

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Chimica. — *Sulle relazioni fra la fluorescenza e la costituzione chimica delle sostanze organiche.* Nota di L. FRANCESCONI e G. BARGELLINI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Ad R. Meyer ⁽¹⁾ si deve il primo tentativo per mettere in relazione la fluorescenza delle sostanze organiche colla loro costituzione chimica e, benchè la sua teoria dei fluorofori non sia in grado di render ragione di tutti i casi di fluorescenza, ciò non toglie il merito al Meyer di averli per il primo coordinati in un insieme armonico e di aver fatta per il primo un'ipotesi abbastanza attendibile per la loro interpretazione.

Una teoria in apparenza più generale fu pubblicata da J. T. Hewitt ⁽²⁾ tre anni dopo, ma essa si dimostrò insufficiente di fronte alle numerose obiezioni che le si possono fare.

Di questo argomento, che nel frattempo era stato variamente discusso, incominciò ad occuparsi anche Kauffmann in occasione delle sue ricerche sullo stato dell'anello benzenico. I suoi studi lo portarono alla conclusione ⁽³⁾ che la molecola di una sostanza fluorescente si compone almeno di due gruppi, ognuno dei quali ha una differente funzione. Il primo gruppo è causa della emissione della luce di fluorescenza: in altre parole è la sede della luminescenza (Kauffmann lo chiama *luminoforo*). Il secondo gruppo è di azione specifica per l'apparire della fluorescenza (Kauffmann lo chiama *fluorogeno*). Quando un gruppo fluorogeno entra in una molecola che ha già potere luminoforo, allora apparisce la fluorescenza. Per esempio un fluorogeno è il carbosile: quando questo si unisce col luminoforo dell'anilina, si forma l'acido antranilico fluorescente. Kauffmann espresse poi più ampiamente in una monografia ⁽⁴⁾ queste sue idee, raggruppando intorno ad esse numerose regolarità osservate nella costituzione chimica delle sostanze fluorescenti. Queste idee di Kauffmann però, se sostanzialmente sono giuste tanto che si può dire in verità che egli ha messa la questione sulla vera via adatta a farla progredire, pure debbono, a nostro parere, essere in alcuni punti modificate.

In occasione di ricerche da noi eseguite quattro anni fa sopra alcuni derivati dell'anidride naftalica, cominciammo ad occuparci della fluorescenza

(1) R. Meyer, *Zeitschr. f. phys. Chemie*, 24, 468 (1897).

(2) J. T. Hewitt, *Zeitschr. f. phys. Chemie*, 34, 1 (1900).

(3) Kauffmann, *A.* 344, 30 (1905).

(4) *Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge*, vol. XI, fasc. 1-2, (1906); Kauffmann, *Die Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution*.

in relazione alla costituzione chimica ⁽¹⁾. Fu appunto allora ⁽²⁾ che noi esprimemmo l'idea direttrice delle nostre future ricerche in questi termini: « La fluorescenza... sarebbe una duplice funzione di uno speciale aggruppamento (fluoroforo) e della natura e posizione dei gruppi sostituenti ».

Queste ricerche furono poi continuate, come fu già anche avvertito in una breve Nota pubblicata nel 1904 ⁽³⁾. In questa Nota venivano comunicate le osservazioni fatte intorno all'influenza della temperatura sul fenomeno della fluorescenza per le sostanze organiche da noi prese in esame. Si osservò allora come fatto generale che l'innalzamento e l'abbassamento della temperatura producono rispettivamente un indebolimento e un rafforzamento della fluorescenza. Raffreddando le soluzioni alcoliche od eteree di un grande numero di sostanze organiche per mezzo dell'aria liquida, non riuscimmo però mai a notare l'apparizione della fluorescenza in sostanze che non erano fluorescenti a temperatura ordinaria.

Le pubblicazioni di Kauffmann ci hanno spinto ora a render noti i risultati delle nostre osservazioni e ad esprimere su questo argomento la nostra opinione che, sebbene nelle linee generali sia conforme al concetto di Kauffmann, pure da esso si discosta soprattutto per l'interpretazione diversa che noi diamo alla funzione dei gruppi sostituenti.

Dopo aver raccolto un abbondante materiale bibliografico, ci occupammo di esaminare le soluzioni delle più svariate sostanze organiche per assicurarsi se mostrassero o no il fenomeno della fluorescenza.

Siccome la fluorescenza delle soluzioni di molte sostanze organiche fluorescenti è poco visibile, noi cercammo un artificio per rendere il fenomeno più sensibile. L'artificio consiste nel far cadere sulla soluzione della sostanza in esame contenuta in una provetta *rinchiusa in una camera oscura* per la sua parte inferiore, il fuoco di una lente convergente di circa 12 cm. di distanza focale, esposta ai raggi solari. Con questa disposizione, le soluzioni di sostanze fluorescenti guardate applicando l'occhio all'apertura della provetta, mostrano un cono luminoso di colore differente da quello della soluzione.

Con questo semplice apparecchio abbiamo così osservato le soluzioni di circa 500 sostanze organiche le più differenti ⁽⁴⁾ e nelle condizioni le più diverse, cioè in vari solventi, in soluzione neutra, acida e alcalina, a differenti concentrazioni e a differenti temperature. Per maggior sicurezza il cono luminoso della soluzione veniva sempre confrontato col cono presentato dal solo solvente.

⁽¹⁾ Francesconi e Bargellini, Gazz. Chim. Ital. 32 (2), 73.

⁽²⁾ Francesconi e Bargellini, Gazz. Chim. Ital., 33 (2), 129.

⁽³⁾ Bargellini, Rend. della Soc. Chim. di Roma, anno II, pag. 124.

⁽⁴⁾ Non è qui il caso di fare l'elenco delle sostanze osservate. Diremo solamente che abbiamo scelto sostanze di costituzione semplice, ben definita e comparabili fra di loro. Molte di queste le abbiamo noi stessi preparate e accuratamente purificate.

Abbiamo così avuto spesso occasione di notare che soluzioni di molte sostanze organiche mostrano nettamente un cono di colore diverso da quello della soluzione, mentre le stesse soluzioni ad occhio nudo non presentano il fenomeno della fluorescenza o tutto al più lo presenta in minimo grado. Dobbiamo rammentare a tal proposito ad esempio l'anidride naftalica e la naftalimide delle quali è nota la forte fluorescenza che mostrano quando sono sciolte nell'acido solforico concentrato e per le quali noi abbiamo osservato che anche le loro soluzioni nell'acido acetico, nell'alcool e nell'acetone mostrano chiaramente un cono bleu o verde, mentre le medesime soluzioni ad occhio nudo non presentano affatto fluorescenza. Le soluzioni di carbazolo le quali ad occhio nudo mostrano soltanto una debolissima fluorescenza, presentano invece un intenso cono azzurro. L'acridina, lo stilbene, il difenile, il dinaftite, la 2-7-diossinaftalina e moltissime altre sostanze le cui soluzioni presentano ad occhio nudo soltanto una debolissima fluorescenza, si mostrano invece intensamente fluorescenti.

Uno dei fatti che più degli altri ha richiamata anche la nostra attenzione, è la mancanza di fluorescenza nelle sostanze organiche della serie grassa ed anche nei composti aliciclici nei quali il carattere di sostanza grassa ha la prevalenza sul carattere aromatico.

Se noi consideriamo dunque che nessuna sostanza della serie grassa è fluorescente, ma sono capaci di essere fluorescenti soltanto sostanze che contengono anelli a 5 o 6 membri con doppi legami, ne viene di conseguenza che la fluorescenza prodotta da una sostanza organica è dovuta ad uno stato particolare della molecola che può verificarsi soltanto in anelli con doppi legami.

La capacità di essere fluorescente, secondo il nostro modo di vedere, sarebbe quindi *comune a tutti i composti aromatici* e la ragione dell'essere alcuni di essi fluorescenti ed altri no dovrebbe ricercarsi in certe condizioni alle quali accenneremo fra breve, ma soprattutto nella presenza di gruppi sostituenti, dei quali alcuni favoriscono la fluorescenza (tali sono i gruppi NH_2 , OH , COOH , ecc.), altri invece l'ostacolano (come p. es. il NO_2 , il Cl , il Br , ecc.).

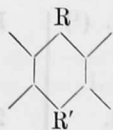
Se si ammette dunque che la fluorescenza sia dovuta a speciali modificazioni della molecola che possono avvenire soltanto in nuclei aromatici, la fluorescenza è da riportarsi *forse* ad un fenomeno di tautomeria dovuto ad un semplice movimento di doppi legami: la sostanza aromatica assorbe energia in una forma e la riemette, quando si trova nell'altra forma tautomera, con lunghezza d'onda differente. Con ciò si vede che noi richiamiamo, modificandola, l'idea di Hewitt.

La differenza sostanziale fra il nostro modo di vedere e quello di Kauffmann sta in ciò, che Kauffmann considera per esempio come luminifero l'anello dell'anilina e quello dell'etere dimetilico dell'idrochinone come se questi fossero anelli speciali, mentre a noi sembra invece più giusto, conforme all'idea sopra

esposta, di considerare in questo caso l'anello benzenico da solo e ritenerlo dotato della capacità di esser luminifero. Soltanto si dovrà pensare che p. es. l' NH_2 o i due OCH_3 in posizione para, aumentano il potere di luminescenza latente dell'anello benzenico, mentre invece ci sono altri gruppi quali l' NO_2 il Cl , ecc., che lo fanno diminuire.

Confrontiamo ora alcuni idrocarburi fondamentali rappresentanti diversi tipi di nuclei p. es. il benzene, la naftalina e l'antracene. L'antracene è fluorescente. La naftalina non è fluorescente ma per diventar tale basta che si unisca con un NH_2 (le naftilamine sono fluorescenti). Il benzene non solo non è fluorescente, ma non è neppure sufficiente un NH_2 per farlo diventar tale: oltre all' NH_2 è necessario che vi sia presente anche un altro dei gruppi che agiscono in senso favorevole alla fluorescenza, p. es. il COOH (l'acido antranilico è fluorescente). I diversi nuclei dunque hanno differente attitudine alla fluorescenza e vien quindi naturale il pensiero che potere luminescente e potere fluorescente non siano che i diversi gradi di questa attitudine: il potere di luminescenza quindi non sarebbe altro che il potere di fluorescenza latente.

Secondo il nostro concetto dunque: 1) tutti i composti aromatici sono capaci di poter essere fluorescenti; 2) i differenti nuclei (benzene, naftalina, antracene, fenantrene, acridina, tiodifenilamina, ecc. ecc.) hanno un diverso potere fluorescente in alcuni latente perchè più debole, in altri invece appariscente perchè più forte; 3) per comprendere e spiegarsi l'apparire della fluorescenza in una sostanza organica basta tener presente la *natura* dei sostituenti che entrano nella molecola, il loro *numero*, la loro più o meno energica *azione*, la loro *posizione* e probabilmente anche *altre condizioni* (per esempio la natura del solvente) che ora sfuggono, ma che risulteranno da un più esteso confronto fra le sostanze fluorescenti. In queste condizioni ancora incognite si potrà trovare la spiegazione dei fatti che molto bene Formánek ⁽¹⁾ ha recentemente messo in luce per una numerosa serie di sostanze coloranti. Se si pensa che il tetrametildiamido-difenilcarbinolo non è fluorescente, mentre invece la pironina, la tiopironina e l'aranciato di acridina sono fluorescenti, se si pensa alla fluorescenza della fluoresceina in confronto alla fenolftaleina e agli altri esempi riportati da Formánek, bisogna concludere col suddetto autore che, affinchè una sostanza colorante sia fluorescente, deve contenere un anello del tipo:



Con ciò si vede che si tornerebbe all'antica idea dei fluorofori di Meyer.

(¹) J. Formánek, Zeitschr. f. Farben-Industrie, V, 142 (1906); Chem. Central-Blatt, 1906, I, 1805.

La ragione di questi fatti rimane ancora da ricercare. Rimane da farsi un'indagine più ampia sulle regolarità che si osservano nell'apparire e sparire della fluorescenza quando speciali gruppi entrano od escono in determinato numero e in determinate posizioni in una molecola, per poi ricercare una relazione fra di esse in maniera da arrivare a poter comprendere tutti i casi di fluorescenza sotto un punto di vista generale, tanto che data la costituzione chimica di una sostanza organica, si possa dire *a priori* se sarà o no fluorescente. Allora soltanto potremo dire di avere una teoria della fluorescenza dalla quale però in questo momento ci sembra di essere lontani.

Un tentativo di abbracciare tutti i casi di fluorescenza con un'idea generale è appunto quello di Kauffmann, il quale ricerca la spiegazione della fluorescenza delle sostanze organiche nella teoria delle valenze parziali di Thiele. Ma poichè questa teoria non ha ancora ricevuto un notevole sviluppo e non è da tutti indiscutibilmente accettata, il tentativo di Kauffmann, per quanto lodevole, è, a nostro parere, prematuro.

Lo studio delle relazioni fra fluorescenza e costituzione chimica deve consistere dunque, prima nell'osservare le regolarità che si hanno nei casi di fluorescenza e poi nel trovare una relazione fra di esse. Anche noi ci siamo occupati della prima parte di questa indagine e, come abbiamo detto sopra, da lungo tempo siamo andati osservando le soluzioni di molte sostanze organiche per assicurarci se fossero o no fluorescenti.

Riporteremo qui sotto degli esempi, per la maggior parte di sostanze da noi esaminate, i quali dimostrano l'influenza della natura dei sostituenti sulla fluorescenza e ciò per mettere bene in chiaro il nostro concetto che molti gruppi la fanno apparire ad aumentare e che altri la fanno invece sparire o diminuire. Crediamo conveniente, per semplicità, indicare questi gruppi rispettivamente coi nomi di *auxoflori* e di *batoflori*.

S'intende che non è nostra pretesa di dare delle regole, ma soltanto vogliamo constatare alcune regolarità.

Il gruppo NH_2 [e gli analoghi $\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ e $\text{N}(\text{CH}_3)_2$] sono fra i più energici auxoflori. Questo risulta all'evidenza dal confronto di moltissime sostanze delle quali noi rammenteremo soltanto le seguenti da noi per la maggior parte direttamente osservate:

- | | |
|---|--|
| 1. Ac. benzoico n. fl. ⁽¹⁾ | 1. Acidi orto-amino-, metilamino- e dimetilaminobenzoico . . . fl. |
| 2. Ac. ftalici n. fl. | 2. Molti acidi amino- e diamino-ftalici . . fl. |

⁽¹⁾ Abbreviazioni: fl. = fluorescente; n. = non; f. = fortemente; d. = debolmente.

3. Ac. piromellitico . . . n. fl.	3. Ac. diamino-piromellitico fl.
4. Ac. cinnamico . . . n. fl.	4. Ac. o-amino-cinnamico. fl.
5. Stilbene d. fl.	5. o-o-diaminostilbene. . fl.
6. Naftalina n. fl.	6. Naftilamine, metilnaftilamine e alcune naftilendiamine fl.
7. Ftalimide n. fl.	7. 3-aminoftalimide . . . fl.
8. Sulfinide n. fl.	8. p. aminosulfinide . . . fl.
9. Chinossalina n. fl.	9. 6-amino-chinossalina . fl.
10. Carbazolo d. fl.	10. 3-amino-carbazolo . . f. fl.

Un auxofloro dei più forti è pure il gruppo OH, come lo dimostrano gli esempî di sostanze qui sotto riportati:

1. Ac. benzoico n. fl.	1. Ac. idrochinoncarbonico fl.
2. Ac. ftalici n. fl.	2. Alcuni acidi ossi- e diossi-ftalici fl.
3. Ac. piromellitico . . . n. fl.	3. Ac. diossi-piromellitico. fl.
4. Ac. cinnamico n. fl.	4. Ac. o-ossi-cinnamico . . fl.
5. Naftalina n. fl.	5. Naftoli e alcune diossinaftaline fl.
6. Ftalimide n. fl.	6. 3-6-diossiftalimide . . . fl.
7. Stilbene d. fl.	7. o-o-diossistilbene . . . fl.

Un altro auxofloro è il gruppo CN, come risulta nei seguenti casi nei quali è evidentemente questo gruppo che fa apparire la fluorescenza:

1. Idrochinone n. fl.	1. Dician-idrochinone . . . fl.
2. Etere dimetilico dell'idrochinone n. fl.	2. Etere dimetilico del monocian-idrochinone . . . fl.
3. Etere dimetilico dell'idrochinone n. fl.	3. Etere dimetilico del dician-idrochinone . . . fl.

Anche il COOH (e il COOC₂H₅) è uno dei più forti auxoflori, come si può vedere nei casi seguenti:

1. Fenolo n. fl.	1. Ac. salicilico e alcuni ac. ossiftalici fl.
2. Idrochinone n. fl.	2. Ac. idrochinoncarbonico. Ac. p. diossitereftalico e Ac. diossipiromellitico fl.

- | | |
|---|---|
| <p>3. Anilina n. fl.</p> <p>4. P. fenilendiammina . n. fl.</p> <p>5. Antracene d. fl.</p> | <p>3. Ac. antranilico e eteri di alcuni acidi aminoftalici. fl.</p> <p>4. Eteri dell'ac. diaminotereftalico e dell'ac. diaminopiromellitico. fl.</p> <p>5. Ac. antracencarbonici . f. fl.</p> |
|---|---|

Al gruppo — HC = CH — ancora è da attribuirsi il carattere di auxofloro. Fra i numerosi casi di sostanze in cui l'apparire della fluorescenza è dovuto al legame etilenico, ci basterà ricordare lo stilbene e suoi derivati, l'asarone, il difenilbutadiene, ecc. ecc.

Invece uno dei più energici batoflori è il gruppo — N = N —. Infatti non si conosce nessun azo-composto che sia fluorescente, eccettuato il naftindone B, nel quale però, come fa ben notare Formánek, la fluorescenza è da attribuirsi alla forte proprietà fluorescente del residuo della safranina in esso contenuto.

Anche il gruppo NO₂ è un forte batofloro, come con numerosissimi esempi si potrebbe dimostrare. Nel seguente elenco sono riportati alcuni casi dei più comuni :

- | | |
|---|--|
| <p>1. Naftoli fl.</p> <p>2. Naftilamine fl.</p> <p>3. Difenilamina fl.</p> <p>4. Acridina fl.</p> <p>5. 9-fenil-acridina . . . fl.</p> <p>6. Fluoresceina fl.</p> | <p>1. I nitronaftoli n. fl.</p> <p>2. Le nitronaftilamine. . n. fl.</p> <p>3. Auranzia (esanitrodifenilamina) n. fl.</p> <p>4. Nitroacridina n. fl.</p> <p>5. 2-4-dinitro-9-fenilacridina n. fl.</p> <p>6. Tetranitrofluoresceina . n. fl.</p> |
|---|--|

Per dimostrare l'azione batoflora del Cl, Br e I, dei numerosi esempi che si potrebbero addurre, ci basta citare solamente i seguenti :

- | | |
|---|---|
| <p>1. Antracene fl.</p> <p>2. Fluorano fl.</p> <p>3. " fl.</p> <p>4. Fluoresceina f. fl.</p> <p>5. " f. fl.</p> | <p>1. Cloro e bromo-antraceni d. fl.</p> <p>2. Diclorofluorano d. fl.</p> <p>3. Dibromofluorano. . . . n. fl.</p> <p>4. Tetraiodiofluoresceina . d. fl.</p> <p>5. Rosa bengala (tetraclorotetraiodio-fluoresceina) d. fl.</p> |
|---|---|

Anche il gruppo CO . CH₃ è un batofloro quando entra a sostituire un H di un OH o di un NH₂.

Così p. es. mentre il 3-aminoftalanile, l'acido amino-empinico, l'etere dietilico dell'acido idrochinondicarbonico, l' α - e la β -naftilamina, la 1-4-dimetil-2-naftilamina sono fluorescenti, i loro acetilderivati non lo sono affatto.

Per analogia col gruppo $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$, si poteva ben pensare che anche il gruppo $\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ agisse come batofloro. Noi infatti abbiamo avuto occasione di osservare che il benzoil- β -naftolo, in contrapposto al β -naftolo, non presenta affatto fluorescenza.

Intorno all'azione del gruppo SO_3H , niente di sicuro risulta per ora dalle nostre osservazioni: sembra però che agisca come un debole auxofloro.

Uno dei gruppi che non sembra avere una decisa influenza sul fenomeno della fluorescenza è il gruppo CHO . Il fatto che la fluorescenza dell'acido salicilico, dell'acido 2-ossiisofalico, dell'acido 4-ossiisofalico e dell'acridina si conserva nei corrispondenti composti aldeidici, acido aldeido-salicilico, acido 2-ossi-5-aldeido-isofalico, acido 4-ossi-5-aldeido-isofalico e nella mesoacridil-aldeide, ci dimostra che il gruppo CHO non è un batofloro, ma d'altra parte non gli si può con certezza attribuire il carattere di auxofloro, perchè non si conoscono esempi di sostanze nelle quali l'apparire della fluorescenza sia da attribuirsi al gruppo aldeidico, se si eccettua l'aldeide ossitoluica, che abbiamo preparato dal *p*-cresolo, e per la quale si è notata col nostro apparecchio una fluorescenza verde.

Ancora altri gruppi hanno azione auxoflora o batoflora più o meno energica (¹), ma non crediamo utile soffermarci di più sulla questione che sarà argomento di ulteriori indagini per parte nostra. Ci basta per adesso di aver riportato alcuni esempi, più che altro per mostrare chiaramente questo nostro concetto di gruppi auxoflori e batoflori.

Nello studio delle relazioni fra fluorescenza e costituzione chimica delle sostanze organiche, bisogna però tener conto non solo della natura dei sostituenti ma ancora del loro numero, della loro energia più o meno grande e soprattutto della posizione che occupano nella molecola.

Ci basta per ora esserci fermati brevemente sull'influenza della natura dei sostituenti. Le altre questioni saranno oggetto di una nostra prossima comunicazione.

(¹) A proposito della naftalimide, uno di noi (Bargellini, Gazz. Chim. Ital., 34 (2) 454), fece notare l'azione batoflora che in alcuni casi esercitano i radicali aromatici.