

22. Giulio MILAZZO. — Spettri di assorbimento di composti eterociclici. - III. (*) Lo spettro di assorbimento ultravioletto del tiofene. (**)

Riassunto. — Lo spettro di assorbimento del tiofene è stato fotografato con grande dispersione in modo da poter tentare con buona probabilità l'analisi delle bande misurate. Dallo studio risulta che il totale delle bande osservate tra 2600 e 2000 Å va attribuito ad almeno due salti elettronici, e forse a tre.

Il primo salto elettronico ha come finale un livello B, la cui esistenza sembra caratteristica per le sostanze di natura aromatica, anche se eterocicliche. Le oscillazioni accoppiate a questo salto elettronico sono tutte del tipo total-simmetrico, tranne una, per cui il salto elettronico ne risulterebbe solo parzialmente interdetto.

Nella stessa zona spettrale non è improbabile un altro salto elettronico il cui stato finale sarebbe un livello elettronico B', di tipo simile al livello B.

Le bande poste nella zona estrema dello spettro sono invece attribuite ad un salto elettronico il cui livello finale C è comune, nella esistenza e nel carattere, ai vari monoeterocicli pentaatomici.

Résumé. — Le spectre d'absorption du thiophène a été photographié avec une grande dispersion, permettant ainsi de tenter, avec une bonne probabilité, l'analyse des bandes mesurées. Le résultat de cette étude est que la totalité des bandes observées entre 2600 et 2000 Å doit être assignée à deux transitions électroniques, et peut-être à trois.

La première transition électronique a comme niveau final un niveau B, dont l'existence paraît caractéristique des substances de nature aromatique, même des composés hétérocycliques. Les vibrations associées à cette transition électronique sont toutes du type total-symétrique sauf une, et par conséquent la transition électronique ne résulterait que partiellement interdite.

(*) Note I e II v. citazioni 14-a e 14-b della bibliografia.

(**) Nota presentata all'XI Congresso internazionale di chimica pura ed applicata, Londra 17-24 luglio 1947.

Dans la même région spectrale il n'est pas improbable qu'il y ait une autre transition électronique dont l'état final serait un niveau électronique, B', d'un type analogue au niveau B.

Par contre, les bandes situées dans la région extrême du spectre sont à assigner à une transition électronique dont le niveau final C est commun, par son existence ainsi que par son caractère, aux différentes molécules monohétérocycliques pentaatomiques.

Summary. — The absorption spectrum of thiophene has been photographed with a great dispersion so as to make it possible to attempt, with a good probability, the analysis of the measured bands. From this investigation it may be concluded that the whole of the bands observed between 2600 and 2000 Å is to be attributed to at least two electronic transitions, perhaps to three.

The first electronic transition has, as a final level, a B level, the existence of which seems characteristic of substances having an aromatic character, even if heterocyclic substances. All of the vibrations associated with this electronic transition are of the totally symmetrical type excepting one, and therefore, the electronic transition has the character of an only partly forbidden transition.

In the same spectral region it is not unlikely that another electronic transition may exist, whose final state would be an electronic level, B', of a type similar to the B level.

The bands in the region towards the shorter wavelengths, on the contrary, are attributed to an electronic transition whose final level C is common, both in existence and character, to the various pentatomic monoheterocyclic molecules.

Zusammenfassung. — Das Absorptionsspektrum des Thiophens ist bei grosser Dispersion aufgenommen worden um die Analyse des Schwingungsspektrums zu versuchen. Aus der vorgeschlagenen Zuordnung des Spektrums geht hervor, dass die Gesamtheit der zwischen 2600 und 2000 Å beobachteten Banden, zumindestens zwei, vielleicht sogar drei Elektronensprünge zuzuschreiben ist.

Der erste Elektronensprung hat als Endzustand ein Niveau B, das für die aromatischen Stoffe, auch heterozyklischer Zusammensetzung, charakteristisch zu sein scheint. Die mit diesem Elektronensprung gekop-

pelten Schwingungen sind alle vom total-symmetrischen Charakter, mit Ausnahme einer Schwingung, und daher würde der Elektronensprung nur teilweise erlaubt sein.

In dem gleichen Spektralgebiet ist ein anderer Elektronensprung nicht unwahrscheinlich, dessen Endzustand ein Elektronenniveau B', dem Niveau B ähnlich im Charakter, wäre.

Die im äussersten Endgebiet des Spektrums liegenden Banden sind indessen einem Elektronenübergang zuzuschreiben, dessen Endzustand C in seinem Charakter analog dem Endzustand der anderen vom Verfasser untersuchten fünfgliedrigen Monoheterozyklen ist.

INTRODUZIONE

La costituzione ed il carattere dei nuclei pentaatomici mono-eterociclici è un problema che ancora oggi presenta molti punti oscuri. Tale problema è stato affrontato mediante le più svariate ricerche, sia di natura puramente chimica, quali in primo luogo la reagibilità, sia mediante ricerche di natura fisica. Tra queste ultime quelle che in misura più notevole hanno permesso di approfondire le conoscenze delle strutture molecolari sono senza dubbio le ricerche spettrografiche, basate sullo studio degli spettri di assorbimento, ultrarosso ed ultravioletto, degli spettri Raman e degli spettri di fluorescenza.

Il tiofene presenta indubbiamente spiccate analogie, sia chimiche che fisiche, col benzolo ⁽¹⁾, tali da far attribuire al tiofene il carattere di un composto aromatico, piuttosto che quello di un composto olefinico con due doppi legami coniugati localizzati. In particolare la resistenza del tiofene alla sintesi dienica secondo la reazione di Diels e Alder, resistenza comune al benzolo ed alla naftalina, conferma il carattere prevalentemente aromatico del tiofene ⁽²⁾.

L'analogia del comportamento chimico tra il tiofene e le sostanze tipicamente aromatiche, analogia che deve essere radicata in una analogia nella costituzione molecolare di queste sostanze, deve pure rispecchiarsi

⁽¹⁾ W. STEINKOPF, Die Chemie des Thiophens. T. Steinkopf, Dresda, Lipsia (1941).

⁽²⁾ R. DELABY, Bull. Soc. chim. France (V), 4, 765 (1937) ivi letteratura precedente.

nelle loro proprietà fisiche e quindi anche nei loro spettri di assorbimento nell'ultravioletto.

Lo spettro di assorbimento ultravioletto del tiofene non è stato oggetto fino adesso di molte ricerche, come del resto lo stesso può dirsi anche per gli altri due eterocicli pentaatomici: pirrolo e furano.

Le ricerche più antiche sullo spettro di assorbimento ultravioletto del tiofene sono quelle di Pauer ⁽³⁾, di Hartley e Dobbie ⁽⁴⁾ e di Purvis ⁽⁵⁾. Più recentemente esso è stato ripreso da Menczel ⁽⁶⁾, Smakula ⁽⁷⁾, Godart ⁽⁸⁾, Mohler ⁽⁹⁾, Fialkowskaja ⁽¹⁰⁾, Price e Walsh ⁽¹¹⁾. Più numerose sono le ricerche sugli spettri Raman ⁽¹²⁾ e di assorbimento nell'ultrarosso ⁽¹³⁾, di cui si citano in bibliografia solo le più recenti. Particolarmente importanti sono i lavori di Menczel, di Godart e di Price e Walsh sullo spettro del vapore di tiofene.

Però tutte le ricerche citate sullo spettro di assorbimento ultravioletto del tiofene sono state probabilmente eseguite con spettrografi, la

⁽³⁾ PAUER, Ann. Phys. (N. F.), 61, 376 (1897).

⁽⁴⁾ HARTLEY e DOBBIE, J. chem. Soc. London, 73, 604 (1898).

⁽⁵⁾ PURVIS, J. chem. Soc. London, 97, 1653, 1656 (1910).

⁽⁶⁾ S. MENCZEL, Z. physik. Chem., 125, 161 (1927).

⁽⁷⁾ A. SMAKULA, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem., 230, 231 (1934).

⁽⁸⁾ J. GODART, J. chim physique, 34, 70 (1937).

⁽⁹⁾ H. MOHLER, Helv. chim. Acta, 20, 1188 (1937).

⁽¹⁰⁾ O. W. FIALKOWSKAJA, J. phys. Chem. (russo), 11, 533 (1938), recensito in Chem. Zentr., 1938, II, 3911.

⁽¹¹⁾ W. C. PRICE e A. D. WALSH, Proc. Roy. Soc. London, 179, 201 (1941).

⁽¹²⁾ S. VENKATESWARAN, Indian J. Physics, 5, 145 (1930); S. VENKATESWARAN e S. BHAGAVANTAM, Indian J. Physics, 7, 585 (1933); G. B. BONINO e R. MANZONI-ANZIDEI, Z. physik Chem. B, 25, 327 (1934); id., id., Atti Accad. Lincei Rend., [6], 24, 207 (1936); id., id., Ric scient., 7, I (1936); G. B. BONINO, Ric. scient., 7, II, 227 (1936); id., Atti Accad. Lincei Rend., [6], 24, 288, 374 (1936); A. W. REITZ, Z. physik Chem. B, 33, 179 (1936), B, 35, 363 (1937); G. B. BONINO, Atti X Congr. int. Chim. Roma, 2, 141 (1938); R. MANZONI-ANZIDEI e G. TRAVAGLI, Gazz. chim. ital., 71, 677 (1941).

⁽¹³⁾ R. B. BARNES e R. R. BRATTAIN, J. chem. Physics, 3, 446 (1935); R. MANZONI-ANZIDEI e M. ROLLA, Atti Accad. Lincei Rend. [6], 27, 410 (1938); id., id., Ric. scient., 9, 363 (1938); P. BARCHEWITZ e J. GARACH, Compt. rend., 208, 2071 (1939); A. W. THOMPSON e R. B. TEMPLE, Trans. Faraday Soc., 41, 27 (1945); J. LECOMTE, Bull. Soc. Chim. France [V], 13, 415 (1946).

cui dispersione non era sufficiente per permettere una analisi approfondita della struttura dello spettro ottenuto, specialmente nei riguardi della identificazione delle oscillazioni presenti sia allo stato elettronico fondamentale della molecola sia a quello eccitato. Per tale ragione mi è sembrato opportuno riprendere lo studio dello spettro di assorbimento del vapore di tiofene, in condizioni sperimentali più favorevoli, in continuazione degli altri lavori sugli spettri di assorbimento dei mono-eterocicli semplici anucleo pentaatomico da me già pubblicati (^{14a-b}).

PARTE SPERIMENTALE

Il tiofene usato per queste ricerche era un preparato sintetico Merck, che è stato ulteriormente purificato per distillazione nel vuoto di una pompa a mercurio a due stadi, eliminando testa e coda della distillazione. Nel campione potrebbe quindi essere rimasta, se essa era presente nel preparato originale, qualche traccia di impurezze meno volatili del tiofene stesso. Dato che lo spettro è stato studiato in fase vapore, il rapporto tra la concentrazione del vapore di tiofene, nel tubo di assorbimento, e la concentrazione dell'eventuale impurezza resta ulteriormente spostato a favore del tiofene, cosicchè l'eventuale impurezza dovrebbe avere un coefficiente di estinzione molecolare circa 10^4 - 10^5 volte maggiore di quello del tiofene per poter essere rivelabile nello spettro fotografato. Un coefficiente di estinzione molecolare così elevato per una impurezza, che può essere presente in un preparato di tiofene sintetico, è talmente improbabile da poter concludere che lo spettro fotografato sia realmente e totalmente da attribuire alla molecola del tiofene. D'altronde la concordanza fra i risultati sperimentali ottenuti in questo studio e quelli ottenuti da Godart (⁸) per il vapore di tiofene, rappresenta una ulteriore conferma della purezza del campione utilizzato.

Lo spettro di assorbimento ultravioletto del tiofene è stato fotografato attraverso vapori a temperatura ambiente, utilizzando un tubo di 50 cm di lunghezza, a pressione variabile tra 50 Torr, corrispondente alla tensione del vapore saturo a temperatura ambiente media di 16° C. circa, e $8 \cdot 10^{-3}$ Torr, pressione al di sotto della quale, attraverso lo spes-

(^{41-a}) G. MILAZZO, *Spectrochimica Acta*, 2, 245 (1942); *Rend. Accad. Italia cl. sci. fis. mat. nat.* [7], 4, 87 (1942).

(^{14-b}) G. MILAZZO, *Gazz. chim. ital.*, 74, 152 (1944).

sore usato, non è più visibile alcuna banda di assorbimento. In queste condizioni ammettendo in prima approssimazione che ogni banda sia appena visibile sul fondo continuo quando essa assorbe il 10% della luce incidente, per quella lunghezza d'onda, si calcola che non è possibile osservare banda alcuna, il cui coefficiente di estinzione molecolare ϵ (*) sia inferiore a 0,7. Il massimo, corrispondente alle bande appena visibili alla pressione più bassa esaminata, $8 \cdot 10^{-3}$ Torr, corrisponde ad $\epsilon = 4300$. In soluzione di esano Godart trova $\epsilon_{\max} = 4169$, il che indica come l'intensità dell'assorbimento non vari in modo sensibile tra la fase vapore e la soluzione. E' da notare inoltre il valore non molto elevato del coefficiente di estinzione molecolare. L'esattezza nella determinazione della intensità relativa, espressa come l'inverso del prodotto dello spessore di vapori attraversato per la pressione alla quale ogni banda è appena riconoscibile, è circa dello stesso ordine di grandezza di quella risultante per lo spettro di assorbimento degli altri mono-eterocicli pentaatomici da me studiati (¹⁴). Per la discussione degli errori relativi si rimanda pertanto alle note citate in bibliografia. Per il tiofene è da aggiungere che, data la breve durata dell'esposizione, in genere 2' per la maggior parte delle fotografie e soltanto per qualche spettro 20' o anche 60', le oscillazioni di temperatura del bagno termostatico, nel quale si trovava immerso il serbatoio di tiofene, hanno una influenza minore.

La pressione alla quale le bande sono appena visibili è stata determinata fotometricamente mediante il grande fotometro registratore Zeiss, registrando ogni spettrogramma, determinando su quale spettrogramma ogni banda è appena riconoscibile ed assumendo per il calcolo il valore della pressione corrispondente.

Lo spettro è stato fotografato utilizzando come sorgente luminosa il continuo di emissione di un tubo a idrogeno alimentato con 1,5 KVA, sotto circa 3000 V di tensione.

Lo spettrografo utilizzato è lo stesso usato per le ricerche precedenti: Zeiss tipo Chemiker III, la cui dispersione nei campi intorno a $2400 \text{ \AA}$

(*) Si ricorda che il coefficiente molecolare di estinzione è definito dalla rela-

zione $\epsilon = \frac{\lg \frac{I_0}{I}}{c \cdot d}$ in cui I_0 = intensità della luce incidente, I = intensità della luce trasmessa, c = concentrazione in mole/litro, d = spessore in cm.

TABELLA I.

SALTO ELETTRONICO A→B

λ_{aria} Å	ν_{vuoto} cm ⁻¹	Errore ± cm ⁻¹	Larghezza cm ⁻¹	Intensità 1/P · D	Aspetto	Salto elettronico		$\nu_{calc.}$ cm ⁻¹
						Stato iniziale	Stato finale	
2601,2	28432	—	46	0,0004	—	A (832,1079,1252)	B (0)	38432
2595,5	38517	—	—	0,0004	—	A (832×2,1405)	B (0)	38526
2590,0	38598	2	46	0,0013	n	A (606,1031,1357)	B (0)	38601
2539,3	39369	2	—	0,0013	n	A (832,1405)	B (0)	39358
† 2537,6	39395	—	—	0,0007	—	A (832,1079,1252)	B (965)	39397
2529,6	39520	0	—	0,0021	Hg	A (1031×2)	B (0)	39533
						A (832,1252)	B (0)	39511
2522,3	39634	5	—	0,0021	Hg	A (606,1357)	B (0)	39632
						A (832,1079,1252)	B (1193)	39625
2507,8	39864	2	—	0,0021	—	A (1357×2)	B (965)	39846
						A (832,1357,1405)	B (709,1128)	39838
2494,0	40084	3	38	0,0045	n n	A (832,1405)	B (709)	40067
						A (1357×2)	B (1193)	40074
2478,1	40341	30	40	0,0045	flesso	A (1252)	B (0)	40343
						A (1079,1357)	B (1193)	40352
2466,6	40529	5	42	0,021	n n	A (1079)	B (0)	40516
						A (832,1079,1252)	B (965,1128)	40525
† 2465,5	40547	3	—	0,021	Hg	A (1031)	B (0)	40564
2452,3	40766	6	32	0,033	n	A (832)	B (0)	40763
2439,5	40980	3	38	0,033	n n	A (606)	B (0)	40989
						A (1357,1405)	B (965,1193)	40991
2427,0	41191	4	70	0,26	n n	A (1357)	B (965)	41203
						A (832,1405)	B (709,1128)	41195
						A (832,1252)	B (709,965)	41185
2413,9	41414	5	68	0,78	n n	A (1357)	B (1193)	41431
						A (606)	B (434)	41423
2403,4	41595	5	70	2,5	n n	A (0)	B (0)	41595
2394,5	41750	5	70	0,78	n n	A (1031)	B (1193)	41757
						A (1252,1405)	B (709,965,1128)	41740
† 2379,1	42020	2	—	0,4	Hg	A (1252)	B (709,965)	42017
						A (1405)	B (709,1128)	42027
2358,2	42392	3	68	0,53	n	A (1357)	B (965,1193)	42396
						A (832,1405)	B (709,1128,1193)	42388
2348,9	42560	7	68	2,5	n	A (0)	B (965)	42560
2339,6	42729	2	132	2,5	d d	A (0)	B (1128)	42723
						A (1252)	B (709×2,965)	42726
2336,3	42790	11		2,5	—	A (0)	B (1193)	42788
2325,3	42992	13	80	0,78	d	A (1405)	B (709,965,1128)	42992
						A (1252)	B (709,965×2)	42994
† 2310,6	43265	8	—	0,4	d	A (0)	B (709,965)	43269
† 2305,4	43363	—	—	0,4	d	A (1357)	B (965×2,1193)	43361
2296,7	43527	9	86	0,53	p d	A (0)	B (965,×2)	43525
						A (1357)	B (965,1128,1193)	43524
2285,4	43742	6	122	0,53	d	A (0)	B (965,1103)	43753
2273,7	43968	15	102	0,4	d	A (0)	B (1193×2)	43981
						A (0)	B (709×2,965)	43978
2246,3	44504	—	76	0,2	d d	A (0)	B (965×3)	44490
2235,7	44715	—	72	0,2	d d	A (0)	B (965×2,1193)	44718
2225,4	44922	—	88	0,2	d d	A (0)	B (965,1193×2)	44946
2213,9	45155	—	74	0,2	d d	A (0)	B (1193×3)	45174

Abbreviazioni: n n = nitidissima; n = nitida; p d = poco diffusa; d = diffusa; d d = molto diffusa; Hg = banda coperta parzialmente da una riga di emissione del mercurio; la lineetta della finca errori significa che la banda corrispondente è stata misurata su un solo spettrogramma.

e 2100 Å, corrispondente all'incirca ai centri delle due zone di assorbimento è rispettivamente di 10 Å/mm e 5,4 Å/mm.

Le lunghezze d'onda e quindi i numeri d'onda riportati sono stati determinati tutti sulle fotometrie registrate su lastra, servendosi delle righe di emissione del mercurio, sovrapposte al continuo dell'idrogeno, come righe di riferimento. Esse corrispondono al massimo dell'assorbimento, che cade praticamente al centro, o quasi, delle bande. L'errore di misura dipende dall'aspetto della banda e specialmente dalla nitidezza del con-

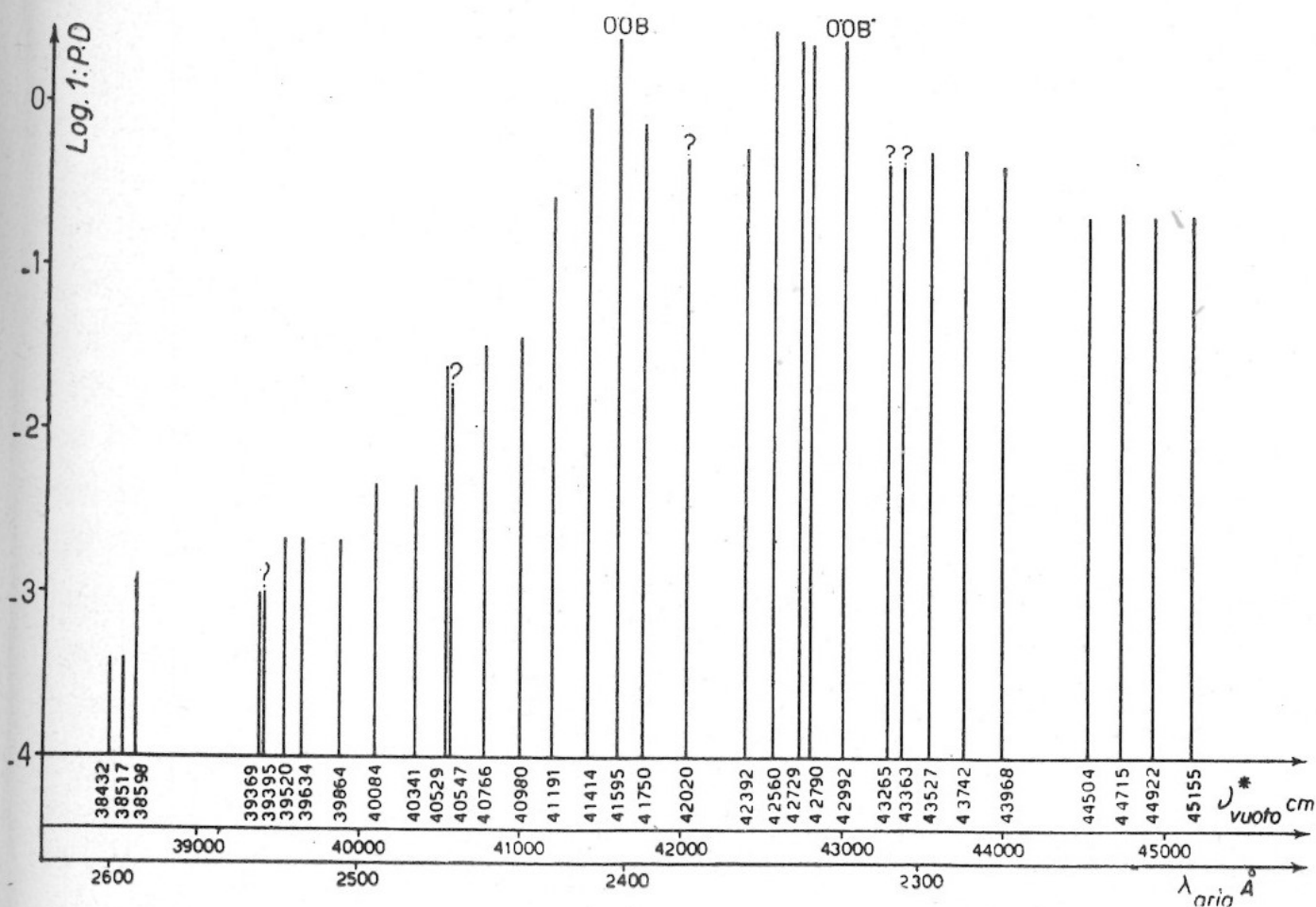


FIG. 1.

torno; per la maggior parte delle bande per le quali è stato possibile determinare l'errore, esso non è superiore a $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Questo dato rappresenta non l'errore medio, ma lo scarto massimo tra il numero d'onda medio ed il numero d'onda ricavato da ogni singola determinazione.

La larghezza delle bande è riferita a metà altezza; è interessante notare che essa è maggiore per le bande spostate verso le maggiori frequenze. Ciò presumibilmente non è dovuto soltanto ad un reale aumento della larghezza della banda, ma forse anche ad un loro aspetto più diffuso ed alla presenza dell'assorbimento continuo sovrapposto a tutto lo

spettro di assorbimento del tiofene, la cui intensità cresce rapidamente verso le minori lunghezze d'onda:

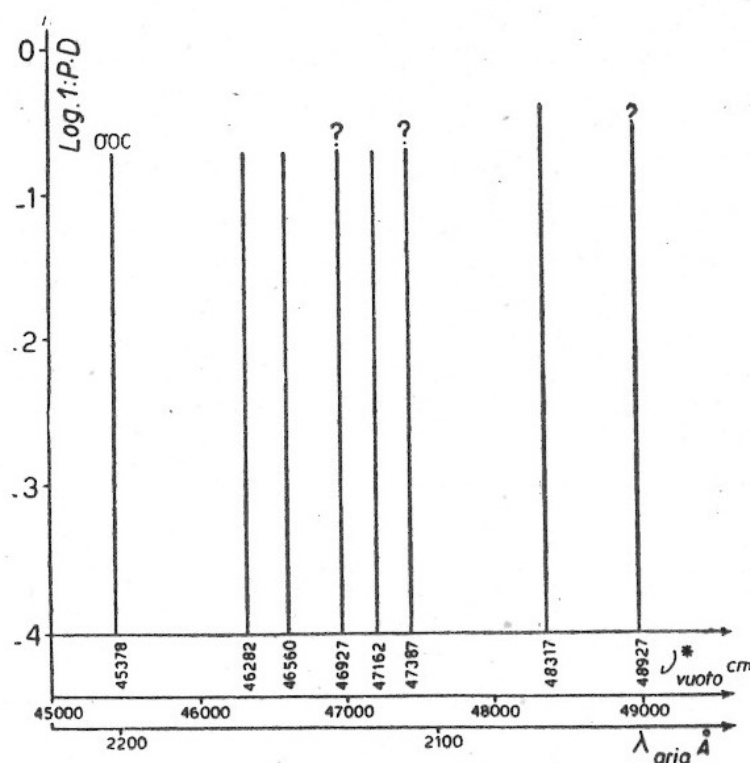


FIG. 2.

La sovrapposizione dell'assorbimento continuo, la diminuzione dell'intensità della sorgente luminosa verso le maggiori frequenze, la minore pendenza della curva di annerimento dell'emulsione fotografica alle maggiori frequenze e la maggiore larghezza delle bande, sono quattro fattori agenti tutti nello stesso senso, i quali fanno apparire meno distinte le bande di assorbimento poste verso le minori lunghezze d'onda e

rendono pertanto meno precise le misure della lunghezza d'onda e della larghezza delle bande.

TABELLA II.

SALTO ELETTRONICO $A \rightarrow B'$

λ_{aria} Å	ν_{vuoto}^* cm ⁻¹	Errore ± cm ⁻¹	Lar- ghezza cm ⁻¹	Inten- sità 1/P. D	Aspetto	Salto elettronico		$\nu_{cale.}$ cm ⁻¹
						Stato iniziale	Stato finale	
2452,3	40766	6	32	0,033	<i>n</i>	A (832,1405)	B' (0)	40755
2403,4	41595	5	70	2,5	<i>n n</i>	A (1405)	B' (0)	41587
2394,5	41750	5	70	0,78	<i>n n</i>	A (1252)	B' (0)	41740
2358,2	42392	3	68	0,53	<i>n</i>	A (606)	B' (0)	42386
2339,6	42729	2	60	2,5	<i>p d</i>	A (1252)	B' (976)	42716
2325,3	42992	13	80	0,78	<i>d</i>	A (0)	B' (0)	42992
? 2305,4	43363	—	—	0,4	<i>d</i>	A (606)	B' (976)	43362
2296,7	43527	9	86	0,53	<i>p d</i>	A (0)	B' (535)	43527
2273,7	43968	15	102	0,4	<i>d</i>	A (0)	B' (976)	43968
2261,2(*)	44211	—	—	—	—	A (0)	B' (1219)	44211
2246,3	44504	—	76	0,2	<i>d d</i>	A (0)	B' (535,976)	44503
2225,4	44922	—	88	0,2	<i>d d</i>	A (0)	B' (976×2)	44944
2213,9	45155	—	74	0,2	<i>d d</i>	A (0)	B' (976,1219)	45187

(*) Questa banda non è stata misurata in questo spettro, ma è stata trovata da J. Godart (8), e pertanto essa viene riportata, con riserva, nell'ordinamento proposto.

TABELLA III.

SALTO ELETTRONICO $A \rightarrow C$

λ_{aria} $\text{\AA}$	ν_{vuoto} cm^{-1}	Errore $\pm \text{cm}^{-1}$	Lar- ghezza cm^{-1}	Inten- sità 1/P . D	Aspetto	Salto elettronico		$\nu_{calc.}$ cm^{-1}
						Stato iniziale	Stato finale	
2203,0	45378	2	74	0,2	$d d$	A (0)	C (0)	45378
2160,0	46282	8	106	0,2	$d d$	A (0)	C (904)	46282
2147,1	46560	2	104	0,2	$d d$	A (606)	C (904 $\times$ 2)	46580
† 2130,3	46927	2	62	0,2	$d d$	?	?	—
2119,7	47162	2	62	0,2	$d d$	A (0)	C (904 $\times$ 2)	47186
† 2109,6	47387	—	102	0,2	$d d$	A (0)	C (904,1100)	47382
2069,0	48317	—	110	0,2	d	A (0)	C (904 $\times$ 2,1100)	48286
† 2043,2	48927	—	110	0,2	$d d$	?	?	—

Tutte le bande misurate, col loro probabile ordinamento, sono raccolte nelle tabelle 1, 2 e 3. Nei riguardi della frequenza calcolata è da notare che, per il calcolo, non si è tenuto conto del fattore di anarmonicità per quelle bande, nelle quali la stessa oscillazione è presente con due o più quanti, nè di una eventuale interazione, per combinazione di oscillazioni differenti, che potrebbe portare ad una variazione nel valore dell'energia di oscillazione effettivamente accumulata dalla molecola, rispetto alla somma delle singole frequenze di oscillazione. In tali casi è possibile, anzi prevedibile, una certa discordanza tra il numero d'onda calcolato e quello misurato. Nella colonna « ordinamento » la lettera A indica lo stato elettronico fondamentale, le lettere B, B', C, indicano gli stati elettronici eccitati. I numeri in parentesi indicano le frequenze di oscillazione accoppiate al

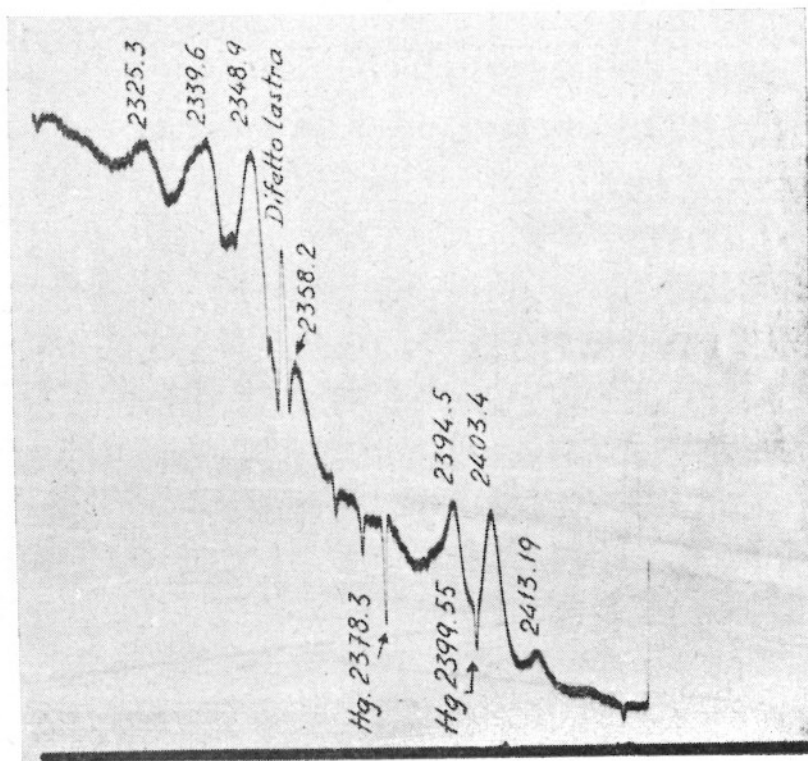


FIG. 3.

salto elettronico, moltiplicate eventualmente per il numero di quanti di oscillazione presenti sia allo stato iniziale che allo stato finale.

Le figure 1 e 2 mostrano schematicamente l'andamento dello spettro: in esse non si è tenuto conto dell'assorbimento continuo sovrapposto, per

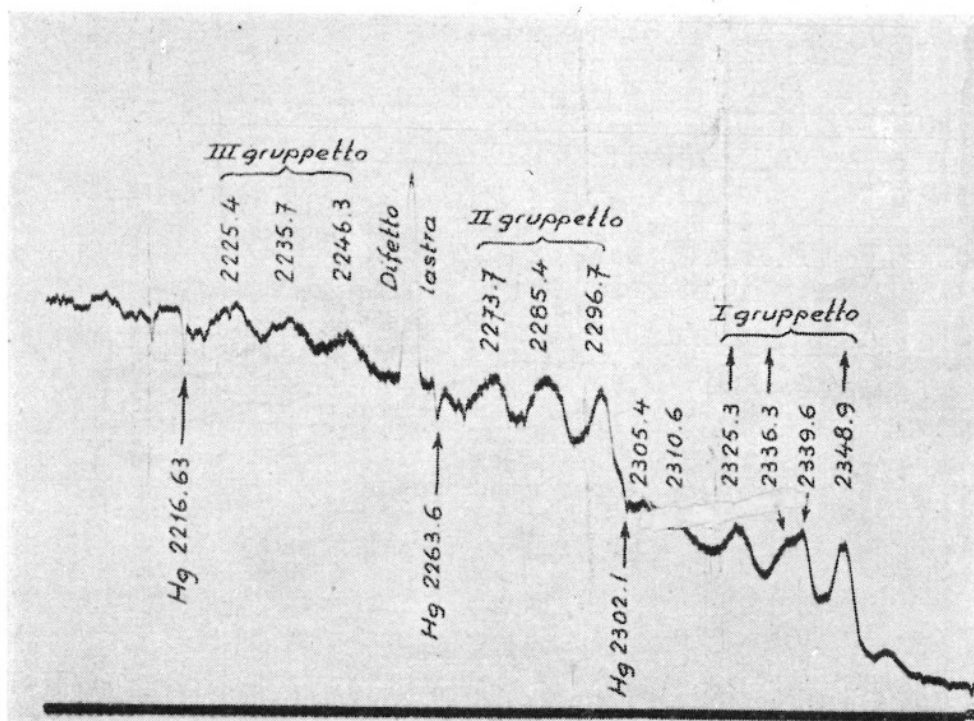


FIG. 4.

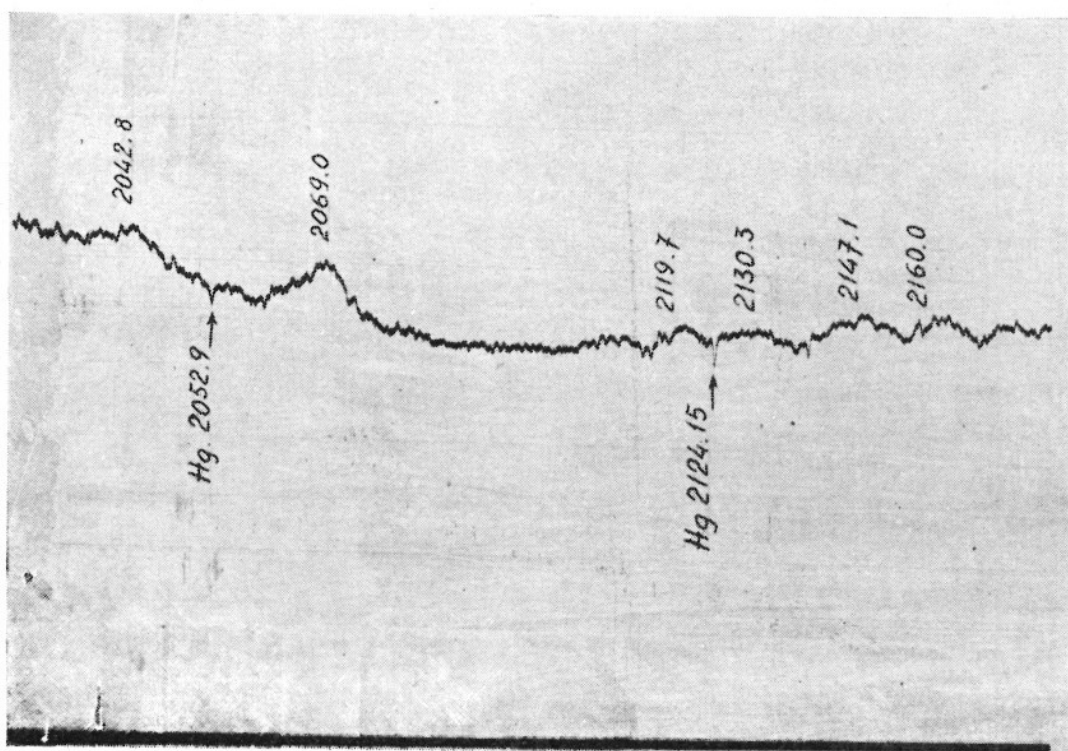


FIG. 5.

cui le bande sono in realtà, sugli spettrogrammi, molto meno distinte di quanto non risulti nelle figure schematiche 1 e 2. In esse le intensità, riportate in scala logaritmica come altezza, tengono conto, per quanto possibile, anche delle differenze di intensità che potrebbero essere presenti tra bande entrambe ancora riconoscibili su un certo spettrogramma ad una pressione data, e non più riconoscibili sullo spettrogramma successivo a pressione minore. Le figure 3, 4 e 5 riproducono in grandezza naturale alcune fotometrie tipiche: le figure 3 e 4 dimostrano la nitidezza del contorno delle bande giacenti nella zona spettrale a minore frequenza, in contrasto con l'aspetto poco distinto e fortemente diffuso, oltre che coperto dal continuo sovrapposto, delle bande della zona spettrale a maggiori frequenze, come è mostrato chiaramente nella fotometria riprodotta nella figura 5. Nella figura 4 è nettamente riconoscibile il ripetersi di gruppetti di tre bande molto caratteristici per lo spettro del tiofene.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Lo spettro di assorbimento del tiofene può essere interpretato come dovuto ad un unico salto elettronico degli elettroni non leganti dell'atomo di zolfo oppure come dovuto ad uno o più salti elettronici degli elettroni p del nucleo pentaatomico. La prima interpretazione non può essere validamente sostenuta, in quanto che il primo livello eccitato dell'atomo di zolfo si trova a 52618 cm^{-1} dal livello fondamentale ⁽¹⁵⁾ e gli altri seguono a distanze energetiche molto piccole. Anche ammettendo un disturbo dei livelli per effetto dei legami elettronici molecolari, è poco probabile che tale disturbo possa essere all'ordine di grandezza di 10.000 cm^{-1} , in modo da poter dare origine ad un assorbimento nella zona spettrale nella quale esso effettivamente si trova. D'altronde è anche poco probabile che all'eccitazione di un elettrone non legante possa sovrapporsi l'eccitazione di un così gran numero di oscillazioni molecolari, tra le quali anche oscillazioni C-H, da poter dare origine ad uno spettro tanto ricco di bande nitide come quello osservato.

E' quindi molto più probabile attribuire tutto lo spettro osservato agli elettroni p del nucleo pentaatomico, analogamente a quanto avviene nella

⁽¹⁵⁾ A. GOUDSMIT e R. BACHER, Atomic energy states Mc Graw Hill, New York.

molecola del benzolo col quale il tiofene ha così spiccate somiglianze chimiche.

La più recente interpretazione dello spettro di assorbimento del tiofene è quella di Price e Walsh ⁽¹¹⁾, basata anche su uno studio teorico dei dieni ciclici di Mulliken ⁽¹⁶⁾. Secondo tale interpretazione tutte le bande comprese nella zona spettrale 2400-2100 Å sarebbero dovute ad un unico salto elettronico degli elettroni dei doppi legami C=C del tiofene.

Ma, a parte il fatto che per un diene ciclico non si può parlare di doppi legami coniugati localizzati, come ha dimostrato Bonino, dai dati sperimentali ottenuti in questo lavoro risulterebbe molto probabile che nella zona spettrale compresa tra 2060 e 2000 Å, il totale delle bande di assorbimento osservate va attribuito almeno a due salti elettronici differenti, e forse anche a tre.

Salto elettronico A → B. — Il primo salto elettronico, A → B, comprenderebbe le bande misurate tra 2600 e 2200 Å: esse si presentano in genere con un aspetto abbastanza nitido a somiglianza di quelle del benzolo osservate nella stessa zona spettrale e di quelle dei suoi derivati semplici, specialmente quelle a frequenza minori (cfr. fig. 3 e 4) e con una larghezza media dell'ordine di grandezza oscillante intorno a 70 cm⁻¹. In questa zona spettrale non è impossibile la sovrapposizione di un secondo salto elettronico, A → B' (cfr. sotto). Le bande osservate nella zona spettrale compresa tra 2200 e 2000 Å vanno invece attribuite ad un altro salto elettronico, A → C: esse si presentano infatti con un aspetto molto più diffuso e la loro larghezza media assume un valore oscillante intorno a 100 cm⁻¹.

Data la grande analogia nel comportamento chimico tra benzolo e tiofene, sarebbe lecito attendersi una ulteriore analogia nelle proprietà fisiche. Il benzolo presenta nella zona ultravioletta, fino alla trasparenza del quarzo, uno spettro di assorbimento che è stato attribuito a due salti elettronici differenti ⁽¹⁷⁾: il primo che dà origine alle sequenze di bande nitide comprese tra 2800 e 2200 Å mentre al secondo vanno ordinate le bande diffuse comprese tra 2050 e 1850 Å. Le bande spettrali del benzolo

⁽¹⁶⁾ R. S. MULLIKEN, J. chem. Physics, 7, 339 (1939).

⁽¹⁷⁾ H. SPONER e E. TELLER, Rev. mod. Physics, 13, 115, 148 (1941) ivi letteratura precedente fino al 1940.

comprese tra 2800 e 2200 Å sono originate dal salto elettronico ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ interdetto per il gruppo di simmetria D_{6h} , al quale appartiene il benzolo, e quindi la banda O`O di questo salto elettronico è assente nello spettro. Ma la sovrapposizione di una o più particolari oscillazioni molecolari non total simmetriche, sia allo stato elettronico fondamentale che a quello eccitato, per esempio la 606 cm^{-1} , permette il salto elettronico suddetto e quindi la comparsa dello spettro.

I benzoli meno-sostituiti, per esempio il monoclorobenzolo, appartengono ad un gruppo di simmetria più basso: il gruppo C_{2v} , per il quale il salto elettronico è soltanto parzialmente interdetto. Il monoclorobenzolo presenta nella stessa zona uno spettro di assorbimento dovuto al salto elettronico $A_1 \rightarrow B_1$, con struttura di oscillazione ben sviluppata e con la banda O`O molto intensa, in accordo col carattere del salto elettronico parzialmente permesso. Tra le oscillazioni è presente la 615 cm^{-1} non total simmetrica, in accordo col carattere di salto elettronico parzialmente interdetto ⁽¹⁸⁾.

Per il tiofene allo stato di vapore risulta dalle ricerche degli spettri di assorbimento nell'ultrarosso e Raman, molto probabile la simmetria C_{2v} , anzi, sia detto per inciso, la concordanza del coefficiente di estinzione molecolare allo stato di vapore ed allo stato liquido convaliderebbe ancora l'ipotesi emessa da Lecomte ⁽¹³⁾ sulla base dei risultati sperimentali ottenuti da lui e da Thompson e Temple ⁽¹³⁾ (concordanza dello spettro di assorbimento ultrarosso per il liquido ed il vapore), secondo la quale la simmetria molecolare sia la stessa per il liquido e per il vapore di tiofene. Nella molecola del tiofene il salto elettronico $A \rightarrow B$ dovuto agli elettroni p , come nel benzolo, diventa allora solo parzialmente interdetto e, come per il monoclorobenzolo, ciò spiega la intensità relativamente forte dello spettro in totale, la forte intensità della banda O`O, la presenza di oscillazioni quasi tutte del tipo total simmetrico sia allo stato elettronico fondamentale che a quello eccitato, nonchè la presenza di una oscillazione (1252 cm^{-1}) del tipo non total simmetrico, possibile soltanto grazie al ca-

⁽¹⁸⁾ H. SPONER e E. TELLER, *Rev. mod. Physics*, 13, 118, 149 (1941); H. SPONER e S. H. WOLLMAN, *Phys. Rev.*, 57, 1078 (1940); K. MASAKI, *Bull. chem. Soc. Japan*, 11, 346 (1936); K. ASAGOE e J. IKEMOTO, *Proc. phys. mat. Soc. Japan*, 22, 677, 864 (1940).

rattere parzialmente interdetto del salto elettronico. Le oscillazioni molecolari accoppiate al salto elettronico. $A \rightarrow B$ sono raccolte nella tabella iv, i cui valori sono espressi in cm^{-1} .

TABELLA IV.

OSCILLAZIONI MOLECOLARI IDENTIFICATE, SOVRAPPOSTE AL SALTO ELETTRONICO $A \rightarrow B$ (Banda $\text{O}^1\text{O} = 41595 \text{ cm}^{-1}$)

Raman	U R	U V		$\Delta\nu \%$	tipo
		fond.	ecc.		
606	605	606	434 ?	28,4	t. s.
832	836	832	709	14,8	t. s.
1031	1035	1031	965 ?	6,4	t. s.
1079	1077	1079	965 ?	10,5	t. s.
—	1252	1252	—	—	n. t. s.
1357	—	1357	1128	16,9	t. s.
1405	1405	1405	1193	15,1	t. s.

t. s. = total simmetrica; n. t. s. = non total simmetrica.

Ad eccezione della 434 cm^{-1} , la cui presenza è dubbia, tutte le altre oscillazioni sono state accertate con un grado di probabilità molto elevato su un gran numero di bande: anche se l'ordinamento proposto per le singole bande potrà subire modifiche in seguito a misure più esatte che impieghino tecniche più affinate, sembrerebbe poco probabile che ciò potrà portare variazioni notevoli nello spettro di oscillazione trovato nell'ultravioletto. Il punto interrogativo posto accanto alla frequenza 965 cm^{-1} non significa, come per la 434 cm^{-1} , che la sua presenza sia dubbia, anzi la 965^{-1} può dirsi un'oscillazione sulla cui presenza non può essere emesso alcun dubbio, dato che essa corrisponde esattamente alla differenza di frequenza che si ripete periodicamente nei già citati gruppetti di tre bande, caratteristici in questa zona (cfr. fig. 4) e che inoltre essa può essere ritrovata come differenza tra le frequenze di molte altre coppie di bande. Il punto interrogativo significa soltanto che non è sicura la sua attribuzione come oscillazione eccitata corrispondente alla fondamentale 1031 cm^{-1} piuttosto che alla fondamentale 1079^{-1} . A favore della prima interpretazione starebbe l'ordinamento proposto da Lecomte ⁽¹³⁾ della 1031 cm^{-1} come oscillazione total simmetrica di pulsazione dell'anello, analoga alla 992 cm^{-1} del benzolo. La corrispondente oscillazione allo stato ecci-

tato del benzolo ha la frequenza di 923 cm^{-1} con una variazione percentuale della frequenza ($\Delta\nu\%$) nel passaggio dallo stato elettronico fondamentale a quello eccitato del 7%: valore molto vicino al valore 6,4% calcolabile ordinando la 965 cm^{-1} come oscillazione allo stato elettronico eccitato del tiofene corrispondente alla 1031 cm^{-1} dello stato fondamentale. Anche se questa considerazione non è del tutto probativa, resta però sempre come una ulteriore somiglianza tra le molecole del benzolo e del tiofene da aggiungere alle numerose altre.

A favore della seconda interpretazione sta invece il fatto che in tal caso il valore della variazione percentuale della frequenza diventerebbe 10,5%, più vicino agli altri valori delle variazioni percentuali delle frequenze delle oscillazioni nel passaggio dal livello elettronico fondamentale a quello eccitato. Dato che la 1079 cm^{-1} è molto probabilmente una oscillazione di deformazione C-H, il cui legame non è direttamente interessato nel salto elettronico, resterebbe comprensibile il minor valore della variazione percentuale della frequenza.

Le tre oscillazioni 832 , 1357 e 1405 cm^{-1} presentano tutte e tre una variazione percentuale della frequenza dello stesso ordine di grandezza, intorno a 15%. Questo dato sembrerebbe confermare l'attribuzione di tutte e tre le suddette frequenze ad oscillazioni dell'anello, come riportate nella memoria di Thomson e Temple ⁽¹³⁾. Secondo Lecomte ⁽¹³⁾ invece la frequenza 1405 cm^{-1} sarebbe dovuta ad una oscillazione di deformazione piana C-H ed in tal caso sarebbe da attendersi una minore variazione percentuale della frequenza, dato che il legame C-H non è direttamente interessato nel salto elettronico.

Il livello elettronico B sembrerebbe in certo modo caratteristico dei composti a carattere nettamente aromatico. Esso infatti è presente non solo nel benzolo e nei suoi derivati, ma anche nelle molecole mono-eterocicliche pentaatomiche a carattere nettamente aromatico: tiofene e N-metilpirrolo ^(14-b). Il pirrolo ^(14-a), il quale presenta una aromaticità notevolmente inferiore a quella del N-metilpirrolo, ed il furano ⁽¹⁹⁾ che non presenta quasi caratteri di aromaticità, non rivelano nel loro spettro di assorbimento ultravioletto l'esistenza di un livello elettronico paragonabile al li-

⁽¹⁹⁾ L. PICKETT, J. Chem. Physics, 8, 293 (1940).

vello B del tiofene e del N-metilpirrolo, pure appartenendo entrambi al gruppo di simmetria C_{2v} . Tale livello è evidentemente analogo al livello ${}^1B_{2u}$ del benzolo.

Anche nella piridina, composto eterociclico a carattere nettamente aromatico, appartenente al gruppo di simmetria C_{2v} , è presente un livello elettronico dello stesso tipo che dà origine allo spettro di bande compreso tra 3100 e 2500 Å ⁽²⁰⁾.

Il livello elettronico B è indubbiamente un livello elettronico stabile della molecola. Il suo carattere di stabilità è dimostrato dalla nitidezza della maggior parte delle bande ordinate al salto elettronico $A \rightarrow B$ ed inoltre dalla relativamente piccola variazione percentuale del valore della frequenza delle oscillazioni nel passaggio dallo stato elettronico fondamentale a quello eccitato, il che indica una corrispondentemente piccola variazione della costante di forza dei legami molecolari interessati.

Già nel 1934 Bonino ⁽²¹⁾ estendendo una analoga concezione elaborata da un punto di vista strettamente fisico-matematico da Hückel ⁽²²⁾ per la interpretazione elettronica delle proprietà « aromatiche » della molecola del benzolo, aveva prospettato la necessità di considerare anche l'aromaticità degli eterocicli pentaatomici, ed in particolare del pirrolo, come legata alla presenza di un sistema chiuso di 6 funzioni d'onda elettroniche completamente occupate ed antisimmetriche al piano dell'anello dell'eterociclo. La rottura di questo sistema chiuso per effetto di opportune perturbazioni avrebbe portato allo stabilirsi di veri e propri doppi legami « olefinici » secondo la rappresentazione che di questi eterocicli dà la chimica organica classica. Bonino e coll. sono partiti da una tale concezione per coordinare una numerosa serie di spettri Raman del pirrolo, tiofene, furano, tiazolo e dei loro derivati.

In un lavoro del 1935 Bonino ⁽²³⁾ osserva che per poter ottenere un sestetto « aromatico » nel caso del pirrolo occorre poter impegnare nella perturbazione oltre alle 4 funzioni d'onda p_z dei 4 atomi di carbonio nucleari anche due funzioni d'onda p_z dell'atomo di azoto. Perciò secondo

⁽²⁰⁾ V. HENRI e P. ANGENOT, J. chim. physique, 33, 641 (1936).

⁽²¹⁾ G. B. BONINO, Rend. IX Congr. intern. Chim. Madrid, IV, 30 (1934).

⁽²²⁾ E. HÜCKEL, Z. Physik, 70, 204 (1931).

⁽²³⁾ G. B. BONINO, Gazz. chim.ital., 65, 421 (1935).

questo modo di vedere occorre considerare in partenza l'atomo di azoto in una configurazione elettronica trivalente eccitata del tipo $2s\ 2p^4\ ^4P$. Un tale atomo di azoto può dar luogo a tre funzioni d'onda ibride $2s\ 2p^2\ (x, y)$ semplicemente occupate e ad una funzione d'onda p_z pura doppiamente occupata.

Per raggiungere condizioni analoghe nel caso del tiofene e del furano occorre partire da atomi di zolfo o di ossigeno nelle configurazioni elettroniche rispettive $3s\ 3p^5\ ^3P$ e $2s\ 2p^5\ ^3P$. In altre parole nei composti a carattere aromatico mancherebbe il doppietto elettronico $2s^2$ o $3s^2$ come è suggerito per es. dall'assenza di proprietà basiche nell'iminopirrolo e dalla mancata reazione con ioduri alchilici nel caso dello zolfo tiofenico.

Però l'energia di eccitazione necessaria per portare i tre atomi di zolfo, azoto ed ossigeno dallo stato fondamentale a quello « capace del legame aromatico » è diversa per i tre atomi come si può osservare dalla tabella v riportata dal detto lavoro di Bonino ⁽²³⁾:

TABELLA V.

ENERGIA DI ECCITAZIONE DEGLI ATOMI S, N, O

Elemento	Stato fondamentale	Stato eccitato	Energia di eccitazione in volt elettroni
S	$3s^2\ 3p^4\ ^3P$	$3s\ 3p^5\ ^3P$	8,86
N	$2s^2\ 2p^3\ ^4S$	$2s\ 2p^4\ ^4P$	10,8
O	$2s^2\ 2p^4\ ^3P$	$2s\ 2p^5\ ^3P$	15,05

Quindi l'energia necessaria per « aromatizzare » l'atomo di zolfo è la minima della serie, segue poi nella serie l'atomo di azoto ed infine quello di ossigeno.

Se ne dovrebbe dedurre che il carattere « aromatico » diminuisca dal tiofene al furano. Bonino in un lavoro del 1943 (*) ancora in corso di pubblicazione mostra come sulla scorta di tali considerazioni si possa fare un calcolo di prima approssimazione dello spettro ultravioletto del pirrolo che è in buon accordo con i risultati sperimentali di Scheibe e Grieneisen ⁽²⁴⁾ sull'assorbimento del pirrolo nell'ultravioletto estremo.

(*) Comunicazione privata dell'Autore.

(24) G. SCHEIBE e H. GRIENEISEN, Z. physik. Chem., B, 25, 52 (1934).

Al sistema esaelettronico aromatico compete un livello fondamentale e dei livelli eccitati, perciò le transizioni di un elettrone fra questi livelli dovranno dar luogo a bande caratteristiche del carattere « aromatico » degli eterocicli in questione.

Il livello elettronico B delle molecole monoeterocicliche pentatomiche dovrebbe perciò essere attribuito alla suddetta configurazione chiusa stabile di 6 elettroni, il che risulta ancora confermato dal calcolo della differenza di energia tra i due livelli di questo sistema ($E_{012}-E_{111}$) che nel benzolo ⁽²⁵⁾ corrisponde all'energia del salto elettronico che origina il sistema di bande di assorbimento osservato nell'ultravioletto medio.

Se il sistema esaelettronico suddetto non è possibile, o se esso è fortemente disturbato e perciò instabile, la molecola non ha carattere aromatico e nello spettro non compare il livello elettronico B.

Salto elettronico $A \rightarrow B'$. — Un certo numero di bande compreso nella zona spettrale attribuita al salto elettronico $A \rightarrow B$, potrebbe essere ordinato contemporaneamente ad un secondo salto elettronico $A \rightarrow B'$; la cui banda O' O avrebbe la frequenza 42992 cm^{-1} , con una distanza di 1400 cm^{-1} dalla banda O' O del salto elettronico $A \rightarrow B$ (41595 cm^{-1}). Una simile vicinanza, quasi una sovrapposizione di due salti elettronici differenti non è impossibile.

TABELLA VI.

OSCILLAZIONI MOLECOLARI IDENTIFICATE, SOVRAPPOSTE AL SALTO ELETTRONICO $A \rightarrow B'$ (Banda O' O = 42992 cm^{-1})

Raman	U R	U V		$\Delta \nu \%$	tipo
		fond.	ecc.		
606	605	606	535	11,9	t. s.
832	836	832	—	—	t. s.
—	—	—	976	—	t. s.
—	1252	1252	—	—	n. t. s.
1405	1405	1405	1219	13,3	t. s.

Abbreviazioni come nella tabella 4.

Dato l'intrico di bande dello spettro del tiofene, non avendo potuto fotografare lo spettro a varie temperature, resta praticamente impossibile

(25) O. SCHMIDT, Ber., 74, 987 (1941).

confermare o meno la presenza di questo salto elettronico. Lo studio dell'andamento dello spettro con la temperatura, previsto appena possibile, potrà confermare o meno la presenza di questo salto elettronico, ed in ogni caso sarà molto utile nella interpretazione generale dello spettro di assorbimento del tiofene.

Le oscillazioni osservate accoppiate al salto elettronico $A \rightarrow B'$ sono raccolte nella tabella v.

Il carattere del salto elettronico $A \rightarrow B'$, dato il tipo delle oscillazioni osservate, dovrebbe essere analogo a quello del salto elettronico $A \rightarrow B$.

Salto elettronico $A \rightarrow C$. — La zona spettrale compresa fra 2200 e 2000 Å deve essere sicuramente attribuita ad un altro salto elettronico $A \rightarrow C$, la cui banda O·O ha la frequenza 45378 cm⁻¹. Le bande ordinate a questo salto elettronico si presentano larghe, diffuse e coperte da un assorbimento continuo, analogamente a quanto avviene per le bande del benzolo ordinate al salto elettronico $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$. Il dato di intensità di queste bande è un po' dubbio a causa appunto del citato assorbimento continuo sovrapposto. La posizione spettrale, l'aspetto delle bande, la loro larghezza ed anche la loro intensità, per quanto quest'ultima in misura minore, corrispondono alla posizione spettrale, all'aspetto, alla larghezza ed alla intensità delle bande degli spettri di assorbimento osservati per il pirrolo (^{14-a}), N-deuteriopirrolo (^{14-a}) ed N-metilpirrolo (^{14-b}). Il valore della banda O·O di questo salto elettronico si ordina inoltre bene nella serie costituita dalle frequenze delle bande O·O delle molecole pentatomiche mono-eterocicliche come risulta dalla tabella vii.

TABELLA VII.

FREQUENZA DELLE BANDE O·O PER IL SALTO ELETTRONICO $A \rightarrow C$

Sostanza	Banda O·O cm ⁻¹
Tiofene	45378
N-CH ₃ -pirrolo	46658
N-D-pirrolo	47277
N-H-pirrolo	47320
Furano	47400

Il furano, che indubbiamente ha il carattere meno aromatico tra queste sostanze, presenta il valore più elevato per la frequenza della banda O·O.

Un'altra caratteristica è ancora comune allo spettro del tiofene ed a quello degli altri monoeterocicli, cioè il basso numero di oscillazioni accoppiate al salto elettronico $A \rightarrow C$. Per il tiofene si osservano in pratica soltanto allo stato eccitato le due frequenze 904 e 1100 cm^{-1} , corrispondenti con molta probabilità alle frequenze 961 e 1193 cm^{-1} del livello elettronico B. Esse sono entrambe total simmetriche, come pure total simmetrica è la frequenza fondamentale 606 cm^{-1} , forse identificata nella banda 46560 cm^{-1} . Il relativo salto elettronico presenterebbe di conseguenza il carattere di un salto elettronico permesso. Mentre nel benzolo il salto elettronico che origina le bande comprese tra 2200 e 1850 Å è anch'esso interdetto, per la simmetria D_{6h} , per i monoeterocicli pentaatomici esso assume carattere di salto elettronico permesso, probabilmente per il fatto che il gruppo di simmetria per queste molecole è il C_{2v} .

L'abbassamento delle frequenze 961 e 1193 cm^{-1} rispettivamente a 904 e 1100 cm^{-1} , indica inoltre che la variazione percentuale della frequenza delle corrispondenti oscillazioni, nel passaggio dal livello elettronico fondamentale a quello eccitato, è maggiore che nel caso del livello elettronico B. Essendo le masse oscillanti rimaste invariate, dev'essere diminuita la costante di forza, il che significa una minore stabilità della molecola. Ciò può spiegare l'assorbimento continuo sovrapposto che evidentemente è dovuto alla decomposizione fotochimica della molecola del tiofene.

I risultati ottenuti in questo studio dello spettro di assorbimento del tiofene sembrerebbero non confermare le deduzioni di Price e Walsh ⁽¹¹⁾. Anzitutto è evidente che la zona di assorbimento spettrale compresa tra 2100 e 2000 Å è sfuggita a Price e Walsh, forse a causa di una insufficiente ripidità della curva di annerimento dell'emulsione fotografica da loro usata, per cui le bande, già poco distinte a causa dell'assorbimento continuo sovrapposto e del loro contorno sfumato, possono scomparire del tutto; in tal modo viene a mancare la base sperimentale per identificare il salto elettronico $A \rightarrow C$, identificato invece in questo studio. In secondo luogo non sembrerebbe del tutto lecito, anche dal punto di vista teorico, trattare allo stesso modo le molecole del ciclopentadiene e del cicloesadiene, a carattere olefinico, e quelle dei monoeterocicli pentaatomici, furano, pirrolo e tiofene, che hanno invece carattere aromatico crescente nell'ordine. Inoltre le molecole del ciclopentadiene e del cicloesadiene

hanno soltanto quattro elettroni p eccedenti, mentre quelle dei monoeterocicli pentaatomici ne hanno 6. Sarebbe più plausibile paragonare le molecole dei monoeterocicli pentaatomici, e specialmente quelle a carattere più nettamente aromatico, tiofene ed N-metilpirrolo, piuttosto alla molecola del benzolo. Infatti lo spettro del tiofene ha molte più analogie con lo spettro del benzolo che non con quello del ciclopentadiene. Nel pirrolo e nel furano il livello elettronico B, probabilmente non esiste o, se esiste, non è rivelato dallo spettro di assorbimento nell'ultravioletto. L'assenza o la non rivelabilità di questo livello elettronico, è forse dovuta alla minore stabilità del sistema esaelettronico caratteristico delle molecole nettamente aromatiche.

Price e Walsh (¹¹) inoltre attribuiscono la frequenza 1250 cm^{-1} alla oscillazione allo stato eccitato corrispondente alla frequenza 1404 cm^{-1} dello stato fondamentale. A parte il fatto che la frequenza 1252^{-1} è una banda di assorbimento di forte intensità nell'ultrarosso, e corrisponde quindi sicuramente ad una oscillazione del livello elettronico fondamentale, è notevole la coincidenza che tale frequenza, secondo l'ordinamento proposto in questa nota, compare fin nella zona estrema verso il rosso, dello spettro, mentre è assente nella zona a frequenze maggiori. La frequenza 1252 cm^{-1} , osservata nello spettro ultravioletto, dovrebbe perciò essere interpretata come frequenza del livello elettronico fondamentale corrispondente alla banda ultrarossa 1252 cm^{-1} e non come frequenza corrispondente ad una oscillazione della molecola allo stato elettronico eccitato.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica. Maggio 1947.
