
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

VINCENZO LORENZELLI, GIUSEPPE RANDI

Manifestazioni spettroscopiche di bassa frequenza dell'autoassociazione di composti eterociclici azotati

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.5, p. 646–648.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_5_646_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. — *Manifestazioni spettroscopiche di bassa frequenza dell'autoassociazione di composti eterociclici azotati* (*). Nota di VINCENZO LORENZELLI e GIUSEPPE RANDI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

L'autoassociazione dei composti eterociclici azotati è stata oggetto in questi ultimi anni di numerosi studi, ma in alcuni casi i risultati ottenuti non permettono ancora una scelta univoca tra i differenti tipi di associazione possibili. Così, ad esempio, nel 3,5-dimetilpirazolo, il recente lavoro di S. N. Vinogradov e M. Kilpatrick [1] non giunge a dissipare le indeterminazioni derivanti dalla mancanza di riproducibilità delle misure spettroscopiche. Anche per il pirrolo non si è ancora potuto stabilire se prevale un'associazione in dimeri (aperti o chiusi) o in multimeri a catena.

In precedenti ricerche abbiamo potuto mettere ripetutamente in evidenza per via sperimentale le manifestazioni spettroscopiche di bassa frequenza prevedibili teoricamente in sistemi contenenti legami a idrogeno [2]. Abbiamo pertanto ritenuto utile controllare se gli spettri nel lontano ultrarosso del pirrolo, pirazolo e imidazolo possono fornire dati sui legami intermolecolari presenti in queste sostanze, sia in fase condensata che in soluzione abbastanza concentrata.

Per lo studio della regione tra 400 cm^{-1} e 200 cm^{-1} , abbiamo impiegato uno spettrometro Perkin Elmer mod. 12 C, fornito di un prisma di CsJ. La descrizione dello spettrometro a reticolo utilizzato al disotto di 200 cm^{-1} e fino a 70 cm^{-1} è stata data in una Nota precedente [3].

Gli spettri delle sostanze allo stato solido sono stati misurati su pastiglie preparate utilizzando come prodotto disperdente polvere di politene. Per le sostanze liquide (Pirrolo) e per le soluzioni, si utilizzano celle a pareti di politene. Anche queste tecniche di preparazione dei campioni sono descritte in dettaglio in un precedente lavoro [4].

Il pirrolo utilizzato era un prodotto Eastman Kodak, ripetutamente purificato per distillazione sotto vuoto. Il pirazolo e l'imidazolo ci sono stati gentilmente forniti dal dott. Melendez, che qui ringraziamo.

Gli spettri misurati sono riportati in fig. 1. Si osservano in ogni caso massimi di assorbimento definiti. Solo per il pirazolo si è riportato anche lo spettro in soluzione satura di CCl_4 (spessore 1 mm). Nel pirrolo infatti il passaggio in soluzione concentrata di CCl_4 non provoca modificazioni sensibili di forma e di frequenza della banda, mentre l'imidazolo è troppo poco solubile per

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

(**) Nella seduta del 9 maggio 1964.

poter fornire spettri sicuri in soluzione. Con una cella di 5 mm di spessore si è potuto però misurare in soluzione satura ($\sim 5 \times 10^{-3}$ M) un debolissimo assorbimento che sembra centrato ad una frequenza di poco inferiore a quella del solido.

Composti di questo tipo non dovrebbero presentare bande dovute a vibrazioni fondamentali, a frequenze più basse di 400 cm^{-1} [5]. Gli assorbimenti che si riscontrano sono quindi senz'altro da riferire a vibrazioni esterne, e la loro esistenza anche in soluzione concentrata di CCl_4 , laddove il reticolo cristallino è distrutto, ma sussistono aggregati molecolari legati da ponti d'idrogeno, conferma l'attribuzione a vibrazioni intermolecolari caratteristiche di questi legami di tipo particolare.

Un'interpretazione dettagliata dei risultati sperimentali è resa però estremamente delicata per il momento dal fatto che il problema non è stato ancora trattato teoricamente in maniera esauriente.

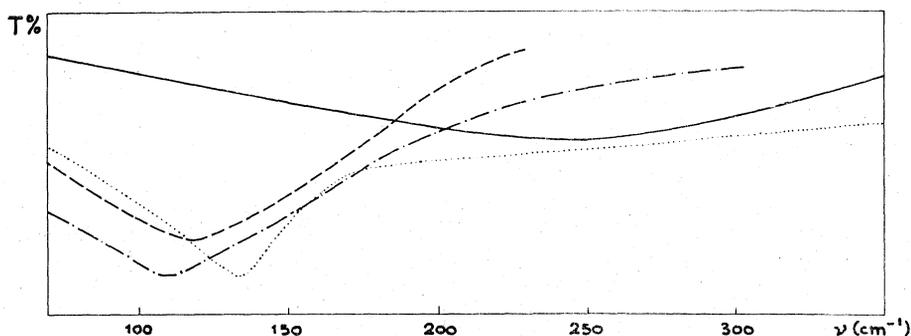


Fig. 1. - Spettri nel lontano ultrarosso del pirrolo, pirazolo e imidazolo.

- pirazolo cristallino;
- - - - - pirazolo in soluzione di tetracloruro di carbonio;
- imidazolo cristallino;
- · - · - · - pirrolo liquido (0,5 mm)

Possiamo notare che il pirazolo si distingue nettamente dall'imidazolo e dal pirrolo per l'eccezionale larghezza della banda allo stato cristallino, e il notevole cambiamento di forma e di frequenza della stessa nel passaggio in soluzione di tetracloruro di carbonio. Il pirazolo possiede in effetti allo stato cristallino una struttura particolare determinata recentemente con i raggi X, con catene spiraliformi di molecole, legate per legami a idrogeno [6]. Il passaggio in soluzione di solvente inerte dà origine ad una banda di struttura e frequenza simile a quella dell'imidazolo solido, che è costituito [7], da catene lineari. I nostri dati nel lontano ultrarosso sul pirazolo non apportano dunque dati decisivi circa la struttura degli aggregati di questo composto in soluzione concentrata, che potrebbero essere di forma aperta (polimeri lineari di ordine minore che nel solido, ciò che giustificherebbe lo spostamento di frequenza e la diminuzione di larghezza della banda) o di forma chiusa (essenzialmente

trimeri, come proposto da D.M.W. Anderson [8] in base a misure di intensità integrata sulla banda NH libero).

Occorre però un'estrema cautela nell'interpretazione dei dati spettroscopici, che si sono rivelati nel caso di un derivato (2,5-dimetilpirazolo), per il quale l'intensità della banda NH libero verso 3500 cm^{-1} è stata studiata da tre differenti Autori [9, 10, 11], scarsamente riproducibili e passibili di differenti interpretazioni ugualmente giustificate, finché non sarà possibile rendere omogenee e ripetibili le misure sperimentali.

Le frequenze di tutte le bande da noi osservate in soluzione cadono tra circa 100 cm^{-1} e 140 cm^{-1} , con spostamenti appena superiori all'incertezza di misura, che possiamo valutare a $\pm 5\text{ cm}^{-1}$ data la larghezza degli assorbimenti. L'ordine di « forza » dei legami a idrogeno sembrerebbe essere, nelle condizioni sperimentali descritte: imidazolo > pirazolo > pirrolo.

Purtroppo per quanto concerne in particolare il lontano ultrarosso, studi di questo tipo sono resi difficili dalla mancanza di solventi trasparenti sotto spessori superiori a qualche millimetro [11]. Questa difficoltà, insieme con quelle strumentali peculiari a questa regione dello spettro, rende per ora praticamente impossibili gli studi di variazione di frequenza e intensità delle bande in funzione della concentrazione. Stiamo tuttavia svolgendo degli studi sull'effetto di temperatura.

Ringraziamo il prof. G. B. Bonino per l'interesse dedicato al presente lavoro.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] S. N. VINOGRADOV e M. KILPATRICK, « J. Phys. Chem. », 68, 181 (1964).
- [2] V. LORENZELLI, Comunicazione 6° Congresso Europeo di Spettroscopia Molecolare, Budapest 1963.
- [3] V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, « Ann. Chim. », 53, 213 (1963).
- [4] P. DELORME e V. LORENZELLI, « J. Phys. Radium », 23, 589 (1962).
- [5] R. C. LORD e F. A. MILLER, « J. Chem. Phys. », 10, 328 (1942).
- [6] W. W. EHRLICH, « Acta Cryst. », 13, 946 (1960).
- [7] D. M. W. ANDERSON, J. L. DUNCAN e F. J. C. ROSSOTTI, « J. Chem. Soc. », 2165 (1961).
- [8] D. M. W. ANDERSON, J. L. DUNCAN e F. J. C. ROSSOTTI, « J. Chem. Soc. », 140 (1961).
- [9] P. MIRONE e V. LORENZELLI, « Ann. Chim. », 49, 59 (1959).
- [10] D. M. W. ANDERSON, J. L. DUNCAN e F. J. C. ROSSOTTI, « J. Chem. Soc. », 4201 (1961).
- [11] H. R. WYSS, R. D. WERDER e H. H. GÜNTARD, « Spectr. Acta », 20, 573 (1964).