

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

VINCENZO LORENZELLI, GIUSEPPE RANDI

## Oscillazioni molecolari di bassa frequenza del p-chinone, idrochinone e chinidrone

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.3, p. 269-273.*

Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1963\\_8\\_34\\_3\\_269\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_3_269_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.** — *Oscillazioni molecolari di bassa frequenza del p-chinone, idrochinone e chinidrone.* Nota di VINCENZO LORENZELLI e GIUSEPPE RANDI, presentata (\*), dal Socio G. B. BONINO (\*\*).

Nella formazione di composti molecolari per unione di due o più molecole, alcuni gradi di libertà di rotazione e di traslazione delle molecole componenti diventano gradi di libertà di vibrazione del complesso formato. Le energie, e di conseguenza le costanti di forza, dei nuovi legami sono generalmente assai basse: le frequenze di oscillazione cadranno in generale nella regione del lontano ultrarosso o, nello spettro di diffusione, molto vicino alla riga eccitatrice. Sono evidenti allora le difficoltà sperimentali di uno studio di queste vibrazioni. La conoscenza delle loro frequenze è però di grande importanza, sia perché queste danno un contributo elevato all'entropia di formazione del complesso, sia perché da queste si possono calcolare le costanti di forza, indicative della funzione potenziale che determina la lunghezza e l'orientazione dei legami.

Nel quadro di un piano di ricerca sulle vibrazioni di bassa frequenza dei legami intermolecolari, abbiamo scelto, per iniziare il nostro studio, il chinidrone, del quale è nota la struttura cristallina [1]. Nel presente lavoro il suo spettro di assorbimento nell'ultrarosso lontano tra  $18 \mu$  e  $125 \mu$ , viene confrontato con lo spettro dei componenti, idrochinone e *p*-chinone, nella stessa regione.

#### PARTE SPERIMENTALE.

Per studiare la regione tra  $80 \text{ cm}^{-1}$  e  $250 \text{ cm}^{-1}$  abbiamo utilizzato uno spettrometro a reticolo da noi realizzato presso questo Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. a Genova. Per i dettagli costruttivi e le caratteristiche si rimanda alla Nota originale [2].

La regione tra  $250 \text{ cm}^{-1}$  e  $600 \text{ cm}^{-1}$  è stata studiata con due spettrometri Perkin Elmer mod. 12 C, a prismi rispettivamente di CsJ e KBr, gentilmente messi a nostra disposizione dal prof. Jean Lecomte, Direttore del Département infrarouge al Laboratoire des Recherches physiques della Sorbona (Parigi).

Per la preparazione dei campioni abbiamo impiegato il metodo delle pastiglie, utilizzando come prodotto disperdente, a seconda della regione, una polvere di KBr ( $600\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ ) o di politene finissimo ( $400\text{--}80 \text{ cm}^{-1}$ ).

(\*) Nella seduta del 9 marzo 1963.

(\*\*) Dal Centro Studi di Chimica applicata del C.N.R. diretto dal prof. G. B. Bonino - Genova.

Non ci è stato possibile studiare le soluzioni, data la insufficiente solubilità dei composti in esame nei solventi trasparenti nella regione studiata.

I prodotti erano di provenienza commerciale, e sono stati accuratamente purificati prima dell'uso.

Le frequenze dei massimi d'assorbimento (in  $\text{cm}^{-1}$ ) misurati nei nostri spettri sono raccolte in Tabella I, con una indicazione approssimata delle intensità relative ( $f$  = forte;  $m$  = media;  $d$  = debole).

TABELLA I.

Idrochinone	<i>p</i> -chinone	Chinidrone
100 <i>m</i>		102 <i>f</i>
122 <i>f</i>	122 <i>f</i>	127 <i>f</i>
153 <i>m</i>		151 <i>f</i>
190 <i>f</i>		192 <i>d</i>
210 <i>f</i>	415 <i>f</i>	390 <i>m</i>
520 <i>f</i>	518 <i>m</i>	450 <i>f</i>
		527 <i>f</i>

## DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

1) *Idrochinone e p-benzochinone.*

La struttura molecolare del *p*-chinone è stata studiata sia con i raggi X che per diffrazione elettronica [3] ed è noto che la molecola possiede la simmetria  $V_h (D_{2h})$ . Se si considerano i gruppi ossidrilici come puntiformi, ciò che è giustificato in uno studio delle sole basse frequenze, anche l'idrochinone può essere trattato come se avesse la medesima simmetria.

I modi di vibrazione previsti nella regione di bassa frequenza e attivi in ultrarosso per i composti di questo tipo sono i seguenti (la numerazione delle oscillazioni è data secondo E. B. Wilson) (fig. 1).

Si hanno dunque due oscillazioni riferibili a deformazioni nel piano (18 *b*) e fuori del piano (17 *b*) dei sostituenti. L'altra oscillazione prevista (16 *b* di classe  $B_{2u}$ ) è descrivibile come una deformazione dell'anello fuori del piano.

T. Anno e A. Sado hanno calcolato le frequenze delle vibrazioni fuori del piano [4] e assegnato successivamente le fondamentali del *p*-chinone [5] fondandosi sull'assegnazione di E. E. Ferguson et al. [6] per il *p*-difluoroben-

zolo. Gli Autori giapponesi sopra citati calcolano per  $\nu_{16b}$  e  $\nu_{17b}$  rispettivamente  $533\text{ cm}^{-1}$  e  $98\text{ cm}^{-1}$ : le bande a  $518\text{ cm}^{-1}$  e  $122\text{ cm}^{-1}$  nei nostri spettri sono quindi senza dubbio da attribuire alle fondamentali suddette, mentre la banda forte a  $415\text{ cm}^{-1}$  deve corrispondere alla  $\nu_{18b}$ . Le deformazioni del gruppo carbonilico si trovano allora in un campo di frequenze corretto.

Nel caso dell'idrochinone si può prevedere che le vibrazioni  $\nu_{16b}$  e  $\nu_{18b}$  cadano a frequenze nettamente più basse che nel chinone, dato che le deformazioni interessate in questo caso sono quelle di un legame semplice. Bisogna quindi scartare per questa attribuzione la banda intensa a  $520\text{ cm}^{-1}$ , e preferire le due bande a  $190\text{ cm}^{-1}$  e  $210\text{ cm}^{-1}$  le cui frequenze sono del giusto ordine di grandezza. Come nel *p*-chinone la più elevata di queste frequenze corrisponde alla  $\nu_{16b}$  (deformazione fuori del piano  $\gamma\text{C-X}$ ), e la più bassa alla  $\nu_{18b}$  (deformazione nel piano  $\beta\text{C-X}$ ). In effetti nell'idrochinone la risonanza dei sostituenti con l'anello conferisce ai legami semplici C—O un certo grado

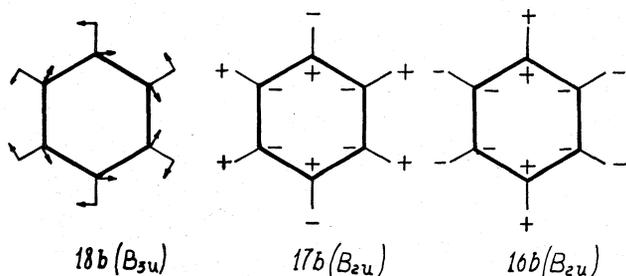


Fig. 1.

di doppio legame. Questa acquisizione di carattere  $\pi$  fa sì che vi sia più grande densità elettronica intorno al legame nelle direzioni perpendicolari al piano dell'anello che in quelle del piano, come nel caso del *p*-chinone, seppure in maniera meno marcata. Manca cioè la simmetria cilindrica intorno all'asse del legame, come hanno mostrato anche i dati delle microonde [7], e vi sarà una costante di forza maggiore per la deformazione del sostituito fuori del piano che per quella nel piano, con una conseguente più elevata frequenza per la prima.

Alla  $\nu_{16b}$  dell'idrochinone è certamente da attribuire una delle tre bande di più bassa frequenza dei nostri spettri. Per quanto non sia possibile scegliere con sicurezza, è però molto probabile che si debba preferire la banda a  $153\text{ cm}^{-1}$  o, più difficilmente, quella a  $122\text{ cm}^{-1}$ . In effetti W. S. Wilcox [8] fa notare che un aumento dell'ordine di legame dei legami C—C dell'anello adiacenti al carbonio che porta il sostituito, aumenta le costanti di forza interessate nella vibrazione  $16b$ , e di conseguenza la frequenza di questa. Nell'idrochinone l'ordine di legame è certamente più elevato che nel *p*-chinone, ma la massa lievemente maggiore del sostituito può tendere a compensare questo effetto.

Si ottiene allora l'assegnazione riportata in Tabella II.

TABELLA II.

*Frequenze di oscillazione di composti tipo X—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—X.*

Descrizione	Jakobsen X = OH	Questo lavoro		Anno e Sado X = O
		X = OH	X = O	
$\gamma$ C—X . . . . .	161	210	518	533
$\beta$ C—X . . . . .	~ 275	190	415	370
$\delta$ C—C—C . . . . .	517	153	122	98

Le nostre frequenze concordano bene con quelle calcolate da Anno e Sado per il *p*-chinone, ma sono in totale disaccordo con i valori proposti da R. J. Jakobsen [9] per l'idrochinone. Bisogna notare che i valori delle più basse frequenze (161 cm<sup>-1</sup> e ~ 275 cm<sup>-1</sup>) riportati da Jakobsen non sono misurati direttamente, ma valutati da combinazioni o con l'applicazione della regola del prodotto. Le nostre frequenze sperimentali sono sicuramente più corrette e la loro attribuzione, come si è visto, basata su analogie piuttosto ragionevoli. Per la banda a 517 cm<sup>-1</sup>, attribuita da Jakobsen alla vibrazione  $\delta$  C—C—C, e da noi ritrovata a 520 cm<sup>-1</sup>, è più corretta a nostro avviso un'assegnazione alla deformazione O—H fuori del piano ( $\gamma$  O—H), che Jakobsen stesso situava ad una frequenza poco differente.

Restano così inesplicate soltanto due bande di bassa frequenza (100—122 cm<sup>-1</sup>), non attribuibili a vibrazioni fondamentali della molecola di idrochinone. La loro frequenza è d'altra parte troppo elevata perché si possa considerarle vibrazioni reticolari, mentre corrisponde bene al valore medio attribuito alle oscillazioni  $\nu$  (O...O) dei legami a idrogeno delle molecole legate in catene nel cristallo [10].

## 2) Chinidrone.

La struttura cristallina del chinidrone consiste di due tipi di molecole, chinone e idrochinone, legate alternativamente attraverso legami a idrogeno O—H...O di moderata lunghezza (2,71 Å) a formare una catena che si estende attraverso il cristallo.

Lo spettro del chinidrone cristallino mostra un largo ed intenso assorbimento di bassa frequenza nel quale si possono distinguere almeno tre massimi (102—127—151 cm<sup>-1</sup>). Si deve trovare in questo complesso la manifestazione delle vibrazioni 16 *b* delle molecole componenti, alle quali si possono attribuire uno o forse due dei massimi osservati, mentre uno almeno di questi è senz'altro dovuto ad una vibrazione del legame a idrogeno analoga a quella

già segnalata nell'idrochinone. I valori delle frequenze indicano che i legami a idrogeno hanno nei due casi energie dello stesso ordine. Ci troviamo qui di fronte ad un'ulteriore conferma che l'eccezionale stabilità del chinidrone non può essere dovuta soltanto alla presenza di legami a idrogeno, ma deve coinvolgere qualche altro meccanismo elettronico, ad esempio un trasferimento di carica tra molecole di catene adiacenti. I piani delle catene di molecole adiacenti distano infatti in media  $3,16 \text{ \AA}$ , un valore piuttosto ridotto in confronto alle distanze interplanari normali delle molecole aromatiche nei cristalli ( $\sim 3,4 \text{ \AA}$ ).

La banda a  $527 \text{ cm}^{-1}$  è da attribuire alla deformazione  $\gamma$  O—H: la frequenza è infatti vicina a quella dell'idrochinone, concordemente al fatto che i legami a idrogeno sono sensibilmente analoghi. I due assorbimenti a  $390 \text{ cm}^{-1}$  e  $450 \text{ cm}^{-1}$  sono certamente connessi a deformazione dei sostituenti nelle catene di molecole, analoghe alle vibrazioni  $17b$  e  $18b$  delle molecole libere, mentre la debolissima inflessione a  $192 \text{ cm}^{-1}$  è senz'altro dovuta ad una combinazione.

Ringraziamo vivamente il prof. G. B. Bonino per l'interessamento mostrato a questo lavoro.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] H. MATSUDA, K. OSAKI e I. NITTA, « Bull. Chem. Soc. Japan », *31*, 611 (1958).
- [2] V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, « Ann. Chim. », *53*, 213 (1963).
- [3] S. M. SWINGLE, « J. Am. Chem. Soc. », *76*, 1409 (1954).
- [4] T. ANNO e A. SADO, « Bull. Chem. Soc. Japan », *31*, 728 (1958).
- [5] T. ANNO e A. SADO, « Bull. Chem. Soc. Japan », *31*, 734 (1958).
- [6] E. E. FERGUSON, R. L. HUDSON, J. R. NIELSEN e D. C. SMITH, « J. Chem. Phys. », *21*, 1457 (1953).
- [7] C. A. COULSON, *Valence*, Clarendon Press, Oxford 1952, p. 249.
- [8] W. S. WILCOX, WADD-TR 60-333, 1960.
- [9] R. J. JAKOBSEN, WADD-TR 60-204, 1960.
- [10] G. C. PIMENTEL e A. L. MCCLELLAN, *The Hydrogen Bond*, Edit. W. H. Freeman and Comp., San Francisco 1960; V. LORENZELLI, risultati non pubblicati.