

Dieses Heft und seine Beiträge sind

WERNER KUHN

Basel

zum 60. Geburtstag am 6. Februar 1959 gewidmet

Neuere Untersuchungen über das Elektronengasmodell organischer Farbstoffe

Von Prof. Dr. HANS KUHN

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Werner Kuhn, Basel, zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Farbe organischer Verbindungen hängt von strukturellen Einzelheiten des Moleküls ab. Es werden Elektronengasmodelle von Farbstoffen (Cyanine, Polyene, Polyacetylene, Acridine, Xanthene, Oxazine, Azine, Bacteriochlorophyll, Phthalocyanin, Azulen) beschrieben. Die Zustände von π -Elektronen werden durch eindimensionale Elektronenwellen entlang der Molekülkette (eindimensionales Modell) bzw. durch Wellenfunktionen, die sich über die Molekülebene erstrecken, (zweidimensionales Modell) dargestellt. Energiewerte und Wellenfunktionen der Elektronen lassen sich mit Hilfe eines neu entwickelten Analogrechners ermitteln, und daraus können Lage, Stärke und Form der Absorptionsbanden berechnet werden. Beide Modelle zeigen, daß z. B. in langkettigen Polyenen ein ebenso ausgeprägter Unterschied zwischen alternierend auftretenden langen und kurzen Bindungen vorhanden ist wie im Butadien.

Das hier zu betrachtende Problem, die Farbe organischer Farbstoffe auf Grund quantenmechanischer Überlegungen vorauszusagen, ist naturgemäß nicht einfach, da alle praktisch interessierenden Farbstoffe einen komplizierten chemischen Aufbau besitzen, und da die Farbe von strukturellen Einzelheiten des Moleküls in empfindlicher Weise abhängt. Es besteht kaum Aussicht auf eine Lösung dieses Problems, falls die quantenmechanische Betrachtung nicht von stark vereinfachenden Grundannahmen, von einem nur das Wesentliche enthaltenden Modell ausgeht. Ein solches Modell, welches sich an das Sommerfeldsche Elektronengasmodell der Metalle¹⁾ anschließt, wurde vor einiger Zeit zur Beschreibung des Verhaltens einfacher Farbstoffe^{2, 3)} verwendet. Dieses Modell ist vor kurzem soweit verfeinert worden, daß es nun auch zur Ermittlung der Lichtabsorption in komplizierten Fällen verwendet werden kann^{4, 5)}. Wir untersuchen hier das Modell in seiner einfachsten und seiner verfeinerten Form.

¹⁾ A. Sommerfeld u. H. Bethe: Handb. d. Physik, 2. Aufl., Band 24, Springer, Berlin 1933.

²⁾ H. Kuhn, Helv. chim. Acta 37, 1441 [1948].

³⁾ W. T. Simpson, J. chem. Physics 16, 840, 1124 [1948].

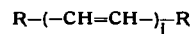
⁴⁾ H. Kuhn, Chlmia [Zürich] 9, 237 [1955].

⁵⁾ H. Kuhn, Walter Huber u. F. Bär, Conference International sur le Calcul des fonctions d'onde moléculaires, Paris 1957, im Druck.

A. Symmetrische Cyanine, Polyene und Polyacetylene

1. Polyene und Cyanine. Empirische Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution

Abb. 1a zeigt die Wellenlänge λ des Hauptabsorptionsmaximums im Falle der Polyene I⁶⁾:



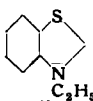
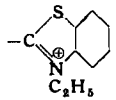
I

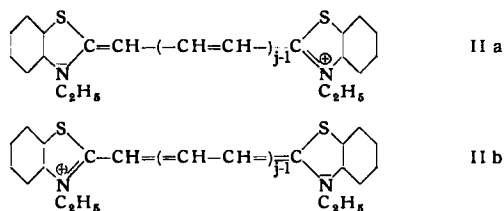
Man erkennt, daß sich das Maximum mit wachsender Zahl j der konjugierten Doppelbindungen nach längeren Wellen verschiebt. Die durch eine zusätzliche konjugierte Doppelbindung bewirkte Verschiebung nimmt mit wachsender Zahl konjugierter Doppelbindungen ab. Beim Einführen eines Elektronendonators (eines Auxochroms gemäß der Fartheorie von Witt⁷⁾) an das eine Ende eines Polyens und eines Elektronenacceptors (eines Antiauxochroms gemäß der Fartheorie von Dillthey und Wizinger⁸⁾) an das andere Ende verschiebt sich das Absorptionsmaximum nach längeren Wellen. Aus einem farblosen Polymen ent-

⁶⁾ F. Bohlmann u. H. J. Mannhardt, Chem. Ber. 89, 1307 [1956].

⁷⁾ O. N. Witt, Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 522 [1876].

⁸⁾ W. Dillthey u. R. Wizinger, J. prakt. Chem. (2), 118, 321 [1928].

steht so eine farbige Substanz. Besonders einfache Verhältnisse liegen vor, falls etwa der Donator  und der Acceptor  angebracht werden (Übergang zum symmetrischen Cyanin-Farbstoff II) oder allgemein, falls Donator und Acceptor so gewählt werden, daß das entstehende



Molekül in zwei spiegelbildlichen Grenzstrukturen geschrieben werden kann, die durch Austausch von Einfach- und Doppelbindungen auseinander hervorgehen, wie die Strukturen IIa und IIb. In diesem Fall bewirkt eine Verlängerung der mesomeren Kette um eine zusätzliche $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um etwa 100 m μ nach längeren Wellen, unabhängig von der Länge der schon vorhandenen Kette (Abb. 1b)⁹⁾. Viele Farbstoffe stehen in ihrem Verhalten zwischen

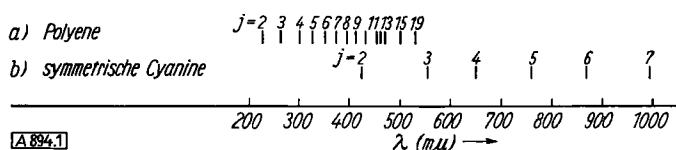
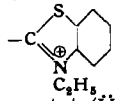
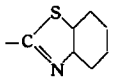


Abb. 1. Wellenlänge des Hauptabsorptionsmaximums der Polyene I und der symmetrischen Cyanine IIa, IIb. j = Zahl der Doppelbindungen in der mesomeren Kette

den betrachteten Grenzfällen des symmetrischen Cyanins und des Polyens. Wird beispielsweise in II der Elektronen-

acceptor  durch den schwächeren Acceptor  ersetzt (Übergang zum unsymmetrischen Cyanin), so verschiebt sich das Absorptionsmaximum nach kürzeren Wellen und liegt demgemäß zwischen dem Maximum des symmetrischen Cyanins und des zugehörigen Polyens.

2. Lichtquanten und Elektronenwellen

Bekanntlich verhält sich Licht der Frequenz ν oder der Wellenlänge $\lambda = c/\nu$ in gewissem Sinne so, als ob es aus Quanten der Energie $h\nu$ bestehen würde, wobei $h = 6,624 \cdot 10^{-27}$ erg·sec die Plancksche Konstante und $c = 2,998 \cdot 10^{10}$ cm/sec die Lichtgeschwindigkeit ist. Wird etwa ein H-Atom mit UV-Licht bestrahlt, so kann ein Lichtquant absorbiert werden, und das Elektron springt vom Grundzustand in einen angeregten Zustand. Die Energie $h\nu$ des absorbierten Lichtquants ist gleich der Anregungsenergie ΔE , d. h. gleich der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand. Da das H-Atom nur in Anregungszuständen ganz bestimmter Energie existieren kann, können nur Lichtquanten bestimmter Energie absorbiert werden, es treten scharfe Absorptionslinien auf. Im Falle eines Farbstoffmoleküls ist die Situation ganz analog, doch tritt an Stelle der scharfen Linie eine breite

⁹⁾ W. König, J. prakt. Chem. (2) 109, 330 [1925], 112, 1 [1926]; Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1274, 2112 [1934]; L. G. S. Brooker, Rev. mod. Physics 14, 289 [1942].

Bande auf, da beim Elektronensprung gleichzeitig die Rotations- und Schwingungsenergie des Moleküls geändert werden kann. Um die Wellenlänge λ des Absorptionsmaximums angeben zu können, muß also die Anregungsenergie ΔE bekannt sein, und es ist daher notwendig, näheres über die Zustände des für die Absorption verantwortlichen Elektrons vor und nach dem Sprung zu kennen.

Bekanntlich muß einem Elektron allgemein Wellenteilchen-Doppelnatur zugeschrieben werden. Das Elektron verhält sich in gewissem Sinne so, als ob es ein Teilchen der Masse $m = 9,107 \cdot 10^{-28}$ g wäre. In anderer Beziehung verhält sich ein Elektron der Geschwindigkeit v wie eine Welle der Wellenlänge

$$\Lambda = \frac{h}{mv} \quad (1)$$

Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron an einer bestimmten Stelle im Raum als Teilchen anzutreffen, ist proportional dem Quadrat der Amplitude der gemäß (1) postulierten Elektronenwelle.

Betrachten wir nun ein Elektron, das sich zwischen zwei parallelen Wänden befindet und sich mit bestimmter Geschwindigkeit v senkrecht auf die Wände zu bewegt. Die Elektronenwelle wird an den Wänden reflektiert, ähnlich wie Wasserwellen oder wie die Wellen, die sich entlang einer an den Enden eingespannten Saite ausbilden können. Genau wie im Analogon der gespannten Saite löschen sich die direkten Elektronenwellen und die reflektierten Wellen i. a. gegenseitig aus, und ein stationärer Elektronenzustand ist dann möglich. Nur solche Zustände des betrachteten Elektrons können sich aufrecht erhalten, bei welchen sich stehende Wellen ausbilden. Wie im Falle der schwingenden Saite muß die halbe Wellenlänge $\Lambda/2$ gleich L/n sein, wobei L den Abstand zwischen den Wänden darstellt und n eine ganze Zahl ist. Da andererseits die Wellenlänge Λ des Elektrons mit der Geschwindigkeit v durch die Beziehung (1) verknüpft ist, folgt

$$\Lambda = \frac{2L}{n} = \frac{h}{mv} \quad \text{oder} \quad v = \frac{hn}{2Lm} \quad (2)$$

d. h. die Geschwindigkeit des Elektrons kann nur bestimmte Absolutwerte annehmen. Die kinetische Energie des Elektrons besitzt demgemäß die ganz bestimmten Werte

$$E_n = \frac{m}{2} v^2 = \frac{m}{2} \left(\frac{hn}{2Lm} \right)^2 = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad (3)$$

Für den Fall $L = 8,3$ Å sind in Abb. 2 die Elektronenwellen (Wellenfunktionen ψ_n) und die nach (3) sich ergebenden Energieniveaus E_n dargestellt.

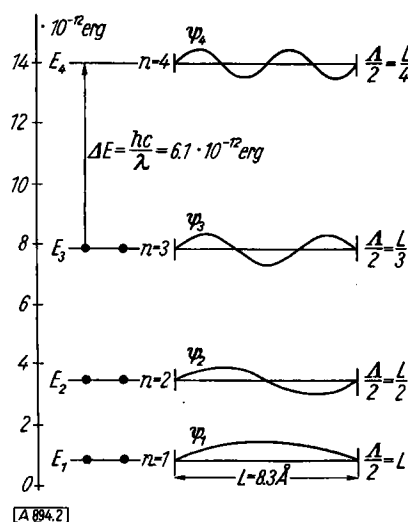
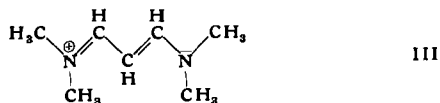


Abb. 2. Elektron zwischen zwei parallelen Wänden. Abstand $L = 8,3$ Å. Energieniveaus E_n und Wellenfunktionen ψ_n

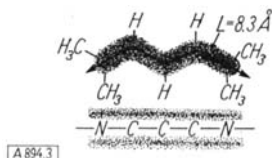
3. Einfaches Modell eines symmetrischen Cyanin-Farbstoffs²⁾

Betrachten wir das Beispiel des symmetrischen Cyanins,



Die C-, N- und H-Atome befinden sich in einer Ebene und sind miteinander durch σ -Bindungen verknüpft. Zur Bildung der σ -Bindungen benützt jedes C- und N-Atom drei Valenzelektronen. Die restlichen sechs Valenzelektronen stehen unter Wirkung des elektrostatischen Feldes des Molekülgerüsts, der positiv geladenen C- und N-Atome, und bilden das π -Elektronengas, dessen Ladungswolke sich oberhalb und unterhalb der Ebene des Molekülgerüsts ausbildet (Abb. 3).

Abb. 3. Cyanin III. Molekülgerüst und π -Elektronenwolke; Ansicht von oben und von der Seite



Ein einzelnes π -Elektron, das wir uns der Zickzack-Kette des Farbstoffmoleküls entlanggeführt denken, kann sich entlang dieser Kette näherungsweise frei bewegen, erreicht es aber die Kettenenden, so treten starke *Coulombsche* Anziehungskräfte auf, die, ähnlich einer Wand, ein weiteres Entfernen des Elektrons vom Molekül zu verhindern versuchen. Das Elektron befindet sich daher in einem ähnlichen Zustand wie ein Elektron zwischen zwei Wänden, und die Länge L der Zickzack-Kette entspricht dem Abstand zwischen den Wänden. Da L hier etwa gleich der Länge von 6 C—C-Bindungen, also etwa gleich $6 \cdot 1,39 \text{ \AA} = 8,3 \text{ \AA}$ (Abb. 3), d. h. gleich dem Abstand zwischen den beiden Wänden in Abb. 2 ist, entsprechen die Zustände in dieser Abbildung weitgehend den Zuständen der Elektronen im betrachteten Molekül. Im Normalzustand des Farbstoffmoleküls werden die untersten Energieniveaus durch je zwei Elektronen besetzt (*Pauli-Prinzip*). Die Lichtabsorption ist verknüpft mit dem Übergang eines Elektrons aus dem höchsten besetzten in das nächsthöhere Energieniveau. Nach Abb. 2 ist der Abstand zwischen den beiden Niveaus gleich $\Delta E = 6,1 \cdot 10^{-18} \text{ erg}$, die Wellenlänge $\lambda = hc/\Delta E$ des Absorptionsmaximums also gleich $330 \text{ m}\mu$. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert λ gleich $309 \text{ m}\mu$ ³⁾. Allgemein ist

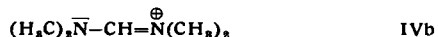
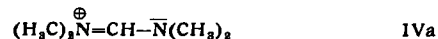
$$\lambda = \frac{8\pi mc}{h} \frac{L^2}{N+1} \approx \frac{8\pi mc}{h} \frac{l^2 N^2}{N+1} = 127 \frac{(j+1)^2}{j+j/a} [\text{m}\mu] \quad (4)$$

falls N die Zahl der π -Elektronen, $l = 1,39 \text{ \AA}$ die Länge einer C—C-Anderthalbbindung darstellt und j die Zahl der Doppelbindungen ist, die in einer Grenzstruktur entlang der mesomeren Kette auftreten, die sich zwischen den beiden Heteroatomen erstreckt. In früheren Arbeiten²⁾ wurde gezeigt, daß die Gleichung (4) die Wellenlängen der Maxima der Absorptionsbanden von symmetrischen Cyaninfarbstoffen näherungsweise zu berechnen gestattet. Auf Grund dieser Beziehung ergibt sich insbesondere eine quantitative Deutung der erwähnten Beobachtung, daß im Falle der symmetrischen Cyanine bei Verlängerung der Kette um eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe allgemein eine Verschiebung der Absorptionsbande um nahezu $100 \text{ m}\mu$ nach längeren Wellen eintritt.

4. Vergleich der symmetrischen Cyanine und Polyene

Um das in Abschnitt 1 betrachtete unterschiedliche Verhalten der Polyene gegenüber den symmetrischen Cyaninen zu verstehen, untersuchen wir die einfachsten Vertreter

dieser beiden Reihen, das Amidiniumion IV und das Butadien V.



In beiden Fällen sind vier π -Elektronen vorhanden, zwei Elektronen sind im Zustand $n=1$ (Abb. 4), zwei im Zustand $n=2$. Denken wir uns wie in Abschnitt 3 die π -Elektronenzustände durch Sinuswellen, den zugehörigen Verlauf der Ladungsdichte entlang der Kette, also etwa entlang der gestrichelten Linie in Abb. 4, durch Sinusquadraten approximiert, so ergibt sich für den Verlauf der Gesamt- π -Elektronendichte W entlang der Kette durch Überlagerung der beiden Sinusquadraten die in Abb. 4 unten angedeutete Funktion mit zwei Maxima.

Im Falle des Amidinium-Ions (Abb. 4a) liegen die beiden Maxima an den beiden C—N-Bindungen, die beiden Bindungen sind somit gleichwertig. Diese Aussage deckt sich mit der Aussage der Mesomerielehre, wonach das Molekül als Zwischenzustand zwischen den beiden Grenzstrukturen IVa und IVb aufgefaßt wird, die durch Vertauschen von C—N-Einfach- und Doppelbindung auseinander hervorgehen; diese Betrachtung¹⁰⁾ stellt somit eine einfache physikalische Begründung für die Mesomerievorstellung dar.

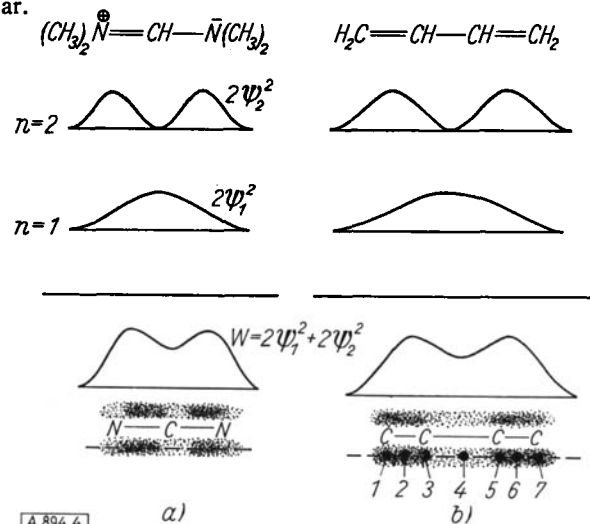


Abb. 4. Amidiniumion IVa, IVb (a) und Butadien V (b) im Grundzustand. Verlauf der π -Elektronendichte entlang der Molekülkette. Die Gesamtdichte W der vier π -Elektronen ergibt sich durch Überlagerung der Dichten ψ_1^2 und ψ_2^2 der Einzel- π -Elektronen-Zustände.

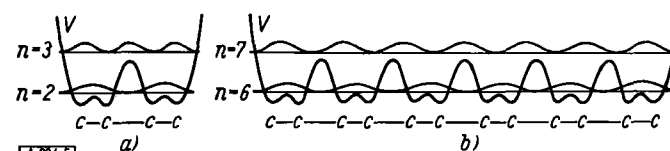


Abb. 5. Butadien (a) und Dodekahexaen (b). Kräftiger Linienzug: Potentialverlauf eines π -Elektrons, das man sich der Molekülkette entlang geführt denkt; schematisch. Schwache Wellenlinien: Verlauf der Ladungsdichte des für die Lichtabsorption maßgebenden π -Elektrons vor und nach dem Übergang gemäß dem einfachen Elektronengasmodell

Im Falle von Butadien liegen die beiden Maxima der Elektronenwolke an den C—C-Doppelbindungen, das dazwischen liegende Minimum an der C—C-Einfachbindung¹⁰⁾; die Doppelbindungen markieren demnach die Stellen erhöhter π -Elektronendichte.

Diese Besonderheit bei Butadien hat die für das folgende wichtige Konsequenz, daß hier die C—C-Doppelbindungen kürzer sind als die zwischenliegende C—C-Einfachbindung; Falls wir den Einfluß der π -Elektronen ausschalten könn-

¹⁰⁾ H. Kuhn, *Chimica* [Zürich] 4, 203 [1950].

ten, würden die C-Atome, welche durch gleiche σ -Bindungen miteinander verknüpft sind, in gleichen Abständen aufeinander folgen; da jedoch die positiv geladenen C-Atome in die Maxima der negativen Elektronenwolke hineingezogen werden, treten je zwei Atome zu einem Paar zusammen. Die Anregungsenergie ist daher besonders groß: Denken wir uns ein Elektron entlang der Zickzack-Kette des Molekülgerüsts, etwa entlang der gestrichelten Linie in Abb. 4b geführt, so ändert sich die potentielle Energie V gemäß Abb. 5a.

V besitzt in den Punkten 1, 3, 5, 7 (Abb. 4b), wo das Elektron in enger Nachbarschaft zu einem Kern steht, ein Minimum und wächst an den beiden Enden der Kette gegen außen hin stark an; in den Punkten 2 und 6 (Abb. 4b) ist V kleiner als im Punkt 4, da Punkt 4 von den nächst benachbarten Kernen weiter entfernt ist als die Punkte 2 und 6. Nun ist die Lichtabsorption mit dem Übergang eines Elektrons vom Zustand $n = 2$ (Abb. 4b und 5a) in den Zustand $n = 3$ (Abb. 5a) verknüpft. Im Zustand $n = 2$ liegen die beiden Wellenbäuche und damit die Anhäufungsstellen der Elektronenwolke in je einer der beiden Potentialwannen von Abb. 5a, das Energieniveau dieses Zustandes liegt daher besonders tief. Im Zustand $n = 3$ befindet sich eines der drei Maxima der Elektronendichte auf dem Potentialberg und das Energieniveau liegt daher besonders hoch.

In langkettigen Polyenen sind die Verhältnisse analog, wie man in Abb. 5b am Beispiel von Dodekahexaen erkennt. Im höchsten im Normalzustand besetzten π -Elektronenzustand $n = 6$ liegen die sechs Dichtemaxima in den sechs Potentialwannen, während sich im nächsthöheren Zustand $n = 7$ die Anhäufungsstellen der Elektronenwolke zum Teil auf den Potentialbergen befinden. Auch hier ist also die Anregungsenergie besonders groß. Damit ist qualitativ verständlich, warum ein Polyen bei viel kürzeren Wellen absorbiert als das entsprechende symmetrische Cyanin.

5. Quantitative Betrachtung der Polyene

Die quantitative Betrachtung kann auf das Problem zurückgeführt werden, die Wellenfunktionen eines Elektrons in einem eindimensionalen Potential zu ermitteln, welches praktisch denselben Verlauf hat wie das Potential von Abb. 5 und das Potential eines π -Elektrons, gemittelt über die Koordinaten quer zur Kohlenstoff-Kette, darstellt. Wie sich gezeigt hat, ergibt sich auf Grund einer eingehenden Betrachtung¹¹⁾ der genauere Verlauf dieses Potentials leicht durch Überlagerung von Anteilen jedes einzelnen C-Atoms, falls die C—C-Bindungsabstände im betrachteten Molekül als bekannt vorausgesetzt werden können. Die Wellenfunktionen und Energiewerte eines Elektrons in dem so vorgegebenen Potential lassen sich mit Hilfe eines in Marburg entwickelten Analogrechners²⁸⁾ leicht angeben⁵⁾. Jede dieser Wellenfunktionen hat eine sehr komplizierte Form, in ihrer ungefähren Form entspricht sie aber genau der zugehörigen Sinusfunktion im einfachen Modell. Wie im einfachen Modell denkt man sich die energieärmsten Zustände durch je zwei π -Elektronen besetzt und ermittelt die Wellenlänge des Absorptionsmaximums aus dem Energieunterschied zwischen dem höchsten besetzten und dem nächst höheren Zustand. Das Ergebnis⁵⁾ ist in Abb. 6a für $j = 2$ bis $j = 12$ dargestellt. Es ist eine gute Übereinstimmung von Theorie (Pfeile) und Experiment⁶⁾ (Striche) festzustellen, obgleich das Modell keinen dem Experiment angepaßten Parameter enthält.

Der Berechnung wurde aber die Annahme zugrunde gelegt, daß in allen Polyenen die Bindungslänge jeder C—C-

Doppelbindung 1,35 Å, die Bindungslänge jeder C—C-Einfachbindung 1,47 Å betrage; diese Werte entsprechen den bei Butadien beobachteten¹²⁾ Beträgen. Werden der Berechnung geringfügig geänderte Werte der Bindungslängen zugrunde gelegt, so ist die gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment nicht mehr festzustellen.

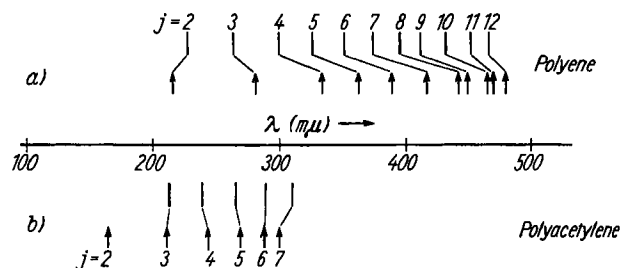


Abb. 6. Lage des Hauptabsorptionsmaximums der Polyene (a) und Polyacetylene (b). Pfeile: berechnet; Striche: beobachtet

Die erwähnte Annahme läßt sich in verschiedener Weise⁸⁾ theoretisch begründen. Einer der Wege^{6, 13)} sei im folgenden angedeutet. Wir betrachten den auf Grund des verfeinerten Modells sich ergebenden Verlauf der Gesamt- π -Elektronendichte W entlang der Molekülkette. W ergibt sich durch Addition der Quadrate der normierten Wellenfunktionen der im Grundzustand des Polyens besetzten π -Elektronenzustände und ist in Abb. 7 für Butadien und Dodekahexaen angedeutet. Man erkennt, daß die

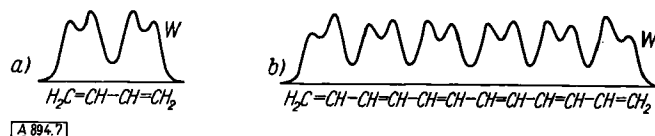
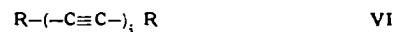


Abb. 7. Verfeinertes Elektronengasmodell. Verlauf der Gesamt- π -Elektronendichte entlang der Molekülkette. a) Butadien; b) Dodekahexaen. Man erkennt, daß in der Mitte jeder Einfachbindung gleiche π -Elektronendichte herrscht, und daß entsprechendes für die Mitten aller Doppelbindungen gilt. Daraus geht hervor, daß sich im Falle b) die Doppelbindungen in ihren Eigenschaften von den Einfachbindungen ebenso stark unterscheiden wie im Fall a).

Dichte W in der Mitte jeder Einfachbindung jeweils denselben Wert hat. Da die π -Elektronendichte in der Mitte einer C—C-Bindung die Bindungslänge wesentlich bestimmt, folgt, daß die C—C-Einfachbindung in Butadien und alle C—C-Einfachbindungen in Dodekahexaen gleich lang sind. Entsprechendes gilt für die C—C-Doppelbindungen. Das Modell ist also in sich selbst konsistent. Es liefert die gleichen Bindungsabstände, die zu Beginn der Betrachtung zu Grunde gelegt wurden. Die sich damit ergebende Schlussfolgerung, daß bei großer Zahl konjugierter Doppelbindungen ein ebenso ausgeprägter Unterschied zwischen alternierend auftretenden kurzen und langen Bindungen vorhanden ist wie in Butadien, weicht von der meist vertretenen Auffassung ab¹⁴⁾.

Im Falle der Polyacetylene



liegen ganz entsprechende Verhältnisse vor wie bei den Polyenen, nur sind die Bindungslängen aufeinanderfolgender langer und kurzer Bindungen bei den Polyacetylenen noch stärker verschieden als bei den Polyenen; ein Polyacetylen absorbiert daher bei kürzeren Wellen als ein Polyen mit derselben Zahl konjugierter Mehrfachbindungen. In Abb. 6b ist der Vergleich der berechneten mit der beobachteten³⁵⁾ Wellenlänge des Hauptabsorptionsmaximums der Polyacetylene gegeben.

¹²⁾ L. E. Sutton u. P. W. Allen, Acta crystallogr. [London] 3, 46 [1950].

¹³⁾ H. Kuhn, diese Ztschr. 69, 239 [1957].

¹⁴⁾ Berechnungen von Lennard-Jones¹⁶⁾, die auf der „Molecular Orbital“-Methode beruhen, hatten zu der Auffassung geführt, daß mit wachsender Länge der konjugierten Kette ein rasch zunehmender Bindungsausgleich erfolgt, Einfach- und Doppelbindungsabstände einander also immer ähnlicher werden. Andererseits liegt die hier begründete Auffassung bereits dem Modell von Werner Kuhn¹⁵⁾ zu Grunde, in welchem ein Polyen durch eine Kette gekoppelter Oszillatoren ersetzt wurde, wobei jeder Oszillator einer Doppelbindung entsprach sowie dem in¹⁷⁾ gegebenen Modell (in welchem die π -Elektronen als Elektronen in einem sinusförmigen Potential betrachtet werden).

¹⁵⁾ J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. [London] 158 A, 280 [1937].

¹⁶⁾ W. Kuhn, Helv. chim. Acta 31, 1780 [1948].

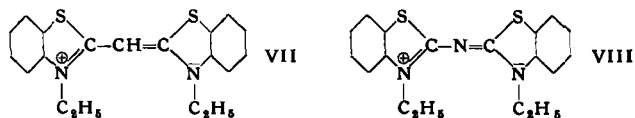
¹⁷⁾ H. Kuhn, Chimia [Zürich] 2, 11 [1948]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., 53, 165 [1949]; J. chem. Physics 17, 1198 [1949].

¹¹⁾ W. Huber, J. F. Hornig u. H. Kuhn, Z. physik. Chem., N. F. 9, 1 [1956]; J. chem. Physics 25, 1296 [1956].

B. Azacyanine und Farbstoffe mit verzweigtem Elektronengas

1. Azacyanine

Denken wir uns im Cyanin VII die CH-Gruppe in der Mitte des Moleküls durch ein N-Atom ersetzt (Übergang zum Azacyanin VIII),



so tritt eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um $54 \text{ m}\mu$ nach kürzeren Wellen auf¹⁸⁾. Eine entsprechende Verschiebung bei Ersatz der CH-Gruppe in der Mitte einer symmetrischen Cyaninkette durch ein N-Atom wird allgemein festgestellt, falls j (die Zahl der Doppelbindungen, die in einer Grenzstruktur entlang der mesomeren Kette zwischen den beiden Heteroatomen auftreten) eine gerade Zahl ist; ist j eine ungerade Zahl, so tritt beim Einführen des N-Atoms eine etwa gleich große Verschiebung nach längeren Wellen auf. Diese Verschiebungen, die in einer großen Zahl von Fällen untersucht wurden, können auf Grund des einfachen Elektronengasmodells quantitativ vorausgesagt werden^{10, 19)}. Die Betrachtungsweise sei hier nur kurz angedeutet.

Im Aza-Derivat VIII sind gleich viele π -Elektronen vorhanden wie im Cyanin VII, und die Lichtabsorption ist im Cyanin wie im Aza-Derivat mit dem Übergang eines Elektrons aus dem Zustand $n = 3$ in den Zustand $n = 4$ (Abb. 2) verknüpft. Durch Einführen des N-Atoms wird das Niveau des Zustandes $n = 3$ herabgesetzt: die stehende Welle eines Elektrons, das sich in diesem Zustand befindet, besitzt in der Kettenmitte einen Bauch, das Elektron hält sich also dort besonders häufig auf; wird das C-Atom durch das elektronegativere N-Atom ersetzt, wird also eine größere wirksame Kernladung in die Kettenmitte gebracht, so tritt ein Gewinn an *Coulombscher* Energie auf, das Energieniveau des betrachteten Elektronenzustandes sinkt. Das Energieniveau des Zustandes $n = 4$ wird dagegen bei Einführen des N-Atoms kaum beeinflusst, da die Elektronenwelle in der Mitte der Kette einen Knoten hat, das Elektron sich also an der Stelle, wo das N-Atom eingeführt wird, kaum aufhält; beim Übergang zum Aza-Derivat tritt daher ein nur unwesentlicher Gewinn an *Coulombscher* Energie auf, das Energieniveau dieses Zustandes wird kaum verschoben. Der Abstand zwischen dem höchsten besetzten und dem nächst höheren Niveau vergrößert sich daher beim Übergang zum Aza-Derivat. Die Absorptionsbande muß sich also nach kürzeren Wellen verschieben. Eine solche Verschiebung wird auch tatsächlich festgestellt.

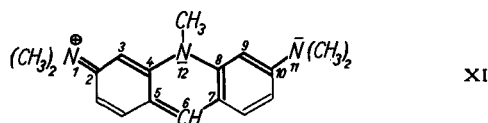
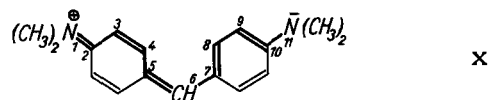
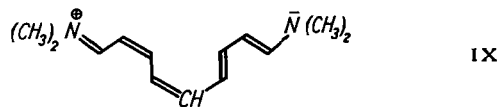
Die bei ungeradzahligem j bei Einführen des N-Atoms erfolgende Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen hängt damit zusammen, daß in diesem Fall, umgekehrt wie im oben betrachteten Fall, die Elektronenwelle im höchsten besetzten Zustand einen Knoten und im nächst höheren Zustand einen Bauch in der Kettenmitte aufweist.

2. Acridinorange und ähnliche Farbstoffe

Beim Übergang vom Cyanin IX zum Diphenylmethan-Farbstoff X (Michlers Hydrolblau) bleibt die Lage des Absorptionsmaximums praktisch unverändert. Die in X schwach angedeuteten Verzweigungen können näherungsweise vernachlässigt werden, so daß der Farbstoff in der in Abschnitt A 3 beschriebenen Weise behandelt werden

kann. (Eine genauere Betrachtung unter Berücksichtigung dieser Verzweigungen zeigt, daß sich die Vernachlässigung auf das Ergebnis tatsächlich kaum auswirkt²⁰⁾).

Wird dagegen eine Stickstoff-Brücke zwischen den Atomen 4 und 8 eingeführt, über die sich das π -Elektronengas ausbreiten kann (Übergang zum Acridinorange XI), so verschiebt sich das Absorptionsmaximum stark nach kürzeren Wellen.



Um zu einer Deutung dieses Verhaltens zu gelangen, nehmen wir an, daß sich im Acridinorange XI die 14 π -Elektronen der Atome, die in der Strukturformel mit kräftigen Strichen verbunden sind, über das durch diese kräftigen Striche gegebene verzweigte System ausbreiten. Wir vernachlässigen also wiederum die in der Strukturformel schwach angedeuteten Verzweigungen. (Auch hier zeigt eine genauere Betrachtung, daß sich diese Vernachlässigung auf das Ergebnis kaum auswirkt.)

Wie in Abschnitt A 3 gezeigt, entspricht jeder Zustand eines π -Elektrons in einem unverzweigten System einem stationären Transversalschwingungszustand einer an den Enden festgehaltenen Saite. Analog entspricht jeder Zustand eines π -Elektrons in einem verzweigten System einem stationären Transversalschwingungszustand einer dem Molekülgerüst entsprechend verzweigten Saite²⁰⁾. Ähnlich einer unverzweigten Saite kann eine solche verzweigte Saite eine Anzahl stationärer Schwingungszustände annehmen, die mit geeigneten Frequenzen angeregt werden

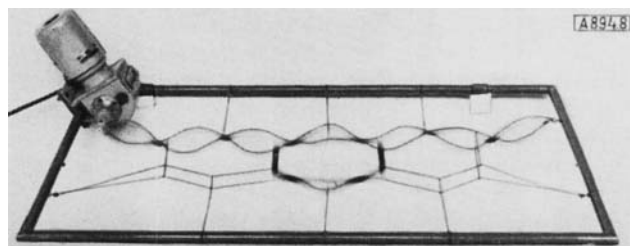


Abb. 8. Acridinorange. Stehende Transversalschwingung eines Demonstrationsmodells einer dem Molekülgerüst entsprechend verzweigten Saite. Durch langsames Verändern der Umlaufzahl eines durch einen Motor getriebenen Exzentrers (links) können die verschiedenen stationären Schwingungszustände der verzweigten Saite angeregt werden. Sie entsprechen den verschiedenen Zuständen von π -Elektronen im Molekül

können. Abb. 8 zeigt ein Demonstrationsmodell einer solchen Saite, die sich in einem bestimmten stationären Zustand befindet. Im Ruhezustand besitzt die Saite die Form des in Formel XI kräftig ausgezogenen Systems von Bindungen. Abb. 9 zeigt die interessierenden Schwingungszustände dieser Saite sowie die Elektronenwolken und Energieniveaus der zugehörigen π -Elektronenzustände²¹⁾. Die Anhäufungsstellen der Elektronenwolke befinden sich nach Abschnitt A 2 an den Wellenbäuchen. Die Energie eines

¹⁸⁾ E. B. Knott u. L. A. Williams, J. chem. Soc. [London] 1951, 1586.
¹⁹⁾ H. Kuhn, Helv. chim. Acta 34, 2371 [1951].

²⁰⁾ H. Kuhn, ebenda 32, 2247 [1949]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55, 220 [1951].

²¹⁾ Bernhard Huber, H. Kuhn u. Walter Huber, Helv. chim. Acta 36, 1597 [1953].

herausgegriffenen π -Elektronenzustandes setzt sich, genau wie im Falle der Azacyanine, aus zwei Anteilen zusammen.

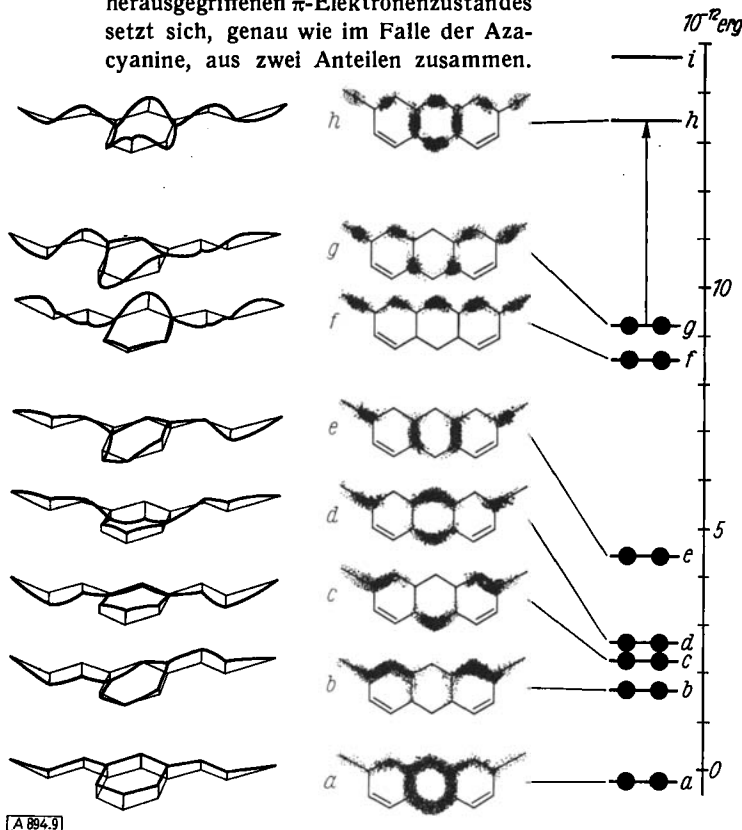
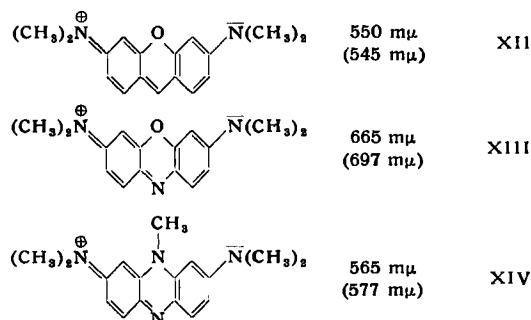


Abb. 9. Acridinorange. Stehende Elektronenwellen, Elektronenwolken und Energieniveaus der acht tiefsten π -Elektronenzustände

$$\text{Der erste Anteil } \frac{m}{2} v^2 = \frac{m}{2} \left(\frac{h}{m\lambda} \right)^2 = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

ergibt sich sofort aus der Wellenlänge λ der stehenden Welle. Der zweite ebenso leicht zu ermittelnde Anteil berücksichtigt die gegenüber Kohlenstoff verschiedene Elektronegativität des Brücken-Stickstoffs. Nach dem Pauli-Prinzip besetzen die 14 vorhandenen π -Elektronen die 7 tiefsten Energieniveaus und die Lichtabsorption ist, genau wie im unverzweigten Fall, mit dem Übergang eines Elektrons aus dem höchsten besetzten in den nächsthöheren Zustand verknüpft. Für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums ergibt sich der Wert 471 $m\mu$, für die Verschiebung der Bande beim Übergang von X nach XI somit der Betrag 471–603 = –132 $m\mu$, während die Verschiebung 491–603 = –112 $m\mu$ beobachtet wird. Es ist somit eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment festzustellen.

An den Stellen 6 und 12 (Formel XI) befindet sich nach Abb. 9 im Falle der Wellenfunktion des höchsten besetzten Elektronenzustandes ein Knoten, im Falle des nächst höheren Zustandes ein Bauch. Tauschen wir die an diesen Stellen sich befindenden Atome durch elektronegativere Atome aus, etwa indem wir vom Acridinorange zu den Farbstoffen



übergehen, so muß gemäß Abschnitt B 1 eine (mit zunehmender Elektronegativität dieser Atome wachsende) Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen eintreten. Diese Verschiebung wird tatsächlich beobachtet. In jedem Fall ist die beobachtete Wellenlänge des Absorptionsmaximums ohne Klammern, die auf Grund des Modells berechnete Wellenlänge in Klammern²²⁾ beigefügt.

Das verzweigte Elektronengasmodell ist zur Behandlung einer Reihe von Farbstoffen verwendet worden, und es hat zur Deutung chemischer Besonderheiten, wie etwa der überraschend tiefen Farbe kleiner Moleküle wie des Wursterschen Blaus, geführt²⁰⁾. Wir betrachten hier nur den Fall des Phäophytins von Bakteriophyll²³⁾.

3. Bakteriophäophytin

Die 22 hier vorhandenen π -Elektronen erstrecken sich über das durch kräftige Bindungsstriche gekennzeichnete verzweigte System.

Nehmen wir vereinfachend an, daß die Bindungslänge jeder C–C- und C–N-Bindung, über die sie das π -Elektronengas erstreckt, 1,39 Å (Bindungslänge einer C–C-Anderthalbbindung) betrage, so ergeben sich auf Grund des verzweigten Elektronengasmodells für die höchsten besetzten und die nächst höheren Zustände die in Abb. 10 dargestellten Energieniveaus und Elektronendichteverteilungen. Wie man erkennt, sind vier Übergänge mit Absorptionsmaxima bei 790 $m\mu$, 690 $m\mu$, 400 $m\mu$ und 370 $m\mu$ zu erwarten. Tatsächlich werden vier Banden mit Maxima bei 750 $m\mu$, 525 $m\mu$, 384 $m\mu$ und 357 $m\mu$ (in Äther) beobachtet²⁴⁾. Die theoretische Betrachtung ergibt, daß die langwelligste und die kurzwelligste dieser vier Banden in Richtung der Längsachse des mesomeren Systems polarisiert sind, die beiden anderen Banden senkrecht zu dieser Richtung. Tatsächlich

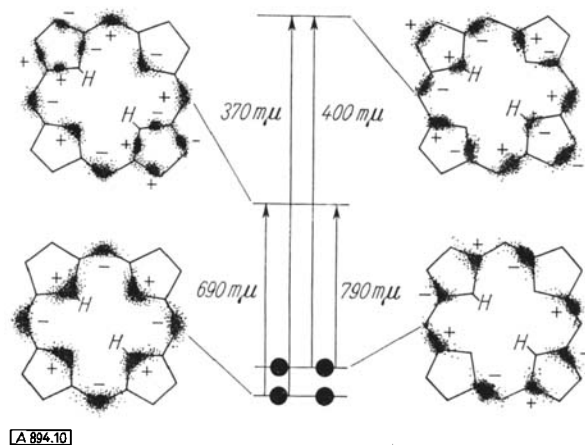
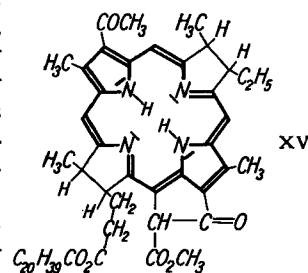


Abb. 10. Bakteriophäophytin. Elektronenwolken und Energieniveaus der höchsten besetzten und der nächst höheren π -Elektronenzustände. Die vier beobachteten Absorptionsbanden des Moleküls im Sichtbaren und im nahen Ultraviolett entsprechen den angedeuteten Übergängen. Die + und – Zeichen deuten das Vorzeichen der Wellenfunktion in jedem Abschnitt des verzweigten Systems an.

²²⁾ Die Werte unterscheiden sich etwas von den in Zitat 19 erhaltenen Beträgen, da dem Störungsparameter V_{12} in der jetzigen Betrachtung ein etwas anderer und besser begründeter Wert zugeschrieben wurde als in Zitat 19, nämlich der Wert $V_{12} = (Z_{\text{eff}} - 3,25) \cdot 3,0 \cdot 10^{-20} \text{ erg} \cdot \text{cm}$, wobei Z_{eff} die Slater'sche effektive Ladungszahl des Heteroatoms ist und 3,25 diejenige des Kohlenstoffatoms. Näheres siehe H. Kuhn, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Springer Wien, 16, 169 [1958], insbes. S. 201.

²³⁾ H. Kuhn, Walter Huber, Wernhard Huber, F. Schäfer u. C. Harkort, unveröffentl. H. Kuhn u. Walter Huber, Helv. Chim. Acta, im Druck.

²⁴⁾ E. J. Rabinovitch: Photosynthesis, Interscience, New York 1956, Bd. II, Teil 2, S. 1806.

sind Messungen der Fluoreszenzpolarisation von Bakteriophäophytin so zu interpretieren, daß die langwellige und die kurzwellige Bande in jeweils gleicher Richtung, die beiden anderen Banden senkrecht zu dieser Richtung polarisiert sind^{25, 26}).

Während im Fall von Bakteriophäophytin die Berücksichtigung der Verzweigung des Elektronengases wesentlich ist, können die Phthalocyanine in guter Näherung als Moleküle mit unverzweigtem, ringförmig geschlossenem Elektronengas beschrieben werden. Die vier Benzolringe sind näherungsweise als in sich abgeschlossene π -Elektronensysteme zu betrachten, und die 18 restlichen π -Elektronen bilden ein Elektronengas, das sich über einen Ring aus acht C- und acht N-Atomen erstreckt. In den beiden obersten besetzten Zuständen erstrecken sich vier ganze Wellenlängen über den Ringumfang; es ist also hier $\Lambda = 16 \frac{1}{4} = 4 \lambda$, wobei $\lambda = 1,37 \text{ \AA}$ die Bindungslänge einer C-N-Anderthalbbindung darstellt. Bei Vernachlässigung der Azastörung sind die beiden Zustände energiegelich; da jedoch im einen Zustand die Elektronenwelle an sämtlichen N-Atomen einen Bauch, im andern Zustand einen Knoten besitzt, liegt nach Abschnitt 1 das Energieniveau des ersten Zustandes wesentlich tiefer als dasjenige des zweiten Zustandes. Die beiden nächst energiereicheren π -Elektronenzustände, in welchen sich je fünf ganze Wellenlängen über den Ringumfang erstrecken, erleiden eine gleich große Störung durch N-Atome, sofern die vier vom Zentralatom ausgehenden Bindungen als gleichwertig betrachtet werden können; sie sind somit energiegelich. Von den vier für die Lichtabsorption verantwortlichen Übergängen aus den beiden obersten besetzten in die beiden nächst energiereicheren Zustände sind somit je zwei energiegelich, und man erwartet daher nur zwei Banden mit Maxima bei 690 m μ und bei 330 m μ . Tatsächlich besitzt beispielsweise Kupferphthalocyanin-sulfonat in wäßriger Lösung unter Bedingungen, wo keine Assoziatbildung eintritt, im Sichtbaren und nahen UV nur zwei Banden mit Maxima bei 660 m μ und bei 335 m μ .

C. Zweidimensionales Elektronengasmodell

Die im vorangehenden gegebene Beschreibung der Zustände von π -Elektronen durch eindimensionale Elektronenwellen führt zwar zu starken Vereinfachungen, ist aber unvollständig, da die in Wirklichkeit vorhandene räumliche Ausdehnung der π -Elektronenwolken unberücksichtigt bleibt. Für eine nähere Begründung des eindimensionalen Elektronengasmodells und für eine genauere Untersuchung komplizierter Farbstoffmoleküle muß die Betrachtung vervollständigt werden.

Jedes π -Elektron wird von den positiv geladenen Atomen, die zur mesomeren Kette aneinander gefügt sind, angezogen. Es befindet sich also in einem durch die Form des mesomeren Systems gegebenen Potentialfeld und ist demgemäß durch eine räumliche Wellenfunktion zu beschreiben. Da die Atome des mesomeren Systems eines Farbstoffmoleküls praktisch in einer Ebene liegen, kann mit guter Näherung der Anteil der räumlichen Wellenfunktion, der von der senkrecht zu dieser Ebene weisenden Koordinate abhängt, abgespalten werden; das Problem läßt sich damit zurückführen auf die Frage nach den Wellenfunktionen eines Elektrons in einem zweidimensionalen Potentialfeld der in Abb. 11 für zwei Fälle (symmetrisches Cyanin III; und Bakteriophäophytin) gegebenen Form. Der genauere Verlauf dieses Potentials V läßt sich für jedes interessierende

Farbstoffmolekül leicht angeben. Wie im eindimensionalen Fall (Abschnitt A 5) ergibt sich V durch Überlagerung von Anteilen jedes einzelnen Atoms des mesomeren Systems.

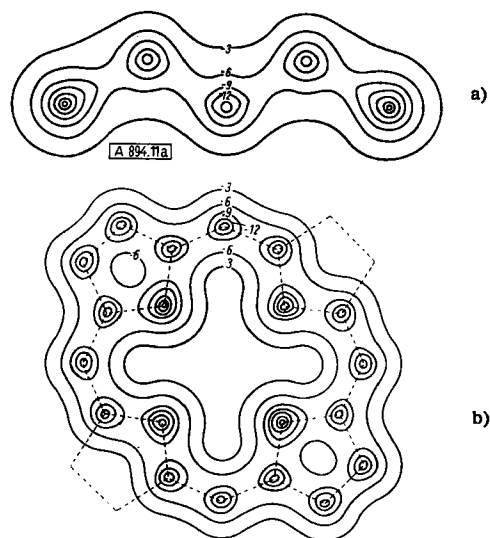


Abb. 11. Zweidimensionales Elektronengasmodell. Potentialgraben, in welchem sich die π -Elektronen befinden. Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Höhenlinien $3 \cdot 10^{-11}$ erg. a) Symmetrisches Cyanin III; b) Bakteriophäophytin XV

Die Wellenfunktionen und Energiewerte eines Elektrons in einem Potential dieser Art lassen sich wiederum mit dem Analogrechner²⁸⁾ ermitteln.

Um das Prinzip dieses Rechners zu erkennen, denken wir uns den in Abb. 11a durch Höhenlinien veranschaulichten Potentialgraben als Rasterbild dargestellt (Abb. 12). Der Durchmesser eines Punktes dieses Rasters ist der potentiellen Energie an der betreffenden Stelle proportional. Dieses Rasterbild stellt gleichzeitig ein Schaltbild des Analogrechners dar, falls jeder Rasterpunkt einen Schwingkreis (Abb. 12) symbolisiert, bestehend aus einer für alle Schwingkreise je gleich großen Selbstinduktion und einer Kapazität, deren Größe dem Durchmesser des Rasterpunktes proportional ist. Diese Schwingkreise sind miteinander durch überall gleich große Kapazitäten gekoppelt. Jedes Maschenstück zwischen zwei benachbarten Verknüpfungspunkten im Netz von Abb. 12 symbolisiert einen solchen Kopplungskondensator. Das Netz wird mit hochfrequentem Wechselstrom, dessen Frequenz

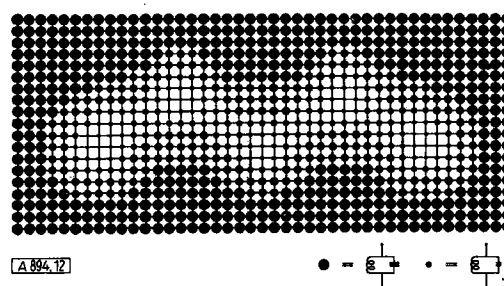


Abb. 12. Analogrechner. Schaltbild im Falle des Potentials von Abb. 11a. Zuführleitungen der Erregerspannung nicht angedeutet

langsam verändert wird, angeregt. Bei bestimmten Frequenzen stellen sich stationäre Schwingungszustände ein, die den Zuständen eines Elektrons im betrachteten Potential entsprechen. Aus der Frequenz, bei der sich ein stationärer Schwingungszustand einstellt, ergibt sich die Energie des zugehörigen Elektronenzustandes und die Spannungsamplitude an jedem Verknüpfungspunkt im Netz des Analogrechners liefert den Wert der Wellenfunktion an der entsprechenden Stelle im Molekül.

Abb. 13a zeigt ein Beispiel einer so erhaltenen Wellenfunktion. Neben der Darstellung durch Höhenlinien ist der Verlauf der Funktion entlang der Zickzack-Linie des Kohlenstoffgerüsts wiedergegeben. In Abb. 13b ist die durch das einfache Modell von Abschnitt A 3 gegebene Sinuswellenfunktion angedeutet; wie man erkennt, gibt diese Funk-

²⁵⁾ J. C. Goedheer: Proefschrift, Nijmegen 1957, S. 27.

²⁶⁾ Eine auf Grund der „Molecular Orbital“-Methode durchgeführte Untersuchung von Longuet-Higgins, Rector u. Platt²⁷⁾ hat zu einer anderen Zuordnung der Banden von Bakteriophäophytin geführt, welche im Widerspruch zu den Ergebnissen der erwähnten Fluoreszenzpolarisationsmessung steht.

²⁷⁾ H. C. Longuet-Higgins, C. W. Rector u. J. R. Platt, J. chem. Physics 18, 1174 [1950].

²⁸⁾ W. Huber, F. Bär, W. Knaak, H. Martin, F. Schäfer, H. Dehnert, G. Handschig u. H. Kuhn, unveröffentlicht.

tion den Verlauf der zweidimensionalen Wellenfunktion entlang der Molekülkette näherungsweise wieder. Es zeigt sich ferner, daß sich auf Grund des zweidimensionalen Modells fast genau dieselben Abstände zwischen den Energieniveaus der π -Elektronenzustände ergeben wie beim einfachen Modell von Abschnitt A 3, so daß für Farbstoff III

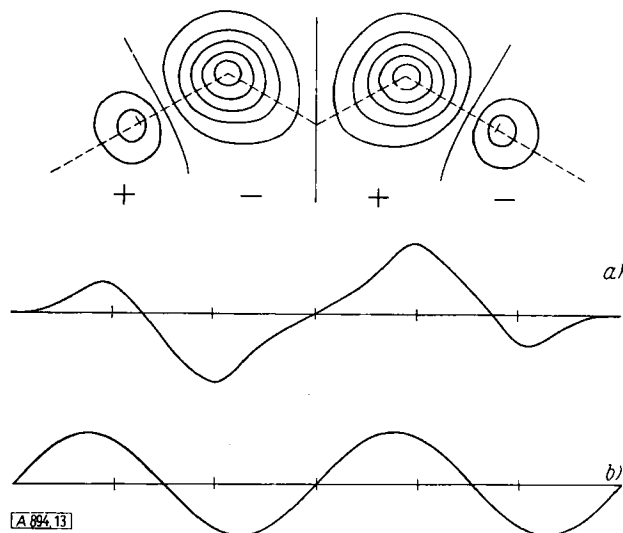


Abb. 13. Symmetrisches Cyanin III. Wellenfunktion eines π -Elektrons. a) Zweidimensionales Modell. Höhenlinien der Wellenfunktion eines Elektrons im Potential von Abb. 11a. Verlauf der Wellenfunktion entlang der gestrichelten Linie. b) Eindimensionales Modell. Sinuswellenfunktion

für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums der Wert $338 \text{ m}\mu$ folgt, während in Abschnitt A 3 auf Grund des einfachen Modells der Betrag $330 \text{ m}\mu$ erhalten wurde. Durch die vervollständigte Betrachtungsweise wird somit die Zuverlässigkeit der mit dem einfachen Modell gewonnenen Aussagen bestätigt.

Wie im betrachteten Fall kann das zweidimensionale Elektronengasmodell zur Beschreibung des Verhaltens von Polyenen, Polyacetylen und Farbstoffen mit verzweigtem Elektronengas herangezogen werden, und es zeigt sich auch hier, daß die Ergebnisse gut mit denjenigen des eindimensionalen Modells übereinstimmen, welche in den Abschnitten A 5 und B besprochen wurden²⁸⁾. Das einfache und das verfeinerte eindimensionale Modell erfahren dadurch eine nähere Begründung.

Das zweidimensionale Modell kann auf Farbstoffe mit beliebig kompliziertem Molekülgerüst übertragen werden. In jedem Fall kann bei Kenntnis der Atomabstände die genauere Form des Potentialfeldes durch Überlagerung von Anteilen jedes einzelnen Atoms ermittelt werden. Falls die Bindungsabstände ungenügend genau bekannt sind, können sie in der in Abschnitt A 5 angedeuteten Weise durch Berechnung der π -Elektronendichteverteilung ermittelt werden. Wir hoffen, daß es auf diese Weise möglich sein wird, die Lichtabsorption auch sehr komplizierter Farbstoffe vorauszuberechnen.

D. Intensität und Schwingungsstruktur der Absorptionsbanden

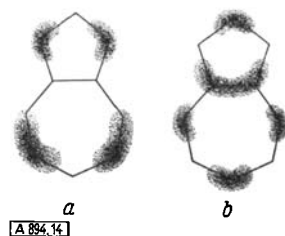
Die Intensität der Absorptionsbande, gemessen durch die Oszillatorenstärke f (eine Größe, die proportional der von der Extinktionskurve mit der Frequenzachse gebildeten Fläche ist), läßt sich auf Grund des eindimensionalen Modells leicht ermitteln, und die so gewonnenen Werte stehen in allen untersuchten Fällen (Cyanine²⁹⁾, Polyene⁵⁾, Polyacetylene⁵⁾, Farbstoffe vom Typ des Acridinorange³¹⁾, Bakteriophäophytin²⁸⁾) in sehr guter Übereinstimmung mit der Beobachtung.

²⁸⁾ H. Kuhn, *Helv. chim. Acta* 34, 1308 [1951].

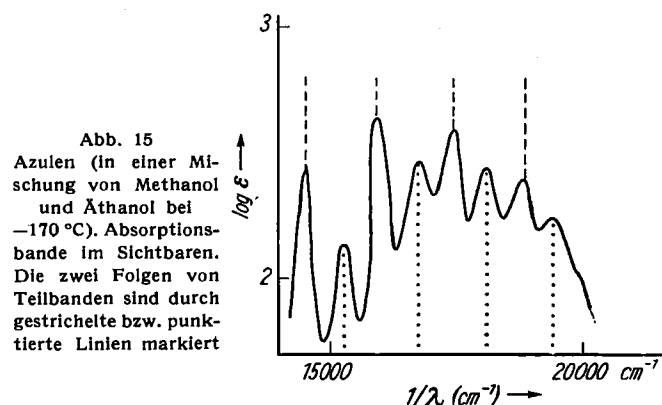
Die einem Elektronensprung zuzuordnende Absorptionsbande besitzt in vielen Fällen eine einfache Form, in anderen Fällen weist sie jedoch Schwingungsstruktur auf, d. h. sie besteht aus mehreren Gipfeln.

Im folgenden betrachten wir das Zustandekommen der Schwingungsstruktur im Falle der langwelligen (für die blaue Farbe verantwortlichen) Bande von Azulen. Nach dem eindimensionalen verzweigten Elektronengasmodell ergibt sich, daß die Bande mit dem Übergang eines Elektrons vom Zustand a (Abb. 14) zum Zustand b verknüpft ist. Aus Abb. 14 folgt dann, daß bei Anregung des Moleküls die π -Elektronendichte in der Bindung zwischen den beiden Ringen stark zunimmt (da die Wellenfunktion a in der Mitte der Bindung einen Knoten, die Wellenfunktion b einen Bauch hat), daß aber die Dichte in den Mitten aller anderen Bindungen nahezu konstant bleibt. Der Gleichgewichtsabstand zwischen den Atomen 9 und 10 nimmt

Abb. 14
Azulen. Elektronenwolke des für die langwellige Absorptionsbande verantwortlichen Elektrons. a) vor dem Sprung, b) nach dem Sprung. Die π -Elektronendichte in der Bindung zwischen den beiden Ringen nimmt beim Elektronensprung zu



also bei der Anregung ab. Die beiden Atome beginnen gegeneinander um ihre neuen Gleichgewichtslagen zu schwingen. Die Schwingungsfrequenz ν_0 ist nahezu gleich $\nu_0 = [1/2 \pi] \sqrt{k/m}$, wo k die Kraftkonstante der Bindung zwischen den beiden Atomen ist ($k = 7,6 \cdot 10^5 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$, Kraftkonstante einer C—C-Anderthalbbindung³⁰⁾) und m die reduzierte Masse, d. h. die halbe Masse eines C-Atoms, darstellt ($m = (1/2) \cdot 2,0 \cdot 10^{-23} \text{ g}$). Somit ist $\nu_0 = 4,4 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$. Nach der Quantentheorie kann die Schwingungsenergie eines Oszillators nur ganz bestimmte Werte $(v + 1/2) h \nu_0$ ($v = 0; 1; 2; 3; \dots$) annehmen. Den optischen Übergängen vom Grundzustand in die verschiedenen Schwingungsquantenzustände mit $v = 0; 1; 2$; usw. des Elektronenanregungszustandes entsprechen die verschiedenen Gipfel, die danach im Abstand $\nu_0/c = 1500 \text{ cm}^{-1}$ aufeinanderfolgen. Die beobachtete Bande³¹⁾ ist in Abb. 15 wiedergegeben. Man



erkennt deutlich aus den Höhen der einzelnen Maxima, daß die Gesamtbande eine Überlagerung zweier Folgen von Banden darstellt und daß in jeder Folge der Abstand zwischen benachbarten Maxima $1400 \text{ bis } 1500 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Es ist also eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment festzustellen. Zur Deutung des Vorhandenseins zweier Folgen von Banden erscheint es notwen-

³⁰⁾ Landolt-Börnstein: Zahlenwerte u. Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik u. Technik, Springer-Verlag, Berlin 1951, 6. Aufl., Bd. 1/2, S. 300.

³¹⁾ E. Ciar, *J. chem. Soc. [London]* 1950, 1823.

dig, zwei verschiedene (offenbar schnell ineinander übergehende) Isomere von Azulen zu postulieren, die vermutlich zwei verschiedenen Formen des siebengliedrigen Rings zuzuschreiben sind.

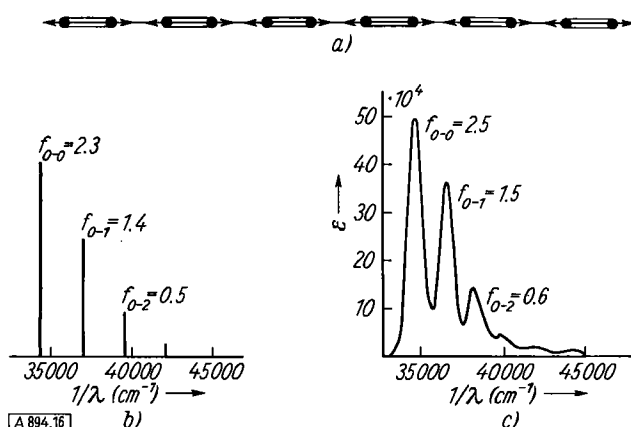


Abb. 16. Polyacetylen mit $j = 6$. a) Schwingung des Molekülgerüsts nach Elektronensprung. b) Berechnete Lagen und Oszillatorenstärken der verschiedenen Schwingungsteilbanden. c) Beobachtete Absorptionskurve und gemessene Werte der Oszillatorenstärken der verschiedenen Schwingungsgipfel

Im Falle der Polyene und Polyacetylene nimmt nach Abschnitt A 4 bei Anregung des Moleküls die π -Elektronendichte in den Einfachbindungen zu, in den Doppel- bzw. Dreifachbindungen ab. Die Gleichgewichtslängen der Einfachbindungen nehmen somit ab, diejenigen der Doppel- bzw. Dreifachbindungen zu, so daß die in Abb. 16a am Beispiel von Dodekahexain angedeutete Normalschwingung angeregt wird. Aus der Frequenz dieser Normalschwingung ergibt sich der Abstand zwischen benachbarten Gipfeln, und aus dem Betrag der erwähnten Änderung der Gleichgewichtsatomabstände läßt sich die Intensität (Oszillatorenstärke f_{0-v}) jedes Gipfels ermitteln. Das Ergebnis der quantitativen Betrachtung⁵⁾ ist Abb. 16b zu entnehmen. In Abb. 16c sind die beobachtete Absorptionskurve und die daraus folgenden f_{0-v} Werte gegeben. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung von

Theorie und Experiment festzustellen. Wie bereits Platt³²⁾ auf Grund einer qualitativen Betrachtung festgestellt hatte, ist die auffallende Schwingungsstruktur der Polyen- und Polyacetylenpektren eine experimentelle Stütze für die Richtigkeit der in Abschnitt A 3 erwähnten Auffassung, wonach in einem langkettigen Polyen ein ebenso ausgeprägter Unterschied zwischen alternierend auftretenden langen und kurzen Bindungen vorhanden ist wie in Butadien.

In den betrachteten Fällen erfolgt die Schwingung in der Kettenrichtung bzw. im Molekülinneren; die schwingenden Atome beklopfen keine Lösungsmittelmoleküle; es tritt also keine wesentliche Dämpfung der Schwingung durch Übertragung der Schwingungsenergie auf das Lösungsmittel ein. Es wird daher eine ausgeprägte Schwingungsstruktur beobachtet.

Andere Verhältnisse liegen bei den symmetrischen Cyaninfarbstoffen vor, so im Farbstoff VII. Nach dem verfeinerten eindimensionalen Modell ergibt sich, daß die Längen der Bindungen, die das Atom in der Mitte der Kette mit den Nachbaratomen bildet, bei Anregung des Moleküls zunehmen. Das Atom in der Mitte beginnt also um die neue Gleichgewichtslage, d. h. in der Molekülebene senkrecht zur Kettenrichtung, zu schwingen; die Schwingungsenergie wird in diesem Fall durch Beklopfen der umgebenden Lösungsmittelmoleküle dissipieren. Die Schwingung kann sich nicht ausbilden. Man erwartet eine Bande ohne Schwingungsstruktur, aber von ähnlicher Breite wie die Gesamtbande im Falle der Polyacetylene. Eine solche Bande wird tatsächlich beobachtet^{33, 34)}.

In wenigen symmetrischen Cyaninen besitzt die Bande Schwingungsstruktur³⁵⁾. Es zeigt sich, daß in diesen Sonderfällen das Molekül so gebaut ist, daß die mesomere Kette durch Seitengruppen nach außen hin abgeschirmt ist. Es ist anzunehmen, daß dadurch eine Dissipation der Schwingungsenergie stark behindert wird.

Eingegangen am 23. Juni 1958 [A 894]

³²⁾ J. R. Platt, J. chem. Physics 25, 80 [1956].

³³⁾ Beim Farbstoff VII (einem Fall, bei dem eine Bandenverbreiterung infolge Vorliegens eines cis-trans-Isomerengemisches ausgeschlossen werden kann, da dem Molekül aus sterischen Gründen allein die all-trans-Form zugeschrieben werden muß) beträgt die Halbwertsbreite der Bande in Methanol nach Messungen von Brooker³⁾ 2400 cm⁻¹, während die Gesamtbande im Falle der Polyacetylene nach Messungen von Bohlmann³⁵⁾ eine Halbwertsbreite von 2600 bis 3100 cm⁻¹ aufweist.

³⁴⁾ Auf Grund des Fehlens einer Schwingungsstruktur der Bande der symmetrischen Cyanine kann somit nach unserer Auffassung und entgegen der Auffassung von Platt³²⁾ nicht ohne weiteres geschlossen werden, daß hier die Bindungslängen beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand konstant bleiben.

³⁵⁾ F. Bohlmann, Chem. Ber. 86, 63, 657 [1953].

³⁶⁾ L. G. S. Brooker u. P. W. Vittrum, J. Photograph. Sci. 5, 71 [1957].

Kontaktkatalytische Verstärkung durch dotierte Träger

Von Prof. Dr. G.-M. SCHWAB, Dr. J. BLOCK und Dr. DIETRICH SCHULTZE

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Werner Kuhn, Basel, zum 60. Geburtstag gewidmet

Die katalytische Dehydrierung gasförmiger Ameisensäure wird an Nickel-, Kobalt- und Silber-Filmen, die auf Al₂O₃-Träger aufgedampft sind, untersucht. Die n-Leitung der Al₂O₃-Träger ist durch Dotierung erhöht oder vermindert. Die für die Ameisensäure-Dehydrierung am Metall erforderliche Aktivierungsenergie steigt bei Ni-, Co- und Ag-Filmen von ca. 10 bis 100 Å Stärke mit der n-Leitung im Trägermaterial. Aus parallelen magnetischen Untersuchungen an gleichartigen Nickel-Filmen wird auf die mit zunehmender Elektronendichte im Träger zunehmende Spinkompensation im 3d-Band des Nickels geschlossen. Die Annahme einer elektronischen Wechselwirkung zwischen Träger und Katalysator entspricht der Schottkyschen Randschichttheorie und erklärt die Ergebnisse der katalytischen und magnetischen Messungen. Neben der kristallographischen Struktur gewinnt damit auch die Elektronenverteilung am Metall-Halbleiterkontakt für die Wirkungsweise von Trägerkontakten an Bedeutung.

Einleitung

Die umfangreiche Verbreitung technischer Trägerkontakte macht es wünschenswert, die Natur der katalytischen Verstärkung durch Träger dem theoretischen Verständnis näherzubringen. Die mit zahlreichen Beispielen begründete Ansicht, durch den Träger lediglich instabile kristallographische (Sekundär-)Strukturen des wirksamen feinverteilten Katalysators stabilisiert zu sehen, zeigt schon beim Be-

trachten eines Beispiels Unzulänglichkeiten auf: Der von Mittasch¹⁾ empirisch entwickelte Eisenkontakt der Ammoniak-Synthese erhält seine hohe Wirksamkeit durch den Al₂O₃-Träger. Auffällig ist nun, daß dieser technische Träger nicht aus reinem Al₂O₃ besteht, sondern normalerweise geringe K₂O-Zusätze enthält. Hieraus erwächst die Frage,

¹⁾ A. Mittasch: Adv. in Catalysis, Bd. 2, Academic Press, Inc., New York 1950.