

9. Giulio MILAZZO. — **Spettri di assorbimento di composti eterociclici.** - VI. Tentativo di interpretazione degli spettri di molecole ad anello pentaatomico. (*)

Riassunto. — Si confrontano tra di loro gli spettri di assorbimento nell'ultravioletto fino a circa 1600 Å dei composti eterociclici pentaatomici con un solo eteroatomo: furano, pirrolo, N-metilpirrolo, tiofene, e selenofene. La coniugazione omociclica tra gli elettroni π degli atomi di carbonio e la coppia di elettroni non leganti dell'eteroatomo sembra crescere regolarmente nell'ordine indicato fino al tiofene per poi decrescere nuovamente nel caso del selenofene. I sistemi di bande nella zona a circa 2500 Å presenti negli ultimi tre composti citati potrebbero essere attribuiti ad un sestetto elettronico di tipo benzenoide formato per coniugazione omociclica tra i quattro elettroni π degli atomi di carbonio e la coppia di elettroni non leganti dell'eteroatomo. Per i sistemi di bande intorno a 2000 Å di tutti i composti citati l'interpretazione più probabile sembra essere la loro attribuzione agli elettroni non leganti dell'eteroatomo.

Résumé. — On compare les spectres d'absorption dans l'ultraviolet jusqu'à environ 1600 Å des composés hétérocycliques penta-atomiques avec un seul hétéro-atome: furane, pyrrole, N-méthylpyrrole, thiophène et sélénophène. La conjugaison homocyclique entre les électrons des atomes de carbone et le couple d'électrons non liants de l'hétéro-atome semble augmenter dans l'ordre indiqué jusqu'au thiophène pour décroître à nouveau dans le cas du sélénophène.

Les systèmes de bandes dans la zone à environ 2500 Å, présents dans les trois derniers composés cités, pourraient être attribués à un sextet électronique de type benzénoïde formée par la conjugaison d'électrons non liants de l'hétéro-atome. Pour le système de bandes aux environs de 2000 Å de tous les composés dont il s'agit, l'interprétation la plus probable semble être celle de les attribuer aux électrons non liants de l'hétéro-atome.

Summary. The absorption spectra in the ultra-violet (up to about 1600 Å) of penta-atomic heterocyclic compounds with a single heteroatom (furane, pyrrole, N-methylpyrrole, thiophen, and selenophen)

(*) Lavoro presentato al II Congresso internazionale di spettroscopia - Parigi 29 giugno-2 luglio 1953.

are compared. The homocyclic conjugation between the π electrons of the carbon atoms and the non-bonding electron pair of the heteroatom seems to increase regularly in the order indicated up to thiophen, and then to decrease once more in the case of selenophen. The band systems in the region at about 2500 Å, present in the last three compounds listed, might be attributed to a benzonoid-type electron sextet formed by homocyclic conjugation between the four π electrons of the carbon atoms and the non-bonding pair of electrons of the heteroatom. The most probable interpretation of the band systems at around 2000 Å, in all the compounds mentioned, seems to be the attribution of them to the non-bonding electrons of the heteroatom.

Zusammenfassung. — Verglichen werden die Absorptions-Spektren im Ultraviolett bis etwa 1600 Å von heterozyklischen, fünfatomigen Verbindungen mit nur einem Heteroatom, und zwar Furan, Pyrrol, N-Methylpyrrol, Thiophen und Selenophen. Die homozyklische Konjugation der π -Elektronen der Kohlenstoffatome und des nicht bindenden Elektronenpaares des Heteroatoms scheint in der angegebenen Reihenfolge bis zum Thiophen zu wachsen und sich dann wieder im Fall des Selenophen zu vermindern. Die für die letzten drei der genannten Verbindungen vorhandenen Bandensysteme im 2500 Å Gebiet könnten einem benzenoiden Elektronen-Sextett zugeschrieben werden, das sich infolge homozyklischer Konjugation der vier Elektronen π der Kohlenstoffatome mit dem nicht bindenden Elektronenpaar des Heteroatoms gebildet hat. Für die Bandensysteme aller genannten Verbindungen um 2000 Å scheint die wahrscheinlichste Auslegung, dass sie den nicht bindenden Elektronen des Heteroatoms zuzuschreiben sind.

Gli spettri di assorbimento nella regione ultravioletta del quarzo e nella regione di Schumann delle sostanze eterocicliche ad anello pentatomico con un solo eteroatomo furano, pirrolo N-metilpirrolo, tiofene e selenofene sono noti e si trovano descritti in dettaglio nella letteratura. E' sembrato pertanto interessante farne un confronto allo scopo di tentarne una interpretazione; il relativo materiale numerico, che comprende, per ragioni che saranno esposte in seguito, anche il benzolo ed il ciclopentadiene, è raccolto nella tabella a pagina seguente (¹).

Gli spettri del furano e del pirrolo nell'UV medio sono spettri di soluzione con $\epsilon < 0,1$, il che significa che tali assorbimenti devono essere attribuiti o ad impurezze (caso più probabile) o ad una transazione in-

terdetta per esempio singoletto $\rightarrow$ tripletto e perciò non saranno ulteriormente presi in considerazione.

Il ciclopentadiene non dovrebbe essere incluso nella serie poichè dal punto di vista della configurazione elettronica esso è differente dalle altre sostanze eterocicliche prese in esame. Infatti esso dispone soltanto di 4 elettroni π , mentre negli altri eterociclici trovasi ancora una coppia di elettroni non leganti p^2 (s^2 nel pirrolo e nel metilpirrolo) che possono entrare in coniugazione omociclica con i quattro elettroni π dagli atomi di carbonio.

Regioni spettrali dei sistemi d'assorbimento dei composti eterociclici pentatomici

Sostanza	Sistemi osservati					
Benzolo	2800 — 2200	2200-2000	2050-1850	1850-1650	1600—Rydberg	
Ciclopentadiene.	2400 —	2000	1980-1850		1660—Rydberg	
Furano	2650-2480 *		2170-1950	1900-1750	1680—Rydberg	
Pirrolo	2880-2540 *		2200-1900	1870-1800	1750-1650	1650—Rydberg
N-Metilpirrolo .	2600 — 2250	2200-2100	1900-1810	1810-1750	1720-1650	
Tiofene	2600-2200	2400-2200	2200-2050	1880 — 1600	1600—Rydberg	
Selenofene . . .	2600-2400	2600-2400	2100-1970	1865 1828	1720	

* Estremamente dubbio, spettro di soluzione $\epsilon < 0,1$.

Se nelle sostanze eterocicliche suddette l'interazione tra la coppia di elettroni non leganti dell'eteroatomo e gli elettroni π degli atomi di carbonio non ha luogo, ne risulta un composto a carattere dienico simile al ciclopentadiene e per tale ragione quest'ultimo è stato incluso nella serie. Anche il benzolo è stato preso in considerazione in quanto esso rappresenta l'altro estremo della serie, nel quale 6 elettroni formano il sestetto caratteristico delle molecole della serie aromatica con coniugazione omociclica completa.

Le intensità di tutte le transizioni elettroniche (ad eccezione della prima del benzolo per ragioni di simmetria) indicano trattarsi di transizioni permesse.

Un tentativo d'interpretazione degli spettri di questo gruppo di composti nel loro insieme può essere il seguente: lo spettro tipico della struttura dienica a ciclo chiuso è quello del ciclo-pentadiene, da attribuire sicuramente alla eccitazione di uno dei quattro elettroni π dei doppi legami coniugati. Lo spostamento verso il rosso del primo sistema in confronto allo spettro di un diene simile a catena aperta (butadiene) è dovuto ad un effetto di iperconiugazione e ad un effetto di induzione

del gruppo CH_2 ⁽²⁾. Tutti gli altri composti presi in esame presentano un sistema di bande nella zona intorno a 2000 Å. Questo sistema può essere attribuito alla eccitazione di uno dei quattro elettroni π degli atomi di C, o alla eccitazione di uno dei due elettroni della coppia non legante dell'eteroatomo, oppure ancora al sistema di sei elettrodi di tipo benzonoide, nel caso che la formazione di un simile sestetto per coniugazione omociclica sia possibile.

Alcune osservazioni di altro genere possono essere di aiuto:

1) A. A. MORTON e G. M. PATTERSON ⁽³⁾ hanno interpretato lo speciale comportamento chimico del furano come dovuto ad una esaltazione del carattere eterico dell'ossigeno, senza fare intervenire una coniugazione omociclica;

2) E' stato dimostrato sperimentalmente che lo spettro del pirrolo nella zona 2000 Å è dovuto all'eccitazione di uno degli elettroni non leganti dell'azoto ⁽⁴⁾;

3) I potenziali di ionizzazione ⁽⁵⁾ dei composti $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ e $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$ sono nell'ordine 10,5 e 9,6 Ve, quelli di H_2O e di NH_3 sono rispettivamente 12,56 e 10,5 Ve, il che significa che gli elettroni non le-

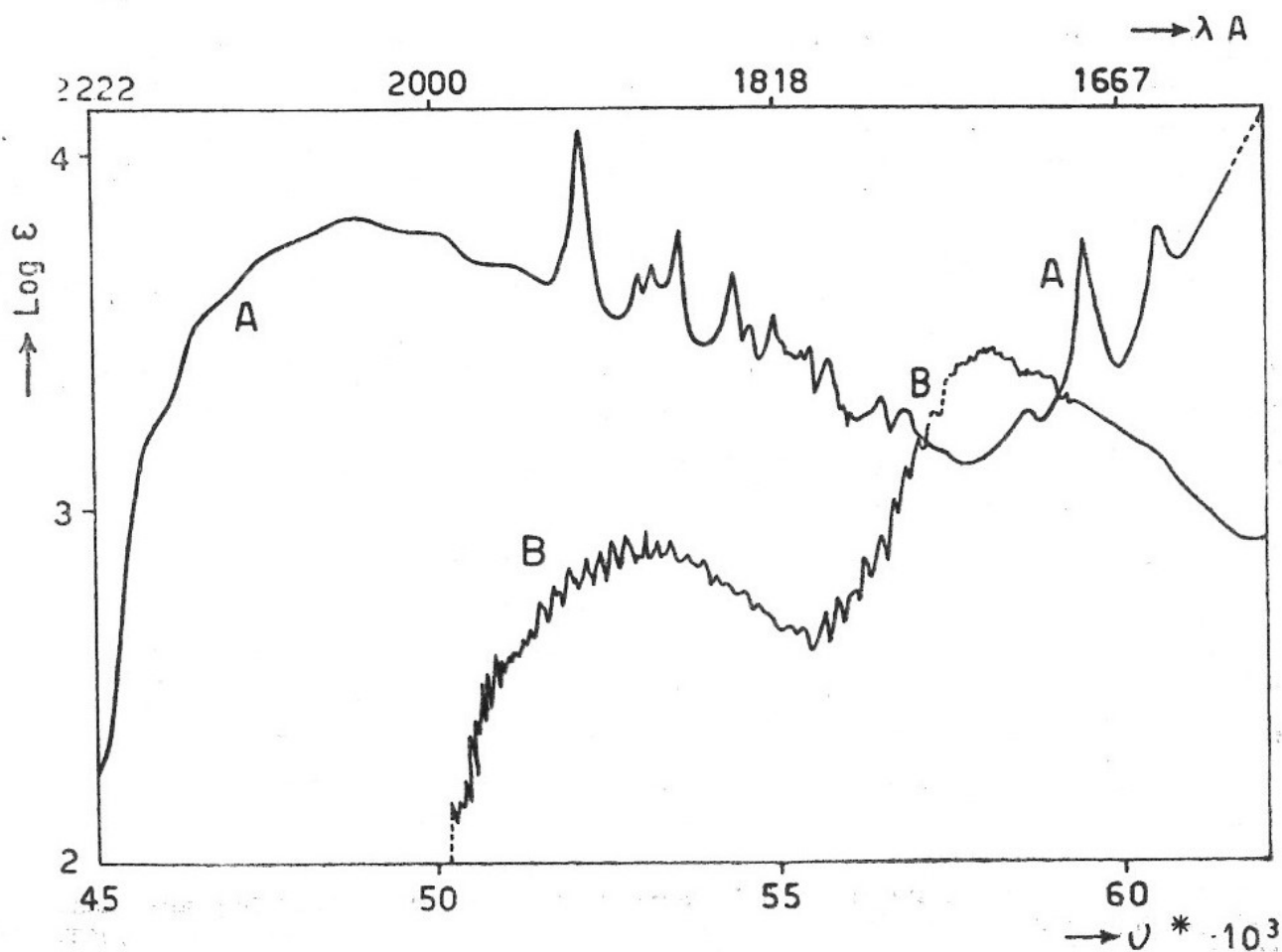


Fig. 1. — A = furano; B = tetraidrofurano.

ganti dovrebbero essere fissati più tenacemente nel furano che non nel pirrolo ed infatti il potenziale di ionizzazione del furano è leggermente più elevato di quello del pirrolo ⁽⁶⁾: $\sim 9,01$ e rispettivamente $\sim 8,9$ Ve.

L'insieme di queste osservazioni dovrebbero far concludere che, se la formazione del sestetto elettronico di tipo benzonoide è incompleta nel pirrolo, essa è ancora meno completa nel furano e che quindi lo spettro non può essere attribuito ad un simile sestetto. D'altra parte la coincidenza della posizione spettrale e l'aspetto molto simile delle bande di questo sistema in tutti i composti della serie rendono molto probabile la sua attribuzione all'eccitazione di uno degli elettroni non leganti dell'eteroatomo.

Questa interpretazione si differenzia da quella data recentemente da L. W. PICKETT, N. J. HOEFELICH e TIEN CHUAN LIU ⁽⁷⁾ secondo cui, dal confronto degli spettri del furano e del tetraidrofurano, il primo sistema del furano (2000 Å) dovrebbe essere attribuito alla eccitazione di uno degli elettroni del sistema dienico, mentre il secondo sistema (1900-1750 Å) dovrebbe essere attribuito alla eccitazione di uno degli elettroni non leganti dell'ossigeno. Osservando però le curve di assorbimento pubblicate degli spettri del furano (fig. 4 curva A) ⁽⁸⁾ e del tetraidrofurano (fig. 4 curva B) si osserva come quest'ultimo composto, saturo e quindi privo di doppi legami coniugati, presenti anch'esso due sistemi di bande di cui il primo di minore intensità tra 2000 e 1820 Å ed il secondo di maggiore intensità tra 1800 e 1670 Å distanti tra loro circa 5000 cm^{-1} (differenza tra i numeri d'onda corrispondenti al principio o ai massimi di ciascun sistema).

Questi due sistemi del tetraidrofurano da attribuire entrambi sicuramente alla eccitazione di uno degli elettroni non leganti dell'ossigeno, presentano un notevole parallelismo con i due primi sistemi di bande del furano, dei quali il primo è meno intenso del secondo e che distano anch'essi l'uno dall'altro circa 5000 cm^{-1} come nel tetraidrofurano. E' come se i due sistemi del tetraidrofurano fossero grossolanamente e parallelamente spostati verso il rosso nel furano. Se dunque gli elettroni non leganti dell'eteroatomo possono dare origine a due sistemi di bande nel tetraidrofurano e questi due sistemi si ritrovano grossolanamente riprodotti, se pur spostati verso il rosso, nel furano, la interpretazione più probabile dei sistemi di quest'ultimo è la attribuzione di entrambi allo stesso tipo di eccitazione e cioè anche nel caso del furano alla eccitazione degli elettroni non leganti dell'ossigeno. Accettando per valida

⁽⁸⁾ Le curve delle fig. 1, 2 e 3 sono state prese dalle citate pubblicazioni di PICKETT e coll. e sono state ridisegnate dalle figure originali riportandole alla stessa scala, accoppiandole diversamente e tralasciando le curve non interessanti questa ricerca.

la interpretazione di PICKETT, HOEFLCH e LIU ⁽⁷⁾ resterebbe inesplicata ed inesplicabile la scomparsa nel furano del secondo livello elettronico eccitato degli elettroni non leganti dell'eteroatomo.

Lo spettro del tetraidrofurano sembra quindi essere ancora un argomento in più in sostegno della attribuzione del primo sistema del furano alla eccitazione di un elettrone della coppia non legante dell'ossigeno. In tal caso lo spostamento verso il rosso dei due sistemi di bande rispetto al tetraidroderivato andrebbe interpretato mediante una sia pur piccola interazione tra gli elettroni non leganti dell'eteroatomo e gli

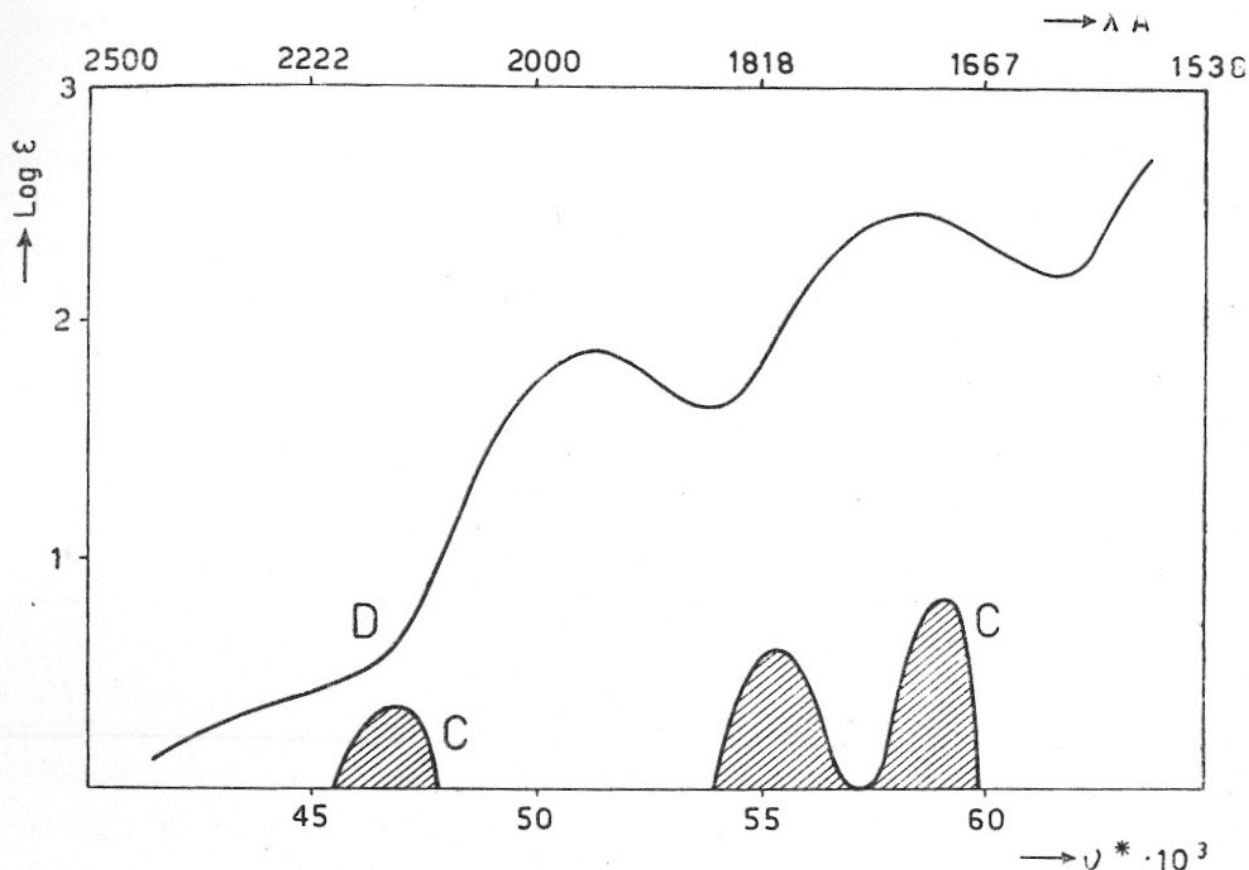


Fig. 2. - C = pirrolo; D = pirrolidina.

elettroni π degli atomi di C. Infatti il furano presenta un valore dell'energia di risonanza non trascurabile, 16,2 Kcal ⁽⁸⁾, il che dimostra l'esistenza della suddetta interazione, col conseguente prevedibile spostamento verso il rosso dei sistemi di bande corrispondenti.

Nel caso del pirrolo possono ripetersi le considerazioni fatte a proposito del confronto tra gli spettri del furano e del tetraidrofurano. Secondo un recentissimo lavoro di PICKETT e coll. ⁽⁹⁾ sugli spettri del pirrolo e della pirrolidina quest'ultima presenta due larghe bande con massimi (ricavati dalle curve fotometriche pubblicate) a circa 1960 e 1720 Å e l'inizio di un ramo ascendente forse dovuto ad una terza banda [fig. 2

curva C pirrolo, curva D pirrolidina ^(b)] mentre il pirrolo presenta gli stessi tre sistemi già citati nella tabella. Anche in questo caso i tre sistemi del pirrolo hanno tutti l'apparenza di corrispondere ai primi due massimi (ed al terzo probabile) della pirrolidina, spostati però verso il rosso di circa 2500 cm⁻¹. Ciò ha la sua più semplice interpretazione nella attribuzione dello spettro del pirrolo alla eccitazione degli elettroni non leganti dell'eteroatomo [già dimostrata sperimentalmente per il I sistema ⁽⁴⁾] come nella pirrolidina (che è un composto saturo e le cui bande devono quindi necessariamente essere attribuite agli elettroni non leganti dell'atomo di azoto) con i corrispondenti sistemi spostati verso il rosso a causa della interazione di tali elettroni con gli elettroni π dello scheletro di atomi di C.

Tale interazione tra gli elettroni non leganti e gli elettroni π degli atomi di C maggiore nel pirrolo che nel furano è dimostrata dal valore più elevato della energia di risonanza (21,6 Kcal.) e dalla forte diminuzione delle proprietà basiche del gruppo $\frac{R}{R} > NH$.

Il fatto che la coppia di elettroni non leganti sia fissata più tenacemente nel furano e che l'interazione con gli elettroni π degli atomi di C sia più notevole nel pirrolo spiega il debole spostamento verso il rosso di questo sistema nel pirrolo rispetto al furano.

Un'ulteriore punto va ancora sottolineato: la differenza di numero d'onda tra i primi due massimi del tetraidrofurano e della pirrolidina (differenza tra i primi due massimi delle curve B e D della fig. 3), indice della minore energia di eccitazione degli elettroni non leganti dell'azoto rispetto a quelli dell'ossigeno, si ritrova soltanto un po' minore tra i centri dei primi due sistemi di bande diffuse del furano e del pirrolo (differenza tra i primi due massimi delle curve A e C della fig. 3) e prova ancora una volta l'attendibilità dell'attribuzione dei sistemi di bande a 2000 Å di questo tipo di eterocicli alla eccitazione degli elettroni non leganti dell'eteroatomo.

Il metilpirrolo può essere considerato come termine di transizione verso gli altri membri della serie. L'effetto induttivo del gruppo CH₃, legato all'azoto aumenta la mobilità degli elettroni non leganti e facilita la formazione del sestetto elettronico di tipo benzenoide. Ciò porta come conseguenza un ulteriore debole spostamento verso il rosso del sistema a 2000 Å (dovuto come nel pirrolo agli elettroni non leganti dell'eteroatomo) e la comparsa di un nuovo livello elettronico più basso,

^(b) Nelle fig. 2 e 3 le zone riguardanti lo spettro del pirrolo sono precise solo sulla scala dei numeri d'onda, mentre sulla scala delle intensità mancano i dati paragonabili con quelli della pirrolina.

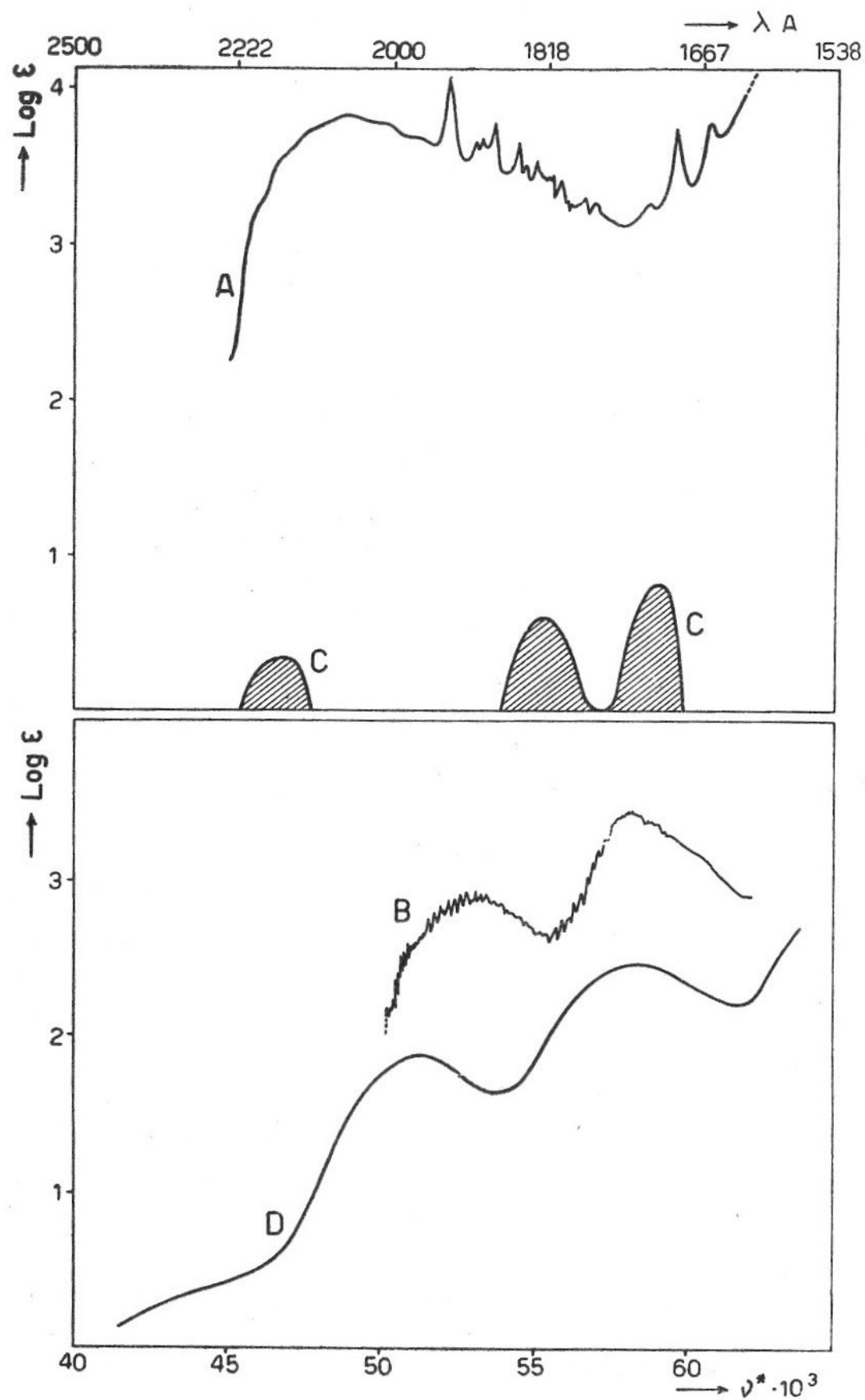


FIG. 3. — A = furano; B = tetraidrofurano; C = pirrolo; D = pirrolidina.

simile al primo livello elettronico eccitato del benzolo, che in questi due composti rappresenta il termine superiore del sistema di bande a 2500 Å.

La coniugazione omociclica tra gli elettroni non leganti dell'etero-atomo e gli elettroni π degli atomi di C è ancora più marcata nel tiofene. Ciò spiega sia l'ulteriore spostamento verso il rosso del sistema a 2000 Å, sia la presenza del livello elettronico superiore del sistema a 2500 Å, sia ancora l'insieme delle proprietà chimiche del tiofene tanto simili a quelle del benzolo.

Il termine seguente della serie è il selenofene nel quale le maggiori dimensioni dell'eteroatomo possono agire in due direzioni. Da una parte l'energia minore degli elettroni non leganti dovrebbe facilitare la coniugazione omociclica e quindi la presenza dei livelli e del comportamento benzenoide, d'altra parte le maggiori dimensioni dell'atomo di Se possono generare tensioni nell'anello ed eventualmente una deformazione della sua struttura piana. Se tale deformazione ha luogo dovrebbe verificarsi una diminuzione della coniugazione omociclica e quindi uno spostamento, osservato sperimentalmente, verso le minori lunghezze d'onda del sistema a 2000 Å, nonché un comportamento chimico meno simile a quello del benzolo.

Una leggera deformazione nel senso descritto è confermata dalle ricerche sugli spettri Raman e IR del selenofene (¹⁰). Sono in corso calcoli col metodo MO-LCAO per tentare una conferma o meno delle interpretazioni suddette.

I livelli elettronici seguenti del selenofene e del metilpirrolo si mostrano sempre più simili l'uno all'altro e ciò è in accordo con ricerche di SCHEIBE (¹¹). Purtroppo le analisi degli spettri del ciclopentadiene, pirrolo e tiofene non sono tali da permettere conclusioni sufficientemente probabili ed in particolare tali da poter affermare od escludere l'esistenza di livelli simili per le altre molecole del gruppo.

Nel tiofene secondo PRICE e WALSH (⁶) si osserva una larga zona di assorbimento che copre lo stesso intervallo spettrale nel quale si osservano le transizioni del metilpirrolo e del selenofene, ma la riproduzione dello spettro pubblicato da PRICE e WALSH non permette nè di affermare nè di escludere l'esistenza, anche per questa sostanza, di livelli simili a quelli del metilpirrolo e del selenofene. Forse un nuovo studio più accurato nella regione di Schumann degli spettri degli altri eterocicli potrà eventualmente svelare tali livelli superiori.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) LANDOLT BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, VI. Ed. Springer - Verlag, Berlino, 1931, vol. I, P. III, pag. 63 benzolo; J. E. PURVIS, J. Chem. Soc., London, 97: 1648 (1910) furano; G. SCHEIBE e H. GRIENEISEN, Z. Physik. Chem., B-23: 52 (1934) pirrolo; S. MENCZEL, Z. physik. Chem., A-123, 161 (1937) pirrolo; O. V. FIALKOWSKAIA, Acta Physicochim. URSS, 9: 213 (1938) pirrolo; L. W. PICKETT, J. Chem. Physics, 8: 293 (1940) furano; L. W. PICKETT, E. PADDOCK e E. SACKTER, J. Am. Chem. Soc., 63: 1073 (1941) ciclopentadiene; W. C. PRICE e A. D. WALSH, Proc. Roy. Soc., A-179: 201 (1941) ciclopentadiene, furano, pirrolo, tiofene; G. MILAZZO, Spectrochim. Acta, 2: 234 (1942) pirrolo; G. MILAZZO, Gazz. chim. Ital., 74: 132 (1944) N-metilpirrolo; G. MILAZZO, Gazz. chim. Ital., 78: 833 (1948) tiofene; L. W. PICKETT, N. J. HOEFLICH e TIEN CHUAN LIU, J. Am. Chem. Soc., 73: 4863 (1951) furano; G. MILAZZO e L. PAOLONI, Gazz. chim. Ital., 82: 376 (1952) selenofene; L. W. PICKETT e coll., J. Am. Chem. Soc., 75: 1618 (1953).
- (²) MULLIKEN R. - J. Chem. Physics, 7: 339 (1939); Rev. Mod. Physics, 14: 263 (1942); SUGDEN T. M. e WALSH A. D. - Trans. Faraday Soc., 41: 76 (1945); PULLMAN A. e BERTIER G. - Bull. soc. chim. 1950: 81; BERTIER G., LUMBROSO H. e PULLMANN B. - Bull. soc. chim., 1950: 174.
- (³) MORTON A. A. e PATTERSON G. H. - J. Am. Chem. Soc., 63: 1346 (1943).
- (⁴) MILAZZO G. - Spectrochim. Acta, 2: 234 (1942).
- (⁵) LANDOLT BÖRNSTEIN - Zahlenwerte und Funktionen, VI Ed. Springer - Verlag, Berlino, 1931, vol. I, P. III, pag. 360.
- (⁶) PRICE W. C. e WALSH A. D. - Proc. Roy. Soc., A-179: 201 (1941).
- (⁷) PICKETT L. W., HOEFLICH N. J. e TIEN CHUAN LIU - J. Am. Chem. Soc., 73: 4863 (1951).
- (⁸) KLAGES F. - Chem. Ber., 82: 338 (1949).
- (⁹) PICKETT L. W., CORNING M. E., WIEDER G. M., SEMENOW D. A. e BUKLEY J. M. - J. Am. Chem. Soc., 75: 1618 (1953).
- (¹⁰) GERDING H., MILAZZO G. e ROSSMARK H. H. K. - Rec. trav. chim., Pays Bas, 72: 937 (1953).
- (¹¹) SCHEIBE G., BRÜCK D. e DÖRR F. - Chem. Ber., 85: 867 (1952).