

NOTIZEN

Bestimmung der Orientierung und der Oszillatorenlagen anisotrop adsorbierter Molekeln mittels UV- und IR-Absorption im polarisierten Licht

VON JULIUS KERN

Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. 17 a, 271—272 [1962]; eingegangen am 6. Februar 1962)

Bei Molekülen niedriger Symmetrie ist die Absorption und Emission von Licht im allgemeinen richtungsabhängig. Eine Untersuchung dieser Anisotropie liefert die Kenntnis der Polarisationsrichtung der Absorptions- oder Emissionsbanden, d. h. der Orientierung der mit dem jeweiligen Elektronenübergang verknüpften Übergangsmomente. In der Praxis erfordert die Bestimmung der Richtungsabhängigkeit das Vorliegen einer (ständigen oder kurzzeitigen) Ordnung der absorbierenden oder emittierenden Moleküle. Die Ordnung kann eine dreidimensionale (z. B. Kristall) oder eine eindimensionale (z. B. Ausrichtung von Dipolmolekülen im elektrischen Feld) sein. Eindimensionale Ordnungen sind gewöhnlich ausreichend für Untersuchungen an den langwelligen Absorptionsbanden von π -Elektronenmolekülen, da die Übergänge der π -Elektronen nur in der Molekülebene erfolgen.

Die meisten Experimente zur Bestimmung der Polarisationsrichtung¹ liefern relative Ergebnisse, d. h. die Richtungen der Übergangsmomente aller Banden sind bezogen auf die Polarisation einer bestimmten Bande, die manchmal durch die besonderen Gegebenheiten des Experimentes ausgewählt ist (Beispiel: Fluoreszenzfähige Bande bei der Fluoreszenzpolarisation). Aus einer derartigen Relativmethode wird eine absolute, wenn die wirkliche Lage der Moleküle im Ordnungssystem bekannt, d. h. wenn die Oszillator-Richtung der Bezugsbande eindeutig bestimmbar ist. Umgekehrt kann bei Kenntnis der Oszillatoren-Lage aus solchen Messungen auf die Lage der Moleküle im Ordnungssystem geschlossen werden.

Eines der relativen Verfahren geht von der Möglichkeit aus, die zu untersuchende Substanz in ein verstreckbares Substrat (Fasern, Kunststoff-Filme) an- oder einzulagern. Der bei der Verstreckung erzielbare hohe (eindimensionale) Ordnungsgrad der meist hochpolymeren Molekeln der Unterlage überträgt sich auf die Moleküle der eingelagerten, zu untersuchenden Verbindung. Mißt man nun mit polarisiertem Licht die Absorption, so erhält man für in bezug auf die Reck-

richtung verschieden polarisiertes Meßlicht in den einzelnen Banden unterschiedliche Extinktionswerte, aus deren Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung sich Rückschlüsse auf die gegenseitige Orientierung der Übergangsmomente ergeben. Durch Kombination von derartigen Messungen im ultravioletten mit solchen im infraroten Spektralbereich konnte das Verfahren nun zu einer absoluten Methode ausgebaut werden. Dazu ermittelt man zunächst die Anisotropie einer Schwingungsbande mit bekanntem, im Molekül fixiertem Übergangsmoment und anschließend die Anisotropie der UV-Banden, d. h. man legt die Lage der elektronischen Oszillatoren relativ zum Schwingungsozillator fest.

Im einzelnen müssen dabei folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Die zu untersuchende Verbindung muß das Trägermaterial gut anfärben, da für die Ultrarotmessungen möglichst hohe Konzentrationen und geringe Trägerschichtdicken erforderlich sind.

2. Die Moleküle der zu untersuchenden Verbindung müssen langgestreckt gebaut sein, da „runde“ Moleküle beim Reckprozeß nicht ausgerichtet werden.

3. Das Trägermaterial muß a) im UV und b) im Frequenzbereich der fraglichen Schwingungsbande auch im IR gut lichtdurchlässig sein.

4. Die zu untersuchende Schwingungsbande muß a) in einem Frequenzbereich liegen, in dem Überlagerungen durch Schwingungsbanden des Restmoleküls und der Trägersubstanz minimal sind, außerdem muß b) ihre Übergangsmoment-Richtung bekannt und in eindeutiger Weise im Molekül festgelegt sein.

Geeignet im Sinne der letzten Forderung sind Gruppierungen mit einer Dreifachbindung, z. B. $\text{—C}\equiv\text{N}$ oder $\text{—C}\equiv\text{CH}$. Sie sind in eindeutiger sterischer Anordnung am Restmolekül fixiert und die Frequenzlage ihrer Streckschwingungsbanden ist eine solche, daß Überlagerungen durch Schwingungsbanden aus dem Einfach- und Doppelbindungsbereich weitgehend ausgeschlossen sind.

Zur Überprüfung der Methode untersuchten wir das *p*-Dimethylaminobenzonitril, von dem sowohl ein relatives, aus der Fluoreszenzpolarisation erhaltenes² wie auch ein absolutes Meßergebnis aus der Untersuchung des durch Ausrichtung im elektrischen Feld erzeugten Dichroismus³ vorliegen. In der Abb. 1 sind die Ergebnisse unserer Messungen zusammengestellt. Kurve A zeigt, daß die Extinktion im $\text{—C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingungsbereich maximal ist bei Messung mit in der Reckrichtung der als Träger verwendeten Polyamidfolie polari-

¹ Eingehendere Zusammenstellung bei F. DÖRR u. M. HELD, *Angew. Chem.* **72**, 287 [1960]. — H. LABHART, *Chimia* **15**, 20 [1961]. — A. C. ALBRECHT, *J. Mol. Spectroscopy* **6**, 84 [1961].

² H. ZIMMERMANN u. N. JOOP, Privatmitteilung, vgl. auch Anm.⁴.

³ J. CZEKALLA u. G. WICK, *Z. Elektrochem.* **65**, 731 [1961].



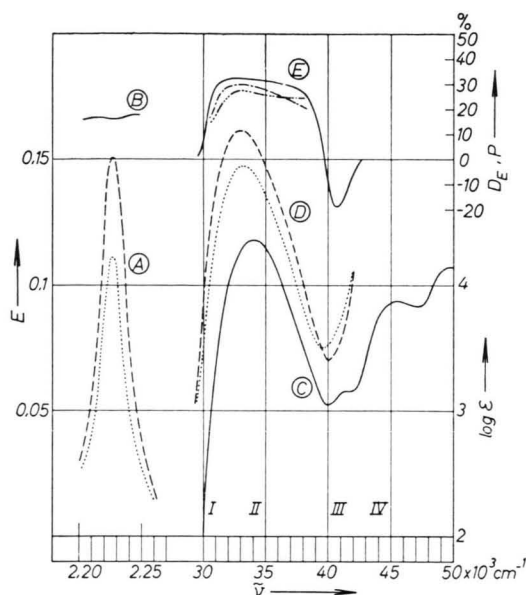


Abb. 1. Überprüfung des Verfahrens am *p*-Dimethylaminobenzonitril. A) Anisotropie der $\text{—C}\equiv\text{N}$ -Streckbande auf Polyamid-Folie (— — — elektr. Vektor $\mathcal{E} \parallel$ Reckrichtung *R*, ····· $\mathcal{E} \perp R$); B) IR-Dichroismus $D_E = \frac{(E \parallel + E \perp)}{(E \parallel - E \perp)}$, berechnet aus A); C) UV-Absorption in Äthanol ($c=10^{-4}$ Mol/l, $+20^\circ\text{C}$); D) UV-Anisotropie auf gerecktem Polyamid (— — — $\mathcal{E} \parallel R$, ····· $\mathcal{E} \perp R$); E) Fluoreszenzpolarisationsgrad *P* (— · — · — eigene Messung, — · — · — nach JOOP und ZIMMERMANN) sowie Dichroismus D_E aus Kurve D) (——).

siertem Licht. (Die IR-Absorption der Folie wurde durch Vergleich mit einer entsprechend behandelten Leerfolie eliminiert. Zur Messung diente ein Perkin-Elmer-IR-Einstrahlgerät mit Kompensationseinrichtung und AgCl-Platten-Polarisator.) Das Übergangsmoment des Schwingungsübergangs liegt somit parallel zur Reckrichtung und die langen Achsen der Moleküle sind im Mittel ebenfalls in dieser Richtung orientiert. Die entsprechende anisotrope UV-Messung ist durch Kurve D wiedergegeben. In der gleichen Richtung wie das Moment der Schwingungsbande liegen die Momente der UV-Banden II und IV, während die Übergänge I

und III entgegengesetztes Verhalten zeigen. Unter Zuhilfenahme der durch die Molekülsymmetrie gegebenen Auswahlregeln erhält man so für die Oszillatoren II und IV eine zur Verbindungslinie der Substituenten parallele und für I und II dazu senkrechte Anordnung. Das Ergebnis ist in Übereinstimmung mit dem Befund von CZEKALLA und WICK³ aus der Bestimmung des elektrisch induzierten Dichroismus. Diese Autoren finden für die Bande II ebenfalls Orientierung in der Längsachse des Moleküls.

Ein etwas eigentümliches Verhalten des in Abb. 1 in den Kurven E mit eingezeichneten Fluoreszenzpolarisationsgrades — die Kurve beginnt im Langwelligen sehr tief, um dann erst auf die für die fluoreszenzfähige Bande zu erwartende volle Höhe anzusteigen — findet nach LIPPERT und Mitarbb.⁴ seine Erklärung im Vorliegen zweier fluoreszenzfähiger Anregungszustände (entsprechend den Banden I und II), von denen nur der kurzwellige für die Messung benützt wurde.

Dem absoluten Folienverfahren zugänglich sind im Prinzip alle die Bedingungen 1., 2. und 4. erfüllenden Nitrile und Alkine sowie die Polyacetylene. Einen zusätzlichen Vorteil der Methode sehen wir in der Übertragbarkeit der an einer Molekülarart gewonnenen Ergebnisse, z. B. über die Orientierung der Moleküle in der gestreckten Folie, auf weitere, ähnlich gebaute Substanzen, für die gemäß Bedingung 4. eine Ultrarotmessung mit polarisiertem Licht nicht aussichtsreich erscheint. So ist z. B. die intensive langwellige Bande des *p*-Nitranilins in der Reckrichtung polarisiert. Unter der Annahme, daß dieses Molekül beim Strecken der Folie in gleicher Weise ausgerichtet wird wie das analog gebaute *p*-Aminobenzonitril, ergibt sich auch hier eine Orientierung des entsprechenden Oszillators in Richtung der Substituenten, wie sie auch von CZEKALLA und WICK³ sowie durch Anisotropiemessungen am Kristall von TANAKA⁵ gefunden wurde. Über weitere Polarisationmessungen an Benzolderivaten soll an anderer Stelle berichtet werden.

Die Untersuchungen wurden ermöglicht durch ein Stipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft, wofür an dieser Stelle besonders gedankt sei. Weiterhin danke ich Herrn Prof. G. SCHEIBE und Herrn Dr. F. DÖRR für wertvolle Diskussionen, sowie Herrn Dr. F. FEICHTMAYR für die freundliche Überlassung der Polyamid-Folien.

⁴ E. LIPPERT, W. LÜDER, F. MOLL u. W. NÄGELE, *Angew. Chem.* **73**, 695 [1961].

⁵ J. TANAKA, *J. Chem. Soc., Japan* **79**, 1379 [1958].