

7. Leonello PAOLONI. — **Sui composti contenenti l'anello della triazina simmetrica.** — Nota II. La monoammino-, la diammino- e la triammino-triazina.

Riassunto. — Le molecole dell'ammino-triazina, della diammino-triazina e della melamina sono state studiate con il metodo degli orbitali molecolari secondo il procedimento perturbativo indicato da Dewar ⁽¹⁾. I risultati ottenuti hanno permesso una interpretazione delle proprietà chimiche e degli spettri U.V. delle molecole considerate.

Résumé. — Les molécules de l'amino-triazine, de la diamino-triazine et de la mélamine ont été étudiées avec la méthode des orbitales moléculaires selon le procédé de perturbation indiqué par DEWAR ⁽¹⁾. Les résultats obtenus ont permis une interprétation des propriétés chimiques et des spectres U.V. des molécules en question.

Summary. — The molecules of amino-triazine, diamino-triazine, and melamine were studied by the molecular-orbital method according to the perturbative process indicated by DEWAR ⁽¹⁾. The results obtained allowed an interpretation of the chemical properties and the ultra-violet spectra of the molecules considered.

Zusammenfassung. — Die Moleküle von Amino-Triazin, Diamino-Triazin und Melamin wurden mit dem Molekül-eigenfunktionen nach dem von Dewar angegebenen Störungsprozess untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse gestatten die Ausdeutung der chemischen Eigenschaften und der UV-Spektren der untersuchten Moleküle.

I derivati ammino-sostituiti della s-triazina sono stati studiati con il metodo recentemente indicato da Dewar ⁽¹⁾, considerando i gruppi sostituenti come perturbazioni. A tale scopo si è preso come base il calcolo fatto per la triazina, riferito nella parte I, alla quale si rimanda per il significato dei simboli e per le convenzioni adottate.

Come funzioni d'onda della perturbazione si sono scelte le seguenti

monoammino-triazina (I): $\Psi = \phi_7$;

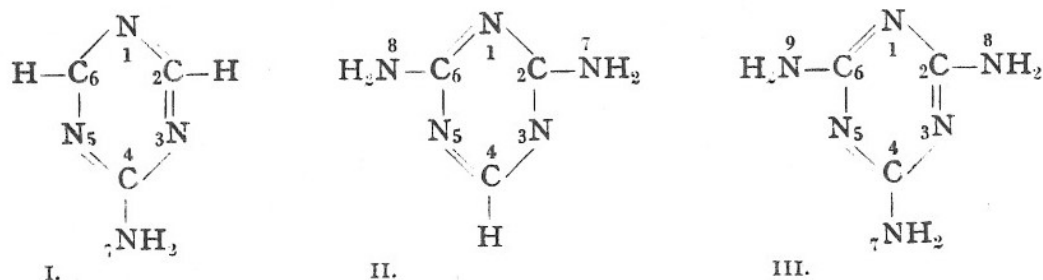
diammino triazina (II) : $\Psi_1 = (1/\sqrt{2}) (\phi_7 + \phi_8)$; $\Psi_2 = (1/\sqrt{2}) (\phi_7 - \phi_8)$;

triammino triazina (III) : $\Psi_1 = (1/\sqrt{3}) (\phi_7 + \phi_8 + \phi_9)$;

$\Psi_2 = (1/\sqrt{6}) (2\phi_7 - \phi_8 - \phi_9)$;

$\Psi_3 = (1/\sqrt{2}) (\phi_8 - \phi_9)$.

Nei casi *ii* e *iii* si tratta delle più semplici combinazioni lineari orto-normalizzate che possiedono la simmetria richiesta dalla perturbazione applicata.



L'integrale scambio per il legame C—NH₂ è stato preso eguale all'integrale di scambio per i legami dell'anello, e ciò per due considerazioni: *a*) la distanza C—NH₂ nota sperimentalmente per la melamina ⁽²⁾ risulta praticamente eguale alla distanza C—N dell'anello; *b*) è da presumere una forte coniugazione tra anello e sostituente.

L'integrale coulombiano per l'azoto extraciclico è stato preso nella consueta forma $\alpha_N = \alpha_C + \delta\beta$; il valore di δ è stato determinato per tentativi sulla monoammino-triazina seguendo il criterio usato da Matsen ⁽³⁾ per lo studio dei derivati monosostituiti del benzolo, ed è stato poi usato anche per gli altri due derivati. Il miglior valore trovato, arrotondato, è risultato $\delta = 2$.

Cosicchè, riepilogando, per la perturbazione si sono usati i seguenti paramenti: $\alpha_N = \alpha_C + 2\beta$; $\beta_{C-NH_2} = \beta$.

I risultati ottenuti per i livelli energetici perturbati al secondo ordine e per le corrispondenti funzioni d'onda perturbate al primo ordine e normalizzate, sono raccolti nelle tabelle I, II e III. I livelli energetici sono dati in termini di $k = (\alpha - E)/\beta$. I diagrammi molecolari corrispondenti allo stato fondamentale sono dati nella fig. 1.

L'incremento dell'energia di risonanza, ΔE_R , calcolato dalle perturbazioni relative agli orbitali dell'anello non occupati nello stato fondamentale, è ordinatamente: (i) $1,08\beta$; (ii) $2,17\beta$; (iii) $3,24\beta$. Quindi l'energia di risonanza per le tre molecole, ricordando il valore $1,96\beta$ trovato per la *s*-triazina (vedi parte I) risulta rispettivamente: $3,04\beta$; $4,13\beta$; $5,20\beta$.

Il primo salto elettronico, considerato come l'energia necessaria per portare un elettrone dal più alto livello occupato al più basso livello libero è, in termini di β : $E_{N-V_1} =$ (i) $2,024\beta$; (ii) $2,122\beta$; (iii) $2,381\beta$, oppure in termini di γ , con l'integrale di sovrapposizione $S = 0,20$, $E_{N-V_1} =$ (i) $1,627\gamma$; (ii) $1,775\gamma$; (iii) $2,098\gamma$.

Il primo ovvio risultato dei calcoli sopra riferiti è che la stabilità

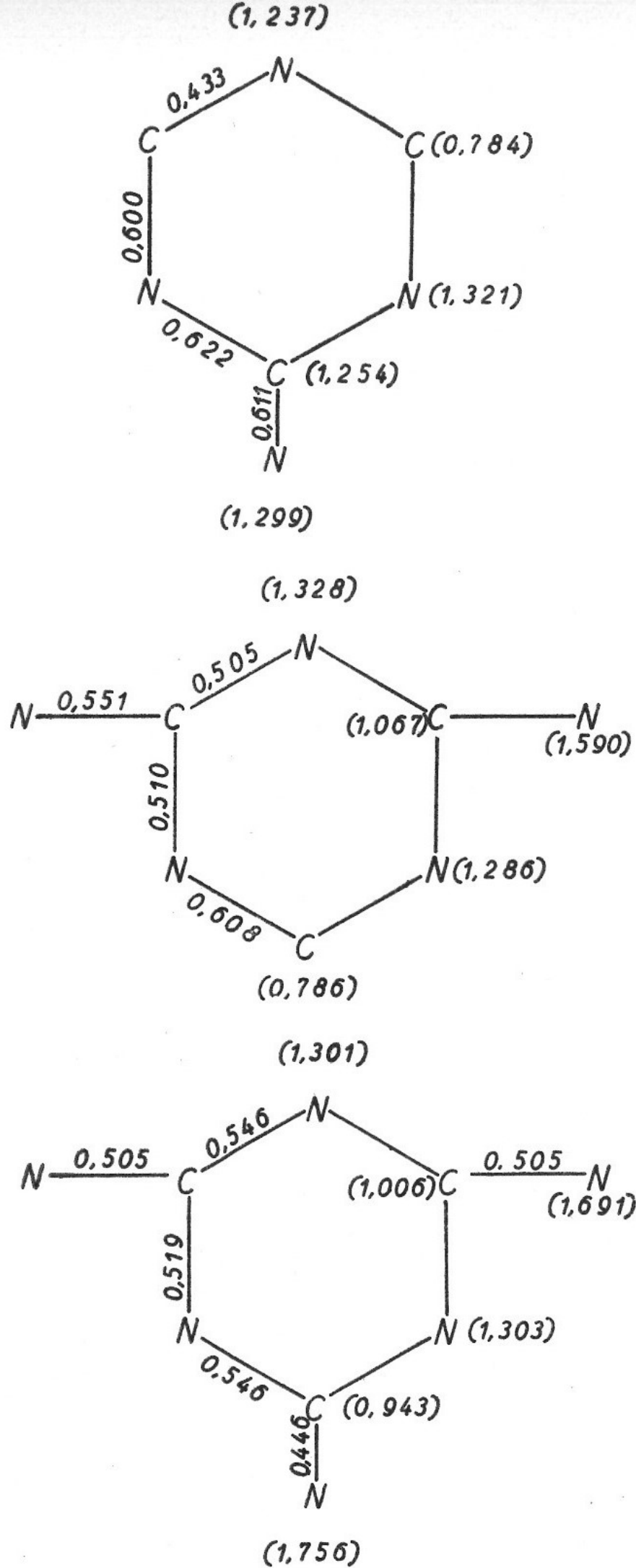
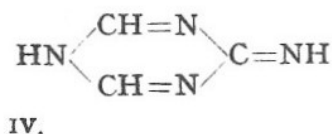


Fig. 1.

della intera molecola aumenta con l'aumentare del numero dei sostituenti. Questo è indicato sia dall'aumento della energia di risonanza, che passa dal valore $1,96 \beta$ della *s*-triazina al valore $5,20 \beta$ della melamina; sia dalla diminuzione della carica formale positiva degli atomi di carbonio per la migrazione verso l'anello degli elettroni non leganti dell'azoto extraciclico.

Un problema posto dal comportamento chimico dei derivati della *s*-triazina è quello del loro tautomerismo ammino-imminico. Dai diagrammi molecolari trovati si vede che il monoammino derivato (I) può esistere con maggiore facilità in una forma imminica (IV) mentre il diammino derivato (II) ed il triammino derivato (III) si trovano in una forma intermedia, ma in modo tale che l'equilibrio, dipendente dallo stato di ibridazione degli atomi di azoto, è da considerare come facilmente spostabile verso una delle due forme estreme. In effetti la maggiore coniugazione del gruppo amminico di (I) rispetto a quelli di (II) e di (III) spiega la basicità molto bassa osservata da Dudley (4) e le osservazioni sulla reagibilità di (I) fatte da Burger ed Hornbaker (5) e da Grundmann e coll. (6), i quali ultimi hanno proposto una formula generale del tipo (IV) per spiegare il comportamento chimico caratterizzato dal risultato negativo di tutte le reazioni specifiche del gruppo amminico primario.



Un'altra osservazione può farsi sul diagramma molecolare della melamina, che ci presenta una molecola di simmetria C_{2v} , mentre la formula consueta della melamina indica una simmetria D_{3h} . Questo fatto è certamente legato alle approssimazioni del metodo perturbativo usato nel calcolo delle funzioni d'onda. Tuttavia è interessante rilevare che la molecola della melamina è presente nei cristalli (2) in una forma che la fa assegnare al gruppo C_{2v} e che nella più gran parte dei suoi sali essa si comporta come una ammina monobasica, indicando che uno dei gruppi amminici è meno coniugato all'anello degli altri due, come appunto risulta dal diagramma molecolare.

Un'altra circostanza di rilievo riguarda gli spettri di assorbimento U.V. delle tre sostanze qui considerate, misurati e discussi recentemente da Hirt e Salley (7). Essi hanno come carattere comune la presenza di due zone principali di assorbimento, ognuna di intensità abbastanza elevata, con la più intensa alle maggiori frequenze. La loro caratteristica più saliente, nell'insieme, è lo spostamento ipsocromo delle due zone

di assorbimento con l'aumentare del numero dei sostituenti. Ai fini di un corretto confronto con i risultati del calcolo era necessario stabilire il tipo $n \rightarrow \pi$ oppure $\pi \rightarrow \pi$ delle bande osservate. Una tale identificazione sulla base dei soli spettri delle ammino-triazine presentava qualche difficoltà. Infatti nel caso delle ammino-triazine gli elettroni dell'azoto, considerati puramente π o puramente non-leganti nella trattazione convenzionale sono, in certa misura, partecipi dell'uno o dell'altro carattere: perciò cambiamenti di solvente, sostituzioni ecc., possono influenzare i livelli energetici degli elettroni π nello stesso senso che i livelli degli elettroni non-leganti e viceversa. E questo è tanto più vero in quanto l'azoto estraciclico è intensamente coniugato a quello dell'anello ⁽⁸⁾.

Tuttavia lo spettro di assorbimento della trimetiltriazina ⁽⁹⁾, ossia di una molecola con sostituenti privi di elettroni non-leganti, ha permesso l'attribuzione dell'assorbimento osservato come proprio del ciclo

TABELLA I
(monoammino-triazina)

$$\begin{aligned} k_1 &= -2.6923 \quad \Psi_1 = 0.4361 (\phi_1 + \phi_3 + \phi_5) + 0.3756 (\phi_2 + \phi_4 + \phi_6) - 0.0795 \phi_7 \\ k_2 &= -2.6351 \quad \Psi_2 = 0.0798 \phi_1 + 0.2074 (\phi_3 + \phi_5) - 0.1197 (\phi_2 + \phi_6) - 0.5023 \phi_4 - 0.7916 \phi_7 \\ k_3 &= -1.7440 \quad \Psi_3 = 0.4221 (\phi_2 - \phi_6) + 0.5673 (\phi_3 - \phi_5) \\ k_4 &= -1.6805 \quad \Psi_4 = 0.3248 (2\phi_1 - \phi_3 - \phi_5) - 0.2417 (2\phi_4 - \phi_2 - \phi_6) + 0.1291 \phi_7 \\ k_5 &= +0.3440 \quad \Psi_5 = 0.5673 (\phi_2 - \phi_6) - 0.4221 (\phi_3 - \phi_5) \\ k_6 &= +0.6031 \quad \Psi_6 = 0.2266 (2\phi_1 - \phi_3 - \phi_5) + 0.3045 (2\phi_4 - \phi_2 - \phi_6) - 0.3678 \phi_7 \\ k_7 &= +1.6047 \quad \Psi_7 = 0.3165 (\phi_1 + \phi_3 + \phi_5) - 0.3675 (\phi_2 + \phi_4 + \phi_6) + 0.5423 \phi_7 \end{aligned}$$

TABELLA II
(diammino-triazina)

$$\begin{aligned} k_1 &= -2.7862 \quad \Psi_1 = 0.2164 \phi_1 - 0.3246 (\phi_2 + \phi_6) + 0.1498 (\phi_3 + \phi_5) - 0.1248 \phi_4 - \\ &\quad - 0.5839 (\phi_7 + \phi_8) \\ k_2 &= -2.6622 \quad \Psi_2 = 0.4361 (\phi_1 + \phi_3 + \phi_5) + 0.3756 (\phi_2 + \phi_4 + \phi_6) - 0.0562 (\phi_7 + \phi_8) \\ k_3 &= -2.4839 \quad \Psi_3 = 0.2276 (\phi_2 - \phi_6) - 0.0758 (\phi_3 - \phi_5) + 0.6652 (\phi_7 - \phi_8) \\ k_4 &= -1.7123 \quad \Psi_4 = 0.3268 (2\phi_1 - \phi_3 - \phi_5) - 0.2432 (2\phi_4 - \phi_2 - \phi_6) - 0.0459 (\phi_7 + \phi_8) \\ k_5 &= -1.6488 \quad \Psi_5 = 0.4194 (\phi_2 - \phi_6) + 0.5637 (\phi_3 - \phi_5) - 0.0792 (\phi_7 - \phi_8) \\ k_6 &= +0.4736 \quad \Psi_6 = 0.2391 (2\phi_1 - \phi_3 - \phi_5) + 0.3213 (2\phi_4 - \phi_2 - \phi_6) + 0.1372 (\phi_7 + \phi_8) \\ k_7 &= +0.7327 \quad \Psi_7 = 0.5367 (\phi_2 - \phi_6) - 0.3993 (\phi_3 - \phi_5) - 0.2291 (\phi_7 - \phi_8) \\ k_8 &= +1.8871 \quad \Psi_8 = 0.3165 (\phi_1 + \phi_3 + \phi_5) - 0.3675 (\phi_2 + \phi_4 + \phi_6) + 0.3835 (\phi_7 + \phi_8) \end{aligned}$$

triazinico, con un carattere $n \rightarrow \pi$ per la prima zona di assorbimento ed un carattere $\pi \rightarrow \pi$ per la seconda zona alle maggiori frequenze (*).

(*) Questa attribuzione è confermata dallo spettro della s-triazina, misurato recentemente ⁽¹⁰⁾, il quale mette in evidenza una notevole distanza, circa $8000 \text{ cm}^{-1} = 4 \text{ ev}$, tra la transizione $n \rightarrow \pi$ e la transizione $\pi \rightarrow \pi$, indicando che i livelli degli elettroni non-leganti e quelli degli elettroni π si conservano nella s-triazina sufficientemente distinti.

La teoria svolta si accorda qualitativamente con i risultati sperimentali, poichè le energie calcolate per i salti elettronici seguono l'andamento ipsocromo di quelle misurate, e consente inoltre di dare una interpretazione di tale fatto.

TABELLA III
(melamina)

$$\begin{aligned}
 k_1 &= -2.9724 \quad \Psi_1 = 0.1746 (\phi_1 + \phi_3 + \phi_5) - 0.2619 (\phi_2 + \phi_4 + \phi_6) - 0.4840 (\phi_7 + \phi_8 + \phi_9) \\
 k_2 &= -2.6322 \quad \Psi_2 = 0.4361 (\phi_1 + \phi_3 + \phi_5) + 0.3755 (\phi_2 + \phi_4 + \phi_6) - 0.0459 (\phi_7 + \phi_8 + \phi_9) \\
 k_3 &= -2.4839 \quad \Psi_3 = 0.0263 (2\phi_1 - \phi_3 - \phi_5) + 0.0789 (2\phi_4 - \phi_2 - \phi_6) + \\
 &\quad + 0.3997 (2\phi_7 - \phi_8 - \phi_9) \\
 k_4 &= -2.4839 \quad \Psi_4 = 0.2276 (\phi_2 - \phi_6) - 0.0758 (\phi_3 - \phi_5) + 0.6652 (\phi_8 - \phi_9) \\
 k_5 &= -1.6488 \quad \Psi_5 = 0.3268 (2\phi_1 - \phi_3 - \phi_5) - 0.2432 (2\phi_4 - \phi_2 - \phi_6) + \\
 &\quad + 0.0265 (2\phi_7 - \phi_8 - \phi_9) \\
 k_6 &= -1.6488 \quad \Psi_6 = 0.4194 (\phi_2 - \phi_6) + 0.5637 (\phi_3 - \phi_5) - 0.0792 (\phi_8 - \phi_9) \\
 k_7 &= +0.7327 \quad \Psi_7 = 0.5367 (\phi_2 - \phi_6) - 0.3993 (\phi_3 - \phi_5) - 0.2291 (\phi_8 - \phi_9) \\
 k_8 &= +0.7327 \quad \Psi_8 = 0.2391 (2\phi_1 - \phi_3 - \phi_5) - 0.3213 (2\phi_4 - \phi_2 - \phi_6) - \\
 &\quad - 0.0792 (2\phi_7 - \phi_8 - \phi_9) \\
 k_9 &= +2.1695 \quad \Psi_9 = 0.3165 (\phi_1 + \phi_3 + \phi_5) - 0.3675 (\phi_2 + \phi_4 + \phi_6) + 0.3131 (\phi_7 + \phi_8 + \phi_9)
 \end{aligned}$$

Dai diagrammi molecolari si vede che l'indice di legame, in media, si riduce progressivamente passando da (I) a (III), il che significa che gli elettroni π diventano più localizzati sugli orbitali atomici e che pertanto la loro coniugazione diminuisce. Una misura della diminuzione può aversi nel modo seguente. Poichè gli orbitali atomici dei sostituenti portano soltanto un piccolo contributo ai più bassi orbitali molecolari, in prima approssimazione si può considerare l'energia totale delle configurazioni elettroniche:

$$\Psi_1^2 \Psi_3^2 \Psi_4^2 \text{ di (I), } \Psi_2^2 \Psi_4^2 \Psi_5^2 \text{ di (II) e } \Psi_2^2 \Psi_5^2 \Psi_6^2 \text{ di (III),}$$

come misura dell'energia attuale dei sei elettroni π dell'anello. Escludendo così il contributo degli elettroni non-leganti dell'azoto extraciclico può facilmente calcolarsi una « energia di risonanza degli elettroni dell'anello » e per essa si ha ordinatamente:

$$(I) \ 1,77 \beta; (II) \ 1,59 \beta; (III) \ 1,40 \beta.$$

Ossia si può dire che lo spostamento ipsocromo osservato trae origine da una diminuzione della coniugazione omociclica del sestetto elettronico dell'anello della s-triazina.

Infine, facendo un raffronto tra l'energia calcolata per la transizione $N \rightarrow V_1$ della ammino-triazina con quella misurata per il primo massimo

$\pi \rightarrow \pi$ si ottiene: $1,627 \gamma = 45440 \text{ cm}^{-1}$, ossia $\gamma = 27900 \text{ cm}^{-1}$, con il quale si ricava per la *s*-triazina (vedi parte I) $E_{(N \rightarrow V_1)} = 1,662 \gamma = 46400 \text{ cm}^{-1}$ valore che è in ottimo accordo con quello misurato da Hirt, Halverson e Schmitt ⁽¹⁰⁾.

L'Autore desidera ringraziare nuovamente il Prof. Hirt per un cortese scambio di corrispondenza su alcuni aspetti dello spettro delle *s*-triazine e per la comunicazione dei suoi risultati prima della pubblicazione.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica.

BIBLIOGRAFIA

- ⁽¹⁾ M. J. S. DEWAR - J. Amer. chem. Soc., 74: 3344 (1952).
 - ⁽²⁾ E. W. HUGES - J. Amer. chem. Soc., 63: 1737 (1941).
 - ⁽³⁾ F. MATSEN - J. Amer. chem. Soc., 72: 5234 (1950).
 - ⁽⁴⁾ J. R. DUDLEY - J. Amer. chem. Soc., 73: 3007 (1951).
 - ⁽⁵⁾ A. BURGER, E. D. HORNBAKER - J. Am. Chem. Soc., 75: 4379 (1953).
 - ⁽⁶⁾ CH. GRUNDMANN - Chem. Ber., 87: 19 (1954).
 - ⁽⁷⁾ R. C. HIRT, D. J. SALLEY - J. Chem. Physics, 21: 1181 (1953).
 - ⁽⁸⁾ E. G. COX, G. A. JEFFREY - Proc. Roy. Soc. (London) A, 207: 440 (1951).
 - ⁽⁹⁾ L. PAOLONI - Questi Rendiconti pg. 96.
 - ⁽¹⁰⁾ R. C. HIRT, F. HALVERSON, R. G. SCHMITT - J. Chem. Physics, 22: 1148 (1954).
-