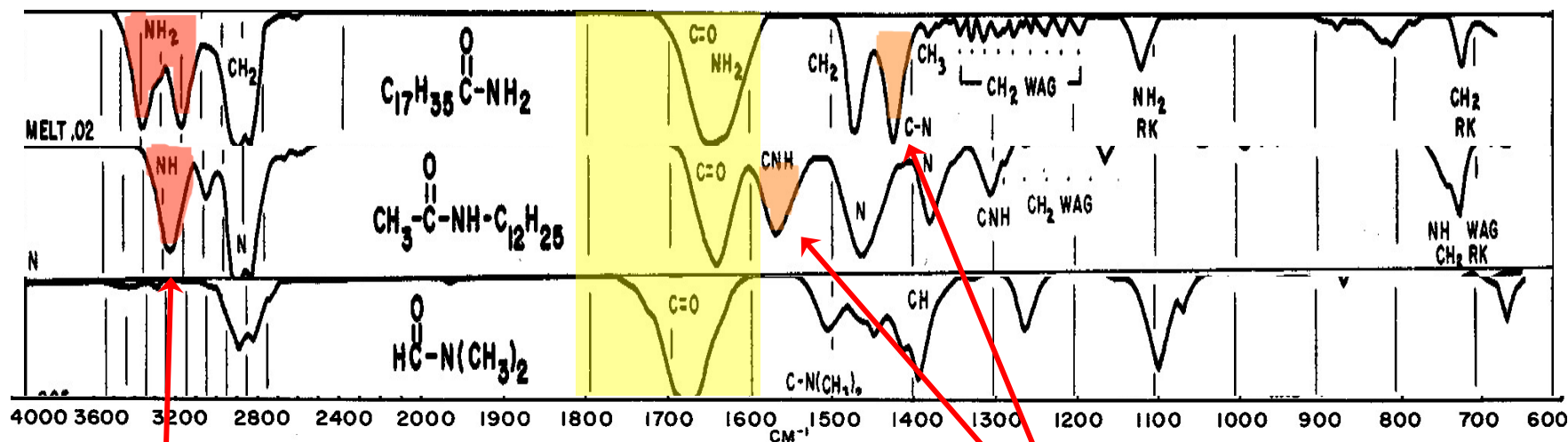
Alogenuri acilici e anidridi



Zona della banda del carbonile: 2 bande nel caso di anidridi. La banda di **sinistra** è più intensa con anidridi acicliche, viceversa con anidridi cicliche

Stiramento C-O-C:
una sola banda,
anidridi simmetriche

Ammidi

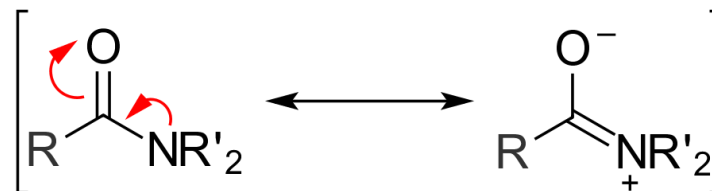


zona del $\text{C}=\text{O}$

stiramenti degli $\text{N}-\text{H}$:

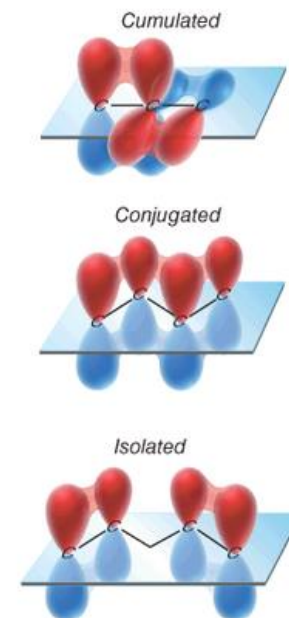
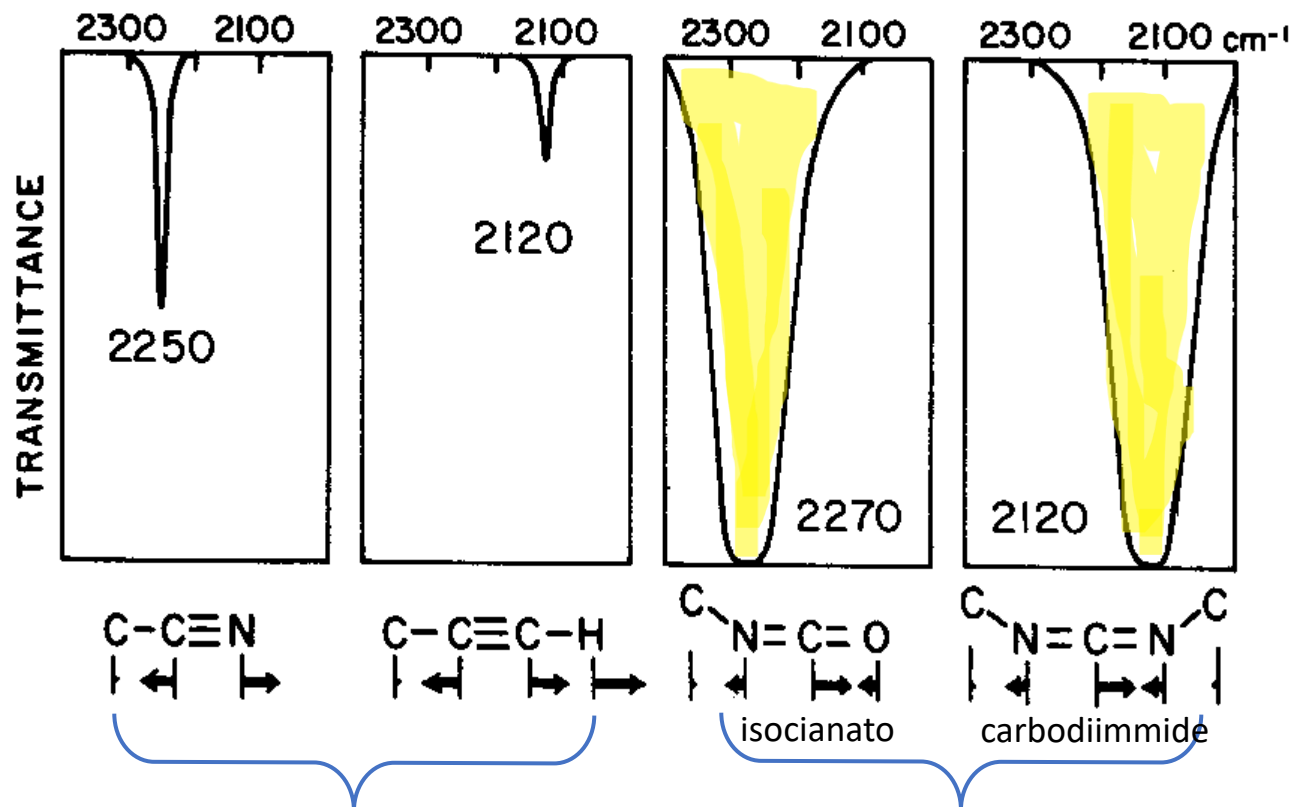
2 bande se ammidi primaria,
1 banda se ammidi secondaria,
0 bande se ammidi terziaria

ammidi "2° banda":
 stiramento $\text{C}-\text{N}$



Derivati con tripli legami e doppi legami cumulati

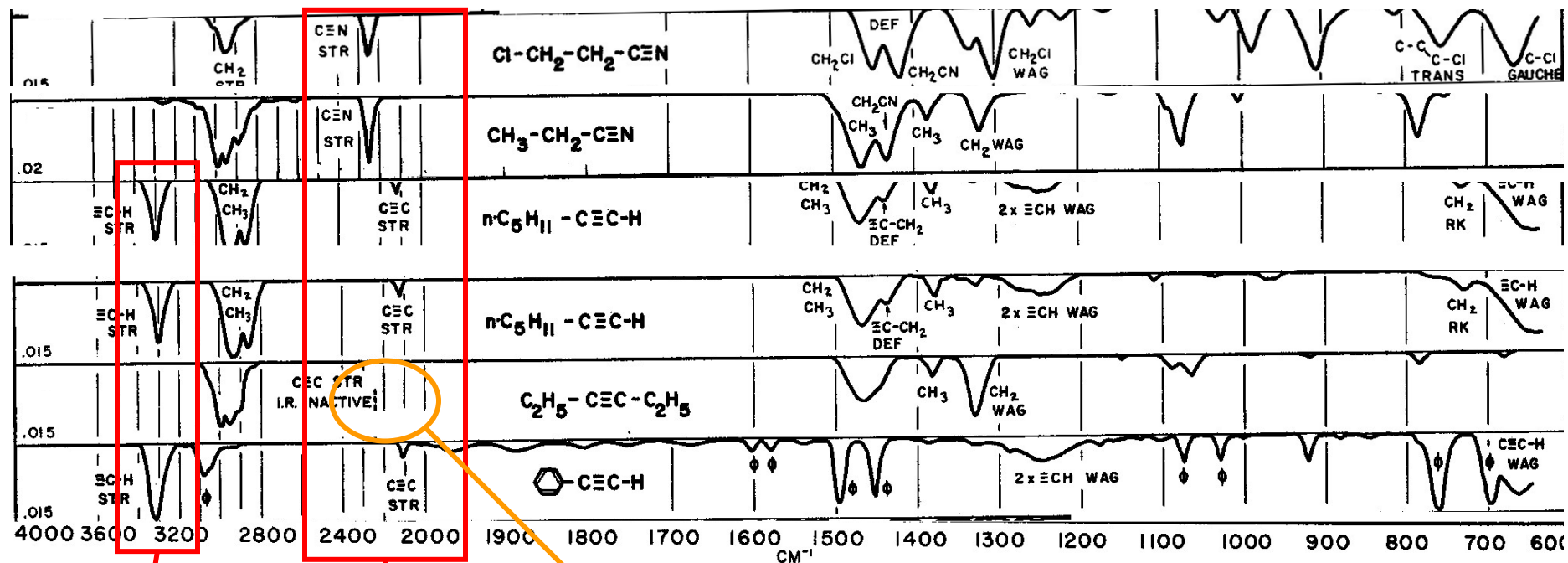
zona 2100-2400 cm^{-1}



Tripli legami:
banda stretta;
alchini poco intensa,
nitrili media intensità

Doppi legami cumulati:
banda intensa e larga
(corrisponde allo stiramento
asimmetrico del sistema $\text{X}=\text{C}=\text{Y}$)

Derivati con tripli legami e doppi legami cumulati



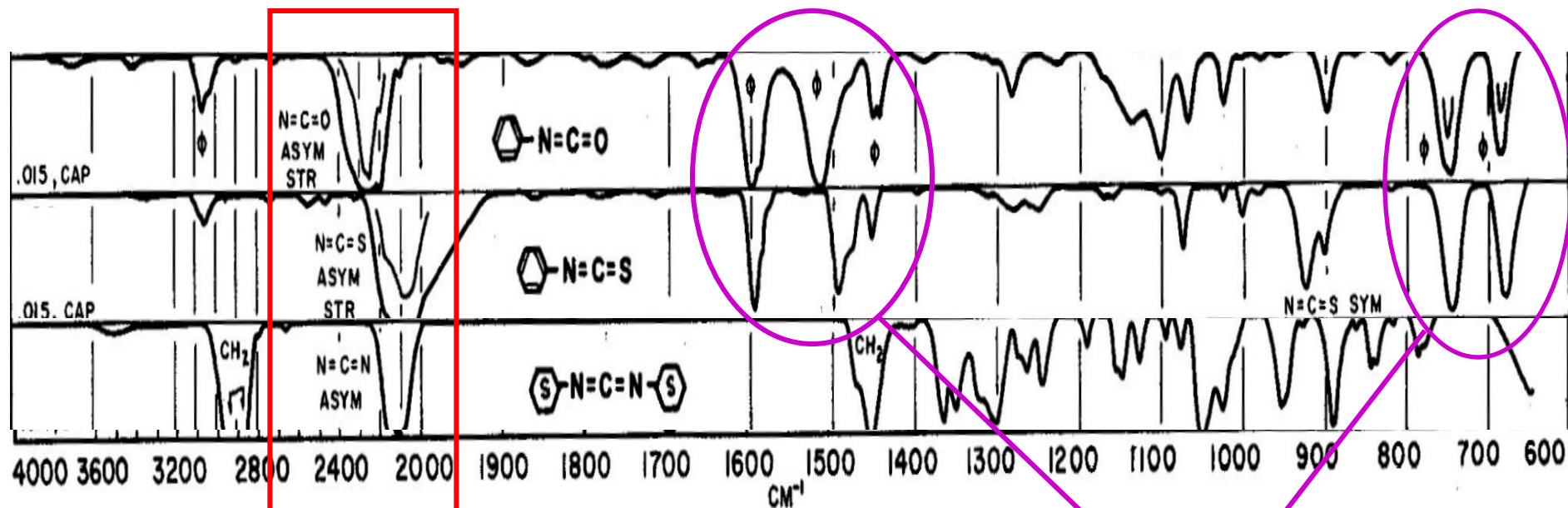
C-H dell'
alchino
terminale

Zona del
triplo legame

Inattivo: la molecola è simmetrica

Notare la **differenza di intensità tra la banda del C≡C e quella del C≡N!**

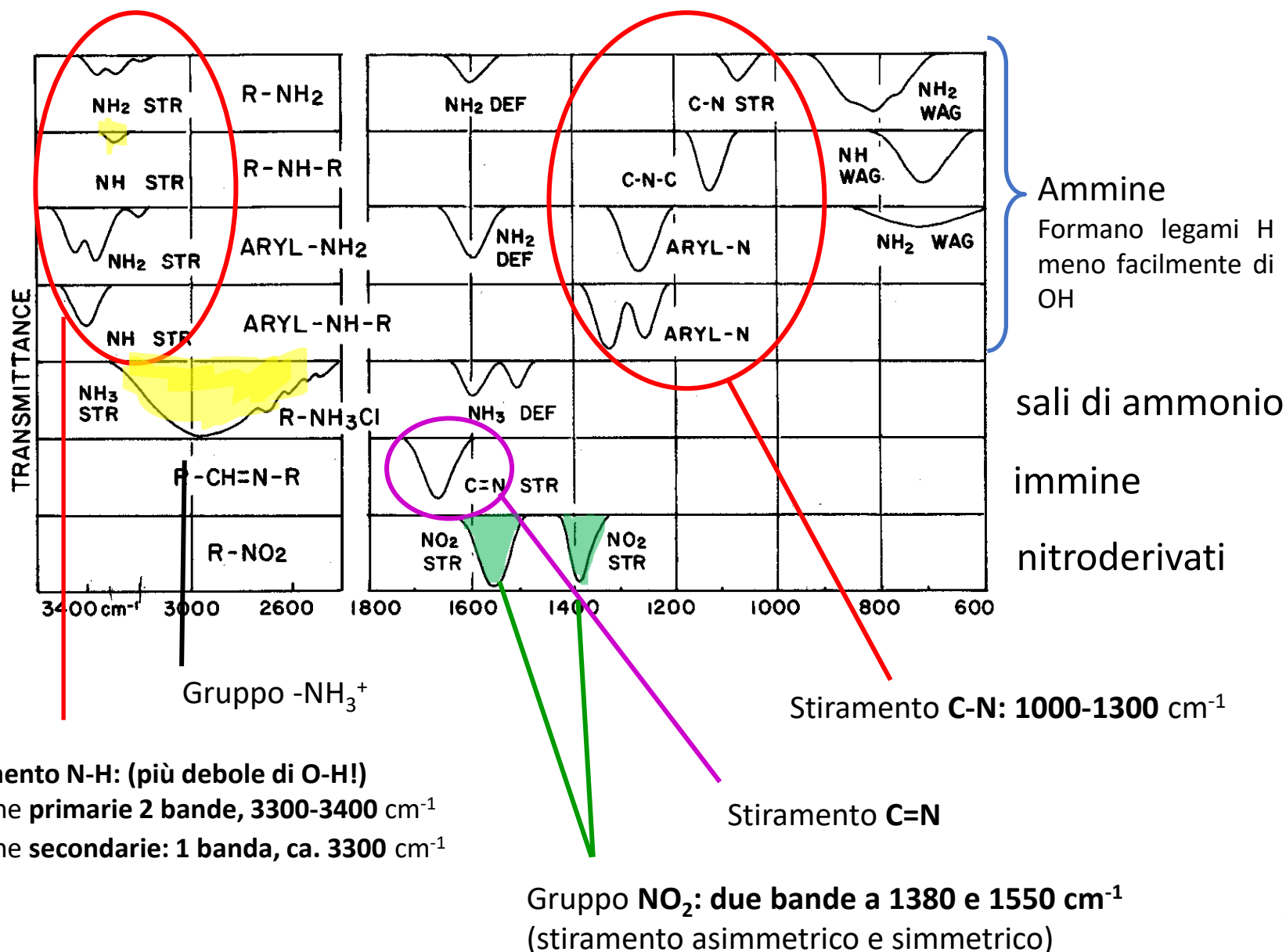
Derivati con tripli legami e doppi legami cumulati



Zona di stiramento asimmetrico
del sistema $\text{X}=\text{C}=\text{Y}$

Derivato aromatico
monosostituito

Composti azotati: ammine, immine, nitroderivati



Composti azotati: ammine, immine, nitroderivati

Bande del gruppo NH Meno intense e meno large che quelle del OH

Ammine primarie stretching asimmetrico ~3500
 stretching simmetrico ~3400
 scissoring 1650-1580

Ammine secondarie stretching 3350-3310
 bending ~1515 Non sempre visibile

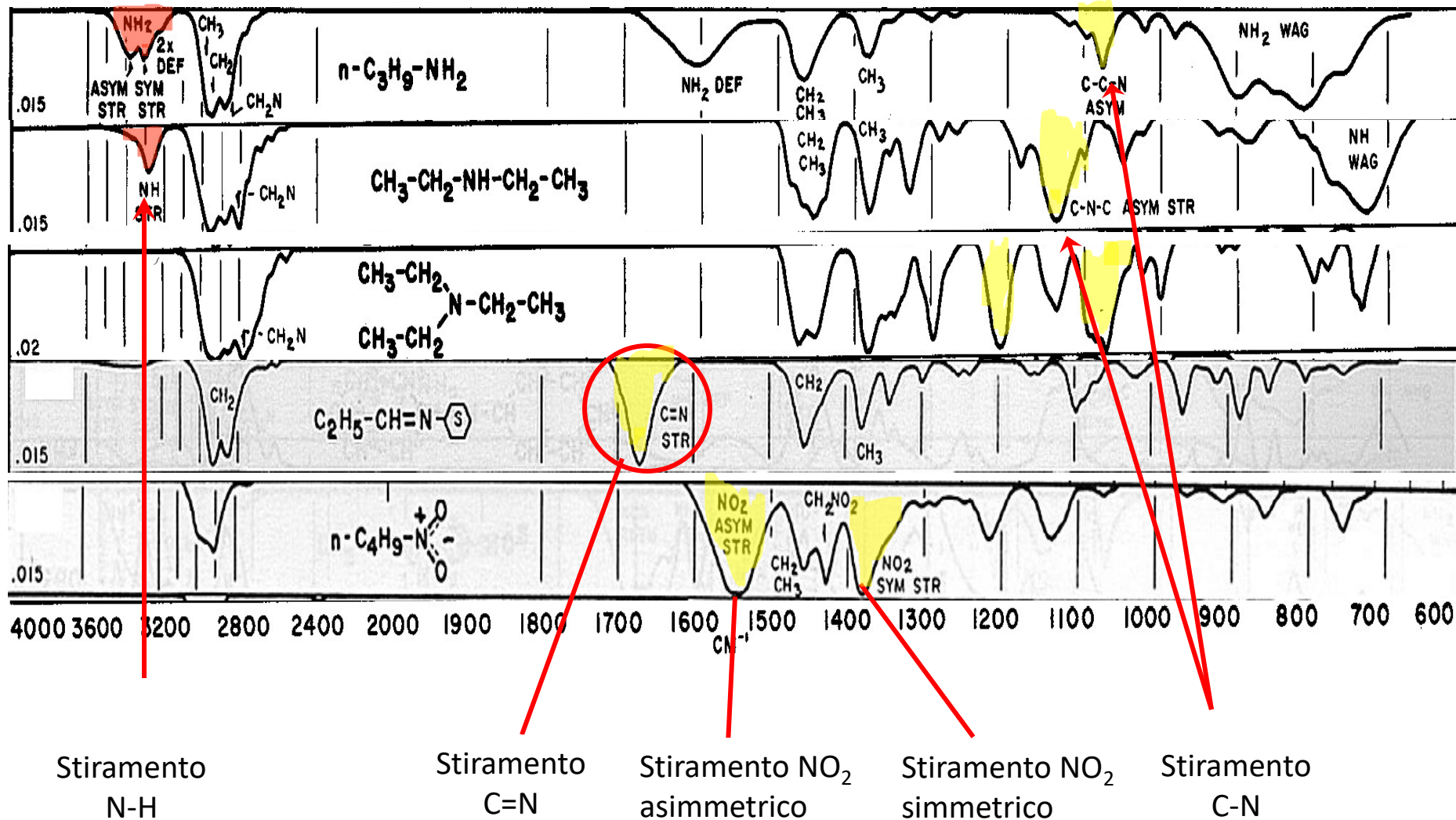
Ammine terziarie Nessuna banda NH

Stretching C-N

Ammine alifatiche 1250-1020, medio/debole

Ammine aromatiche 1342-1266 forte

Composti azotati: ammine, immine, nitroderivati



Composti azotati: ammine, immine, nitroderivati

Gruppi OH (alcoli, acidi carbossilici)
 NH (ammine e ammidi) and $\equiv\text{CH}$

3400-3000 cm^{-1}

A SMOOTH TONGUE
 MEANS AN **ALCOHOL**.
 $-\text{O}-\text{H}$

VAMPIRE FANGS MEANS
 A **PRIMARY AMINE**...
 $-\text{N}-\text{H}$
 H

ONE KNOCK-OUT FANG
 MEANS A **2° AMINE**,
 OR A **TERMINAL ALKYNE**.
 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
 $-\text{N}-\text{H}$
 R

HAIRY BEARD IS A SIGN FOR
 A **CARBOXYLIC ACID**.
 $-\text{COO}-\text{H}$