

Riassunto. — Si descrive uno spettro di emissione ottenuto da N-metilpirrolo, a pressione di circa 1 mm Hg nel tubo di Schüler, analogo allo spettro di assorbimento ultravioletto. Dal confronto di questi due spettri risulterebbe che la banda 0.0 corrispondente alla pura transizione elettronica dovrebbe essere spostata verso il rosso rispetto alla interpretazione precedentemente data in base allo spettro di assorbimento e dovrebbe trovarsi nella zona spettrale compresa tra 38500 e 42000 cm^{-1} e che la suddetta transizione elettronica dovrebbe essere di carattere interdetti. Vengono inoltre identificate le frequenze di oscillazione sia dello stato fondamentale che di quello eccitato sovrapposte alla transizione elettronica.

Vengono infine fatte alcune considerazioni sulla configurazione elettronica, sul comportamento chimico e sulla stabilità del n-metilpirrolo.

Résumé. — On décrit un spectre d'émission obtenu avec de l'N-méthyl-pyrrole, à la pression d'environ 1 mm.Hg dans le tube de Schüler, analogue au spectre d'absorption ultraviolet. De la comparaison de ces deux spectres on déduirait que la bande 0.0 correspondante à la pure transition électronique devrait être déplacée vers le rouge par rapport à l'interprétation donnée précédemment sur la base du spectre d'absorption et devrait se trouver dans la zone spectrale comprise entre 38500 et 42000 cm^{-1} et que la susdite transition électronique devrait être de caractère interdit. On identifie en outre quelques fréquences de vibration, soit à l'état fondamental soit à l'état excité, superposées à la transition électronique.

On fait enfin quelques considérations sur la configuration électronique, sur le comportement chimique et sur la stabilité de l'N-méthyl-pyrrole.

Summary. — The emission spectrum obtained from N-methyl-pyrrole, at a pressure of about 1 mm. Hg. in the Schüler tube, analogous to the U.V. absorption spectrum, is described. The comparison of these two spectra shows that the 0.0 band corresponding to the pure electronic transition should be moved towards the red in respect of the interpretation previously given on the basis of the absorption spectrum and should be found in the spectral region between 38500 and 42000 cm^{-1} and that the said electronic transition should be of an inhibited type. In addition, some vibration frequencies are identified both in the ground and in that excited state overlapping the electronic transition.

Finally, the author makes some observations on the electronic structure, on the chemical behaviour and the stability of N-methyl-pyrrole.

Zusammenfassung. — Es wird das Emissionsspektrum von N-Methylpyrrol beschrieben das bei einem Druck von etwa 1 mm Hg im Schüler-Rohr entsteht und das gewisse Ähnlichkeiten mit dem ultravioletten Absorptionsspektrum aufweist. Aus dem Vergleich der beiden Spektren geht hervor, dass das die 0.0 Bande die dem reinen Elektronenübergang entspricht, gegenüber der früher auf Grund des Absorptionsspektrums gegebenen Deutung mehr nach Rot verschoben werden muss und sich in dem zwischen 38500-42000 cm^{-1} Spektralbereich befinden müsste, während der erwähnte reine Elektronenübergang verboten sein müsste. Ferner werden einige dem Elektronenübergang übergelagerten Schwingungsfrequenzen sowohl im Grund- als auch im angeregten Zustand identifiziert.

Abschliessend folgen einige Betrachtungen über die Elektronenkonfiguration, das chemische Verhalten und die Stabilität des N-Methylpyrrol.

Nel corso di alcune ricerche sul comportamento spettrale di taluni composti eterociclici ad anello pentaatomico con un solo eteroatomo nel tubo di Schüler ⁽¹⁾, si era notato come lo N-metilpirrolo desse uno spettro di emissione, nell'ultravioletto medio, analogo allo spettro di assorbimento ⁽²⁾ e coincidente con esso per un tratto notevole, estendendosi lo spettro di emissione verso il rosso oltre il limite osservato dello spettro di assorbimento, mentre lo spettro di assorbimento va verso l'ultravioletto oltre il limite osservato dello spettro di emissione. Questo spettro è particolarmente interessante perchè, per quanto a conoscenza dell'autore, è questo il primo esempio di una sostanza monoeterociclica a nucleo pentaatomico che dia uno spettro di emissione analogo allo spettro di assorbimento ed ascrivibile alla sua molecola indecomposta.

Il metodo di eccitazione è noto ⁽³⁾ e pertanto non ne viene ripetuta la descrizione.

Lo spettro del N-metilpirrolo ^(a) compare soltanto quando la pres-

⁽¹⁾ G. MILAZZO, Gazz. chim. Ital., 82, 362 (1952); *Experientia*, 8, 259 (1952).

⁽²⁾ G. MILAZZO, Gazz. chim. Ital., 74, 452 (1944); *Rend. Istituto Sup. Sanità*, 7, 45 (1944).

⁽³⁾ H. SCHÜLER, *Spectrochimica Acta*, 4, 85 (1950).

^(a) Gli spettri sono stati fotografati dalla dr. L. Reinebeck della Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max Planck Gesellschaft diretta dal prof. H. Schüler su un campione di sostanza estremamente puro preparato dall'Autore. L'Autore desidera ringraziare sia il prof. Schüler sia la dr. Reinebeck per l'ospitalità e la collaborazione di cui ha goduto durante la sua permanenza in quel laboratorio.

sione del vapore nel tubo è relativamente elevata, dell'ordine di grandezza di 1 mm Hg, con una intensità di corrente di 12 mA. Esso è notevolmente debole perchè con uno spettrografo Hilger E 3, con fessura 0,08 mm, è stata necessaria ben un'ora e 15' di esposizione per ottenere uno spettro appena fotometrabile.

Le lunghezze d'onda delle singole bande, non tutte visibili ad occhio nudo, sono state ricavate dalla fotometria registrata col grande fotometro registratore Zeiss misurando la distanza di ogni massimo della curva fotometrica rispetto alla riga 2537 Å del mercurio (il cui spettro è stato sovrapposto a quello della sostanza in esame) e servendosi quindi della curva di dispersione dello spettrografo costruita mediante lo spettro del ferro. La fig. 1 mostra meglio di qualsiasi descrizione l'aspetto di tali bande. L'esattezza di tali misure può essere stimata intorno a $\pm 3-4 \text{ cm}^{-1}$. Le bande di emissione sono raccolte nella tabella 1 insieme alle bande di assorbimento del tratto comune. Le intensità di emissione e di assorbimento riportate nella tabella non sono però paragonabili perchè mentre le intensità di assorbimento sono realmente numeri proporzionali al coefficiente di estinzione molecolare, quelle di emissione sono arbitrarie e danno soltanto deviazioni fotometriche lette sulla registrazione fotografica e riferite al fondo dello spettro.

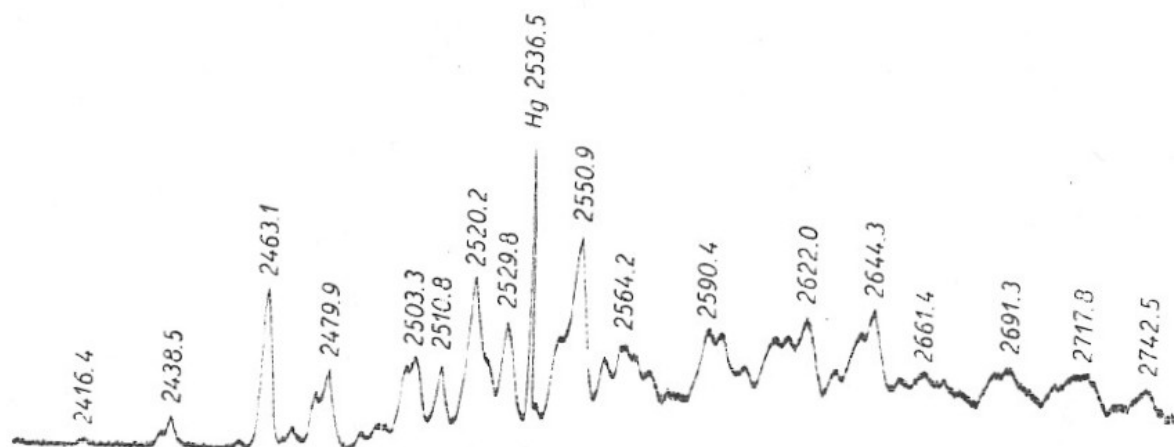


Fig. 1.

Registrazione densitometrica dello spettro di emissione del N-Metilpirrolo.

L'ordinamento dettagliato dello spettro di emissione di questa sostanza è estremamente difficile per le ragioni che seguiranno. Tenendo conto dei risultati ottenuti nello studio dello spettro di assorbimento (2) è possibile fare alcune considerazioni. Anzitutto la coincidenza di un notevole numero di bande situate nell'estremo rosso dello spettro di assorbimento e nell'estremo ultravioletto dello spettro di emissione dimostra che la transizione elettronica è la stessa per questi due spettri.

Nello spettro di assorbimento era stata individuata la banda 42008 cm^{-1} come 0·0. I risultati dello studio dello spettro di emissione, pur lasciando immutate le frequenze di oscillazione sia dello stato fondamentale sia di quello eccitato, sembra diano indicazioni che la banda 0·0 debba trovarsi un pò spostata verso il rosso. Infatti la banda 0·0 dev'essere compresa nell'intervallo comune agli spettri di emissione e di assorbimento e cioè tra 38500 e 42000 cm^{-1} circa. Se il salto 0·0 è un salto elettronico non interdetto, la banda 0·0 dev'essere una riga comune agli spettri di emissione e di assorbimento e deve avere una intensità non trascurabile; ad essa devono inoltre essere accoppiate le oscillazioni di tipo totalsimmetrico visibili nei salti $0 \rightarrow 1$ in assorbimento ed $1 \leftarrow 0$ in emissione per ogni frequenza di oscillazione accoppiata al salto elettronico. In assorbimento devono inoltre essere visibili taluni salti $1 \rightarrow 0$. In questo caso se una qualsiasi riga dell'intervallo spettrale nel quale deve trovarsi la 0·0, può essere interpretata realmente come 0·0, le stesse oscillazioni devono comparire come transizioni $0 \rightleftharpoons 1$; $1 \rightleftharpoons 0$ sia in emissione che in assorbimento. Nessuna delle bande comuni ai due spettri può essere identificata con sicurezza come banda 0 0 in base alle condizioni suddette. D'altronde ricalcolando, come ordine di grandezza, il dato di intensità delle bande di assorbimento più forti, in unità di coefficiente di estinzione molecolare si ottiene un valore di circa 40, cioè un valore corrispondente ad un salto elettronico interdetto. E' quindi probabile che la banda 0·0 non sia la 42008 ma debba essere posta più verso il rosso e che inoltre essa non sia osservabile come transizione puramente elettronica. In tali condizioni l'ordinamento completo e dettagliato dello spettro diventa quasi impossibile, tanto più che:

1) i dati dallo spettro Raman esistenti in letteratura ⁽⁴⁾ non indicano il grado di depolarizzazione delle frequenze osservate e quindi non permettono di accertare se le frequenze di oscillazione osservate appartengono a modi di vibrazione totalsimmetrici o no;

2) gli spettri di oscillazione dello stato fondamentale [Raman ⁽⁴⁾] e di quello eccitato presentano numerose coincidenze come per esempio $354 + 607 = 961 \cong \text{Raman } 932$; $354 + 1054 = 1408 \cong \text{Raman } 1415$; $607 + 688 = 1295 \cong \text{Raman } 1283$; $607 + 813 = 1420 \cong \text{Raman } 1415$; e tra quelle eccitate $234 + 767 = 1001 \cong \text{Raman } 1054$; $284 + 1103 = 1387 \cong \text{Raman } 1380$ ecc.

⁽⁴⁾ G. B. BONINO, R. MANZONI-ANSIDEI e P. PRATESI, Z. physik. Chem., B 25, 348 (1934).

TABELLA I.

λ aria Emissione	ν^* vuoto Emissione	Inten- sità	ν^* vuoto assorbi- mento	Intensità	λ aria Emissione	ν^* vuoto Emissione	Inten- sità	ν^* vuoto assorbi- mento	Intensità
2874,8 ?	34775	0,4	—	—	2572,2	38866	3,0	—	—
2848,6	35095	1,0	—	—	2567,9 ?	38931	2,0	—	—
2824,1	35399	1,5	—	—	2564,2	38987	3,5	—	—
2796,1	35754	1,5	—	—	2558,6	39072	6,0	—	—
2781,6 ?	35940	—	—	—	2550,9	39190	23,0	—	—
2764,3 ?	36165	0,5	—	—	2544,8 ?	39284	10,0	—	—
2753,4	36308	1,0	—	—	2538,2 ?	39386	1,5	39368	0,0040
2748,8 ?	36369	1,0	—	—	2529,8	39517	13,0	39525	0,0067
2742,5	36452	4,0	—	—	2524,2	39605	5,0	—	—
2732,0 ?	36592	0,5	—	—	2520,2	39667	19,0	—	—
2717,8	36784	5,0	—	—	2510,8	39816	7,5	—	—
2708,4	36911	3,0	—	—	2503,3	39935	9,0	—	—
2691,3	37146	4,5	—	—	2500,8	39975	9,0	—	—
2686,6	37211	4,0	—	—	2494,2 ?	40081	1,5	—	—
2682,5 ?	37268	—	—	—	2488,9	40166	1,5	—	—
2674,2 ?	37383	0,5	—	—	2479,9	40312	10,0	—	—
2668,6	37462	1,5	—	—	2476,4	40367	6,0	40354	0,0024
2661,4	37563	2,0	—	—	2469,9	40475	1,5	40474	0,0040
2653,2	37679	1,0	—	—	2467,5	40515	0,5	—	—
2644,3	37806	10,0	—	—	2463,1	40587	21,0	40599	0,020
2640,0	37868	6,5	—	—	2455,8	40708	1,0	40706	0,0040
2631,6	37988	2,0	—	—	—	—	—	40881	0,0024
2622,0	38127	10,0	—	—	2438,5	40996	3,5	41000	0,0040
2616,2	38212	1,5	—	—	2436,0	41038	1,5	41044	0,040
2611,8	38276	1,0	—	—	—	—	—	41123?	0,020
2602,0	38421	2,5	—	—	—	—	—	41131	0,020
—	—	—	38447	0,0024	—	—	—	41214	0,040
2594,6	38530	5,0	38514?	0,0024	2416,4	41371	0,5	41378	0,74
2590,4	38593	8,0	38600	0,0040	2400,4 ?	41647	0,5	—	—
2578,4 ?	38772	1,0	—	—	—	—	—	41560	0,13

Dalle differenze dei numeri d'onda osservati, differenze che si ripetono costanti entro i limiti degli errori sperimentali, si può dire che le frequenze di oscillazione accoppiate alla transizione elettronica sono quelle raccolte nella tabella 2, in carattere grassetto quelle molto probabili, salvo le coincidenze suddette, in carattere normale, quelle meno probabili ed in carattere corsivo quelle dubbie.

TABELLA II.

Frequenze dello stato fondamentale		Frequenze dello stato eccitato	
354	<i>1054</i>	284	1103
607	1084	460	<i>1138</i>
660	<i>1283</i>	519	<i>1255</i>
688	1380	767	1338
868	1415	90 :	
962	1504		

A titolo di esempio del grado di probabilità della presenza delle frequenze suddette si riportano nella seguente tabella 3 le coppie di bande per le quali le differenze dei rispettivi numeri d'onda corrispondono a talune frequenze di oscillazione scelte tra le molto probabili.

Anche se la coincidenza di talune di queste differenze con il valore di una certa frequenza Raman o eccitata sia da attribuire al caso oppure alla combinazione di altre frequenze di oscillazione, è però, poco probabile, dato il gran numero di volte che tali differenze corrispondono ad una frequenza di oscillazione, che esse non siano veramente presenti accoppiate alla transizione elettronica e ciò specialmente quando tali frequenze si presentano sotto forma di sequenze di due o tre quanti successivi della stessa vibrazione. Per esempio per le oscillazioni della tabella 3 si possono osservare le sequenze illustrate nella tabella 4.

I dati su esposti permettono ancora una ulteriore considerazione sul tipo di configurazione elettronica di questa molecola. Il fatto stesso che questa sostanza sia capace di dare uno spettro di emissione sta a dimostrare che la molecola allo stato elettronicamente eccitato ha una vita sufficientemente lunga per poter tornare allo stato fondamentale, emettendo la radiazione corrispondente, prima di decomporsi. L'allungamento della vita media a sua volta è causato da un aumento di stabilità che può essere attribuito ad una stabilizzazione del sestetto elettronico di

TABELLA III.

Raman 607	Raman 660	Raman 962	Raman 1504
36369-35754 = 615	35754-35094 = 659	36369-35399 = 970	36592 35095 = 1497
36911-36308 = 603	36592-35940 = 652	36911-35940 = 971	36911-35399 = 1512
37383-36784 = 599	37806-37146 = 660	37268-36308 = 969	37679-36165 = 1514
37868-37268 = 600	37868-37211 = 657	37563-36592 = 971	37806-36308 = 1498
37988-37383 = 605	38127-37462 = 665	37868-36911 = 967	37868-36369 = 1499
38276-37679 = 597	38212-37563 = 649	38421-37462 = 959	38421-36911 = 1510
38593-37988 = 605	38530-37868 = 662	38530-37563 = 967	38772-37268 = 1504
39190-38593 = 597	38931-38276 = 655	38772-37806 = 966	39072-37563 = 1509
39386-38772 = 614	39072-38421 = 651	39386-38421 = 965	39190 37679 = 1511
40587-39975 = 612	39190-38530 = 660	40475-39517 = 958	39935-38421 = 1514
41647-41038 = 609	39517-38866 = 651		40369-38866 = 1503
	39935-39284 = 651		40587-39072 = 1515
	40475-39816 = 659		40708 39190 = 1518?
	40587-39935 = 652		
	41371-40708 = 663		
	41647-40996 = 651		
Eccitata 767	Eccitata 902	Eccitata 1338	
36165-35399 = 766	36308-35399 = 909	37268-35940 = 1328	
37146-36369 = 777	37211-36308 = 903	38127-36784 = 1343	
37211 36452 = 759	37268-36369 = 899	38593-37268 = 1325 ?	
37563-36784 = 779 ?	37679-36784 = 895	39605-38276 = 1329	
37679-36911 = 768	37806-36911 = 895	39939-38593 = 1346	
37988 37211 = 777	38276-37383 = 893	40312-38987 = 1325 ?	
38987-38212 = 775	28772-37868 = 904	40996-39967 = 1329	
39190-38421 = 769	39667-38772 = 895	41647-40312 = 1335	
40369-39605 = 764	39975-39072 = 903		
40587-39816 = 771	40081-39190 = 891		
40708 39933 = 775	40708-39816 = 892		
	41371-40775 = 896		

TABELLA IV.

Raman 607	Raman 660	Raman 962	Raman 1504
39190 } 38593 } 37988 } 37383 } 36784 }	40587 } 39935 } 39284 } 39190 } 38530 } 37868 } 37211 }	39386 } 38421 } 37462 } 38530 } 37563 } 36592 } 37868 } 36911 } 35940 }	40705 } 39190 } 37679 } 36165 } 40587 } 39072 } 37563 } 39935 } 38421 } 36911 } 35399 }
	597 605 605 599	652 651 660 662 657	1518 1511 1514 1515 1509 1514 1510 1512
Eccitata 767	Eccitata 902	Eccitata 1338	
37988 } 37211 } 36452 }	39667 } 38772 } 37868 } 37211 } 36308 } 35399 }	41647 } 40312 } 38987 } 39939 } 38593 } 37268 } 35940 }	
777 759	903 909 903 909	1335 1325 1346 1325 1328	

tipo benzenoide facilitata, rispetto al pirrolo non sostituito, dalla presenza del gruppo CH_3 legato all'azoto. Una tale stabilizzazione è confermata dal comportamento spettrale del metilpirrolo in assorbimento ed in emissione a bassa pressione [emissione dello spettro « T » (¹)] nonché da alcuni aspetti del suo comportamento chimico. In altre parole anche questo dato fisico conferma ancora una volta la maggiore aromaticità del N-metilpirrolo rispetto al pirrolo non sostituito.

Un punto oscuro che va ancora chiarito da ulteriori ricerche risulta dal confronto tra il comportamento del N-metilpirrolo e quello del tiofene nelle stesse condizioni di scarica. Il tiofene è sicuramente un composto molto più stabile del metil-pirrolo ed ha un comportamento chimico molto più spiccatamente benzenoide. In emissione a bassa pressione dà anche esso origine allo spettro « T » come il metilpirrolo, e forse anche più intenso, mentre in emissione, nelle condizioni nelle quali il metilpirrolo emette lo spettro della molecola indecomposta, analogo allo spettro di assorbimento, il tiofene non dà affatto origine ad alcuno spettro attribuibile a molecola indecomposta: come se i rapporti di stabilità tra metilpirrolo e tiofene fossero invertiti nel senso che il metilpirrolo allo stato elettronicamente eccitato fosse più stabile del tiofene sempre allo stato elettronicamente eccitato. Sono in corso ricerche per chiarire tale punto.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica.
