
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

VINCENZO LORENZELLI, GIUSEPPE RANDI

Manifestazioni di bassa frequenza di ponti di idrogeno con la piridina

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 38 (1965), n.5, p. 693–696.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_38_5_693_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 di bassa frequenza di ponti d'idrogeno con la piridina* (*). Nota di VINCENZO LORENZELLI e GIUSEPPE RANDI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

Precedenti ricerche spettroscopiche nel lontano ultrarosso ci hanno permesso di mettere in evidenza assorbimenti nella regione delle basse frequenze dovuti all'autoassociazione di differenti sostanze [1].

Abbiamo studiato ora gli spettri di assorbimento di alcune sostanze ad idrogeno acido in soluzione nella piridina, che è nota come forte donatore di elettroni e possiede la proprietà di essere relativamente trasparente nel lontano ultrarosso sotto spessori dell'ordine di 0,5–1,0 mm almeno fino a lunghezze d'onda di circa 200 micron.

Lo spettrometro utilizzato è stato descritto in un precedente lavoro [2], come pure le tecniche per lo studio delle soluzioni [3]. Per la determinazione dello spettro dei vari sistemi si è utilizzato come riferimento lo spettro di una cella a pareti di polietilene contenente piridina R.P. bidistillata. Le soluzioni degli acidi erano di concentrazione minima, compatibilmente con lo spessore della cella usata (0,5 mm), in modo da garantire la formazione prevalente di complessi eteromolecolari con la piridina.

I risultati relativi a sette acidi monocarbossilici sono raccolti in Tabella I, insieme con le frequenze delle vibrazioni « di valenza » $\nu(\text{O}\cdots\text{O})$ del legame a idrogeno $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ nelle stesse sostanze in soluzione relativamente concentrata di tetracloruro di carbonio.

Si ritrova in ogni caso una banda intensa (colonna 3) che non può derivare da una vibrazione interna delle molecole componenti il complesso e deve attribuirsi alla vibrazione « di valenza » $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ del legame a idrogeno formato.

Le frequenze in questione, come risulta dalla Tabella, non differiscono sensibilmente da quelle delle vibrazioni analoghe di autoassociazione (colonna 2). In entrambi i casi si riscontra una proporzionalità diretta tra il quadrato della frequenza della vibrazione « di valenza » del complesso e l'inverso della massa ridotta calcolata dalle masse dei monomeri considerati puntiformi. Questa proporzionalità si giustifica nell'approssimazione della molecola biatomica-oscillatore armonico, dato che la costante di forza è praticamente la stessa in tutta la serie, come indicano le misure calorimetriche [4]. Tuttavia essa si riscontra soltanto per i primi termini della serie e per l'acido benzoico, come mostra la Figura 1. Nei termini pesanti della serie alifatica

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

(**) Nella seduta dell'8 maggio 1965.

studiati finora, la frequenza tende a stabilizzarsi all'aumentare della massa del residuo molecolare, ed anche a risalire leggermente. Questo effetto è spiegabile con l'ipotesi che con il progressivo allungamento della catena alifatica legata al carbossile, non è più possibile che questa prenda parte « in toto » alla vibrazione: entrerà in gioco quindi una massa « ridotta » che la frequenza da noi misurata può appunto permettere di determinare, nei limiti delle approssimazioni usate.

TABELLA I.

Massimi di assorbimento negli spettri ultrarossi di bassa frequenza degli acidi monocarbossilici in soluzione.

ACIDO	Soluzione CCl ₄	Soluzione piridina	Masse molecolari in u.m.a.
Formico	210	190	46
Acetico	178	165	60
Propionico	152	145	74
<i>n</i> -Butirrico	155	145	88
<i>n</i> -Valerianico	155	148	102
<i>n</i> -Capronico	162	152	116
Benzoico	110 (*)	115	122

(*) Misurato allo stato cristallino.

Dato che la pendenza delle curve è proporzionale alla radice della costante di forza della vibrazione, si deduce dalla figura che i complessi con la piridina sono energeticamente favoriti rispetto all'autoassociazione.

Per estendere le nostre ricerche anche a sostanze contenenti gruppi ossidrilici non carbossilici abbiamo studiato anche i sistemi acqua-piridina, metanolo-piridina e fenolo-piridina.

L'acqua interagisce con la piridina tramite un forte legame. La banda dell'acqua liquida a circa 160 cm⁻¹, segnalata da vari Autori (cit. [4]; p. 134) e attribuita alla vibrazione O — H ··· O delle molecole nello pseudocristallo, scompare in effetti in soluzione nella piridina, ma viene sostituita soltanto da un largo assorbimento generale che si prolunga fino almeno a 200 micron. L'interazione delle molecole d'acqua con molecole di piridina in eccesso deve in effetti essere di natura complessa, e non sembra sia stata tuttora definitivamente chiarita [5].

Nell'alcool metilico liquido, A. V. Stuart e G. B. B. M. Sutherland [6] hanno messo in evidenza una banda larga di assorbimento tra 500 e 800 cm^{-1} , centrata a 570 cm^{-1} che essi attribuiscono alla più bassa fondamentale (deformazione O—H perpendicolare al piano C—O—H nelle molecole associate).

J. K. O' Loane [7], con il metodo dei raggi restanti, ha trovato nello spettro del metanolo massimi di assorbimento a 190 , 161 e 121 cm^{-1} , dei quali i nostri spettri in soluzione nel cicloesano hanno permesso di confermare, sia pure a frequenze di poco differenti quello di più alta e quello di più bassa frequenza, a 210 cm^{-1} e 112 cm^{-1} rispettivamente.

Dato che l'ultima vibrazione fondamentale nel metanolo associato è situata, come si è visto sopra, intorno a 600 cm^{-1} , questi assorbimenti di bassa frequenza sono presumibilmente da collegare con vibrazioni intermolecolari

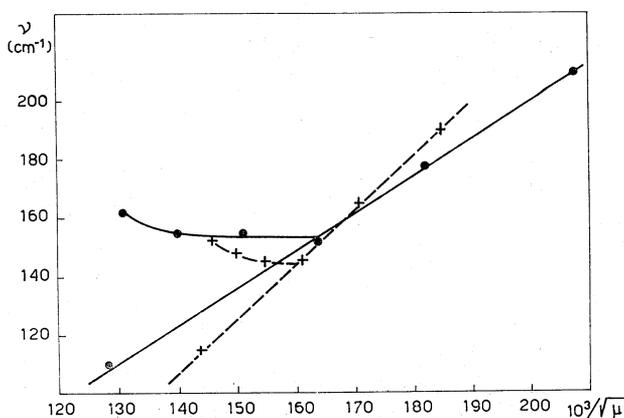


Fig. 1. - Relazione tra la massa ridotta μ (calcolata dalle masse molecolari dei monomeri considerati puntiformi) e la frequenza ν della vibrazione «di valenza» del legame a idrogeno di autoassociazione (●) e di associazione con la piridina (×) per i più semplici acidi monocarbossilici.

degli associati, che potrebbero coesistere in due tipi diversi nella soluzione (ad esempio dimeri e polimeri). Negli spettri in piridina, dove, dato l'eccesso di solvente, il metanolo dà senz'altro associazioni 1 : 1 con questo, sussiste unica la banda di più bassa frequenza, centrata verso $120 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ e notevolmente larga, in quanto l'assorbimento si estende da 50 cm^{-1} ad oltre 250 cm^{-1} .

Nel fenolo i diversi Autori sono in generale d'accordo per attribuire alla più bassa vibrazione fondamentale una frequenza intorno a 240 cm^{-1} . Nel fenolo solido P. Delorme [8] ha misurato due bande di assorbimento nel lontano ultrarosso, la prima abbastanza larga e di media intensità centrata a 170 cm^{-1} e la seconda, più debole, verso 80 cm^{-1} . Questo Autore attribuisce la frequenza a 170 cm^{-1} ad una vibrazione dovuta ad associazione molecolare tramite ponte d'idrogeno $\nu(\text{O}\cdots\text{O})$. A. E. Stanevich [9] ha ottenuto indipendentemente gli stessi risultati sul fenolo cristallino ed ha misurato inoltre

negli spettri ultrarossi del fenolo in soluzione di tetracloruro di carbonio solo una banda di assorbimento molto larga, centrata a $130-140\text{ cm}^{-1}$, che si allarga progressivamente e si sposta verso le frequenze più alte all'aumentare della concentrazione di fenolo. L'attribuzione di questo Autore concorda con quella di P. Delorme: le variazioni di larghezza e di frequenza della banda con la concentrazione vengono attribuite al fatto che possono esistere in soluzione aggregati di complessità variabile e crescente con la concentrazione.

I nostri spettri del fenolo in soluzione in eccesso di piridina mostrano una banda ben definita a 130 cm^{-1} , la cui frequenza non risulta modificata, contrariamente al caso della soluzione in tetracloruro di carbonio, da variazioni di concentrazione del fenolo entro larghi limiti. Questo risultato concorda con il fatto che è possibile con la piridina soltanto un'associazione 1 : 1. Dal valore della frequenza risulta che, data la modesta differenza delle masse molecolari del fenolo e della piridina, la costante di forza del legame $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ è sostanzialmente analoga a quella del legame $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ nelle soluzioni molto diluite in tetracloruro di carbonio, che si può presumere contengano prevalentemente dimeri fenolo-fenolo.

Ringraziamo vivamente il prof. G. B. Bonino per l'interesse dedicato alla presente ricerca.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] V. LORENZELLI, « Ann. Chim. », 53, 1018 (1963); V. LORENZELLI e A. ALEMAGNA, « Comptes rendus », 256, 3626 (1963); V. LORENZELLI e G. RANDI, « Rend. Accad., Lincei », 36, 646 (1964).
- [2] V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, « Ann. Chim. », 53, 213 (1963).
- [3] P. DELORME e V. LORENZELLI, « J. Phys. Radium », 23, 589 (1962).
- [4] G. C. PIMENTEL e A. L. MCCLELLAN, *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman and Comp., San Francisco, 1960.
- [5] M. SAUMAGNE, Tesi, Bordeaux 1961; P. BRUN, R. GAUFRÈS, J. ROUVIÈRE e J. SALVIENIEN, « J. Chimie phys. », 62, 119 (1965).
- [6] A. V. STUART e G. B. B. M. SUTHERLAND, « J. Chem. phys. », 20, 1977 (1952).
- [7] J. K. O'LOANE, « J. Chem. Phys. », 22, 669 (1953).
- [8] P. DELORME, Tesi, Parigi 1963.
- [9] A. E. STANEVICH, « Optics and Spectroscopy », 16, 781 (1964); *ibid.* p. 998.

SUMMARY. — The stretching vibration frequencies of hydrogen bonds between pyridine and some substances having an acid hydrogen have been measured. For a series of organic acids we have observed frequencies not far from those of corresponding self-associated complexes, but indicating generally a greater stability of eteromolecular complexes. The interaction of pyridine with water, methanol and phenol is also discussed.