

Richtungsabhängige Ultraviolettabsorption des Carbonylchromophors I.

Von

J. O. Fixl und E. Schauenstein.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der
Universität Graz.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Nov. 1949.)

[Die Spektrographie mit linear polarisiertem Licht ist bekanntlich ein wertvolles und daher heute in steigendem Maße angewendetes Hilfsmittel für die Strukturereforchung hochmolekularer Stoffe geworden¹. Dabei ergibt sich die Notwendigkeit, Anisotropieeffekte in der Lichtabsorption im Hinblick auf eine Lagebestimmung chromophorer Gruppen auszuwerten. Eine wesentliche Grundlage für ein Studium dieses Problems stellt eine eingehende Untersuchung von *W. Kuhn*² dar, in der am Beispiel des p-Nitroso-dimethylanilins gezeigt wurde, daß ein Chromophor als anisotroper Resonator aufzufassen ist.

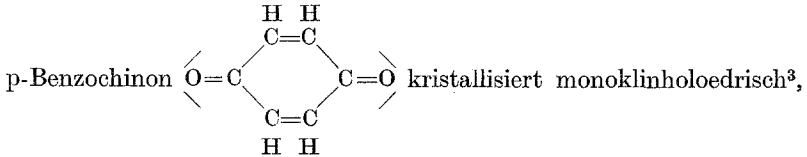
In der vorliegenden Arbeit soll nun untersucht werden, ob bei Kristallen mit genau bekannter Chromophorlage die Größe der Anregbarkeit des Einzelchromophors zu ermitteln, bzw. wieweit mit dieser Methode eine Lagebestimmung tatsächlich möglich ist.]

Als geometrisch einfachstes Modell wurde zunächst ein „linearer Chromophor“, nämlich die Carbonylgruppe, gewählt. Die folgende Arbeit befaßt sich zunächst mit der Frage, wie sich die Intensität der ultravioletten C=O-Bande, gemessen am p-Benzochinon, in Abhängigkeit

¹ *M. Perutz*, Nature (London) **143**, 731 (1939). — *E. Butenandt* und *G. Scheibe*, Z. physik. Chem. **274**, 276 (1942). — *J. O. Fixl*, *O. Kratky* und *E. Schauenstein*, Mh. Chem. **80**, 439 (1949). — *E. Schauenstein*, *J. O. Fixl* und *O. Kratky*, Mh. Chem. **80**, 194 (1949). — *E. Schauenstein*, Mh. Chem. **80**, 843 (1949).

² *W. Kuhn*, *H. Dührkop* und *H. Martin*, Z. physik. Chem., Abt. B **45**, 121 (1939).

von der Schwingungsrichtung des eingestrahlten Lichtes ändert. Später soll versucht werden, die Größe der Extinktionskoeffizienten zu finden, die die Hauptachsen der in erster Näherung als Absorptionsellipsen aufgefaßten Induzierbarkeit des einzelnen CO-Systems bilden. Damit wird die Grundlage für eine quantitative Diskussion richtungsabhängiger Lichtabsorption besonders im Hinblick auf eine möglichst exakte Lagebestimmung chromophorer Gruppen in hochmolekularen Verbindungen geschaffen.



der Winkel β beträgt $101^\circ 54'$. Die Kristalle sind nadel- oder blättchenförmig mit verlängerter b -Achse ausgebildet. Das Achsenverhältnis $a : b : c =$

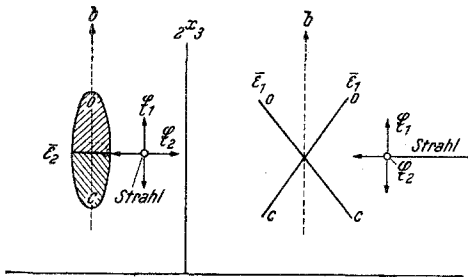


Abb. 1.

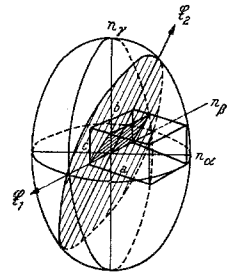


Abb. 2.

$= 1,03 : 1,0 : 0,849$ entspricht den Abmessungen der Elementarzelle von $7,03 : 6,79 : 5,77 \text{ \AA}$. Sie ist mit 12 Molekülen besetzt. n_α liegt normal zu c . Die Ringebenen liegen fast genau in der $20\bar{1}$ -Ebene ($\pm 3,5^\circ$). Die CO-Achsen liegen symmetrisch zu b und schließen damit einen Winkel von $36^\circ 54'$ ein. Die Chinonmoleküle sind im Kristall ähnlich wie die Kohlenstoffringe im Graphit in parallelen Ebenen angeordnet. Sie sind nur hier jeweils um $73^\circ 48'$ ($= 2 \cdot 36^\circ 54'$) gegeneinander verdreht und außerdem noch so verschoben, daß der Abstand zwischen zwei Ringen aus zwei Ebenen $2,6 \text{ \AA}$ beträgt (Abb. 1)⁴. Der Abstand der Ringmittelpunkte in zwei benachbarten Ebenen beträgt $3,5 \text{ \AA}$. p-Chinon spaltet sehr vollkommen nach der $20\bar{1}$ -Ebene (Ringe Ebene), so daß es im Hinblick auf die Tatsache, daß b sich verlängert ausbildet, leicht möglich ist, die vorliegende kristallographische Lage zu identifizieren.

³ J. H. Robertson, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 150, 106 (1935).

⁴ Bei Graphit beträgt er $3,4 \text{ \AA}$.

Bei Durchstrahlungsrichtungen parallel und normal zur $20\bar{1}$ -Ebene ist es möglich, die Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht parallel bzw. normal zur Molekülebene einzustellen, wie aus Abb. 2 hervorgeht und noch näher auseinandergesetzt werden wird. Zu diesem Zwecke wurde

I. ein nach 001 ausgebildetes Kristallblättchen um die b -Achse um 30° gedreht, so daß die Strahlachse in die $20\bar{1}$ -Ebene (= Spaltebene) zu liegen kam,

II. ein nach $20\bar{1}$ ausgebildeter Kristall normal zur Blättchenebene durchstrahlt, so daß die beiden CO-Achsen stets rechte Winkel zur Strahlrichtung bilden.

Das langwellige Absorptionsmaximum des p-Chinons bei $\nu' = 2300 \text{ mm}^{-1}$ dürfte wohl der Anregung der π -Elektronen des CO-Chromophors zuzuordnen^{5, 6, 7} sein.

Die Wahrscheinlichkeitsräume der π -Elektronen stellt man sich heute nicht rotationssymmetrisch zur Bindungsachse vor, man nimmt vielmehr allgemein die Ladungsdichte der π -Elektronen bei eben gebauten Molekülen in einer Ebene normal zur Molekülebene an^{8, 9}. Die Verteilung in solchen Ebenen bezieht sich sowohl auf die π -Elektronen der C=C-Bindung im Ring, als auch auf die der Carbonylgruppe, da die örtliche Häufigkeitsverteilung der π -Elektronen im p-Chinon im grundsätzlichen wohl analog dem Benzol¹⁰ oder Graphit¹¹ vorstellbar ist. Es wird sicherlich kein Zufall sein, daß die Ebenenabstände bei Graphit $3,4 \text{ \AA}$ betragen und beim Chinon der kleinste Abstand von Molekülmitte zu Molekülmitte bei benachbarten Ebenen $3,5 \text{ \AA}$ mißt.

Da für die Anregung der absorbierenden Elektronen der elektrische Vektor \mathcal{E} der Lichtschwingung maßgebend ist⁷, wollen wir für die beiden angegebenen Kristalljustierungen I und II die Lage von \mathcal{E} in bezug auf die Absorptionsebenen betrachten.

In beiden Fällen existieren im Kristall zwei mögliche Schwingungsebenen, nämlich parallel und normal zu b , wie aus Abb. 2 hervorgeht und auch aus der Überlegung folgt, daß b Symmetrieachse ist. In der Abb. 2 ist die Elementarzelle des p-Chinons mit schraffierter $20\bar{1}$ -Ebene

⁵ L. Light, Z. physik. Chem. **122**, 414 (1926).

⁶ H. Ley, Handbuch für Physik von Geiger und Scheel. Berlin: Springer-Verlag. 1929.

⁷ G. Scheibe, St. Hartwig und L. Müller, Z. Elektrochem. **49**, 372 (1943).

⁸ H. Ulich, Kurzes Lehrbuch für physikalische Chemie. Dresden und Leipzig: Verlag Th. Steinkopff. 1942.

⁹ F. A. Moelwyn-Hughes, Physical Chemistry (Buch). Cambridge: University Press. 1947.

¹⁰ C. A. Coulson, Endeavour **6**, 42 (1947).

¹¹ L. Pauling, The Nature of chem. Bond, Cornell. New York: University Press. 1945.

in das Indexellipsoid des p-Benzochinons eingezeichnet. Für die Anordnung II ergibt ein Schnitt von 201 oder dazu paralleler Ebenen mit dem Indexellipsoid eine Ellipse, deren Achsen die beiden möglichen Richtungen von \mathfrak{E} angeben. Für Anordnung I liegt der Schnitt senkrecht dazu, \mathfrak{E}_1 fällt wieder mit b zusammen, während \mathfrak{E}_2 normal dazu schwingt. Der durch die Doppelbrechung eintretende Winkel δ zwischen den beiden Strahlenrichtungen ist vernachlässigbar klein¹².

A. Absorptionsmessungen mit Anordnung I.

Das von einem kondensierten Wolframfunken emittierte UV-Licht fiel nach Durchgang durch einen Quarzkondensor auf ein *Nicolsches* Prisma, das in einem Teilkreis drehbar montiert war. Dadurch erreichten wir eine Einstrahlung von linear polarisiertem Licht in das nach Anordnung I justierte Kristallpräparat, wobei beliebige Winkel φ zwischen der Schwingungsebene des polarisierten Lichtes und der Lösungsrichtung des Kristalls eingestellt werden konnten. Das zu jedem Absorptionsspektrum gehörende Vergleichsspektrum wurde derart aufgenommen, daß rotierende Sektorblenden¹³ nach Entfernung des absorbierenden Präparats in den Strahlengang geschaltet wurden, wobei die beim Absorptionsspektrum verwendete Verdrehung des *Nicolschen* Prismas unverändert blieb. Auf diese Weise konnte eine Eigenpolarisation des Spektrographen ausgeschaltet werden. Der maximal bei unserer Anordnung auftretende Meßfehler betrug $\pm 0,03$ in $\log E$.

Abb. 3 gibt nun die bei verschiedenen Winkeln ermittelten Absorptionskurven in natürlichem Maßstab wieder. Gegen die Wellenzahl ν' ($= \frac{1}{\lambda}$) findet sich hier der molare dekadische Extinktionskoeffizient ε aufgetragen, der die auf die Schichtdicken¹⁴ und Konzentrationseinheit (1 m/l) bezogene Extinktion E darstellt.

Definitionsgemäß ist

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d. \quad (1)$$

Den zur Berechnung von ε erforderlichen Konzentrationswert erhielten wir aus der Dichte des p-Benzochinons bei 18° C¹⁵ ($\rho = 1,3031$ g/cm³) zu 12,8 Mol/l.

Die bei $\nu' = 2300$ mm⁻¹ den einzelnen Spektren entnommenen $\log \varepsilon$ -Werte wurden nunmehr gegen φ aufgetragen.

¹² Schätzt man das Verhältnis von $n_\alpha : n_\gamma = 1,5 : 1,7$, so beträgt δ maximal 8° und $\cos^2 8^\circ = 0,9807$, womit der Fehler durch die Vernachlässigung kleiner als 2% bleibt.

¹³ *H. v. Halban, G. Kortüm und B. Szigheti, Z. Elektrochem. 42, 628 (1936).*

¹⁴ Die mikroskopisch gemessene Dicke der Präparate betrug 0,020 bis 0,060 mm.

¹⁵ *J. D'Ans und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin: Springer-Verlag. 1943.*

Abb. 4 (mit Kreisen bezeichnete Punkte) gibt die so erhaltene Funktion wieder. Man erhält somit nach Anordnung I (S. 600) für das Chinon den Effekt anisotroper Lichtabsorption in beträchtlichem Ausmaße. Auf einen derartigen Effekt ist bereits von G. Scheibe⁷ aufmerksam gemacht worden.

Zu einer vorläufigen Interpretierung der erhaltenen Resultate ist folgendes zu sagen:

Das zur Untersuchung verwendete linear polarisierte Licht wird im Kristall in zwei Schwingungsrichtungen zerlegt. Ist \mathcal{E}_0 die Feldstärke

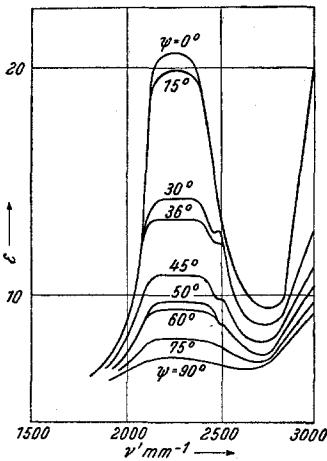


Abb. 3.

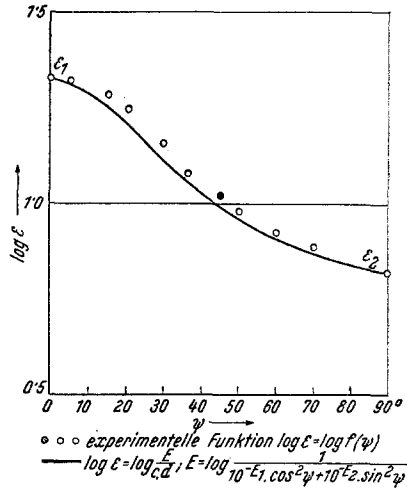


Abb. 4.

im eingestrahlenen Licht, so haben wir nach dem Durchtritt durch die Kristalloberfläche \mathcal{E}_1 und \mathcal{E}_2 senkrecht aufeinander. Dabei gilt für

$$\mathcal{E}_0 = \mathcal{E}_1 \cos \varphi + \mathcal{E}_2 \sin \varphi. \tag{2}$$

Bei richtungsabhängiger Absorption werden beide Vektoren verschieden stark geschwächt. Eine damit auftretende Drehung linear polarisierten Lichtes findet erst beim Zusammentritt der beiden Vektoren nach dem Wiedereintreten in das optisch isotrope Medium statt. Im Kristall bleiben die geometrischen Verhältnisse zwischen Chromophorlagen und Schwingungsrichtung des Lichts unverändert.

Man kann nun die gemessene Winkelabhängigkeit von E (bzw. ϵ) auch rechnerisch erhalten: Formuliert man das Absorptionsgesetz für ein anisotropes Medium zu:

$$I = I_0 \cos^2 \varphi + I_0 \sin^2 \varphi \tag{3}$$

und ist E gleich $\log \frac{I_0}{I}$, so wird daraus durch Umformen

$$E = \log \frac{1}{10^{-E_1} \cos^2 \varphi + 10^{-E_2} \sin^2 \varphi}. \tag{4}$$

Die so erhaltenen Extinktionen E kann man wieder auf Schichtdicken- und Konzentrationseinheit beziehen. Ein Vergleich der nach diesem Ansatz errechneten Abhängigkeit des $\log \epsilon$ von φ mit den gemessenen Werten zeigt, daß die Abweichungen mit Sicherheit innerhalb der Fehlergrenzen der Meßmethodik liegen. Diese betragen unter Berücksichtigung der Ungenauigkeiten in der Dickenmessung $\pm 0,04$ bis $0,05$ in $\log \epsilon$. Die geringen gleichsinnigen Abweichungen zwischen theoretisch errechneten und experimentell bestimmten Werten sind wohl auf die subjektive Auswertung der photographisch erhaltenen Absorptionskurven zurückzuführen. Die bemerkenswert gute Übereinstimmung kommt auch in Tabelle I und Abb. 4 zum Ausdruck.

Tabelle I.
Anordnung I. Anordnung II.

φ°	Log $\epsilon_{\text{exp.}}$	Log $\epsilon_{\text{ber.}}$	φ°	Log $\epsilon_{\text{exp.}}$	Log $\epsilon_{\text{ber.}}$
0	1,32	1,32	0	1,325	1,325
10	1,27	1,27	10	1,32	1,31
20	1,23	1,19	36	1,21	1,20
30	1,15	1,11	45	1,17	1,15
36	1,10	1,08	54	1,13	1,12
40	1,07	1,05	63	1,10	1,10
50	0,98	0,96	90	1,06	1,06
60	0,93	0,92			
70	0,87	0,87			
80	0,85	0,85			
90	0,83	0,83			

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß bei den untersuchten Chinonkristallen ein ultravioletter Pleochroismus auftritt, der dadurch bedingt wird, daß die zu den Schwingungsrichtungen regelmäßig orientierten CO-Chromophore das Licht anisotrop absorbieren. Der CO-Chromophor muß demnach bedeutend intensiver absorbieren, wenn seine Längsachse mit der Schwingungsebene des Lichtes zusammenfällt, als wenn Schwingungsrichtung des Lichtes und Längsachse des Chromophors miteinander einen Winkel einschließen.

B. Absorptionsmessungen mit Anordnung II.

Kristalle, deren Spaltbarkeit und Lage der b -Achse einwandfrei eine Kristallisation nach $20\bar{1}$ ergaben, wurden mit der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Polarisationsapparatur untersucht, indem linear polarisiertes Licht normal auf die Blättchenebene ($20\bar{1}$ -Ebene) auftraf. Auch hier wurde der Winkel zwischen der eingestrahnten Schwingungs-

richtung und der Lösungsrichtung des Kristalls zwischen den Winkeln $\varphi = 0$ und 90° variiert.

Abb. 5 gibt, analog zu Abb. 4, die den einzelnen Spektren bei $\nu' = 2300 \text{ mm}^{-1}$ entnommenen $\log \epsilon$ -Werte als Funktion von φ wieder, sowie die theoretisch berechnete Kurve. Man entnimmt der Abbildung, daß es sich bei der in Anordnung I und II gemessenen Winkelabhängigkeit grundsätzlich um dieselbe Funktion handelt, die sich auch hier nach dem oben entwickelten Ansatz, Formel (4), berechnen läßt (vgl. auch Tabelle 1).

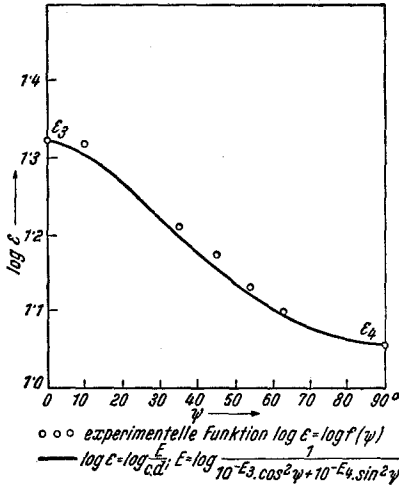


Abb. 5.

Wie im vorangegangenen Kapitel gleichfalls dargelegt wurde, lassen sich auch hier in den Stellungen für $\varphi = 0^\circ$ und $\varphi = 90^\circ$ die zwei Absorptionskoeffizienten ϵ_3 und ϵ_4 ermitteln. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß in den untersuchten Kristallen die beiden CO-Achsen symmetrisch zur Schwingungsrichtung in der 201-Ebene liegen und miteinander einen Winkel von $73^\circ 48'$ einschließen, kann die Tatsache, daß ϵ_3 erheblich größer

ist als ϵ_4 , wohl nur so interpretiert werden, daß die CO-Gruppe in der Tat die stärkste Lichtabsorption zeigt, wenn \mathcal{E} parallel zur Längsachse des Chromophors schwingt.

In Abb. 6 ist die Lage von \mathcal{E}_1 und \mathcal{E}_2 zu den CO-Achsen für die Anordnungen I und II, jeweils in Auf- und Kreuzriß, wiedergegeben. Es sei hier noch einmal hervorgehoben, daß von der grundsätzlichen Annahme ausgegangen wurde, daß die π -Elektronen der CO-Gruppe praktisch nur senkrecht zur Knotenebene angeregt werden können. In den Abb. 6a, b ist die Anregbarkeit der π -Elektronen der CO-Gruppen in schematischer Vereinfachung als Ellipse dargestellt, worauf noch in einem Nachtrag zu dieser Arbeit näher eingegangen werden soll.

Tabelle 2.

	Extinktionskoeffizient	Zahlenwert	Schwingungsrichtung des Lichtstrahls zu b
Gemessen mit Anordnung I	ϵ_1	20,8	parallel (\mathcal{E}_1)
	ϵ_2	6,8	normal
Gemessen mit Anordnung II	ϵ_3	21,2	parallel (\mathcal{E}_1)
	ϵ_4	11,6	normal

In Tabelle 2 sind weiters die mit beiden Anordnungen gemessenen Grenzextinktionskoeffizienten ϵ_1 bis ϵ_4 zusammengestellt. Man ersieht einerseits aus Abb. 6, daß bei beiden Justierungen die Längsachse des Chromophors mit \mathcal{E} den gleichen Winkel ($36^\circ 54'$) einschließt; andererseits zeigt die Tabelle 2, daß die Schwächung von \mathcal{E} in beiden Anordnungen bei $\varphi = 0^\circ$ (ϵ_1, ϵ_3) praktisch gleich groß ist. Setzt man daher die Extinktion proportional $\cos^2 37^\circ$, so ergibt sich im Mittel für die CO-Resonatoren des p-Benzochinons in Richtung der Verbindungsachse C...O ein Extinktionskoeffizient von 16,3, entsprechend der großen Achse der Absorptionsellipse.

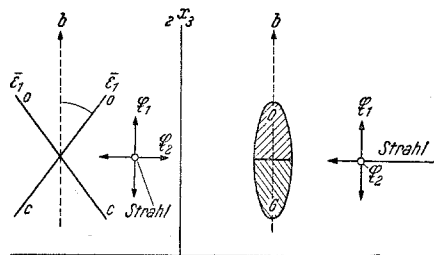


Abb. 6 a.

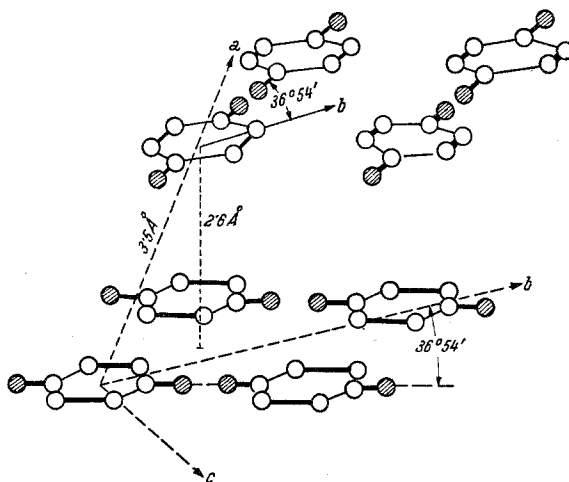


Abb. 6 b.

Eine theoretische Behandlung des hier aufgegriffenen Problems, sowie eine eingehende Diskussion der Extinktionskoeffizienten ϵ_2 und ϵ_4 soll in einem Nachtrag zu dieser Arbeit gebracht werden.

Wir sind dem Vorstand unseres Institutes, Herrn Professor Dr. O. *Kratky*, für die großzügige Förderung und Unterstützung unserer Arbeit, ferner Herrn Dr. *G. Porod* für beratende Diskussionen und dem Vorstand des Mineralogischen Institutes der Grazer Universität, Herrn Professor Dr. *H. Heritsch*, für viele wertvolle Ratschläge aufrichtig zu Dank verpflichtet.