

## Molekularsymmetrie und optische Aktivität\*)

Von Doz. Dr. WOLF v. ENGELHARDT, Mineralogisches Institut der Universität Göttingen

Im Gegensatz zu den Kristallen sind Gase und Flüssigkeiten in ihren physikalischen Eigenschaften isotrop. Dies bedeutet, daß sich in Gasen und Flüssigkeiten alle Richtungen physikalisch gleichwertig verhalten. Während die Einteilung der verschiedenen Möglichkeiten der Anisotropie gemäß ihrer Symmetrie in die Symmetrieklassen allgemein geläufig ist (am bekanntesten sind die in den Kristallen verwirklichten 32 kristallographischen Symmetrieklassen), wird es leicht übersehen, daß es zwei Symmetriemäßig verschiedene Arten der Isotropie, d. h. zwei isotrope Symmetrieklassen gibt. Daß dem so ist, zeigt die Erscheinung der optischen Aktivität. Die höchstsymmetrische isotrope Symmetrieklasse besitzt die Symmetrie einer Kugel, in der jeder Durchmesser unendlichzählige Symmetrieachsen und jede durch den Mittelpunkt gelegte Ebene Symmetrieebene ist. Diese „volle Kugelsymmetrie“ (Symbol:  $K_h$ ) kommt den optisch inaktiven Flüssigkeiten und Gasen zu. Sie verbietet optische Aktivität: Wenn nämlich eine Richtung die Ebene des polarisierten Lichtes nach links drehen würde, so würde eine unendlich nah benachbarte Richtung eine Rechtsdrehung ergeben, da zwischen diesen beiden stets eine Symmetrieebene der Symmetrieklasse  $K_h$  verlaufen würde. Die isotrope Symmetrieklasse der optisch aktiven Flüssigkeiten und Gase geht aus  $K_h$  durch den Fortfall der Symmetrieebenen hervor: Die „axiale Kugelsymmetrie“ (Symbol  $K$ ) ist die Symmetrie einer Kugel, in der jeder Durchmesser unendlichzählige Symmetrieachsen ist. In dieser Symmetrieklasse kann optische Aktivität auftreten, da es die Symmetrieelemente der Klasse nicht verbieten, daß in jeder Richtung die Polarisationssebene in einem bestimmten Sinne gedreht wird.

Flüssigkeiten und Gase sind aus Molekeln aufgebaut, denen als Atomkomplexen sicherlich Anisotropie zukommt. Einer jeden bestimmten molekularen Konfiguration ist daher eine der anisotropen Symmetrieklassen zuzuordnen. Im allgemeinen Falle liegt völlige Unsymmetrie vor, keine Richtung in der Molekel entspricht irgend einer anderen (Symmetrieklasse  $C_1$ ); meist jedoch sind in der Natur molekulare Konfigurationen recht hoher Symmetrie bevorzugt.

Wenn man nun nach der Ursache der optischen Aktivität einer Flüssigkeit fragt, so will man die am makroskopischen Scheinkontinuum festgestellte axiale Kugelsymmetrie auf den speziellen Bau der konstituierenden Molekeln zurückführen, d. h. man will von der makroskopischen isotropen Symmetrieklasse  $K$  auf die anisotrope Symmetrieklasse der Molekel schließen.

Daß überhaupt aus den anisotropen Molekeln ein isotropes Scheinkontinuum wird, beruht darauf, daß in Flüssigkeiten und Gasen — anders als im Molekelkristall — die gegenseitige Orientierung der Molekeln gering ist: ein physikalischer Vorgang, der längs einer Richtung einen solchen Körper durchläuft, trifft praktisch alle Molekelorientierungen zu dieser Richtung an. Wir fragen nun: welche Symmetrieklassen der molekularen Konfigurationen können im flüssigen oder gasförmigen Verband die Symmetrie  $K$  ergeben, d. h. optisch aktiv sein? Zur Beantwortung dieser Frage braucht man nicht die Gesamtheit aller Molekeln in ihrer ungeordneten Lagerung oder Bewegung zu betrachten, sondern es genügt, eine einzelne Molekel nach allen Raumrichtungen rotieren zu lassen und zuzusehen, ob dabei aus der anisotropen Symmetrie der Molekel die volle oder die axiale Kugelsymmetrie resultiert.

Zur Durchführung einer solchen Untersuchung erinnert man sich daran, daß eine jede Symmetrieklasse durch Zusammenfügung von sogenannten Symmetrieelementen aufgebaut werden kann. Diese Symmetrieelemente sind bekanntlich: Symmetriezentrum, Symmetrieebene, Symmetrieachsen und Drehsymmetrieachsen. Da alle denkbaren Symmetrieklassen

aus diesen Elementen aufgebaut sind, genügt es, zunächst dieselben allein zu betrachten und zuzusehen, welche Kugelsymmetrie durch die allseitige Rotation dieser Elemente entsteht. Wie man leicht sieht, ergibt sich folgendes:

$K_h$  entsteht aus: Symmetriezentrum, Symmetrieebene, Drehsymmetrieachsen,

$K$  entsteht aus: Symmetrieachsen.

So kommt man zu dem Ergebnis, daß die Symmetrieklassen der Molekeln optisch aktiver Flüssigkeiten und Gase nur Symmetrieachsen enthalten dürfen. Sie dürfen nicht enthalten: Symmetriezentrum, Symmetrieebene und Drehsymmetrieachsen.

Welche Symmetrieklassen von allen möglichen nur Symmetrieachsen enthalten, läßt sich gruppentheoretisch zeigen. Ohne hier den Beweis der Vollständigkeit anzutreten, seien diese rein axialen anisotropen Symmetrieklassen im folgenden zusammengestellt:

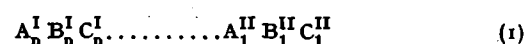
1. Cyclische Klassen (Symbol  $C_n$ ), bestehend aus einer einzigen  $n$ -zähligen Symmetrieachse.
2. Diederklassen (Symbol  $D_n$ ), bestehend aus einer einzigen  $n$ -zähligen und  $n$  auf ihr senkrecht stehenden zweizähligen Symmetrieachsen ( $n > 1$ ).
3. Tetraederklasse (Symbol  $T$ ), bestehend aus vier 3-zähligen und drei 2-zähligen Symmetrieachsen.
4. Oktaederklasse (Symbol  $O$ ), bestehend aus vier 3-zähligen, drei 4-zähligen und sechs 2-zähligen Symmetrieachsen.
5. Ikosaederklasse (Symbol  $I$ ), bestehend aus sechs 5-zähligen, zehn 3-zähligen und fünfzehn 2-zähligen Symmetrieachsen.

Die Symmetrieklassen  $T$ ,  $O$  und  $I$  scheiden für molekulare Konfigurationen praktisch aus, da sie nur in Molekeln verwirklicht werden können, die mindestens 24 gleichartige Atome enthalten. So bleiben allein die cyclischen und die Diederklassen übrig, und wir können sagen, daß der Aufbau der Molekeln optisch aktiver Flüssigkeiten und Gase der Symmetrie einer dieser Klassen entsprechen muß.

Die chemische Untersuchung eines Stoffes führe nun zu der Molekularformel  $A_r B_s C_t \dots$ , wobei diese Formel bedeuten soll: die Molekel enthält  $r$  völlig gleichartige Atome  $A$ ,  $s$  völlig gleichartige Atome  $B$  usw. Gleiches, chemisches Verhalten aller  $A$  im Molekelverband muß aber auf eine entsprechend gleichartige räumliche Anordnung aller  $A$  hinweisen. D. h. die Molekel muß einer solchen Symmetrieklasse angehören, daß ein in dieser Klasse enthaltenes  $r$ -zähliges Symmetrieelement alle  $A$  ineinander überführt. Ferner muß die Klasse ein  $s$ -zähliges Symmetrieelement, ein solches der Zähligkeit  $t$  usw. enthalten. Aus den chemisch ermittelten Zahlen  $r$ ,  $s$ ,  $t \dots$  müssen also gewisse Schlüsse auf die Molekularsymmetrie möglich sein.

Welche Molekularformeln entsprechen nun den Symmetrieklassen  $C_n$  und  $D_n$  der optisch aktiven Flüssigkeiten und Gase?

Die Klassen  $C_n$  können in Molekeln der Formel:



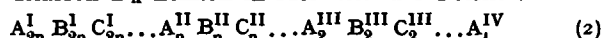
vorkommen. Die einfachgestrichenen Atomarten befinden sich in allgemeiner Lage, d. h. außerhalb der Symmetrieachse. Es können beliebig viele solche Atomarten in der Molekel vorkommen, jede Atomart ist durch  $n$  gleichwertige Individuen vertreten. Die zweifach gestrichenen Atomarten befinden sich auf der Symmetrieachse, beliebig viele Atomarten sind hier möglich, jede ist nur einmal vertreten. Zur Verwirklichung der Symmetrie  $C_n$  ist es notwendig, daß mindestens zwei Atomarten in allgemeiner Lage vorkommen (wobei beide Gruppen in verschiedenen Ebenen liegen müssen); denn eine Molekel  $A_n$  enthielte immer (wegen der hier anzunehmenden Kugelsymmetrie der Atome) eine Symmetrieebene senkrecht zur  $n$ -zähligen Achse. So ergibt sich die Mindestformel für  $C_n$ :



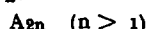
\*) Vorgetragen am 4. August 1944 im Physikalisch-chemischen Colloquium in Göttingen. Eine ausführliche Arbeit erscheint demnächst in der Zeitschrift für Kristallographie.

Die Klasse  $C_1$  ist nur für mindestens vier Atome möglich (ABCD), da sich durch drei verschiedene Atome stets eine Symmetrieebene legen läßt.

Die Klassen  $D_n$  können in Molekeln der Formel:



vorkommen. Die einfachgestrichenen Atomarten befinden sich in allgemeiner Lage. Die doppelgestrichenen liegen auf den zweizähligen Achsen, die dreifach gestrichenen auf der  $n$ -zähligen Achse. Das vierfach gestrichene Atom befindet sich im Kreuzungspunkt der  $n$ -zähligen Achse mit den zweizähligen Achsen. Auf diesem Ort kann natürlich im Unterschied zu den anderen Lagen nur ein Atom einer Art vorkommen. Als Mindestformel ergibt sich für  $D_n$ :



Alle optisch aktiven Molekeln müssen dem Formeltyp Gl. (1) oder dem Formeltyp Gl. (2) angehören. Man kann also einerseits aus diesen Formeln entscheiden, ob eine Molekel mit gegebener Molekularformel überhaupt optisch aktiv sein kann. Andererseits kann man die Formeln aller möglichen optisch aktiven Molekeln aufschreiben.

Als Beispiel für die Anwendbarkeit der Formeln sei die Frage nach der „einfachsten“ optisch aktiven Molekel behandelt. Zunächst ist klar, daß diese Molekel mindestens vier Atome enthalten muß; denn es läßt sich, wie oben erwähnt, durch drei Atome stets eine Symmetrieebene legen. Die möglichen Kombinationen von vier Atomen muß man also der Reihe nach aufschreiben und zusehen, welche dieser Kombinationen gemäß den Formeln Gl. (1) und (2) optische Aktivität zeigen können:

Formel	optische Aktivität	Symmetrieklasse
$A_4$ .....	+	$D_2$
$A_3B$ .....	—	—
$A_2B_2$ .....	+	$C_2$
$A_2BC$ .....	—	—
ABCD .....	+	$C_1$

Es ergeben sich also drei „einfachste“ optisch aktive Molekeln, von denen die der Symmetrie  $C_1$  dem „asymmetrischen Kohlenstoff-Atom“ entspricht, wenn man in das Zentrum noch ein Kohlenstoff-Atom einführt. Überraschend ist die Möglichkeit optischer Aktivität bei Molekeln der Zusammensetzung  $A_2B_2$ , und sogar  $A_4$ . Eine Konfiguration  $A_2B_2$ , die optisch aktiv sein könnte, liegt (worauf *Fehér* in der Diskussion aufmerksam machte) im  $H_2O_2$  vor. Die optisch aktive Konfigu-

ration  $A_4$  kann man sich räumlich am besten mit Hilfe eines rhombischen Quaders von der Form einer Streichholzschachtel vorstellen, an dem man vier Ecken so mit gleichwertigen Atomen besetzt, daß sich die kürzesten Verbindungslinien je zweier Atome in der Projektion kreuzen.

Entsprechend lassen sich die optisch aktiven Konfigurationen für Molekeln aus mehr Atomen ableiten.

Von den Aussagen über die optische Aktivität von Molekeln auf Grund der Formeln Gl. (1) und (2) ist natürlich nur die Aussage eindeutig, daß eine Molekel bestimmten Formeltyps nicht optisch aktiv sein kann. So ist es z. B. ausgeschlossen, daß eine Molekel  $A_2B_2$  optisch aktiv ist. Andererseits kann man nur sagen, daß ein bestimmter Formeltyp, der den Formeln Gl. (1) und (2) entspricht, optisch aktiv sein kann. Es besteht natürlich die Möglichkeit, daß eine solche Molekel höhere Symmetrie besitzt (z. B. wird  $A_4$  meist Tetraedersymmetrie mit Symmetrieebenen haben), oder daß die optische Aktivität nicht beobachtbar ist, da durch innermolekulare Schwingungen in kürzester Zeit Racemisierung erfolgt ( $H_2O_2$ ).

Die bisher bekannten optisch aktiven Molekeln gehören zum überwiegenden Teil der Symmetrieklasse  $C_1$  an („asymmetrisches C-Atom“ und z. T. „Molekularasymmetrie“), es sind weiter Beispiele für die Klasse  $C_2$  bekannt (z. B. Weinsäure, Spirane, Diphenyl-Derivate), unter den komplexen Metallverbindungen kennt man Beispiele für  $D_2$  (z. B.  $[Al(C_2O_4)_3]^{3-} = [Al(CO_2)_6]^{3-}$ ).

Die behandelten „einfachsten“ optisch aktiven Molekeln aus vier Atomen lassen sich sämtlich mittels des bekannten *Kuhn'schen* Oscillatorenmodells<sup>1)</sup> beschreiben; das ein physikalisches Bild für das Zustandekommen der optischen Aktivität bietet, worauf hier im einzelnen nicht näher eingegangen sei. Es ist allerdings zu beachten, daß die meist beschriebene Form dieses Modells (zwei Oscillatoren, senkrecht zueinander schwingend, in verschiedenen Ebenen) falsch ist und aus Symmetriegründen keine optische Aktivität ergeben kann<sup>2)</sup>. Dieses Modell enthält nämlich zwei Symmetrieebenen, die sich unter rechtem Winkel in einer zweizähligen Achse schneiden (Symmetrieklasse  $C_{2v}$ ). Erst bei Aufgabe dieser Symmetrieebenen ergibt sich ein wirklich drehendes Modell, in das die zur Hervorbringung der Aktivität notwendige Kopplung zwischen den beiden Oscillatoren sinnvoll eingeführt werden kann.

Eingeg. 4. September 1944. [A. 47.]

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik Bd. 8, III.

<sup>2)</sup> Hierauf wies auch kürzlich E. Häckel (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 50, 13 [1944]) hin.

## Über die Anwendung der Emissionsspektroskopie zum Studium innermolekularer Vorgänge bei mehratomigen Molekeln

Von Prof. H. SCHÜLER, KWI für Physik, Berlin-Dahlem

Vor kurzem ist von dem Vf. u. A. *Woeldike* eine Glimmentladungsröhre zur Anregung organischer Substanzen durch Elektronenstoß (Emissionsspektren) beschrieben worden<sup>1,2)</sup>. Die inzwischen an einer Reihe von Substanzen gemeinsam durchgeführten Untersuchungen lassen erkennen, welche Möglichkeiten diese Untersuchungsmethode eröffnet. Im folgenden sei ein kurzer Überblick über die bisherigen Befunde gegeben.

Bekanntlich werden für die Bindungen der Atome in der Molekel die Elektronen verantwortlich gemacht, ihr Verhalten und ihre Anordnung bestimmen auch den chemischen Charakter der Molekel. Da sich nun einerseits die Zustände der Elektronen durch spektroskopische Beobachtungen beurteilen lassen, und die Elektronen andererseits die chemische Reaktionskinetik beherrschen, so kann man mit Hilfe der Spektroskopie die inneren Vorgänge in der Molekel studieren. Zu der Absorptionsspektroskopie, von der bereits ein sehr umfangreiches Material zur Verfügung steht, tritt nun die Emissionsspektroskopie.

Von Bedeutung ist, daß bei beiden Anregungsarten: Lichtanregung (Absorption), Elektronenstoßanregung (Emission), die Elektronen der Molekel oft nicht in gleicher Weise beeinflusst werden. Auf Grund der Beobachtungen an Molekeln, die eine C=O-Gruppe enthalten, wurde der Anregungsmechanismus der C=O-Gruppe in folgender Weise beschrieben: In dieser Gruppe werden bei beiden Anregungsarten Elektronen des Sauerstoffs angeregt, u. zw. durch Licht eins der einsamen (nicht bindenden) Elektronen des Sauerstoffs und durch Elektronenstoß ein Elektron der Doppelbindung<sup>3)</sup>.

Weiter gibt es Fälle, wo durch Licht bestimmte Zentren in der Molekel angeregt werden, die durch Elektronenstoß überhaupt nicht anzuregen sind; solche Fälle liegen z. B. beim Chlorbenzol, Brombenzol und Chinon vor<sup>4)</sup>. Das weist darauf hin, daß der Energiemechanismus in der Molekel differenzierter ist, als man nach den Absorptionsversuchen allein annehmen könnte.

Eine andere Gruppe von Beobachtungen zeigt, daß es bei vielatomigen Molekeln angeregte Zustände gibt, wo ein natürlicher Zerfall der Molekel eintritt, bei dem eins der Molekelbruchstücke im angeregten Zustand zurückbleibt. Solche angeregten Molekelbruchstücke senden dann ein arteigenes Spektrum aus. Diese Emissionsspektren sind deshalb besonders interessant, weil sie von kurzlebigen Molekelkonfigurationen Kenntnis geben, die man einerseits chemisch nicht feststellen kann, die aber doch andererseits bei chemischen Umsetzungen eine Rolle spielen. So ist z. B. beim Toluol, Äthylbenzol und n-Propylbenzol die allen gemeinsame  $C_6H_5$ -Konfiguration beobachtet worden<sup>5)</sup>.

Außer den Bindungsenergien in der Molekel, die etwa zwischen 60 und 200 cal/Mol liegen, gibt es noch Wechselwirkungsenergien innerhalb einer Molekel oder zwischen Molekeln, die ungefähr zehnmal so klein sind. Gemeint sind die H-Brücken. Ihr Energiemechanismus hat sich bisher noch nicht restlos erfassen lassen, offensichtlich ist er aber für die inneren Vorgänge in der Molekel von grundsätzlicher Bedeutung. Beobachtungen an den Emissionsspektren des Chinons und Phenols<sup>6)</sup> lassen die Wirkung der H-Brücken erkennen.