72. G. MILAZZO e L. PAOLONI. — Spettri di assorbimento di composti eterociclici. - IV. Lo spettro di assorbimento ultravioletto del selenofene. [a]

Riassunto. — Lo spettro di assorbimento del selenofene è stato fotografato nell'ultravioletto fino a 1900 A. Esso si compone di tre sistemi di assorbimento dei quali i primi due sono quasi coincidenti nella stessa zona spettrale compresa tra 2700 e 2200 A circa il terzo è compreso tra 2100 e 1900 A circa. Tra il secondo ed il terzo sistema si osserva un intervallo di relativa trasparenza. La bande del secondo sistema indicano un livello elettronicamente eccitato poco stabile, mentre quelle del terzo sistema indicano un livello elettronicamente eccitato molto più stabile.

La discussione dei tre livelli elettronici osservati ed il confronto con i corrispondenti sistemi di assorbimento negli altri eterocicli della serie permettono alcune considerazioni sulla configurazione elettronica del selenofene in relazione anche al suo comportamento chimico.

Résumé. — Le spectre d'absorption du selénophène a été photographié dans l'ultraviolet jusqu'à 1900 A. Il se compose de trois systèmes d'absorption dont les deux premiers coincident presque dans la zone spectrale comprise entre 2700 et 2200 A environ, le troisième est compris à peu près entre 2100 et 1900. Entre le deuxième et le troisième système on observe un intervalle relativement transparent. Les bandes du deuxième système indiquent un niveau électroniquement excité peu stable, tandis que celles du troisième système indiquent un niveau électroniquement excité bien plus stable.

Les considérations sur les trois niveaux électroniques observés et la comparaison avec les systèmes d'absorption correspondants chez les autres hétérocycles de la série permettent certaines réflexions sur la configuration électronique du sélénophène en rapport aussi avec son comportement chimique.

Summary. — The absorption spectrum of selenophene has been photographed in the ultraviolet down to 1900 A. This is composed of three absorption systems of which the first two are almost coincident in the same spectral region between about 2700 and 2200 A, the third between about 2100 and 1900. Between the second and the third system an interval of relative transparency is to be observed. The bands of the

---

[a] Nota III Tiofene. Gazz. chim. Ital., *78*, 835 (1948).

second system show an unstable electronically excited state while those of the third system show a much more stable electronically excited state.

The discussion of the three electronic states observed and the comparison with the corresponding absorption systems in other heterocyclics of the series enable some conclusions to be drawn on the electronic structure of selenophene and also on this in relation to its chemical behaviour.

Zusammenfassung. — Das Absorptionsspektrum des Selenophens wurde im Ultraviolett bis 1900 A photographiert. Es besteht aus drei Absorptionssystemen, von denen die beiden ersten in dem gleichen Spektralbereich zwischen 2700 und 2200 A fast zusammenfallen, während das dritte ungefähr zwischen 2100 und 1900 liegt. Zwischen dem zweiten und dritten System ist ein Intervall relativer Transparenz zu beobachten. Die Banden des zweiten Systems lassen einen elektronisch angeregten und wenig stabilen Zustand erkennen, während aus den Banden des dritten Systems einer wesentlich stabiler elektronisch angeregter Zustand erkennbar ist.

Die Erörterung der drei beobachteten Zustände und der Vergleich mit den entsprechenden Absorptionssystemen in den anderen Heterocyclen der Reihe gestatten einige Schlussfolgerungen über die elektronische Konfiguration des Selenophens auch in Bezug auf sein chemisches Verhalten.

Nella serie dei composti eterociclici pentaatomici con un solo eteroatomo, il composto successivo a quelli già studiati (1) è il selenofene C_4H_4Se. Questo composto è pochissimo conosciuto (2) tanto nel suo comportamento chimico che chimico-fisico e, malgrado la sua presumibile minore stabilità rispetto agli altri eterocicli della serie, è sembrato interessante studiarlo allo scopo di ottenere maggiori informazioni nei riguardi della configurazione elettronica e del comportamento chimico di tali composti.

Il selenofene estremamente puro [frazione a punto di ebollizione costante a pressione costante entro $\pm$ 0,05° C (2)] è stato esaminato allo stato di vapore fluente con uno spettrografo Hilger Medium Quartz per

---

(1) G. Milazzo, Spectrochim. Acta, *2*, 245 (1942) pirrolo e N-deuteropirrolo; Gazz. chim. Ital. *74*, 152 (1944) N-metipirrolo; *78*, 835 (1948) tiofene.

(2) G. Milazzo e L. Paoloni, Ann. chimica, *41*, 673 (1951) ivi letteratura precedente.

l'ultravioletto medio e con uno spettrografo a vuoto a reticolo ([b]) la cui dispersione è di 8,416 A/mm) per l'ultravioletto estremo. Come sorgente luminosa è stato usato in entrambi i casi un normale tubo a idrogeno della potenza di circa 1000 W.

Nel campo tra 2700 e 1900 A il selenofene presenta tre zone di assorbimento, delle quali la seconda e la terza sono separate da un intervallo di trasparenza relativa.

La prima zona è costituita da poche bande molto nitide, di larghezza media probabilmente inferiore a 10 cm^{-1}, la cui intensità relativa, espressa dall'inverso del prodotto della pressione di apparizione per lo spessore dello strato di vapore attraversato dal fascio luminoso ($\frac{1}{P \cdot D}$), è dell'ordine di grandezza di 10^{-3}. Questa zona è già coperta fin dall'inizio da un assorbimento esteso fino a circa 2150 A (minimo di assorbimento tra la seconda e la terza zona) che ad occhio nudo sembra continuo, ma che in realtà è un continuo con fluttuazioni di intensità e che costituisce la seconda zona. La terza si estende da 2100 a 1900 A ed ha un aspetto simile a quello della corrispondente zona osservata per i precedenti eterocicli. Le bande di assorbimento della terza zona sono relativamente nitide (forse più nitide di quelle dei precedenti eterocicli), visibili ad

Tabella 1.

Bande del salto elettronico A → B (c)

λ aria A	ν^* vuoto cm^{-1}	Errore $\pm$ cm^{-1}
? 2693	37122	—
? 2687	37205	—
? 2686	37219	—
2680	37302	15
2674	37386	15
2772	37414	15
? 2670	37442	—
2667.8	37474	10
? 2664	37520	—
? 2662	37555	—

([b]) Questo spettrografo è in dotazione all'Istituto fisico dell'Università di Basilea. In questa nota viene però preso in considerazione soltanto il campo fino a 1900 A; lo studio dellc spettro nell'ultravioletto estremo farà oggetto di altro lavoro in collaborazione col prof. E. Miescher. Gli Autori desiderano ringraziare ancora qui il prof. Miescher per la cordialità con la quale egli ha messo a disposizione lo spettrografo suddetto.

(c) I vari livelli elettronici sono contrassegnati cogli stessi simboli usati per i precedenti eterocicli.

occhio nudo emergenti da un debole fondo di assorbimento continuo. Poche bande della prima zona sono anch'esse visibili ad occhio nudo, mentre quelle della seconda e le restanti della prima sono state rivelate dalla curva fotometrica dello spettrogramma registrata al grande fotometro registratore Zeiss e precisamente quelle della prima zona come punti di flesso e quelle della seconda zona come fluttuazioni di intensità. Che in realtà non si tratti di fluttuazioni e di flessi dovuti a difetti di emulsione o ad altri errori sperimentali è dimostrato dal fatto che le bande non contrassegnate nelle tabelle da un punto interrogativo (per le quali permane qualche dubbio sulla loro realtà) sono state lette su numerose fotometrie di spettri diversi fotografati sia alla stessa pressione (spettri ripetuti) sia a pressioni gassose differenti.

Le caratteristiche dell'assorbimento della prima e della seconda zona sono talmente differenti, per quanto le due zone siano quasi coincidenti come regione spettrale, da far apparire come probabili le loro attribuzioni a due salti elettronici differenti, dei quali il primo ha come stato finale uno stato stabile ed il secondo uno stato molto meno stabile. Del primo salto elettronico sarebbero visibili soltanto poche bande estreme verso il rosso corrispondenti per intensità a bande originate da molecole allo stato elettronico fondamentale ed oscillatorio eccitato, (raccolte nella tab. 1), mentre il secondo salto elettronico consterebbe di poche bande larghe e diffuse appena emergenti dall'assorbimento continuo sovrapposto. Le bande di questa seconda zona sono raccolte nella

Tabella 2.

Bande del salto elettronico A → B′

λ_{aria} A	ν^*_{vuoto} cm^{-1}	Errore ± cm^{-1}	Larghezza cm^{-1}	Intensità $\frac{1}{P \cdot D}$	Stati		$\nu^*_{calc.}$ cm^{-1}
					Iniziale	Finale	
2518	39702			0 2	A 222×2	B 0	39704
2504	39924			1,0	A 222	B 0	39926
2490	40148			1,0	A 0	B 0	40148
2477	40359			0,4	?	?	—
2467	40523			0,4	A 222	B′ 600	40526
2457,5	40679	20	> 100	0,4	A 222	B′ 155,600	40681
					A 222×2	B′ 992	40696
2445	40887			1,0	A 0	B′ 155,600	40903
					A 222	B′ 992	40918
2430	41140			0,4	A 0	B 992	41140
					A 222	B′ 600×2	41126
2421	41293			0,1	A 222	B′ 155,992	41295
					A 0	B′ 155,600×2	41281

tabella 2 insieme ad un tentativo di ordinamento per il quale la base indispensabile è stata fornita dallo spettro Raman ([3]).

Raccogliendo insieme le oscillazioni riscontrate come probabili e servendosi del criterio della costanza della variazione percentuale della frequenza di oscillazioni ([4]) si ottiene la seguente tabella 3 nella quale il valore ω'' in parentesi sta ad indicare che la corrispondente frequenza Raman non compare nell'ultravioletto.

TABELLA 3.

Intensità Raman I	Grado di depolarizzazione ρ	ω'	ω''	$\Delta\nu^*$	$\Delta\nu^*\%$
2	—	222	155	67	32
20	0,14	(761)	600	161	21,2
7	0.15	(1349)	992	357	26,4

La tabella 3 mostra come l'attribuzione proposta delle frequenze di oscillazione, trovate per il livello elettronicamente eccitato, a determinate righe Raman sia sostenuto da due osservazioni:

1) il valore circa costante di $\Delta\nu^*$ % intorno al 26,5%;

2) il fatto che in tal modo le frequenze di oscillazione della molecola eccitata vengono a corrispondere (ad eccezione della prima) a righe Raman forti e poco depolarizzate, cioè a tipi di oscillazione totalsimmetrici, che sono quelli da aspettarsi per un salto elettronico permesso. Infatti per uno spessore di 50 cm (usato per gli spettrogrammi nell'ultravioletto medio) e per una pressione di apparizione di 0,02 mm Hg si calcola $\varepsilon \backsimeq 6000$, cioè dello stesso ordine di grandezza di quello misurato per il tiofene.

A questo proposito vanno però sottolineate le difficoltà e le incertezze dell'ordinamento dovute a varie cause (carattere diffuso delle bande, loro larghezza, debolissima visibilità sul continuo, ecc.) ma principalmente a due e cioè:

1) il numero molto esiguo di bande misurate non permette di isolare differenze di numeri d'onda costanti in numero sufficiente per poter affermare con sicurezza che tali differenze di numeri d'onda corrispon-

---

([3]) H. GERDING, G. MILAZZO e H. H. K. ROSSMARK - Rec. Trav. Chim. Pays Bas 72, 957 (1953).

([4]) G. MILAZZO, Naturwissenschaften, *39*, 84 (1952).

dono a frequenze di oscillazione della molecola sia del livello fondamentale, sia di quello eccitato e che combinano col salto elettronico;

2) la presenza di coincidenze varie, per esempio la somma delle frequenze 155 + 600 è 755 cm^{-1} ≅ 739 (differenza tra i numeri d'onda delle bande 40887 e 40148). Facendo corrispondere la 739 alla riga Raman 1019 (I = 14, ρ = 0,29) si ottiene $\Delta \nu^*$ = 27,5%. Tra le bande 41293 e 40148 la differenza è 1145 cm^{-1} ≅ 992 + 155; facendo corrispondere la 1145 alla riga Raman 1428 (I = 25; ρ = 0,42) si ottiene $\Delta \nu^*$ = 19,7%. In entrambi questi due esempi trattasi di altrettante righe Raman intense e poco depolarizzate cioè corrispondenti a modi di oscillazione totalsimmetrici e perciò probabili ad essere osservati allo stato eccitato; in più i valori di $\Delta \nu^*$% permangono dello stesso ordine di grandezza. Di tali coincidenze anche allo stato fondamentale ne esistono ancora altre.

Veramente molto probabile nella interpretazione di questo gruppo di bande è la identificazione della 40148 come 0 · 0.

Non è però del tutto esclusa la possibilità che come banda 0 · 0 sia da identificare la 40359; in tal caso nell'ordinamento proposto nella tabella 2 tutti i livelli iniziali avrebbero un quanto in più della frequenza 222 e ne risulterebbe come conseguenza che nessuna banda (eccezione della 0 · 0) avrebbe come livello iniziale il livello fondamentale privo di oscillazioni, il che non sarebbe facilmente spiegabile per un salto elet-

Tabella 4.

Bande del salto elettronico A → C

λaria A	ν^* vuoto cm^{-1}	Errore cm^{-1}	Larghezza cm^{-1}	Intensità $\frac{1}{P \cdot D}$	Stati		ν^* calc. cm^{-1}
					Finale	Iniziale	
2091 7	47808	5		0,87	A 1019	C 0	47820
2073,8	48220	5		0 43	A 222 391	C 0	48226
2064,0	48450	20		0 21	A 391	C 0	48448
2056,8	48620	12		0 43	A 222	C 0	48617
2047,5	48839	10		0,87	A 0	C 0	48839
2042 5	48959	5		1,4	A 222 391	C 734	48960
					A 222 1019	C 1355	48953
2032,8	49192	—	100	0.25	A 391	C 734	49182
					A 1019	C 1355	49175
? 2028 0	49309	—		0 25	A 222 391;1019	C 734;1355	49296
2017 2	49573	—		0,25	A 0	C 734	49573
					A 222 391	C 1355	49581
? 2009,7	49579	—		0,25	A 222×2	C 1355	49750
2001 0	49975	—		0,25	A 222	C 1355	49972
? 1983,9	50405	—		0.25	?	?	—
? 1973 7	50666	—		0 25	A 222;391;1019	C 734;1355×2	50651

tronico non interdetto. Per questa ragione non si ritiene probabile l'interpretazione della 40359 come 0 ' 0.

Dopo un piccolo intervallo di trasparenza relativa lo spettro mostra un ultimo gruppo di bande raccolte nella tabella 4 insieme ad un tentativo di ordinamento.

Anche a queste bande è sovrapposto un assorbimento continuo di intensità relativa però molto minore di quella del continuo precedente.

In complesso questa zona spettrale presenta le stesse caratteristiche già riscontrate negli spettri degli altri eterocicli della stessa serie studiati precedentemente (1).

Le oscillazioni probabili sovrapposte a questo salto elettronico sono raccolte nella tabella 5 insieme alle frequenze Raman dello stato fondamentale che presumibilmente corrispondono alle frequenze di oscillazione osservate allo stato eccitato.

Tabella 5.

Intensità Raman I	Grado di depolarizzazione ρ	ω''	ω'	$\Delta\nu^*$	$\Delta\nu^*\%$
2	—	222	—	—	—
5	polarizzata	391	—	—	—
20	0,14	(761)	734	27	3.6
14	0 29	1019	—	—	—
25	0.43	(1428)	1355	73	5,1

Anche per questo gruppo di bande valgono le stesse difficoltà citate per il gruppo precedente; ed in particolare, per le difficoltà di cui al punto 2, basta citare i seguenti esempi: la somma delle frequenze 391 e 628 dà 1019 corrispondente ad altra riga Raman forte e poco depolarizzata; la differenza tra le frequenze 1355 e 222 è quasi uguale alla somma delle frequenze 734 e 391 (1133 e rispettivamente 1125), ecc.

Va sottolineata come altamente probabile l'interpretazione della banda 48839 come 0 ' 0 perchè in nessun altro modo è possibile dare alcun ordinamento completo.

Il livello C sembra essere nel selenofene molto più stabile che non negli altri eterocicli, il che si deduce sia dalla debole intensità del continuo sovrapposto, sia dal basso valore del $\Delta\nu^*\%$.

Il confronto tra gli spettri di assorbimento del tiofene e del selenofene si presta ad alcune considerazioni.

I livelli elettronici eccitati del selenofene nella zona fino a 1900 A circa corrispondono nel complesso a quelli del tiofene con spostamenti

che hanno luogo verso il rosso per i livelli B e B′ e verso l'ultravioletto per il livello C. Si ripete con maggiore evidenza per la zona spettrale 2600-2300 A quanto era stato accennato in via di ipotesi nel caso del tiofene e cioè la probabile presenza di due salti elettronici quasi sovrapposti nella stessa zona spettrale. Per il tiofene la presenza di un secondo livello elettronico B′ in questa zona era stata ammessa in via di ipotesi in quanto che il gruppo di bande compreso tra 2450 e 2200 A poteva essere ordinato come gruppo a sè stante. L'aspetto delle bande corrispondenti, senza soluzione di continuità colle bande precedenti, non era però tale da poter fare ammettere senza ombra di dubbi la presenza del secondo salto elettronico con la banda 0 ˙ 0 a 42992 cm^{-1}. Nel caso del selenofene tale differenza di aspetto è molto più marcata ed è tale da far distinguere nettamente i due gruppi di bande.

Nel caso del tiofene il valore $\Delta\nu^*\%$ in questa zona spettrale è di circa 14-15%, per il selenofene è invece circa 26%, poco meno che doppio, il che significa che le costanti di forza delle singole oscillazioni nel passaggio delle molecole al secondo livello elettronicamente eccitato sono variate per il selenofene in misura molto più notevole che non per il tiofene.

La forza dei corrispondenti legami nella molecola eccitata del selenofene è quindi notevolmente minore che non nel tiofene. Questa osservazione serve anche ad interpretare il forte assorbimento continuo sovrapposto perchè legami deboli significano bassa stabilità delle molecole e quindi facile decomponibilità, la quale a sua volta origina il continuo. E la decomposizione fotochimica del selenofene è di entità notevole: essa era stata già osservata durante la preparazione della sostanza come lento e leggero ingiallimento del liquido lasciato in boccia chiara alla luce del giorno, ed è stata confermata dagli spettri e da un sottile deposito di selenio metallico riscontrato sulle facce dei tubi di quarzo prospicienti il tubo a idrogeno, usato come sorgente luminosa, alla fine delle esposizioni spettrali.

La presenza dei livelli B e B′ analoghi a quelli del tiofene dimostra che anche nel selenofene esiste un sestetto elettronico di tipo aromatico, costituito da quattro elettroni dei quattro atomi di carbonio e da due elettroni dell'atomo di selenio. I livelli B e B′ del selenofene sono però molto meno stabili che non nel tiofene, il che in altre parole significa diminuzione del carattere aromatico della molecola di selenofene in quanto una delle caratteristiche del sestetto elettronico di tipo aromatico è proprio la stabilità che esso conferisce alla molecola sia allo stato fondamentale che a quello eccitato. La diminuzione del carattere aromatico della molecola di selenofene è d'altra parte confermata dallo spostamen-

to verso l'ultravioletto del sistema di bande C, la cui posizione viene pertanto a trovarsi intermedia tra la posizione del corrispondente sistema nel furano [in cui la banda 0 ' 0 si trova a 47400 cm^{-1} (5)] e la posizione del corrispondente sistema nel ciclopentadiene [in cui la banda 0 ' 0 si trova a 50380 cm^{-1} (6)].

Talune previsioni chimiche che possono essere tratte da queste caratteristiche spettrali trovano conferma nel comportamento chimico del selenofene.

Infatti la presenza dei livelli elettronici B e B' simili a quelli del tiofene, nonchè il comportamento spettrale del selenofene in emissione nel tubo di Schüler (7) simile anch'esso a quello del tiofene, lasciano prevedere per il selenofene un comportamento aromatico (in senso chimico comune) sia pure in condizioni un po' particolari dovute per l'appunto alla minore stabilità del sestetto elettronico messa precedentemente in evidenza. Ed infatti talune reazioni di solfonazione e di nitrazione, caratteristiche dei sistemi aromatici, sono possibili solo a bassa temperatura e con l'impiego di particolari precauzioni (8). D'altra parte il livello C è notevolmente spostato rispetto al corrispondente livello degli altri eterocicli della stessa serie (tiofene, pirrolo, furano). Il corrispondente sistema di bande è tra tutti il più vicino a quello del ciclopentadiene, composto a carattere spiccatamente olefinico (9). Ed in coincidenza con questo fatto il selenofene presenta talune reazioni di carattere olefinico come per esempio l'addizione di cloro, senza eliminazione di acido cloridrico, come se realmente avvenisse l'apertura di uno o di due doppi legami (10).

Prendendo in considerazione la stessa reazione per gli altri eterocicli della serie si nota che il furano, il meno aromatico di tali composti, si decompone in generale, e talvolta anche violentemente, quando se ne tenta l'alogenazione diretta (11), il pirrolo reagisce anch'esso abbastanza energicamente per dare soltanto prodotti di sostituzione (12),

---

(5) L. W. Pickett, J. chem. Physics, *8*, 293 (1940); W. C. Price e A. D. Walsh, Proc. Roy. Soc., *A* 179, 201 (1941).

(6) L. W. Pickett, E. Paddock e E. Sackter, J. Am. Chem. Soc., *63*, 1073 (1941); W. C. Price e A. D. Walsh, Proc. Roy. Soc., *A 179*, 201 (1941).

(7) G. Milazzo, Gazz. Chim. Ital. *82*, 362 (1952); Experientia, *8*, 259 (1952).

(8) S. Umezawa, Bull. Chem. Soc. Japan, *11*, 775 (1936).

(9) V. Grignard, Traité de chimie organique, vol. III, pag. 664, Masson, Parigi (1935).

(10) H. Sugimone e S. Umezawa, Bull. Chem. Soc. Japan, *11*, 157 (1936).

(11) R. C. Elderfield, Heterocyclic Compounds, vol. I, pag. 147, Wiley, New York (1950).

(12) H. Fischer e H. Orth, Die Chemie des Pyrrols, vol. I, pag. 75, Akademische Verlagsgesellschaft, Lipsia (1934).

il solo tiofene, grazie alla sua elevata stabilità, in particolari condizioni a bassa temperatura, oltre ai prodotti di sostituzione alogenati, dà anche in piccole percentuali prodotti di addizione ([13]).

Il comportamento chimico del selenofene non è tuttavia ancora studiato tanto a fondo da poter dare alle indicazioni suddette un carattere di alta probabilità e pertanto sono in corso altre ricerche allo scopo di confermare o meno le relazioni suddette.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica.

([13]) H. L. Coonradt e coll., J. Am. Chem. Soc., *70*, 1158, 2564 (1948); *74*, 163 (1952).