

Richtungsabhängige Ultraviolettabsorption des Carbonylchromophors. II.

Von

J. O. Fixl und E. Schauenstein.

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

(Eingelangt am 2. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Febr. 1950.)

Diskussion der mit Anordnung I und II (siehe I. Teil)
gemessenen Extinktionskoeffizienten ε_1 bis ε_4 .

In der I. Mitteilung wurde dargetan, daß bei verschiedener Lage der C=O-Resonatoren zum Lichtvektor \mathcal{E} verschiedene Extinktionskoeffizienten gemessen werden. Schließen aber C=O-Achse und \mathcal{E} gleich große Winkel ψ ein, wie es bei der Messung von ε_1 und ε_3 ($\psi = 36^\circ 54'$) der Fall war, so muß man gleiche ε -Werte erhalten:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_3 = 21,0 \pm 1,5.$$

Unter der Annahme, daß sich die Anregbarkeit der π -Elektronen in Richtung der C=O-Achse mit dem $\cos^2 \psi$ ändert, ergibt sich für die C=O-Resonatoren des p-Benzochinons in Richtung der Bindungsachse ein Extinktionskoeffizient von $\bar{\varepsilon}_1 = 16,3$.

ε_2 ist unmittelbar der doppelte Wert für die Anregbarkeit in Richtung der kleinen Achse der C=O-Absorptionsellipse und ist hier nur um die bei der angewendeten Justierung infolge Doppelbrechung eintretenden Abweichung von ungefähr 10° zu korrigieren. Setzen wir also $\varepsilon_2 = 2 \cdot \bar{\varepsilon}_2 \cdot \cos^2 10^\circ$, so folgt daraus $\bar{\varepsilon}_2 = 3,5$.

Schließlich zeigt die Abb. 6b (I. Teil), daß der mit Anordnung II gemessene Extinktionskoeffizient ε_4 mit

$$\bar{\varepsilon}_4 = 2 \cdot \bar{\varepsilon}_1 \cdot \cos^2 53^\circ 06'$$

anzusetzen ist. Dieser Extinktionskoeffizient entspricht somit der Projektion der Richtung der großen Achse der Absorptionsellipse auf die horizontale Schwingungsebene. Die folgende Tabelle I stellt die

gemessenen Extinktionskoeffizienten und ihre rechnerische Auswertung nochmals übersichtlich zusammen.

Tabelle 1.

Gemessene Extinkt.-Koeff.	Zahlenwert	Entspricht	$\bar{\varepsilon}_1$	$\bar{\varepsilon}_2$
ε_1	20,8	$2 \cdot \bar{\varepsilon}_1 \cdot \cos^2 37$	16,2	—
ε_2	6,8	$2 \cdot \bar{\varepsilon}_2 \cdot \cos^2 10$	—	3,5
ε_3	21,2	$2 \cdot \bar{\varepsilon}_1 \cdot \cos^2 37$	16,6	—
ε_4	11,6	$2 \cdot \bar{\varepsilon}_1 \cdot \cos^2 53$	16,3	—
Mittel			16,3	3,5

Die Übereinstimmung der aus ε_1 , ε_3 und ε_4 berechneten Werte für $\bar{\varepsilon}_1$ ist bemerkenswert gut und spricht sehr für die Richtigkeit der bisher getroffenen Annahmen. Insbesondere wird die Annahme gerechtfertigt, daß nur die parallel zur π -Ebene schwingenden Lichtvektoren für die Absorption praktisch wirksam werden.

Auswertung auf das Lösungsspektrum.

Die bisherigen Ergebnisse weisen darauf hin, daß die C=O-Gruppe im p-Benzochinon in einer Ellipse mit $\bar{\varepsilon}_1$ und $\bar{\varepsilon}_2$ als Hauptachsen anregbar ist. $\bar{\varepsilon}_1$ und $\bar{\varepsilon}_2$ stellen zwei feste Richtungen im Raum dar. Es wird nur diejenige Komponente von \mathcal{E} für die Anregung verbraucht, die zu den beiden Achsenrichtungen parallel ist. Die Gesamtanregung von $\bar{\varepsilon}_1$ und $\bar{\varepsilon}_2$ ist für eine beliebige, aber feste Lage somit durch die Formel

$$\varepsilon = \bar{\varepsilon}_1 \cdot \cos^2 \psi_1 + \bar{\varepsilon}_2 \cdot \cos^2 \psi_2$$

gegeben. Für regellose Verteilung¹ der C=O-Richtungen, wie sie bei Aufnahmen von Lösungsspektren mit unpolarisiertem Licht auftritt, ist aus dieser Formel über alle Lagen der räumliche Mittelwert zu bilden:

$$\varepsilon_L = 2 \cdot \bar{\varepsilon}_1 \int_0^{\pi/2} \cos^2 \psi \sin \psi \, d\psi + 2 \cdot \bar{\varepsilon}_2 \int_0^{\pi/2} \cos^2 \psi \sin \psi \, d\psi.$$

Tabelle 2.

p-Benzochinon in Heptan	Theoretisch be- rechneter Wert für Lösung
$\log \varepsilon_L = 1,05$ $\log \varepsilon_L = 1,08$	$\log \varepsilon_L = 1,12$

Nach Ausführung der Integration wird

$$\varepsilon_L = \frac{2}{3} \cdot (\bar{\varepsilon}_1 + \bar{\varepsilon}_2).$$

Wie Tabelle 2 zeigt, stimmen berechnete und experimentell ermittelte Werte für $\log \varepsilon_L$ bei 2250 mm^{-1} sehr gut überein, wenn man berücksichtigt,

¹ W. Kuhn, Helv. chim. Acta 31, 1780 (1948).

daß der spektrographische Meßfehler $\pm 0,03$ in $\log \varepsilon$ beträgt und die Dickenmessung der Kristalle sowie die graphische Auswertung weitere Unsicherheiten hervorruft.

Zusammenfassung Teil I und II.

Es sei hier ausdrücklich bemerkt, daß sich die aus den experimentellen Größen ε_1 bis ε_4 in einem versuchsweisen Ansatz rechnerisch abgeleiteten Extinktionskoeffizienten $\bar{\varepsilon}_1$ und $\bar{\varepsilon}_2$ lediglich auf die speziellen Absorptionseigenschaften der C=O-Gruppen im p-Benzochinon beziehen und daß an eine Verallgemeinerung auf den C=O-Chromophor in anderen Substanzen sicher nicht zu denken ist.

Die Frage, ob es sich bei der langwelligen Vorbande des Chinon-spektrums nur um eine Teilbande der Gesamtanregung des chinoiden Systems handelt, oder ob diese Bande dem speziellen C=O-Übergang zuzusprechen ist, ist heute noch nicht mit völliger Sicherheit entschieden. Es spricht jedoch eine Reihe von Untersuchungen dafür, daß das Band bei $\nu' = 2250 \text{ mm}^{-1}$ den π -Elektronen der C=O-Gruppe zuzuordnen ist. In diesem Zusammenhang sind Arbeiten von G. Scheibe², M. Pestemer³ (Acetophenon, Benzophenon), A. v. Kiss und G. Auer⁴ (Salicylaldehyd-äthylendiimin), E. Hertel⁵ sowie H. Ley und Mitarbeiter⁶ (Phoron) zu nennen, aus denen übereinstimmend hervorgeht, daß die C=O-Gruppe auch in konjugierter Stellung zu aromatischen Systemen als selbständiger Chromophor wirken kann.

Zusammenfassend ergibt sich somit folgendes: Sind für einen „linearen“ Chromophor (C=C, C=N, C=O) die beiden Hauptabsorptionsachsen bekannt, so besteht die Möglichkeit, aus der Größe eines bei regelmäßiger Chromophoranordnung auftretenden Anisotropieeffektes der Lichtabsorption die Chromophorlagen zu berechnen. Dies gilt unmittelbar natürlich nur unter der Voraussetzung, daß der Einbau der chromophoren Gruppe in die betreffende Substanz (orientiertes Eiweißmolekül, Kristall) die Absorptionseigenschaften nicht verändert. Dies kann beispielsweise durch Vergleich der Absorption des eingebauten Chromophors mit dem Lösungsspektrum überprüft werden. Stimmen beide nicht überein, so muß ein entsprechender Modellkörper untersucht werden.

Eindeutige Lagebestimmungen können nach unseren Erfahrungen durch die Absorptionsspektrographie mit linear polarisiertem Licht ohne

² G. Scheibe, St. Hartwig und L. Müller, Z. Elektrochem. **49**, 372 (1943).

³ M. Pestemer, T. Langer und F. Manchen, Mh. Chem. **68**, 550 (1936).

⁴ A. v. Kiss und G. Auer, Z. physik. Chem., Abt. A **189**, 344 (1941).

⁵ E. Hertel und M. Schinzel, Z. physik. Chem., Abt. B **48**, 289 (1941).

⁶ H. Ley, Handbuch der Physik von H. Geiger und K. Scheel, Bd. XXI. Berlin: Springer-Verlag. 1929.

Zuhilfenahme anderer Methoden (Röntgenstrukturanalyse, Dielektrizitätsmessungen und ähnliches) nur durchgeführt werden, wenn die Bindungsachse eines solchen Chromophors mit der Schwingungsrichtung des linear polarisierten Lichtes zusammenfällt oder sehr kleine Winkel einschließt ($\pm 10^\circ$). In allen Fällen dieser Art sind zwischen zwei senkrecht zueinander polarisierten Spektren Unterschiede in der Größenordnung von 1 : 5 in ϵ zu erwarten. Geringere Anisotropieeffekte lassen stets auf Schräglagen schließen, deren Realisierbarkeit dann im Verein mit den Ergebnissen der anderen Methoden und nach Maßgabe der sterischen Möglichkeit zu diskutieren ist. Aus den so als möglich ausgesonderten Lagen kann man bei Kenntnis der in dieser Arbeit ermittelten Absorptionsachsen die wahrscheinlichste Lage herausgreifen. Die gleichfalls gemessene Winkelabhängigkeit der Bande eines anisotrop absorbierenden Resonators im festen, optisch anisotropen Medium läßt einen weiteren Beitrag zur Kenntnis der Absorptionsverhältnisse in Kristallen, bzw. doppelbrechenden Präparaten erwarten und ist für den Nachweis bisher unbekannter Chromophore, z. B. in Faserproteinen⁷⁻⁹, von Bedeutung.

⁷ E. Schauenstein, J. O. Fixl und O. Kratky, Mh. Chem. 80, 194 (1949).

⁸ E. Schauenstein, Mh. Chem. 80, 870 (1949).

⁹ J. O. Fixl, O. Kratky und E. Schauenstein, Mh. Chem. 80, 439 (1949).