

10. Leonello PAOLONI. — Spettri di assorbimento di composti eterociclici. — Nota VII. Lo spettro di assorbimento della 2-4-6-trimetiltriazina.

Riassunto. — Lo spettro U. V. della trimetiltriazina in soluzione in esano ed in acqua è stato misurato mediante uno spettrofotometro Beckman DU. Si sono trovate due distinte regioni di assorbimento, di cui la più intensa, alle maggiori lunghezze d'onda, è attribuita ad una transizione $n \rightarrow \pi$ e la meno intensa ad una transizione $\pi \rightarrow \pi$.

Lo spettro, e l'attribuzione per esso proposta, è in ottimo accordo con quello misurato e con quello calcolato per la s-triazina.

Résumé. Le spectre U. V. de la triméthyltriazine en solution dans l'hexane et dans l'eau a été mesuré au moyen d'un spectrophotomètre Beckman DU. On a trouvé deux régions d'absorption distinctes, dont la plus intense, sur les longueurs d'onde plus grandes, est attribuée à une transition $n \rightarrow \pi$ et la moins intense à une transition $\pi \rightarrow \pi$. Le spectre, et l'attribution proposée pour lui, sont en parfait accord avec les mesures et les calculs pour la s-triazine.

Summary. — The ultra-violet spectrum of trimethyl-triazine in solution in hexane and in water was measured with a Beckman DU spectrophotometer. Two distinct absorption regions were found of which the more intense, at the greater wavelength, was attributed to a $n \rightarrow \pi$ transition and the less intense to a $\pi \rightarrow \pi$ transition.

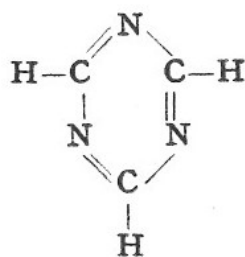
The spectrum and the attribution proposed for it are in close agreement with the spectrum measured and calculated for s-triazine.

Zusammenfassung. — Das UV-Spektrum von in Hexan und Wasser gelöstem Trimethyltriazin wurde mittels eines Beckman-DU-Spektrophotometers gemessen. Gefunden wurden zwei verschieden Absorptionszonen, von denen die intensivere bei grösseren Wellenlängen einem Uebergang $n \rightarrow \pi$ und die weniger intensive einem Uebergang $\pi \rightarrow \pi$ zugewiesen wurde.

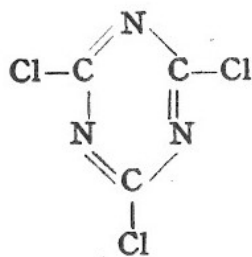
Das Spektrum und die vorgeschlagene Zuweisung stimmen mit der Messung und Berechnung für *s*-Triazin überein.

Nel corso di alcune ricerche di carattere teorico sui composti contenenti l'anello della triazina simmetrica I, si è presentato il problema della identificazione del carattere $\pi \rightarrow \pi$ od $n \rightarrow \pi$ delle bande osservate nello spettro U. V. di tali sostanze.

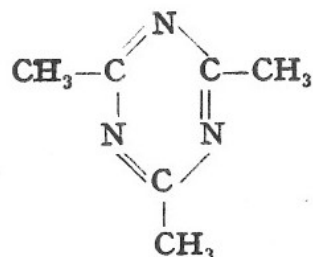
Un notevole studio dello spettro U. V. delle ammino-triazine recentemente pubblicato da Hirt e Salley ⁽¹⁾ identificava il primo massimo come originato da una transizione $n \rightarrow \pi$, mentre il secondo veniva attribuito ad una transizione $\pi \rightarrow \pi$. Tuttavia la presenza di elettroni non leganti nel sistema anulare e nei sostituenti, dei quali il calcolo aveva messo in evidenza l'intensa coniugazione con l'anello ⁽²⁾, lasciava qualche dubbio sul carattere peculiare della identificazione come propria dell'anello triazinico ^(b).



I.



II.



III.

I più semplici derivati della *s*-triazina con sostituenti privi di elettroni non leganti, o che possono considerarsi tali, sono la 2-4-6-triclorotriazina II, nota da tempo, e la 2-4-6-trimetil-triazina III, preparata pochi anni fa per la prima volta da Grundmann ⁽³⁾. Lo spettro di II, misurato in soluzione alcolica da Klotz e Askounis ⁽⁴⁾ ed in soluzione cicloesamica da Costa, Hirt e Salley ⁽⁵⁾ risultava di difficile interpretazione, soprattutto a causa della forte sovrapposizione delle due bande, il che rendeva incerta ogni valutazione degli spostamenti dei massimi in dipendenza della polarità del solvente ^(c). Lo spettro di III non risultava studiato: unica notizia la presenza di una banda a 256 mμ con $\log \epsilon = 2,90$,

^(b) Lo spettro della *s*-triazina, riconosciuta recentemente da Grundmann e Kreutzberger (Jour. Am. Chem. Soc. 76, 632 (1954)) è stato misurato da Hirt, Halverson e Schmitt, J. Chem. Physics., 22, 1148 (1954). Esso si accorda pienamente con quello della trimetil-triazina e con l'identificazione proposta.

^(c) Si ringrazia il Prof. R. C. Hirt per una comunicazione in proposito.

in soluzione di alcol metilico, riferita in un lavoro di Cairns, Larchar e McKusik ⁽⁶⁾.

La stabilità di III e la sua solubilità in acqua e nei solventi apolari spingevano perciò a studiarne lo spettro di assorbimento U. V. con la speranza di poter chiarire meglio la natura delle transizioni elettroniche osservate nei composti aventi lo stesso sistema cromoforo ^(d).

Lo spettro U. V. è stato misurato sulle soluzioni in esano ed in acqua mediante uno spettrofotometro Beckman DU, nella regione 220-410 m μ .

Tra 380 e 410 m μ la trimetiltriazina presenta, in soluzione esanica, un debolissimo assorbimento con $\epsilon \sim 2$, il quale scompare nelle soluzioni acquose. Questo assorbimento alle più basse energie, ove non sia dovuto a qualche traccia di impurezze, potrebbe ricondursi a quello osservato nella triclorotriazina a 340m μ ⁽⁵⁾, spostato verso il rosso a causa di una più forte iperconiugazione dei gruppi metile rispetto agli atomi di cloro.

Andando verso le minori lunghezze d'onda l'assorbimento U. V. della trimetiltriazina inizia a 303 m μ in esano ed a 294 m μ in acqua. I dati relativi ai massimi osservati sono raccolti nella tabella I, mentre lo spettro nella regione 220-300m μ è presentato nella fig. 1. La legge di Beer è stata usata nella forma $\log I_0/I = \epsilon (cd/M)$, con M, peso molecolare = 123,16; d, spessore = 1 cm.; c, concentrazione in g per litro. I valori di ϵ_{max} indicati nella tabella I sono la media di due distinte serie di misure, tra loro concordanti, fatte su quattro soluzioni differenti.

TABELLA I.

E s a n o		A c q u a	
λ_{max} m μ	ϵ_{max}	λ_{max} m μ	ϵ_{max}
225	228	225	545
228	289	228	554
231	268	232	547
264	701	248	692

Il primo gruppo di bande con il massimo a 228 m μ ovvero 43960 cm⁻¹ non risulta influenzato, per la posizione, dal cambiamento del solvente, mentre la larga banda a 264 m μ ovvero 37880 cm⁻¹ subisce

^(d) Si ringrazia il Prof. Ch. Grundmann, che cortesemente ha fornito un campione della trimetiltriazina più pura da lui preparata, e sulla quale sono state eseguite le misure più oltre riferite.

uno spostamento ipsocromo, quando si passa dallo esano dell'acqua, a 248 m μ ovvero 40320 cm⁻¹ con un $\Delta\nu=2440$ cm⁻¹. Questo spostamento è probabilmente responsabile dello aumento di intensità che si osserva per il massimo a 43960 cm⁻¹ quando il solvente apolare viene sostituito da quello polare, risultando dalla sovrapposizione delle bande, e può

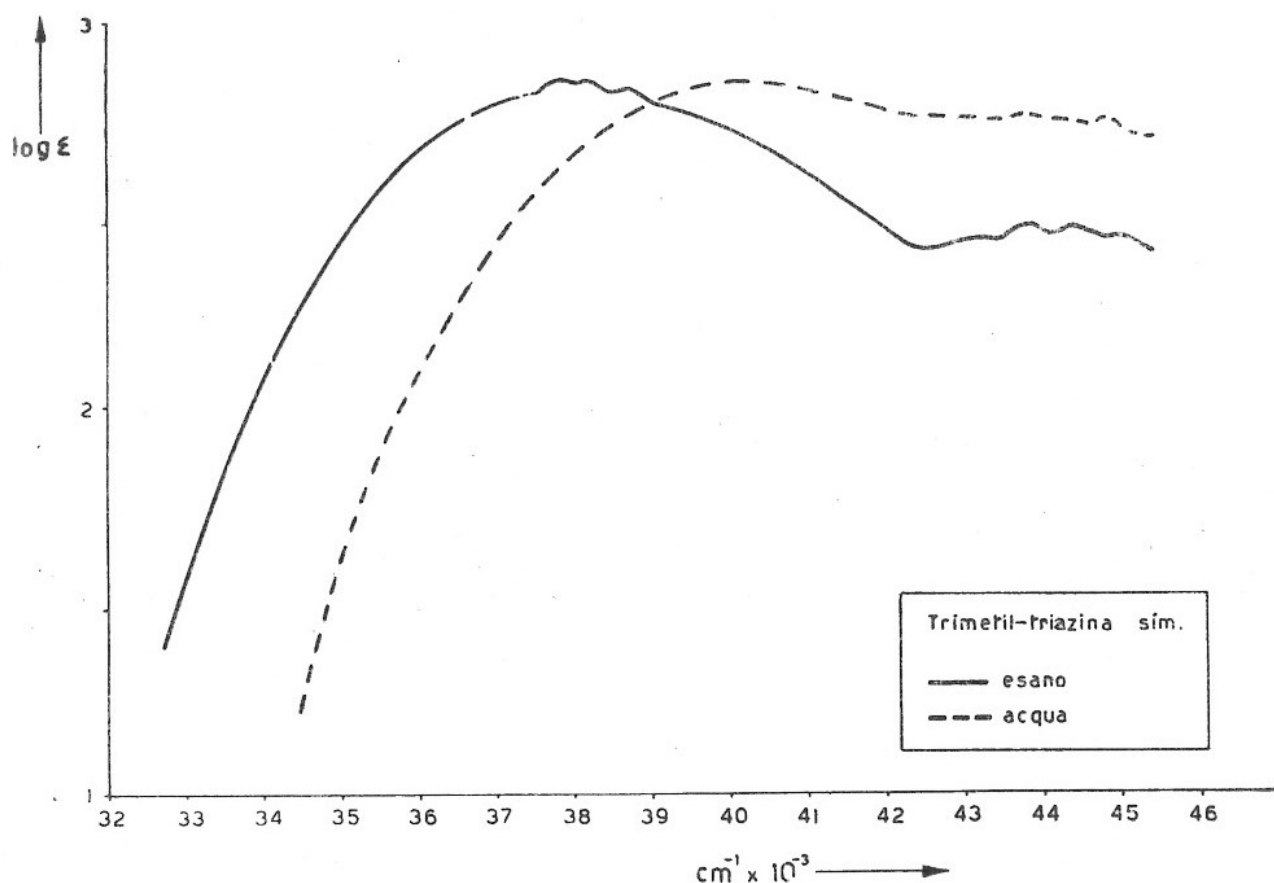


Fig. 1. - Spettro di assorbimento U.V. della trimetil-triazina sim.

essere preso come una ulteriore prova che l'assorbimento si origina da due transizioni indipendenti.

In conformità ai criteri di identificazione, elaborati e raccolti da Kasha (⁷), Mc Connell (⁸) e Platt (⁹), il sistema a 43960 cm⁻¹ può venir assegnato ad una transizione $\pi \rightarrow \pi$, interdetta per la simmetria D_{3h} della molecola, permessa tramite i livelli vibrazionali e probabilmente del tipo indicato da Platt (⁹) col simbolo ¹L^b. L'assorbimento a 37880 cm⁻¹, che si sposta verso il bleu nei solventi polari, può invece considerarsi originato da una transizione $n \rightarrow \pi$, che la intensità indica del tipo permesso, indicato da Platt (⁹) con il simobolo ¹W.

Concludendo è interessante rilevare che se alla transizione identificata come $\pi \rightarrow \pi$ si fa subire l'incremento corrispondente a quello che si

osserva nel passaggio trimetilbenzolo $\text{sim.} \rightarrow \text{benzolo}$ ($36557 \rightarrow 38089 \text{ cm}^{-1}$) ⁽¹⁰⁾, si ricava per la s-triazina una previsione che pone la transizione $\pi \rightarrow \pi$ corrispondente a circa 45500 cm^{-1} , che è in ottimo accordo con il valore misurato da Hirt, Halverson e Schmitt ⁽¹¹⁾ e con il valore calcolato ⁽²⁾ in base allo studio teorico della serie delle ammino-triazine.

Roma — Istituto Superiore di Sanità, Laboratorio di Chimica

BIBLIOGRAFIA

- (1) R. C. HIRT, D. J. SALLEY - J. chem. Physics 21: 1181 (1953).
 - (2) L. PAOLONE - Questo volume pag. 73.
 - (3) CH. GRUNDMANN - Chem. Ber. 84: 684 (1951).
 - (4) I. M. KLOTZ, T. ASKOUNIS - J. Amer. Chem. Soc. 69: 801 (1947).
 - (5) G. W. COSTA, R. C. HIRT, D. J. SALLEY - J. chem. Physics 18: 434 (1950).
 - (6) T. L. CAIRNS, A. W. LARCHAR, B. C. MCKUSIK - J. Am. Chem. Soc. 74: 5633 (1952).
 - (7) M. KASHA - Discuss. Faraday Soc. 9: 14 (1950).
 - (8) H. McCONNELL - J. Chem. Physics 20: 700 (1952).
 - (9) J. R. PLATT - J. opt. Soc. America 43: 252 (1953).
 - (10) H. SPONER e coll. - Chem. Reviews 41: 281 (1947); J. Chem. Physics 22: 234 (1954).
 - (11) R. C. HIRT, F. HALVERSON, R. G. SCHMITT - J. Chem. Physics 22: 1148 (1954).
-