

6. Leonello PAOLONI. — Sui composti contenenti l'anello della triazina simmetrica. — Nota I. La s-triazina.

Riassunto. — La molecola della s-triazina (1-3-5-triazina) è stata studiata secondo il metodo detto degli orbitali molecolari nella sua approssimazione più semplice.

Lo studio del diagramma molecolare calcolato conduce ad un accordo soddisfacente con le proprietà chimiche e fisiche della sostanza e con quelle osservate nei suoi derivati.

Résumé. — La molécule de s-triazine (1-3-5-triazine) a été étudiée selon la méthode des orbitales moléculaires dans sa plus simple approximation.

L'étude du diagramme moléculaire calculé conduit à un accord satisfaisant avec les propriétés chimiques et physiques de la substance et avec celles que l'on a observées dans ses dérivés.

Summary. — The s-triazine (1-3-5-triazine) molecule was studied according to the molecular orbital method in its most simple approximation.

Study of the calculated molecular diagram leads to a satisfactory agreement with the chemical and physical properties of the substance and with those observed in its derivatives.

Zusammenfassung. — Das Molekül von S-Triazin (1-3-5-Triazin) wurde nach dem sogenannten Verfahren der Moleküleigenfunktionen in seiner einfachsten Annäherung untersucht.

Die Diskussion des berechneten Molekulardiagramms ergibt eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Materials und den bei seinen Derivaten beobachteten Eigenschaften.

I composti contenenti l'anello della triazina, in particolare la melamina, sono la base di una vasta gamma di prodotti industriali, dalle resine sintetiche ai più differenti prodotti farmaceutici.

I lavori di carattere sperimentale diretti a chiarire la loro struttura si sono accumulati in numero notevole, dai primi lavori classici di Liebig ⁽¹⁾ fino a quelli più recenti di Dudley ⁽²⁾ ed infine di Grudmann e Kreutzberger ⁽³⁾, i quali, dopo molte pazienti ricerche, hanno caratterizzato come *s*-triazina un prodotto che era noto da oltre sessant'anni come un dimero dell'HCN.

Il primo lavoro di carattere teorico diretto allo studio dei derivati della *s*-triazina è stato pubblicato da Pauling e Sturdivant ⁽⁴⁾ che hanno calcolato col metodo degli orbitali molecolari (M.O.), le energie di risonanza di un vasto gruppo di derivati trisostituiti della *s*-triazina e dell'acido ciamelurico. In tale memoria manca tuttavia ogni previsione sull'andamento delle energie delle transizioni elettroniche e dai dati pubblicati non è possibile ricavare un diagramma molecolare. Un successivo studio con il metodo degli orbitali di valenza (V.B.), nel quadro dei composti eterociclici di formula generale $(CH)_n N_{6-n}$, ($n < 6$) è stato pubblicato da Maccoll ⁽⁵⁾. In esso l'A. si limita ad una previsione della prima banda di assorbimento ed al calcolo della energia di risonanza della *s*-triazina. Con lo stesso metodo V.B. è stato recentemente pubblicato da Halverson e Hirt ⁽⁶⁾ un lavoro teorico-sperimentale; però i risultati ottenuti si discostano notevolmente da quelli di Maccoll: così per esempio, mentre questi ottiene un'energia di risonanza inferiore del 30% circa a quella del benzolo, Halverson ed Hirt calcolano un valore superiore a quello del benzolo di circa il 10%. Infine sempre la stessa serie $(CH)_n N_{6-n}$ è stata oggetto di una nota di A. Pullman ⁽⁷⁾ che l'ha trattata con il metodo M.O. Per quello che concerne la *s*-triazina viene semplicemente riferito il diagramma molecolare, mentre il problema della sua struttura e delle sue proprietà non viene ulteriormente approfondito.

E' sembrato pertanto interessante applicare ad un gruppo di molecole contenenti l'anello della *s*-triazina I e sufficientemente studiate dal punto di vista sperimentale, ma poco o niente affatto da quello teorico, il metodo degli orbitali molecolari con lo scopo precipuo di descriverne le proprietà chimiche sulla base delle grandezze calcolabili, di spiegare alcuni caratteri del loro spettro di assorbimento U. V. e della loro struttura.

Si è scelta così per prima la serie delle triazine ammino sostituite II, III, IV, il cui spettro di assorbimento U.V. è stato determinato di recente ⁽⁸⁾.

Nella presente prima parte viene svolta la trattazione M.O. della *s*-triazina I; i risultati serviranno di base per la successiva trattazione delle molecole II, III, IV secondo un procedimento di perturbazione esposto recentemente in forma compatta da Dewar ⁽⁹⁾. Infine verranno studiate la trimetiltriazina e l'acido cianurico.

La s-triazina. — La *s*-triazina è stata studiata con il metodo M.O. nella sua approssimazione più semplice ^(a). Il nucleo di I è stato considerato come un sistema di sei elettroni π in sei orbitali atomici, aventi un comune piano nodale ^(b), così costituito: tre atomi di carbonio nello stato di ibridazione trigonale, ciascuno cioè con tre elettroni in tre orbitali equivalenti sp^2 impegnati in legami σ , ed un elettrone nell'orbitale p impegnato in legami π ; tre atomi di azoto ibridato $(sp^2)^2(sp^2)^1(sp^2)^1$, p , ciascuno avente cioè un doppietto non legante $(sp^2)^2$, due elettroni non accoppiati in orbitali equivalenti sp^2 impegnati in legami σ ed un elettrone nell'orbitale p impegnato in legami π .

Stabiliti così i termini del problema, si è scelto il gruppo di parametri introdotto e discusso da Dewar ⁽¹⁰⁾, che ha dato risultati soddisfacenti nello studio delle proprietà chimiche e degli spettri di assorbimento di composti eterociclici azotati e che recentemente ⁽¹¹⁾ è stato usato con successo per spiegare alcune peculiarità della β -picolina.

Riferendosi allo scheletro molecolare V ed alla numerazione ivi segnata degli orbitali atomici si ha:

$$\alpha_1 = \alpha_3 = \alpha_5 = \alpha + \beta ; \alpha_2 = \alpha_4 = \alpha_6 = \alpha + 0,4 \beta ; \beta_{rs} = \beta$$

con $\beta \neq 0$ solo per i valori di r ed s riferentesi ad atomi adiacenti. L'integrale di sovrapposizione, in prima approssimazione, è stato preso eguale a zero. Questo, come è noto, non porta differenze apprezzabili nelle applicazioni chimiche del metodo. L'integrale di sovrapposizione è stato invece introdotto nel calcolo dei livelli energetici solo ai fini della determinazione della prima transizione elettronica, ed il suo valore, calcolato con i metodi consueti ⁽¹²⁾ per una distanza di C-N di 1,35 Å risulta, arrotondato, eguale a 0,20.

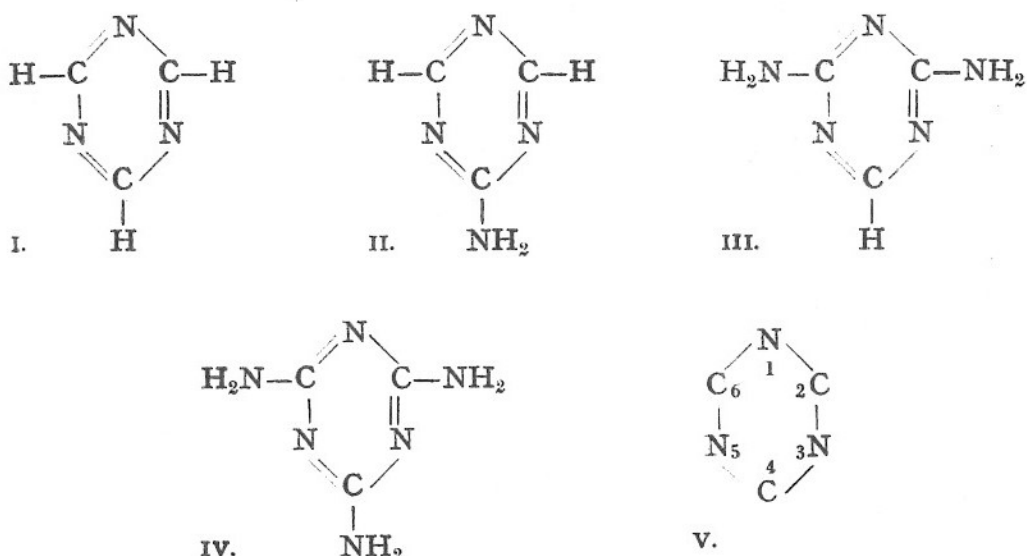
I risultati ottenuti sono raccolti nella tabella 1, dove i livelli energetici sono espressi in termini di $k = (\alpha - E)/\beta$. Da essi si è calcolata la energia di risonanza E_R come differenza di energia tra quella attuale degli elettroni π , $E_\pi = 6\alpha + 12,42\beta$ e quella della struttura formata da tre doppi legami C=N localizzati, $E_{loc} = 6\alpha + 10,46\beta$; ossia $E_R = 1,96\beta$.

L'energia della prima transizione $N \rightarrow V_1$, calcolata come differenza tra il più alto orbitale occupato ed il più basso orbitale libero, risulta

^(a) Per le convenzioni e per il significato dei simboli usati si rimanda a quanto indicato in: B. PULLMAN, A. PULLMAN, *Les théories électroniques de la Chimie Organique*. Masson ed. Paris (1952), pag. 176 segg.

^(b) La planietà della molecola è stata confermata dallo studio RX effettuato da SIEGEL e WILLIAMS (comunicazione privata, di prossima pubblicazione sul *J. Chem. Physics*).

2,088 β . Quando si introduca l'integrale di sovrapposizione, l'energia della transizione viene espressa mediante l'integrale $\gamma = \beta - S\alpha$. Ricordando che in tal caso i livelli energetici sono della forma $E = \alpha + m \gamma$, con $m_i = g_i / (1 + g_i S)$, essendo $g_i = -k_i$, dai livelli energetici interessati, con $S = 0,20$, si ottiene $E_{N-v_1} = 1,662\gamma$ (^c).



Infine per il diagramma molecolare dello stato fondamentale si è ottenuto:

$$q_C = 0,759 ; q_N = 1,241 ; p_{CN} = 0,649 .$$

Da quest'ultimo valore si è calcolata, [secondo il metodo indicato da Coulson (¹³), e prendendo come valore medio dei legami puri: C — N, C=N e C≡N rispettivamente (¹⁴) 1,475; 1,28; 1,158 Å], la lunghezza del legame carbonio-azoto della s-triazina, ottenendo 1,338 Å, in ottimo accordo con i valori misurati sulla melamina (¹⁴), sull'acido cianurico (¹⁵) e col valore 1,33 calcolato da Pauling e Sturdivant (⁴).

Il diagramma molecolare presenta una molecola nella quale la coniugazione omociclica del sestetto elettronico di tipo benzenoide è sufficientemente stabilita. L'azoto porta una carica formale negativa π elevata, — 0,241, ed è perciò da prevedere per esso una forte affinità per il protone e per gli ioni positivi. Il carbonio, con carica formale positiva 0,241, risulta invece dotato di una elevata reagibilità nettamente nucleofila. Si comprende da questi risultati perchè la s-triazina sia facil-

(^c) La prima transizione $\pi \rightarrow \pi$ della s-triazina è stata recentemente misurata da Hirt, Halverson e Schmitt (comunicazione privata di prossima pubblicazione sul J. Chem. Physics) a 43030 cm^{-1} ; tale valore conduce ad un γ spettroscopico di 27100 cm^{-1} in ottimo accordo con il γ spettroscopico che si ricava dalla prima banda $\pi \rightarrow \pi$ della monoaminotriazina (v. parte II) che risulta 27900 cm^{-1} .

TABELLA I.

<i>Livelli energetici</i>	<i>Orbitali molecolari</i>
$k_1 = -2,7223$	$\Psi_1 = 0,4375 (\phi_1 + \phi_3 + \phi_5) + 0,3767 (\phi_2 + \phi_4 + \phi_6)$
$k_2 = -1,7440$	$\Psi_2 = 0,3275 (2\phi_1 - \phi_3 - \phi_5) - 0,2437 (2\phi_4 - \phi_2 - \phi_6)$
$k_3 = -1,7440$	$\Psi_3 = 0,4221 (\phi_2 - \phi_6) + 0,5673 (\phi_3 - \phi_5)$
$k_4 = +0,3440$	$\Psi_4 = 0,5673 (\phi_2 - \phi_6) - 0,4221 (\phi_3 - \phi_5)$
$k_5 = +0,3440$	$\Psi_5 = 0,2437 (2\phi_1 - \phi_3 - \phi_5) + 0,3275 (2\phi_4 - \phi_2 - \phi_6)$
$k_6 = +1,3223$	$\Psi_6 = 0,3767 (\phi_1 + \phi_3 + \phi_5) - 0,4375 (\phi_2 + \phi_4 + \phi_6)$

mente idrolizzabile ed instabile in soluzione acquosa, come possa formare complessi legando molecole di AgNO_3 , di HgCl_2 , ecc. ⁽¹⁶⁾ ed ancora perchè essa in condizioni normali non sia direttamente bromurabile ⁽³⁾ fino al bromuro dell'acido cianurico $\text{C}_3\text{N}_3\text{Br}_3$. In condizioni opportune è invece probabile che possa realizzarsi una aminazione diretta del nucleo triazinico, sia con sodio-amide che analogamente a quanto avviene in certi chinoni di elevata reattività nucleofila ⁽¹⁷⁾.

Ancora è da prevedere che i derivati della s-triazina saranno notevolmente più stabili della molecola originale quando gli atomi di idrogeno siano in tutto od in parte sostituiti con gruppi od atomi portanti un doppietto elettronico non legante o capaci di iperconiugazione: ad esempio $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, OCH_3 , CH_3 , ecc. Tali composti sono ben conosciuti e la loro stabilità conferma le previsioni che possono trarsi dal calcolo. E' viceversa da considerarsi come difficilmente realizzabile sulle stesse posizioni una sostituzione elettrofila: sono fino ad ora sconosciuti composti contenenti l'anello della s-triazina e portanti al carbonio gruppi NO_2 , SO_3H e simili ^(d).

Il carattere nucleofilo degli atomi di carbonio della s-triazina è ancora confermato dalle proprietà dei suoi alogeno-derivati. In tutti questi composti l'atomo di alogeno è facilmente sostituibile per idrolisi: le loro soluzioni acquose si trasformano dopo breve tempo in soluzioni di acido cianurico; tale trasformazione è rapidissima e quantitativa a caldo oppure con i carbonati alcalini. Con ammoniaca si può ottenere la serie degli alogeno-ammino derivati e giungere fino alla melamina: con gli alcoli e con i fenoli si ottengono gli eteri corrispondenti ⁽¹⁸⁾. Molto ap-

^(b) In una recentissima comunicazione, apparsa in Chem. Ber., 87: 747 (1954), GRUNDMANN e SCHRÖDER riferiscono su una serie di tentativi, tutti falliti, volti ad ottenere derivati della s-triazina portanti al carbonio un gruppo NO_2 .

propriato perciò il nome di cloruro dell'acido cianurico che viene usualmente dato alla 2-4-6-tricloro-triazina, le cui analogie con il tricloro benzolo sim. sono assai limitate ⁽¹⁹⁾.

In conclusione, il diagramma molecolare calcolato risulta in accordo con le proprietà che si osservano nella s-triazina e nei suoi derivati. Il che, in particolare, porta una conferma alle ipotesi sulla base delle quali esso è stato dedotto e cioè che la molecola sia piana a caratterizzata presenza di un sestetto elettronico π di tipo benzenoide.

L'Autore desidera ringraziare nuovamente il Prof. Ch. Grundmann per un cortese scambio di corrispondenza sulle proprietà della s-triazina, ed il Prof. R. C. Hirt per la comunicazione dei suoi risultati prima della pubblicazione.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica.

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. LIEBIG - Liebigs Ann. Chem., 40: 48 (1834); 53: 342 (1845).
- (2) J. R. DUDLEY - J. Am. Chem. Soc., 73: 2984 (1951).
- (3) Ch. GRUNDMANN, A. KREUTZBERGER - J. Am. Chem. Soc., 76: 632 (1954).
- (4) L. PAULING, J. H. STURDIVANT - Proc. nat. Acad. Sci., 23: 645 (1937).
- (5) A. MACCOLL - J. Chem. Soc., 670 (1946).
- (6) F. HALVERSON, R. C. HIRT - J. Chem. Physics, 19: 711 (1951).
- (7) A. PULLMAN - Rev. Sci., 86: 219 (1948).
- (8) R. C. HIRT, D. J. SALLEY - J. Chem. Physics, 21: 1181 (1953).
- (9) M. J. S. DEWAR - J. Am. Chem. Soc., 74: 3341 (1952).
- (10) M. J. S. DEWAR - J. Chem. Soc., 2329 (1950).
- (11) D. A. BROWN, M. J. S. DEWAR - J. Chem. Soc., 2406 (1953).
- (12) R. S. MULLIKEN e coll. - J. Chem. Physics, 17: 1248 (1949).
- (13) C. A. COULSON - J. Physic. Chem., 56: 341 (1951).
- (14) E. G. COX, G. A. JEFFREY - Proc. Roy. Soc., A 207: 410 (1951).
- (15) E. H. WIEBENGA - J. Am. Chem. Soc., 74: 6156 (1952).
- (16) L. E. HINKEL e coll. - J. Chem. Soc., 674 (1935).
- (17) H. FICHTER - Liebigs Ann. Chem., 361: 363 (1908).
- (18) R. MIGRICHIAN - The Chemistry of organic Cyanogen Compounds - Reinhold Publishing Co. New York (1947), pag. 340 segg.
- (19) G. BRUNI - Rend. Accad. Lincei, V, 41: II, 487 (1902).