

23. Rotationsdispersion III

Rotationsdispersion von Komplexen des dreiwertigen Chrom und Kobalt

von Th. Bürer

(4. XII. 62)

1. Einleitung

Das grosse Interesse, das gegenwärtig der Messung der Rotationsdispersion von optisch aktiven Metallkomplexen entgegengebracht wird, lässt sich summarisch auf folgende Gründe zurückführen:

Für die Prüfung und Spezialisierung der Theorie der optischen Aktivität sind die experimentellen Daten auf diesem Gebiete wertvoll, da in den Metallkomplexen meistens relativ hohe Molekelsymmetrien auftreten. Ein wesentlicher Aspekt besteht in der Untersuchung der Korrelation zwischen Rotationsdispersion und absoluter Konfiguration. Im weiteren lassen sich wertvolle Informationen gewinnen über die Polarisation von Elektronenübergängen, die bei der Interpretation der Absorptionsspektren wesentlich sind. Für die Untersuchung der Kinetik der Razemisierung und von photochemischen Reaktionen optisch aktiver Komplexe ist die Kenntnis der Rotationsdispersion (RD) oder Zirkulardichroismus (CD) praktisch unerlässlich. Während die Darstellung von Komplexen und ihre Trennung in optische Antipoden in den letzten rund 50 Jahren systematisch weiterentwickelt wurden, blieb die Messtechnik praktisch bis vor wenigen Jahren auf dem Stand von etwa 1930. Heute existieren jedoch Instrumente für die Messung von RD und CD im Sichtbaren und nahen Ultraviolett, die in der Handhabung so einfach sind wie die entsprechenden Instrumente für die Absorptionsmessungen. Der wesentliche Fortschritt liegt dabei nicht so sehr in der Präzision als vielmehr in der Einfachheit und Schnelligkeit.

Es scheint uns daher nützlich, zunächst einen Überblick zu geben über die u. W. bis heute (Stand Ende 1961) veröffentlichten Daten über Rotationsdispersion von Metallkomplexen. Wir beschränken uns vorläufig auf die Verbindungen des dreiwertigen Chrom und Kobalt. Im Anschluss daran geben wir die Resultate einiger eigenen Messungen, die nicht durchwegs neu sind, aber in den meisten Fällen im kurzwelligen Bereich etwas erweitert wurden.

2. Standardisierung

Eine kurze und vereinfachte Zusammenstellung der wesentlichen Formeln aus der Theorie der optischen Aktivität ist notwendig zur Definition der Standard-Messgrössen.

21. Messgleichungen (Definitionen).

$$\text{Drehung:} \quad \alpha = \frac{\pi}{\lambda} (n_l - n_r) \quad \text{rad cm}^{-1} \quad (1)$$

$$\text{Elliptizität:} \quad \theta = \frac{1}{4} (k_l - k_r) \quad \text{rad cm}^{-1} \quad (2)$$

spezifische Drehung: $[\alpha] = \frac{\alpha}{c'} \frac{1800}{\pi} \text{ grad dm}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ gr}^{-1}$ (3)

molare Drehung: $[M] = \frac{[\alpha] M}{100} = \alpha \frac{18}{\pi} \frac{M}{c'}$ grad cm⁻¹ Mol⁻¹ l · 10² (4)

molare Elliptizität: $[\theta] = \theta \frac{18}{\pi} \frac{M}{c'} = 3300 (\varepsilon_l - \varepsilon_r)$ grad cm⁻¹ Mol⁻¹ l · 10² (5)

dabei bedeuten:

- n_l, n_r : Brechungsindex für links- resp. rechts-zirkular-polarisiertes Licht.
- k_l, k_r : Absorptionsindex für links- resp. rechts-zirkular-polarisiertes Licht.
- $\varepsilon_l, \varepsilon_r$: Absorptionskoeffizient für links- resp. rechts-zirkular-polarisiertes Licht.
- c' : Konzentration in g/cm³.
- c : Konzentration in Mol/l.
- M : Molmasse in g/Mol.
- λ : Wellenlänge.

22. *Grössen aus der quantenmechanischen Theorie.* Für den Übergang vom Zustand N zum Zustand V folgt^{1) 2)}:

Rotationsstärke: $R_{NV} = \frac{e^2}{2 m_e c} \text{Im}(Q_{NV} L_{NV})$ (6)

Dipolstärke: $D_{NV} = e^2(Q_{NV} Q_{VN})$ (7)

mit Q_{op} Ortsvektoroperator $Q_{NV} = \int \psi_N^* Q_{op} \psi_V d\tau$

L_{op} Drehimpulsoperator $L_{NV} = \int \psi_N^* L_{op} \psi_V d\tau$

(über allenfalls entartete Zustände ist zu summieren).

23. *Relationen.* Rotations- und Dipolstärke stehen in folgendem Zusammenhang mit den messbaren Grössen³⁾:

Die Numerierung der Übergänge erfolgt hinfort mit der Laufzahl k :

$$D_k = \frac{3 h c}{8 \pi^3 N_1} \int_0^\infty \frac{k_k(\lambda)}{\lambda} d\lambda \cong 0,918 \cdot 10^{-38} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_k}{\lambda} d\lambda \text{ erg molekel}^{-1} \text{ cm}^{-3} \quad (8)$$

$$R_k = \frac{3 h c}{8 \pi^3 N_1} \int_0^\infty \frac{\Theta_k(\lambda)}{\lambda} d\lambda \cong 0,696 \cdot 10^{-42} \int_0^\infty \frac{[\Theta_k(\lambda)]}{\lambda} d\lambda$$

$$\cong 0,229 \cdot 10^{-38} \int_0^\infty \frac{[\varepsilon_l(\lambda) - \varepsilon_r(\lambda)]_k}{\lambda} d\lambda \text{ erg molekel}^{-1} \text{ cm}^{-3} \quad (9)$$

$N_1 = \text{Anzahl Molekeln pro cm}^3$

1) W. MOFFIT, J. chem. Physics 25, 1189 (1956).

2) E. U. CONDON, Rev. mod. Physics 9, 434 (1947).

3) A. MOSCOWITZ, in C. DJERASSI, Optical Rotatory Dispersion, Chap. 12, McGraw-Hill, New York (1960).

Zwischen $[M]$ und $[\Theta]$ besteht folgender Zusammenhang (KRAMERS-KRONIG-Relation)⁴⁾:

$$[M_k(\lambda)] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} [\Theta_k(\lambda')] \frac{\lambda'}{\lambda^2 - \lambda'^2} d\lambda' \quad (10)$$

Als Anisotropiefaktor wird definiert⁵⁾:

$$g_k(\lambda) = \frac{[\varepsilon_l(\lambda) - \varepsilon_r(\lambda)]_k}{\varepsilon_k(\lambda)} \quad (11)$$

24. *Näherungen.* Zur Vereinfachung kann angenommen werden, dass Absorption und Elliptizität durch GAUSS'sche SHAPE-Funktionen beschrieben werden können⁶⁾:

$$\varepsilon_k(\lambda) = \varepsilon_k^0 \exp \left\{ -(\lambda - \lambda_k)^2 / \Delta_k^2 \right\} \quad (12)$$

$$[\Theta_k(\lambda)] = [\Theta_k^0] \exp \left\{ -(\lambda - \lambda_k)^2 / \Delta_k^2 \right\}$$

Die Integration nach (8), (9) gibt:

$$D_k \cong 0,918 \cdot 10^{-38} \sqrt{\pi} \frac{\Delta_k}{\lambda_k} \varepsilon_k^0 \quad (13)$$

$$R_k \cong 0,696 \cdot 10^{-42} \sqrt{\pi} \frac{\Delta_k}{\lambda_k} [\Theta_k^0] \quad (14)$$

ε_k^0 , $[\Theta_k^0]$ Absorptions- resp. Elliptizitätsmaximum.

λ_k zugehörige Wellenlänge.

Δ_k Wellenlängenabstand zwischen ε_k^0 und $1/e \varepsilon_k^0$ resp. $[\Theta_k^0]$ und $1/e [\Theta_k^0]$.

Zweckmässigerweise wird statt Δ_k die Halbwertsbreite d_k eingeführt gemäss

$$\varepsilon_k \left(\lambda_k \pm \frac{1}{2} d_k \right) = \frac{1}{2} \varepsilon_k^0 \quad \text{und analog für } [\Theta_k],$$

daraus folgt:

$$D_k \cong 0,93 \cdot 10^{-38} \varepsilon_k^0 d_k / \lambda_k \quad (15)$$

$$R_k \cong 0,74 \cdot 10^{-42} [\Theta_k^0] d_k / \lambda_k \quad (16)$$

Unter Verwendung der KRAMERS-KRONIG-Relation (10) bei Annahme von GAUSS-Banden (12) kann die Rotationsdispersionskurve $[M_k(\lambda)]$ analytisch dargestellt werden⁶⁾, dabei resultiert:

$$A_k \cong 4030 (\varepsilon_l - \varepsilon_r)_k^0 = 1,22 [\Theta_k^0] \quad (17)$$

$$R_k \cong 0,55 \cdot 10^{-42} A_k d'_k / \lambda_k$$

A_k Amplitude der molaren Drehung, d. h. Drehungsabstand zwischen Maximum und Minimum des COTTON-Effektes

d'_k Wellenlängenabstand zwischen Maximum und Minimum des COTTON-Effektes

Falls Δ_k und λ_k für Absorption und Elliptizität identisch sind, gilt für den Anisotropiefaktor:

$$g_k(\lambda_k) = \frac{4 R_k}{D_k} \cong \frac{(\varepsilon_l - \varepsilon_r)_k^0}{\varepsilon_k^0} \cong \frac{1}{4030} \frac{A_k}{\varepsilon_k^0} \quad (18)$$

⁴⁾ A. MOSCOWITZ, Tetrahedron 13, 48 (1961).

⁵⁾ W. KUHN, Trans. Farad. Soc. 46, 293 (1930).

⁶⁾ A. MOSCOWITZ, Doctoral Thesis, Harvard University 1957.

Ein COTTON-Effekt kann somit im Rahmen dieser Näherung hinreichend charakterisiert werden durch Angabe der Amplitude, des Vorzeichens (Konvention: + CE = positiveres Extremum auf der langwelligen Seite) und des Wellenlängenabstandes zwischen Maximum und Minimum.

25. *Terminologie.* Wir verwenden hinfort folgende Bezeichnungen und Abkürzungen:

Bezeichnung deutsch (englisch)	Abkürzung Text Formel	Masseinheit, Bemerkungen (molare)
Rotationsdispersion (rotatory dispersion)	RD $[M(\lambda)]$ $[\Phi(\lambda)]$	grad cm ⁻¹ Mol ⁻¹ · 10 ² Formel (4)
Elliptizität (ellipticity)	EI $[\Theta(\lambda)]$	grad cm ⁻¹ Mol ⁻¹ · 10 ² Formel (5)
Zirkulardichroismus (circular dichroism)	CD $\epsilon_l - \epsilon_r(\lambda)$	cm ⁻¹ Mol ⁻¹ Formel (5)
Cotton-Effekt (cotton effect)	CE	Im Rahmen der RD charakterisierbar durch Vorzeichen, Amplitude und Breite, Formel (17)

3. Veröffentlichte Daten

In der Tabelle sind die Komplexe des dreiwertigen Chrom und Kobalt aufgezählt, von denen publizierte Messwerte der Rotationsdispersion gefunden wurden. Soweit möglich wurde eine grobe Charakterisierung der einzelnen Verbindungen versucht durch ungefähre Angaben über den dominanten COTTON-Effekt und die langwelligere Absorptionsbande. Zur Vereinfachung der Übersicht wurden folgende Angaben weggelassen:

- Kation resp. Anion der zweiten Sphäre (in der Annahme, dass diese die Messwerte nicht wesentlich beeinflussen).
- Bezeichnung *cis*. Alle aufgeführten Daten beziehen sich auf *cis*-Komplexe. Für Daten der *trans*-Komplexe mit optisch aktiven Liganden siehe Original-Literatur.
- Bezeichnung *d*, *l*, +, – etc. des Komplexes.
- Genaue Spezifizierung von doppelter optischer Isomerie bei Komplexen mit optisch aktiven Liganden.
- Aufbau der Komplexe mit Aminosäure-Liganden.

Die Bezeichnung der Liganden erfolgt nach LEWIS & WILKINS⁷⁾. Zusätzlich verwenden wir die Abkürzungen:

ox	–OOC–COO–
malo	–OOC–CH ₂ –COO–
tartr	–OOC–(CHOH) ₂ –COO–
Y	EDTA–4 H ⁺
cptdin	1,2-Diaminocyclopentan

Co³⁺ und Cr³⁺ Komplexe, von denen RD-Daten veröffentlicht sind

[A] Amplitude des dominanten CE in grad molare Drehung

λ_0' Zentrum des dominanten CE (Mitte zwischen Max. und Min.) in nm

⁷⁾ J. LEWIS & R. G. WILKINS, *Modern Coordination Chemistry*, Interscience Publishers 1960, p. xiii.

- d' Abstand zwischen Max. und Min. des dominanten CE in nm
 ϵ_0, λ_0 Absorptionskoeffizient und Wellenlänge des Bandenmaximums in Mol⁻¹ l cm⁻¹ bzw. nm
+ - Überlagerung von 2 benachbarten CE vergleichbarer Grösse mit verschiedenen Vorzeichen
+ + Überlagerung von 2 benachbarten CE vergleichbarer Grösse mit gleichen Vorzeichen
* doppelte opt. Isomerie vgl. Originalliteratur

Verbindung (Ion)	Literatur	[A]	Bem.	λ_0'	d'	ϵ_0	λ_0
[Co en ₃] ³⁺	10) 17) 24) 30) 31) 33)	7 500		490	55	80	470
[Co tn ₃] ³⁺	24)	400		480	50	80	490
[Co pn ₃] ³⁺	10) 24)	—	*				
[Co bn ₃] ³⁺	24)	—	*				
[Co cptdin ₃] ³⁺	13)	4 000		480	60		
[Co ox ₃] ³⁻	15) 17) 14) 31)	18 000		620	70	170	600
[Co tartr ₃] ³⁻	24)	(2 000)	+ -	690	80		630
		(2 000)	+ -	610	80		
[Co oca ₃] ³⁺	11)	22 000		590	100		
[Co acac ₃]	31)	—					
[Co en ₂ i-bn] ³⁺	24)	—					
[Co en ₂ cptdin] ³⁺	13)	7 000	*	500	60		
[Co en ₂ SO ₃] ⁺	24)	< 200					
[Co en ₂ CO ₃] ⁺	16) 30)	7 600		525	70	140	510
[Co en ₂ ox] ⁺	16) 30) 33)	10 000		520	70	105	500
[Co pn ₂ SO ₃] ⁺	21)	—	*				
[Co pn ₂ CO ₃] ⁺	19)	5 000	*	515	90		
[Co en ox ₂] ⁻	26) 33)	9 000		580	60	90	540
[Co en malO ₂] ⁻	26)	14 000	+ -	590	70	90	540
		14 000	+ -	520	70		
[Co lpn ox ₂] ⁻	33)	11 000		575	50	145	540
[Co en ₂ (NH ₃) ₂] ³⁺	16) 30)	2 200		500	70	70	470
[Co en ₂ (NO ₂) ₂] ⁺	9) 16) 30) 33)	5 500		460	60	160	440
[Co en ₂ F ₂] ⁺	22)	—					
[Co en ₂ Cl ₂] ⁺	16) 26) 30)	3 000	+ -	610	90	80	530
		3 500	+ -	530	80		
[Co lpn ₂ (NH ₃) ₂] ³⁺	21)	—	*				
[Co lpn ₂ (NO ₂) ₂] ⁺	21)	—	*				
[Co lpn ₂ (NCS) ₂] ⁺	21)	—	*				
[Co lpn ₂ Cl ₂] ⁺	19)	2 000	+ -	590	90		
		2 500	+ -	520	70		
[Co 1-cptdin ₂ Cl ₂] ⁺	13)	—	*				
[Co en bn (NO ₂) ₂] ⁺	23)	—	*				
[Co en pn (NO ₂) ₂] ⁺	8) 11)	(1 800)	*				
[Co en ₂ NH ₃ NO ₂] ²⁺	16) 30)	> 2 000		470	80	100	450
[Co en ₂ NH ₃ NCS] ²⁺	16)	—					
[Co en ₂ NH ₃ H ₂ O] ³⁺	18) 30)	1 000	+ +	520	80	80	490
		1 000	+ +	450			
[Co en ₂ NH ₃ F] ²⁺	22)	(1 500)					
[Co en ₂ NH ₃ Cl] ²⁺	16) 21) 26)	900	+ +	560	60	65	530
		800	+ +	490	70		
[Co en ₂ NH ₃ Br] ²⁺	16) 30)	800	+ +	560	80	70	540
		800	+ +	470	60		
[Co en ₂ NO ₂ NCS] ⁺	16) 30)	1 900		500	70	265	475
[Co en ₂ NO ₂ H ₂ O] ²⁺	16) 30)	2 500		505	90		500

Verbindung (Ion)	Literatur	[A]	Bem.	λ_0'	d'	ϵ_0	λ_0
[Co en ₂ NO ₂ F] ⁺	22)	(1400)					
[Co en ₂ NO ₂ Cl] ⁺	16) 26) 30)	1500	++	540	80	95	505
[Co en ₂ NO ₂ Br] ⁺	16) 30)	1300	++	560	80	85	520
[Co en ₂ NCS Cl] ⁺	16) 30)	2400	+-	570	80	165	500
		4000	+-	490	90		
[Co en ₂ Cl H ₂ O] ²⁺	16)	3200		510	80	90	530
[Co en ₂ Cl Br] ⁺	16) 24) 30)	2700	+-	630	80	95	540
		3400	+-	530	100	95	540
[Co dpn ₂ NH ₃ Cl] ²⁺	21)		*				
[Co Y Cl] ²⁻	26) 33)	4000		570	80	220	570
[Co Y NO ₂] ²⁻	26) 33)	3000	+-	590	90	(100)	(580)
		3500	+-	520	70	225	500
[Co penten OH] ²⁺	33)	3200		490	70	170	510
[Co penten H Br] ³⁺	33)	1800		490	80	170	540
[Co Y] ⁻	26) 28) 33)	6500	+-	580	70	320	530
		6000	+-	510	90		
[Co penten] ³⁺	33)	16000		510	60	215	480
[Co Aminosäure ₃]	12) 18) 21) 33)		*				
[Cr en ₃] ³⁺	17) 24) 31) 33)	6000		455	70	70	460
[Cr tn ₃] ³⁺	24) 33)	1300		480	70	60	460
[Cr ox ₃] ³⁻	17) 31) 32) 33)	14000		550	80	75	575
[Cr tartr ₃] ³⁻	14) 32) 33)	18000		565	90	66	595
[Cr oca ₃] ³⁺	11)	5000					
[Cr malo ₃] ³⁻	9)	—					
[Cr en ₂ ox] ¹⁺	16)	8200		480	80	100	495
[Cr phen ox ₂] ⁻	33)	11000		520	90	80	540
[Cr bipy ox ₂] ⁻	33)	6000		510	80	95	530
[Cr en ₂ Cl ₂] ⁺	16) 19) 21) 33)	3000	+-	590	80	75	520
		3000	+-	520	80		
[Cr dpn ₂ (NCS) ₂] ⁺	19) 21)						
[Cr lpn ₂ Cl ₂] ⁺	19) 21)						
[Cr ox ₂ (H ₂ O) ₃] ⁻	27)						
[Cr Aminosäure ₃]	12)		*				

8) A. WERNER, *Helv.* 1, 5 (1918).9) F. M. JAEGER, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 38, 170 (1919); *Bull. Soc. Chim. France* [4] 33, 853 (1923).10) A. P. SMIRNOFF, *Helv.* 3, 177 (1920).11) J. LIFSCHITZ, *Z. physik. Chem.* 105, 27 (1923).12) J. LIFSCHITZ, *Z. physik. Chem.* 114, 485 (1925).13) F. M. JAGER & H. B. BLUMENDAHL, *Z. anorg. Chem.* 175, 161 (1928).14) W. KUHN & Z. SZABO, *Z. physik. Chem. B* 15, 59 (1931).15) C. H. JOHNSON & A. MEAD, *Trans. Farad. Soc.* 29, 625 (1933).16) J. P. MATHIEU, *C. r. Séances hebd. Ac. Sc.* 199, 278 (1934); *Bull. Soc. chim. France* [5] 3, 463 (1936).17) J. P. MATHIEU, *J. chim. phys.* 33, 78 (1936).18) J. P. MATHIEU, *Bull. Soc. chim. France* [5] 6, 873 (1939).

4. Eigene Messungen

41. *Resultate.* In den Figuren 1 bis 16 sind die Resultate unserer Messungen von RD und Absorption im Bereich der *d*-Elektronen-Übergänge dargestellt.

42. *Messtechnik.* Die Messung der RD erfolgte auf einem automatischen Spektralanalysator nach Halbschattenprinzip³⁴⁾³⁵⁾ unter Verwendung einer 1 kWatt Xenonlampe (OSRAM XBO 1001), eines ZEISS-Monochromators PMQ II (0,4 mm Spaltbreite im ganzen Messbereich) und eines Photomultipliers Typ 1P28 (BECKMAN/RCA). Empfindlichkeit 0,005 bis 0,01 Winkelgrad.

Lösungsmittel: Wasser.

Schichtdicke: 1 cm.

Konzentration: Diese wurde derart gewählt, dass die Transmissions-Minima zwischen 5 und 30% lagen. Zur Erweiterung ins kurzwellige Gebiet wurde anschliessend die Messung mit 10facher Verdünnung wiederholt. Angabe in Millimol pro Liter (mM).

Die Messung des Absorptionsspektrums erfolgte auf einem BECKMAN-DK-2-Spektrographen unter gleichen Bedingungen.

5. Interpretation

51. *Allgemeines.* In oktaedrischen Komplexen des dreiwertigen Kobalt und Chrom treten *3d*-Elektronen-Übergänge vom Typ $t_{2g} \rightarrow e_g$ auf:



Diese sind Spin-erlaubt aber LAPORTE-verboten; sie werden aktiv durch Kopplung mit Schwingungen (vibronic transitions). In optisch aktiven Komplexen liegt notwendigerweise ein statisches Störfeld tieferer Symmetrie als O_h vor (z. B. O , T , D_n , C_n) das die Durchbrechung der LAPORTE-Regel gestattet³⁶⁾³⁷⁾; gleichzeitig wird mindestens eine der beiden Absorptionsbänder optisch aktiv. Die effektive Molekel-Symmetrie solcher Komplexe (Koordinationszahl 6 und optisch inaktive Liganden vorausgesetzt) ist höchstens D_3 (z. B. $[\text{Co en}_3]$), meistens aber nur C_2 oder C_1 (z. B.: $[\text{Co penten}]$, $[\text{Co en}_2\text{Cl NO}_2]$).

52. *Molekelsymmetrie D_3 .* Grundsätzlich würde ein statisches Kristallfeld (ein System von Punktladungen oder Dipolen im Sinne der Kristallfeldtheorie) der

¹⁹⁾ J. C. BAILAR & J. P. McREYNOLDS, J. Amer. chem. Soc. *61*, 3199 (1939).

²⁰⁾ P. PFEIFFER, Ber. deutsch. chem. Ges. *1944 A*, 59.

²¹⁾ T. D. O'BRIEN, J. P. McREYNOLDS & J. C. BAILAR, J. Amer. chem. Soc. *70*, 749 (1948).

²²⁾ W. R. MATOUSH & F. BASOLO, J. Amer. chem. Soc. *78*, 3972 (1956).

²³⁾ W. E. COOLEY, C. F. LIU & J. C. BAILAR, J. Amer. chem. Soc. *81*, 4189 (1959).

²⁴⁾ F. WOLDBYE, US Army Report DA-91-508-EUC-246 (1959).

²⁵⁾ M. BILLARDON, C. r. Séances hebd. Ac. Sc. *251*, 2320 (1960).

²⁶⁾ J. HIDAKA, Y. SHIMURA & R. TSUCHIDA, Bull. chem. Soc. Japan *33*, 847 (1960).

²⁷⁾ R. E. HAMM, R. KOLLRACK, G. L. WELCH & R. H. PERKINS, J. Amer. chem. Soc. *83*, 340 (1961).

²⁸⁾ D. H. BUSCH & D. W. COOKE, J. inorg. nucl. Chemistry *23*, 145 (1961).

²⁹⁾ J. HIDAKA, Y. SHIMURA & R. TSUCHIDA, Bull. chem. Soc. Japan *35*, 567 (1962).

³⁰⁾ J. G. BRUSHMILLER, E. L. AMMA & B. E. DOUGLAS, J. Amer. chem. Soc. *84*, 111, 3227 (1962).

³¹⁾ T. S. PIPER, J. Amer. chem. Soc. *83*, 3908 (1961).

³²⁾ A. J. McCAFFERY & S. F. MASON, Trans. Farad. Soc., im Druck.

³³⁾ Eigene Messungen.

³⁴⁾ TH. BÜRER, H. KOHLER & HS. H. GÜNTARD, Helv. *41*, 2216 (1958); TH. BÜRER & HS. H. GÜNTARD, Helv. *43*, 810 (1960).

³⁵⁾ Wir danken Herrn P. KÄSER für die Durchführung der Messungen.

³⁶⁾ C. J. BALLHAUSEN & W. MOFFI, J. inorg. nucl. Chemistry *3*, 178 (1956).

³⁷⁾ T. S. PIPER & R. L. CARLIN, J. chem. Physics *35*, 1809 (1961).

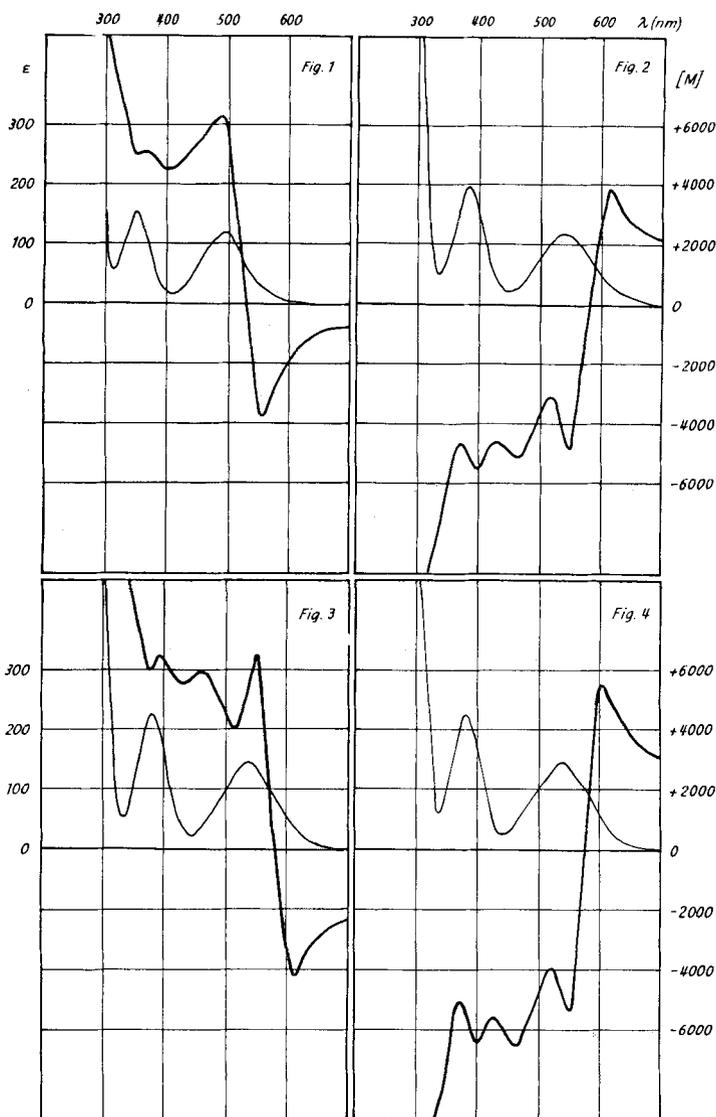


Fig. 1. $l[\text{Co en}_2 \text{ox}]\text{Br}$ $c = 5,9 \text{ mM}$, Pröp.: DWYER³⁸⁾³⁹⁾

Fig. 2. $d[\text{Co en ox}_2]\text{K}, 1\text{H}_2\text{O}$ $c = 5,6 \text{ mM}$, Pröp.: DWYER³⁸⁾³⁹⁾

Fig. 3. $l[\text{Co lpn ox}_2]\text{Na}$ $c = 3,2 \text{ mM}$, Pröp.: DWYER³⁸⁾⁴⁰⁾

Fig. 4. $d[\text{Co lpn ox}_2]\text{Na}$ $c = 3,5 \text{ mM}$, Pröp.: DWYER³⁸⁾⁴⁰⁾

³⁸⁾ Wir danken den Herren Prof. BROOMHEAD, Prof. DWYER und Prof. SCHWARZENBACH für die Überlassung der Substanzen.

³⁹⁾ F. P. DWYER, I. K. REID & F. L. GARVAN, J. Amer. chem. Soc. 83, 1285 (1961).

⁴⁰⁾ F. P. DWYER, F. L. GARVAN & A. SHULMAN, J. Amer. chem. Soc. 81, 290 (1959).

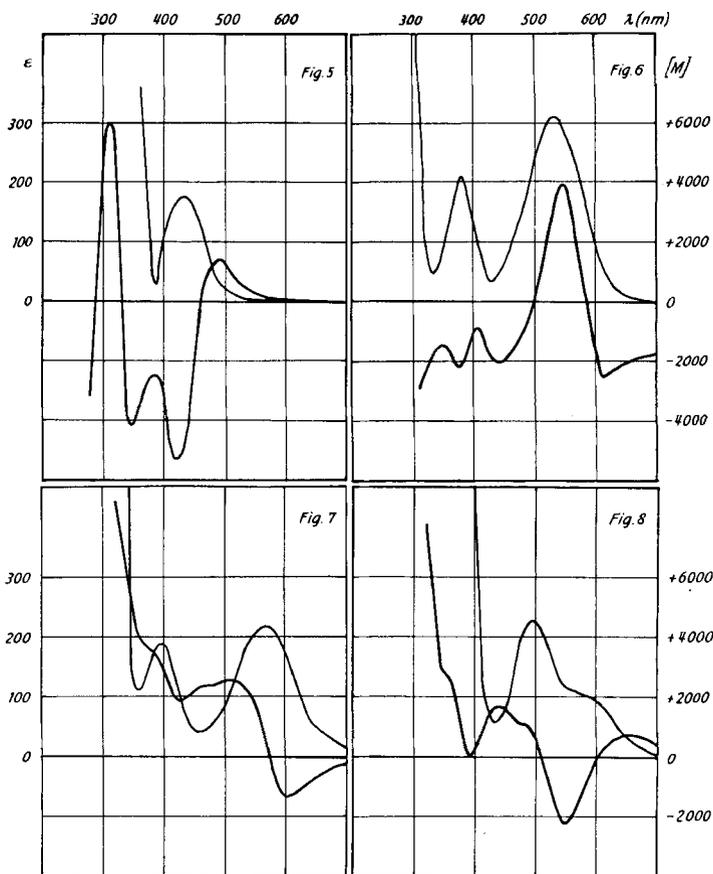


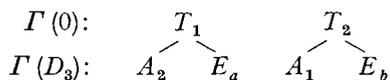
Fig. 5. $d[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]$ $c = 5,8 \text{ mM}$, Pröp.: nach DWYER⁴¹⁾⁴²⁾

Fig. 6. $d[\text{Co Y}]\text{K}$ $c = 4,8 \text{ mM}$, Pröp.: DWYER³⁸⁾

Fig. 7. $l[\text{Co Y Cl}]\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $c = 4 \text{ mM}$, Pröp.: nach DWYER⁴³⁾

Fig. 8. $d[\text{Co Y NO}_2]\text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $c = 5 \text{ mM}$, Pröp.: nach DWYER⁴³⁾

Symmetrie O oder T genügen zur Erklärung der optischen Aktivität der d -Elektronenübergänge von Komplexen der Übergangsmetalle mit der Molekelsymmetrie D_3 . Unter Verwendung von p - (oder f -) Orbitalen der Liganden lässt sich jedoch nur ein Kristallfeld der Symmetrie D_3 beschreiben. Die hierbei resultierende Aufspaltung der T_1 - und T_2 -Terme nach:



⁴¹⁾ Inorganic Syntheses, Vol. 6, p. 195, McGraw-Hill (1960).

⁴²⁾ J. RÉTEY, Diplomarbeit ETH, Zürich 1959.

⁴³⁾ F. P. DWYER & F. L. GARVAN, J. Amer. chem. Soc. 80, 4480 (1958).

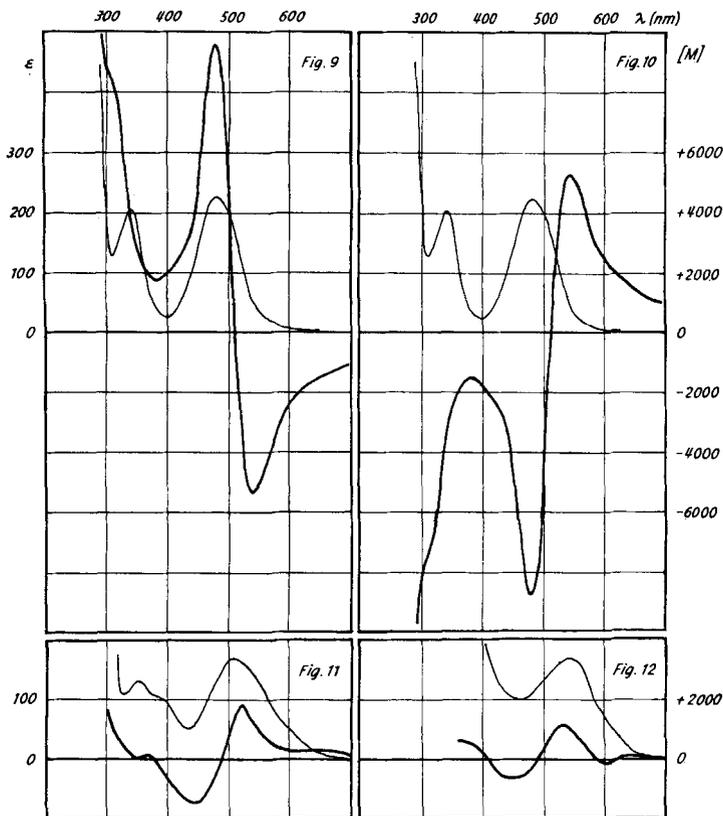


Fig. 9. $l[\text{Co penten}]J_3, 2H_2O$ $c = 2,3 \text{ mM}$, Pröp.: EMMENEGGER^{38),44)}

Fig. 10. $d[\text{Co penten}]J_3, 2H_2O$ $c = 3 \text{ mM}$, Pröp.: EMMENEGGER^{38),44)}

Fig. 11. $d[\text{Co penten OH}]J_2$ $c = 4,2 \text{ mM}$ in $0,1N \text{ NaOH}$, Pröp.: EMMENEGGER,
aus $d[\text{Co penten}]J_3$ ^{38),44)}

Fig. 12. $d[\text{Co pentenH Br}]Br_3$ $c = 3,8 \text{ mM}$, Pröp.: EMMENEGGER^{38),44)}, aus $d[\text{Co penten}]J_3$

muss bei der Berechnung der Rotations-Stärken berücksichtigt werden^{32) 49) 50) 51)}.

Dabei lassen sich folgende Relationen herleiten:

$$\begin{aligned} \text{Co}^{3+}: \quad R(^1A_1 \rightarrow ^1A_2) &= -R(^1A_1 \rightarrow ^1E_a) \\ |R(^1A_1 \rightarrow ^1E_b)| &\ll |R(^1A_1 \rightarrow ^1E_a)| \\ R(^1A_1 \rightarrow ^1A_1) &= 0 \end{aligned}$$

⁴⁴⁾ F. P. EMMENEGGER, Dissertation ETH Zürich, in Vorbereitung.

⁴⁵⁾ E. TROXLER, Diplomarbeit ETH, Zürich 1960.

⁴⁶⁾ J. A. BROOMHEAD, Austr. J. Chemistry 15 (1962), im Druck.

⁴⁷⁾ R. D. SOUZA, Diplomarbeit, ETH Zürich, 1960.

⁴⁸⁾ A. WERNER, Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 3132 (1911).

⁴⁹⁾ S. SUGANO, J. chem. Physics 33, 1883 (1960).

⁵⁰⁾ H. POULET, J. Chim. Phys. 59, 584 (1962).

⁵¹⁾ N. K. Hammer Molec. Physics 5, 339 (1962).

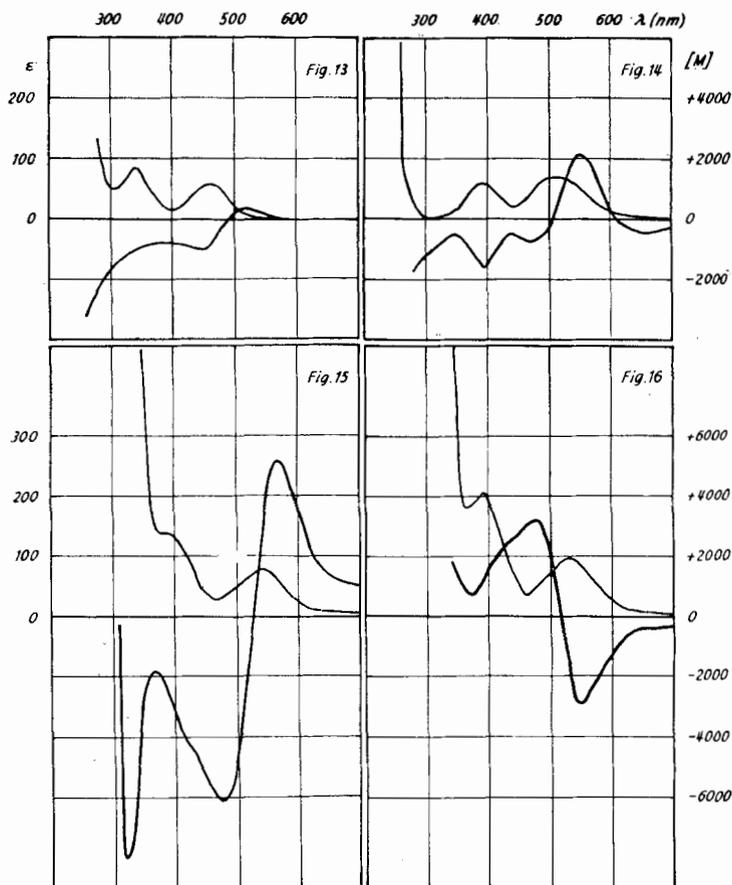


Fig. 13. $d[\text{Cr}(\text{tn}_3)_3]\text{J}_3$, $1 \text{ H}_2\text{O}$ $c = 7,1 \text{ mM}$, Pröp.: nach WOLDBYE²⁴⁾43)
 Fig. 14. $l[\text{Cr}(\text{en}_2\text{Cl}_2)\text{Cl}]$, $1 \text{ H}_2\text{O}$ $c = 8,2 \text{ mM}$, Pröp.: nach WERNER⁴⁵⁾46)
 Fig. 15. $d[\text{Cr}(\text{phen ox}_2)\text{K}]$, $4 \text{ H}_2\text{O}$ $c = 4,5 \text{ mM}$, Pröp.: BROOMHEAD³⁶⁾44)
 Fig. 16. $l[\text{Cr}(\text{bipy ox}_2)\text{K}]$, $3 \text{ H}_2\text{O}$ $c = 2,4 \text{ mM}$, Pröp.: BROOMHEAD³⁶⁾44)

$$\begin{aligned} \text{Cr}^{3+}: \quad R(^4A_2 \rightarrow ^4A_1) &= -R(^4A_2 \rightarrow ^4E_b) \\ |R(^4A_2 \rightarrow ^4E_a)| &\ll |R(^4A_2 \rightarrow ^4E_b)| \\ R(^4A_2 \rightarrow ^4A_2) &= 0 \end{aligned}$$

d. h. die langwellige Absorptionsbande wird aufgespalten in zwei Anteile, deren Rotationsstärke gleichen Betrag, aber verschiedenes Vorzeichen besitzt. Die kurzwellige Absorptionsbande trägt nur unwesentlich zur optischen Aktivität bei. Diese Aufspaltung der langwelligen Bande ist im allgemeinen wesentlich geringer als die Halbwertsbreite. Durch polarisierte Absorptionsmessungen an orientierten Einkristallen erhielt PIPER³⁷⁾ für $[\text{Cr ox}_3]$ eine Aufspaltung von ca. 300 cm^{-1} bei Halbwertsbreiten von rund 3000 cm^{-1} . Wenn wir für den Zirkulationsdichroismus GAUSS'-

sche Bandenform annehmen, muss unter diesen Umständen erwartet werden, dass durch die weitgehende Überlagerung der beiden Komponenten eine teilweise Kompensation auftritt. Unter vereinfachten Annahmen lässt sich zeigen⁵²⁾, dass dabei die Maximalwerte des CD bis auf einen Zehntel reduziert werden, und gleichzeitig wesentlich auseinander rücken. Experimentell ist diese Aussage wiederum durch Messungen an orientierten Einkristallen bestätigt⁵³⁾. (Wir setzen auch hier wiederum voraus, dass die Messresultate von Kristallen mindestens grössenordnungsmässig auf solche Lösungen übertragen werden dürfen.)

Auf Grund der skizzierten Theorie ist folgendes Resultat für CD und RD im Bereich der langwelligen Absorptionsbande von Komplexen der Symmetrie D_3 zu erwarten:

CD: 2 Banden vergleichbarer Grösse mit verschiedenem Vorzeichen. Der Abstand der Extrema, effektiv in der Grössenordnung von wenigen hundert Wellenzahlen, durch teilweise Überlagerung scheinbar vergrössert.

RD: Überlagerung von 2 benachbarten CE vergleichbarer Grösse mit verschiedenem Vorzeichen. Dies führt qualitativ zu einem RD-Spektrum vom Typ, wie es bei $[\text{CoY}]$ oder $[\text{Co en}_2 \text{ClBr}]$ gefunden wird (vgl. Fig. 8 von BRUSHMILLER³⁰⁾).

Die effektiv gemessenen Kurven für solche Komplexe zeigen dagegen durchwegs, dass die Rotationsstärke der einen Komponente (soweit bis heute überprüfbar der E -Komponente) wesentlich grösser ist. Während in CD-Spektren beide Anteile noch getrennt erfassbar sind, scheint im RD-Spektrum ein einfacher CE vorzuliegen, da hier Überlagerungen ganz allgemein wesentlich schwerer erkennbar sind. Aus diesem Grunde erachten wir im Falle der Metallkomplexe die RD-Spektren für eine grobe Charakterisierung sehr gut geeignet, die CD-Spektren sind aber für eine detaillierte Beurteilung unerlässlich.

Qualitativ lässt sich diese Abweichung von der Rotationsstärke vom Verhältnis 1:1 verstehen bei Annahme einer Interkombination der Terme E_a und E_b , wobei man gleichzeitig eine plausible Erklärung für die relativ hohe Rotationsstärke der kurzwelligen Absorptionsbande gewinnt. Wenn wir andererseits in Erweiterung der Theorie von MOFFITT¹⁾ nicht nur das elektrische sondern auch das magnetische Übergangs-Moment mit Hilfe der gestörten Eigenfunktionen formulieren, ergeben sich Beiträge zur Rotationsstärke der Übergänge in E_a und E_b , die allerdings unter den üblichen Annahmen

$$\begin{aligned} v/\epsilon &\approx 10^{-2} & v: &\text{Trigonaler Feldparameter} \\ & & \epsilon: &\text{Anregungsenergie } nd \rightarrow (n+1)p \end{aligned}$$

sehr gering sind, vgl.^{1) 51)}.

53. *Molekelsymmetrie C_2 und C_1* . Während wir bei Molekeln mit der Symmetrie D_3 in Messungen der RD einen dominanten CE feststellen, zeigen Molekeln der Symmetrie C_2 eine Überlagerung von 2 benachbarten CE vergleichbarer Grösse mit verschiedenem Vorzeichen, besonders ausgeprägt, wenn Carboxyl-Liganden vorliegen. Es scheint in einigen Fällen angebracht, ein Störfeld der Symmetrie D_4 oder C_4 als wirksam anzunehmen (z. B. $[\text{CoY}]$, $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2]$), während andere Fälle eher

²⁶⁾ TH. BÜRER, in Vorbereitung.

⁵³⁾ S. F. MASON, persönliche Mitteilung.

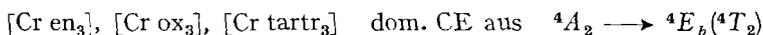
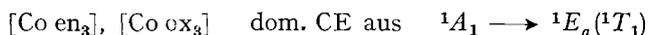
mit D_3 -Kristallfeld interpretiert werden können (z. B. $[\text{Co en}_2 \text{ ox}]$). Schliesslich lassen sich die RD-Spektren von Verbindungen der Symmetrie C_1 durchwegs interpretieren als Überlagerung von mindestens 2 CE, meistens mit gleichem Vorzeichen, gelegentlich mit verschiedenem Vorzeichen (angenähert C_2 -Symmetrie, vgl. BRUSHMILLER³⁰).

Messungen des CD an einzelnen dieser Verbindungen ergaben bis zu sechs Komponenten. Wir werden daher nach Erweiterung der experimentellen Daten auf diese Verbindungen detaillierter eingehen.

54. *Absolute Konfiguration*. Ein wesentlicher Aspekt der Arbeiten über optisch aktive Metallkomplexe besteht in der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen RD, CD und absoluter Konfiguration⁵⁴). Auf Grund von RÖNTGEN-Strukturanalysen ist die absolute Konfiguration und die Relation zur RD von $[\text{Co en}_3]$ bekannt³¹)⁵⁵):



Durch Ligand-Austausch-Reaktionen unter Erhaltung der Konfiguration konnten einige weitere Korrelationen erhalten werden²⁸). Die Annahme, dass Verbindungen, deren dominanter CE das gleiche Vorzeichen besitzt, zur gleichen absoluten Konfiguration gehören, ist dann berechtigt, wenn die Rotationsstärke durch das gleiche Ligandfeld verursacht wird. Dazu ist sicher notwendig, dass dieser dominante CE zur gleichen irreduziblen Darstellung gehört. Dies ist z. B. der Fall für³²)⁴⁶):



Aus den experimentellen Daten folgt zudem, dass bei den genannten Verbindungen die relative Lage im Termschema immer dieselbe ist:



Dieser Befund ist allerdings noch nicht einwandfrei gesichert. PIPER & CARLIN⁵⁶) z. B. vertreten die Ansicht, dass diese relative Lage der Terme beim Übergang von Trisäthylendiamin-Komplexen zu Trisoxalato-Komplexen umgekehrt wird, da nach RÖNTGEN-Strukturanalyse im ersten Fall ein in Richtung der dreizähligen Achse gestauchtes Oktaeder, im zweiten Fall ein gestrecktes Oktaeder vorliegt. Wir anerkennen das Prinzip der Argumentation, erachten jedoch die verwendeten Daten nicht als genügend genau.

Zusammenfassend erachten wir auch auf diesem Gebiete die experimentelle Basis noch als zu schmal, um existierende und neue Theorien über den Zusammenhang der optischen Aktivität mit der absoluten Konfiguration überprüfen zu können.

Herrn Prof. Dr. Hs. H. GÜNTHARD danken wir für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit.

Ferner danken wir dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekte Nr. 1938, 1948 und 2357) und der Firma SANDOZ AG, Basel, für die gewährte Unterstützung.

⁵⁴) W. KUHN & K. BEIN, Z. phys. Chem. B24, 335 (1934).

⁵⁵) K. NAKATSU, Bull. chem. Soc. Japan 35, 832 (1962).

⁵⁶) T. S. PIPER & R. L. CARLIN, J. chem. Physics 36, 2224, 3330 (1962).

SUMMARY

A short review is given on published rotatory dispersion data of 60 trivalent chromium and cobalt coordination compounds. Own measurements are reported on 16 compounds. The most important facts of theory and interpretation are reviewed.

Laboratorium für physikalische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

24. Methämoglobinbildung durch RÖNTGEN-Bestrahlung in Hämolysat und intakten Erythrocyten von verschiedenem Katalasegehalt

von J. P. Heiniger und H. Aebi

(4. XII. 62)

Bei Einwirkung ionisierender Strahlen auf verdünnte Lösungen von Oxyhämoglobin entsteht Methämoglobin¹⁾ 2). Dabei kommt es nicht nur zu einem Valenzwechsel des Eisens ($\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$), sondern auch zur Oxydation verschiedener Gruppen in der Globinkomponente (z. B. $-\text{SH}$)³⁾. Neben Methämoglobin werden auch noch andere Produkte (z. B. Choleglobin) in allerdings wesentlich geringerem Umfang gebildet⁴⁾. Die grosse biologische Bedeutung der Hämine und deren leichte spektrophotometrische Bestimmbarkeit haben es mit sich gebracht, dass Lösungen von Blutfarbstoff (= Hämolysat) und Suspensionen intakter roter Blutzellen ein bevorzugtes Objekt für strahlenbiologische Modellversuche darstellen. Die meist als Mass genommene Methämoglobinbildung hängt a) von der Konzentration der Lösung (bzw. Suspension), b) von der Art der Verteilung (Hämolysat oder intakte Zellen), c) von der Gegenwart strahlenschutzender wirkender Enzyme (Katalase, evtl. Glutathion-peroxydase) sowie d) einer Reihe weiterer Versuchsfaktoren ab.

Das Ziel dieser Untersuchungen besteht darin, den Einfluss der unter b) und c) erwähnten Faktoren, d. h. Art der Verteilung und Schutzwirkung der Katalase, auf die strahleninduzierte Methämoglobinbildung zu analysieren. Zu diesem Zweck sind Hämolysatproben und Suspensionen intakter Erythrocyten in verschiedenen Versuchsanordnungen vergleichend untersucht worden. Da nach WARBURG *et al.*⁵⁾ das Ausmass der Methämoglobinbildung bei gegebener Strahlendosis vor allem vom Katalasegehalt abhängt, haben wir für diese Experimente einerseits rote Blutzellen von relativ hohem und andererseits solche von extrem geringem Katalasegehalt ausgewählt. Während früher bei Vergleichen dieser Art z. B. Rattenblut und Entenblut verwendet wurde^{5) 6)}, sind unsere Versuche fast durchwegs mit Erythrocyten

¹⁾ H. FRICKE & B. W. PETERSON, *Amer. J. Roentgenology* **77**, 611 (1927); H. LASER, *Nature* **174**, 753 (1954); **176**, 361 (1955).

²⁾ E. S. G. BARRON & PH. JOHNSON, *Radiat. Research* **5**, 290 (1956).

³⁾ A. KAJITA, A. HASHIMOTO, T. OKAZAKI & K. KAZIRO, *J. Biochemistry* **49**, 538 (1961).

⁴⁾ K. KAZIRO, G. KIKUCHI, T. OGAWA & M. YAMADA, *J. Biochemistry* **40**, 205 (1953).

⁵⁾ O. WARBURG, W. SCHRÖDER & H. W. GATTUNG, *Z. Naturforsch.* **15b**, 163 (1960).

⁶⁾ K. KAZIRO, G. KIKUCHI, H. NAKAMURA & M. YOSHIDA, *Chem. Ber.* **85**, 886 (1952).