
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, CONCEZIO FAGNANO, MARIA ANTONIETTA MORELLI, RAFFAELLA TOSI

Contributo allo studio sulle correlazioni fra struttura e proprietà di composti di interesse biologico. Nota I. Spettri Raman e u.r. di acetamide CH_3CONH_2 e del suo emicloridrato $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2\cdot\text{HCl}$.

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 58 (1975), n.6, p. 919–928.
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1975_8_58_6_919_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/>

SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

Chimica. — *Contributo allo studio sulle correlazioni fra struttura e proprietà di composti di interesse biologico. Nota I. Spettri Raman e u.r. di acetamide CH_3CONH_2 e del suo emicloridrato $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$. Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA (*), CONCEZIO FAGNANO (**), MARIA ANTONIETTA MORELLI (***) e RAFFAELLA TOSI (**), presentata (***) dal Socio G. B. BONINO.*

SUMMARY. — I.r. and Raman spectra of acetamide CH_3CONH_2 and its emicloridrate $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ are reported and discussed. I.r. spectra of $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ shows a large and strong absorption about 850 cm^{-1} , which is absent in the i.r. spectrum of CH_3CONH_2 and in the Raman spectra of CH_3CONH_2 and $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$.

Such a band can be attributed to an antisymmetric stretching vibration of $(\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O})^+$ strong symmetric hydrogen bond between the carbonyl groups $\text{>C=O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{O}=\text{C}<$ of the $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2\text{H}^+$ ion, vibration which is allowed in i.r. but not in Raman.

Such a hypothesis agrees with a partial X-ray study of literature on $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ in which is suggested a strong and symmetric hydrogen bonding $\text{>C=O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{O}=\text{C}<$ with $\text{O} \cdots \text{O}$ bond length of $2,4 \text{ \AA}$. It agrees also with the behaviour of δOH deformation vibration and with that of symmetric stretching $\nu\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ vibration.

Tentatively, an attribution of the i.r. and Raman spectra of $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ is given in relation to that of CH_3CONH_2 , considering the symmetry of the C_2 point group for the $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2\text{H}^+$ ion and the coupling of the vibrations through the $(\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O})^+$ strong hydrogen bond.

Le amidi, contenendo il gruppo funzionale —C—N— che è proprio



dei polipeptidi, costituiscono una classe di composti di particolare interesse nello studio sulle correlazioni fra struttura e proprietà di composti biologici.

Si è scelto, in questa Nota, l'acetamide CH_3CONH_2 in quanto si ha indicazione in letteratura [1] della formazione di un emicloridrato $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ con struttura caratterizzata da legami di idrogeno $\text{>C=O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{O}=\text{C}<$ particolarmente forti, cioè con distanza $\text{O} \cdots \text{O}$ di $2,4 \text{ \AA}$ piuttosto corta (rispetto al valore di $\sim 2,8 \text{ \AA}$ dei legami di idrogeno normali) e con una funzione di potenziale probabilmente a singolo minimo.

Ci siamo già interessati, in precedenza, delle manifestazioni spettroscopiche vibrazionali (Raman e u.r.) di legami di idrogeno OHO forti e della

(*) Direttore di ricerca presso il Centro Studi C.N.R. di Chimica e Chimica fisica applicata alle caratteristiche di impiego dei materiali.

(**) Centro Studio per la Spettroscopia Raman di Bologna.

(***) Nella seduta del 10 maggio 1975.

loro implicazione con le proprietà chimiche e chimico-fisiche presentate da alcuni composti che li contengono (acqua « anomala » [2, 3, 4], $\text{HBr} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [3], HBO_2 modificazione cubica [5], soluzioni acquose acide e basiche fortemente concentrate [6]). In questa prima Nota si vuole esaminare il caso dell'emicloridrato $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ dell'acetamide al fine di verificare la natura del legame di idrogeno in questo sistema; successivamente si intende estendere le misure al cloridrato $(\text{CH}_3\text{CONH}_2) \cdot \text{HCl}$ e alle soluzioni acquose acide della stessa amide e quindi al caso del più semplice polipeptide, poliglicina $(-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-)_n$.

PARTE SPERIMENTALE

L'acetamide CH_3CONH_2 , prodotto Erba RP, è stata ricristallizzata da etanolo assoluto per aggiunta di etere etilico anidro [7].

L'emicloridrato è stato preparato [8] saturando una soluzione di acetamide con HCl gassoso in etanolo assoluto ed etere anidro 1:1. Il precipitato cristallino è stato filtrato e conservato in essicatore su P_2O_5 e sotto vuoto (1).

Gli spettri Raman sono stati ottenuti utilizzando uno spettrometro Cary mod. 81 dotato di una sorgente eccitatrice Laser ad Ar^+ ; durante la registrazione il campione è stato mantenuto in capillare chiuso, sotto vuoto.

Gli spettri u.r. sono stati ottenuti utilizzando uno spettrometro ultrarosso Leitz e uno Perkin-Elmer mod. 225; per la preparazione dei campioni è stata usata la tecnica di dispersione in Nujol e Tripen.

DISCUSSIONE

Le amidi presentano due centri strutturali basici che possono essere interessati nell'attacco del protone. Uno è il gruppo $-\text{NH}_2$ e per addizione del protone si ha la formazione di uno ione tipo ammonio; l'altro è il gruppo >C=O e l'addizione del protone conduce alla formazione di uno ione tipo ossonio.

La definizione del centro basico coinvolto nell'attacco del protone nella formazione dei cloridrati delle amidi - in particolare della acetamide - è tuttora molto discussa e combattuta nella letteratura scientifica [9-13]. Mentre da un lato misure di raggi X [1] hanno evidenziato come il protone nell'acetamide emicloridrato $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ si localizzi fra i due ossigeni carbonilici dando origine al catione $(\text{>C=O}-\text{H}-\text{O}=\text{C})^+$ caratterizzato da

(1) Non è stato possibile preparare con lo stesso metodo l'analogo derivato parzialmente deuterato $(\text{CH}_3\text{COND}_2)_2 \cdot \text{DCl}$, ottenendosi un composto spettroscopicamente coincidente con quello relativo alla preparazione di $(\text{CH}_3\text{COND}_2) \cdot \text{DCl}$.

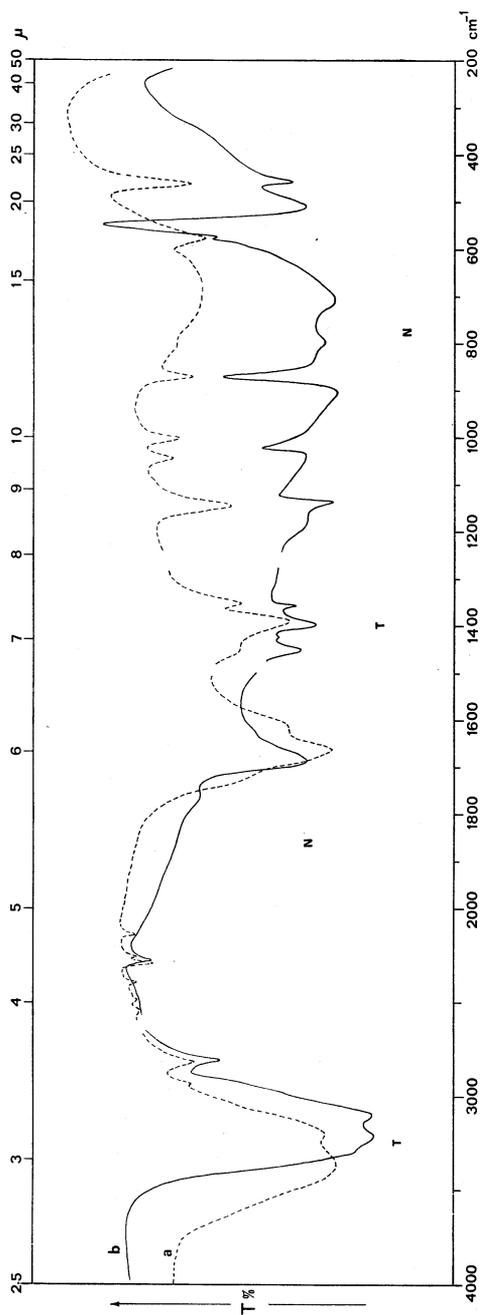
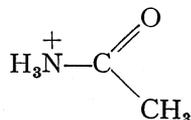
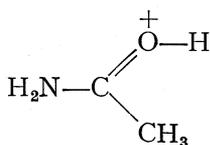


Fig. 2. - Spettri u.r. in emulsione di nujol e tripen di *a*) CH_3CONH_2 ; *b*) $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$.

legame di idrogeno (O—H—O)⁺ molto forte, dall'altro non è ancora ben definita la struttura dell'acetamide cloridrato (CH₃CONH₂)·HCl. E. Spinner [9], sulla base dell'indagine vibrazionale ultrarossa, propone la presenza in questo composto di un catione tipo ammonio



mentre W. Kutzelnigg e R. Mecke [10] propendono - sempre in base alla indagine ultrarossa - per una struttura tipo ossonio.



La questione è estesa anche alle soluzioni acide dell'acetamide, e recenti misure di N.M.R. su CH₃CON¹⁵H₂ hanno messo in evidenza che anche nel caso delle soluzioni acide di acetamide si ha la probabilità di un duplice tipo di protonazione che avviene al gruppo —NH₂ nelle soluzioni acquose e al gruppo >C=O in quelle anidre [11].

In questa prima Nota si è voluto esaminare la questione della protonazione dell'emiacidato dell'acetamide, rimandando a Note successive l'argomento concernente il caso del cloridrato e delle soluzioni acide, acquose e non acquose, dell'acetamide.

Nelle figg. 1 e 2 vengono riportati, rispettivamente, gli spettri Raman e u.r. (fra 4000 e 200 cm⁻¹) di CH₃CONH₂ e di (CH₃CONH₂)₂·HCl, mentre in Tabella I vengono tabulati i numeri d'onda e le intensità relative degli stessi.

Come appare dalla fig. 2, lo spettro u.r. di (CH₃CONH₂)₂·HCl presenta un largo e intenso assorbimento centrato nell'intorno degli 850 cm⁻¹, assorbimento che non è presente nello spettro u.r. di CH₃CONH₂, né corrisponde a bande Raman di CH₃CONH₂ e di (CH₃CONH₂)₂·HCl. Tale assorbimento, già osservato da N. Albert e R. Badger [1b] per lo stesso composto, può essere riferito alla oscillazione νOH antisimmetrica di un legame di idrogeno O—H—O particolarmente forte, di tipo simmetrico.

Dell'argomento ci siamo già interessati in una Nota precedente [3], dove si è discusso come ad un legame di idrogeno di questo tipo corrisponda una funzione di energia potenziale ad un singolo minimo (fig. 3), con barriera di potenziale nulla o con un valore inferiore al livello fondamentale vibrazionale.

La transizione *s* → *a* risulta allora attiva in u.r. ma non in Raman, in accordo con le osservazioni sopra esposte

Legami di idrogeno forti simmetrici sono stati riscontrati nei sali acidi carbossilici di formula MHA_2 e la loro struttura è stata determinata per mezzo di accurate misure di diffrazione di raggi X [14-19]. Su sette casi esaminati [20], cinque presentano una simmetria di «sito» sullo ione $(A-H-A)^-$ di tipo C_i (identità E, centro di simmetria i), mentre gli altri due sono caratterizzati dalla simmetria C_2 (identità E, asse binario C_2).

Si può pertanto ritenere che la simmetria di sito C_i è la più probabile a rappresentare la simmetria di uno ione isolato $(A-H-A)^-$, caratterizzato da legami di idrogeno simmetrici, nel solido MHA_2 , e assumere, in analogia, tale simmetria valida anche per lo ione in esame $(CH_3CONH_2)_2H^+$ nel solido $(CH_3CONH_2)_2 \cdot HCl$.

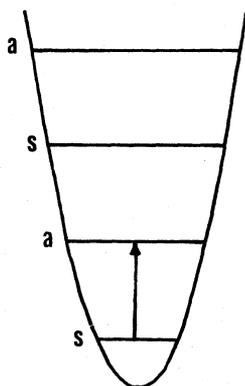
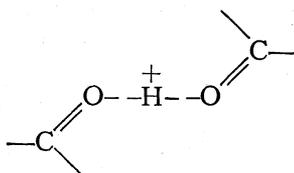


Fig. 3.

L'approssimazione di isolare, nello studio vibrazionale, lo ione dal resto del solido risulta inoltre ragionevole se si considera che le interazioni che sussistono all'interno dello ione sono molto più forti di quelle esterne.

Per lo ione



considerato nella ipotetica simmetria di sito C_i sussistono 51 oscillazioni, 24 di tipo A_g e 27 di tipo A_u , le prime attive in Raman, le seconde in u.r. Tali oscillazioni si possono a loro volta distinguere nelle 21 oscillazioni della molecola di acetamide, le quali accoppiandosi fra loro originano $21 + 21$ oscillazioni (21 di tipo A_g e 21 di tipo A_u) alle quali devono essere aggiunte le 3 oscillazioni del gruppo OH (di tipo A_u) e le 6 oscillazioni (3 di tipo A_g e 3 di tipo A_u) del legame di idrogeno $O \cdots O$

Un tentativo di assegnazione delle principali bande dello ione



è riportato nella Tabella I, dove vengono anche riportate le assegnazioni delle bande dell'acetamide in accordo con quelle note in letteratura [7, 10, 21, 22] ⁽²⁾.

Come si può osservare dalla Tabella I, passando dall'acetamide allo ione le oscillazioni dei gruppi NH_2 , CO , CN e CC risultano fortemente perturbate in accordo con la struttura proposta per lo ione da misure di raggi X. Altre oscillazioni, in particolare quelle dei gruppi CH_3 , sono assai meno perturbate, mentre quelle a più basse frequenze e riferibili a oscillazioni di deformazione perdono in larga misura il significato di oscillazione di gruppo nella molecola dello ione, causa anche un diverso accoppiamento con le oscillazioni dello scheletro nella molecola dello ione.

In particolare, per quanto riguarda le oscillazioni $\nu_s\text{NH}_2$, νCO , νCN e νCC si osserva uno sdoppiamento delle bande degli spettri dello ione $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2\text{H}^+$, risultando una componente attiva solo in Raman (quella di tipo Ag) ed una solo in u.r. (quella di tipo Au), in accordo con l'ipotesi di una simmetria di sito C_i supposta per lo ione.

Nel caso della oscillazione νCO , l'attacco del protone agli ossigeni carbonilici dovrebbe comportare una diminuzione della frequenza di entrambe le componenti (Ag e Au), risultando diminuita la costante di forza del legame. L'innalzamento della componente attiva in u.r. ($1690f$, $1665f \text{ cm}^{-1}$) può essere tuttavia interpretato, in analogia con quanto osservato da A. Novak [24] nel caso dello ione $([\text{CH}_3\text{COO}]_2\text{H})^-$ caratterizzato da legame di idrogeno $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ forte simmetrico, per mezzo di un accoppiamento fra la componente νCO e la oscillazione di deformazione δOH del legame di idrogeno forte, che nel caso dello ione $([\text{CH}_3\text{COO}]_2\text{H})^-$ è stata localizzata a 1542 cm^{-1} solo nello spettro a bassa temperatura.

L'analogia banda δOH per lo ione $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2\text{H}^+$ non risulta facilmente individuabile nello spettro u.r., e nemmeno in quello alla temperatura dell'azoto liquido, risultando probabilmente ricoperta da altro assorbimento.

La presenza di un legame di idrogeno forte $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ simmetrico in $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2\text{H}^+$ è tuttavia confermata dal largo e forte assorbimento centrato a $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ e che è stato attribuito alla oscillazione νOH asimmetrica. Inoltre compare a 1190 cm^{-1} nello spettro u.r. dello ione una banda di media intensità, che si intensifica notevolmente - spostandosi verso le più alte frequenze (a 1206 cm^{-1}) - alla temperatura dell'azoto liquido e che può essere ragionevolmente attribuita, in accordo con le osservazioni di A. Novak e Coll. [24, 25-27] sulle deformazioni di legami di idrogeno forti, ad una oscillazione di deformazione OH fuori del piano.

(2) L'acetamide può esistere allo stato solido in due modificazioni polimorfe cristalline: α (trigonale) e β (ortorombica).

La modificazione α è la forma stabile che si ottiene per normale cristallizzazione, mentre la modificazione β si ottiene per cristallizzazione dal fuso [23]. È noto inoltre come la modificazione β si trasformi nella α durante la preparazione del campione per l'u.r. usando il metodo della dispersione in Nujol e Tripen [22].

Gli spettri riportati in questa Nota si riferiscono alla modificazione polimorfa α .

TABELLA I.

Spettri u.r. e Raman di CH₃CONH₂ e (CH₃CONH₂)₂·HCl cristallini.

Assegnazioni	CH ₃ CONH ₂		(CH ₃ CONH ₂) ₂ ·HCl		Assegnazioni
	Raman	u.r.	Raman	u.r.	
	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	
ν_{as} NH ₂	3347 <i>m, l</i>	3360 <i>ff</i>	3290 <i>m</i>	3280 <i>fl</i>	} ν_{as} NH ₂
			3220 <i>m</i>	3220 <i>ff</i>	
ν_s NH ₂	3161 <i>f, l</i>	3190 <i>f</i>	3146 <i>f, l</i>	3110 <i>ff</i>	} ν_s NH ₂ Au ν_s NH ₂ Ag
ν_{as} CH ₃ ^{A1, A11}	3024 <i>dd</i>		3010 <i>f</i>		} ν_{as} CH ₃
	2979 <i>d, fl</i>		2980 <i>f</i>	2990 <i>fl</i>	
ν_s CH ₃	2936 <i>ff</i>	2925 <i>dd</i>	2932 <i>ff</i>	2930 <i>fl</i>	} ν_s CH ₃
	2851 <i>dd</i>		2845 <i>dd</i>		
		2813 <i>d</i>	2821 <i>dd</i>		
				2810 <i>d</i>	
	2707 <i>dd</i>		2721 <i>d</i>		
		2540 <i>dd</i>			
		2500 <i>dd</i>			
		2395 <i>dd</i>			
		2288 <i>d</i>		2280 <i>d</i>	
		2250 <i>dd</i>			
		2138 <i>dd</i>			
		1730 <i>fl</i>		1765 <i>d</i>	
ν CO	1679 <i>dd</i>			1690 <i>f</i>	} ν CO Au
		1665 <i>ff</i>		1665 <i>fl</i>	
	1641 <i>d</i>		1648 <i>dd, l</i>		
				1630 <i>d, fl</i>	δ NH ₂ Au
δ NH ₂	1588 <i>m</i>	1615 <i>fl</i>			

Segue: TABELLA I

CH ₃ CONH ₂			(CH ₃ CONH ₂) ₂ ·HCl			
Assegnazioni	Raman	u.r.	Raman	u.r.	Assegnazioni	
			1575 <i>d, l</i>		δNH ₂ Ag	
			1481 <i>f</i>		νCO Ag	
δ _{as} CH ₃ ^{A₁, A₁₁}	1454 <i>dd</i>	1458 <i>fl</i>		1458 <i>m</i>	} δ _{as} CH ₃	
			1433 <i>fl</i>	1430 <i>dd</i>		
			1418 <i>f</i>		νCN Ag	
νCN	1405 <i>m, l</i>	1393 <i>f</i>		1402 <i>m</i>	νCN Au	
δ _r CH ₃	1356 <i>m</i>	1354 <i>m</i>	1372 <i>m</i>	1363 <i>d</i>	δ _r CH ₃	
				(1230 <i>d, l</i>)		
				1190 <i>m, fl</i>	def. OH Au	
ρNH ₂	1153 <i>f</i>	1145 <i>f</i>	1149 <i>f</i>	1135 <i>m</i>	ρNH ₂	
ρCH ₃ ^{A₁₁}		1045 <i>d</i>	} 1059 <i>dd</i>	(1050 <i>fl</i>)	} ρCH ₃	
				1030 <i>m</i>		1025 <i>m</i> (*)
ρCH ₃ ^{A₁}	1006 <i>dd</i>	1000 <i>d</i>		(985) <i>fl</i>		
				910 <i>f</i>		
			889 <i>ff</i>		νCC Ag	
νCC	880 <i>ff</i>	870 <i>m</i>		875 <i>f</i> (*)	νCC Au	
τNH ₂	804 <i>dd</i>	808 <i>fl</i>	804 <i>d, l</i>	800 <i>m</i>		
			714 <i>d, l</i>	710 <i>f, l</i>		
ωNH ₂	696 <i>dd</i>	~700 <i>f, l</i>	661 <i>d, l</i>	(670 <i>d</i>)		
πCO	584 <i>f</i>	580 <i>m</i>	588 <i>d, l</i>	} 580 <i>fl</i>		
						550 <i>ff</i> (*)
				510 <i>f</i>		
πCC	} 466 <i>fl</i>	} 460 <i>f</i>	472 <i>ff</i>	455 <i>m</i>		
			457 <i>m</i>			
			383 <i>dd</i>	385 <i>dd</i>	365 <i>d, l</i>	
			320 <i>d, l</i>		νO-H-O Ag	

ff = fortissima; *f* = forte; *m* = media; *d* = debole; *dd* = debolissima; *fl* = flessio.
 (*) bande « negative » o di « trasmissione ».

I valori entro parentesi tonde si riferiscono a bande poco visibili nello spettro a temperatura ambiente, ma che si evidenziano in quello a bassa temperatura.

Inoltre, il fatto che tale oscillazione non compaia nello spettro Raman è in accordo con la simmetria supposta per lo ione in esame. Anche la banda osservabile a 320 cm^{-1} nello spettro Raman ma non in quello u.r. di $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2\text{H}^+$ può essere attribuita al legame di idrogeno $\text{O}-\overset{+}{\text{H}}-\text{O}$ forte simmetrico, essendo presente alla stessa frequenza nello spettro Raman di $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}]^-$ una analoga banda, attribuita alla oscillazione $\nu\text{O}-\overset{+}{\text{H}}-\text{O}$ [24].

Per quanto riguarda le oscillazioni $\nu_s\text{NH}_2$, νCN e νCC dello ione $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2\text{H}^+$, contrariamente al caso della oscillazione νCO , la componente attiva in Raman risulta localizzata a più alta frequenza rispetto alla componente attiva in u.r. Un analogo comportamento è stato osservato per l'oscillazione νCC dello ione $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}]^-$ [24]. Inoltre, l'oscillazione νCN risulta assai meno rinforzata di quanto ci si dovrebbe aspettare per l'abbassamento proposto per la frequenza dell'oscillazione νCO . Infatti, l'attacco del protone agli ossigeni carbonilici, comportando un indebolimento del legame carbonilico, dovrebbe contemporaneamente rinforzare il legame CN per coniugazione.

Osserviamo, a questo riguardo, che nello spettro u.r. del sale sodico dell'acetamide $(\text{CH}_3\text{CONH})^-\text{Na}^+$ [10] si nota una forte diminuzione della frequenza dell'oscillazione νCO (che si sposta a 1550 cm^{-1}), ma un assai minore aumento di quella νCN (che si sposta a 1437 cm^{-1}). Inoltre, negli spettri u.r. dell'acetamide parzialmente deuterata CH_3CONHD , a seconda della geometria *cis* o *trans* assunta dalla molecola si nota un diverso grado di accoppiamento fra le oscillazioni νCN e δNH [21, 22]. In particolare, nel caso dell'isomero *trans* l'accoppiamento da origine a due bande, a 1530 e a 1328 cm^{-1} , la prima delle quali è prevalentemente una oscillazione δNH , mentre la seconda è prevalentemente νCN .

Un analogo comportamento potrebbe essere anche prospettato per lo ione $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2\text{H}^+$, a seconda della posizione assunta dal gruppo NH_2 rispetto a quello CO. Non va tuttavia scartata, a priori, l'ipotesi che lo scarso aumento osservato per la frequenza νCN dello ione rispetto alla forte diminuzione di quella νCO possa essere in parte attribuito ad una parziale perdita di coniugazione fra l'azoto e il carbonio, sia a causa di fenomeni di impedimento sterico nella molecola dello ione, sia in virtù di un parziale impegno della coppia elettronica dell'azoto da parte del protone impegnato nel ponte $\text{O}-\overset{+}{\text{H}}-\text{O}$.

Va notato infine che lo spettro u.r. di $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2\text{H}^+$ presenta alcune bande « negative » o di « trasmissione », segnate con un asterisco in Tabella I. Tali bande sono interpretabili, in analogia con l'ipotesi avanzata da J. C. Evans [28] e con quanto osservato da A. Novak per $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}]^-$, per mezzo di una risonanza fra due livelli fondamentali di cui uno largo. In particolare, la banda a 875 cm^{-1} può essere interpretata in questo modo, cioè come una risonanza fra la oscillazione νOH (largo assorbimento centrato a $\sim 850\text{ cm}^{-1}$) e quella νCC antisimmetrica.

Gli Autori ringraziano vivamente il prof. G. B. Bonino per i consigli ed i suggerimenti dati nel corso della ricerca, e il prof. G. Semerano, Direttore dell'Istituto Chimico « G. Ciamician » dell'Università di Bologna, per aver favorito la stessa mettendo a disposizione le apparecchiature necessarie.

BIBLIOGRAFIA

- [1a] W. J. TAKEI (1957) – Ph. D. thesis, California Institute of Technology.
[1b] N. ALBERT e R.M. BAGDER (1958) – « J. Chem. Phys. », 29, 1193.
[2] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO (1970) – « Rend. Accad. Naz. Lincei », 48, 427.
[3] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e C. FAGNANO (1971) – « Rend. Accad. Naz. Lincei », 50, 140.
[4] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO (1974) – « Rend. Accad. Naz. Lincei », 56, 931.
[5] Dati non ancora pubblicati.
[6] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. FAGNANO (1974) – « Rend. Accad. Naz. Lincei », 56, 787.
[7] I. SUZUKI (1962) – « Bull. Chem. Soc. Japan », 35, 1279.
[8] A. STRECKER (1857) – « Ann. Chem. (Liebigs) », 103, 322.
[9] E. SPINNER (1959) – « Spectrochim. Acta », 15, 95.
[10] W. KUTZELNIGG e R. MECKE (1962) – « Spectrochim. Acta », 18, 549.
[11] M. LILER (1971) – « Chem. Commun. », 115.
[12] J. W. O. TAM e I. M. KLOTZ (1973) – « Spectrochim. Acta », 29A, 633.
[13] P. COMBELAS e C. GARRIGOU-LAGRANGE (1974) – « Spectrochim. Acta », 30A, 550.
[14] J. C. SPEAKMAN e H. H. MILLS (1961) – « J. Chem. Soc. », 1164.
[15] H. H. MILLS e J. C. SPEAKMAN (1963) – « J. Chem. Soc. », 4355.
[16] L. GOLIC e J. C. SPEAKMAN (1965) – « J. Chem. Soc. », 2530.
[17] L. MANOIJLOVIĆ e J. C. SPEAKMAN (1967) – « J. Chem. Soc. », 971, A.
[18] L. MANOIJLOVIĆ e J. C. SPEAKMAN (1968) – « Acta Cryst. », 24, 323.
[19] L. MANOIJLOVIĆ (1968) – « Acta Cryst. », 24, 326.
[20] J. C. SPEAKMAN (1967) – « Chem. Comm. », 32.
[21] T. UNO, K. MACHIDA e Y. SAITO (1969) – « Bull. Chem. Soc. Japan », 42, 897.
[22] T. UNO, K. MACHIDA e Y. SAITO (1969) – « Spectrochim. Acta », 27A, 833.
[23] W. C. HAMILTON (1962) – « Acta Cryst. », 13, 866.
[24] A. NOVAK (1972) – « J. Chim. Phys. », 69, 1615.
[25] A. NOVAK, P. SAUMAGNE e L. D. C. BOK (1963) – « J. Chim. Phys. », 60, 1385.
[26] A. LAUTIE e A. NOVAK (1968) – « J. Chim. Phys. », 65, 1359.
[27] J. DE VILLEPIN e A. NOVAK (1971) – « Spectrochim. Acta », 27A, 1259.
[28] J. C. EVANS (1962) – « Spectrochim. Acta », 18, 507.