

Über den Einfluß der zwischenmolekularen Wechselwirkung auf das Raman-Spektrum von Chloroform

L. M. WOLIŃSKI, Z. TRUMPAKAI

Institut für Experimentalphysik, Pädagogische Hochschule, Gdańsk

und J. SOKOŁOWSKI, Z. SMIATACZ

Institut für Organische Chemie, Pädagogische Hochschule, Gdańsk

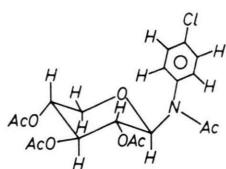
(Z. Naturforschg. 24 a, 1544—1546 [1969]; eingegangen am 24. Dezember 1968)

Beim Chloroform und einigen Chloroform-Lösungen wurden die differentiellen Intensitäten und Profile der Raman-Linien und ihre Verschiebungen gegenüber den Linien des reinen Chloroforms untersucht und daraus Schlüsse bezüglich der Änderung der Polarisierbarkeit und der Bindungsmomente des Chloroforms durch die zwischenmolekularen Wechselwirkungen gezogen.

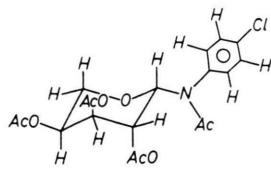
Bekanntlich ändert sich das IR-¹ und Raman-Spektrum^{2,3} von Lösungsmitteln durch die Wechselwirkung des Lösungsmittels mit gelösten Substanzen. So verschiebt sich die Frequenz der charakteristischen Schwingung der C—H-Bindung des Chloroforms bei Anwesenheit von Äthyläther oder Dioxan zu kleineren Werten². Eine Verschiebung in entgegengesetzter Richtung wurde bei Anwesenheit von Phosphoroxychlorid beobachtet. Dagegen haben Äthylalkohol und Aceton, und auch die Temperatur keinen nennenswerten Einfluß. Es machte sich ein ziemlich starker Einfluß der Konzentration auf die diskutierte Frequenz bemerkbar. Die Diskussion² beschränkte sich auf die Schwingung der C—H-Bindung, da die Schwingungen der übrigen Bindungen in CHCl_3 keinen Änderungen unterlagen.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Arten von N-Glykosiden, und zwar N-Arabinosyl-p-Chloranilin⁴ und N-Xylosyl-p-Chloranilin⁵ verwendet.

N-Xylosyl-p-Chloranilin



N-Arabinosyl-p-Chloranilin



Die N-Glykosid-Moleküle sind wesentlich größer als die Moleküle des Chloroforms. Die beiden Arten

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. L. WOLIŃSKI, Al Wojska Polskiego 31e m.5, Gdańsk-Wrzeszcz/Polen, Institut für Experimentalphysik.

¹ G. S. DENISOW, E. W. RYLCEW u. D. N. SUGŁOBOW, Opt. i. Spektroskopija **23**, 628 [1967].

² M. RIEZAJEW u. K. SZCZEPAŃIAK, Vestn. Mosk. Univ. Ser. III (Tom 1) **2**, 74 [1965].

von N-Glykosiden unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Zuckerringe und ihre elektrischen Eigenschaften.

Die Untersuchungen wurden bei Konzentrationen im Bereich zwischen 0,0071 und 1,1140 durchgeführt.

Apparatur und Meßverfahren

Die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgte mit einem Drei-Prismen-Spektrographen von C. Zeiss auf Raman-Platten vom Typ ORWO-RO1. Als Erregungslichtquelle diente die Hg-e-Linie 4358,3376 Å eines Hanauer Mitteldruck-Hg-Brenners (Typ Q-700). Hierzu wurde eine Raman-Lampe mit elliptischen Reflektoren, wassergekühlten Hg-Brennern und einer üblichen Streurohr-Anordnung entwickelt. Die zu untersuchenden Substanzen konnten während der Belichtung bei einer konstanten Temperatur von + 16°C gehalten werden. Die quantitative Auswertung der Spektrogramme erfolgt mit einem Schnellphotometer von C. Zeiss.

Die Wellenlängen der Raman-Linien wurden nach der Formel von Hartmann errechnet

$$\lambda_x = \lambda_0 + c/(s_0 + s_x)^a. \quad (1)$$

Dabei sind λ_0 , x und s_0 Konstanten, die aus den mit einem Komparator abgelesenen Abständen der Vergleichslinien $\lambda_2 = 4339,235$ Å und $\lambda_3 = 4916,036$ Å von der Linie $\lambda_1 = 4108,066$ Å rechnerisch bestimmt wurden; a konnte gleich eins gesetzt werden; s_x ist der Abstand einer gegebenen Raman-Linie von der Linie $\lambda_1 = 4108,066$ Å.

³ Z. SMIATACZ u. J. SOKOŁOWSKI, Roczniki Chem. (Ann. Soc. Chim. Polonorum) **40**, 1473 [1966].

⁴ J. S. BOBOWICZ, Opt. i Spektroskopija **19**, 886 [1965].

⁵ J. SOKOŁOWSKI u. Z. SMIATACZ, Roczniki Chem. (Ann. Soc. Chim. Polonorum) **38**, 1511 [1964].



Die auf diese Weise gefundenen Wellenlänge n wurden nach der Formel von OPLER⁶ in Wellenzahlen ν umgerechnet:

$$\nu = \nu_0 + \delta - 1/\lambda. \quad (2)$$

Dabei ist λ die Wellenlänge einer Raman-Linie in Luft; $\nu_0 = 22938,094 \text{ cm}^{-1}$ die Wellenzahl der Hg-Linie $4358,3376 \text{ \AA}$ im Vakuum und δ ein Korrekturglied für die Umrechnung von Raman-Linien, gemessen in Standard-Luft (trocken, CO_2 -frei, 15°C , 760 mmHg), auf Wellenzahlen im Vakuum. Die einzelnen Werte wurden aus⁶ (Tabelle 21, S. 230) entnommen.

Analysiert wurden die differentielle Intensität und das Profil der Raman-Linien sowie die Wellenzahldifferenzen gegenüber den Raman-Linien des reinen Chloroforms.

Die Faktoren, die das Profil der registrierten Raman-Linien bestimmen, nämlich das natürliche Profil der Raman-Linie, das Profil der Erreger-Linie, das apparative Linienprofil des Spektralapparates, die Ausgangsspaltbreite und die Registrierbedingungen, und die sich daraus ergebene Schlußfolgerungen sind in Bezug auf die verwendete Apparatur in den Arbeiten⁷ und ⁸ behandelt worden. Eine Bestimmung der absoluten integrierten Intensität und der relativen integrierten Intensität ist infolge des störenden Untergrundes mit zu großen Fehlern behaftet und wurde aus diesem Grunde unterlassen.

Auswertung der Ergebnisse

In den Abb. 1, 2 und 3 sind die Raman-Spektren von reinem Chloroform und den beiden Chloroform-

Lösungen dargestellt. Daraus sind die differentiellen Intensitäten und Profile der einzelnen Raman-Linien sofort zu entnehmen.

Die nach der Formel (2) errechneten Wellenzahlen sind in Tab. 1 angegeben. Alle Daten beziehen sich

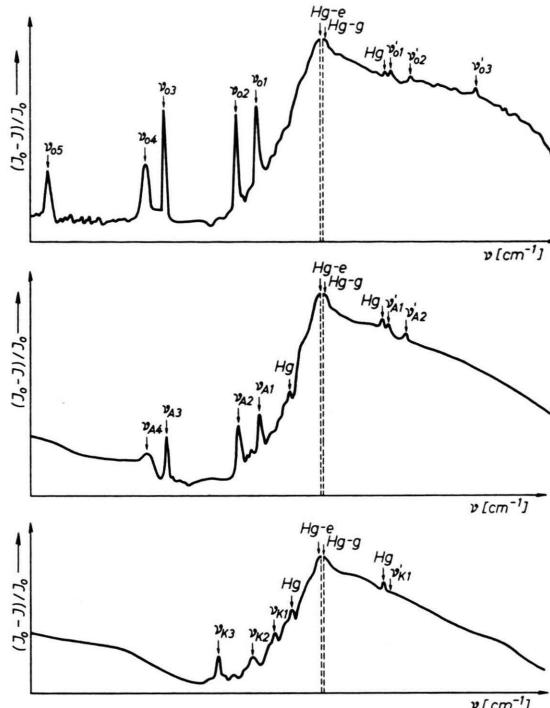


Abb. 1. Photometerkurve des Raman-Spektrums von Chloroform.

Abb. 2. Photometerkurve des Raman-Spektrums von Chloroform- und N-Arabinosyl-p-Chloranilin-Lösung.

Abb. 3. Photometerkurve des Raman-Spektrums von Chloroform- und N-Xylosyl-p-Chloranilin-Lösung.

<i>f</i> Bereich	Wellenzahl ν in cm^{-1} der Schwingungen des CHCl_3 -Moleküls		
	rein	in Lösung mit N-Arabinosid	in Lösung mit N-Xylosid
Stokesscher Bereich	$\nu_{01} = 259,8 \pm 0,7$	$\nu_{A1} = 258,7 \pm 0,7$	$\nu_{K1} = 209,8 \pm 4,8$
	$\nu_{02} = 364,4 \pm 0,7$	$\nu_{A2} = 351,6 \pm 0,7$	$\nu_{K2} = 311,3 \pm 1,4$
	$\nu_{03} = 665,2 \pm 0,6$	$\nu_{A3} = 664,6 \pm 0,7$	$\nu_{K3} = 455,6 \pm 1,8$
	$\nu_{04} = 758,4 \pm 2,6$	$\nu_{A4} = 754,5 \pm 3,2$	höchstwahrscheinlich $\nu_{K4} > \nu_{04}$
	$\nu_{05} = 1211,7 \pm 1,7$	$\nu_{A5} = 1211,4 \pm 3,0$	wird nicht beobachtet
	$\nu_{06} = 3020,4 \pm 2,4$	$\nu_{A6} = 3022,6 \pm 3,2$	$\nu_{K6} = 3027,3 \pm 6,0$
Anti- Stokesscher Bereich	$\nu_{01} = \nu_{01}$ (s. stark)	$\nu_{A1} = \nu_{A1}$ (schwach)	ν_{K1} — wird nicht beobachtet
	$\nu_{02} = \nu_{02}$ (stark)	$\nu_{A2} = \nu_{A2}$ (schwach)	$\nu_{K2} = \nu_{K2}$ (s. schwach)
	$\nu_{03} = \nu_{03}$ (schwach)	$\nu_{A3} = \nu_{A3}$ (s. schwach)	ν_{K3} — wird nicht beobachtet

Tab. 1. Wellenzahlen der Raman-Linien des CHCl₃-Moleküls im reinen flüssigen Zustand und in Lösungen.

⁶ J. BRANDMÜLLER u. H. MOSER, Einführung in die Raman-spektroskopie, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1962 (Tabelle III, S. 448).

⁷ L. WOLIŃSKI, Zeszyty Nauk. Wyższej Szkoły Pedagog. Gdańsk, Matem. Fiz. Chemia 11, 960 [1968].

⁸ L. WOLIŃSKI u. Z. TRUMPAKAI, *Zeszyty Nauk. Wyższej Szkoły Pedagog. Gdańsk. Matem Fiz. Chemia*, wird 1969 erscheinen.

Lösung von Chloroform und N-Arabinosid	Lösung von Chloroform und N-Xylosid
$\nu_{01} - \nu_{A1} = + (1,1 \pm 1,4) \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{01} - \nu_{K1} = + (50,0 \pm 5,5) \text{ cm}^{-1}$
$\nu_{02} - \nu_{A2} = + (2,8 \pm 1,4) \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{02} - \nu_{K2} = + (53,1 \pm 2,1) \text{ cm}^{-1}$
$\nu_{03} - \nu_{A3} = + (0,6 \pm 1,3) \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{03} - \nu_{K3} = + (209,6 \pm 2,4) \text{ cm}^{-1}$
$\nu_{04} - \nu_{A4} = + (3,9 \pm 5,8) \text{ cm}^{-1}$	wird nicht beobachtet
$\nu_{05} - \nu_{A5} = + (0,3 \pm 4,7) \text{ cm}^{-1}$	wird nicht beobachtet
$\nu_{06} - \nu_{A6} = - (2,2 \pm 5,6) \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{06} - \nu_{K6} = - (6,9 \pm 8,4) \text{ cm}^{-1}$

auf die maximale Konzentration von 1,1140. Größere Konzentrationen bewirkten eine Unterdrückung des gesamten Profils des Raman-Spektrums durch die Lumineszenz der Substanzen.

Die in Tab. 1 angegebenen Wellenzahlen für CHCl_3 unterscheiden sich etwas von den Literaturwerten. Dies röhrt von der Ungenauigkeit der Formel (1) her. Die Diskrepanz kann insofern als belanglos angesehen werden, als es sich hier nicht um Absolutwerte von Wellenzahlen handelt, sondern nur um Wellenzahldifferenzen, hervorgerufen durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen.

In Tab. 2 sind die Wellenzahldifferenzen zu den in Frage kommenden Raman-Linien des reinen CHCl_3 angegeben.

Wie aus Abb. 2 zu entnehmen ist, sind im Falle einer Lösung aus Chloroform und N-Arabinosid alle Raman-Linien von CHCl_3 im Vergleich zu den Raman-Linien des reinen CHCl_3 (Abb. 1) geschwächt. Diese Erscheinung tritt noch viel stärker hervor im Falle der Lösung aus Chloroform und N-Xylosiden (Abb. 3) bei vergleichbarer Konzentration.

Beachtenswert ist auch folgendes: Vergleicht man die differentielle Intensität I der Anti-Stokeschen Raman-Linie ν'_{01} des reinen CHCl_3 mit der benach-

Tab. 2. Wellenzahldifferenzen $\Delta\nu$ in cm^{-1} gegenüber den Raman-Linien des reinen Chloroforms im Falle der Lösung mit N-Arabinosid ($\nu_{0i} - \nu_{Ai}$) und der Lösung mit N-Xylosid ($\nu_{0i} - \nu_{Ki}$).

barten Hg-Linie ($\lambda = 4314 \text{ \AA}$) — siehe Abb. 1 — so findet man $I(\nu'_{01}) > I(\text{Hg})$. Dagegen ist in den Chloroform-Lösungen $I(\text{Hg}) \gg I(\nu'_{K1})$ und $I(\text{Hg}) \gg I(\nu'_{A1})$. In der Lösung mit N-Xylosid wird die ν'_{K1} -Linie so stark geschwächt, daß ihre differentielle Intensität $I(\nu'_{K1})$ praktisch verschwindet. Die Konzentration ist dabei ohne jeden Einfluß.

Dies läßt sich auf Grund der Beeinflussung der Bindungsmomente im CHCl_3 -Molekül durch die großen Moleküle der N-Glykoside erklären. Dabei scheinen die Moleküle des N-Xylosids viel aktiver als die des N-Arabinosids zu sein.

Die Intensität einer Raman-Linie⁹ ist ein Maß für die Unpolarität einer Bindung, und da sie dem Quadrat der Ableitung der Polarisierbarkeit proportional ist,

$$I(vl) = I((\partial\alpha/\partial r)^2_{r=r_0, \nu_l}), \quad (3)$$

sind — wegen der Verringerung der differentiellen Intensität aller Raman-Linien — bei dem der zwischenmolekularen Wechselwirkung ausgesetzten CHCl_3 -Molekül die Bindungsmomente $\mu(vk)$ größer und die Polarisierbarkeiten $\alpha(vl)$ kleiner als im freien CHCl_3 -Molekül.

⁹ M. W. WOLKENSTEIN, Struktur und Physikalische Eigenschaften der Moleküle, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1960.