

**Über die Bestimmung der Richtung von  
Übergangsmomenten in länglichen Molekülen  
aus Messungen des IR-Dichroismus, 7. Mitt.\*\*:**

Kritische Untersuchungen zum Orientierungsgrad  
von Molekülen in gestreckten Polymeren

**Günther Bauer\*** und **Hans Mikosch**

Institut für Allgemeine Chemie, Technische Universität Wien,  
A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 28. März 1979. Angenommen 23. Mai 1979)

*Determination of the Direction of Transition Moments in Oblong Molecules by  
Measurement of IR-Dichroism, VII: Critical Investigation of the Degree of  
Orientation of Molecules in Stretched Polymers*

The dichroism of the  $\nu$ -NH band in carbazole, 3-indoleacetic acid, 3-indolepropionic acid, 3-indolebutyric acid and of the  $\nu$ -CN band in terephthalonitrile—all embedded in polyethylene foils—has been measured. The specimens were prepared in an extruder by melting polyethylene together with the compounds.

By the aid of a recently derived improved relation between extension ratio of the foils and degree of orientation (containing a parameter molecular length/molecular diameter<sup>1</sup>) which is applicable also to molecules with small linear extension, directions of transition moments could be calculated in excellent agreement with theoretical values. It is necessary however to perform the measurements on bands from non-crystalline regions of the embedded molecules.

(*Keywords:* 3-Indoles; IR-Dichroism; Molecular orientation; Stretched polymers; Terephthalo nitrile)

### Einleitung

Eine experimentell einfach durchzuführende und deshalb häufig angewandte Methode zur Orientierung von länglichen Molekülen besteht darin, die zu untersuchenden Moleküle in Kunststofffolien einzubetten und die Folien zu strecken. Die dabei stattfindende teilweise

\*\* Herrn o. Prof. Dr. Anton Maschka zum 65. Geburtstag gewidmet.

Ausrichtung der Moleküllängsachsen in die Streckrichtung kann mit Hilfe einer einfachen Modellvorstellung<sup>2</sup> mathematisch beschrieben werden. Es ergibt sich der folgende Zusammenhang zwischen dem Dehnungsverhältnis  $v$  (Verhältnis der Folienlängen nach dem Dehnen und vor dem Dehnen) und dem Ausmaß der Orientierung  $\overline{\sin^2 \alpha}$  (dem Mittelwert von  $\sin^2 \alpha$  über alle eingebetteten Moleküle, wobei  $\alpha$  der Winkel zwischen einer Moleküllängsachse und der Dehnungsrichtung ist):

$$\overline{\sin^2 \alpha} = \frac{v^3}{(v^3-1)^{3/2}} \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin v^{-3/2} - \frac{(v^3-1)^{1/2}}{v^3} \right). \quad (1)$$

Das so berechnete Ausmaß der Orientierung kann in der bekannten<sup>3,4</sup>, für einachsigt orientierte Moleküle geltenden Beziehung

$$A = \frac{\overline{\cos^2 \theta \cos^2 \alpha} + 1/2 \overline{\sin^2 \theta \sin^2 \alpha}}{1/2 \overline{\cos^2 \theta \sin^2 \alpha} + 1/4 \overline{\sin^2 \theta (\cos^2 \alpha + 1)}}, \quad (2)$$

verwendet werden und ermöglicht es, aus dem dichroitischen Verhältnis  $A$  einer Absorptionsbande den Winkel  $\theta$  zwischen Moleküllängsachse und der Richtung des Übergangsmoments zu ermitteln.

Die Beziehung (1) liefert sehr gute Ergebnisse, wenn die eingebetteten Moleküle eine hinreichend große Längsausdehnung besitzen<sup>5</sup>, das Ausmaß der Orientierung fällt aber deutlich zu groß aus, wenn die Moleküle nur wenig langgestreckt sind. Es wurde deshalb der Versuch gemacht, durch zusätzliche Einführung eines Parameters  $a/b$  — dem Verhältnis von Moleküllänge zu Moleküldurchmesser — das Modell so zu verfeinern, daß es auch auf wenig langgestreckte Moleküle anwendbar wird<sup>1</sup>.

Analog zur Gl. (1) ergab sich:

$$\overline{\sin^2 \alpha} = 1/2 + 1/4 \int_0^{\pi} \frac{B \sin^3 \alpha - A \sin \alpha}{[(A \cos^2 \alpha - B \sin^2 \alpha)^2 + 4 \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha]^{1/2}} d\alpha, \\ A = \frac{v^{3/2}(a/b)^2 + v^{-3/2}}{(a/b)^2 + 1}, \quad B = \frac{v^{-3/2}(a/b)^2 + v^{3/2}}{(a/b)^2 + 1}. \quad (3)$$

Gl. (3) wird im Grenzfall unendlich dünner Moleküle ( $a/b = \infty$ ) identisch mit Gl. (2).

Zur Feststellung der Leistungsfähigkeit von Gl. (3) wurden an Molekülen verschiedener Länge, für welche Richtungen von Übergangsmomenten bekannt sind, dichroitische Messungen vorgenommen. Untersucht wurden Carbazol (1), 3-Indolessigsäure (2), 3-Indolpropionsäure (3), 3-Indolbuttersäure (4) und Terephthalsäuredinitril (5).

### Experimenteller Teil

Die Herstellung beladener Folien erfolgte durch Verschmelzen der Substanzen mit einem Granulat aus Hochdruck-Polyethylen in einem Extruder (Mischungsverhältnis 1:30 bis 1:50, 125—150 °C) und Auspressen der Masse durch eine Schlitzdüse zu etwa 5 cm breiten und 0,5 mm dicken Bändern. Solcherart hergestellte Folien lassen sich bis zum 6<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-fachen ihrer ursprünglichen Länge dehnen.

In den Verbindungen (1—4) wurde der Dichroismus im Absorptionsbereich der NH-Valenzschwingung (3 300—3 500 cm<sup>-1</sup>) gemessen. Die in Polyethylen eingeschmolzenen Substanzen zeigen in diesem Bereich zwei Peaks: Peak K 3 390—3 419 cm<sup>-1</sup> und Peak L 3 482—3 489 cm<sup>-1</sup>. In hochverdünnten CHCl<sub>3</sub>- und CCl<sub>4</sub>-Lösungen der vier Verbindungen tritt jeweils nur der Peak L auf (3 479—3 484 cm<sup>-1</sup>), in KBr-Preßlingen und in dünnen kristallinen Filmen (hergestellt durch Aufschmelzen von Substanz auf KBr-Platten) hingegen nur der Peak K (3 394—3 418 cm<sup>-1</sup>).

Es ist sehr wahrscheinlich, daß der nach dem Einbetten in die Folien auftretende Peak K von kristallisierter Substanz herrührt und Peak L von „freien“, im Polyethylen gelösten Molekülen.

Bei Raumtemperaturen ist Peak K wesentlich größer als Peak L; mit steigender Temperatur der Folien nimmt die Größe von Peak K ab, während gleichzeitig Peak L wächst. Diese Änderung ist reversibel. Der Effekt läßt sich an ein und derselben Probe mehrmals wiederholen. Beim Dehnen der Folien nimmt die Größe von Peak K auf Kosten der Größe von Peak L etwas zu.

Peak L zeigt schon qualitativ den theoretisch zu erwartenden Dichroismus: Starken  $\sigma$ -Dichroismus in **1**, **2** und **4** und mäßigen  $\sigma$ -Dichroismus in **3**; Peak K dagegen mittelstarken  $\pi$ -Dichroismus in **1—3** und schwachen  $\sigma$ -Dichroismus in **4**. Der hier auftretende  $\pi$ -Dichroismus wäre im Zusammenhang mit frei beweglichen Molekülen überhaupt nicht zu verstehen. Auch wenn die Orientierung nicht das erwartete Ausmaß erreicht, müßte dennoch  $\sigma$ -Dichroismus — natürlich weniger stark ausgeprägt — zu beobachten sein. Mit der Annahme, daß der Peak K von kristallisierter Substanz herrührt, wird auch der  $\pi$ -Dichroismus plausibel, weil sich die Kristallite ganz anders orientieren können als freie Moleküle.

Die Verbindungen **2—4** liegen sowohl in Lösung als auch im Kristall in dimerer Form vor (vgl. *Britts* und *Gum*<sup>6</sup>).

Die dem Peak L zuzuordnende Grundschiwingung ist im wesentlichen eine Schwingung des H-Atoms der NH-Gruppe gegen den Molekülrest in Richtung der N—H-Verbindungsline, wobei sich die Abstände der übrigen Atome des Moleküls nur sehr wenig ändern. In diesem Fall ist die NH-Valenzrichtung praktisch auch die Richtung des Übergangsmoments.

In **5** wurde der Dichroismus der CN-Valenzschwingungsbande (2 229 cm<sup>-1</sup>) gemessen. Auch hier ist die zuzuordnende Grundschiwingung praktisch eine reine Valenzschwingung, so daß das betreffende Übergangsmoment wiederum mit der Valenzrichtung zusammenfällt.

Es können somit die Winkel  $\theta$  zwischen Moleküllängsachse und den Übergangsmomenten aus den bekannten Molekülstrukturen berechnet werden. Bei den nicht starren Molekülen **2—4** wurde dabei angenommen, daß sie in den gedehnten Folien in gestreckter Form vorliegen. Die Moleküllängsachsen wurden — wie schon früher<sup>5</sup> — in etwas willkürlicher Weise als die Achsen der kleinsten, die Moleküle umschreibenden Zylinder festgelegt.

Als „Moleküldurchmesser“  $b$  im Parameter  $a/b$  wurde der Durchmesser

eines Zylinders, dessen Stirnfläche gleich dem mittleren Molekülquerschnitt ist, eingesetzt.

In Tab. 1 sind für die untersuchten Schwingungen die genaue Lage des Peak-Maximums und die berechneten  $\theta$ -Werte sowie die Werte von  $a/b$  zusammengestellt.

Tabelle 1. *Peakmaxima und aus den Molekülstrukturen berechnete Werte  $\theta$  und  $a/b$*

Substanz	$a/b$	Schwingung	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	$\theta$ (°)
Carbazol	2,3	$\nu$ -NH	3482	90
3-Indolessigsäure	4,3	$\nu$ -NH	3481	75
3-Indolpropionsäure	4,6	$\nu$ -NH	3488	57
3-Indolbuttersäure	5,3	$\nu$ -NH	3481	72
Terephthalsäure-dinitril	2,4	$\nu$ -CN	2229	0

Die dichroitischen Messungen erfolgten an einem Doppelstrahl-Gitterspektrographen (Perkin Elmer 225) mit Drahtgitterpolarisator. Die Folien wurden in sehr massive rechteckige Stahlrahmen eingespannt und mit diesen in den Strahlengang gebracht. Das Polyethylenspektrum konnte durch Einsetzen einer gedehnten „leeren“ Folie in den Vergleichsstrahl weitgehend kompensiert werden. Die Anordnung der Folien war senkrecht zum IR-Strahl unter einem Winkel von 45° zwischen der Dehnungsrichtung und der Richtung der Monochromatorspalte. Bei dieser Anordnung gelingt es am besten, die Einflüsse der Eigenpolarisation des Spektrographen auszuschalten<sup>7</sup>. Die Grenzflächen der aus der Schmelze gezogenen Folie sind hinreichend uneben, so daß keine störenden Interferenzen auftreten. Das früher<sup>5</sup> bisweilen notwendige Herausdrehen der Folien aus der Strahlnormalen konnte daher entfallen.

Zur Berechnung der dichroitischen Verhältnisse wurden die integralen Extinktionen herangezogen. Die numerische Berechnung der Peakflächen und alle anderen Rechnungen wurden mit Hilfe eines programmierbaren Tischrechners (Compucorp 327) durchgeführt.

Die Ermittlung der Dehnungsverhältnisse der Folien erfolgte indirekt über die Bestimmung des dichroitischen Verhältnisses von Banden des Polyethylens. Im Polyethylenspektrum finden sich 5 Banden, die wahlweise als Standardbanden herangezogen werden können<sup>3</sup>. Die Lage der Maxima dieser Banden und die zugehörigen  $\theta$ -Werte sind der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen:

$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	3642	3600	2525	2016	1715
$\theta$ (°)	43,6	80,4	67,3	23,7	71,4

Aus dem dichroitischen Verhältnis einer dieser Banden und dem zugehörigen  $\theta$ -Wert läßt sich mit den Gl. (1) und (2) das Dehnungsverhältnis  $v$  berechnen. Die Methode ist viel genauer als die Bestimmung des Dehnungsverhältnisses aus Längenmessungen, weil sich die Folien nicht gleichmäßig dehnen lassen.

Es wurde an jeder der 5 Verbindungen eine größere Zahl von Messungen durchgeführt.

Tabelle 2. *Meßdaten und Ergebnisse*

Dehnungs- verhältnis $v$	$\sin^2 \alpha$	Dichroitisches Verh. $A$ gemessen	berechnet
Carbazol			
3,16	0,438	0,789	0,561
5,20	0,411	0,524	0,518
5,59	0,409	0,533	0,515
5,69	0,409	0,437	0,514
6,07	0,407	0,486	0,512
6,13	0,407	0,660	0,511
6,21	0,407	0,386	0,511
6,26	0,406	0,474	0,510
6,27	0,406	0,354	0,510
$\theta = 88,9^\circ$			
3-Indolessigsäure			
1,81	0,453	0,813	0,671
2,54	0,358	0,548	0,546
2,74	0,341	0,509	0,523
4,58	0,266	0,412	0,437
5,26	0,255	0,349	0,424
6,07	0,247	0,442	0,415
$\theta = 73,9^\circ$			
3-Indolpropionsäure			
4,60	0,254	0,753	0,885
4,64	0,253	0,965	0,884
4,92	0,248	0,763	0,883
5,21	0,244	0,849	0,882
5,31	0,242	1,047	0,882
5,38	0,242	1,165	0,881
5,44	0,241	0,752	0,881
5,64	0,239	0,972	0,881
5,67	0,238	0,738	0,880
$\theta = 57,4^\circ$			
3-Indolbuttersäure			
2,33	0,362	0,688	0,643
3,95	0,251	0,597	0,534
4,38	0,238	0,465	0,522
4,73	0,230	0,526	0,513
5,29	0,220	0,448	0,505
5,43	0,218	0,388	0,503
5,65	0,215	0,572	0,500
5,70	0,215	0,681	0,500
5,86	0,213	0,323	0,498
$\theta = 68,3^\circ$			

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Dehnungs- verhältnis $v$	$\overline{\sin^2 \alpha}$	Dichroitisches Verh. $A$	
		gemessen	berechnet
Terephthalsäuredinitril			
2,64	0,447	1,69	2,47
3,41	0,420	2,52	2,75
4,02	0,409	2,41	2,88
4,33	0,405	3,88	2,92
4,68	0,402	2,40	2,97
5,76	0,395	3,02	3,05
5,99	0,394	3,81	3,06
6,04	0,394	2,78	3,07
6,18	0,393	3,58	3,07
6,36	0,393	2,89	3,08
6,60	0,392	2,33	3,09
6,61	0,392	3,32	3,09
$\theta = 2,9^\circ$			

Tabelle 3. Vergleich der aus den Molekülstrukturen mit den aus dem Dichroismus ermittelten  $\theta$ -Werten

Substanz	$\theta$ ( $^\circ$ ) aus Molekül- struktur	$\theta$ ( $^\circ$ ) aus Dichroismus	
		$\overline{\sin^2 \alpha}$ aus Gl. (3)	$\overline{\sin^2 \alpha}$ aus Gl. (1)
Carbazol	90	88,9	65,0
3-Indolessigsäure	75	73,9	68,8
3-Indolpropionsäure	57	57,4	56,5
3-Indolbuttersäure	72	68,3	65,5
Terephthalsäure- dinitril	0	2,9	35,7

### Ergebnisse

Die Berechnung von  $\theta$  aus einer Reihe von Messungen erfolgte wie früher<sup>2</sup> mit Hilfe der Ausgleichsrechnung. Die Meßdaten, die ermittelten Winkel  $\theta$  und die mit Hilfe der Ausgleichskurve berechneten dichroitischen Verhältnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Die Folien zeigen ohne Dehnung keinen Dichroismus; bei ihrer Herstellung findet also noch keine Orientierung der Moleküle statt.

Die Übereinstimmung der aus den dichroitischen Messungen mit der Ausgleichsrechnung erhaltenen  $\theta$ -Werte mit den aus den Molekülstrukturen berechneten  $\theta$ -Werten ist unerwartet gut, wenn man bedenkt, daß der Gl. (3) zur Berechnung des Ausmaßes der Orientierung

doch stark formalistische Ansätze zugrunde liegen. Die bei sehr langgestreckten Molekülen (z. B. bei Polymeren) zur Berechnung von  $\overline{\sin^2 \alpha}$  gut anwendbare Gl. (1) würde dagegen im vorliegenden Fall versagen. Tab. 3 zeigt eine Zusammenstellung der  $\theta$ -Werte.

Die angewandte Methode zur Orientierung von Molekülen für dichroitische Messungen dürfte durch die Verbesserung des Modells für den Ausrichtungsvorgang wesentlich an Bedeutung gewinnen.

Bei der Herstellung von Proben durch Einschmelzen der Substanzen in Polyethylen ist zu beachten, daß die Moleküle in der Folie in Form von Kristalliten vorliegen können, die sich beim Dehnen der Folien ganz anders verhalten als Einzelmoleküle.

Wir danken Herrn o. Prof. Dr. *Anton Maschka* herzlich für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit.

Das IR-Spektrometer wurde in dankenswerter Weise vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung zur Verfügung gestellt.

### Literatur

- <sup>1</sup> *G. Bauer*, Mh. Chem. **110**, 1435 (1979).
- <sup>2</sup> *G. Bauer*, Mh. Chem. **102**, 1789 (1971).
- <sup>3</sup> *R. D. B. Fraser*, J. Chem. Physics **28**, 1113 (1958).
- <sup>4</sup> *G. Bauer*, Mh. Chem. **102**, 1782 (1971).
- <sup>5</sup> *G. Bauer*, Mh. Chem. **102**, 1797 (1971).
- <sup>6</sup> *K. Britts* und *P. Gum*, Acta Cryst. **17**, 496 (1964); ref. in Structure Reports **29**, 726 (1964).
- <sup>7</sup> *R. D. B. Fraser* und *E. Suzuki*, Spectrochim. Acta **21**, 615 (1965).
- <sup>8</sup> *H. Mikosch*, Diplomarbeit, Technische Universität Wien, 1976.