
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

PAOLO MIRONE, BRUNO FORTUNATO

Osservazioni sullo spettro Raman dell'N-ossido di piridina

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.2, p. 168–172.

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_2_168_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Osservazioni sullo spettro Raman dell'N-ossido di piridina* (*). Nota di PAOLO MIRONE e BRUNO FORTUNATO, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

Gli spettri di vibrazione dell'N-ossido di piridina e dei suoi derivati sostituiti sono stati oggetto di studio negli ultimi anni da parte di diversi Autori, i quali hanno rivolto la loro attenzione principalmente all'identificazione della banda riferibile alla vibrazione di valenza del legame NO. Sartori, Costa e Blasina [1] [2], che hanno studiato gli spettri ultrarossi fra 1000 e 1700 cm^{-1} dell'N-ossido e di alcuni suoi derivati, hanno attribuito a questa vibrazione una intensa banda a circa 1250 cm^{-1} . La stessa assegnazione hanno fatto Ramiah e Srinivasan [3] in base allo studio dello spettro Raman dell'N-ossido, e inoltre Shindo [4] e Katritzky e coll. [5], che hanno esaminato gli spettri ultrarossi di numerosi N-ossidi di piridina sostituiti in diverse posizioni. D'altra parte Ito e Hata [6] hanno studiato gli spettri Raman e ultrarossi dell'N-ossido di piridina, giungendo alla conclusione che la vibrazione NO dà origine a una banda a 832 cm^{-1} , mentre la frequenza a circa 1250 cm^{-1} sarebbe da attribuirsi a una vibrazione di deformazione dei gruppi CH.

In considerazione di questa controversa identificazione della vibrazione di valenza NO, abbiamo pensato di riesaminare gli spettri Raman e ultrarossi dell'N-ossido di piridina.

Lo spettro Raman è stato studiato sul composto allo stato fuso. Lo strumento usato era uno spettrometro ARL con registrazione sia fotografica che fotoelettrica, fornito di una lampada elicoidale a vapori di mercurio tipo Toronto. Come riga eccitatrice è stata usata la 4358 Å. I fattori di depolarizzazione sono stati determinati con il metodo di Edsall e Wilson [7], avvolgendo successivamente il tubo Raman con due filtri Polaroid, uno dei quali trasmette solo le radiazioni polarizzate parallelamente all'asse del tubo, l'altro solo quelle polarizzate perpendicolarmente. Poiché i valori ottenuti con questo metodo sono affetti da un errore dovuto alla convergenza della radiazione eccitatrice, essi sono stati corretti per mezzo di una curva di taratura, ottenuta misurando i fattori di depolarizzazione di alcune righe Raman del tetracloruro di carbonio, cloroformio e cicloesano, e riportandoli in funzione dei valori esatti noti dalla bibliografia [8]. Lo spettro ultrarosso è stato studiato su una pellicola di sostanza liquida posta tra due lastre, e sulla stessa pellicola dopo averla lasciata solidificare. Lo strumento era uno spettro-

(*) Nucleo di Ricerca di Spettrometria Raman organizzato dal Centro studi di chimica applicata del Consiglio Nazionale delle Ricerche diretto dal prof. G. B. Bonino (Lavori dell'anno accademico 1961-62).

(**) Nella seduta del 9 febbraio 1963.

fotometro Leitz con prismi di NaCl e di CsBr. Il composto è stato distillato a pressione ridotta immediatamente prima delle esperienze.

I risultati sono raccolti in Tabella I.

TABELLA I.

Spettro di vibrazione dell'N-ossido di piridina.

Raman Liquido		Ultrarosso	
		Liquido	Solido
1602 <i>ff</i>	$\rho = 0,80$	1606 <i>f</i>	1601 <i>f</i>
1554 <i>d</i>	DP	1558 <i>m</i>	1554 <i>m</i>
1469 <i>m</i>	0,47	1464 <i>ff</i>	1462 <i>ff</i>
1373 <i>dd</i>		1381 <i>d</i>	1392 <i>d</i>
		1364 <i>d</i>	1369 <i>d</i>
330 <i>dd</i>		1328 <i>d</i>	1323 <i>m</i>
252 <i>m</i>	0,66	1252 <i>ff</i>	1250 <i>ff</i>
		1192 <i>d</i>	1203 <i>m</i>
170 <i>m</i>	0,27	1171 <i>f</i>	1172 <i>f</i>
151 <i>m</i>	0,78	1148 <i>d</i>	1147 <i>m</i>
		1101 <i>d</i>	1108 <i>d</i>
		1070 <i>m</i>	1072 <i>m</i>
044 <i>d</i>	P	1043 <i>d</i>	1032 <i>d</i>
020 <i>ff</i>	0,09	1015 <i>ff</i>	1015 <i>ff</i>
			977 <i>d</i>
		909 <i>m</i>	930 <i>d</i>
835 <i>f</i>	0,14	839 <i>f</i>	840 <i>f</i>
		~ 828	829 <i>f</i>
772 <i>d</i>		766 <i>f</i>	767 <i>ff</i>
		675 <i>f</i>	679 <i>f</i>
636 <i>m</i>	0,86	636 <i>d</i>	636 <i>m</i>
		621 <i>d</i>	622 <i>d</i>
541 <i>d</i>	0,5	547 <i>f</i>	546 <i>f</i>
511 <i>dd</i>		514 <i>m</i>	522 <i>f</i>
469 <i>d</i>	0,9	468 <i>f</i>	469 <i>f</i>
		452 <i>d</i>	452 <i>d</i>
415 <i>dd</i>			
226 <i>d</i>			

d = debole; *dd* = debolissima; *m* = media *f* = forte; *ff* = fortissima;
 ρ = fattore di depolarizzazione; P = polarizzata; DP = depolarizzata.

DISCUSSIONE. - Assumendo per la molecola dell'N-ossido di piridina una simmetria C_{2v} , le sue trenta vibrazioni normali si ripartiscono nel seguente modo fra le diverse specie di simmetria:

$$11 A_1 + 10 B_1 + 3 A_2 + 6 B_2.$$

Pertanto possiamo aspettarci di trovare nello spettro Raman undici righe polarizzate. Di queste, tre corrispondono a vibrazioni di valenza CH, che cadono verso i 3000 cm^{-1} . Nella regione spettrale che ci interessa, cioè al di sotto

di 1700 cm^{-1} , devono trovarsi le altre otto vibrazioni totalsimmetriche, fra le quali è compresa la vibrazione di valenza del legame NO. Effettivamente in questa zona si osservano sette righe Raman nettamente polarizzate ($\rho < 0,7$), a 1469 , 1252 , 1170 , 1044 , 1020 , 835 e 541 cm^{-1} . L'identificazione dell'ottava vibrazione totalsimmetrica non presenta difficoltà: essa corrisponde infatti all'intensa riga a 1602 cm^{-1} , caratteristica dei nuclei aromatici.

È opportuno a questo punto confrontare le frequenze totalsimmetriche dell'N-ossido con quelle della piridina. Lo spettro di vibrazione di questo composto è stato completamente interpretato da Corrsin, Fax e Lord [9] e da Wilmshurst e Bernstein [10]. In Tabella II le frequenze della piridina, designate con la numerazione usata da questi Autori, e derivata da quella adottata per il benzolo, sono raffrontate con quelle del suo N-ossido. Dall'esame della tabella risulta immediatamente che tutte le frequenze di specie A_1 dell'N-ossido si ritrovano, più o meno spostate, nello spettro della piridina, eccettuata quella a 835 cm^{-1} . Pertanto è logico attribuire tale frequenza alla vibrazione di valenza NO. Questa interpretazione è in accordo con la forte intensità della banda a 835 cm^{-1} sia nello spettro Raman che nello spettro ultrarosso, e con la sua esigua depolarizzazione ($\rho = 0,14$). L'assegnazione alla vibrazione NO della frequenza a circa 1250 cm^{-1} ci sembra invece poco plausibile, non solo perché tale frequenza si ritrova, lievemente spostata, nello spettro della piridina, ma anche perché la riga Raman a 1252 cm^{-1} ha un'intensità piuttosto modesta, mentre la vibrazione di valenza del legame NO dovrebbe presumibilmente essere accompagnata da una forte variazione della polarizzabilità molecolare.

Naturalmente non si deve ritenere che la frequenza a 835 cm^{-1} abbia il carattere di una vibrazione di valenza NO pura o quasi pura. Per la zona in cui viene a cadere, tale vibrazione deve essere accoppiata meccanicamente, in modo piuttosto stretto, con altre vibrazioni totalsimmetriche dell'N-ossido di piridina. Sembra esservi un'interazione particolarmente intensa con le vibrazioni di deformazione e di pulsazione dell'anello, che da 605 e 992 cm^{-1} nella piridina passano a 541 e 1020 cm^{-1} nell'N-ossido, e soprattutto con le vibrazioni di deformazione CH, che da 1068 e 1218 cm^{-1} passano a 1170 e 1252 cm^{-1} .

Le conclusioni raggiungibili mediante il confronto delle frequenze totalsimmetriche della piridina e del suo N-ossido, sono confermate anche da un altro ordine di considerazioni, fondate sulla stretta analogia fra gli spettri Raman dell'N-ossido e del fenolo. Tale analogia non può essere ritenuta casuale: infatti le manifestazioni spettroscopiche dell'ossidrile, così intense in ultrarosso, sono quasi assenti dallo spettro Raman; d'altra parte, come osservano Sartori, Costa e Blasina [1], « la struttura elettronica dell'azoto nell'N-ossido di piridina può essere considerata più simile a quella del carbonio nel benzolo che non quella dell'azoto nella piridina ».

In Tabella II abbiamo riportato le frequenze fondamentali del fenolo, seguendo le assegnazioni di Evans [11]. Le vibrazioni di specie A_1 dell'N-ossido hanno frequenze vicinissime, o addirittura uguali, a quelle delle corri-

spondenti vibrazioni del fenolo: la differenza raggiunge in un solo caso i 30 cm^{-1} . In particolare il fenolo presenta una frequenza a 813 cm^{-1} , intensa sia in ultrarosso che in Raman e inoltre fortemente polarizzata, che Evans considera, insieme con quelle a 1253 e 531 cm^{-1} , come appartenente a una vibrazione che implica « un considerevole movimento del fenile e del gruppo CO »; non ci sembra azzardato ritenere, in base all'analogia con lo spettro dell'N-ossido, che essa consista principalmente in una oscillazione di valenza del legame CO.

TABELLA II.

		Piridina	N-ossido di piridina	Fenolo	Assegnazioni
A ₁	8 a	1583	1602	1603	anello
	19 a	1482	1469	1500	anello
	9 a	1218	1252	1253	def. CH
	18 a	1068	1170	1169	def. CH
	12	1030	1044	1024	anello
	1	992	1020	1000	anello
	6 a	605	835 541	813 531	NO(CO) anello
B ₁	8 b	1572	1554	1596	anello
	19 b	1439	1381	1472	anello
	14 b	1375	1330	1362	anello
	3	1218	1192	1292	def. CH
	15	1148	1151	1154	def. CH
	18 b	1085	1070	1072	def. CH.
	6 b	652	636 469	617 455	anello NO(CO)
A ₂	17 a	981	977	978	def. CH
	10 a	886	829	828	def. CH
	16 a	374	415	413	anello
B ₂	5	942	909	958	def. CH
	10 b	886	829	889	def. CH
	4	749	772	754	anello
	11	700	675	690	def. CH
	16 b	405	511 226	509 242	anello NO(CO)

Le assegnazioni riportate in Tabella II per le vibrazioni delle altre specie di simmetria sono probabilmente meno sicure di quelle fatte per le vibrazioni totalsimmetriche; tuttavia ci sembra che esse possiedano un soddisfacente grado di consistenza interna. Le differenze che si osservano per

alcune frequenze di specie B_1 , comprese fra 1200 e 1500 cm^{-1} , si possono probabilmente attribuire al fatto che le corrispondenti vibrazioni del fenolo sono perturbate dall'interazione col modo di deformazione del gruppo OH, che cade per l'appunto in questa zona. Notiamo infine che le frequenze a 469 e 226 cm^{-1} sono state attribuite da Ito e Hata [6] alle due vibrazioni di deformazione del gruppo NO, rispettivamente nel piano e fuori del piano della molecola; tali assegnazioni sono in accordo con quelle di Evans per le corrispondenti frequenze del fenolo.

Ringraziamo vivamente il prof. Martino Colonna, della Facoltà di Chimica Industriale dell'Università di Bologna, che ci ha cortesemente fornito l'N-ossido di piridina.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. SARTORI, G. COSTA e P. BLASINA, «Gazz. Chim. Ital.», 85, 1085 (1955).
- [2] G. COSTA e P. BLASINA, «Z. phys. Chem.», N. F., 4, 24 (1955); G. COSTA, P. BLASINA e G. SARTORI, ibidem, 7, 123 (1956).
- [3] K. RAMIAH e V. R. SRINIVASAN, «Current Sci. (India)», 27, 340 (1958); «Proc. Indian Acad. Sci.», 50 A, 213 (1959).
- [4] H. SHINDO, «Chem. Pharm. Bull. (Tokio)», 4, 460 (1956); 6, 117 (1958).
- [5] A. R. KATRITZKY e J. N. GARDNER, «J. Chem. Soc. (London)», 1958, 2192; A. R. KATRITZKY e A. R. HANDS, ibidem, 2195; A. R. KATRITZKY, J. A. BEARD e N. A. COATS, ibidem, 1959, 3680.
- [6] M. ITO e N. HATA, «Bull. Chem. Soc. Japan», 28, 353 (1955).
- [7] J. T. EDSALL e E. B. WILSON jr., «J. Chem. Phys.», 6, 124 (1938).
- [8] Per le righe polarizzate: A. E. DOUGLAS e D. H. RANK, «J. Opt. Soc. Amer.», 38, 281 (1948); per le righe depolarizzate: P. BENDER e P. A. LYONS, «J. Chem. Phys.», 18, 438 (1950).
- [9] L. CORRISIN, B. J. FAX e R. C. LORD, «J. Chem. Phys.», 21, 1171 (1953).
- [10] J. K. WILMSHURST e H. J. BERNSTEIN, «Can. J. Chem.», 35, 1183 (1957).
- [11] J. C. EVANS, «Spectrochim. Acta», 16, 1382 (1960).