
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIUSEPPE RANDI, FRANCESCO GESMUNDO

Su alcune manifestazioni di bassa frequenza di ponti d'idrogeno con la piridina

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.1, p. 95–98.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_1_95_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. — *Su alcune manifestazioni di bassa frequenza di ponti d'idrogeno con la piridina* (*). Nota di GIUSEPPE RANDI e FRANCESCO GESMUNDO, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The hydrogen bonding vibration between pyridine and substances with acid hydrogen (pyrrol and tioacetic acid) has been studied. The frequency of pyridine-pyrrol vibration is discussed by comparison with that measured for the autoassociation of pyrrol; for the tioacetic acid the presence of two tautomeric forms, whose equilibrium is influenced by pyridine, is observed.

In un precedente lavoro [1] si erano messi in evidenza e studiati assorbimenti nel lontano ultrarosso attribuibili alla formazione di ponti d'idrogeno tra la piridina e sostanze contenenti un gruppo ossidrilico. Questi assorbimenti si possono considerare caratteristici delle vibrazioni di antitraslazione delle due molecole legate nel complesso, o, secondo una terminologia da noi introdotta [2], delle vibrazioni « di valenza » $\nu(X \cdots Y)$ dei ponti d'idrogeno. Possiamo ora presentare, a conferma dei precedenti, ulteriori risultati sperimentali relativi a sistemi costituiti dalla piridina (donatore di elettroni) e da sostanze contenenti un gruppo NH o SH.

Piridina-pirrolo.

Il sistema piridina-pirrolo si presenta come particolarmente complesso a causa della capacità del pirrolo di autoassociarsi, messa in evidenza da lungo tempo mediante un certo numero di tecniche diverse [3]. Nonostante la notevole mole di dati sperimentali accumulati sulla natura dell'associazione del pirrolo nel liquido puro e nei solventi inerti, la situazione non è ancora del tutto chiara per quanto si riferisce alla struttura geometrica e al grado di complessità degli associati (dimeri o polimeri). Recentemente è stato da noi studiato lo spettro nel lontano ultrarosso del pirrolo puro e in soluzione di CCl_4 [4], ed è stato trovato un assorbimento largo centrato verso 110 cm^{-1} ; anche questo dato, preso isolatamente, non consente di avanzare ipotesi sulla forma di associazione prevalente nel liquido o nelle soluzioni di concentrazione media (concentrazione molare = 0,5).

È invece interessante fare un confronto tra la frequenza del ponte d'idrogeno nel pirrolo e quella misurata nel sistema pirrolo-piridina, per il quale gli spettri ci hanno permesso di misurare il valore di 116 cm^{-1} . Queste due frequenze sono notevolmente vicine se si tiene presente che l'energia di legame

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

(**) Nella seduta dell'11 dicembre 1965.

pirrolo-piridina è di 3,2 Kcal/mole [5], cioè notevolmente più alta di quella di autoassociazione del pirrolo (1 Kcal/mole) [6]. Tenendo conto che le masse delle due molecole sono molto vicine, ci si attenderebbe infatti di trovare una frequenza nettamente diversa per i due casi, molto più elevata per il legame pirrolo-piridina. La spiegazione di questa apparente contraddizione si può trovare se ci si riferisce alla diversità di struttura dei due tipi di associazione.

Il prodotto di interazione piridina-pirrolo è presumibilmente di forma lineare, nella quale l'idrogeno acido pirrolico si lega a ponte all'azoto piridinico. Ciò è dimostrato sia dalle misure di momento dipolare che dal valore alto dell'energia di legame, che sarebbe indubbiamente minore per un complesso ortogonale (interazione con la nuvola di carica π dell'anello come nel caso del benzolo), e cioè di circa 1 Kcal/mole solamente [7].

Per il pirrolo invece il ponte d'idrogeno si stabilisce fra il gruppo NH di una molecola e il sestetto aromatico dell'anello di un'altra molecola, e la struttura risultante può essere quella di un dimero aperto o chiuso, oppure di un polimero [8]. Le misure di momento dipolare sembrano escludere la presenza di forti concentrazioni di dimeri chiusi (praticamente apolari) per cui le forme di associazione più importanti dovrebbero essere i polimeri aperti, dei quali il dimero aperto rappresenta lo stadio di minima complessità. Se si ammette che la quantità di dimero sia piccola, anche perché energeticamente sfavorita, si può senz'altro attribuire la banda osservata al ponte d'idrogeno presente nelle catene polimeriche.

Data la natura dei polimeri del pirrolo non si riesce in essi ad isolare una vibrazione pura del ponte d'idrogeno, come accade nei casi normali dei complessi bimolecolari, in quanto l'oscillazione tipica del ponte d'idrogeno viene ad essere parzialmente una deformazione NH delle molecole adiacenti nella catena.

Riteniamo che questo fatto possa provocare un innalzamento della frequenza che giustificerebbe il valore da noi misurato.

Piridina-acido tioacetico.

L'acido tioacetico può esistere, come i monotioacidi in generale, in due forme tautomere, CH_3COSH e CH_3CSOH , dette rispettivamente forma tiolo e forma tione. Gli spettri ultrarossi studiati da N. Sheppard [9], dimostrano che la sostanza allo stato puro si presenta quasi esclusivamente nella forma tione. Studi condotti successivamente sull'acido tiobenzoico e alcuni derivati sostituiti hanno mostrato come l'equilibrio tra le forme tautomere possa essere influenzato anche in modo sensibilissimo dalla presenza di adatti solventi. Così, ad esempio, nel caso dell'acido tiobenzoico, si è trovato che il contenuto della forma tione passa dall'1% in soluzione benzenica al 25% in diossano ed al 48% in soluzione di alcool etilico [10]. L'esame mediante spettroscopia ultrarossa della frequenza della vibrazione di valenza del gruppo SH dell'acido tioacetico ha mostrato che questa non varia passando dal

liquido puro a soluzioni, anche diluite, in solventi inerti [11]. La costanza osservata per la frequenza dell'oscillazione SH è un indice sicuro della mancanza di ponti d'idrogeno importanti nella forma tiolo dell'acido tioacetico.

Per chiarire la situazione dell'acido tioacetico abbiamo studiato lo spettro nel lontano ultrarosso di sue soluzioni in solventi inerti (cicloesano). Si riscontra un massimo debole, sebbene netto, a circa 170 cm^{-1} . È molto probabile che esso rappresenti la manifestazione del ponte d'idrogeno che si stabilisce tra le molecole della forma tione, presenti in piccola concentrazione, con quelle della forma tiolo, data la molto maggiore capacità dei gruppi OH (di alcoli e di acidi) di formare ponti d'idrogeno rispetto ai gruppi SH. Il valore elevato della frequenza, simile a quello osservato nell'acido acetico normale [12], indica un'energia di legame notevole, quale potrebbe in effetti presentarsi per l'interazione ipotizzata.

Passando ad esaminare le soluzioni di acido tioacetico in piridina, gli spettri mostrano due assorbimenti a frequenze notevolmente differenti: uno netto a 165 cm^{-1} , e un altro della stessa intensità a circa 78 cm^{-1} . In base alle considerazioni precedenti riteniamo che l'assorbimento a più alta frequenza sia attribuibile al legame stabilitosi tra il gruppo OH della forma tione dell'acido e la molecola della piridina. Per il complesso acido acetico-piridina, di struttura analoga, si era misurato infatti un assorbimento a 165 cm^{-1} [1]. Nonostante la piccola concentrazione dell'acido nella soluzione, la quantità della forma tione può diventare sufficiente per dare un effetto sensibile dal punto di vista spettroscopico in seguito allo spostamento dell'equilibrio dovuto alla presenza del solvente. In realtà i solventi che spostano l'equilibrio tra le due forme dei tioacidi verso la forma tione (che, presentando i gruppi OH, ha maggiore capacità di formare ponti d'idrogeno) sono sostanze capaci di fungere da accettrici di protoni, e la loro azione è probabilmente dovuta alla stabilizzazione della forma tione in seguito alla formazione di ponti d'idrogeno. Per quanto concerne il massimo misurato a 78 cm^{-1} , esso è probabilmente dovuto ad un ponte d'idrogeno stabilitosi tra la forma tiolo dell'acido e la piridina: ciò è confermato dalla osservazione di uno spostamento netto della frequenza (80 cm^{-1}) per la vibrazione di valenza del gruppo SH dell'acido tioacetico quando venga sciolto in piridina [11]. La frequenza molto più bassa è da mettere in relazione con la già citata scarsa tendenza dei gruppi SH alla formazione di ponti d'idrogeno.

PARTE SPERIMENTALE.

Piridina e pirrolo erano di provenienza Eastman Kodak e sono stati bidistillati prima dell'uso.

L'acido tioacetico è stato da noi preparato facendo passare dell'idrogeno solforato in una miscela di anidride acetica e cloruro di acetile e successivamente purificato [13].

Gli spettri sono stati misurati da 50 a $150\ \mu$ con uno spettrometro a reticolo da noi realizzato e descritto [14]. Per operare oltre questo limite

abbiamo utilizzato uno spettrometro CAMECA gentilmente messo a nostra disposizione dal prof. J. Lecomte, Direttore del Departement Infrarouge al Laboratoire de Recherches Physiques della Sorbona, al quale desideriamo esprimere la nostra riconoscenza.

Ringraziamo vivamente il prof. G. B. Bonino per l'interesse dedicato al presente lavoro, ed il prof. V. Lorenzelli per i consigli e le discussioni sull'argomento.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] V. LORENZELLI, G. RANDI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », XXXVIII, 693 (1965).
- [2] V. LORENZELLI, G. RANDI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », XXXIV, 269 (1963).
- [3] M. T. SARDINA, C. BONINO, « Boll. Sci. Fac. Chim. Ind., Bologna », 12, 155 (1954); A. M. MARINANGELI, « Ann. Chim. », 44, 211 (1954); P. TUOMIKOSKI, « J. Chem. Phys. », 20, 1054 (1952); *ibid.* 22, 2096 (1954); P. MIRONE « Atti Accad. Naz. Lincei », 11, 365 (1951); N. FUSON, M. L. JOSIEN, R. L. POWELL, E. UTTERBACK, « J. Chem. Phys. », 20, 145 (1952); G. B. BONINO, R. MANZONI-ANSIDEI, « Atti Acc. Naz. Lincei », XXII, 349 (1935); J. A. HAPPE, « J. Phys. Chem. », 65, 72 (1961).
- [4] V. LORENZELLI, A. ALEMAGNA, « Comptes Rendus », 257, 2977 (1963).
- [5] H. J. WIMETTE, R. H. LINNELL, « J. Phys. Chem. », 66, 646 (1962).
- [6] R. H. LINNELL, « J. Chem. Phys. », 21, 179 (1953); S. N. VINOGRADOV, R. H. LINNELL « J. Chem. Phys. », 23, 93 (1955).
- [7] M. GOMEL, H. LUMBROSO, « Bull. Soc. Chim. », 2206 (1962).
- [8] M. GOMEL, H. LUMBROSO, « Bull. Soc. Chim. », 2200 (1962); V. LORENZELLI, A. ALEMAGNA, « Comptes Rendus », 257, 2977 (1963).
- [9] N. SHEPPARD, « Trans. Faraday Soc. », 45, 693 (1949).
- [10] Y. N. SHEINKER, S. T. IOFFE, M. I. KABACHNIK, « Izvest. Akad. Nauk », 1571 (1960).
- [11] W. GORDY, S. C. STANFORD, « J. Amer. Chem. Soc. », 62, 497 (1940).
- [12] V. LORENZELLI, « Ann. Chim. », 53, 1018 (1963).
- [13] H. T. CLARKE, W. W. HARTMAN, « J. Amer. Chem. Soc. », 46, 1731 (1924).
- [14] V. LORENZELLI, G. RANDI, F. GESMUNDO, « Ann. Chim. », 53, 213 (1963).