

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI  
**RENDICONTI**

---

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

**Spettri Raman e ultrarossi di soluzioni anidre  
concentrate di acido cloridrico in metanolo**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 61 (1976), n.5, p. 465–469.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1976\\_8\\_61\\_5\\_465\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1976_8_61_5_465_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.** — *Spettri Raman e ultrarossi di soluzioni anidre concentrate di acido cloridrico in metanolo.* Nota preliminare (\*) di ALESSANDRO BERTOLUZZA (\*\*), MARIA ANTONIETTA BERTOLUZZA MORELLI (\*\*), CONCEZIO FAGNANO (\*\*\*) e M. RAFFAELLA TOSI (\*\*\*), presentata dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Raman and i.r. spectra of anhydrous hydrogen chloride solutions in methanol are preliminarily anticipated in a program of vibrational studies on strong hydrogen bond.

The spectra evidence the formation of  $H^+(CH_3OH)_n$  protonated species corresponding to that  $H^+(H_2O)_n$  that we have observed in the Raman spectra of aqueous hydrogen chloride solutions, and they show an analogous behaviour.

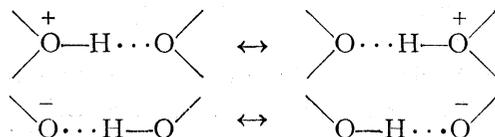
We shall give more detailed references in a next work.

In una serie di ricerche vibrazionali [1-10] ci stiamo da tempo interessando al problema delle manifestazioni spettroscopiche ultrasottili e Raman (laser) di legami di idrogeno forti.

L'argomento ci è stato suggerito partendo da alcune nostre considerazioni sul problema della cosiddetta acqua anomala o polimerica [1-4], in cui si ipotizzava una modificazione della « forza » dei legami di idrogeno in associazioni di molecole d'acqua in presenza di centri proton-donatori o proton-accettori (superficiali o in soluzione), dipendente dall'interazione acqua-centro.

Per verificare questa ipotesi abbiamo esteso l'indagine vibrazionale a sistemi quali  $HBr \cdot 4 H_2O$  [4], le soluzioni acquose a diversa concentrazione di acidi e basi forti inorganici [5], l'emicleoridrato di acetamide  $(CH_3CONH_2)_2 \cdot HCl$  [6] e le soluzioni acquose acide della stessa [7], l'aspirina  $C_6H_4(OCOCH_3)CO_2H$  e il « diaspirinato » di H e K  $C_6H_4[(OCOCH_3)CO_2]_2HK$  in relazione anche al loro meccanismo di azione farmacologico [8], la modificazione cubica dell'acido metaborico III [9], il sistema  $Na_2CO_3-NaHCO_3-H_2O$  [10].

Per quanto riguarda le soluzioni acquose a diversa concentrazione di acidi e basi forti inorganici, le misure da noi eseguite in Raman (laser) e nell'u.r. prossimo sono state riferite alla formazione di ioni  $H^+(H_2O)_n$  e  $OH^-(H_2O)_n$  (originatisi per interazione di molecole d'acqua con centri proton-donatori  $H^+$  e centri proton-accettori  $OH^-$ ) caratterizzati da legami di idrogeno forti



(\*) Pervenuta all'Accademia il 4 ottobre 1976.

(\*\*) Cattedra di Chimica della Facoltà di Medicina e Chirurgia dell'Università di Bologna.

(\*\*\*) Centro di Studio per la Spettroscopia Raman dell'Università di Bologna.

e da una funzione di potenziale a doppio minimo e relativa bassa barriera, e interpretate alla luce dei fenomeni (polarizzabilità, interazione con forze di dipolo indotto con il solvente e di dispersione protonica fra loro) avanzati da G. Zundel nello studio di quell'assorbimento continuo osservato nell'ultravioletto a partire dai  $3000\text{ cm}^{-1}$ , per la prima volta da T. Ackermann per le soluzioni acquose concentrate di acidi e basi forti inorganici [11].

I risultati della nostra indagine Raman sono stati confermati in un lavoro, pubblicato successivamente, di G. Zundel *et al.* [13], riguardante gli spettri Raman di soluzioni acquose di acido cloridrico.

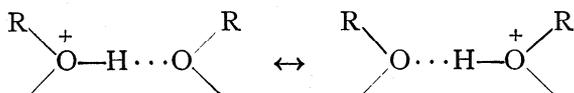
A proseguimento di questo indirizzo di ricerca, abbiamo esteso l'indagine vibrazionale alle soluzioni anidre acide (e basiche) di alcoli, in particolare modo l'alcool metilico, data la stretta analogia della molecola dell'alcool con quella dell'acqua nella formazione di legami di idrogeno forti con centri  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ .

In questa Nota desideriamo riportare, in via preliminare, gli spettri Raman (fig. 1) e u.r. (fig. 2) di alcool metilico e delle sue soluzioni fortemente concentrate in HCl, rimandando in altra sede una più estesa descrizione delle misure e discussione delle stesse.

Lo spettro u.r. della soluzione 12,4 N di HCl in alcool metilico anidro mostra chiaramente la presenza di quell'assorbimento continuo, a partire dai  $3000\text{ cm}^{-1}$  ed estendentesi verso i più bassi numeri d'onda, tipico delle soluzioni acquose concentrate di acidi inorganici.

Anche lo spettro Raman della stessa soluzione evidenzia la presenza di una larga banda centrata a  $\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ , che si sostituisce a quella presente a  $\sim 3350\text{ cm}^{-1}$  nello spettro Raman dell'alcool metilico anidro puro, attribuita all'oscillazione  $\nu\text{OH}$  di molecole di alcool tra loro interagenti con ponti a idrogeno [14].

La stretta analogia con il comportamento u.r. e Raman delle soluzioni acquose concentrate di HCl, giustifica l'attribuzione dei fenomeni ora evidenziati alla formazione di ioni  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ , analoghi a quelli  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ , pure caratterizzati da legami di idrogeno forti



e la loro interpretazione alla luce della forma della curva di energia potenziale di tali legami, della loro polarizzabilità, delle forze di interazione di dipolo indotto e di dispersione protonica, tenendo conto dell'effetto comportato dal radicale metile.

In letteratura vi è soltanto un'indicazione della presenza di un tale assorbimento continuo nello spettro u.r. di HCl in metanolo [12]<sup>(1)</sup>, mentre non era ancora noto lo spettro Raman.

(1) Meglio descritti sono invece gli spettri u.r. di acido *p*-toluensolfonico in  $\text{CH}_3\text{OH}$  [15].

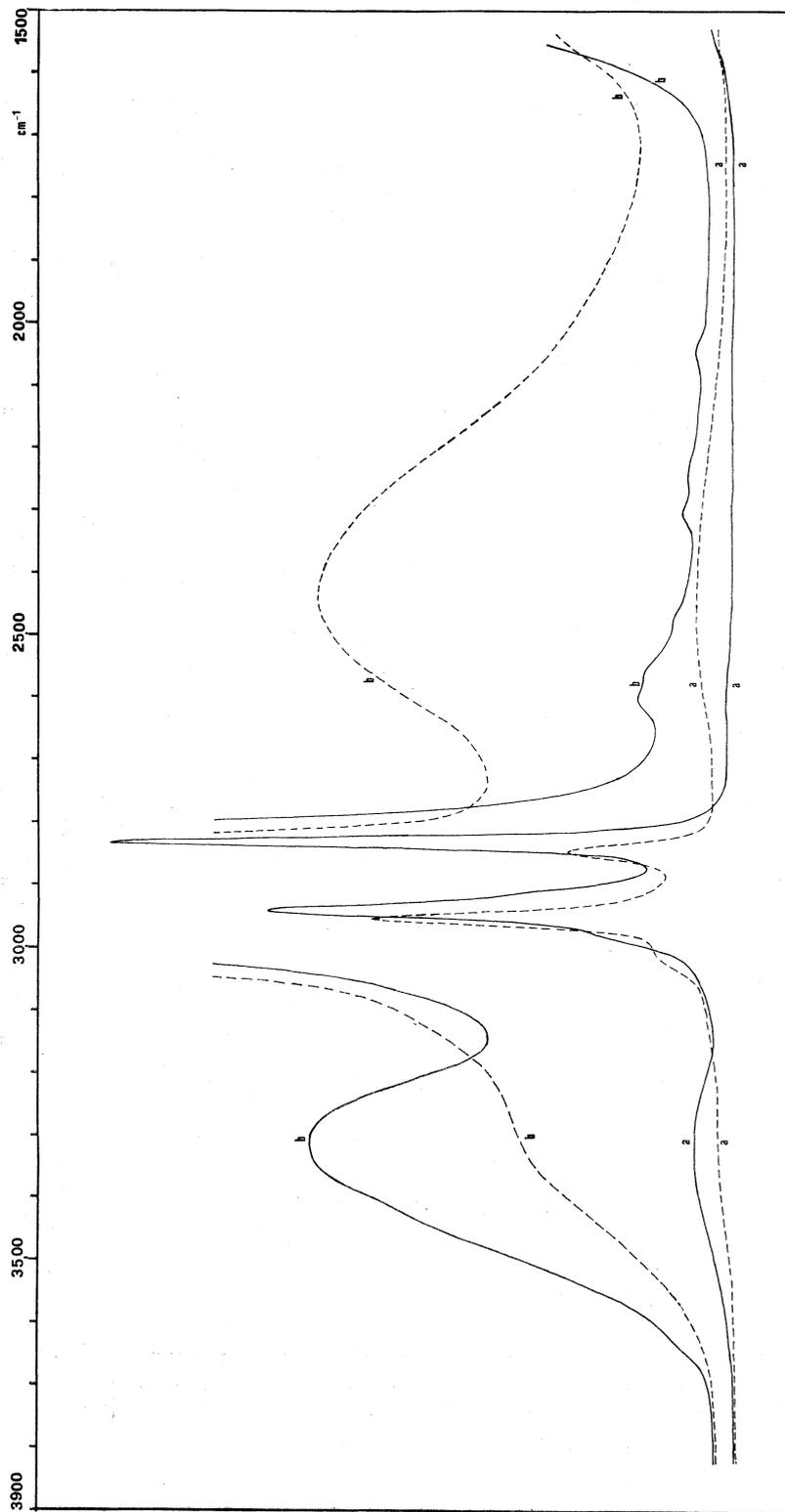


Fig. 1. - Spettri Raman di: —  $\text{CH}_3\text{OH}$  liquido; - - - soluzione 12,4 N di  $\text{HCl}$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; a due diverse amplificazioni ( $\alpha$ ,  $\delta$ )

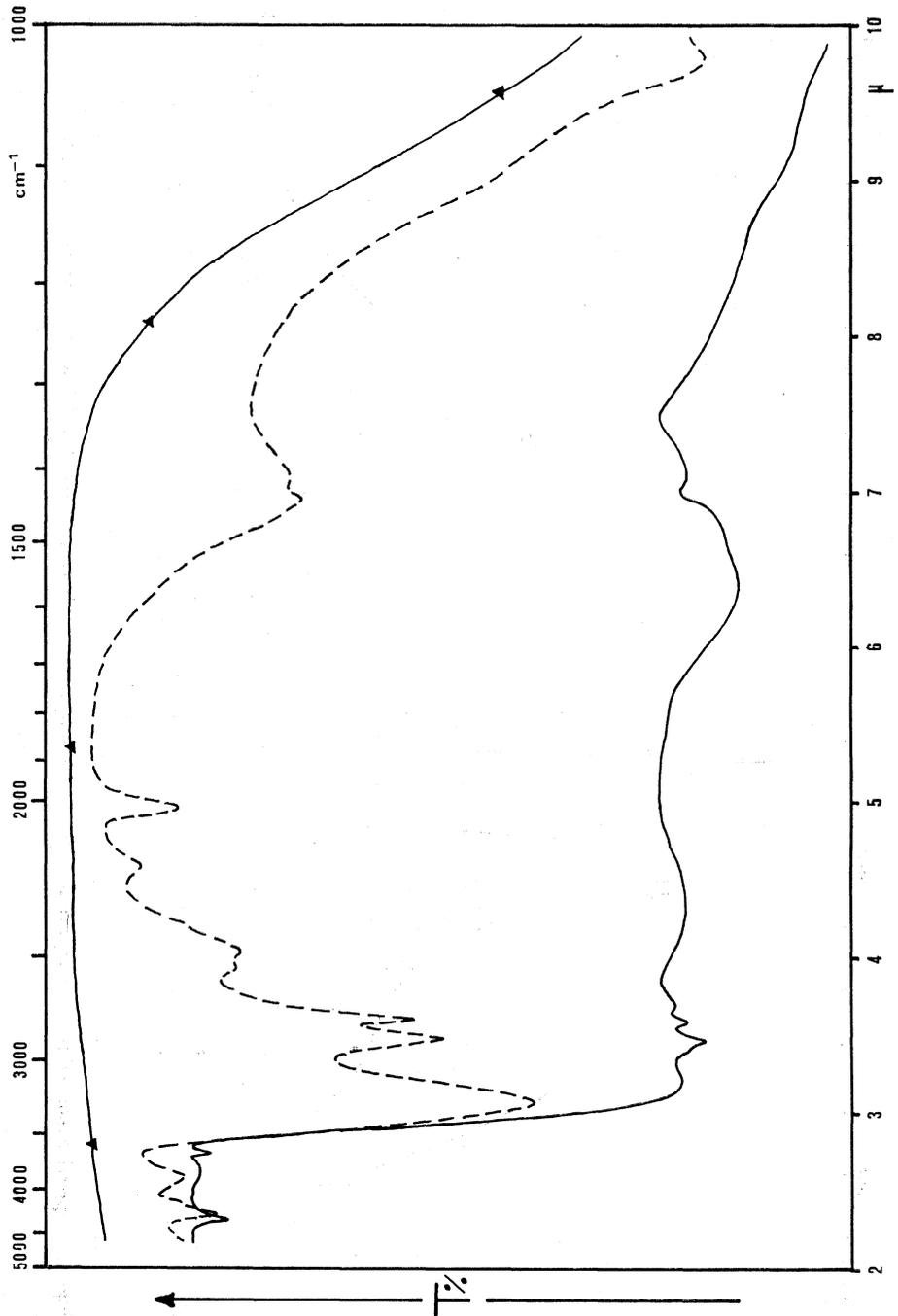


Fig. 2. - Spettri u.r. di: --- CH<sub>3</sub>OH liquido; — soluzione 1,2,4 N di HCl in CH<sub>3</sub>OH; -▲-▲- finestre di CaF<sub>2</sub>.

Gli Autori ringraziano vivamente il prof. G. B. Bonino per i consigli e i suggerimenti mostrati non solo a questa ricerca, ma a tutto il programma in cui essa si inserisce, e ringraziano il prof. G. Semerano, direttore dell'Istituto Chimico « G. Ciamician » e del Centro di Studi per la Spettroscopia Raman dell'Università di Bologna, per averla favorita mettendo a disposizione le apparecchiature necessarie.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO (1970) - « Rend. Accad. Naz. Lincei », 48, 427.
- [2] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e M. A. BERTOLUZZA MORELLI (1970) - « Rend. Accad. Naz. Lincei », 49, 100.
- [3] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO (1974) - « Rend. Accad. Naz. Lincei », 56, 931.
- [4] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e C. FAGNANO (1971) - « Rend. Accad. Naz. Lincei », 50, 140.
- [5] A. BERTOLUZZA, M. A. MORELLI BERTOLUZZA e C. FAGNANO (1974) - « Rend. Accad. Naz. Lincei », 56, 1.
- [6] A. BERTOLUZZA, C. FAGNANO, M. A. MORELLI e R. TOSI (1975) - « Rend. Accad. Naz. Lincei », 58, 919.
- [7] A. BERTOLUZZA, C. FAGNANO, M. A. MORELLI e R. TOSI (1976) - *Contributo allo studio sulle correlazioni fra struttura e proprietà di composti di interesse biologico*. Nota II. *Spettri Raman di acetamide in soluzioni acquose acide per acido cloridrico*, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 60, 135.
- [8] A. BERTOLUZZA, C. FAGNANO, M. A. MORELLI e R. TOSI - *Contributo allo studio sulle correlazioni fra struttura e proprietà di composti di interesse biologico*. Nota III. *Caratterizzazione spettroscopica Raman e u.r. di legami di idrogeno forti presenti nella struttura dell'aspirina e derivati in relazione alla loro azione inibitrice sulla biosintesi delle prostaglandine*, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 60, 462.
- [9] Risultati non ancora pubblicati.
- [10] Risultati non ancora pubblicati.
- [11] T. ACKERMANN (1961) - « Z. Physik. Chem. », 27, 253.
- [12] G. ZUNDEL (1969) - *Hydratation and Intermolecular Interaction*, Academic Press, N.Y.
- [13] I. PERNOLL, U. MAIER, R. JANOSSEK e G. ZUNDEL (1975) - « J. Chem. Soc., Faraday Trans., II », 71, 201.
- [14] M. FALK e E. W. HALLEY (1961) - « J. Chem. Phys. », 34, 1554.
- [15] I. KAMPSCHULTE-SCHEUING e G. ZUNDEL (1970) - « J. Phys. Chem. », 74, 2363.