37. H. GERDING, G. MILAZZO, H. H. K. ROSSMARK. — **Spettri Raman ed infrarosso del selenofene.**

Riassunto. — Si comunicano le frequenze Raman del selenofene liquido, con i relativi gradi di depolarizzazione per le righe non troppo deboli, e le frequenze delle bande di assorbimento nell'infrarosso ottenute con uno spettrometro Perkin-Elmer ad ottica di NaCl per il campo 1600-670 cm^{-1} e con uno spettrometro a reticolo per il campo 600-390 cm^{-1}. Il selenofene presenta una struttura non piana, con un solo piano di simmetria, appartenente al gruppo C_{1s}

Si mettono inoltre in evidenza le analogie tra gli spettri di oscillazione del selenofene e del tiofene.

Résumé. — On donne les fréquences Raman du sélénophène liquide, avec les degrès de dépolarisation pour les lignes qui ne sont pas trop faibles, et les fréquences des bandes d'absorption dans l'infrarouge obtenues avec un spectromètre Perkin-Elmer à optique de NaCl pour le domaine 1600-670 cm et avec un spectromètre à réticule pour le domaine 600-390 cm.

Le sélénophène présente une structure qui n'est pas plane, avec un seul plan de symétrie, appartenant au groupe C_{1s}

On met en outre en évidence les analogies entre les spectres de vibration du sélénophène et du thiophène.

Summary. — The authors give the Raman frequencies of liquid selenophen with the corresponding degrees of depolarization for the lines that are not too weak and the frequency in the absorption band in the infrared obtained with a Perkin-Elmer spectrometer (NaCl optic) for the 1600-670 cm-1 field and with a grating spectrometer for the 600-390 cm-1 field.

Selenophen shows a structure which is not plane with a single symetry plane, belonging to group C_{1s}

The analogies between the vibration spectra of selenophen and thiophene are also brought out.

Zusammenfassung. — Es werden die Ramanfrequenzen des flüssigen Selenofens, mit den entsprechenden Depolarisationsgraden, für die nicht zu schwachen Linien, sowie die Frequenzen der Absorptions banden im Infrarot mitgeteilt, die mit linem Parkin-Elmer Spektrometer

mit NaCl-Optik für das Gebiet 1600-670 cm^{-1}, bezw. mit einem Gitter spektrometer für das Gebit 600-390 cm^{-1} erhalten wurden.

Selenofen weist eine nichtebene Struktur mit nur einer Symetrieebene auf und gehört zur Gruppe C_{1s}

Ausserden werden die Analogien zwischen den Schwinzungs spektren des Selenofens und des Tiofens hervorgehoben.

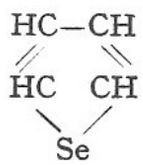
Gli spettri Raman ed infrarosso del selenofene liquido preparato da uno di noi (1) sono stati ripresi con gli apparecchi disponibili presso il Laboratorio di chimica generale ed inorganica dell'Università di Amsterdam. Precisamente per lo spettro Raman è stato usato uno spettrografo ad ottica di quarzo Hilger E 392, completato, per le misure quantitative del grado di depolarizzazione, di una apparecchiatura del tipo Kohlraush-Reitz già descritta (2).

Lo spettro infrarosso è stato studiato per la regione al disopra di 650 cm^{-1} con uno spettrometro Perkin Elmer ad ottica di Na Cl. La regione tra 650 e 360 cm^{-1} (~ 28 μ) è stato esaminato al Laboratorio di ricerche fisiche della Sorbona (Parigi) con uno spettrometro a reticolo. In tal modo è stato possibile confrontare i risultati dei due tipi di spettro in una regione molto ampia. I risultati nel campo compreso tra 0 e 1550 cm^{-1} sono raccolti nella tabella 1.

Lo spettro Raman mostra inoltre le seguenti righe nella regione 3000-3100 cm^{-1} raccolte nella tabella 2.

Nell'infrarosso nel campo di frequenza superiore a 1550 cm^{-1}, per il quale tra l'altro l'ottica di NaCl non dà risultati sufficientemente accurati, si osserva ancora un certo numero di bande corrispondenti ad armoniche superiori ed a combinazioni di frequenze che non vengono riportate.

La struttura del selenofene può essere rappresentata con la formula classica,



---

(1) G. Milazzo, L. Paoloni: Ann. di chim., *41*, 673 (1951).
(2) W. J. Nijveld, H. Gerding: Rec. Trav. Chim., *59*, 1198 (1940).

lasciando per altro aperta la questione del carattere di legame semplice o doppio tra i vari atomi di C, e può presentarsi sia con struttura piana (alla quale tende il sistema dei doppi legami) oppure con una struttura leggermente deformata rispetto a quella piana.

La forma piana ha la simmetria C_{2v}. Tutte le sue 21 oscillazioni sono Raman-attive e tra di esse 8 dovrebbero essere polarizzate e 13 depolarizzate.

Nell'infrarosso invece soltanto 18 oscillazioni sono attive dato che le tre oscillazioni della classe A_2 sono interdette.

La struttura non piana appartiene invece al gruppo di simmetria C_{1s} e tutte le oscillazioni fondamentali sono attive sia nel Raman sia nell'infrarosso. Delle righe Raman corrispondenti ad oscillazioni fondamentali 11 dovrebbero essere polarizzate e le restanti 10 depolarizzate.

I risultati sperimentali dati nelle tabelle permettono le seguenti considerazioni.

1) Il numero delle righe Raman sufficientemente intense osservate non è inferiore a 21. Di esse 4, corrispondenti alle quattro oscillazioni di valenza C—H del C_4H_4Se, giacciono nella regione 3000-3100 cm^{-1}. Nella regione 0-1550 cm^{-1} si osservano esattamente 17 frequenze, cioè il numero teorico, considerando che la 1456 (osservata sia nello spettro Raman sia nello spettro IR) rappresenti una combinazione e che la 702 cm^{-1} sia una fondamentale (cfr. ordinamento, ultima colonna tab. 1). Però è forse più probabile che la 1456 (intensità 2) sia una fondamentale e che invece la 796 (intensità 0), che è anche molto debole nell'infrarosso rappresenti una armonica o una combinazione.

2) Nel campo di frequenze per il quale è possibile un confronto rigoroso tra le frequenze Raman e IR (400-1500 cm^{-1}) tutte le righe Raman forti hanno una corrispondente banda IR, il che è un forte argomento per escludere la forma piana di simmetria C_{2v}, per la quale tre frequenze, giacenti nel campo in esame, sono interdette in IR, come può essere agevolmente dimostrato tracciando i modi approssimati di oscillazione della molecola per queste tre oscillazioni interdette.

3) Si osserva un certo numero di righe Raman completamente, o quasi, depolarizzate. Questa osservazione è già di per sè stessa una prova della esistenza di almeno un elemento di simmetria (piano) nella molecola. La determinazione del numero esatto di righe Raman depolarizzate è, come in moltissimi altri casi, piuttosto difficile. E' spesso difficile decidere se una riga Raman sia depolarizzata o soltanto molto debolmente polarizzata. Ciò è tanto più ovvio in quanto le righe Raman depolarizzate sono spesso deboli dato che esse corrispondono ad oscillazioni antisimmetriche.

TABELLA 1.

Frequenza Raman e IR del selenofene liquido fino a 1550 cm⁻¹

$\Delta\nu^*$ Raman cm⁻¹	Hg(a) eccitante	Intensità stimata	ρ	I rel	ν^* IR cm⁻¹	Intensità	Ordinamento
222	± *e*	2 *l*	*p*	—	—	—	*Fond.*
356	*e*	1	*deb p*	—	—	—	*Fond.*
391	± *e*	5 *n*	*deb p*	—	400	*f*	*Fond.*
432	*e*	0 *n*	—	—	—	—	222 × 2 = 444; 1349—923 = 426
459	± *e*	10 *n*	0,21	75,4	464	*m*	*Fond.*
498	*e*	0	—	—	—	—	884—391 = 493; 1428—923 = 505
548	*e*	1	—	—	538	*d*	*Fond.*
628	± *e, f, g*	6 ⌣ 7	⌣ *dp*	58,0	non esaminato	non esam.	*Fond.*
—	—	—	—	—	702	*f*(b)	*Fond.*
761	± *e, f, g*	20	0,10	101,0	760	*n, ff*	*Fond.*
796	*e*	0	—	—	790	*dd*	*Fond.* oppure 391 × 2 = 782; 1428—628 = 800
830	*e*	0 ⌣ 1	*deb p* o *dp*	—	829	*n, f*	*Fond.*
—	—	—	—	—	855	*dd*	400 + 464 = 864; 1246—400 = 846
884	*e*	1 ⌣ 2	⌣ *dp*	—	880	*m*	*Fond.*
923	*e*	2 ⌣ 3 *l*	0,17(c)	36,0	911 / 940	*d* / *dd*	*Fond.*
1019	*e, f, g*	14 *n*	0,11	91,0	1022	*n, f*	*Fond.*
1086	*e, g*	8 *l*	⌣ *dp*	75,5	1089	*n, f*	*Fond.*
1164	*e*	0 *l*	—	—	—	—	459 + 702 = 1161
1218	*e*	0 *n*	—	—	—	—	459 + 761 = 1220
1250	*e*	2	⌣ *dp*	—	1246	*ff*(d)	*Fond.*
—	—	—	—	—	1282	*d*	459 + 830 = 1289
—	—	—	—	—	1304	*n, dd*	
1349	*e, f*	7 *n*	0,12	61,0	1354	*m, n*	*Fond.*
1428	*e, f, g*	25 *n*	0,40	105,0	1428	*ff*(d)	*Fond.*
1456	*e*	2	—	—	1458	*m*	702 + 761 = 1463 ? *Fond.* oppure
1525	*e*	1 *dif*	—	—	—	—	2 × 761 = 1522

d = debole; *dd* = molto debole; *deb* = debolmente; *dif* = diffusa; *dp* = depolarizzata; *f* = forte; *ff* = molto forte; *fond* = fondamentale; *l* = larga; *n* = nitida; *m* = media; *p* = polarizzata.

a) Righe eccitanti del mercurio *e* = 4358,34; *f* = 4347,50; *g* = 4339,21.

b) La forte banda 702 cm⁻¹ IR è molto probabilmente una frequenza fondamentale. Nello spettro Raman essa è coperta dalla riga molto forte *f*-761. Il valore di ρ della 702 (*f*-761) è maggiore di quello della 761 il che contribuisce a considerare la 702 come una fondamentale indipendente.

c) E' difficile dare il valore esatto di ρ della 923 perchè essa è disturbata dalla forte Raman *g*-1019.

d) Una forte banda di assorbimento larga 20 cm⁻¹ con un contorno asimmetrico corrispondente a 1261 cm⁻¹ è stata risolta con le attrezzature in dotazione al Laboratorio di ricerche fisiche della Sorbona in due bande separate con i centri rispettivamente a 1246 (molto forte) e 1282 cm⁻¹ (debole). Una seconda banda molto forte a 1437 cm⁻¹ è stata anch'essa risolta a Parigi in due bande rispettivamente a 1428 (molto forte) e 1458 cm⁻¹ (media) il che concorda perfettamente con le frequenze Raman trovate da noi (comunicazione privata del Dr. Lecomte).

4) Il numero delle righe Raman fortemente polarizzate nel campo 0-1550 cm^{-1} è di 6 (uguale a quello delle molecole del tiofene nello stesso campo), ed esattamente eguale al numero di righe Raman polarizzate prevedibili in questa regione. Le due ulteriori righe Raman polarizzate, provocate dalle oscillazioni di valenza simmetriche dell'idrogeno, giacciono nella regione 3000-3100 cm^{-1}.

Alcune altre righe sono tuttavia debolmente o anche nettamente polarizzate, il che conferma che la struttura della molecola si allontana,

TABELLA 2.

$\Delta\nu^*$ Raman cm^{-1}	Hg eccitante	Intensità stimata	ρ
3022	*e*, *f*, *g*	5 *d*	*p*
3044	*e*	10 *d*	*dep p* o *dp* [a]
3062	*e*	15 *n*	*p*
3096	*e*	20 *n*	0,15 [b]

(a) La riga Raman *e*-3044 è disturbata dalla riga Raman forte e molto polarizzata *f*-3096 e coincide quasi esattamente con la riga del mercurio 5025,2 A. Una prima correzione grossolana un po' incerta per il contributo della riga del mercurio porta il valore di ρ della 3044 a circa 6/7. Con una successiva correzione per il disturbo provocato dalla *f*-3096 si può concludere quasi sicuramente che la 3044 è praticamente depolarizzata:

(b) La riga Raman 3096 è anch'essa leggermente disturbata dalla riga del mercurio a 5045 A il che porta ad un valore di ρ della 3096 affetto da un piccolo errore.

forse non eccessivamente, dalla forma piana con due piani di simmetria.

La conclusione che può essere tratta dalle considerazioni suddette è che il selenofene possiede una struttura non piana con un piano di simmetria che passa per l'atomo di Se e che è normale al legame formalmente semplice C-C e che appartiene quindi al gruppo C_{1s} [a]. Tale

(a) La presenza di una sola riga Raman depolarizzata nella regione di frequenze delle oscillazioni di valenza dell'idrogeno, invece di due, è una piccola discordanza con le previsioni teoriche. Tuttavia non va dimenticato il fatto che le righe Raman nel campo 3000-3100 cm^{-1}, eccitate dalla riga del mercurio 4358 A, giacciono in una regione spettrale di piccola dispersione, per la quale l'emulsione fotografica è poco sensibile e nella quale sono presenti alcune altre righe primarie dalla sorgente eccitante. Queste circostanze rendono difficile in molti casi il trarre una conclusione univoca.

conclusione è in accordo con il comportamento chimico del selenofene ed è ancora confermata dai risultati dello studio dello spettro di assorbimento ultravioletto del selenofene (3).

Si può ancora aggiungere che le quattro oscillazioni di valenza dell'idrogeno presentano frequenze nettamente più elevate di quelle corrispondenti a gruppi CH_2 o CH in composti saturi. L'accordo è invece molto buono con le frequenze dell'idrogeno in composti contenenti l'aggruppamento $-\underset{\underset{H}{|}}{C}=$ (presente nella formula del selenofene data precedentemente). Ciò prova ancora una volta che la coniugazione omociclica

Tabella 3.

Confronto tra alcune frequenze Raman del selenofene e del tiofene.

SELENOFENE			TIOFENE		
$\Delta\nu^*$ Raman cm-1	I	ρ	$\Delta\nu^*$ Raman cm-1	I	ρ
761	20	0,10 (a)	832	7	0,08
1019	14	0,11	1032	10	0,11
1086	8	*dp*	1079	9	0,43
1349	7	0,12	1358	9	0,13
1428	25	0,40	1404	12	0,35

(a) La 761 e la 832 corrispondono alla oscillazione fortemente polarizzata dell'anello. Essa è di frequenza più bassa nel selenofene; la causa di tale abbassamento va ricercata: 1) nel fatto che la massa dell'atomo di Se è maggiore di quella dell'atomo di S; e 2) nel fatto che probabilmente la forza del legame carbonio-eteroatomo è minore per il selenio in confronto allo zolfo. Infatti il selenofene si decompone fotochimicamente dando origine a selenio metallico mentre il tiofene non subisce una simile decomposizione in misura apprezzabile.

tra i quattro elettroni π dei quattro atomi di C e la coppia di elettroni non leganti dell'atomo di Se non è molto forte, come è stato trovato anche nello studio dello spettro di assorbimento ultravioletto (3).

---

(3) G. Milazzo, L. Paoloni: Gazz. chim. ital., *82*, 576 (1952); G. Milazzo: Gazz. chim. ital., in corso di stampa.

Non sembra sia il caso dare per il momento un confronto dettagliato dello spettro di oscillazione del selenofene con quello delle molecole semplici tiofene, furano, pirrolo, ecc. in quanto tale confronto sarebbe più probativo se si disponesse anche dello spettro del selenofene completamente deuterato [b]. . Una discussione completa dei modi di oscillazione di simili molecole monoeterocicliche ad anello pentaatomico e delle difficoltà che ancora si incontrano quando si tenta di dare una descrizione appropriata della struttura molecolare di tali interessanti composti è riportata da Kohlrausch [4] e pertanto sarebbe inutile ripeterla.

E' tuttavia interessante un confronto qualitativo tra lo spettro di oscillazione del selenofene e quello del tiofene [5] che mostra notevoli somiglianze tra gli spettri dei due composti. I dati relativi sono raccolti nella tabella 3.

Amsterdam, Laboratorio di Chimica generale ed inorganica dell'Università, e Roma, Istituto Superiore di Sanità, Laboratorio di chimica.

(b) L'esame dello spettro di oscillazione del tetraduterio-selenofene sarebbe molto utile per una conferma definitiva delle conclusioni suddette, ed è nostra intenzione iniziarne lo studio appena possibile.

(4) K. W. F. Kohlrausch: Hand. und Jahrbuch der chemischen Physik, vol. 9, Parte VI, pag. 343 e segg.; Akademische Verlagsgesellschaft, Lipsia, 1943.

(5) K. W. F. Kohlrausch: l. c., pag. 352, nota 13 e pag. 344 fig. 125.