

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

MARGHERITA VENTURI, ALBERTO BRECCIA, QUINTO  
GIULIANO MULAZZANI, MAURICE DONALD WARD

## Radiolisi dello ione $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$ in soluzione acquosa

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 56 (1974), n.3, p. 366–371.*

Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1974\\_8\\_56\\_3\\_366\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1974_8_56_3_366_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.** — *Radiolisi dello ione  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$  in soluzione acquosa* (\*\*). Nota di MARGHERITA VENTURI (\*), ALBERTO BRECCIA (\*), QUINTO GIULIANO MULAZZANI (\*\*), e MAURICE DONALD WARD (\*\*), presentata (\*\*\*\*) dal Socio G. SEMERANO.

SUMMARY. —  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$  reacts with the OH radical with a constant rate of  $1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  giving a species having an absorption maximum at 380 nm. This species is identified with  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{N}_2^{2+}$ , the product of a dehydrogenation of  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$  by the OH radical.

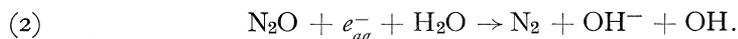
#### INTRODUZIONE

Le tecniche della radiolisi gamma e ad impulsi di elettroni veloci possono portare un valido contributo allo studio del meccanismo di riduzione o di ossidazione di composti in soluzione acquosa, poiché l'assorbimento di radiazioni ionizzanti da parte del solvente si traduce nella formazione di elettroni solvatati ( $e_{aq}^-$ ) e di radicali OH che possono reagire con il soluto in esame dal momento che sono forti agenti riducenti ed ossidanti rispettivamente.

Queste due specie però sono prodotte simultaneamente e pertanto, nello studio delle reazioni di riduzione, per prevenire eventuali reazioni collaterali ad opera del radicale OH, si può aggiungere al sistema in esame  $\text{CH}_3\text{OH}$  che, in base alla reazione



permette di sostituire alla specie ossidante OH la specie  $\text{CH}_2\text{OH}$  che si comporta in genere da riducente oppure è inerte perché dimerizza a glicole etilenico. Per avere invece solo ossidazione del composto in esame, le soluzioni possono essere saturate con  $\text{N}_2\text{O}$  in modo da convertire l' $e_{aq}^-$  in radicali OH in base alla reazione



La radiolisi ad impulsi dal suo canto permette di caratterizzare il comportamento dei prodotti delle reazioni fra il soluto in esame ed i radicali OH o l' $e_{aq}^-$  anche se questi prodotti sono intermedi a breve vita.

Nell'ambito dei composti di coordinazione, le tecniche di cui sopra sono state applicate con successo, per esempio, allo studio di  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$  [1].

(\*) Cattedra di Chimica Generale, Facoltà di Farmacia.

(\*\*) Laboratorio di Fotochimica e Radiazioni d'alta Energia del Consiglio Nazionale delle Ricerche, Bologna.

(\*\*\*) Questa ricerca è stata parzialmente finanziata dal N.A.T.O. Research Grant n. 636.

(\*\*\*\*) Nella seduta del 9 marzo 1974.

Abbiamo ritenuto valido estendere questo tipo di osservazioni all'omologo  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$  poiché i complessi dell'azoto con i metalli di transizione possono costituire un modello, sia pure estremamente semplificato, di quei sistemi che sono preposti alla fissazione dell'azoto a livello biologico [2]. Inoltre lo studio della reattività di complessi contenenti  $\text{N}_2$  o  $\text{CO}$  come legando può fornire utili indicazioni sulla natura del legame fra il metallo in diversi stati di valenza e questi tipi di legandi.

## PARTE SPERIMENTALE

### *Materiali.*

$(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$  (Johnson Matthey) è stato trasformato in  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2\text{Cl}_2$  in base al metodo di Allen e Stevens [3].  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2(\text{ClO}_4)_2$  e  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2(\text{BF}_4)_2$  sono stati preparati per precipitazione con una soluzione satura di perclorato o tetrafluoroborato di sodio da una soluzione satura di  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2\text{Cl}_2$  e purificati per successive cristallizzazioni o utilizzando una colonna di resina Amberlite I.R. 120 in forma di sale sodico.

Gli spettri I.R. ed U.V. dei composti da noi preparati si accordano con quelli noti dalla letteratura [4-5].

Il metanolo (Baker Analyzed Reagent) è stato purificato in base al metodo descritto da Baxendale e Mellows [6], mentre il protossido d'azoto è stato purificato facendolo passare attraverso  $\text{NaOH}$  in soluzione e solida e quindi frazionato sotto vuoto.

Tutti gli altri prodotti usati erano di grado analitico.

Le soluzioni sono state preparate utilizzando acqua tetradistillata ed erano nominalmente neutre.

### *Tecniche.*

Le tecniche di irradiazione ed i metodi di analisi sono stati già descritti [7].

Alcune misure sono state eseguite utilizzando le apparecchiature del Christie Hospital e Holt Radium Institute di Manchester [8].

## RISULTATI E DISCUSSIONE

### *Riduzione.*

Radiolisi gamma.

Soluzioni deaerate di  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$  nell'intervallo di concentrazione fra  $10^{-5}$  e  $10^{-3}$  M e contenenti  $\text{CH}_3\text{OH}$  0,1 M sono state irradiate con una dose totale di circa 75 Krad.

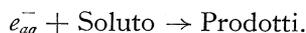
Gli spettri delle soluzioni prima e dopo l'irradiazione sono risultati coincidenti. Il gas sviluppato, quantitativamente raccolto e analizzato, è risultato essere costituito per il 100 % di  $\text{H}_2$  con un  $G_{(\text{H}_2)} = 3,0 \pm 0,2$ .

Per lo stesso sistema, ma in assenza di  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$ , è stato trovato  $G_{(\text{H}_2)} = 3,1 \pm 0,1$  in perfetto accordo con il valore riportato in letteratura [9].

#### Radiolisi ad impulsi.

L' $e_{aq}^-$  presenta un forte massimo di assorbimento nella zona del rosso ( $\epsilon_{720} = 1,6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e pertanto è facile seguirne il decadimento anche a basse concentrazioni. In acqua pura, deaerata e addizionata di  $\text{CH}_3\text{OH}$ , utilizzando basse dosi per rendere trascurabili le reazioni del secondo ordine, si ottengono facilmente decadimenti dell'assorbimento di  $e_{aq}^-$  di primo ordine con  $t_{1/2}$  dell'ordine di 30-40 microsecondi.

L'aggiunta di un soluto in grado di reagire con l' $e_{aq}^-$  si traduce in un decadimento più veloce dell'assorbimento di quest'ultimo e permette in ultima analisi di ricavare la costante specifica di velocità per la reazione



Aggiungendo  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$  in quantità via via crescenti al sistema  $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$ , in assenza di ossigeno, fino ad ottenere una concentrazione di composto  $100 \mu\text{M}$ , non si è notata alcuna variazione apprezzabile della velocità di scomparsa dell'assorbimento di  $e_{aq}^-$ . Questo fatto indica chiaramente che nelle condizioni utilizzate una reazione fra l' $e_{aq}^-$  e  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$  non avviene e che pertanto, anche in base ai risultati ottenuti con la radiolisi gamma, la costante specifica di velocità per tale reazione deve essere  $\leq 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ .

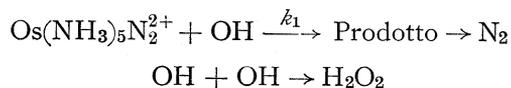
Risulta evidente la diversità di comportamento manifestata da  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$  nei confronti del suo omologo  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$  che, in condizioni analoghe, subisce riduzione ad opera di  $e_{aq}^-$  [1]. È stato però mostrato come nell'ambito dei sistemi inorganici si abbiano notevoli e talvolta non prevedibili diversità di comportamento fra sistemi analoghi per quanto concerne la loro reattività con  $e_{aq}^-$  [10].

#### Ossidazione.

##### Radiolisi gamma.

Sono state irradiate soluzioni di  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$  aventi concentrazioni variabili fra  $5 \times 10^{-5}$  e  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ , saturate con  $\text{N}_2\text{O}$  e ne sono state controllate le variazioni dello spettro U.V. La formazione di un prodotto opalescente, che non è stato possibile isolare, ha impedito di ottenere informazioni quantitative; si è potuto però osservare la comparsa di un probabile massimo di assorbimento a circa 300 nm e calcolare il valore minimo di  $G_{(-\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+})}$  che risulta essere  $\simeq 1,8$ . I gas sviluppati in seguito all'irradiamento sono stati identificati e misurati e si è trovato  $G_{(\text{H}_2)} = 0,35$  in accordo con quanto trovato per sistemi analoghi e  $G_{(\text{N}_2)} = 5,0 \pm 0,1$ . Questo ultimo valore include il  $G_{(\text{N}_2)}$  che deriva dalla reazione (2) per la quale si è trovato, in accordo con i valori della letteratura,  $3,1 \pm 0,1$  e pertanto il  $G_{(\text{N}_2)}$  che si deve attribuire alla ossidazione del composto in esame risulta  $1,9 \pm 0,2$ .

Una competizione del tipo



può essere esclusa nelle condizioni utilizzate, sia perché non si è notata nessuna variazione del  $G(\text{N}_2)$  in funzione della concentrazione del composto, sia perché, come verrà detto più avanti, il valore di  $k_1$  risulta essere  $1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ .

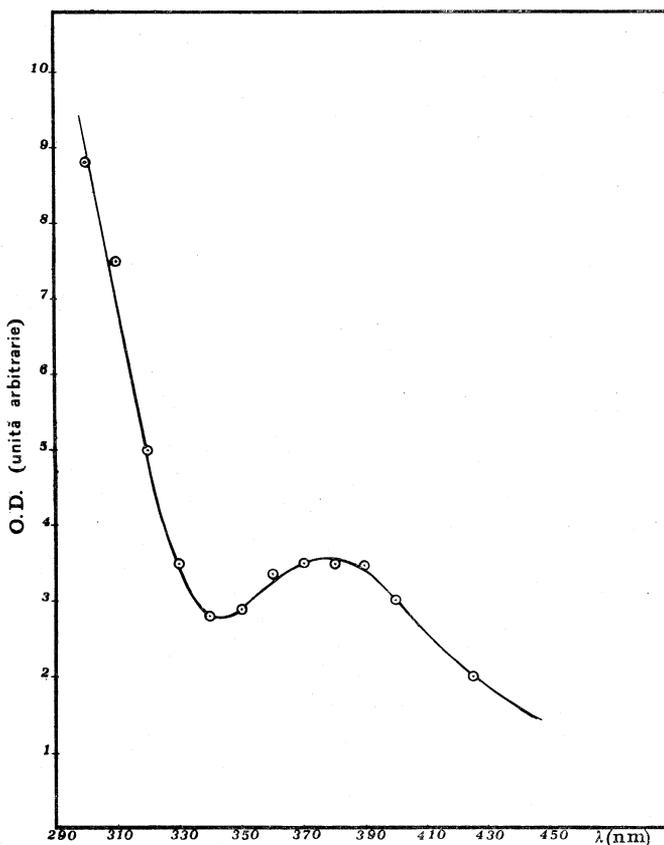


Fig. 1. - Radiolisi ad impulsi di una soluzione  $200 \mu\text{M}$  di  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$  saturata di  $\text{N}_2\text{O}$ . Spettro preso  $2 \mu\text{sec}$  dopo l'impulso; dose circa  $5 \text{ Krad}$  per impulso.

#### Radiolisi ad impulsi.

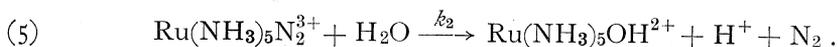
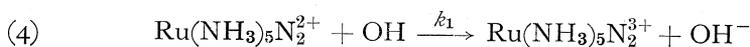
Immediatamente dopo aver irradiato una soluzione  $200 \mu\text{M}$  di  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$  saturata con  $\text{N}_2\text{O}$  con una dose di circa  $5 \text{ Krad}$  per impulso, tale cioè da produrre una concentrazione di  $\text{OH}$  circa  $30 \mu\text{M}$ , si è osservata la formazione di una sostanza con un massimo di assorbimento a  $380 \text{ nm}$  e una banda che aumenta verso l'U.V. Poiché l'assorbimento del composto di partenza è praticamente trascurabile nella zona in cui si è osservata la formazione del massimo, lo spettro ottenuto e riportato in figura coincide con quello del transiente.

La reazione di formazione a 380 nm segue una cinetica del primo ordine la cui costante specifica risulta proporzionale alla concentrazione di  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$  e non dipende dalla dose. Tale reazione, per la quale si è trovato  $k = 1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ , può essere considerata la seguente:



Inoltre si è trovato che per una soluzione di  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$  100  $\mu\text{M}$  la densità ottica, misurata alla fine della reazione di formazione, è lineare con la dose fino a circa 4 Krad per impulso e questo indica ulteriormente che, nelle condizioni utilizzate, tutti i radicali OH reagiscono con il composto.

Per l'ossidazione di  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$  da parte del radicale OH è stato ipotizzato [1] il seguente meccanismo:



Nel caso del composto dell'osmio il meccanismo risulta più complesso poiché una prima reazione di formazione, e quindi confrontabile con la (4), è seguita da almeno due reazioni consecutive, la prima delle quali sembra essere del primo ordine con  $k \simeq 50 \text{ sec}^{-1}$  e la seconda, molto più lenta, al di fuori dei limiti di rilevamento delle nostre apparecchiature.

L'assorbimento osservato a 380 nm non può essere attribuito ad  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{3+}$  in quanto tale specie, come ipotizzato nell'ossidazione per via elettrochimica di  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$ , subisce una reazione di idrolisi per dare, con un  $t_{1/2} = 35 \text{ sec.}$ , il prodotto finale  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2^{3+}$  [11].

La formazione di  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{3+}$  come prodotto della reazione (3) comporterebbe perciò un meccanismo identico a quello trovato per il  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$  con un conseguente valore di  $G_{(\text{N}_2)} = 6$ .

Il comportamento osservato nel caso dell' $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$  può derivare dal fatto che probabilmente l'attacco da parte del radicale OH non è un semplice trasferimento elettronico fra il complesso ed il radicale ma l'estrazione di un atomo di idrogeno per dare un composto del tipo  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{N}_2^{2+}$ .

Questa ipotesi è parzialmente suffragata da quanto suggerito da Allen e Stevens [4] i quali, per spiegare la facilità con cui  $\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2^{2+}$  subisce diazotazione per dare *cis*- $\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_2)_2^{2+}$  hanno ipotizzato che il composto, così come viene normalmente formulato, sia in equilibrio con una forma idridica derivante da una protonazione intramolecolare di un orbitale *d* di non legame del metallo.

*Ringraziamenti.* Gli Autori ringraziano il dott. J. H. Baxendale, il Direttore del Laboratorio, prof. G. Semerano, per l'interessamento a questo lavoro e per le utili discussioni ed i componenti del gruppo di elettronica per la messa a punto delle apparecchiature concernenti la radiolisi ad impulsi.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] J. H. BAXENDALE e Q. G. MULAZZANI, « J. inorg. nucl. Chem. », 33, 823 (1971).
- [2] J. CHATT, R. L. RICHARDS, J. R. SANDERS e J. E. FERGUSSON, « Nature », 221, 551 (1969).
- [3] A. D. ALLEN e J. R. STEVENS, « Chem. Comm. », 1147 (1967).
- [4] A. D. ALLEN e J. R. STEVENS, « Can. J. Chem. », 50, 3093 (1972).
- [5] H. A. SCHEIDEGGER, J. N. ARMOR e H. TAUBE, « J. Amer. Chem. Soc. », 90, 3263 (1968).
- [6] J. H. BAXENDALE e F. W. MELLOWS, « J. Amer. Chem. Soc. », 83, 4720 (1961).
- [7] Q. G. MULAZZANI, M. D. WARD, G. SEMERANO, S. S. EMMI e P. GIORDANI, « Int. J. Radiat. Phys. Chem. », in corso di stampa.
- [8] J. P. KEENE, C.N.R. Quaderni dell'« Area di Ricerca dell'Emilia Romagna », 1, 49 (1972).
- [9] J. H. BAXENDALE e R. S. DIXON, « Z. Phys. Chem. », 43, 161 (1964).
- [10] M. ANBAR e E. J. HART, *Radiation Chemistry*, I, « Advances in Chemistry Series », 82 edito da R. F. Gould, « Amer. Chem. Soc. », 1968, pag. 70.
- [11] C. M. ELSON, J. GULENS, I. J. ITZKOVITCH e J. A. PAGE, « Chem. Comm. », 875 (1970).