
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

PAOLO MIRONE

»Lo spettro di vibrazione dell’N-ossido di piridina e il problema della vibrazione di valenza NO

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 35 (1963), n.6, p. 530–537.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_6_530_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. — *Lo spettro di vibrazione dell'N-ossido di piridina e il problema della vibrazione di valenza NO* (*). Nota di PAOLO MIRONE, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

Negli ultimi anni numerosi ricercatori hanno studiato gli spettri di vibrazione dell'N-ossido di piridina e dei suoi derivati, con particolare interesse per la identificazione della vibrazione di valenza del legame NO. Nel 1955 Sartori, Costa e Blasina hanno attribuito a questa vibrazione l'intensa banda ultrarossa a circa 1250 cm^{-1} , osservabile sia nello spettro dell'N-ossido [1], sia in quello di alcuni suoi derivati sostituiti in posizione 4 [2].

Successivamente l'interpretazione di questi Autori è stata o confermata, o ritenuta senz'altro valida da Ramiah e Srinivasan [3] (spettro Raman dell'N-ossido di piridina), da Shindo [4] e da Katritzky e coll. [5] (spettri ultrarossi di derivati dell'N-ossido), da Kida, Quagliano e coll. [6] (spettri ultrarossi di complessi dell'N-ossido con diversi cationi). È opportuno osservare che nessuno dei precedenti autori ha tentato una completa assegnazione vibrazionale dell'N-ossido di piridina: oltre all'identificazione della vibrazione di valenza NO, essi si sono limitati soltanto ad assegnazioni parziali.

Sempre nel 1955 Ito e Hata [7] hanno studiato gli spettri Raman e ultrarossi dell'N-ossido di piridina, ed hanno proposto un'interpretazione di buona parte delle frequenze osservate. In particolare essi attribuiscono la banda a circa 1250 cm^{-1} a una vibrazione di deformazione CH, e identificano la vibrazione di valenza NO con una banda a 832 cm^{-1} .

Come si vede, la situazione non è soddisfacente: a parte l'incertezza nell'attribuzione della vibrazione di valenza NO, manca un'analisi vibrazionale completa di una molecola relativamente semplice e simmetrica come l'N-ossido di piridina, che ha suscitato d'altra parte un considerevole interesse fra gli spettroscopisti molecolari. Inoltre è persino dubbio se si possa parlare di una vera vibrazione di valenza NO, dato che entrambe le frequenze proposte (1250 e 832 cm^{-1}) si trovano in una regione dove cadono numerose vibrazioni dell'anello aromatico e dei gruppi CH, che possono quindi interagire fortemente con la vibrazione del legame NO. Per queste ragioni ho ritenuto opportuno riesaminare gli spettri Raman e ultrarossi dell'N-ossido di piridina, al fine di giungere ad una interpretazione il più possibile completa del suo spettro di vibrazione. Alcuni risultati e una discussione preliminare sono già stati pubblicati su questi « Rendiconti » [8].

(*) Gruppo di lavoro di Strutturistica molecolare del Centro studi di Chimica applicata del C.N.R. diretto dal prof. G. B. Bonino.

(**) Nella seduta del 14 dicembre 1963.

PARTE SPERIMENTALE.

L'N-ossido di piridina è stato preparato per ossidazione della piridina con acqua ossigenata in acido acetico glaciale. Il composto è stato distillato a pressione ridotta subito prima delle esperienze.

Lo spettro Raman è stato studiato sul composto fuso. Lo strumento era uno spettrometro ARL a registrazione sia fotografica che fotoelettrica; gli spettri sono stati eccitati con la riga a 4358 Å del mercurio, fornita da una lampada elicoidale tipo Toronto. I fattori di depolarizzazione sono stati determinati con il metodo di Edsall e Wilson [9], usando due filtri cilindrici Polaroid posti intorno al tubo Raman; l'errore di convergenza è stato corretto per mezzo di una curva di taratura costruita misurando i fattori di

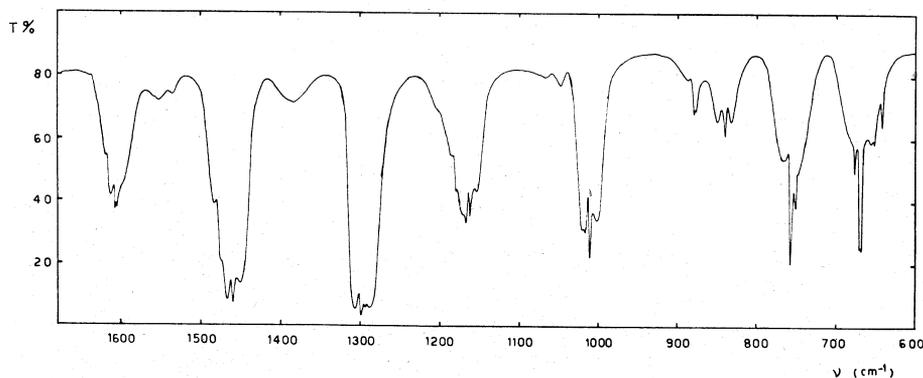


Fig. 1. - Spettro, ultrarosso dell'N-ossido di piridina gassoso ($t = \sim 180^\circ\text{C}$).

depolarizzazione di alcune righe del cloroformio, tetracloruro di carbonio e cicloesano, e riportandoli in funzione dei valori esatti noti dalla bibliografia [10]

Gli spettri ultrarossi del composto liquido (pellicola capillare fra due lastre) e solido (la stessa pellicola lasciata solidificare) sono stati registrati per mezzo di un spettrofotometro Leitz con prismi di NaCl e di CsBr. Lo spettro ultrarosso del vapore è stato registrato con uno spettrofotometro Perkin Elmer 125 a reticolo, per mezzo di una cella riscaldabile; la temperatura della cella era di circa 180°C .

I risultati sono raccolti in Tabella I. Lo spettro ultrarosso del vapore è riportato in fig. 1.

DISCUSSIONE.

Per l'interpretazione dello spettro ultrarosso del vapore è necessaria la conoscenza dei tre momenti d'inerzia principali della molecola. In mancanza di determinazioni dirette sull'N-ossido di piridina, ho assunto per, questa molecola una struttura piana, con una distanza N—O pari a $1,40 \text{ \AA}$

e le altre distanze eguali a quelle determinate per la piridina [11]. In questo modo si ottiene per i tre momenti d'inerzia: $I_a = 139 \cdot 10^{-40}$; $I_b = 317 \cdot 10^{-40}$; $I_c = I_a + I_b = 456 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$. Il momento d'inerzia minore è quello relativo all'asse passante per il legame NO. Con questi valori si possono prevedere [12] per lo spettro ultrarosso del vapore dell'N-ossido di piridina, a una temperatura di 450° K , bande di tipo A con un ramo Q di intensità media e una separazione PR di circa 17 cm^{-1} , bande di tipo B senza ramo Q e con una separazione PR di circa 13 cm^{-1} , e bande di tipo C con un ramo Q molto intenso e una separazione PR di circa 14 cm^{-1} . Assumendo per la distanza del legame NO valori diversi (da $1,33$ a $1,47 \text{ \AA}$) il profilo prevedibile per le bande del vapore non cambia apprezzabilmente.

In realtà, come si può vedere da fig. 1, parecchie bande del vapore hanno una struttura più complessa di quanto sia previsto dalla teoria di Badger e Zumwalt; in particolare, esse presentano più di un ramo Q. Data la temperatura relativamente alta, è probabile che ciò sia dovuto al fatto che molte molecole si trovano in stati vibrazionali eccitati, dai quali hanno origine transizioni con frequenze leggermente diverse da quelle proprie delle molecole nello stato fondamentale. Nonostante tale complessità, l'appartenenza delle bande a uno dei tre tipi (A, B o C) è facilmente riconoscibile in quasi tutti i casi.

È opportuno osservare a questo punto che numerose frequenze dell'N-ossido di piridina sono molto sensibili allo stato di aggregazione, come si può vedere da Tabella I. L'effetto è particolarmente forte sulle due bande del solido a 1250 e 930 cm^{-1} , che nel passaggio allo stato di vapore si spostano di una cinquantina di cm^{-1} . Questa circostanza rende meno plausibile l'interpretazione data da alcuni autori [1], secondo i quali la dipendenza della frequenza dallo stato di aggregazione confermerebbe l'assegnazione della banda a 1250 cm^{-1} alla vibrazione di valenza NO.

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

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

Le vibrazioni di specie A_1 danno origine a righe Raman polarizzate e a bande ultrarosse di tipo A, quelle di specie B_1 a bande di tipo B, quelle di specie B_2 a bande di tipo C, mentre le vibrazioni di specie A_2 sono inattive in ultrarosso.

Per l'assegnazione delle frequenze dell'N-ossido di piridina ai diversi modi normali mi sono fondato, oltre che sullo stato di polarizzazione delle righe Raman e sui profili delle bande in fase vapore, sul confronto con gli spettri di vibrazione della piridina da un lato e dei derivati monosostituiti del benzolo dall'altro. Particolarmente fruttuoso e significativo si è rivelato il confronto con gli spettri delle molecole isoelettroniche e quasi isobare del fluorobenzolo e del fenolo.

TABELLA I.

Solido U.R.	LIQUIDO		Sol. CCl ₄ U.R.	VAPORE		Assegnazione
	U.R.	Raman		U.R.	Profilo	
		ρ				
3101 <i>m</i>	3096 <i>f</i>	3108 <i>f</i>	1715 <i>m</i>	1618 - 1613 - 1608 - 1605 - 1600	A	A ₁ , B ₁
3076 <i>f</i>	3067 <i>f</i>	3073 <i>ff</i>	1606 <i>f</i>	1553 - 1537	B	A ₁ , B ₁
2481 <i>d</i>	3000 <i>d</i>	—	1552 <i>d</i>	1484 - 1474	B	2 × 1252 (A ₁)
1703 <i>m</i>	2481 <i>d</i>	—	1482 <i>m</i>	1467 - 1461 - 1451	B	636 + 1070 (A ₁)
1601 <i>f</i>	1703 <i>m</i>	1602 <i>ff</i>	1462 <i>ff</i>	—	A	A ₁
1554 <i>m</i>	1606 <i>f</i>	1554 <i>d</i>	1402 <i>m</i>	~ 1384	?	839 + 547 (A ₁)
1497 <i>m</i>	1558 <i>m</i>	1469 <i>m</i>	1402 <i>d</i>	—		B ₁
1462 <i>ff</i>	—	1373 <i>dd</i>	1385 <i>d</i>	—		B ₁
1392 <i>d</i>	1464 <i>ff</i>	1392 <i>d</i>	1362 <i>d</i>	1307 - 1299 - 1295 - 1291	A	A ₁
1369 <i>d</i>	1381 <i>d</i>	1330 <i>dd</i>	1264 <i>ff</i>	~ 1188 - 1180 - ~ 1173	A	675 + 514 (A ₁)
1323 <i>m</i>	1364 <i>d</i>	1252 <i>m</i>	1185 <i>m</i>	1173 - 1168 - 1163 - 1154	A	A ₁
1250 <i>ff</i>	1328 <i>d</i>	1170 <i>m</i>	1167 <i>ff</i>	—		B ₁
1203 <i>m</i>	1252 <i>ff</i>	1170 <i>m</i>	1146 <i>d</i>	—		636 + 468 (A ₁)
1172 <i>f</i>	1192 <i>d</i>	1170 <i>m</i>	1091 <i>d</i>	—		B ₁
1147 <i>m</i>	1171 <i>f</i>	1151 <i>m</i>	1065 <i>m</i>	1048	?	A ₁
1108 <i>d</i>	1148 <i>d</i>	1151 <i>m</i>	1042 <i>d</i>	1021 - 1018 - 1012 - 1003	A	A ₁
1072 <i>m</i>	1101 <i>d</i>	—	1013 <i>ff</i>	—		A ₂ , B ₂
1032 <i>d</i>	1070 <i>m</i>	1044 <i>d</i>	890 <i>m</i>	~ 890 - 881 - 877	C	A ₁
1015 <i>ff</i>	1043 <i>d</i>	1020 <i>ff</i>	839 <i>ff</i>	851 - 842 - 833	A	A ₁
977 <i>d</i>	1015 <i>ff</i>	—	670 <i>ff</i>	~ 766 - 757 - 750 - ~ 747	C	B ₂
930 <i>d</i>	909 <i>m</i>	—	—	675 - 669 - 667 - ~ 655 - 650 - 641	C	B ₂
840 <i>f</i>	839 <i>f</i>	835 <i>f</i>	—	—		839 - 226 (B ₂)
829 <i>f</i>	828	—	—	—		A ₁
767 <i>ff</i>	766 <i>f</i>	772 <i>d</i>	—	—		B ₂
679 <i>f</i>	675 <i>f</i>	636 <i>m</i>	—	—		B ₁
636 <i>m</i>	636 <i>d</i>	636 <i>m</i>	—	—		2 × 226 (A ₁)
622 <i>d</i>	621 <i>d</i>	—	—	—		A ₂
546 <i>f</i>	547 <i>f</i>	541 <i>d</i>	—	—		B ₂
522 <i>f</i>	514 <i>m</i>	511 <i>dd</i>	—	—		B ₁
469 <i>f</i>	468 <i>f</i>	469 <i>d</i>	—	—		B ₂
452 <i>d</i>	452 <i>d</i>	415 <i>dd</i>	—	—		
		226 <i>d</i>	—	—		

NOTE: *ff*: fortissima; *f*: forte; *m*: media; *d*: debole; *dd*: debolissima. ρ: fattore di depolarizzazione; P: polarizzata; DP: depolarizzata. I numeri d'onde dei rami Q più intensi sono in corsivo.

Per la piridina mi sono servito delle assegnazioni di Wilmshurst e Bernstein [13], modificate solo in un punto (la frequenza a 1290 cm^{-1} della specie B_1) secondo Green, Kynaston e Paisley [14]. Tali assegnazioni sono state confermate recentemente dal calcolo delle frequenze fondamentali [15]. Per il fluorobenzolo sono state adottate le assegnazioni di Whiffen [16], confermate anche dai calcoli di Schmid Brandmüller e Nonnenmacher [17]; per il fenolo quelle di Evans [18], modificate in un solo punto (la frequenza a 1313 cm^{-1} della specie B_1) secondo Green [19]. In Tabella II le assegnazioni per la piridina, il fluorobenzolo e il fenolo sono raffrontate con quelle proposte in questo lavoro per l'N-ossido di piridina; è riportata anche una descrizione approssimata del carattere delle vibrazioni, desunta dal lavoro di Schmid e coll. [17].

TABELLA II.

	Piridina	N-ossido di piridina	Fluoro-benzolo	Fenolo	Carattere	
A_1	1	3054	3102	3084	3070	C—H stretch
	2	(3054)	3070	3051	3061	C—H stretch
	3	3036	3000	3038	3021	C—H stretch
	4	1583	1604	1597	1603	ring stretch
	5	1482	1466	1496	1500	ring stretch
	6	1218	1252	1219	1253	N—O stretch + C—H bend
	7	1068	1170	1157	1169	C—H bend
	8	1030	1043	1021	1024	C—H bend
	9	992	1017	1010	1000	ring stretch
	10	605	837	806	813	ring bend + N—O stretch
	11		544	519	531	(ring)—O stretch
B_1	12	3083	(3102)	3098	3090	C—H stretch
	13	(3036)	(3070)	3072	3044	C—H stretch
	14	1572	1556	1595	1596	ring stretch
	15	1439	1482	1459	1472	ring stretch
	16	1375	1364	1325	1343	ring stretch
	17	1290	1329	1289	1313	C—H bend
	18	1148	1149	1156	1153	C—H bend
	19	1085	1070	1066	1072	C—H bend
	20	652	636	614	617	ring bend
	21		468	406	410	N—O bend
A_2	22	981	977	955	958	C—H bend
	23	886	829	830	828	C—H bend
	24	374	415	~ 400	415	ring bend
B_2	25	942	(977)	981	978	C—H bend
	26	(886)	909	897	889	C—H bend
	27	749	769	754	753	C—H bend
	28	700	675	685	690	ring bend
	29	405	512	499	508	ring bend + N—O bend
	30		226	242	242	N—O bend + ring bend

Le vibrazioni di specie A_1 dell'N-ossido al di sotto di 2000 cm^{-1} possono essere tutte identificate semplicemente in base allo stato di polarizzazione e al profilo in fase vapore; per esse il confronto con gli spettri delle altre

molecole ha soltanto il valore di una conferma « a posteriori ». Tale confronto mette in evidenza una somiglianza molto stretta dello spettro di vibrazione dell'N-ossido con quelli del fluorobenzolo e del fenolo (le frequenze differiscono al massimo di una trentina di cm^{-1}), e consente quindi di chiarire in maniera definitiva la questione dell'attribuzione della frequenza di valenza N-O. Infatti nei derivati monosostituiti del benzolo, di formula generale $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$, esistono tre vibrazioni di specie A_1 aventi una frequenza sensibile alla massa del sostituito, e implicanti quindi un certo movimento del sostituito stesso; come scrive Whiffen [16], « they all involve appreciable C-X stretching, and it would not be justified to call any [of them] the C-X stretching frequency ». Tali frequenze cadono a 1219, 806 e 519 cm^{-1} per il fluorobenzolo, a 1253, 813 e 531 cm^{-1} per il fenolo; corrispondono quindi alle frequenze a 1252, 837 e 544 cm^{-1} dell'N-ossido. Se ne può concludere che anche nell'N-ossido di piridina non esiste una vera vibrazione di valenza N-O, e che le frequenze citate interessano tutte e tre in qualche modo il legame in questione. In particolare, secondo i risultati dei calcoli di Schmid e coll. [17] sulla forma delle vibrazioni dei derivati monosostituiti del benzolo, nella vibrazione a 1252 cm^{-1} l'allungamento del legame N-O sarebbe accoppiato con una deformazione dei due legami C-H in posizione orto, nella vibrazione a 837 cm^{-1} con una deformazione dell'anello aromatico, mentre la vibrazione a 544 cm^{-1} consisterebbe approssimativamente in un movimento dell'anello come un tutto rispetto al sostituito.

Queste osservazioni consentono inoltre di trarre l'interessante conclusione che il legame N-O dell'N-ossido di piridina ha un carattere praticamente identico a quello del legame C-O del fenolo.

Per le altre specie di simmetria il confronto con gli spettri della piridina e dei derivati monosostituiti del benzolo risulta essenziale ai fini di una assegnazione completa. Le frequenze di specie B_1 dell'N-ossido sono molto prossime sia a quelle del fluorobenzolo e del fenolo, sia a quelle della piridina; perciò non devono esservi grandi differenze nella forma delle corrispondenti vibrazioni dei quattro composti. D'altra parte nei derivati monosostituiti del benzolo una sola frequenza di specie B_1 (precisamente la più bassa) appare sensibile alla massa del sostituito, e pertanto può essere attribuita alla vibrazione di deformazione nel piano del legame C-X [16] [17]. Ne deriva che nell'N-ossido di piridina la frequenza a 468 cm^{-1} deve corrispondere alla vibrazione di deformazione nel piano del legame N-O. Questa assegnazione era già stata proposta da Ito e Hata [7]; viceversa altri autori [5] [6] hanno suggerito per tale vibrazione la frequenza a circa 830 cm^{-1} , la quale, come abbiamo visto, appartiene invece senza alcun dubbio alla specie A_1 .

Le frequenze di specie A_2 e B_2 dell'N-ossido sono molto prossime a quelle del fluorobenzolo e del fenolo. Nelle vibrazioni di specie A_2 gli atomi posti sull'asse di simmetria, e quindi anche il gruppo NO, non compiono alcun movimento. Fra le frequenze di specie B_2 dei derivati monosostituiti del benzolo le due più basse sono sensibili alla massa del sostituito, e pertanto devono implicare entrambe una deformazione fuori dal piano del le-

game C-X [16]; secondo Schmid e coll. [17] tale movimento è accoppiato in entrambi i casi con una deformazione dell'anello. Ne segue che le due frequenze a 512 e 226 cm^{-1} dell'N-ossido di piridina sono da attribuirsi a vibrazioni implicanti in una certa misura la deformazione fuori dal piano del legame N-O. Non esiste quindi una vera vibrazione di deformazione fuori dal piano del gruppo NO, così come non esiste una vera vibrazione di valenza del gruppo stesso.

Ringrazio il prof. G. Semerano, direttore dell'Istituto chimico dell'Università di Bologna, per aver messo a disposizione le apparecchiature Raman impiegate in questo lavoro. Ringrazio inoltre il prof. Martino Colonna per la preparazione dell'N-ossido di piridina, e il dott. Paolo Patella per la registrazione dello spettro ultrarosso del vapore con lo spettrofotometro Perkin-Elmer 125 del Politecnico di Milano.

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.» (Tokyo), 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, 1958, 2195; A. R. KATRITZKY, J. A. BEARD e N. A. COATS, ibidem, 1959, 3680.
- [6] S. KIDA, J. V. QUAGLIANO, J. A. WALMSLEY e S. Y. TIREE, «Spectrochim. Acta», 19, 189 (1963); Y. KAKIUTI, S. KIDA e J. V. QUAGLIANO, ibidem, 19, 201 (1963).
- [7] M. ITO e N. HATA, «Bull. Chem. Soc. Japan», 28, 353 (1955).
- [8] P. MIRONE e B. FORTUNATO, Questi «Rendiconti», VIII, 34, 168 (1963).
- [9] J. T. EDSALL e E. B. WILSON jr., «J. Chem. Phys.», 6, 124 (1938).
- [10] 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).
- [11] B. BAK, L. HANSEN-NYGAARD e J. RASTRUP-ANDERSEN, «J. Mol. Spectroscopy», 2, 361 (1958).
- [12] R. M. BADGER e L. R. ZUMWALT, «J. Chem. Phys.», 6, 711 (1938).
- [13] J. K. WILMSHURST e H. J. BERNSTEIN, «Can. J. Chem.», 35, 1183 (1957).
- [14] J. H. S. GREEN, W. KYNASTON e H. M. PAISLEY, «Spectrochim. Acta», 19, 549 (1963).
- [15] D. A. LONG, F. S. MURFIN e E. L. THOMAS, «Trans. Faraday Soc.», 59, 12 (1963); M. A. KOVNER, YU. S. KOROSTELEV e V. I. BEREZIN, «Optika i Spektroskopiya», 10, 457 (1961).
- [16] D. H. WHIFFEN, «J. Chem. Soc.» (London), 1956, 1350.
- [17] E. W. SCHMID, J. BRANDMÜLLER e G. NONNENMACHER, «Z. Elektrochem.», 64, 726 (1960).
- [18] J. C. EVANS, «Spectrochim. Acta», 16, 1382 (1960).
- [19] J. H. S. GREEN, «J. Chem. Soc.» (London), 1961, 2236.

ABSTRACT.— The infrared spectra of solid, liquid and gaseous pyridine-N-oxide are reported, together with the Raman spectrum of the liquid. A complete vibrational assignment is proposed, based on gas-phase band contours, depolarization ratios of Raman lines, and comparison with the spectra of pyridine and monosubstituted benzenes. The vibration spectrum of pyridine-N-oxide shows a striking similarity with those of the iso-electronic and nearly isobaric molecules fluorobenzene and phenol. There is no true NO stretching frequency: three A_1 vibrations, at 1252, 837 and 544 cm^{-1} , all involve considerable NO stretching. Similarly two B_2 vibrations, at 512 and 226 cm^{-1} , both involve some NO out-of-plane bending. The NO in-plane bending mode falls at 468 cm^{-1} . The NO bond of pyridine-N-oxide has essentially the same character as the CO bond of phenol.