
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

VINCENZO LORENZELLI, GIUSEPPE RANDI

Spettri ultrarossi e vibrazioni molecolari di bassa frequenza delle tre picoline isomere

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.5, p.
527–531.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_5_527_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. — *Spettri ultrarossi e vibrazioni molecolari di bassa frequenza delle tre picoline isomere* ^(*). Nota di VINCENZO LORENZELLI e GIUSEPPE RANDI, presentata ^(**) dal Socio G. B. BONINO.

In questi ultimi anni è apparso nella letteratura scientifica un certo numero di lavori sugli spettri ultrarossi dei derivati monosostituiti della piridina, limitati però sempre alla regione dell'ultrarosso convenzionale, studiabile con spettrometri a prisma. Sulle basse frequenze di vibrazione di questo tipo di composti erano disponibili fino ad oggi solo alcuni dati Raman.

Queste basse frequenze sono molto importanti per l'interpretazione dello spettro vibrazionale, e sono indispensabili per il calcolo di funzioni termodinamiche da dati spettroscopici.

Nel quadro di un piano di ricerche nel lontano ultrarosso, abbiamo iniziato le misure degli spettri di assorbimento di una serie completa di piridine monosostituite nella regione delle lunghezze d'onda superiori a 25 μ . Nell'intervallo tra 25 μ e 50 μ utilizziamo uno spettrofotometro Perkin Elmer mod. 12 C, con prisma di ioduro di cesio (per la concessione del quale dobbiamo ringraziare il prof. Jean Lecomte, Direttore del Département infrarouge al Laboratoire des Recherches Physiques della Sorbona) e per la regione al di là di 50 μ , uno spettrometro a reticolo da noi costruito presso questo Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. a Genova [1].

Presentiamo qui i primi risultati relativi alle tre picoline isomere. Gli spettri sono stati misurati tra 400 e 125 cm^{-1} sui composti allo stato liquido e in soluzione di tetracloruro di carbonio: non si nota nei due casi alcuna differenza sostanziale.

La piridina, il cui spettro allo stato liquido è stato pure ripreso nella stessa regione, a scopo di confronto, non ha mostrato fino a 125 cm^{-1} alcuna banda di frequenza inferiore a quella della più bassa fondamentale.

Le tecniche usate per lo studio dei campioni liquidi e in soluzione sono state messe a punto nel corso di precedenti ricerche [2].

I composti, di origine Fluka, di alta purezza, sono stati essiccati e frazionati sotto pressione ridotta prima dell'uso.

DISCUSSIONE.

Lo spettro vibrazionale della piridina è simile a quello del benzolo. Per quanto dunque la minore simmetria della molecola di piridina renda meno semplice il calcolo dei modi normali di vibrazione, questi possono essere con-

(*) Lavoro eseguito presso il Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. (diretto dal prof. G. B. Bonino - [Genova]).

(**) Nella seduta dell'11 maggio 1963.

L'altra vibrazione di deformazione dell'anello fuori del piano, la ν_{16b} in fig. 1, che cade a 405 cm^{-1} nella piridina, risulta invece abbassata dalla deuterazione di circa $40\text{--}50\text{ cm}^{-1}$. Si può prevedere quindi un ulteriore abbassamento di ben maggiore entità per sostituzione con un elemento o gruppo di massa più elevata. Ciò permette di scartare senz'altro per questa attribuzione la banda verso 350 cm^{-1} dei nostri spettri, e di scegliere con sicurezza la più bassa delle frequenze da noi misurate (α : 204 cm^{-1} ; β : 217 cm^{-1} ; γ : 212 cm^{-1}).

TABELLA I.

Frequenze delle vibrazioni fondamentali di fig. 1 nella piridina e nelle mono-deuteropiridine.

(Secondo F. A. Anderson et al. [5]).

Vibrazione	Piridina	2-D	3-D	4-D
6 a	605	600	599	597
16 a	374	405 (*)	404 (*)	373 (**)
16 b	405	360 (*)	350 (*)	381 (**)
11	703	638	632	625 (**)
15	1148	834	848	862

(*) ANDERSON et al. [5] attribuivano viceversa le frequenze 350 e 360 cm^{-1} alla ν_{16a} e quelle $a \sim 405\text{ cm}^{-1}$ alla ν_{16b} .

(**) Valori di J. K. WILMSHURST e H. J. BERNSTEIN [4], dei quali abbiamo pure preferito la scelta della ν_{15} piuttosto che della ν_{18b} come $\delta\text{C-X}$.

Oltre alle due vibrazioni dell'anello fuori del piano analizzate qui sopra, esiste, un'altra deformazione di media frequenza, la ν_{6a} , angolare piana, che si trova a 605 cm^{-1} nella piridina e si abbassa nelle piridine deuterate. In questo caso, però, l'abbassamento di frequenza prodotto dal sostituente, essenzialmente per effetto di massa, è di moderata entità. Si dovrà dunque attribuire a questa vibrazione la banda di più elevata frequenza delle due che cadono nella regione tra 450 cm^{-1} e 550 cm^{-1} nello spettro delle picoline, dato che la più bassa implicherebbe un effetto ben più marcato del sostituente. Quest'ultima frequenza corrisponde dunque ad una delle due restanti vibrazioni, la ν_{15} e la ν_{11} , che sono caratteristiche del sostituente X (considerato puntiforme), e descrivibili rispettivamente come deformazione nel piano ($\delta\text{C-X}$) e fuori del piano ($\gamma\text{C-X}$) di quest'ultimo.

La vibrazione ν_{15} , che cade a 1148 cm^{-1} nella piridina, dove è essenzialmente una $\delta\text{C-H}$, è fortemente sensibile alla sostituzione: la sua frequenza cade infatti intorno a 850 cm^{-1} nelle deuteropiridine, con una di-

minuzione pari al 25% circa del valore iniziale, per semplice sostituzione di un idrogeno con un atomo di deuterio di massa doppia. L'effetto del metile non è facile da prevedere, ma deve certo essere assai netto e produrre un notevolissimo abbassamento di frequenza. Riteniamo pertanto opportuno preferire per questa vibrazione la banda a circa 340 cm^{-1} dei nostri spettri delle metilpiridine. Gli spettri di altri monoderivati mostrano che questa banda è la più sensibile fra tutte quelle nella nostra regione alle variazioni di massa del sostituente, in perfetto accordo con la nostra attribuzione.

Alla deformazione fuori del piano del sostituente $\gamma\text{ C—X}$ (ν_{11}) è dunque da attribuire l'ultima banda a disposizione, nella regione di 450 cm^{-1} . Per quanto la frequenza di questa vibrazione nella piridina (703 cm^{-1}) sia più elevata di quella della vibrazione ν_{6a} sopra discussa (605 cm^{-1}), il fatto che nelle deuteropiridine le due frequenze siano molto ravvicinate a causa della diversa dipendenza dalla sostituzione, molto marcata nella prima e pochissimo nella seconda, giustifica la nostra inversione dell'ordine nel caso dei derivati metilati o in generale a sostituente più pesante. Anche in questo caso, una conferma dell'attribuzione viene dal fatto che una delle due bande in questione, quella di più bassa frequenza da noi attribuita alla deformazione $\gamma\text{ C—X}$, si sposta ulteriormente verso le basse frequenze in maniera molto più marcata dell'altra all'aumentare del peso del sostituente, come mostrano i nostri risultati tuttora in corso di elaborazione.

TABELLA II.

Risultati sperimentali di questo lavoro, attribuzione delle basse frequenze di vibrazione e confronto con i dati Raman [6] per le tre picoline isomere allo stato liquido.

(Le frequenze dei massimi di assorbimento sono in cm^{-1} , con una valutazione approssimata dell'intensità: f = forte; m = medio; d = debole).

α -picolina		β -picolina		γ -picolina		Attribuzione	Descrizione
U. R.	R.	U. R.	R.	U. R.	R.		
—	548	—	535	518 m	514	6 a	$\alpha\text{C}\hat{\text{C}}\text{C}$
475 f	470	460 m	454	478 f	485	11	$\gamma\text{C—X}$
406 f	403	400 f	398	405 m	384	16 a	ΦCC
361 f	360	340 m	338	350 d	341	15	$\delta\text{C—X}$
204 f	207	217 f	217	212 m	211	16 b	ΦCC
< 125	—	< 125	(86) (*)	< 125	—		torsione— CH_3

(*) Questa riga Raman, riportata da [7] in uno spettro della β -picolina di dubbio valore, potrebbe corrispondere ad una banda che si vede iniziare alla fine del nostro spettro.

Tutte le bande da noi misurate risultano così correttamente attribuite, come risulta dalla Tabella II, dove sono raccolte le frequenze e le attribuzioni ricavate dai nostri spettri nell'ultrarosso lontano, insieme a quelle degli spettri Raman ottenuti recentemente da J. H. S. Green ed al. [6]. L'accordo dei risultati è notevole. Con nessuna delle due tecniche è stato ancora possibile però mettere in evidenza qualche manifestazione dell'oscillazione torsionale del metile, per la quale tuttavia si può prevedere alla temperatura ordinaria una frequenza molto bassa dai calcoli delle funzioni termodinamiche sviluppati presso questo Centro Studi [8] sulla base dei risultati presentati in questa Nota.

Ringraziamo rivamente il prof. G. B. Bonino per i mezzi messi a nostra disposizione e per l'interesse dedicato alla presente ricerca.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, « Ann. Chim. », *53*, 213 (1963).
- [2] P. DELORME e V. LORENZELLI, « J. Phys. Radium », *23*, 589 (1962).
- [3] L. CORRISIN, B. J. FAX e R. C. LORD, « J. Chem. Phys. », *21*, 1170 (1953).
- [4] J. K. WILMSHURST e H. J. BERNSTEIN, « Can. J. Chem. », *35*, 1183 (1957).
- [5] F. A. ANDERSON, B. BAK, S. BRODERSEN e J. RASTRAP-ANDERSEN, « J. Chem. Phys. », *23*, 1047 (1955).
- [6] J. H. S. GREEN, W. KYNASTON e H. M. PAISLEY, « Spectr. Acta », *19*, 549 (1963).
- [7] M. MAGAT, *Effet Raman*, in *Tables annuelles de constantes et données numériques*, vol. XII, Hermann Ed., Parigi 1937.
- [8] C. OPPO, comunicazione personale, in corso di pubblicazione.