Atti Accademia Nazionale dei Lincei

Classe Scienze Fisiche Matematiche Naturali

Rendiconti

Giacomo Costa, Vinicio Galasso

Modi vibrazionali implicanti il legame N-O nell'N-ossido di piridina

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. **37** (1964), n.5, p. 289–296.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_37_5_289_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/

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Accademia Nazionale dei Lincei, 1964.

Chimica. — *Modi vibrazionali implicanti il legame* N—O *nell'*N*–ossido di piridina* (*). Nota di GIACOMO COSTA e VINICIO GALASSO, presentata (**) dal Corrisp. GUIDO SARTORI.

Nel 1954 Sartori, Costa e Blasina studiarono lo spettro vibrazionale dell'N–ossido di piridina [1] e quello di alcuni suoi derivati 4–sostituiti [2–4] giungendo ad assegnare una banda intorno a 1250 cm^{-1} come caratteristica della vibrazione di valenza N—O, i cui spostamenti al variare del sostituente contribuirono al chiarimento del carattere del legame N—O e dell'effetto della sostituzione. Nello stesso anno Ito e Hata [5] assegnarono invece alla vibrazione di valenza N—O una banda a 832 cm^{-1}, mentre attribuirono la banda a 1250 cm^{-1} ad una vibrazione di deformazione C—H. Successivamente Shindo in diverse successive Note [6–10] ha confermato l'assegnazione di Sartori, Costa e Blasina, basandosi fra l'altro sull'osservazione sperimentale di una banda nella zona 1200–1300 cm^{-1}, che è la più intensa dello spettro per l'N–ossido di piridina e per i suoi derivati 4–sostituiti, nonché sulla relazione fra la frequenza di tale banda e la posizione ed il carattere del sostituente, ed inoltre sul fatto che essa è l'unica che si sposta nettamente per aggiunta di piccole quantità di metanolo al solvente. Gli Autori che si sono occupati in seguito degli spettri I.R. o Raman dell'N–ossido di piridina e derivati [11–13] hanno accolto come valida tale assegnazione.

Recentemente la questione è stata risollevata in due Note di Mirone e Fortunato. Nella prima [14] viene riproposta l'assegnazione di Ito e Hata, nella seconda [15] viene tentata un'assegnazione più completa delle frequenze vibrazionali per confronto di assegnazioni di precedenti Autori degli spettri della piridina, fluorobenzolo e fenolo. La conclusione, per quanto concerne le vibrazioni planari di specie A_1, è che non esiste una vera vibrazione di valenza N—O e che le tre frequenze a 1252, 837 e 544 cm^{-1} interessano tutte e tre in qualche modo il legame in questione.

Onde porre la questione su una base per quanto possibile più rigorosa abbiamo effettuato un trattamento delle coordinate normali dell'N–ossido di piridina, limitato alle specie planari A_1 e B_1, per ottenere oltre alle costanti di forza, la distribuzione dell'energia potenziale fra le costanti di forza (o loro combinazioni lineari) relative alle diverse coordinate di simmetria e procedere quindi ad un controllo dell'assegnazione delle frequenze.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico dell'Università di Trieste.

(**) Nella seduta del 14 novembre 1964.

Metodo di calcolo e risultati.

Data la mancanza di dati strutturali è stata ammessa una struttura planare esagonale. Sono state assunte uguali le distanze di tutti i legami dell'anello: $d(C{=}C) = d(C{=}N) = 1{,}40$ Å; inoltre $d(C{-}H) = 1{,}08$ Å e tutti gli angoli sono stati assunti uguali a 120°. Un valore ragionevole per la distanza di legame N—O è stato ottenuto sulla base del metodo M.O.– L.C.A.O. standard, assegnando agli integrali α e β i valori proposti da Ito e Mizushima [16]. L'ordine di legame calcolato risulta essere di 1,25. In prima approssimazione, interpolando fra i valori $d(N{-}O) = 1{,}37$ Å [17] e $d(N{=}O) = 1{,}14$ Å [18], si ottiene una distanza interatomica dell'ordine di 1,30 Å.

La struttura vibrazionale, (simmetria C_{2v}), è la seguente:

$$\Gamma = 11\,A_1 + 10\,B_1 + 6\,B_2 + 3\,A_2 .$$

Il trattamento delle coordinate normali, limitato alle specie planari A_1 e B_1, è stato condotto sulla base del metodo delle matrici G , F di Wilson [19]. La fattorizzazione delle matrici G , F è stata operata tramite i seguenti sets di coordinate di simmetria:

Specie A_1:

$$S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_1 + r_2)$$

$$S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(t_1 + t_2)$$

$$S_3 = z$$

$$S_4 = d$$

$$S_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(l_1 + l_2)$$

$$S_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(L_1 + L_2)$$

$$S_7 = \frac{1}{\sqrt{2}}(h_1 + h_2)$$

$$S_8 = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2 - \Psi_1 - \Psi_2)$$

$$S_9 = \frac{1}{2}(\theta_1 + \theta_2 - \eta_1 - \eta_2)$$

$$S_{10} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\,\gamma - \chi_1 - \chi_2)$$

$$S_{11} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\,\delta - \omega_1 - \omega_2)$$

$$S_{12} = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\,\beta_1 + 2\,\beta_2 - \theta_1 - \theta_2 - \eta_1 - \eta_2)$$

$$S_{13} = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\,\alpha_1 + 2\,\alpha_2 - \varphi_1 - \varphi_2 - \Psi_1 - \Psi_2).$$

Specie B_1:

$$S_{14} = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 - r_2)$$

$$S_{15} = \frac{1}{\sqrt{2}} (t_1 - t_2)$$

$$S_{16} = \frac{1}{\sqrt{2}} (l_1 - l_2)$$

$$S_{17} = \frac{1}{\sqrt{2}} (L_1 - L_2)$$

$$S_{18} = \frac{1}{\sqrt{2}} (h_1 - h_2)$$

$$S_{19} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1 - \chi_2)$$

$$S_{20} = \frac{1}{2} (\varphi_1 - \varphi_2 - \Psi_1 + \Psi_2)$$

$$S_{21} = \frac{1}{2} (\theta_1 - \theta_2 - \eta_1 + \eta_2)$$

$$S_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\omega_1 - \omega_2)$$

$$S_{23} = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\beta_1 - 2\beta_2 - \theta_1 + \theta_2 - \eta_1 + \eta_2)$$

$$S_{24} = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\alpha_1 - 2\alpha_2 - \varphi_1 + \varphi_2 - \Psi_1 + \Psi_2)$$

(per la spiegazione dei simboli si veda la figura 1).

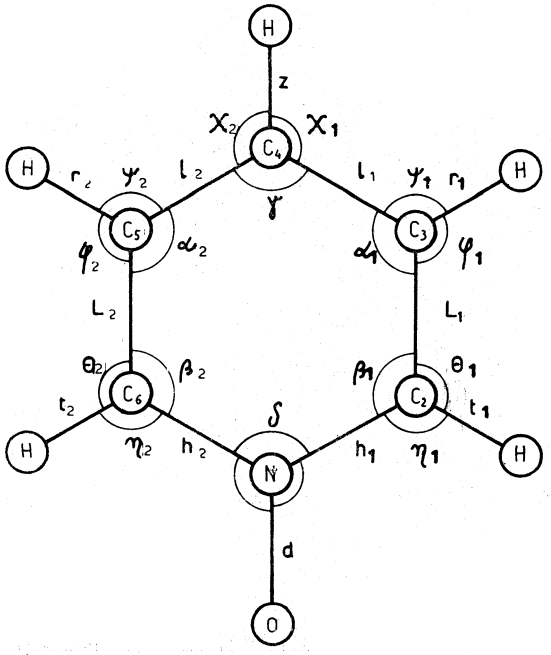

Fig. 1. – Coordinate interne planari e numerazione degli atomi di carbonio nell'N–ossido di piridina.

TABELLA I.

Frequenze osservate e calcolate (cm^{-1}).

SPECIE A_1		SPECIE B_1	
Oss.	Calc.	Oss.	Calc.
3070	3074	3070	3070
3070	3071	3070	3066
3070	3068	1554	1552
1610	1612	1381	1386
1463	1467	1330	1332
1243	1250	1192	1191
1166	1164	1151	1147
1068	1065	1070	1067
1014	1017	636	630
840	838	469	470
541	527		

TABELLA II.

Costanti di forza (*).

Costanti di stiramento e di interazione legame–legame (md/Å)		Costanti di interazione legame–angolo (md/rad)		Costanti di bending (md Å/rad²)	
K_{N-O}	6,45004	$F_{h\eta}$	0,25399	H (= $H_{\alpha,\beta,\delta,\gamma}$)	1,34285
K_{C-H}	5,11026	$F_{h\omega}$	0,24271	H_η	0,29870
K_{C-N}	6,62823	$F_{L\varphi}$	0,36449	H_ω	1,09027
K_{C-C}	6,18913	$F_{L\theta}$	0,58655	H_χ	0,49706
(**) oF	0,79906	$F_{l\Psi}$	0,36435	$H\Psi$	0,55645
mF	0,11178	$F_{l\chi}$	0,45405	H_φ	0,35652
pF	0,47370			H_θ	0,52295

(*) Tutte le altre costanti di forza sono state assunte nulle. Non tutti i decimali riportati sono significativi: sono inclusi unicamente per assicurare la consistenza interna nei calcoli.

(**) I simboli oF, mF e pF rappresentano le costanti di interazione (rispettivamente orto, meta e para) fra gli stiramenti C—C e C—N, (questi ultimi considerati equivalenti a C—C).

TABELLA III.

Distribuzione dell'energia potenziale (*).

Freq. oss.	SPECIE A_1										
	K_{CH}	K_{NO}	$K_{CC}+oF$	$K_{CC}+pF$	$K_{CN}+oF$	$\frac{1}{2}(H_\varphi+H_\Psi)$	$\frac{1}{2}(H_\theta+H_\eta)$	$\frac{1}{3}(2H+H_\chi)$	$\frac{1}{3}(2H+H_\omega)$	$\frac{1}{6}(4H+H_\theta+H_\eta)$	$\frac{1}{6}(4H+H_\varphi+H_\Psi)$
1610	0,002	0,245	0,057	0,295	0,286	0,012	0,033	0,019	0,135	0,049	0,012
1243	0,007	0,192	0,027	0,201	0,075	0.105	0.188	0.040	0,019	0,108	0,146
840	0,003	0,248	0,033	0,004	0,379	0,050	0,000	0,192	0,000	0,001	0,117
541	0,000	0,154	0,033	0,229	0,000	0,011	0,017	0,138	0,331	0,131	0,071

SPECIE B_1

Freq. oss.	K_{CH}	$K_{CC}-oF$	$K_{CC}-pF$	$K_{CN}-oF$	H_χ	$\frac{1}{2}(H_\varphi+H_\Psi)$	$\frac{1}{2}(H_\theta+H_\eta)$	H_ω	$\frac{1}{6}(4H+H_\theta+H_\eta)$	$\frac{1}{6}(4H+H_\varphi+H_\Psi)$
469	0,000	0,005	0,047	0,040	0,000	0,002	0,022	0,808	0,030	0,000

(*) Sono riportate soltanto le righe corrispondenti alle frequenze implicanti le variazioni più forti del legame N—O. Inoltre, non sono tabellati gli elementi relativi alle costanti di forza di interazione: pertanto la somma degli elementi presenti in ciascuna riga non coincide esattamente con l'unità.

Poiché il numero delle frequenze fondamentali è inferiore al numero delle costanti potenziali del campo di forze di valenza più generale (G.V.F.F.), è stata adottata una funzione potenziale semplificata con le seguenti assunzioni: sono state trascurate tutte le interazioni con le coordinate di stiramento C—H e fra angoli di interlegame; le costanti di forza per gli angoli C—$\widehat{N}$—C e N—$\widehat{C}$—C sono state poste identiche alla costante di forza dell'angolo C—$\widehat{C}$—C; inoltre nella definizione dei termini di interazione di stiramento, il legame N—C è considerato equivalente al legame C—C.

Le costanti potenziali sono state ottenute con un processo di aggiustamento di minimi quadrati per mezzo di un elaboratore elettronico. Per il controllo dell'assegnamento delle frequenze sono stati calcolati gli elementi della matrice P.E.D. (distribuzione dell'energia potenziale) attraverso la relazione:

$$\text{P.E.D.} = \Lambda^{-1}\, Jf$$

dove Λ^{-1} rappresenta la matrice inversa degli autovalori, J la matrice Jacobiana ed f la matrice diagonale delle costanti di forza.

Nella Tabella I sono riportate le frequenze sperimentali e calcolate, nella Tabella II le costanti di forza, nella Tabella III le righe della matrice P.E.D. corrispondenti alle frequenze alle quali contribuiscono sensibilmente le variazioni del legame N—O.

Conclusioni.

Nonostante le approssimazioni necessariamente introdotte, l'accordo fra le frequenze calcolate e quelle sperimentali è soddisfacente e le costanti di forza calcolate risultano ragionevoli.

La Tabella III mostra che quattro frequenze, corrispondenti a modi di vibrazione di specie A_1, implicano in modo non trascurabile la costante di forza di stiramento N—O, (coordinata di simmetria S_4), ma assieme a questa anche le costanti di forza (o loro combinazioni lineari) relative ad altre coordinate di simmetria. Una frequenza corrisponde invece ad un modo di specie B_1 implicante essenzialmente la costante di forza di deformazione del legame N—O nel piano.

Esaminando le coordinate di simmetria prevalentemente implicate nei quattro modi di vibrazione di specie A_1, questi possono venir qualitativamente descritti come segue:

1610 cm^{-1}: interessa essenzialmente le coordinate S_4 (stiramento N—O), S_6 (stiramenti C_2—C_3 e C_5—C_6), S_7 (stiramenti C—N), S_{11} (deformazione C—$\widehat{N}$—C e C—$\widehat{N}$—O), con prevalenza degli stiramenti.

1243 cm^{-1}: interessa essenzialmente le coordinate S_4, S_6, S_8 e S_{13} (deformazioni H—$\widehat{C}$—C e C—$\widehat{C}$—C intorno a C_3 e C_5), S_9 e S_{12} (deformazioni N—$\widehat{C}$—H, H—$\widehat{C}$—C e N—$\widehat{C}$—C intorno a C_2 e C_6).

840 cm^{-1}: implica prevalentemente le coordinate S_4, S_7, S_{10} (deformazioni H—$\widehat{C}$—C e C—$\widehat{C}$—C intorno a C_4), con prevalenza dello stiramento C—N.

541 cm^{-1}: partecipano soprattutto le coordinate S_4, S_6, S_{11}, e S_{12}, con prevalenza delle deformazioni C—$\widehat{N}$—O e C—$\widehat{N}$—C.

La vibrazione a 1610 cm^{-1} corrisponde quindi essenzialmente ad uno stiramento dell'anello, mentre quella a 541 cm^{-1} è prevalentemente una deformazione dell'anello intorno all'atomo di azoto, implicante quindi anche una deformazione C—$\widehat{N}$—O.

Delle vibrazioni a 1243 cm^{-1} e 840 cm^{-1} la prima è principalmente uno stiramento N—O accoppiato ad uno stiramento dell'anello parallelamente all'asse di simmetria della molecola ed a una deformazione C—H, mentre la seconda è prevalentemente uno stiramento C—N con deformazione dell'anello intorno al carbonio C_4, accoppiato con lo stiramento N—O.

La forma della vibrazione a 1243 cm^{-1} giustifica l'elevata intensità di assorbimento I.R. e la maggior sensibilità ai sostituenti in posizione 4, in quanto in questo modo di vibrazione si ha una più forte variazione del momento dipolare della molecola parallelamente all'asse di simmetria e questa variazione dipende dalla coniugazione e cioè dal carattere dei legami C_2—C_3 e C_5—C_6, nonché del legame N—O.

La banda a 1243 cm^{-1} può esser considerata banda caratteristica del legame N—O in quanto maggiormente dipendente dalla struttura elettronica di tale legame e dell'intera molecola nell'N—ossido di piridina e derivati.

Il presente lavoro è stato eseguito con il contributo del C.N.R.

Ringraziamo il prof. S. Califano per le discussioni avute nel corso del lavoro e per l'esecuzione di parte dei calcoli sull'elaboratore elettronico.

BIBLIOGRAFIA.

[1] G. SARTORI, G. COSTA e P. BLASINA, « Gazz. Chim. It. », *85*, 1085 (1955).
[2] G. COSTA e P. BLASINA, « Z. Phys. Chem. » N. F., *4*, 24 (1955).
[3] G. COSTA, P. BLASINA e G. SARTORI, « Z. Phys. Chem. » N. F., *7*, 123 (1956).
[4] G. COSTA e E. PAULUZZI, Pubbl. Facoltà di Scienze, Trieste (1956) (Istituto di Chimica N. 12).
[5] M. ITO e N. HATA, « Bull. Chem. Soc. Japan », *28*, 353 (1955).
[6] H. SHINDO, « Pharm. Bull. » (Tokyo), *4*, 460 (1956).
[7] H. SHINDO, « Pharm. Bull. » (Tokyo), *5*, 472 (1957).
[8] H. SHINDO, « Chem. Pharm. Bull. » (Tokyo), *6*, 117 (1958),
[9] H. SHINDO, « Chem. Pharm. Bull. » (Tokyo), *7*, 407 (1959).
[10] H. SHINDO, Chem. Pharm. Bull. » (Tokyo), *7*, 791 (1959).
[11] K. RAMIAH e V. R. SRINIVASAN, « Current Sci. » χ (India), *27*, 340 (1958); « Proc. Indian Acad. Sci. », *50 A*, 213 (1959).

[12] A. R. KATRITZKY e J. N. GARDNER, « J. Chem. Soc. » (London), 2192 (1958); A. R. KATRITZKY e A. R. HANDS, ibidem, 2195 (1959); A. R. KATRITZKY, J. A. BEARD e N. A. COATS, ibidem, 3680 (1959).
[13] S. KIDA, J. V. QUAGLIANO, J. A. WALMSLEY e S. Y. TYREE, « Spectrochim. Acta », *19*, 189 (1963); Y. KAKIUTI, S. KIDA e J. V. QUAGLIANO, ibidem, *19*, 201 (1963).
[14] P. MIRONE e B. FORTUNATO, Questi « Rendiconti », VIII, *34*, 168 (1963).
[15] P. MIRONE, Questi « Rendiconti », VIII, *35*, 530 (1963).
[16] M. ITO e W. MIZUSHIMA, « J. Chem. Phys. », *24*, 495 (1956).
[17] G. V. BYKOV, *Electronic charges in organic compounds* (Oxford, Pergamon Press, 1964), p. 66.
[18] N. B. H. JONATHAN, « J. Mol. Spectr. », *4*, 75 (1960).
[19] E. Br. WILSON, Jr., « J. Chem. Phys. », *7*, 1047 (1939).