

8. G. MILAZZO e E. MIESCHER. — **Spettri di assorbimento di composti eterociclici.** - V. Gli spettri di assorbimento del selenofene e del N-metilpirrolo nella regione di Schumann (*).

Riassunto. — Il selenofene ed il N-metilpirrolo presentano nella regione di Schumann ciascuno tre transizioni elettroniche con stati finali poco stabili che danno origine per il selenofene ad un continuo sul quale sono appena riconoscibili tre bande larghe e diffuse e per il metilpirrolo ad un continuo sul quale sono sovrapposti tre sistemi di bande, dei quali il primo consta di bande relativamente nitide, mentre il secondo ed il terzo sono costituiti da bande larghe e diffuse.

Résumé. — Le sélénophène et le N-méthylpyrrole présentent chacun dans la région de Schumann trois transitions électroniques avec un état final peu stable. Elles donnent lieu pour le sélénophène à une absorption continue sur laquelle sont à peine reconnaissables trois bandes larges et diffusées et pour le méthylpyrrole à une absorption continue sur laquelle trois systèmes de bandes se superposent dont le premier consiste en bandes relativement nettes, tandis que le second et le troisième consistent en bandes larges et diffusées.

Summary. — Selenophen and N-methylpyrrole both show three electron transitions in Schumann's region with rather unstable excited states. For selenophen this gives rise to a continuum on which three wide, diffuse bands appear which are recognisable with some difficulty; for N-methylpyrrole a continuum appears with three superimposed band systems, the first of which is composed of relatively sharp bands, while the second and third are composed of wide, diffuse bands.

Zusammenfassung. — Selenophen und N-Methylpyrrol weisen im Schumann-Gebiet jeder drei Elektronenübergänge mit wenig stabilen Endzuständen. Hierbei ergibt sich für Selenophen ein Kontinuum, bei dem nur schwer drei breite, verwaschene Banden zu erkennen sind, während das Spektrum des Methylpyrrols drei übereinandergelagerte Bandensysteme aufweist, von denen das erste aus ziemlich scharfen Banden und das zweite und dritte aus breiten, verwaschenen Banden bestehen.

(*) Nota presentata al II Congresso internazionale di spettroscopia molecolare, tenuto a Parigi, 29 giugno-3 luglio 1953.

Nella serie degli spettri di assorbimento di composti monoeterociclici pentatomici nella regione di Schumann sono conosciuti soltanto gli spettri dei primi tre composti: furano ⁽¹⁾, pirrolo ⁽²⁾ e tiofene ⁽³⁾. Dato che gli spettri di altri due composti semplici della stessa serie e precisamente del selenofene ⁽⁴⁾ e del N-metilpirrolo ⁽⁵⁾ sono stati già studiati nell'ultravioletto medio, è sembrato interessante lo studio di questi due composti anche nella regione di Schumann per comprendere meglio il comportamento di tutti i composti della serie.

Veramente il metilpirrolo non è composto fondamentale semplice, poichè esso è un pirrolo sostituito all'azoto. Ciò non pertanto esso è stato incluso nella serie poichè per il suo comportamento può essere posto tra il pirrolo ed il tiofene.

PARTE SPERIMENTALE

a) *Sostanze*. — Il selenofene è lo stesso, già preparato e purificato molto accuratamente da uno di noi per lo studio della sua tensione di vapore ⁽⁶⁾ e del suo spettro ⁽⁴⁾.

Il metilpirrolo è stato anch'esso preparato allo stato di estrema purezza secondo metodi classici ⁽⁷⁾ e purificato fino ad avere un indice di rifrazione costante a temperatura costante a ± 2 unità della quinta cifra decimale.

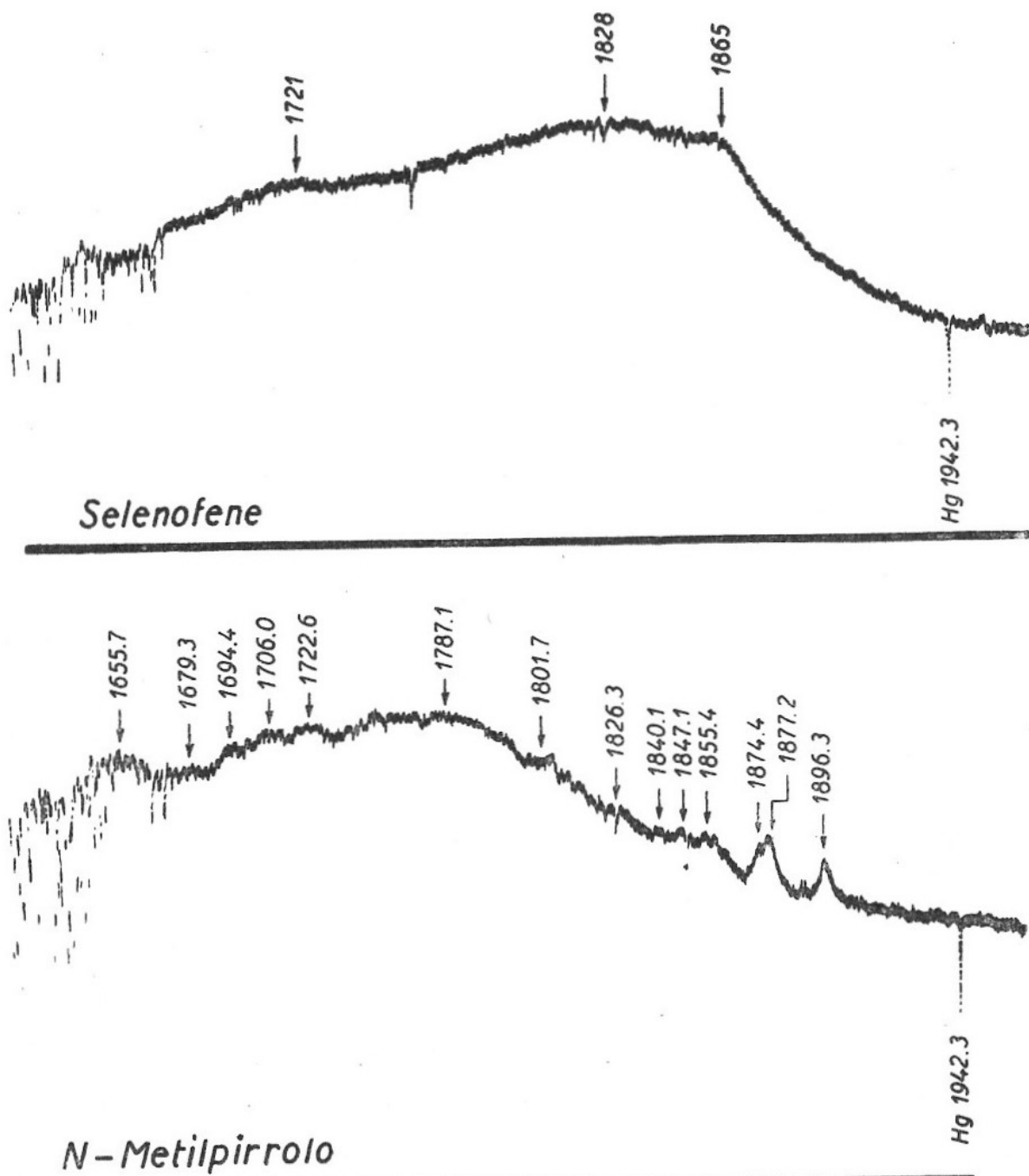
b) *Apparecchi*. — Gli spettri sono stati fotografati attraverso vapore fluente in un tubo di quarzo lungo 12 cm, munito di finestre sottili di quarzo soffiato trasparenti fino a circa 1600 Å, con uno spettrografo a vuoto a reticolo di 1 m, utilizzando il continuo dell'idrogeno come sorgente luminosa. La dispersione degli spettri così ottenuti è di 8,416 Å/mm.

Le pressioni massime e minime sono rispettivamente 0,34 e 0,035 mm Hg per il metilpirrolo e 0,30 e 0,020 mm Hg per il selenofene.

Essi sono stati fotometrati su lastre col grande fotometro registratore Zeiss, allo scopo di rilevare anche i massimi più deboli ed i punti di flesso. Le lunghezze d'onda delle bande sono state determinate dai massimi delle curve fotometriche servendosi della riga 1942,3 Å del mercurio come riferimento.

Gli spettri sono stati fotografati più volte sia alla stessa pressione che a pressioni differenti per eliminare il più possibile gli errori delle emulsioni fotografiche.

c) *Risultati*. — Gli spettri di questi due composti non sono molto differenti: il selenofene presenta soltanto un continuo con massimi so-



Curve fotometriche degli spettri di assorbimento del selenofene e del N-metilpirrolo.

vrapposti molto deboli indicati con frecce nella fotometria riprodotta nella fig. 1. Vedendo soltanto questa fotometria verrebbe il dubbio che tali massimi potrebbero anche non essere reali: la loro realtà però risulta sicuramente dimostrata dal fatto che tali massimi sono stati misurati, naturalmente sempre alla stessa lunghezza d'onda, il primo a 1865 Å su due, il secondo a 1828 Å su cinque ed il terzo a 1721 Å su quattro spettri differenti.

Nello spettro del metilpirrolo è possibile distinguere tre sistemi: il primo da 1900 a 1810 Å, il secondo da 1810 a 1750 Å ed il terzo da 1750

a 1650 Å. Nel primo sistema sono riconoscibili varie bande nitide nella zona a maggiore lunghezza d'onda (misurate con un errore di circa ± 10 cm^{-1} e la cui larghezza a metà altezza è di circa 20 cm^{-1}).

La zona a maggiore frequenza di questo sistema è parzialmente coperta da un continuo, che proviene apparentemente dal secondo sistema e che rende le ultime bande appena visibili.

Le bande del secondo e del terzo sistema somigliano a quelle dello spettro del selenofene in quanto esse si presentano come massimi appiattiti di un assorbimento continuo (v. fig. 1). Errore e larghezza delle bande del secondo sistema sono rispettivamente ± 30 e 40 cm^{-1} e per il terzo sistema ± 70 e 60 cm^{-1} . Anche per le bande del metilpirrolo non può esistere dubbio sulla loro realtà esse essendo state misurate in genere ciascuna su quattro o cinque spettri differenti.

Risultati delle misure sugli spettri di assorbimento

Selenofene		N - Metilpirrolo	
λ Å	ν^* cm^{-1} valori arrotondati	λ Å	ν^* cm^{-1} valori arrotondati
1865 ± 1	53600	$1896,3 \pm 0,3$	52730
1828 ± 4	54700	$1891,3 \pm 1,5$	52870
1721 ± 3	58100	$1888,2 \pm 0,6$	52960
		$1885,4 \pm 0,8$	53040
		$1882,3 \pm 0,8$	53130
		$1877,2 \pm 0,3$	53270
		$1874,5 \pm 0,2$	53350
		$1855,4 \pm 0,6$	53900
		$1847,1 \pm 1,0$	54140 (*)
		$1840,1 \pm 0,7$	54350
		$1826,3 \pm 2$	54750 (*)
		$1801,7 \pm 2$	55500
		$1787,1 \pm 1$	55950 (?)
		$1769,7 \pm 3$	56500
		$1753,5 \pm 2$	57050 (?)
		$1722,6 \pm 1$	58050
		$1706,0 \pm 1$	58600
		$1694,4 \pm 0,5$	59000
		$1679,3 \pm 2$	59550
		$1655,7 \pm 2$	60400

(*) Bande con una riga di emissione sovrapposta e quindi meno esatte; (?) bande dubbie.

L'intensità di tutti i sistemi osservati sia del selenofene, sia del metilpirrolo, espressa come coefficiente di estinzione molare, è dell'ordine di grandezza di 2000-3000 e corrisponde perciò a transizioni elettroniche premesse.

Nella tabella sono raccolti i risultati delle misure.

INTERPRETAZIONE E CONSIDERAZIONI GENERALI

Le tre bande osservate nello spettro del selenofene appartengono molto probabilmente a tre transizioni elettroniche differenti, poichè le differenze tra i corrispondenti numeri d'onda sembrano essere troppo grandi per poterle interpretare come energie di oscillazione. Questa ipotesi è d'altronde sostenuta dalla considerazione che l'assorbimento continuo molto intenso indica l'esistenza di una dissociazione fotochimica molto pronunciata e quindi, se la molecola allo stato eccitato è talmente instabile che l'assorbimento della luce ne provoca la dissociazione in maniera elevata, è molto improbabile che si possano ancora osservare bande di oscillazione.

Nel metilpirrolo la differenza di aspetto tra le bande del primo sistema fino a 1810 Å e le bande seguenti è tale da poterlo isolare bene. Le bande seguenti devono essere attribuite a due sistemi differenti per le stesse considerazioni esposte a proposito del selenofene.

Il materiale sperimentale esposto non permette alcuna analisi dei sistemi osservati, che non abbia una certa arbitrarietà, esso permette soltanto di poter riconoscere con ragionevole probabilità l'esistenza di tre livelli elettronici eccitati che presentano notevoli somiglianze tra di loro, per tutte e due le sostanze. In più per il metilpirrolo si osserva una struttura di oscillazione ben sviluppata nel primo sistema, nel quale però non è possibile isolare con sicurezza alcuna frequenza di oscillazione, mentre nel secondo e nel terzo sistema è praticamente sicura la presenza di una frequenza di oscillazione dei rispettivi stati eccitati dell'ordine di grandezza di 500-550 cm^{-1} .

Un tentativo di interpretazione dell'insieme dei sistemi di bande osservati negli spettri di assorbimento elettronici (UV e regione di Schumann) di queste due sostanze e degli altri composti della serie furano tiofene e pirrolo sarà oggetto di una nota successiva.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica.

Basel — Phisikalische Anstalt der Universität.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) L. W. PICKETT - J. Chem. Physics, 8: 293 (1940); W. C. PRICE e A. D. WALSH - Proc. Roy. Soc., A-179: 201 (1941).
 - (²) G. SCHEIBE e H. GRIENEISEN - Z. physik. Chem., B-25: 52 (1934); W. C. PRICE e A. D. WALSH - Proc. Roy. Soc., A-179: 201 (1941).
 - (³) W. C. PRICE e A. D. WALSH - Proc. Roy. Soc., A-179: 201 (1941).
 - (⁴) G. MILAZZO e L. PAOLONI - questi Rendiconti 17: 796 (1954).
 - (⁵) G. MILAZZO - questi Rendiconti 7: 45 (1944).
 - (⁶) G. MILAZZO e L. PAOLONI - Ann. Chimica, 41: 673 (1951).
 - (⁷) B. ODDO - Gazz. Chim. Ital., 44: I, 706 (1914).
-