
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIUSEPPE RANDI, VINCENZO LORENZELLI

**Spettri di bassa frequenza (250-70 cm^{-1}) della
chinolina e dell'isochmolina in soluzione e adsorbite
su un catalizzatore commerciale di silice-allumina**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 37 (1964), n.6, p. 429-431.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_37_6_429_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 di bassa frequenza (250–70 cm⁻¹) della chinolina e dell'isochinolina, in soluzione e adsorbite su un catalizzatore commerciale di silice-allumina* (*). Nota di GIUSEPPE RANDI e VINCENZO LORENZELLI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

In un precedente lavoro, eseguito presso questo Centro Studi [1], sono stati discussi gli spettri di bassa frequenza della piridina e delle tre picoline isomere, adsorbite su un catalizzatore commerciale di silice-allumina. Si riferisce in questa Nota sulle ulteriori ricerche spettroscopiche dedicate al comportamento della chinolina e dell'isochinolina, adsorbite sul medesimo catalizzatore, in condizioni sperimentali analoghe.

I nostri studi ci avevano permesso di concludere che il catalizzatore utilizzato si comporta rispetto agli eterocicli azotati piridinici prevalentemente come acido di Lewis, fissando questi ultimi ai suoi centri attivi superficiali con un meccanismo coordinativo tipo trasferimento di carica. Dato che le proprietà della chinolina e dell'isochinolina come donatori di elettroni sono sostanzialmente simili a quelle della piridina e degli omologhi monometilati come hanno confermato nostre recenti ricerche sui complessi di trasferimento di carica formati da queste basi con lo iodio, utilizzato come accettore [2], si può postulare per gli eterocicli chinolinici un comportamento analogo a quello dei piridinici.

Non ci si può dunque attendere di ritrovare nella regione studiata (250–70 cm⁻¹) una manifestazione diretta dell'oscillazione di valenza dei legami coordinati N → Al così formati: la frequenza di questa oscillazione è probabilmente compresa tra 300 e 700 cm⁻¹. H. Luther e coll. [3] propongono ad esempio per questa attribuzione una banda verso 670 cm⁻¹ che compare negli spettri dei complessi formati dagli eterocicli azotati con il tricloruro di alluminio. Gli studi che abbiamo attualmente in corso nella regione dell'ultravioletto intermedio, tra 15 μ e 40 μ, dovrebbero permetterci di ritornare sulla questione.

Nei nostri spettri della chinolina adsorbita appare una sola banda a 173 cm⁻¹, mentre per l'isochinolina si notano due bande di intensità pressoché uguale, a 196 cm⁻¹ e 172 cm⁻¹. Rispetto agli spettri delle sostanze pure in soluzione di cicloesano, che presentano entrambi un'unica banda intensa, rispettivamente a 178 cm⁻¹ e 193 cm⁻¹, la caratteristica notevole è rappresentata dalla comparsa della banda a 172 cm⁻¹ per l'isochinolina adsorbita, con

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

(**) Nella seduta del 12 dicembre 1964.

un'intensità praticamente uguale, entro i limiti degli errori sperimentali, a quella della banda di più alta frequenza.

Lo spettro ultrarosso della chinolina e dell'isochinolina libere in soluzione dovrebbero presentare in realtà due bande. Entrambe queste molecole appartengono infatti al gruppo di simmetria C_s , per cui tutte le loro 45 oscillazioni fondamentali devono essere attive sia nell'assorbimento ultrarosso che in Raman. Di queste vibrazioni appunto due, la ν_{25} (il cosiddetto modo di vibrazione « a farfalla ») e la ν_{28} , nella notazione utilizzata da E. R. Lippincott e E. J. O'Reilly [4] per la naftalina di struttura analoga, che si possono descrivere come deformazioni fuori del piano dello scheletro (fig. 1), devono possedere una frequenza intorno ai 200 cm^{-1} . Di queste due vibrazioni tuttavia,

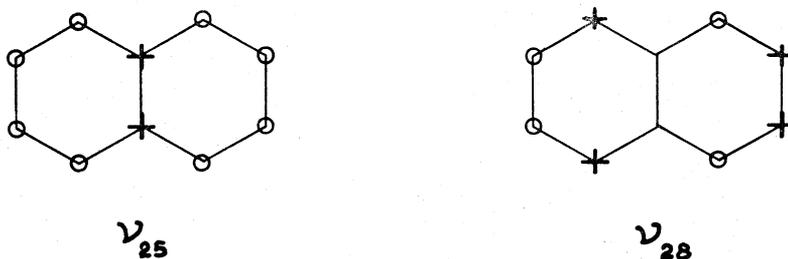


Fig. 1.

soltanto una, la ν_{25} , è attiva in ultrarosso nella naftalina, che possiede una simmetria D_{2h} , essendo di classe B_{1u} , ed è stata recentemente misurata a 178 cm^{-1} da G. W. Chantry et al. [5]: l'altra, di classe B_{2g} , è attiva soltanto in Raman (195 cm^{-1} secondo E. R. Lippincott e E. J. O'Reilly [4]). Si deve dunque ammettere che nella chinolina e nell'isochinolina le due vibrazioni siano accidentalmente degenerate, o che queste molecole posseggono una pseudosimmetria D_{2h} che rende praticamente inattiva e non rivelabile in ultrarosso la ν_{28} . Questa seconda ipotesi ci sembra preferibile, ed è confermata dal confronto delle intensità delle righe Raman e delle bande ultrarosse: le righe Raman segnalate come le più intense nello spettro dei due composti da H. Luther e C. Reichel [6] compaiono infatti soltanto come bande assai deboli ed a volte difficili da mettere in evidenza nell'assorbimento ultrarosso.

L'effetto dell'adsorbimento sul catalizzatore commerciale di silice-allumina usato per le nostre misure sembra dunque differente per i due composti esaminati, peraltro notevolmente simili. Lo spostamento di frequenza della vibrazione attiva è in entrambi i casi di scarso rilievo, ma mentre nell'uno la vibrazione non rivelabile resta tale, nell'altro essa si attiva con un'intensità praticamente equivalente all'altra. Data la diversa posizione dell'azoto nelle due molecole, questa differente alterazione della pseudosimmetria per effetto del legame di adsorbimento è certo da mettere in relazione con la differente sensibilità della nuvola di carica aromatica all'azione di un accettore di elettroni sull'eteroatomo.

È probabile tuttavia che i dati delle misure attualmente in corso presso questo Centro possano portare ulteriori precisazioni alla questione.

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

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. B. BONINO, V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, « Ann. Chim. », in corso di pubblicazione.
- [2] V. LORENZELLI, « Ann. Chim. », in corso di pubblicazione.
- [3] H. LUTHER, D. MOOTZ e F. RADWITZ, « J. prakt. Chemie », 4, 242 (1958).
- [4] E. R. LIPPINCOTT e E. J. O'REILLY, « J. Chem. Phys. », 23, 238 (1955).
- [5] G. W. CHANTRY, A. ANDERSON e H. A. GEBBIE, « Spectr. Acta », 20, 1465 (1964).
- [6] H. LUTHER e C. REICHEL, « Z. physik Chemie », 195, 103 (1950).