

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

FRANCESCO GESMUNDO, VINCENZO LORENZELLI,  
ALBERTO PASSERONE

**Studio mediante spettroscopia ultrarossa e risonanza  
di spin elettronico della reazione del cloranile in  
soluzione con l'ammoniaca**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 46 (1969), n.2, p. 187-190.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1969\\_8\\_46\\_2\\_187\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1969_8_46_2_187_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.** — *Studio mediante spettroscopia ultrarossa e risonanza di spin elettronico della reazione del cloranile in soluzione con l'ammoniaca* (\*). Nota di FRANCESCO GESMUNDO, VINCENZO LORENZELLI e ALBERTO PASSERONE, presentata (\*\*) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The reaction between ammonia and chloranil in some solvents has been studied by *epr* and infrared spectroscopy.

The first stage is an electron transfer from ammonia to chloranil, as revealed by *epr*, followed by a reaction to chloranil derivatives, identified by their infrared spectra.

Il cloranile è un noto accettore di elettroni [1] a causa della presenza di un orbitale molecolare di antilegame a bassa energia, che conferisce al composto una affinità elettronica assai alta. Di conseguenza esso è in grado di formare complessi per trasferimento di carica con diversi donatori di elettroni [2]. Alcuni di questi complessi presentano un segnale di risonanza paramagnetica elettronica allo stato solido [3], ma un segnale *epr* è stato osservato anche in soluzioni di cloranile in presenza di un donatore di elettroni [4].

P. J. Rencroft e *coll.* [5] hanno riscontrato la presenza di un segnale *epr* in seguito all'adsorbimento di ammoniaca sul cloranile finemente macinato, e l'hanno attribuito alla formazione di un complesso per trasferimento di carica tra i due composti.

Abbiamo potuto ritrovare i risultati delle misure *epr* degli Autori citati, ed abbiamo studiato l'interazione tra ammoniaca e cloranile disciolto in alcuni solventi organici, utilizzando sia la risonanza di spin elettronico che la spettrometria ultrarossa.

Gli spettri *epr* sono stati misurati con uno spettrometro Varian mod. V-4502-12 operante in banda X con una modulazione di 100 Kc, dotato di un magnete di 9 pollici.

Gli spettri ultrarossi sono stati misurati per mezzo di uno spettrometro Perkin-Elmer mod. 521.

#### DISCUSSIONE.

Il trattamento del cloranile disciolto in adatti solventi organici con ammoniaca produce una reazione vera e propria e non una semplice interazione reversibile come nel caso dell'adsorbimento [5].

(\*) Lavoro eseguito presso l'Istituto Policattedra per le Scienze Chimiche della Facoltà di Ingegneria dell'Università di Genova. Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R., diretto dal prof. G. B. Bonino.

(\*\*) Nella seduta dell'8 febbraio 1969.

Tale comportamento è comprensibile in quanto il cloranile, come i chinoni in generale, è una sostanza assai reattiva. Così è noto che riscaldando una soluzione acquosa alcalina di cloranile si ottiene l'acido cloranilico (2,4-diossi-3,5-dicloro-para-benzochinone) e la stessa trasformazione è stata seguita recentemente mediante misure di assorbimento nel visibile e ultravioletto su miscele di alcool etilico ed acqua a diversi valori del  $p_H$  [6].

L'andamento della reazione studiata è chiaramente influenzato dalla natura del solvente, per cui abbiamo esaminato le trasformazioni del cloranile in tre diversi liquidi: alcool etilico, diossano e benzolo, caratterizzati da un discreto potere solvente nei confronti del cloranile. In tutti i casi la reazione veniva condotta fuori del contatto dell'aria.

La soluzione di cloranile veniva prima degassata e poi trattata con ammoniacca alla pressione di una atmosfera. Lo studio dello spettro *epr* veniva condotto sulla soluzione originaria contenuta in una cella adatta a tenuta di vuoto, mentre gli spettri ultrarossi erano registrati sulle sostanze isolate dalle soluzioni ammoniacali per evaporazione del solvente a temperatura moderata.

#### I. - SPETTRI EPR.

La soluzione di cloranile in ognuno dei solventi utilizzati trattata con ammoniacca assume una colorazione rossastra e presenta uno spettro *epr* sempre identico, e cioè un segnale privo di struttura iperfine e di larghezza uguale a 0,6 gauss con un valore di  $g$  tipico del radicale anionico del cloranile [7]. La intensità del segnale aumenta inizialmente, e successivamente decade fino a scomparire nel giro di alcune ore. Non è possibile invece osservare alcun segnale attribuibile al radicale positivo dell'ammoniaca già riportato in letteratura per lo ione radicale  $NH_3^+$  allo stato solido [8] e dotato di una struttura fine caratteristica. È da notare che lo stesso fenomeno è stato osservato in casi analoghi [9].

Le soluzioni in diossano e benzolo depositano dopo qualche tempo una fase solida che presenta un segnale *epr* privo di struttura, simile a quello messo in evidenza per l'interazione tra l'ammoniaca ed il cloranile solido. Questo potrebbe essere dovuto alla formazione di un composto per trasferimento di carica tra l'ammoniaca presente in eccesso ed i prodotti di trasformazione del cloranile.

La conclusione che si può trarre dalle misure di risonanza elettronica per le soluzioni di cloranile trattate con ammoniacca è che il primo stadio della reazione è in ogni caso costituito dal trasferimento di un elettrone dall'ammoniaca al cloranile, che successivamente reagisce con l'ammoniaca per dare dei derivati che non si possono caratterizzare mediante spettrometria *epr*.

Durante l'intera reazione in nessun caso si è potuto riconoscere dagli spettri *epr* la formazione e la presenza di radicali in soluzione diversi da quello iniziale del cloranile.

## 2. - SPETTRI ULTRAROSSA.

Abbiamo condotto un esame dello spettro ultrarosso dei prodotti solidi di reazione nell'intento di chiarirne la struttura. Lo studio non può essere fatto direttamente sulle soluzioni originali a causa della bassa concentrazione del soluto.

Una prima constatazione che emerge dalla analisi dello spettro vibrazionale dei prodotti di reazione è che essi sono diversi per i tre solventi usati. Essi verranno pertanto trattati separatamente.

a) *prodotto di reazione in benzolo.*

Il solido isolato dalla miscela di reazione in benzolo presenta uno spettro ultrarosso sostanzialmente simile a quello del cloranile, nel senso che vi compaiono tutti gli assorbimenti caratteristici di questo composto con in più alcuni assorbimenti nuovi, caratteristici di gruppi  $\text{NH}_2$  di ammine primarie. Questi consistono in due deboli bande a  $3500\text{ cm}^{-1}$  e a  $3380\text{ cm}^{-1}$  circa (dovuti alle oscillazioni di valenza  $\nu\text{ N—H}$ ), in una banda media a  $1622\text{ cm}^{-1}$  (dovuta alle oscillazioni di deformazione  $\text{NH}_2$ ), ed in un assorbimento medio centrato a  $1310\text{ cm}^{-1}$  attribuibile alle oscillazioni di valenza dei legami  $\text{C—N}$ . In questo caso il prodotto di reazione deve dunque essere un derivato del cloranile nel quale il gruppo  $\text{NH}_2$  ha sostituito parzialmente gli atomi di cloro dell'anello. La intensità ridotta delle nuove bande rispetto a quelle del cloranile e la intensità ancora notevole dell'assorbimento dovuto alle oscillazioni di valenza  $\text{C—Cl}$  a  $1115\text{ cm}^{-1}$  [10] inducono a ritenere che si tratti almeno prevalentemente del prodotto monosostituito.

Compare anche negli spettri una banda debole a  $1400\text{ cm}^{-1}$ , insieme a piccole inflessioni nella zona da  $3150$  a  $2800\text{ cm}^{-1}$ , che corrispondono agli assorbimenti più intensi dello spettro dello ione ammonio.

Si tratta senza dubbio di cloruro d'ammonio formatosi durante la sostituzione sull'anello per somma dell'acido cloridrico liberatosi all'ammoniaca presente in eccesso.

b) *prodotti di reazione in alcool etilico.*

Il solido isolato dalla soluzione alcoolica possiede uno spettro vibrazionale nettamente differente da quello del cloranile. La caratteristica principale è costituita dalla comparsa di assorbimenti intensi nella zona da  $3500\text{ cm}^{-1}$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$ , attribuibili ad oscillazioni di valenza  $\nu\text{ NH}$  di legami  $\text{N—H}$  di diverso tipo, e di altri a più bassa frequenza a  $1400$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  circa, mentre l'assorbimento del carbonile a  $1690\text{ cm}^{-1}$ , che è il più intenso nello spettro del cloranile si riduce a una banda debole.

L'interpretazione di questo spettro è agevolata dall'esistenza di uno studio completo dello spettro vibrazionale della para-benzochinon-diimmina [11], nel quale vengono indicati i campi di frequenza degli assorbimenti

caratteristici di gruppi imminici N—H di strutture chinoidi. Essi risultano di questo ordine: oscillazioni di valenza  $\nu$  N—H a circa  $3200\text{ cm}^{-1}$  ed oscillazioni di valenza C=N a circa  $1400\text{ cm}^{-1}$ .

Nei nostri spettri compaiono degli assorbimenti a  $3280\text{ cm}^{-1}$  e a  $1400\text{ cm}^{-1}$  che sono pertanto da attribuire a una struttura imminica. La presenza però di una banda debole a  $1690\text{ cm}^{-1}$  porta a ritenere che la sostituzione del gruppo C=O con il gruppo C=N—H non sia stata completa.

Si misurano inoltre assorbimenti a  $3450$  e  $3360\text{ cm}^{-1}$ , a  $1620\text{ cm}^{-1}$  e a  $1310\text{ cm}^{-1}$  che abbiamo già indicato come caratteristici dei gruppi amminici sostituiti sull'anello. Si tratterebbe quindi di una miscela della monoimmina e della diimmina derivate dal cloranile, che hanno subito inoltre anche una sostituzione parziale di atomi di cloro con gruppi  $\text{NH}_2$ .

Compaiono nello spettro anche gli assorbimenti dovuti al cloruro di ammonio, più intensi che nello spettro del prodotto di reazione in benzolo.

c) *prodotti di reazione in diossano.*

Durante la reazione con ammoniaca si separa rapidamente dalla soluzione una fase solida, mentre la soluzione mantiene la colorazione iniziale. Lo spettro ultrarosso mostra che la fase insolubile è costituita quasi completamente da cloruro di ammonio. Lo spettro ultrarosso della fase solubile è invece molto simile a quello del solido isolato dalla reazione in alcool, per cui riteniamo che si tratti anche in questo caso di una miscela della monoimmina e della diimmina parzialmente sostituite.

Ringraziamo il prof. G. B. Bonino per i consigli e le discussioni sull'argomento.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. BRIEGLEB, *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*, « Springer », Berlin 1961.
- [2] L. J. ANDREWS e R. M. KEEFER, *Molecular complexes in organic Chemistry*, « Holden-Day, Inc. », San Francisco 1964.
- [3] H. KAINER, D. BIJL e A. C. ROSE, *Innes*, « Naturwiss. », *41*, 303 (1954); D. BIJL, H. HAINER e A. C. ROSE, *Innes*, « J. Chem. Phys. », *30*, 765 (1959); Y. MATSUNAGA e C. A. MCDOWELL, « Nature », *185*, 916 (1960); M. BOSE e M. M. LABES, « J. Am. Chem. Soc. », *83*, 4505 (1961); J. W. EASTMAN e G. M. ANDROES, *Melvin Calvin*, « J. Chem. Phys. », *36*, 1197 (1962); M. E. BROWNE, A. OTTENBERG e R. L. BRANDON, « J. Chem. Phys. », *41*, 3265 (1964); R. C. HUGHES e Z. G. SOOS, « J. Chem. Phys. », *48*, 1066 (1968).
- [4] I. ISENBERG e S. L. BAIRD JR., « J. Am. Chem. Soc. », *84*, 3803 (1962); J. W. EASTMAN e G. ENGELSMA, *Melvin Calvin*, « J. Am. Chem. Soc. », *84*, 1339 (1962).
- [5] P. J. RENCROFT, O. N. RUDYI e M. M. LABES, « J. Am. Chem. Soc. », *85*, 2059 (1963).
- [6] M. A. SLIFKIN, R. A. SUMMER e J. G. HEATHCOTE, « Spectr. Acta », *23 A*, 1751 (1967).
- [7] J. E. WERTZ e J. L. VIVO, « J. Chem. Phys. », *23*, 2441 (1955).
- [8] J. S. HYDE e E. S. FREEMAN, « J. Phys. Chem. », *65*, 1636 (1961).
- [9] C. LAGERCRANTZ e M. YHLAND, « Acta Chem. Scand. », *16*, 1043 (1962); F. E. STEWART, M. EISNER e W. R. CARPER, « J. Chem. Phys. », *44*, 2866 (1966); D. N. STAMIREN e J. TURKEVICH, « J. Am. Chem. Soc. », *85*, 2557 (1963).
- [10] F. E. PRICHARD, « Spectr. Acta », *20*, 127 (1964).
- [11] F. E. PRICHARD, « Spectr. Acta », *20*, 925 (1964).