
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIUSEPPE RANDI, VINCENZO LORENZELLI

**Studio del legame a idrogeno negli acidi
monocarbosilici mediante spettrometria
nell'ultrarosso lontano. - Nota II. Acidi
monoalogenoacetici**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 41 (1966), n.5, p. 338-342.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_5_338_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. — *Studio del legame a idrogeno negli acidi monocarbosilici mediante spettrometria nell'ultravioletto lontano.* — Nota II. *Acidi monoalogenoacetici* (*). Nota di GIUSEPPE RANDI e VINCENZO LORENZELLI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Far infrared spectra of dimer monohaloacids in solution show absorption bands which are attributed to the antisymmetric stretching vibration of the hydrogen bond. The mass dependence of these frequencies shows that the corresponding vibration is not localized, but the localization increases with the mass of the chain.

V. Lorenzelli [1], A. E. Stanevich [2], e più recentemente G.L. Carlson, R.E. Witkowski e W.G. Fateley [3], hanno misurato e discusso lo spettro di assorbimento nel lontano ultravioletto dell'acido acetico gassoso, liquido ed in soluzione di solvente inerte. In ogni caso l'acido acetico esiste prevalentemente sotto forma di dimeri planari, chiusi, di simmetria C_{2h} , formati per legame a idrogeno, nei quali si possono identificare oltre alle vibrazioni interne dei monomeri, sei vibrazioni descrivibili come vibrazioni di traslazione e di rotazione delle due unità monomeriche l'una rispetto all'altra. Per tali vibrazioni T. Miyazawa e K. S. Pitzer [4] hanno calcolato le frequenze a partire dai dati parziali dello spettro ultravioletto e Raman [5], affinando i risultati fino ad ottenere la miglior concordanza con i dati entropici.

L'insieme dei risultati teorici e sperimentali ha confermato che le frequenze delle vibrazioni in questione cadono nella regione del lontano ultravioletto. Abbiamo pertanto intrapreso lo studio in questa regione dei quattro acidi acetici monoalogenosostituiti allo scopo di mettere in evidenza l'influenza della variazione della massa del monomero sulle frequenze di vibrazione « esterne » e particolarmente sulla vibrazione « di valenza » $\nu(O \cdots O)$.

PARTE SPERIMENTALE.

I composti studiati, di origine Serlabo (fluoro e iodoacetico) e Carlo Erba (cloro- e bromo), sono stati accuratamente purificati prima dell'utilizzazione, soprattutto allo scopo di ottenere una completa disidratazione.

Gli spettri sono stati misurati in soluzione benzenica generalmente satura, utilizzando celle a pareti di politene di spessori compresi tra 0,5 e 1,0 mm.

Per la descrizione dello spettrometro a reticolo utilizzato per studiare la regione tra 70 cm^{-1} e 270 cm^{-1} rimandiamo all'articolo originale [6]. Nel corso della ricerca abbiamo operato con una larghezza di fenditura corrispondente ad una risoluzione teorica di circa 5 cm^{-1} in tutta la regione.

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

(**) Nella seduta del 12 novembre 1966.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

Le frequenze dei massimi di assorbimento misurate sugli spettri che abbiamo ottenuto tra 70 cm^{-1} e 270 cm^{-1} per gli acidi studiati in soluzione sono raccolte nella Tabella I.

TABELLA I.

Bande di assorbimento di bassa frequenza (in cm^{-1}) dell'acido acetico e dei suoi derivati monoalogenosostituiti

CH ₃ COOH		FCH ₂ COOH soluzione benzenica	ClCH ₂ COOH soluzione benzenica	BrCH ₂ COOH soluzione benzenica	ICH ₂ COOH soluzione benzenica	Attribuzione
LORENZELLI [1] sol. CCl ₄	CARLSON [3] gas					
		255	235			Vibrazione interna del monomero legato
178	190	142	132	140	160	$\nu(\text{O}\cdots\text{O})$
	168	114				Torsione dell'anello
80	50					Def. O—H—O fuori del piano

Le bande relative alla vibrazione « di valenza » del dimero, considerato come una molecola biatomica ⁽¹⁾, si ritrovano in ogni caso con una notevole intensità negli spettri. Ci sembra peraltro interessante come si è detto nell'introduzione discutere l'andamento delle frequenze in funzione della massa.

Con le limitazioni viste nella Nota precedente, si può ammettere di applicare alle vibrazioni « di valenza » del legame a idrogeno l'espressione classica per le vibrazioni dell'oscillatore armonico biatomico $\nu = (2\pi)^{-1}(K/\mu)^{1/2}$, dove K è la costante di forza dei legami a idrogeno del dimero (per un singolo legame a idrogeno la costante di forza vale dunque $f = K/2$) e μ è la massa ridotta ⁽²⁾.

(1) Un'assimilazione di questo tipo non ha in realtà significato fisico per la vibrazione antisimmetrica attiva in u.r., ma solo è possibile per la vibrazione totalsimmetrica di antitraslazione dei monomeri, attiva in Raman. Tuttavia, dato che le frequenze delle due vibrazioni differiscono di poco, come mostra il confronto dei risultati sperimentali ultrasensibili e Raman [7], questa semplificazione sembra giustificata, come ipotesi di lavoro, per la discussione che segue.

(2) In realtà le vibrazioni del legame a idrogeno sono fortemente anarmoniche ed anche per questa ragione l'utilizzazione della formula semplice è poco giustificata, ancorché sia lecito ritenere che l'anarmonicità della stessa vibrazione non debba variare sensibilmente in una serie omologa quale quella da noi esaminata.

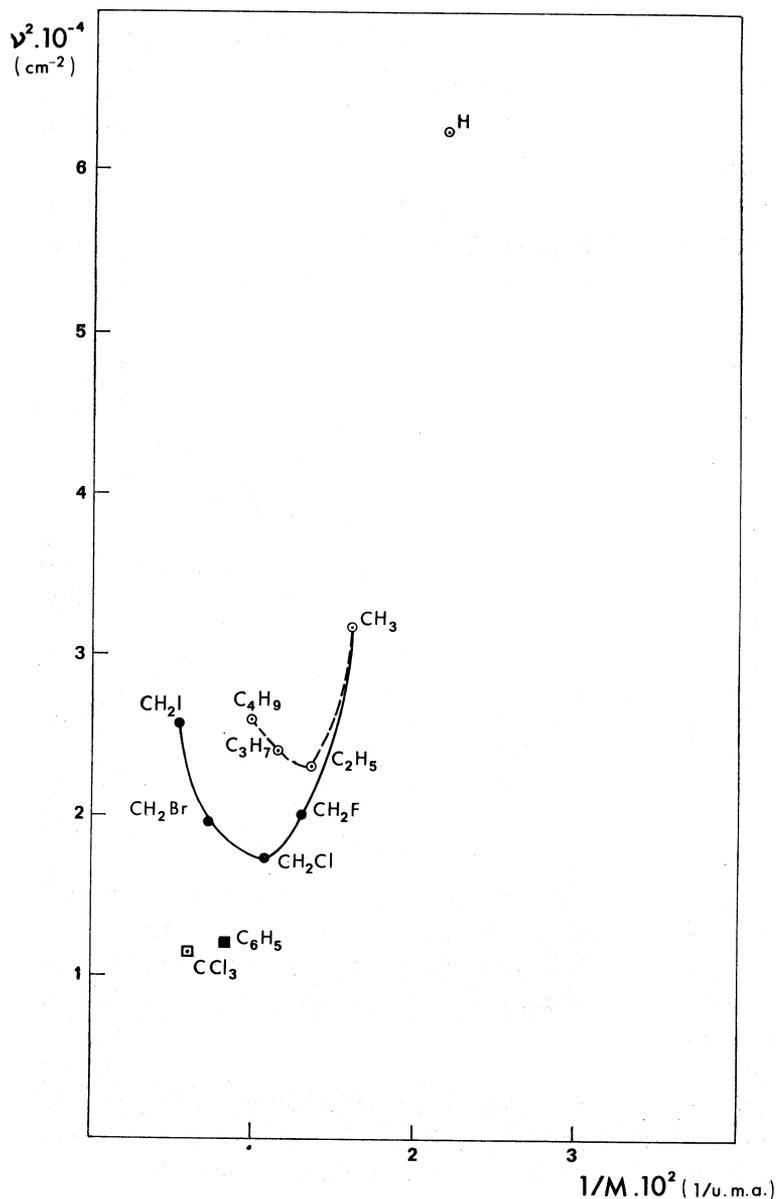


Fig. 1. - Rappresentazione grafica dei quadrati delle frequenze (in cm^{-1}) della vibrazione antisimmetrica « di valenza » del legame a idrogeno negli acidi monocarbossilici dimeri $(\text{RCOOH})_2$ in funzione del reciproco della massa M (in u.m.a.) totale del monomero.

Per ogni punto è indicato il residuo R dell'acido al quale il punto stesso si riferisce. ● questo lavoro; ○ LORENZELLI [1], ■ MAYER [9]; □ STANEVICH [2].

L'utilizzazione della formula può permettere di valutare se la vibrazione « di valenza » del legame a idrogeno è localizzata nell'anello formato dai gruppi carbossilici legati oppure coinvolge l'intera massa molecolare del dimero. Nel primo caso, infatti, la massa ridotta si calcola soltanto dalle masse dei

gruppi carbossilici, e la frequenza non deve variare al variare della massa del residuo ⁽³⁾; nel secondo le frequenze devono diminuire rapidamente al crescere del peso molecolare. L'insieme dei risultati sperimentali reperibili in letteratura, che abbiamo raccolto in fig. 1 sotto forma di grafico rappresentante i quadrati delle frequenze attribuite alla vibrazione $\nu(\text{O}\cdots\text{O})$ in funzione del reciproco della massa molecolare del monomero, sembra indicare una sensibile dipendenza generale della frequenza dalla massa. Dalla pendenza della fascia nella quale sono distribuiti i punti si calcola una costante di forza f di circa $3 \cdot 10^4$ dine/cm.

La dipendenza non sembra lineare (come vorrebbe la formula sopra discussa dell'oscillatore biatomico) ma piuttosto ad andamento parabolico, indicante che l'effetto di massa è anche superiore a quello previsto dalla formula e pertanto la vibrazione non localizzata.

Tuttavia nel caso specifico della serie omologa di acidi mono-alogenocarbossilici da noi studiati, si osserva, a partire dall'acido cloroacetico, un aumento della frequenza $\nu(\text{O}\cdots\text{O})$ all'aumentare della massa dell'alogeno. Tale aumento potrebbe indicare una rilocalizzazione progressiva della vibrazione quando la massa del residuo diviene molto importante rispetto a quella del gruppo carbossilico.

Un effetto analogo si può rilevare nella serie omologa degli acidi alifatici monocarbossilici studiati precedentemente [1]: la frequenza $\nu(\text{O}\cdots\text{O})$ sembra stabilizzarsi praticamente su un valore intorno a $150\text{--}160\text{ cm}^{-1}$ e pare anche risalire lievemente a partire dall'acido propionico. È importante tuttavia osservare che, se le costanti di forza dei legami a idrogeno hanno un valore praticamente costante per gli acidi in questione data la modesta dispersione dei valori misurati per i calori di dissociazione, si possono dare peraltro [8] variazioni rispetto al valore medio nell'intervallo da noi indicato, che potrebbero quindi giustificare le variazioni di frequenza osservate. A parte che, come hanno messo in evidenza R. F. Lake e H. W. Thompson in uno studio nel lontano ultrarosso dei legami a idrogeno negli alcoli [10], l'intera funzione potenziale è in realtà influenzata dalle proprietà specifiche delle molecole interessate nel legame tra cui in particolare l'effetto sterico variabile del residuo.

Riteniamo in conclusione che l'insieme dei risultati discussi permetta tuttavia di affermare che, almeno negli acidi monocarbossilici dimeri, la vibrazione $\nu(\text{O}\cdots\text{O})$ del legame a idrogeno non è generalmente localizzata e può soltanto tendere ad una localizzazione parziale quando la massa del residuo diviene notevolmente elevata.

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

(3) Dato che le costanti di forza sono funzione dei calori di dissociazione dei legami a idrogeno dei dimeri, i quali, in base alle determinazioni eseguite con vari metodi [8], sono praticamente costanti intorno a $6,5\text{--}7,5$ Kcal/mole.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] V. LORENZELLI, « Ann. Chim. », 53, 1018 (1963); Comunicazione al VII Congresso Europeo di Spettroscopia Molecolare, Budapest 1963.
- [2] A. E. STANEVICH, « Opt. i Spektroskopy », Suppl. 2, *Molecular Spectroscopy*, p. 205 (1963); « Opt. and Spectroscopy » (ed. inglese), 16, 243 (1964).
- [3] G. L. CARLSON, R. WITKOWSKI e W. G. FATELEY, « Spectr. Acta », 22, 1117 (1966).
- [4] T. MIYAZAWA e K. S. PITZER, « J. Am. Chem. Soc. », 81, 74 (1959).
- [5] R. C. MILLIKAN e K. S. PITZER, « J. Am. Chem. Soc. », 80, 3515 (1958).
- [6] V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, « Ric. Sci. », (1966).
- [7] V. A. ZIRNIT e M. M. SUSHCHINSKII, « Opt. and Spectr. » (ed. inglese), 16, 490 (1964).
- [8] G. C. PIMENTEL e A. L. MCCLELLAN, *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman and Comp., San Francisco (1960).
- [9] W. MAYER e O. SCHIFFERDECKER, « Spectr. Acta », 18, 709 (1962).
- [10] R. F. LAKE e H. W. THOMPSON, « Proc. Roy. Soc. », 291, 469 (1966).