

ESERCIZI – SPETTROFOTOMETRIA IR

A SPUNTI DI RIFLESSIONE

1. Si può far rientrare la spettrofotometria IR nell'ambito delle tecniche di analisi non distruttive?

.....
.....
.....

2. A quali condizioni una vibrazione di legame appare attiva all'IR?

.....
.....
.....

3. Per quale motivo i legami carbonio-carbonio semplici, doppi e tripli assorbono a numeri d'onda via via più alti?

.....
.....
.....

4. In quale misura è possibile prevedere il numero di bande di assorbimento di una sostanza all'IR?

.....
.....
.....

5. Perché il doppio legame alifatico assorbe a numeri d'onda più alti del doppio legame aromatico?

.....
.....
.....

6. Per quale motivo il gruppo carbossilico assorbe a numeri d'onda nettamente più alti dello ione carbossilato?

.....
.....
.....

7. Perché nell'IR non è possibile usare rivelatori che si basano sull'effetto fotoelettrico?

.....
.....
.....

8. Lo spettro IR permette di distinguere con grande facilità due materie plastiche molto comuni nell'imballaggio alimentare: il PP (polipropilene) e il PET (polietilentereftalato). Spiegare perché. Quali sono le differenze spettrali fra i due?

.....
.....
.....

9. Perché si possono osservare e quali caratteristiche presentano le bande di *overtone*?

.....
.....
.....

10. Lo spettro FT-IR di un normale film di PVC (cloruro di polivinile) presenta di solito intense bande attribuibili al carbonile e all'anello aromatico. Spiegare il perché effettuando una breve ricerca sul concetto di *plastificante*.

.....
.....
.....

11. Lavorando in HATR con cristallo di ZnSe o Ge è possibile registrare senza problemi anche spettri di soluzioni acquose. Le bande di assorbimento dell'acqua possono essere eliminate completamente mediante un *software* adeguato, senza problemi?

.....
.....
.....

12. Qual è il metodo migliore per registrare lo spettro di sostanze opache (come ad esempio una pasta dentifricia o una crema)?

.....
.....
.....

13. Porre a confronto i quattro metodi più usati per registrare lo spettro di polveri: l'emulsione in nujol, la pastiglia di KBr, le analisi in riflettanza diffusa e l'HATR.

.....
.....
.....

14. Per quale motivo è opportuno non avvicinare sorgenti di calore al campione durante la registrazione di spettri IR?

.....
.....
.....

15. Perché i doppi e tripli legami carbonio-carbonio non forniscono sempre segnali ben individuabili all'IR?

.....
.....
.....

16. Spesso gli spettri presentano un disturbo del segnale più o meno accentuato intorno a 2350 cm^{-1} . Spiegare perché.

.....
.....
.....

17. Una sola banda, anche se correttamente assegnata, può fornire di rado la certezza della presenza di un determinato gruppo funzionale in una molecola. Per verificare la correttezza di questa affermazione, considerare per esempio le possibili attribuzioni di una banda medio-forte intorno a 1630 cm^{-1} . Un problema simile può presentarsi anche nella zona al di sopra dei 3200 cm^{-1} : perché?

.....
.....
.....

18. Perché la tipica banda di *rocking* della catena C-C si sdoppia se la sostanza è allo stato solido?

.....
.....
.....

19. Per quale motivo l'analisi di gas richiede particolari accorgimenti per allungare il cammino ottico?

.....
.....
.....

20. Perché non tutte le vibrazioni di CO_2 sono attive in IR?

.....
.....
.....

21. Se si pongono a confronto gli spettri della medesima sostanza, ma registrati in trasmittanza (ad es. con celle di KBr) e in HATR (ad es. con cristallo di ZnSe) e si fa in modo che l'assorbimento nella zona di destra dello spettro abbia più o meno la stessa intensità, le bande nella zona di sinistra dello spettro (numeri d'onda più alti) sono nettamente meno intense in HATR. Spiegare il perché.

.....
.....
.....

22. Spiegare il motivo per cui lo spettro in HATR di una polvere cristallina può cambiare a seconda della pressione esercitata sul campione deposto sul cristallo.

.....
.....
.....

23. Spiegare perché lo spettro di una sostanza anche solo leggermente umida può presentare una sola banda nella zona del carbonile, che si sdoppia se si porta a secco il campione.

.....
.....
.....

B PROBLEMI NUMERICI

Fare riferimento anche alla Tavola di correlazione IR riportata in fondo

1. Calcolare la frequenza e il numero d'onda di assorbimento del triplo legame carbonio-carbonio assumendo che la costante di forza valga circa $1,5 \cdot 10^3$ N/m. [MM(C) = 12,0 uma = $1,66 \cdot 10^{-27}$ kg]

.....
.....

2. Stabilire le principali bande di assorbimento che dovrebbero comparire nello spettro IR di un composto se esso fosse:

- a) un alcano
- b) un alcol
- c) un chetone
- d) un'ammina
- e) un fenolo
- f) un estere alifatico
- g) un acido aromatico
- h) un carbonato
- i) un silicato

.....
.....
.....
.....

3. Tracciare lo spettro ipotetico dei seguenti composti, sulla base dei principali assorbimenti caratteristici dei gruppi funzionali di ciascuno:

- a) dimetiletere
- b) oleato di sodio
- c) 2-butene
- d) isoottano
- e) benzoato di etile
- f) cloruro di metilene

.....
.....
.....

4. Lo spettro IR è di grandissimo aiuto per effettuare il controllo di qualità di sostanze pure e di miscele. In un caso effettivamente verificatosi, lo spettro di un campione di etilenglicole monobutiletere presentava una piccola (perché inattesa?) banda a 1740 cm^{-1} . Un esame olfattivo direttamente dal fusto che conteneva il solvente permise di cogliere un leggero odore vagamente fruttato; quale avrebbe potuto essere il tipo di solvente «inquinante»?

.....
.....

5. Lo spettro IR permette di evidenziare agevolmente la presenza di umidità in un campione; quali bande si devono ricercare?

.....
.....



6. Le margarine vengono spesso preparate per idrogenazione catalitica parziale di oli vegetali, in modo da ottenere un prodotto con le adeguate caratteristiche fisiche e reologiche (compattezza, spalmabilità, punto di fusione, e così via). Dato che il processo di idrogenazione (che può prevedere l'uso di nichel metallico come catalizzatore) non è stereospecifico, si formano catene con doppi legami *cis* (come nelle molecole di origine naturale), ma anche *trans* (quasi assenti in natura). In che modo lo spettro IR potrebbe essere d'aiuto per evidenziare tale tipo di lavorazione?

.....

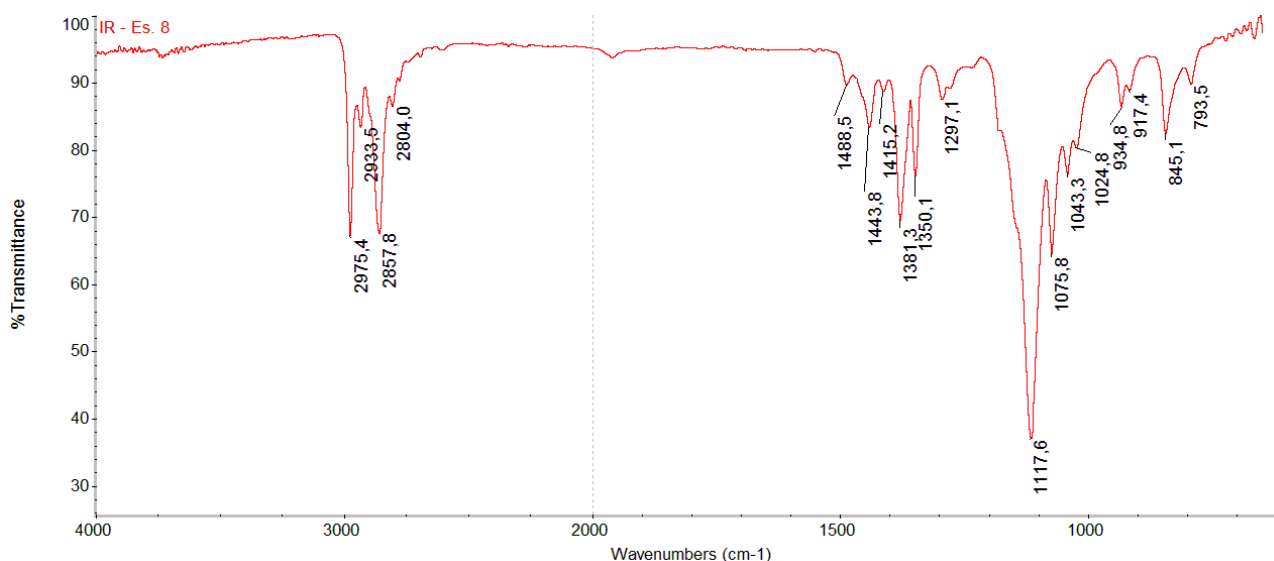
.....

7. Lo spettro IR del residuo secco di un detergente per materie plastiche nettamente alcalino (ottenuto essiccando il prodotto liquido in stufa a 105 °C per circa 2 ore) presenta, oltre a una serie di bande dovute ai tensioattivi presenti nel formulato, una banda intensa intorno a 1450 cm⁻¹. A che cosa può essere dovuta questa banda? Come si può confermare la propria ipotesi?

.....

.....

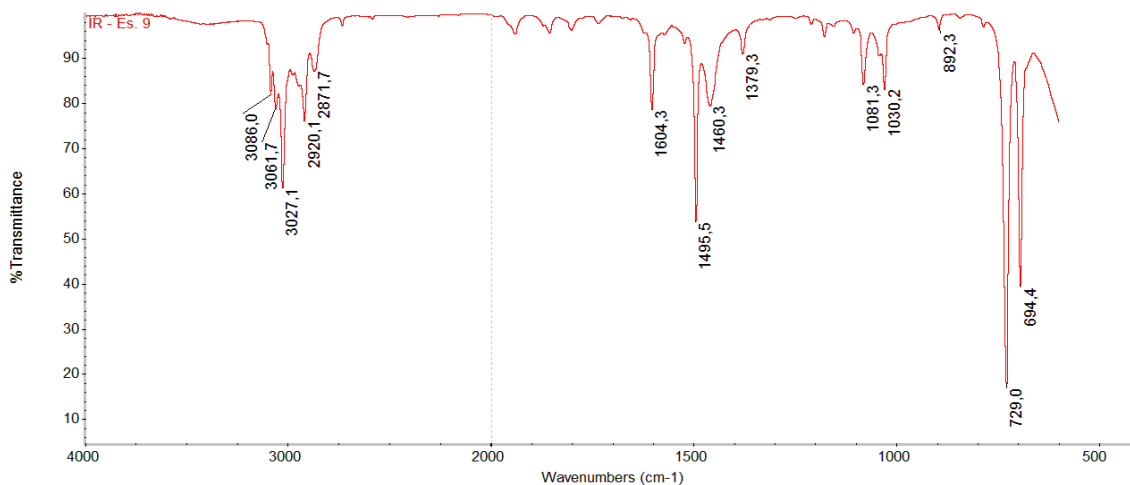
8. Una sostanza di formula bruta C₄H₁₀O ha fornito lo spettro IR della figura. Individuare i gruppi funzionali e ipotizzare la formula di struttura.



.....

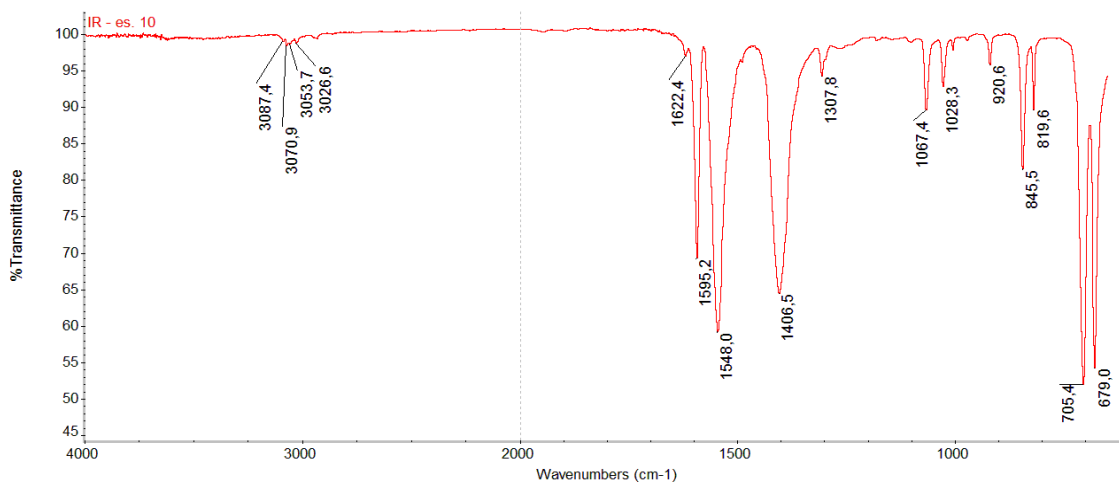
.....

9. Una sostanza di formula bruta C₇H₈ ha fornito lo spettro IR della figura. Individuare i gruppi funzionali e ipotizzare la formula di struttura.



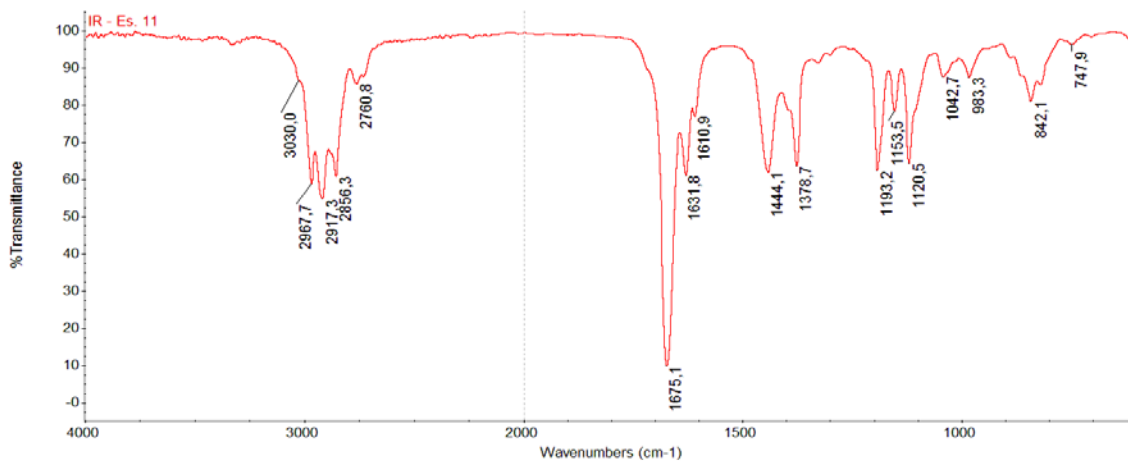
.....

10. Una sostanza di formula bruta $C_7H_5O_2Na$ ha fornito lo spettro IR della figura. Individuare i gruppi funzionali e ipotizzare la formula di struttura. (N.B. Nel calcolo delle insaturazioni, considerare il sodio come un idrogeno).



.....

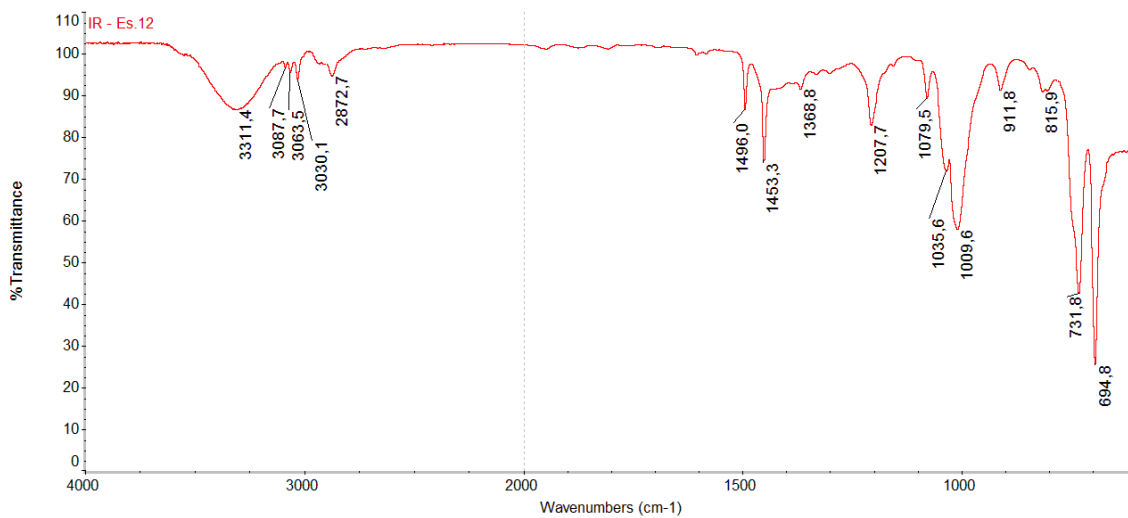
11. Una sostanza di formula bruta $C_{10}H_{16}O$ ha fornito lo spettro IR della figura. Individuare i gruppi funzionali e suggerire formula di struttura, tenendo presente che non si tratta di una molecola ciclica.



.....

.....

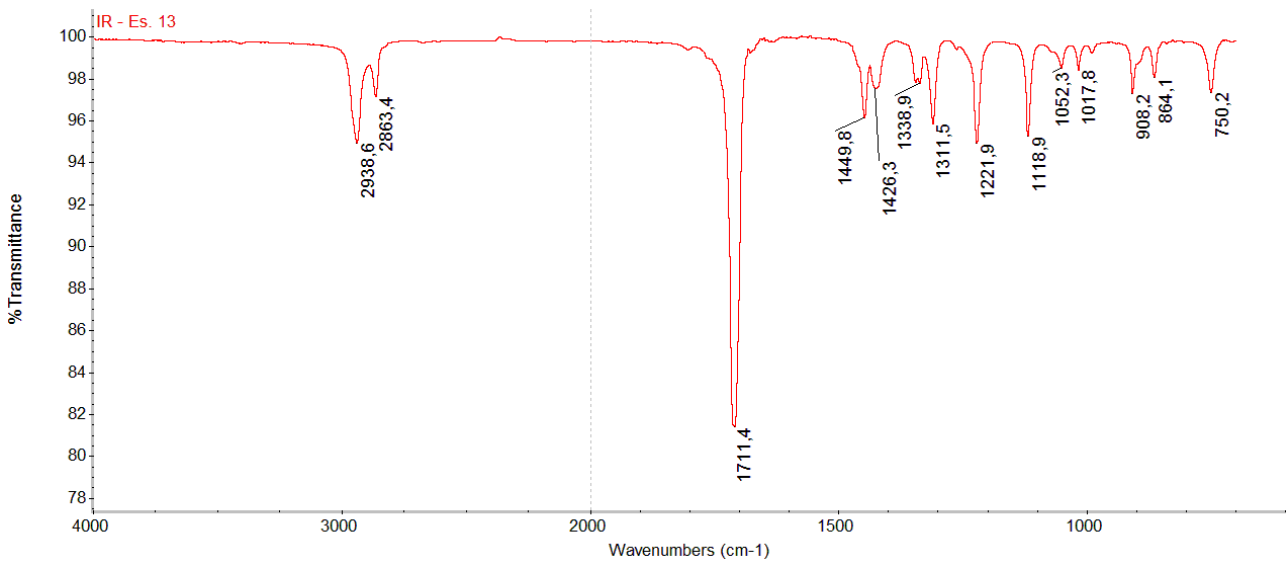
12. Una sostanza di formula bruta C_7H_8O ha fornito lo spettro IR della figura. Individuare i gruppi funzionali e ipotizzare la formula di struttura.



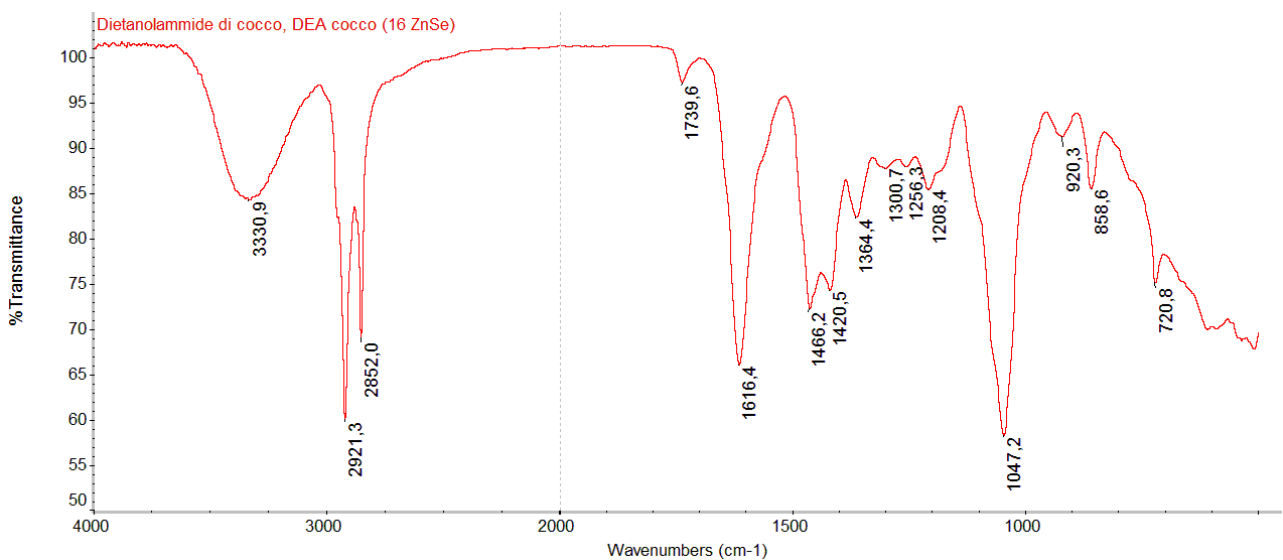
.....

.....

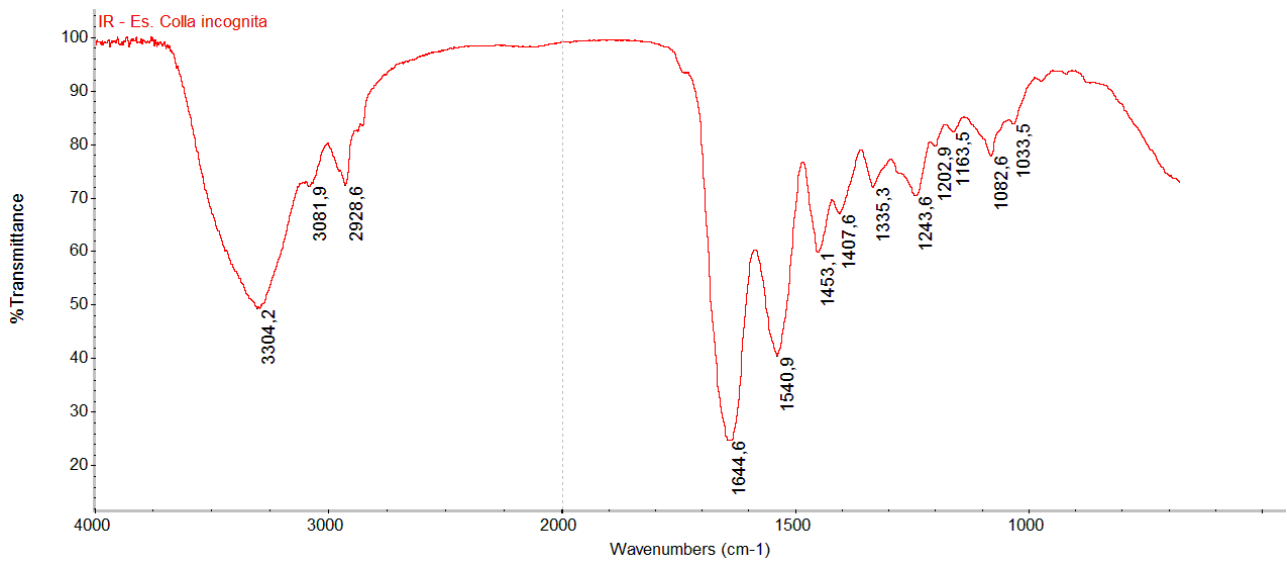
13. Una sostanza di formula bruta $C_6H_{10}O$ ha fornito lo spettro IR della figura. Individuare i gruppi funzionali e ipotizzare la formula di struttura.



14. Lo spettro della dietanolammide di cocco (DEA cocco), cioè dell'ammide che si ottiene facendo reagire i cloruri degli acidi derivanti dall'olio di cocco, di formula generale $R\text{-COCl}$ (R rappresenta un insieme di lunghe catene sature, per lo più C_{12}), con la dietanolamina $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ presenta quasi sempre una debole, inattesa e comunque indesiderata banda intorno a 1740 cm^{-1} . Spiegare il perché.



15. Nella figura che segue viene riportato lo spettro IR di una colla in gel. Stabilire se si tratta di un prodotto di origine animale o vegetale, tenendo conto che i gel da animali sono in genere a base di proteine mentre quelli vegetali sono a base di carboidrati.



.....

.....

IR Correlation Table:
 Typical IR Absorption Frequencies For Common Functional Groups

Bond	Functional Group	Frequency in cm^{-1} (Intensity*)
C-H	Alkane	3000-2850 (s)
	-CH ₃	1450 and 1375 (m)
	-CH ₂ -	1465 (m)
	Alkene	3100-3000 (m), 1000-650 (s)
	Aromatic	3100-3050 (s), 900-690 (s)
	Alkyne (terminal)	3300 (s)
	Aldehyde	2850 and 2750 (w)
C=C	Alkene	1630 (w-m)
	Aromatic	1600-1475 (w-m)
C-C	Alkyne	2150-2100 (w-m)
C=O	Aldehyde	1740-1720 (s)
	Ketone	1725-1705 (s)
	Carboxylic Acid	1730-1700 (s)
	Ester	1750-1730 (s)
	Amide	1670-1640 (s)
	Anhydride	1810 and 1760 (s)
	Acid Chloride	1800 (s)
C-O	Alcohol, Ether, Ester, Carboxylic Acid, Anhydride	1300-1000 (s)
O-H	Alcohol, Phenol	
	Free	3650-3600 (m)
	Hydrogen-bonded	3500-3200 (m)
	Carboxylic Acids	3300-2400 (m)
N-H	Primary and Secondary Amine and Amide	3550-3060 (m-s); 1640-1550 (m-s)
C-N	Amine	1250-1000 (m-s)
C=N	Imine and Oxime	1690-1640 (w-s)
C=N	Nitrile	2260-2240 (m)
N=O	Nitro (R-NO ₂)	1550 and 1350 (s)
C-Cl	Chloride	800-600 (s)

<http://www.uccs.edu/~amschoff/correlation.htm>

