

208. Ein mechanisches Modell zur Ermittlung der Absorptionsmaxima organischer Farbstoffe auf Grund ihrer chemischen Konstitution

von **Heinrich Labhart.**

(31. VII. 53.)

1. Einleitung.

In den letzten Jahren hat *H. Kuhn*¹⁾²⁾³⁾ einen Weg gezeigt, der die Absorptionsmaxima organischer Farbstoffe mit guter Näherung theoretisch zu ermitteln gestattet. Die π -Elektronen der Farbstoffmolekel werden in dieser Theorie als vollständig entartetes Elektronengas behandelt, das sich als langgestrecktes Gebilde längs der Ketten konjugierter Doppelbindungen hinzieht. Wenn der für das Einzelelektron massgebende Potentialverlauf längs dieser Kette gegeben ist, so können durch Lösen der *Schrödinger*-Gleichung für dieses Potential die möglichen Energieeigenwerte der Elektronen berechnet werden. Wegen der kleinen Querdimensionen des von den π -Elektronen eingenommenen Raumes genügt eine eindimensionale Behandlung des Elektronengases. Für die Lichtabsorption verantwortlich ist der Energieunterschied zwischen dem untersten unbesetzten und dem obersten besetzten Energieniveau.

Die Hauptschwierigkeiten für die Anwendung dieser Theorie liegen erstens in der Abschätzung des für die π -Elektronen massgebenden Potentialverlaufes und zweitens in der praktischen Lösung der *Schrödinger*-Gleichung für den ermittelten Potentialverlauf. Drittens kommt dazu, dass viele Molekeln die Betrachtung eines verzweigten π -Elektronengases verlangen, was mathematisch zu mühsamen Lösungsverfahren führt.

Um die dritte Schwierigkeit zu überwinden, hat *H. Kuhn*⁴⁾ Analogieversuche mit schwingenden Membranen angestellt, deren Differentialgleichung allerdings nur der *Schrödinger*-Gleichung für räumlich konstantes Potential entspricht.

Die gleichzeitige Überwindung der zweiten Schwierigkeit erfordert differenziertere Modelle. Ein elektrisches Analogierechengerät, das die Lösung der *Schrödinger*-Gleichung für beliebigen Potentialverlauf erlaubt, wurde von *Kron*⁵⁾ angegeben. Da ein solches Gerät,

¹⁾ *H. Kuhn*, *Helv.* **31**, 1441 (1948); **32**, 2247 (1949); **34**, 1308, 2371 (1951).

²⁾ *H. Kuhn*, *J. chem. Phys.* **17**, 1198 (1949).

³⁾ *H. Kuhn*, *Exper.* **9**, 41 (1953).

⁴⁾ *H. Kuhn*, *Z. El. Ch.* **55**, 220 (1951).

⁵⁾ *G. Kron*, *Phys. Rev.* **67**, 39, 44 (1945); *J. appl. Phys.* **16**, 172 (1945).

sobald es um die Behandlung von grösseren Molekeln geht, sehr grosse Mengen von festen und variablen Kapazitäten und Induktivitäten benötigt, schien uns die Verwirklichung des im folgenden beschriebenen einfachen mechanischen Systems mit ebenso weitem Anwendungsbereich von Interesse.

2. Prinzip und Bau des Modells.

Den Aufbau des Modells veranschaulicht Fig. 1.

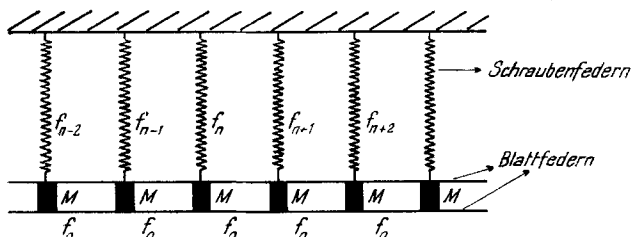


Fig. 1.

Mechanischer Aufbau des Modells.

Die Massen M sind alle gleich gross und je durch eine Schraubenfeder mit variierbarer Federkonstante f_n an einen festen Träger gebunden. Untereinander sind benachbarte Massen M durch unter sich gleiche Blattfedern in solcher Weise verbunden, dass sie gegeneinander federn können, ohne sich dabei zu neigen.

Die Federkonstante der gegenseitigen Federung der Massen M sei mit f_0 bezeichnet. Bedeutet ξ_n die Auslenkung der n -ten Masse aus ihrer Gleichgewichtslage, so lautet die Differentialgleichung für die Bewegung dieser Masse:

$$\frac{d^2 \xi_n}{dt^2} M = -f_n \xi_n + f_0 (\xi_{n+1} - \xi_n - \xi_n + \xi_{n-1}). \quad (1)$$

Führt man eine Funktion $\xi(\nu, t)$ ein, welche zu jeder Zeit t für jede der Massen durch Einsetzen der entsprechenden Nummer ν den Wert ξ_ν gibt, so kann Gleichung (1) geschrieben werden:

$$\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} \right)_{\nu=n} M = -f_n (\xi(\nu, t))_{\nu=n} + f_0 \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial \nu^2} \right)_{\nu=n}. \quad (2)$$

Definiert man in gleicher Weise $f(\nu)$ als solche Funktion, dass $f(\nu) = f_\nu$ ist, so folgt aus der Differentialgleichung (2) der Einzelmasse diejenige des Systems zu

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} M = f(\nu) \xi + f_0 \frac{\partial^2 \xi}{\partial \nu^2}, \quad (3)$$

welche durch den Ansatz

$$\xi(\nu, t) = \xi_0(\nu) \sin \omega t \quad (4)$$

in die zeitunabhängige Form

$$\frac{f_0}{M} \frac{d^2 \xi_0(\nu)}{d\nu^2} + \left(\omega^2 - \frac{f(\nu)}{M} \right) \xi_0 = 0 \quad (5)$$

übergeht.

Unser soll Modell ein räumlich ausgedehntes System darstellen. Wir müssen daher jedem Element einen bestimmten räumlichen Abschnitt Δx zuordnen. Bedeutet x die Lagekoordinate in dem zu behandelnden eindimensionalen Elektronengas, so kann man für die Nummer des Elementes, welches dem Abschnitt Δx an der Stelle x entspricht, $\nu = x/\Delta x$ schreiben.

Somit wird für genügend kleines Δx

$$\frac{d}{d\nu} = \frac{d}{dx} \frac{dx}{d\nu} = \frac{d}{dx} \cdot \Delta x$$

wie auch

$$\frac{d^2}{d\nu^2} = \frac{d^2}{dx^2} (\Delta x)^2.$$

Damit geht Gleichung (5) über in

$$\frac{f_0}{M} (\Delta x)^2 \frac{d^2 \xi_0 \left(\frac{x}{\Delta x} \right)}{dx^2} + \left(\omega^2 - \frac{f \left(\frac{x}{\Delta x} \right)}{M} \right) \xi_0 = 0, \quad (6)$$

was mit der *Schrödinger*-Gleichung für den eindimensionalen Fall

$$\frac{\hbar^2}{2 m_0} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + (E - V(x)) \psi = 0 \quad (7)$$

($\hbar = 1/2\pi \cdot$ Planck'sche Konstante, $m_0 =$ Elektronenmasse, $V(x) =$ Potential)

vom gleichen Typ und daher vergleichbar ist.

Der Vergleich zeigt, dass man die Energieeigenwerte E_1 des molekularen Systems aus den Quadraten der Eigenfrequenzen ω_1 des mechanischen Modells gemäss

$$E_1 = \frac{\omega_1^2}{\beta} \quad (\beta = \text{Modellkonstante}) \quad (8)$$

bestimmen kann, wenn man die Massen und Federkonstanten des Modells so wählt, dass sie die Gleichungen

$$V(x) = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{f \left(\frac{x}{\Delta x} \right)}{M} \quad (9)$$

und

$$\frac{\hbar^2}{2 m_0} = \frac{1}{\beta} \frac{f_0}{M} (\Delta x)^2 \quad (10)$$

erfüllen. Der Potentialverlauf kann also durch die Variation der Länge der vertikalen Schraubenfedern f_ν berücksichtigt werden.

Die Schwingungsamplituden $\xi_0(x/\Delta x)$ der einzelnen Massen sind proportional dem Wert der ψ -Funktion an den entsprechenden Stellen in der Molekel. Es ist deshalb mit Hilfe des Modells auch möglich, Aufschlüsse über die einem Eigenwert entsprechende Ladungsverteilung oder über die Oszillatorenstärke eines Übergangs zu gewinnen.

3. Experimentelles.

Die Grössen f_0 , M und β sowie der Variationsbereich der f_ν folgen ohne weiteres aus den Gleichungen (8), (9) und (10), wenn man den Variationsbereich des Potentials $V(x)$ sowie die einer bestimmten Energie entsprechende Resonanzfrequenz vorgibt. Für Δx haben

wir $0,35 \text{ \AA}$ gewählt, damit einem Atom in einer Kette konjugierter C-C=C-Doppelbindungen 4 Elemente des Modells entsprechen. Die Variation der f_r geschieht durch Abgriff verschiedener Windungszahlen an den Schraubenfedern. Um mechanische Komplikationen zu vermeiden, arbeiteten wir im allgemeinen mit Frequenzen unter 50 sec^{-1} . Für die vorliegenden ersten Versuche haben wir uns auf ein einfaches, lineares Modell ohne Verzweigungen beschränkt.

Die Anregung zu Schwingungen erfolgt magnetisch. Eine eisenfreie, an der Stelle eines Schwingungsbauches möglichst lose angekoppelte Anregungsspule wird vom Anodenstrom einer Röhre durchflossen, die durch einen Wechselspannungsgenerator gesteuert ist.

Der Wechselspannungsgenerator ist vom RC-Typ und weist in dem verwendeten Frequenzbereich eine Frequenzkonstanz und Eichgenauigkeit von ca. 1% auf. Die Schwingungsamplituden werden möglichst klein, d. h. in der Grösse von $1/10 \text{ mm}$ gehalten.

Der Nachweis der Schwingungen kann durch Berühren des mechanischen Systems mit einem Schallplatten-Tonabnehmer erbracht werden. Dämpfungsfrei und daher vorzuziehen ist die Beobachtung mit einem Mikroskop. Um den genauen Resonanzpunkt zu finden, diente uns die folgende Methode: Man lässt das System eine Schattenkante auf eine Photozelle werfen. Durch die Bewegung wird der Photostrom moduliert und kann verstärkt auf die vertikalen Ablenkplatten eines Kathodenstrahloszillographen gegeben werden. Die horizontale Ablenkung dieses Oszillographen wird durch den Anregungsstrom bewirkt. Die Resonanzfrequenz zeichnet sich dadurch aus, dass erregende Kraft und Bewegung in Phase sind, d. h. dass auf dem Leuchtschirm eine geneigte Gerade erscheint. In der Nachbarschaft der Resonanzfrequenz spaltet die Gerade in eine Ellipse auf. Die Resonanzfrequenzen lassen sich so auf ca. $0,05 \text{ sec}^{-1}$ genau bestimmen.

4. Prüfung des Modells.

Im Fall eines linearen Potentialtopfes der Länge L mit ebenem Boden und unendlich steilen Wänden, gemäss Fig. 2, lassen sich wellenmechanisch die Eigenwerte zu

$$E_u = V_0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 m_0} \frac{1}{L^2} \cdot m^2 \quad (m = 1, 2, 3, \dots) \quad (11)$$

angeben, wo die ganze Zahl m den Anregungszustand charakterisiert.

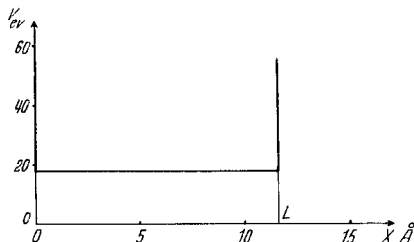


Fig. 2.

Zur Prüfung des Modells verwendeter Potentialverlauf.

Durch unser Modell wird das Eigenwertproblem für einen solchen Potentialtopf dann gelöst, wenn an den Enden die vertikalen Schraubenfedern sehr kurz gestellt werden, während in der Mitte ihre Länge wesentlich grösser und konstant, z. B. für alle 40 Windungen gewählt wird. Beträgt die Länge des darzustellenden molekularen Potentialtopfes z. B. $11,2 \text{ \AA}$, so braucht es bei $\Delta x = 0,35 \text{ \AA}$ 32 Federn mit 40 wirksamen Windungen. An sich sind bei dieser Einstellung aus den Gleichungen (9) und (10) die Grössen von V_0 und β berechenbar, wenn die Federkonstanten f_0 und f_n und die Masse M bekannt sind. Diese mechanischen Grössen brauchen aber nicht explicite bestimmt zu werden, wenn man die experimentellen, nach Gleichung (8) aus den Resonanzfrequenzen bestimmten

Werte für zwei verschiedene Werte von m an die Theorie anpasst. Nach diesem Verfahren fanden wir für unseren Fall

$$\beta = 2,73 \cdot 10^3 \frac{\text{sec}^{-2}}{\text{eV}}, \quad V_0 = 17,45 \text{ eV.}$$

Damit ergibt sich folgender Vergleich zwischen den theoretischen und modellmässig ermittelten Energieeigenwerten unseres Potentialtopfes:

m	1	2*)	3	4	5	6	7	8*)
$E_{\text{mod.}} (\text{eV})$	17,30	18,67	20,50	22,55	25,20	28,60	32,10	36,95
$E_{\text{theor.}} (\text{eV})$	17,75	18,67	20,20	22,33	24,97	28,45	32,38	36,95

*) Der Anschluss zwischen Modellwerten und Theorie geschah bei $m = 2$ und $m = 8$.

Es fällt auf, dass die Modellwerte vom 3. bis zum 6. Eigenwert eine systematische Abweichung gegenüber den theoretischen Werten zeigen. Dies rührt davon her, dass unser Modell eine endliche Zahl von Gliedern statt streng genommen deren unendlich viele besitzt.

Massgebend für die Anwendung auf die Farbmolekeln sind gewöhnlich die Energieunterschiede zwischen dem 3. und 4., 4. und 5., evtl. auch zwischen dem 5. und 6. Eigenwert. Sie betragen:

	$E_4 - E_3$	$E_5 - E_4$	$E_6 - E_5$
$\Delta E_{\text{mod.}}$	2,05	2,65	3,40
$\Delta E_{\text{theor.}}$	2,13	2,64	3,48

Die Bestimmung der Wellenlängen λ der Absorptionsbanden dürfte daher modellmässig mit einer Genauigkeit von ca. 4% möglich sein. Das bedeutet bei $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ eine Unsicherheit von etwa 200 \AA .

Angesichts der zum Teil groben Vernachlässigungen, welche man auch in der *Kuhn*'schen Theorie zu begehen genötigt ist, genügt diese Genauigkeit vorläufig.

5. Anwendungen auf Farbstoffprobleme.

a) Annahme eines konstanten Potentials. Diese von *Kuhn* ursprünglich getroffene Annahme führt bei allen unverzweigten Farbstoffen auf die Bestimmung der Eigenwerte des im vorigen Abschnitt diskutierten Potentialtopfes. Wie gezeigt, stehen für diesen Fall die mit dem Modell gewonnenen Resultate mit der in diesem Falle ebenso mühelos durchführbaren Rechnung im Einklang.

b) Einfluss von Heteroatomen in der Mitte der Kette von konjugierten Doppelbindungen. Der Einfluss eines Heteroatoms kann durch eine von seiner Natur abhängige Veränderung des Potentials berücksichtigt werden. *Kuhn*¹⁾ zeigte, dass z. B. ein N-Atom an Stelle einer CH-Gruppe in einer Kette konjugierter Doppelbindungen eine Potentialmulde von ca. 1,4 \AA Breite und 8,6 eV Tiefe be-

¹⁾ *H. Kuhn*, Helv. **34**, 2371 (1951).

dingt. Dem Potentialverlauf kann für die Behandlung dieses Falles die folgende Form (Fig. 3) gegeben werden.

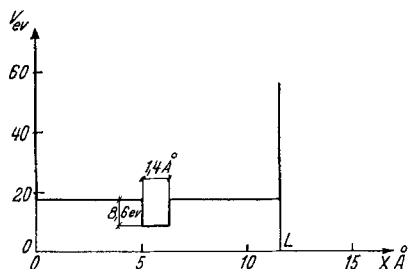
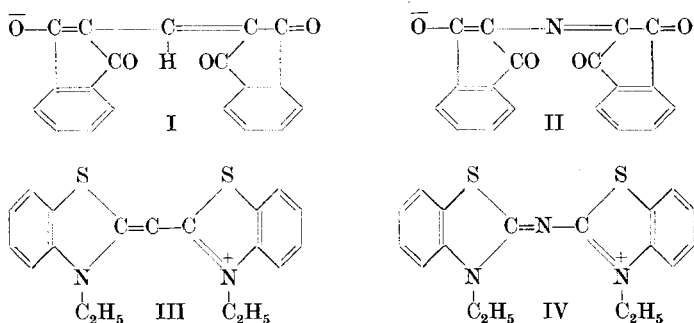


Fig. 3.

Vereinfachter Potentialverlauf bei Anwesenheit eines Stickstoff-Heteroatoms. (Nach *Kuhn*¹⁾.)

Kuhn gelang auf Grund dieser Annahme und qualitativer Überlegungen die Erklärung, warum z. B. das Absorptionsmaximum des Farbstoffes I beim Übergang zum entsprechenden Azaderivat II nach längeren Wellenlängen verschoben wird, während sich das Absorptionsmaximum von Farbstoff III beim Übergang zum Azaderivat IV nach kürzeren Wellenlängen verlagert.

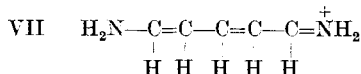


Die Erklärung der Grösse der Verschiebung der Absorptionsmaxima gelang *Kuhn* ebenfalls, jedoch unter Aufwand ziemlich ausgedehnter Rechnungen. Mit Hilfe unseres Modells können nach Einstellung der vertikalen Schraubenfedern entsprechend dem Potentialverlauf von Fig. 3 Sinn und Grösse der Wellenlängenänderung ohne Rechnung direkt aus den Werten der Resonanzfrequenzen bestimmt werden. Die Übereinstimmung der modellmässig gefundenen Wellenlängenverschiebungen mit den Berechnungen von *Kuhn* einerseits und den tatsächlich an den Verbindungen gemessenen Werten andererseits geht für die Farbstoffe I–IV aus der folgenden Zusammenstellung hervor:

¹⁾ *H. Kuhn*, Helv. **34**, 2371 (1951).

schätzt die Wellenlänge des Absorptionsmaximums aus der Absorption der entsprechenden an den beiden N-Atomen durch je zwei Methylgruppen substituierten Verbindung zu 2830 Å.

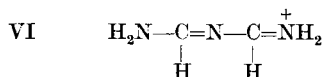
Erweitert man die Kette um zwei C-Atome, so liefert unser Modell für das Ion VII



mit der entsprechenden Erweiterung des Potentialverlaufes $\lambda = 3890$ Å, während bei konstantem Potential $\lambda = 3810$ Å und aus der Abschätzung von *Simpson* $\lambda = 3830$ Å folgt.

Diese beiden Beispiele zeigen, dass die Berücksichtigung des wahren Potentials in symmetrischen Verbindungen ohne Heteroatome keine wesentliche Verschiebung der theoretischen Lage der Absorptionsbande zur Folge hat. Damit ist gezeigt, dass die in den Arbeiten von *Kuhn* enthaltene vereinfachende Annahme eines konstanten Potentials für diesen Fall weitgehend gerechtfertigt ist.

Beim Ion VI, dem Azaderivat von V



findet man modellmässig mit dem *Kuhn*'schen Potential von Fig. 5 eine Verschiebung des Absorptionsmaximums gegenüber V nach kürzeren Wellenlängen, nämlich 1580 Å. Auch die gröbere Behandlung

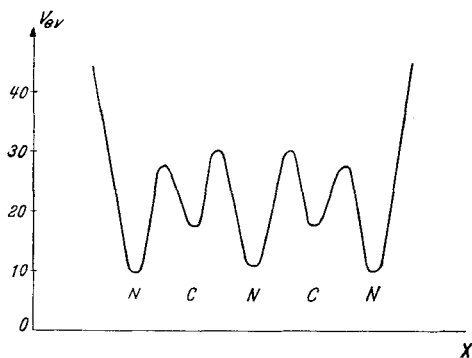


Fig. 5.
Potentialverlauf im Ion VI. (Nach *Kuhn*¹⁾.)

unter Anwendung des vereinfachten Potentialverlaufes entsprechend Fig. 3, würde zu einem angenähert gleichen Resultat führen.

d) Unsymmetrische Molekeln. Bei diesen ist eine Grenzstruktur der Kette konjugierter Doppelbindungen energetisch vor der andern ausgezeichnet. Die Doppelbindungen sind daher vorzugsweise in

¹⁾ *H. Kuhn*, Exper. **9**, 41 (1953).

einer bestimmten Lage. Dies kann nach *Kuhn*¹⁾ durch Überlagerung des Potentials von Fig. 4 mit einem Sinus-Potential, dessen Periode zwei Atomabstände umfasst, berücksichtigt werden.

Schon bei einer Amplitude von 1 eV des überlagerten Sinus-Potentials, was einer relativ kleinen Unsymmetrie entspricht, liefert unser Modell eine merkliche Verkürzung der Absorptionswellenlänge. Für eine Kette konjugierter Doppelbindungen, deren Absorptionsmaximum in einer symmetrischen Molekel bei 3890 Å liegt, wird zum Beispiel bei Übergang zur unsymmetrischen Molekel durch Einführung eines solchen Überlagerungspotentials mit Hilfe des Modells eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach 3650 Å gefunden. Dies entspricht den Erfahrungen, die bei unsymmetrischer Substitution von symmetrischen Farbmolekülen durch *Brooker*²⁾ gewonnen wurden.

6. Weitere Entwicklungsmöglichkeiten.

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, dass unser mechanisches Modell tatsächlich imstande ist, die mathematischen Probleme zu lösen, welche im Zusammenhang mit der Farbtheorie von *Kuhn* auftreten. Die modellmässige Lösung erfordert wenig Zeit und Arbeit und ist vor allem bei der verfeinerten Behandlung, wie sie für eine praktische Anwendung unbedingt notwendig erscheint, durch die Rechnung ohne untragbar grossen Aufwand nicht zu ersetzen. Wir glauben daher, dass unser Modell bei der Anwendung der Theorie von *Kuhn* auf kompliziertere Molekeln ein nützliches Hilfsmittel werden kann.

Zu diesem Zweck schlagen wir ein baukastenartig zusammensetzbares Modell vor, mit welchem man durch entsprechende Zusammenstellung beliebige Molekeln behandeln kann.

Das Vorgehen ist dabei etwa folgendes:

Zuerst werden die Geometrie und die Verzweigungsverhältnisse durch Zusammenbau eines im Grundriss dem π -Elektronensystem der zu untersuchenden Molekel ähnlichen Systems nachgeahmt. Nachher wird der Potentialverlauf längs dieses Systems durch passenden Abgriff der vertikalen Schraubenfedern eingestellt. Nun regt man das System zu Schwingungen an und findet, dass es bei gewissen Frequenzen in Resonanz gerät. Aus diesen Frequenzen folgen nach Gleichung (8) sofort die möglichen Energiezustände der π -Elektronen. Anhand der Zahl der vorhandenen π -Elektronen kann man diejenigen Zustände bestimmen, deren Energiedifferenz für die Lichtabsorption massgebend ist. Damit ist die Wellenlänge des Absorptionsmaximums bekannt.

Die praktische Bedeutung solcher Untersuchungen liegt vor allem darin, dass es sehr leicht möglich ist, den Einfluss gewisser Änderungen an bekannten Molekeln vorauszusagen. Zum Beispiel kann der Ersatz eines C-Atoms in einer Kette oder einem Ring durch ein N-Atom oder ein S-Atom mühelos durch entsprechendes Verstellen der Schraubenfedern des Modells berücksichtigt und die dadurch bedingte Änderung

¹⁾ *H. Kuhn*, J. chem. Phys. **17**, 1198 (1949).

²⁾ *L. G. S. Brooker*, Rev. mod. Phys. **14**, 275 (1942).

der Farbe an Hand der Veränderung der Resonanzfrequenzen vorausgesagt werden. Ebenso lassen sich Fragen nach dem Einfluss gewisser Substituenten in bestimmten Stellungen durch Anbauen von Seitenästen im Modell beantworten.

Es scheint uns, dass es mit Hilfe eines solchen Modells in vielen Fällen möglich sein sollte, innerhalb von Stunden Fragen zu beantworten, für deren Lösung der Chemiker, der die Substanzen darstellen muss, Tage oder Wochen benötigen würde.

Zusammenfassung.

Die Arbeit enthält die Beschreibung eines aus Federn und Massen zusammengesetzten mechanischen Modells, dessen Bewegungsgleichung vom gleichen Typ wie die eindimensionale *Schrödinger*-Gleichung ist. Dieses Modell kann somit als Rechengerät zur Ermittlung der Eigenfunktionen und Energieeigenwerte der π -Elektronen in Farbmolekeln dienen, deren Gesamtheit nach der Theorie von *H. Kuhn* als eindimensionales, entartetes Elektronengas behandelt werden kann. Einige Anwendungen auf Farbmolekeln sind beschrieben.

CIBA AG., Basel, Physikalische Abteilung.

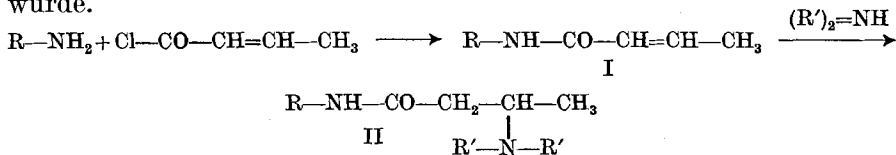
209. Über einige β -Dialkylaminobuttersäureamide mit anästhetischer Wirkung

von Emil Hofstetter und A. E. Wilder Smith.

(21. VIII. 53.)

Wie bereits in „Nature“¹⁾ kurz und allgemein orientierend mitgeteilt wurde, sind die von uns synthetisierten β -Dialkylaminobuttersäureanilinderivate lokalanästhetisch wirksam. Die vorliegende Arbeit berichtet nun über die Herstellung sowie über einige physiologische Eigenschaften von einigen β -Dialkylaminobuttersäure- und Dialkylaminoessigsäure-amiden²⁾.

Die Synthese der β -Dialkylaminobuttersäureamide verlief ohne Schwierigkeiten, indem das entsprechende Crotonsäureamid mit Dimethyl- oder Diäthylamin unter Druck bei 100–150°C umgesetzt wurde.



¹⁾ *E. Hofstetter*, *Nature* **170**, 980 (1952).

²⁾ Schweiz. Patentanmeldung: Gesuchs-Nr. 79885 und 91688.