
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIULIO CAUZZO, UGO MAZZUCATO

1-Fenil, 3-pirazolidone (Fenidone): Comportamento spettrofotometrico di soluzioni acquose

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.5, p. 539-546.

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_5_539_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/>

Chimica. — 1-Fenil, 3-pirazolidone (Fenidone): Comportamento spettrofotometrico di soluzioni acquose (*). Nota di GIULIO CAUZZO e UGO MAZZUCATO, presentata (**) dal Corrisp. G. SEMERANO.

Il comportamento dell'1-fenil-3-pirazolidone (Fenidone) in soluzione acquosa non disaerata a differenti pH è reso complicato dal fatto che processi ossidativi si sovrappongono all'attuarsi del normale equilibrio acido-base. D'altra parte tale comportamento è di alto interesse pratico in quanto da esso dipende l'uso di questo composto come sviluppatore fotografico, soprattutto in miscela con altri sviluppatori con i quali dia il fenomeno della superaddittività [1].

Questa proprietà del Fenidone è legata alla sua tendenza a formare prodotti d'ossidazione di tipo radicalico stabilizzati per risonanza: la presenza del sostituente aromatico in posizione 1, come pure la possibile planarità della molecola, sono probabilmente di importanza determinante per l'attività sviluppatrice [1 b].

In parallelo a misure elettrochimiche [2] e fotochimiche [3] in corso in questo Istituto sullo stesso sistema, abbiamo iniziato uno studio spettrofotometrico in differenti condizioni ed in un largo intervallo di pH con lo scopo di indagare sul meccanismo ed i dettagli della cinetica di ossidazione e sulle relazioni intercorrenti con i corrispondenti equilibri acido-base del Fenidone e del suo prodotto stabile di ossidazione che, in base a recenti risultati, soprattutto di spettroscopia I. R., risulta essere l'1-fenil-3-idrossipirazolo [1 c]. Con l'aiuto dei risultati che ricaveremo da tali studi ci ripromettiamo di estendere in seguito le nostre conclusioni al campo applicativo, tendendo di stabilire qualche relazione che contribuisca a chiarire la delicata questione del meccanismo di superaddittività.

In questa Nota riportiamo i risultati ottenuti nello studio degli equilibri acido-base e le prime indicazioni dello studio cinetico.

PARTE SPERIMENTALE.

Il Fenidone era un prodotto Geigy. Il corrispondente pirazolo venne da noi preparato per ossidazione all'aria di una soluzione alcalina satura di Fenidone e purificato per trattamento con carbone e successive cristallizzazioni da acqua (p. f. 154°-155° C). I tamponi adoperati erano del tipo Britton a bassa forza ionica. Per le misure spettrofotometriche si usarono due strumenti Optica CF4, a singolo e doppio raggio rispettivamente.

(*) Istituto di Chimica Fisica dell'Università di Padova.

(**) Nella seduta dell'11 maggio 1963.

Le misure sugli equilibri vennero eseguite per via spettrofotometrica nella zona di massima differenza di assorbimento tra le due specie acida e basica. Nel caso dell'equilibrio di deprotonizzazione del Fenidone ($pK_a = 9,5$), particolari precauzioni furono necessarie nel campo più alto di pH in quanto le soluzioni sono fortemente instabili all'aria a causa della reazione di ossidazione con l'ossigeno: si evitò a tale inconveniente sia operando in ambiente disaerato, sia seguendo per un certo tratto allo spettrofotometro la cinetica di ossidazione ed estrapolando il valore di assorbenza al tempo zero.

Le cinetiche dell'ossidazione Fenidone \rightarrow pirazolo, il cui stadio lento è presumibilmente il distacco di un elettrone dal Fenidone, furono eseguite a 25°C per via spettrofotometrica in soluzioni acquose non disaerate a diversi pH. Nella maggior parte dei casi la reazione venne seguita a 278 m μ , dove è situato l'isosbestico delle forme normale e deprotonizzata del 1-fenil-3-idrossipirazolo: si aveva in tal modo un valore costante di assorbenza limite, rendendosi indipendenti dall'attuarsi dell'equilibrio acido-base della forma ossidata di arrivo (C \leftrightarrow D) (ved. schema 2). In quei pochi casi (pH > 10), in cui la sensibilità del metodo a quella lunghezza d'onda era insufficiente per la scarsa differenza degli spettri, si operò a maggiore lunghezza d'onda, sfruttando in questo caso il fatto che a tali pH il pirazolo è completamente in forma basica D. Infine nella zona di pH < 3 si operò a 263 m μ , dove è situato l'isosbestico delle forme normale e protonizzata del prodotto finale.

Ci si limitò a seguire la reazione nei primi tratti (20-30 % di ossidazione) poiché esperienze preliminari ci avevano indicato che la reazione non procede quantitativamente al pirazolo, ma, soprattutto ai pH più elevati, è accompagnata in misura notevole da processi secondari non identificati (idrolisi, dimerizzazione del radicale intermedio, etc.). La reazione venne trattata come del pseudo-primo ordine, dato che l'ossigeno atmosferico sciolto in soluzione era in eccesso (circa 100 : 1) rispetto al Fenidone.

EQUILIBRI ACIDO-BASE.

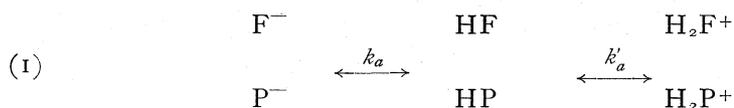
La fig. 1 riporta, per i due composti in esame, gli spettri in soluzione acquosa delle tre specie stabili rispettivamente in ambiente alcalino, acido e fortemente acido.

Gli equilibri di deprotonizzazione del Fenidone e del corrispondente pirazolo vennero determinati nell'intervallo di pH 6-12.

In ambiente nettamente acido lo spettro del 1-fenil-3-idrossipirazolo subisce ulteriori modificazioni fino a raggiungere a pH circa -1, uno spettro con un massimo a 258 m μ che rimane costante fino agli ambienti più fortemente acidi impiegati (HCl circa 12 N). Tali modifiche possono essere attribuite ad un secondo equilibrio acido-base di protonizzazione del pirazolo.

Negli stessi ambienti fortemente acidi lo spettro del Fenidone subisce modificazioni molto più drastiche e meno regolari, fino ad arrivare, a concentrazioni di HCl circa 6 N, ad uno spettro finale caratterizzato da una

certa struttura con un massimo di inviluppo nell'intorno di 255 $m\mu$. Anche in questo caso riteniamo trattarsi di un processo di protonizzazione (pK'_a), eventualmente accompagnato negli ambienti piú acidi da processi secondari. Se con HP ed HF indichiamo le forme neutre del pirazolo e del Fenidone rispettivamente, gli equilibri in atto si possono così schematizzare:



dove con k_a e k'_a si intendono le costanti di dissociazione delle forme neutre e dei rispettivi acidi coniugati.

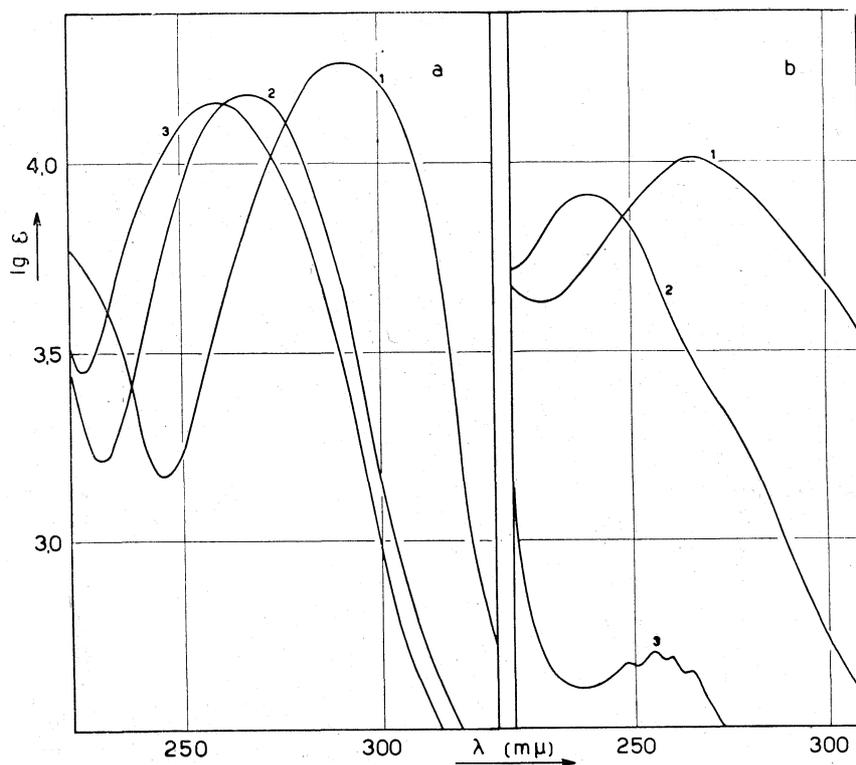


Fig. 1. - Spettri di assorbimento in soluzione acquosa di (a) 1-fenil-3-idrossipirazolo e (b) 1-fenil-3-pirazolidone. 1) pH = 10,7; 2) pH = 2,5; 3) pH = -1,5.

La Tabella I riporta i valori ottenuti; il valore di pK'_a per il Fenidone è tenuto fra parentesi, data la maggiore incertezza nella sua determinazione.

Il valore di pK_a del Fenidone è in buon accordo con quello di 9,35 ricavato da misure potenziometriche [4] e polarografiche [2]. Misure eseguite su questo primo equilibrio (che presenta maggiore interesse anche in relazione allo studio cinetico), in presenza di solfito sodico in quantità equimolecolare, non alterano i valori ottenuti oltre il limite dell'errore sperimentale.

TABELLA I.

Costanti di dissociazione acida per gli equilibri acido-base del Fenidone, del pirazolo e dei corrispondenti acidi coniugati in acqua a 25° C.

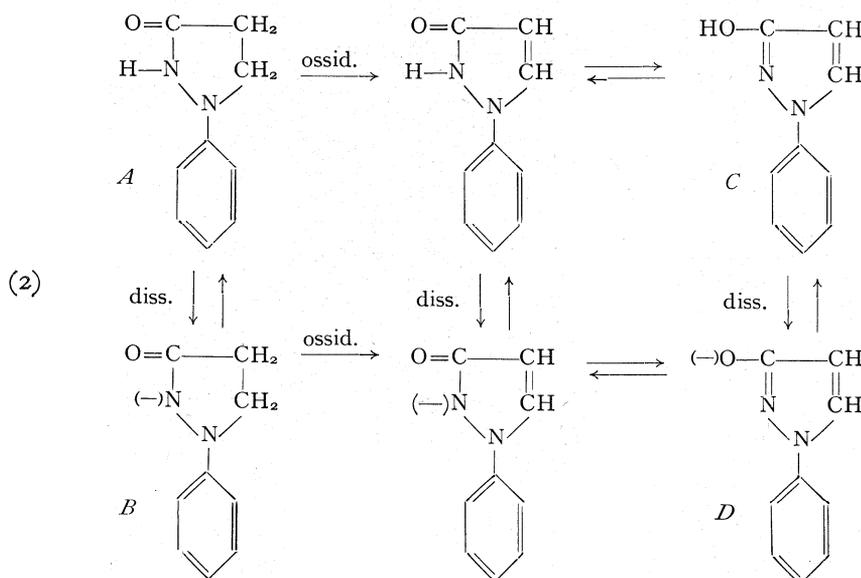
Composto	pK_a	pK'_a
1-fenil-3-pirazolidone	9,48	(-0,3)
1-fenil-3-idrossipirazolo	7,72	0,46

La differenza tra le due costanti di equilibrio ($pK_a - pK'_a = 9,8$ e $7,3$ nei due casi) è accentuata rispetto a quella di altre basi eterocicliche con anello pentatomico di tipo analogo (ad esempio per benzimidazolo $\Delta pK = 6,8$: per benzotriazolo $\Delta pK = 7$ [5]). Se, come è probabile, il secondo equilibrio interessa l'atomo di azoto in posizione 1, la sostituzione fenilica a questa posizione, aumentando il carattere acido di detto gruppo, spiegherebbe il valore notevolmente basso dei pK'_a e l'accentuato ΔpK . Inoltre, nel nostro caso, data la presenza di due atomi di azoto adiacenti, si ha possibilità di legami ad idrogeno (c'è però da tener conto del possibile impedimento sterico del fenile) e quindi di stabilizzazione della forma non ionizzata: anche questo fatto potrebbe spiegare il basso valore di pK'_a [6].

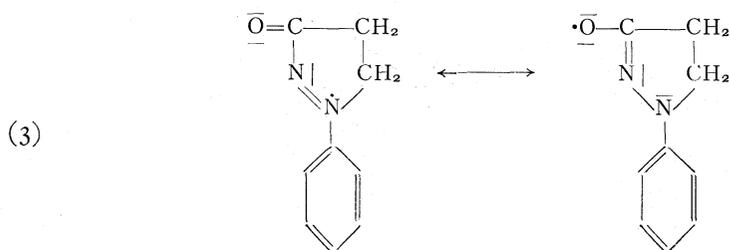
Tenendo conto che le soluzioni tampone impiegate erano del tipo a bassa forza ionica, i valori di pK « apparente » trovati non devono considerarsi molto discosti dai corrispondenti valori termodinamici.

CINETICA DI OSSIDAZIONE.

La reazione globale Fenidone \rightarrow pirazolo consiste in una ossidazione bieletronica secondo lo schema:



I risultati preliminari dello studio cinetico, ottenuti in base alla relazione $vel. = k_{\text{sp}} \cdot [\text{Fenidone}]$, mostravano un graduale aumento nella velocità di ossidazione al crescere del pH in tutto il campo esaminato (2 ÷ 11): il tempo di semitrasformazione passava da circa 30' in ambiente basico a qualche giorno in quello acido. Dal momento che questo andamento regolare con il pH poteva indicare una identità di meccanismo in campo acido ed alcalino, abbiamo voluto compiere osservazioni parallele sulle fasi intermedie della reazione. È noto dai precedenti studi, eseguiti essenzialmente su ambienti alcalini [1], che la reazione di ossidazione passa attraverso più stadi ed in particolare è nota la formazione di un intermedio colorato di vita relativamente lunga da poter essere facilmente osservato, ad esempio per via spettrofotometrica



e la cui natura radicalica è stata evidenziata sia da misure di E.S.R. eseguite in questo Istituto [7], sia da esperienze con *radical traps* quali ossido nitrico e difenil-picrilidrazile [1 d]. Esso ha una banda di assorbimento principale a $516 \text{ m}\mu$ e altri massimi secondari a 477 e $493 \text{ m}\mu$, che gli conferiscono una colorazione rosso-arancio più o meno intensa a seconda del pH, o meglio del rapporto tra le sue velocità di formazione e di scomparsa. Analizzando lo spettro visibile in soluzioni concentrate di pH 3 e 12 abbiamo ottenuto gli spettri riportati in fig. 2, sostanzialmente identici, che starebbero quindi a suffragare l'identità del prodotto intermedio e quindi, probabilmente, del meccanismo di reazione. Poiché si poteva presumere che detto prodotto interferisse con il suo spettro d'assorbimento nella zona di misura a $278 \text{ m}\mu$, soprattutto negli ambienti a pH elevato, dove maggiore è la sua concentrazione, abbiamo condotto le esperienze cinetiche a $\text{pH} > 8$ adottando questo procedimento: la reazione era fatta avvenire in ambiente alcalino di dato pH; a diversi intervalli di tempo venivano prelevati dei campioni che, con aggiunta di HCl, venivano portati a pH circa 2, dove la velocità di reazione con l'ossigeno è praticamente trascurabile; si leggeva immediatamente l'assorbanza a $278 \text{ m}\mu$, notando che questa cresceva leggermente per alcuni minuti fino a raggiungere un valore stabile, indice probabilmente dell'avvenuto completamento della reazione radicale \rightarrow prodotti; in base a questi valori finali di assorbanza di miscele Fenidone-pirazolo ai vari intervalli di tempo, si calcolava con sufficiente approssimazione la velocità di scomparsa del Fenidone, ottenendo i dati raccolti in Tabella II. Da essa risulta come la velocità di ossidazione, praticamente costante quando in soluzione è presente

soltanto la forma deprotonizzata F^- , subisce graduale diminuzione ai pH in cui l'equilibrio è spostato verso la forma neutra con un andamento molto simile a quello riportato per il potenziale polarografico di semigradino [8,2] e - nel campo di pH $7 \div 12$ - per le cinetiche di sviluppo fotografico [1 d].

Per queste ultime la diminuzione di velocità con il pH è generalmente spiegata sia dall'intervento di equilibri acido-base, che favoriscono la formazione in soluzione di specie stabili all'ossidazione, sia dal parallelismo con il

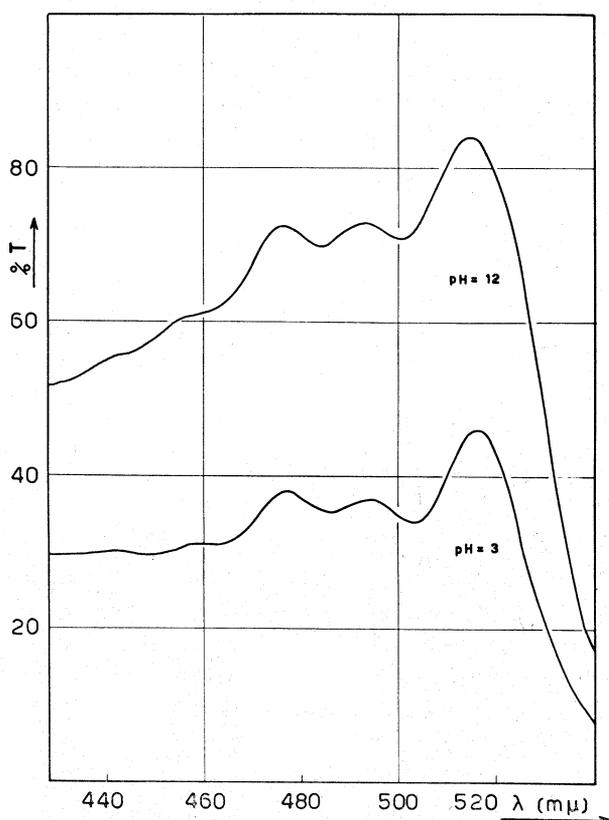


Fig. 2. - Spettri di assorbimento dell'intermedio di ossidazione del Fenidone in ambiente acquoso acido e alcalino.

noto andamento del potenziale elettrochimico del riducente sviluppatore, che diventa appunto sempre meno negativo abbassando il pH della soluzione [9].

Il rallentamento di velocità al diminuire del pH nel presente caso non può implicare soltanto il rapido pre-equilibrio della forma stabile in ambiente alcalino F^- (di cui è ben nota in letteratura l'ossidabilità [1]) in forma neutra HF; la velocità di ossidazione cala infatti con il pH molto più lentamente di quanto ci si aspetterebbe, in base al valore di pK_a , se solo la forma anionica fosse ossidabile, ed inoltre continua a diminuire fino ai valori più bassi di pH impiegati.

TABELLA II.

Velocità di ossidazione del Fenidone a 25° C in soluzione acquosa e in eccesso di ossigeno a diversi pH.

pH	k (min ⁻¹)
2,5	0,42 · 10 ⁻³
3,5	0,57
4,1	0,94
5,2	2,28
6,1	3,10
7,2	4,16
8,5	13,80
10,9	34,40
12,0	34,80

L'agente ossidante svolge quindi la sua azione direttamente anche sulla forma neutra del Fenidone, la quale, all'aumentare della concentrazione di ioni-idrogeno e del suo potenziale di ossido-riduzione, diventa sempre meno ossidabile.

Una spiegazione quantitativa della dipendenza della velocità dal pH non appare però possibile con i risultati finora a disposizione, anche perché dovrebbe tener conto della cinetica degli stadi successivi di reazione che portano al prodotto finale. Inoltre non è improbabile che nel presente caso l'effetto del pH possa implicare qualche sorta di catalisi acida sulla velocità d'ossidazione delle diverse forme presenti in soluzione ai vari pH.

È comunque abbastanza evidente che, attribuita al radicale, caratterizzato dalla banda a 516 m μ , la formula (3), con un protone in meno rispetto al Fenidone, dovremmo ammettere che, quando la specie ossidata monoelettronicamente si forma in ambienti a pH circa 8 o minori, dove la sostanza di partenza è in forma neutra HP, essa perda il protone per l'attuarsi di un suo proprio equilibrio acido-base molto spostato verso il campo acido. Tale equilibrio può essere localizzato nel campo dei pH negativi, dato che in ambiente acido fino ai pH più bassi esaminati (intorno a zero) la reazione procede a 25° con velocità misurabile ed inoltre è possibile in tali ambienti e in soluzioni molto concentrate osservare ancora l'assorbimento caratteristico del radicale nella zona dei 500 m μ . Per pH inferiori al pK_a del radicale si dovrà invece avere praticamente un arresto della reazione o quanto meno un cambio della stessa. Misure in ambiente nettamente acido sono ora in programma per confermare tale ipotesi.

Molto recentemente Jaenicke [1 e], studiando spettrofotometricamente le reazioni successive in cui è implicato il radicale, ha riportato gli assorbimenti dell'intermedio nel visibile: mentre il suo spettro a pH 4 è in sostanziale accordo con i nostri di fig. 2, quello a pH alcalino mostra una notevole differenza, notandosi soltanto un massimo a 506 m μ . È anche da sottolineare che nei nostri spettri non si osserva la intensa banda a 410 m μ , che ci sembra chiaramente attribuibile al ferricianuro potassico usato dal citato autore come ossidante. Seguendo l'andamento dell'assorbenza a 516 m μ , immediatamente dopo aver aggiustato il pH, abbiamo potuto cogliere sia il tratto iniziale corrispondente alla formazione dell'intermedio, sia il decadimento ai prodotti finali. Delle informazioni cinetiche ricavabili da queste curve parleremo in una Nota successiva, quando avremo perfezionato il metodo di misura ed esteso le osservazioni in diverse condizioni (assenza di ossigeno, presenza di solfito e di idrochinone, ecc.). Riteniamo infatti opportuno continuare le nostre ricerche anche sulla banda nel visibile, sia perché soprattutto dal confronto con i risultati della cinetica termica e fotochimica in ambiente disaereato, speriamo di ottenere qualche nuova indicazione su di un meccanismo che ci sembra ancora lontano dal potersi considerare soddisfacentemente chiarito, perché è presumibile che le nostre osservazioni complementari sia in presenza dei componenti dei bagni di sviluppo ci possano portare a qualche interessante conclusione anche sul meccanismo delle cinetiche di sviluppo fotografico.

Gli Autori ringraziano vivamente i proff. G. Semerano e G. Giacometti per le proficue discussioni dei risultati; il dr. T. Ajmar, Direttore delle ricerche della S.p.A. Ferrania, ed i suoi Collaboratori, per le discussioni ed i numerosi consigli forniti; il dott. N. Mongiat per la utile collaborazione alle misure spettrofotometriche.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] a) T. H. JAMES, « Phot. Sci. Tech. », 19B, 156 (1953); T. H. JAMES e W. VANSELOW, ibidem, 1, 77 (1954); A. J. AXFORD e J. D. KENDALL, « J. Phot. Sci. », 2, 1 (1954); IDEM, in *Wissenschaftliche Photographie, Internationale Konferenz, Koln 1956*, ed. Helwich, Darmstadt (1958), p. 400;
b) J. F. WILLEMS e G. F. VAN VEELLEN, « Phot. Sci. Eng. », 6, 39 (1962);
c) G. F. VAN VEELLEN e H. RUYESCHAERT, « Phot. Sci. Eng. », 4, 129 (1960); S. KIKUCHI e H. YOSHIDA, « Bull. Chem. Soc. Japan », 35, 747 (1962);
d) W. E. LEE e T. H. JAMES, « Phot. Sci. Eng. », 6, 32 (1962);
e) W. JAENICKE e H. HOFFMANN, « Z. Elektroch. », 66, 814 (1962).
- [2] E. VIANELLO et al., Risultati non ancora pubblicati.
- [3] U. MAZZUCATO et al., Risultati non ancora pubblicati.
- [4] Comunicazione privata della Ilford Limited.
- [5] A. ALBERT, R. GOLDACRE e J. PHILLIPS, « J. Chem. Soc. », 2240 (1948).
- [6] H. T. HAYES e L. HUNTER, « J. Chem. Soc. », 1 (1941): ved. anche U. MAZZUCATO et al., « Ric. Sci. », II A, 3 (1963) in corso di stampa.
- [7] Risultati non pubblicati.
- [8] K. HONDA, M. KATSUYAMA e S. KIKUCHI, « Bull. Soc. Sci. Phot. Japan », 10, 13 (1960).
- [9] Ved. ad esempio, C. E. K. MEES, *The theory of photographic process*, ed. MacMillan, New York (1959), pp. 619-708.