

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

72. Jahrgang · Nr. 9 · Seite 287–330 · 7. Mai 1960

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT · DIE CHEMIE ·

Ultraviolet-Spektroskopie mit polarisiertem Licht

Von Priv.-Doz. Dr. FRIEDRICH DÖRR und Dr. MANFRED HELD*)

Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule München

Die Absorptionsspektren im ultravioletten und sichtbaren Bereich sind ein wichtiges Hilfsmittel zur Aufklärung der Elektronenstruktur von Molekülen. Die Zuordnung einer Absorptionsbande wird wesentlich erleichtert, wenn man außer der Energie (Frequenz) und Intensität der Bande auch die räumliche Orientierung des zugehörigen Elektronenoszillators in der Molekel kennt. Es wird eine Übersicht über die Methoden zur Bestimmung dieser Orientierung gegeben. Anschließend wird die Messung und Deutung des Polarisationsgrades der Fluoreszenz bei Erregung mit polarisiertem Licht und in verschiedenen Absorptionsbanden beschrieben.

1. Die Natur des Elektronenoszillators bei organischen Molekülen

In organischen Molekülen treten nur elektrische Dipol-Übergänge, aber keine elektrischen Multipol- oder magnetischen Dipol-Übergänge, mit merklicher Intensität auf. Dies wurde schon früh bemerkt^{1,2)} und bis in die jüngste Zeit mehrmals mit Versuchen über Weitwinkel-Interferenz^{3–7)} und mittels Polarisationsdiagrammen^{8,9)} überprüft und bestätigt. Den Dipol-Übergängen entsprechen sowohl nach der klassischen wie nach der wellenmechanischen Strahlungstheorie Elektronenoszillatoren bzw. Übergangsmomente mit definierter Orientierung innerhalb der Molekel. Man sagt, die Moleküle sind optisch anisotrop. Verschiedenen Absorptionsbanden einer Molekel entsprechen verschiedene Elektronenoszillatoren, die im allgemeinen nach verschiedenen Richtungen relativ zum Kerngerüst der Molekel orientiert sind. Die Richtung der „Oszillatoren“ ist die Polarisationseinrichtung des elektrischen Vektors des absorbierten bzw. emittierten Lichtquants.

2. Indirekte Methoden zur Bestimmung der Orientierung von Elektronenoszillatoren

Den indirekten Methoden liegen Modellvorstellungen über den Zusammenhang von Lichtabsorption und Elektronenkonfiguration zugrunde, wie sie mit Hilfe quantenmechanischer Näherungen gewonnen werden. Dazu gehört auch die Deutung der optischen Aktivität (Drehvermögen für polarisiertes Licht) durch W. Kuhn¹⁰⁾, der sie auf schraubenförmig angeordnete anisotrope Oszillatoren in der Molekel zurückführt. Beim Cotton-Mouton-Effekt wird zirkular-polarisiertes Licht von diesen Oszillatoren je nach Umlaufsinn verschieden stark absorbiert (Zirkulardichroismus).

*) Auszug aus der Dissertation von M. Held, T.H. München, 1959.

¹⁾ O. Wiener, Ann. Physik 40, 203 [1890].

²⁾ P. Drude u. W. Nernst, ebenda 45, 460 [1892].

³⁾ P. Selényi, ebenda 35, 444 [1911].

⁴⁾ P. Selényi, Z. Physik 108, 401 [1938].

⁵⁾ S. I. Wawilow, Physik. Z. Sowjetunion 3, 103 [1932].

⁶⁾ O. Doermann u. F. W. Halpern, Physic. Review 55, 486 [1939].

⁷⁾ S. Freed u. S. I. Weissman, ebenda 60, 440 [1941].

⁸⁾ S. I. Wawilow, J. Physics [Moskau] 3, 433 [1940].

⁹⁾ P. P. Pheophitol, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 13, 33 [1949].

¹⁰⁾ W. Kuhn, Naturwissenschaften 26, 289, 305 [1938]; Z. physik. Chem., Abt. B, 31, 23 [1935].

2.1. Modellbetrachtungen

Aus den Symmetrie-Eigenschaften einer Molekel können (z. B. mit Hilfe der Charakterentafeln der Gruppentheorie, vgl.^{11,12)}, die Lagen der Oszillatoren für die erlaubten 0-0-Übergänge, d. h. ohne überlagerte Schwingungen, eindeutig bestimmt werden. Eine Abschätzung der Anregungsenergien mittels einer Modellrechnung ermöglicht die Zuordnung der Absorptionsbanden zu den erlaubten Übergängen. Diese Zuordnung wird wesentlich erleichtert, wenn man die Orientierung der verschiedenen Oszillatoren experimentell ermittelt und mit den theoretisch erwarteten vergleicht¹³⁾. Für die intensive langwellige „Hauptbande“ gestreckter Cyanin-Farbstoffe liefern z. B. die Modelle¹⁴⁾ ein Übergangsmoment in der Längsrichtung der Molekel (x-Richtung). Die Wellenlänge dieser Bande ist proportional der Zahl der konjugierten Vinyl-Gruppen in der Kette. Dies sowie die große Intensität dieser Bande beweist die theoretische Zuordnung.

2.2. Aussagen aus skalaren Meßgrößen

Mit Hilfe der modellmäßigen Deutung von Banden-Intensitäten und -Verschiebungen unter dem Einfluß von Kettenverlängerung, Substitution oder sterischen Veränderungen ließen sich in vielen Fällen Aussagen über die Lage der entsprechenden Oszillatoren gewinnen. Bei der Umlagerung von langen konjugierten Ketten aus der trans- in eine cis-Form tritt eine neue Absorptionsbande auf („cis-peak“ oder y-Bande), deren Oszillator senkrecht zu dem der Hauptbande (x-Bande) in der Molekel liegt^{15–17)}. Die Intensitäten verschiedener Banden bei Isomeren hat Förster diskutiert¹⁸⁾. Aus den Verschiebungen der Benzol-Banden bei 40000 cm⁻¹ („Nebenbande“) und 50000 cm⁻¹

¹¹⁾ H. Eyring, J. Walter u. G. E. Kimball: Quantum Chemistry, Verlag Wiley, New York 1957.

¹²⁾ C. Sandorfy: Les Spectres Electroniques, Verlag Revue d'Optique, Paris 1959.

¹³⁾ S. z. B. G. Scheibe, J. Kern u. F. Dörr, Z. Elektrochem. 63, 117 [1959].

¹⁴⁾ H. A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1959, S. 318.

¹⁵⁾ L. Zechmeister, L. Rosen, W. A. Schroeder, A. Polgár u. L. Palm, J. Amer. chem. Soc. 65, 1940 [1943].

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

¹⁷⁾ R. Landolt u. W. Kuhn, ebenda 34, 1900 [1951]; W. Kuhn u. R. Landolt, ebenda 34, 1929 [1951].

¹⁸⁾ Th. Förster, Z. Elektrochem. 45, 559 [1939].

(„1. Hauptbande“) durch Mono- und para-Disubstitution schloß Förster¹⁹), daß die Nebenbande senkrecht, die 1. Hauptbande parallel zur Bindungsrichtung der Substituenten polarisiert ist. R. N. Jones²⁰ fand, daß beim Anthracen Substituenten, die das Konjugationssystem verlängern, wie z. B. Phenyl, $-NO_2$, $-CN$, $-CHO$, $-NH_2$ usw., in der 9- oder 10-Stellung nur die langwellige Bande bathochrom verschieben, während die kurzwellige Bande praktisch unbeeinflußt bleibt. Umgekehrt ist es bei der Substitution in 2- oder 3-Stellung, die das Konjugationssystem in der Längsachse verändert. Das bedeutet, daß der langwellige Übergang in der kurzen, der kürzerwellige in der langen Molekülachse orientiert ist.

3. Direkte Methoden

Die direkten Methoden verlangen die Verwendung von polarisiertem Licht sowie eine Kenntnis der räumlichen Orientierung der absorbierenden oder emittierenden Moleküle.

3.1. Messungen mit polarisiertem Licht an orientierten Molekülen

3.1.1. Kristalle

Messungen an Molekül-Kristallen, deren Struktur durch Röntgenbeugung aufgeklärt ist, bereiten der Deutung i.allg. große Schwierigkeiten. Voraussetzung ist, daß zwischen den gleichartigen Molekülen im Kristall keine wesentliche Wechselwirkung besteht. Annähernde Gleichheit der Absorptionsspektren von Kristall und verdünnter Lösung ist eine notwendige, aber noch nicht hinreichende Bedingung. Am kristallisierten Hexamethylbenzol, das wahrscheinlich nur 1 Moleköl pro Elementarzelle hat, konnte Scheibe zeigen, daß der Oszillator der langwelligen „Nebenbande“ in der Molekelebene liegt^{21, 22}; Craig und Lyons bewiesen dies auch für die 1. Hauptbande²³). Am p-Benzochinon wies Scheibe die Anisotropie der Lichtabsorption nach²¹). Nur in wenigen Molekül-Kristallen sind alle Moleküle gleich orientiert. Wenn sich in der Elementarzelle mehrere Moleküle befinden, so tritt eine schwer übersehbare Aufspaltung der Banden in verschiedenen polarisierte Komponenten auf (Kristallfeld- oder Dawydow-Aufspaltung²⁴). Aus diesem Grund machte die Zuordnung der Naphthalin-Banden große Schwierigkeiten^{25–27}). Eine Verbesserung bringt ein Einbau in ein einfaches Gitter einer anderen Verbindung. Pseudo-isocyanin, das in N-Äthyl-chinaldinium-jodid eingebaut ist, zeigt nach Scheibe²⁸) nur dann Absorption, wenn das Licht in der Molekelebene schwingt. Durch den Einbau von Naphthalin in Durrol konnten Craig, Hobbins und Walsh^{29, 30} die Orientierung des Oszillators der langwälligen Bande des Naphthalins in der langen, der intensiveren zweiten Bande in der kurzen und die der dritten Bande wieder in der langen Molekülachse feststellen. Die Analyse des Anthracen-Kristallspektrums ergab, daß die langwellige Bande in der kurzen, die nächste kürzerwellige

Bande in der langen Molekülachse polarisiert sind^{31–37}). Beim Azulen findet man gleichfalls die weit nach langen Wellen gerückte Bande in der kurzen Molekülachse polarisiert³⁸). Krishnan und Seshan³⁹) konnten wegen der Unkenntnis des Einbaues von Tetracen in Anthracen nur Aussagen über den Grad der Anisotropie machen.

3.1.2. Orientierte Adsorption

Durch gerichtete Adsorption wurde an vielen organischen Molekülen die Anisotropie der Lichtabsorption aufgezeigt. Scheibe fand sie an Pseudo-isocyanin, das an Glimmer adsorbiert war²⁸). Jablonski⁴⁰), Pringsheim⁴¹). Scheerer⁴²), Hanle⁴³) und Kern^{43, 44} ließen organische Farbstoffe auf gereckte Folien aus Cellophan, Polyvinylalkohol und anderen Kunststoffen aufziehen und stellten ein dichroitisches Verhalten fest (die Folien können auch nach dem Einfärben gereckt werden). Dabei zeigten sich die verschiedenen Absorptionsbanden verschieden polarisiert (Abb. 1). Jablonski⁴⁰) und Pringsheim⁴¹) ergänzten die Versuche durch die Messung der Polarisation der Fluoreszenz von an Cellophan orientierten Molekülen bei Erregung sowohl mit natürlichem wie mit linear polarisiertem Licht. Berkemann und Zocher⁴⁵) zeigten, daß Farbstoff-Moleküle auch an kolloide Teilchen adsorbiert werden können und daß diese orientierten Moleküle praktisch einen totalen

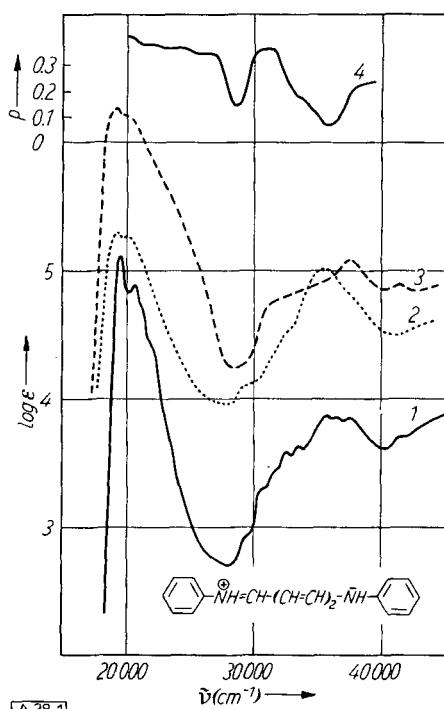


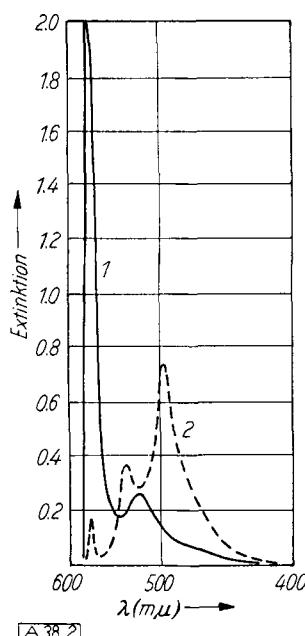
Abb. 1. Lineares Polymethinecyanin. Kurve 1: Lösungsspektrum in Methanol, 300°K; 2 und 3: Farbstoff auf vorgereckter Polyvinylalkohol-Folie adsorbiert. 2: ⊥ senkrecht, 3: ∥ parallel zur Reckrichtung polarisiert. Ordinate: $\log \left(\frac{E}{E_0} \right)$, gegen Kurve 1 willkürlich verschoben. 4: aus 2 und 3 berechneter Polarisationsgrad der Banden, Messungen von J. Kern⁴⁴)

- ¹⁹) Th. Förster, Z. Physik 32, 721 [1925].
- ²⁰) R. N. Jones, J. Amer. chem. Soc. 67, 2127 [1945]; Chem. Reviews 41, 353 [1947].
- ²¹) G. Scheibe, St. Hartwig u. R. Müller, Z. Elektrochem. 49, 372 [1943].
- ²²) O. Schnepp u. D. S. McClure, J. chem. Physics 26, 83 [1957].
- ²³) D. P. Craig u. L. E. Lyons, Nature [London] 169, 1102 [1952].
- ²⁴) A. S. Dawydow, J. exp. theoret. Physik (russ.) 18, 210 [1948]; 27, 673 [1951].
- ²⁵) D. S. McClure, J. chem. Physics 22, 1256, 1668 [1954]; 24, 1 [1956].
- ²⁶) H. Sponer u. C. D. Cooper, ebenda 23, 646 [1955].
- ²⁷) H. C. Wolf, Z. Naturforsch. 11a, 797 [1956].
- ²⁸) G. Scheibe, Angew. Chem. 52, 631 [1939].
- ²⁹) D. P. Craig, P. C. Hobbins u. J. R. Walsh, J. chem. Physics 22, 1616 [1954].
- ³⁰) D. P. Craig u. J. R. Walsh, J. chem. Soc. [London] 1958, 1613.
- ³¹) D. P. Craig u. P. C. Hobbins, ebenda 1955, 2302, 2309.
- ³²) L. E. Lyons, J. chem. Physics 23, 1973 [1955].
- ³³) D. Fox u. S. Yatsiv, J. chem. Physics 24, 1103 [1956].
- ³⁴) D. P. Craig u. J. R. Walsh, ebenda 25, 588 [1956].
- ³⁵) J. W. Sidman, ebenda 25, 115 [1956].
- ³⁶) A. Bree u. L. E. Lyons, J. chem. Soc. [London] 1956, 2662.
- ³⁷) W. K. Choudhury, Z. Physik 151, 93 [1958].
- ³⁸) J. W. Sidman u. D. S. McClure, J. chem. Physics 24, 757 [1956].
- ³⁹) K. S. Krishnan u. P. E. Seshan, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 89, 538 [1934].
- ⁴⁰) A. Jablonski, Acta physica polon. 3, 421 [1934]; 4, 311, 371 [1935].
- ⁴¹) P. Pringsheim, ebenda 4, 381 [1935].
- ⁴²) H. Scherer, Z. Naturforsch. 6a, 437, 440 [1951].
- ⁴³) W. Hanle, ebenda 13a, 64 [1958].
- ⁴⁴) J. Kern, Dissert., T. H. München 1959.
- ⁴⁵) J. Kern, unveröffentl.; erscheint in Z. Elektrochem.
- ⁴⁶) S. Berkemann u. H. Zocher, Kolloid-Belh. 23, 292 [1926].

Dichroismus aufweisen. Ziegenspeck⁴⁷⁾ kam zu dem gleichen Befund durch Adsorption der Moleküle an der Kasha-Faser und Beobachtung der Fluoreszenz in einem Polarisationsmikroskop.

3.1.3. Strömungsausrichtung

Eine teilweise Orientierung parallel zur Strömungsrichtung kann eintreten, wenn hochviscose Lösungen langer Moleküle durch eine enge Kapillare strömen oder sich in dünner Schicht zwischen zwei Glasplatten befinden, die gegeneinander verschoben werden. Gute Ausrichtung erhielten Scheibe⁴⁸⁾ und Seiffert⁴⁹⁾ (Abb. 2). mit fadenförmig



assozierten Pseudo-isocyaninen (I); die dem Assoziat eigene langwellige Bande absorbiert nur Licht, das parallel zur Strömungsrichtung polarisiert ist. Am strömungs-

Abb. 2. Anisotropie Absorption fadenförmiger Aggregate von Pseudo-isocyanin (I), die durch Strömung zwischen Glasplatten orientiert sind. Kurve 1: elektrischer Vektor des Meßlichtes parallel, Kurve 2: senkrecht zur Strömungsrichtung. Assoziation senkrecht zur Molekalebene. Messungen von W. Seiffert⁴⁹⁾

orientierten Tabakmosaik-Virus zogen Butenandt, Friedrich-Freska, Hartwig und Scheibe aus dem dichroitischen Verhalten Schlüsse auf die Lage der Indol-Chromophore in der Riesenmolekel⁵⁰⁾.

3.1.4. Spreitung

Moleküle, die hydrophobe und hydrophile Gruppen tragen, können auf einer Wasseroberfläche in monomolekularer Schicht gespreitet werden, so daß sie mit der hydrophilen Seite ins Wasser eintauchen, mit der anderen herausragen. Durch Einengen der verfügbaren Oberfläche werden sie zu einer Art zweidimensionalem Kristall geordnet und zeigen dann Anisotropie der Lichtabsorption und der Fluoreszenz^{51, 52)}.

3.1.5. Elektrische und magnetische Orientierung

Einen direkten Nachweis der molekelfesten Oszillatoren konnten Kuhn und Mitarbeiter⁵³⁾ durch Ausrichtung der Dipolmolekel p-Nitroso-dimethylanilin im elektrischen Felde erbringen. Die Schwingungsrichtungen der Absorptionsoszillatoren liegen bei den Hg-Linien 4354, 4078 und 3655 Å verschieden. Neuerdings wandte Labhart⁵⁴⁾ diese

⁴⁷⁾ H. Ziegenspeck, Kolloid-Z. 106, 62 [1944].
⁴⁸⁾ G. Scheibe, Z. Elektrochem. 47, 73 [1941].

⁴⁹⁾ W. Seiffert, Z. Elektrochem., im Druck.

⁵⁰⁾ A. Butenandt, H. Friedrich-Freska, St. Hartwig u. G. Scheibe, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 274, 276 [1942]; Berichtigung s. G. Scheibe, Z. Naturforsch. 9b, 85 [1954].

⁵¹⁾ H. Käufer, Dissert., T. H. München 1952.

⁵²⁾ L. Schacht, Dissert., T. H. München 1957.

⁵³⁾ W. Kuhn, H. Martin u. H. Dürhkop, Z. physik. Chem., Abt. B 45, 121 [1939].

⁵⁴⁾ H. Labhart, Vortr. Colloqu. Spectroscop., Bologna 1959.

Methode auf Anthrachinon-Derivate an. Stuart⁵⁵⁾ stellte eine Beziehung zwischen Kerr-Konstante und optischer Anisotropie auf.

Bei Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität (z.B. in aromatischen Systemen) kann im magnetischen Feld eine Orientierung erzielt werden (Cotton-Mouton-Effekt).

Mit diesen beiden Methoden lassen sich nur relativ geringe Orientierungsgrade erreichen, weil bei Zimmertemperatur die mittlere kinetische Energie der Wärmebewegung der Moleküle größer ist als die potentielle Energie der Molekeln im angelegten Feld.

3.2. Messungen mit polarisiertem Licht an nicht orientierten Molekülen

Verschiedene Kunstgriffe erlauben, von statistisch verteilten, nicht orientierten Molekülen nur diejenigen zu messen, die eine bestimmte Orientierung relativ zur Polarisationsrichtung des Meßlichtes haben.

3.2.1. Photochemische Effekte

Werden statistisch verteilte Moleküle, die durch Adsorption oder ein festes Lösungsmittel rotations-verhindert sind, polarisiertem Licht ausgesetzt, so können nur solche Moleküle photochemisch verändert werden, deren Oszillatoren eine Komponente parallel zum elektrischen Vektor des Lichtes haben. Sowohl die photochemisch veränderten als auch die verbleibenden Moleküle besitzen dann untereinander eine Orientierung. Der bei der Photoausbleichung auftretende Dichroismus wurde von Weigert⁵⁶⁾ entdeckt und in neuerer Zeit von Landolt und Kuhn an Carotinoiden untersucht¹⁷⁾. Durch Photo-Oxydation der Leuko-Vorstufen in eingefrorenen Lösungen mit polarisiertem Licht haben Lewis und Bigeleisen orientierte Diphenylmethan-Farbstoffe erzeugt und an ihnen die Lage der Oszillatoren bestimmt^{57, 58)}.

3.2.2. Polarisation der Fluoreszenz bei Erregung mit polarisiertem Licht

Die bisher aufgezählten Verfahren lassen sich nur auf einzelne, besonders geeignete Stoffe anwenden. Eine nahezu universelle Methode ist dagegen die Messung der Polarisation der Fluoreszenz relativ zur Polarisation des erregenden Lichtes („Fluoreszenzpolarisation“). Voraussetzung dafür ist nur, daß die Moleküle in zähen oder festen Lösungen, i. allg. bei der Temperatur der flüssigen Luft, fluoreszieren. Dies trifft für die meisten organischen Verbindungen zu. Mit dieser 1920 von Weigert⁵⁹⁾ entdeckten Methode wurden in unserem Institut gute Ergebnisse erzielt^{18, 60-67)}. Im folgenden sollen ihre Grundlagen sowie einige Anwendungsbeispiele dargestellt werden. Die experimentelle Seite wird an anderer Stelle⁶⁸⁾ beschrieben. Zusammenfassungen finden sich auch bei Förster⁶⁹⁾ und Pringsheim⁷⁰⁾.

⁵⁵⁾ H. A. Stuart: Die Struktur des freien Moleküls, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952.

⁵⁶⁾ F. Weigert, Verh. dtsch. physik. Ges. 21, 486 [1919].

⁵⁷⁾ G. N. Lewis u. J. Bigeleisen, J. Amer. chem. Soc. 65, 520, 2107 [1943].

⁵⁸⁾ A. C. Albrecht u. W. T. Simpson, ebenda 77, 4454 [1955].

⁵⁹⁾ F. Weigert, Verh. dtsch. physik. Ges. [3] 1, 100 [1920].

⁶⁰⁾ V. Zanker u. P. Schmid, Chem. Ber. 92, 615 [1959].

⁶¹⁾ V. Zanker, Z. physik. Chem., NF. 2, 52 [1954].

⁶²⁾ V. Zanker u. W. Schmid, Chem. Ber. 90, 2253 [1957].

⁶³⁾ V. Zanker u. G. Schiefele, Z. Elektrochem. 62, 86 [1958].

⁶⁴⁾ G. Scheibe u. W. Riess, Chem. Ber. 92, 2189 [1959].

⁶⁵⁾ V. Zanker u. A. Reichel, Z. Elektrochem. 63, 1033 [1959].

⁶⁶⁾ V. Zanker, M. Held u. H. Rammensee, Z. Naturforsch. 14b, 789 [1959].

⁶⁷⁾ V. Zanker u. A. Wittwer, Z. physik. Chem. NF. 22, 27 [1959].

⁶⁸⁾ M. Held u. F. Dörr, Z. angew. Physik, im Druck.

⁶⁹⁾ Th. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck u. Rupprecht, Göttingen 1951.

⁷⁰⁾ P. Pringsheim: Fluorescence and Phosphorescence, Interscience Publ., New York 1949.

4. Fluoreszenzpolarisation von Lösungen

4.1. Molekelfeste Oszillatoren in statistischer Verteilung

Macht man die Annahme, daß es in einer Molekel einen vollkommen isotropen Oszillator gibt und daß dieser mit linear polarisiertem Licht angeregt wird, so müßte auch das Fluoreszenzlicht polarisiert sein, sofern nicht die Richtung der Oszillatoren schon durch kleine Störungen, wie magnetische Felder, Wechselwirkung mit anderen Molekeln usw. verändert wird. In einem kondensierten System ist dies aber stets der Fall, und die Polarisation müßte bei isotropen Oszillatoren völlig aufgehoben sein. Wenn man in einem kondensierten System bei polarisierter Erregung die Fluoreszenzstrahlung trotzdem teilweise polarisiert findet, so kann dies nur durch die Tatsache erklärt werden, daß die Molekeln als Ganzes mehr oder weniger optisch anisotrop sind, d. h. daß die Dipol-Oszillatoren fest mit der Molekel verbunden sind.

Obwohl die Fluoreszenz von Farbstoff-Lösungen teilweise polarisiert ist, wenn sie mit linear polarisiertem Licht angeregt wird, zeigt sie keine Spur von zirkularer oder elliptischer Polarisation, wenn das Erregerlicht elliptisch oder zirkular polarisiert ist. Wenn die Elektronen in der Molekel frei wären, um der Richtung des elektrischen Feldes zu folgen, welches durch die einfallende Strahlung erzeugt wird, sollte unter diesen Bedingungen zirkulare oder elliptische Polarisation, ebenso wie in der Resonanzstrahlung von einatomigen Gasen, beobachtet werden⁷¹⁻⁷³.

In festen Farbstoff-Lösungen wurden Fluoreszenz und Phosphoreszenz (Emission aus einem metastabilen Triplett-Zustand) in fast gleichem Grade polarisiert gefunden^{74,75}. Es ist ganz unmöglich, daß in einem kondensierten System ein isotroper Elektronenoszillator, der durch die Felder der Nachbarmolekeln gestört ist, sich die Richtung des Impulses, welchen er im Augenblick der Anregung erhalten hat, für eine Dauer bis zu mehreren sec „merken“ kann. Diese Beobachtung beweist eindeutig, daß die Polarisation zur Orientierung der ganzen Molekel gehört.

Die Elektronenoszillatoren bilden in verdünnter Lösung eine isotrope Gesamtheit. Bei Anregung der Lumineszenz durch Einstrahlen polarisierten Lichtes in eine bestimmte Absorptionsbande werden nur solche Molekeln in einen energiereicheren Zustand gehoben, deren Absorptions-Oszillator eine Komponente parallel zum elektrischen Vektor des Erregerlichts hat. Diese Anisotropie der Anregung prägt sich der Gesamtheit der angeregten Molekeln auf. Wenn sie bis zu einer Emission (Fluoreszenz, Phosphoreszenz) erhalten bleibt, ist auch das emittierte Licht teilweise polarisiert.

4.2. Definitionen

Der „Polarisationsgrad“ ist definiert durch

$$P \equiv \frac{I_{||} - I_{\perp}}{I_{||} + I_{\perp}} \quad \text{oder} \quad P \equiv \frac{1 - \rho}{1 + \rho}$$

Hierbei ist $I_{||}$ bzw. I_{\perp} die Intensität des parallel bzw. senkrecht zur Polarisationsrichtung des Erregerlichts polarisierten emittierten Lichts; $\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{||}}$ heißt „Depolarisationsgrad“.

Von Lewschin⁷⁶) wurde eine Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Wellenlänge des Erregerlichtes ent-

deckt. Wawilow⁷⁷) fand durch Ausdehnung der Versuche in das Ultraviolette erstmals auch negative Polarisationsgrade. Dieser Befund kann leicht dadurch erklärt werden, daß der emittierende Oszillator eine molekulare Orientierung besitzt, die zu der längstwelligen Absorptionsbande gehört, und daß die getrennten Oszillatoren der Absorption in den verschiedenen Spektralbereichen unter bestimmten Winkeln zum emittierenden Oszillator orientiert sind. Diese Erklärung beruht auf der Erfahrungstatsache, daß gelöste Molekeln immer nur aus dem niedersten angelegten Elektronenniveau emittieren, ganz gleich, in welcher Absorptionsbande die Fluoreszenz angeregt wird; das Fluoreszenzspektrum ist von der Wellenlänge des anregenden Lichts unabhängig. (Eine der wenigen Ausnahmen bildet Azulen). Es ist noch nicht ganz geklärt, durch welchen innermolekularen Mechanismus die Anregungsenergie aus höheren Termen weggenommen wird, bevor sie als Licht ausgestrahlt werden kann. Das Fluoreszenzspektrum schließt sich an die langwellige Grenze des Absorptionspektrums an (Stokesche Regel) und hat eine zur langwelligen Absorptionsbande ungefähr symmetrische Schwingungsstruktur (Lewschinsches Spiegelgesetz).

Da Fluoreszenz immer aus dem Term kommt, der in der langwälligen Absorptionsbande angeregt wird, ist deren Oszillator mit dem Emissions-Oszillator identisch; wir nennen ihn „Grundoszillator“. Eine zu einer Phosphoreszenz-Emission aus einem tieferen metastabilen Triplett-Term gehörige Absorption ist so schwach, daß sie für Anregungen nicht brauchbar ist. Der Triplett-Term wird auf dem Umweg über einen höheren Singulett-Term angeregt. Fluoreszenz und Phosphoreszenz müssen deshalb nicht aus dem gleichen Elektronenoszillator kommen. Wir beschränken uns im folgenden auf die Fluoreszenz.

Die Theorie⁷⁸) gibt bei völlig isotoner Verteilung der Molekeln in einer Lösung für den Fall, daß der Absorptions- und der Emissions-Oszillator innerhalb der Molekel parallel liegen (speziell: identisch sind), bei Mittelung über alle Raumrichtungen für den Polarisationsgrad den Wert $P = +\frac{1}{2}$ ($\rho = +\frac{1}{3}$), bei senkrechter Orientierung der Oszillatoren $P = -\frac{1}{3}$ ($\rho = 2$). Es gibt verschiedene Effekte, die diese Grenzwerte verkleinern können; dazu gehört hauptsächlich eine Drehung der angeregten Molekeln während der Lebensdauer des angeregten Zustandes. Da man früher die Molekeln meist in zähen Lösungen (Glycerin, Zuckerwasser) untersuchte, wurde durch diese „Rotationsdepolarisation“ der Polarisationsgrad stark erniedrigt. Durch Auftragen von $1/P$ gegen T/η konnte in graphischer Darstellung ein Wert P_0 für $\eta = \infty$ extrapoliert werden, der als „Grenzpolarisation“ bzw. „Grundpolarisation“ bezeichnet wurde. Mit Molekeln, die in festen Medien eingelagert sind, bekommt man sofort diese Größe. Hier braucht man solche Ausdrücke nicht besonders einzuführen.

In früheren Arbeiten werden die Kurven, die den Polarisationsgrad in Abhängigkeit von der Erregerwellenlänge wiedergeben, als „Polarisationsspektren“ bezeichnet. Neuerdings konnten wir bei erhöhter Empfindlichkeit der Meßanordnung auch das Fluoreszenzlicht spektral zerlegen und auf seinen Polarisationsgrad untersuchen. Dies führt zu einer notwendigen Unterteilung des obigen Begriffes.

Als „Absorptions-Polarisationsspektrum“ soll die Fluoreszenzpolarisation des gesamten (oder eines Teiles des) Fluoreszenzlichtes in Abhängigkeit von der Erregerwellenlänge verstanden werden; $P = f(\lambda_{\text{Err.}})$ für $\lambda_{\text{Fluor.}} = \text{const.}$

Unter „Fluoreszenz-Polarisationsspektrum“ ist die Polarisation des spektral zerlegten Fluoreszenzlichtes in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei konstanter Erregerwellenlänge zu verstehen: $P = f(\lambda_{\text{Fluor.}})$ bei $\lambda_{\text{Erreg.}} = \text{const.}$

⁷¹) L. Grisebach, Z. Physik 101, 13 [1936]; Naturwissenschaften 22, 633 [1934].

⁷²) S. M. Mitra, Current Sci. 2, 347 [1934].

⁷³) F. Perrin, J. Physique Radium 5, 497 [1934]; 7, 1 [1936].

⁷⁴) A. Carelli u. P. Pringsheim, Z. Physik 17, 287 [1923].

⁷⁵) R. Williams, J. chem. Physics 30, 233 [1957].

⁷⁶) W. L. Lewschin, Z. Physik 26, 278 [1924]; 32, 307 [1925].

⁷⁷) S. I. Wawilow, Z. Physik 55, 690 [1929]; 58, 447 [1929].

⁷⁸) F. Perrin, Ann. Physique 12, 169 [1929]; Acta physica polon. 5, 335 [1936].

4.3. Vereinfachtes Modell

Das Zustandekommen negativer Polarisationsgrade und deren Abhängigkeit von der Beobachtungsrichtung soll an einem Modell qualitativ erklärt werden. In Abb. 3 breite

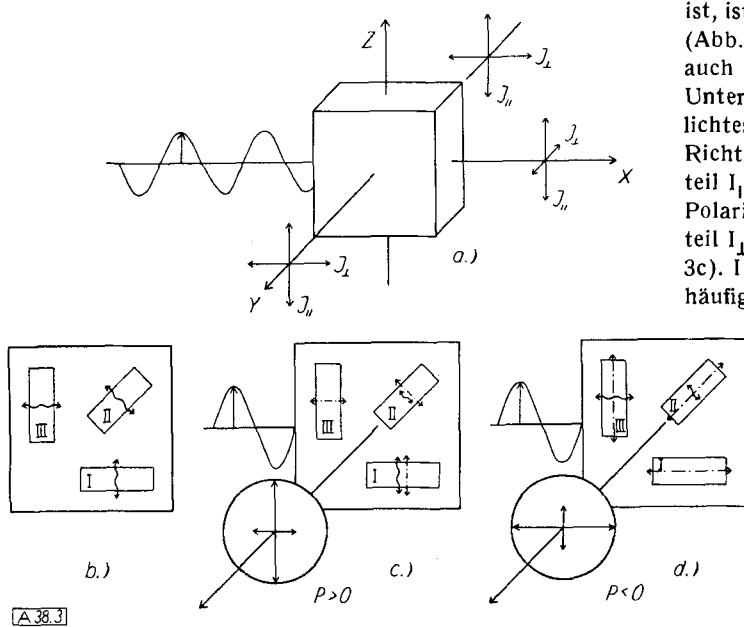


Abb. 3. Zur Entstehung negativer Polarisationsgrade bei der Fluoreszenz. Erklärung im Text

sich linear polarisiertes, monochromatisches Licht längs der x-Achse aus; sein elektrischer Vektor schwingt in der z-Richtung. Es rege die (willkürlich würfelförmig gezeichnete) isotrope Probe zur Fluoreszenz an. Nach Wawilow^{5,8)} hat dann bei elektrischer Dipolstrahlung der Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes in der xy-Ebene in jeder Richtung den gleichen Wert P, während in der z-Richtung keine Polarisation beobachtet wird: $I_{\parallel} = I_{\perp}$, Depolarisationsgrad $\rho = 1$. Zur Diskussion des Polarisationsgrades in der xy-Ebene nehmen wir drei charakteristische Molekel-Lagen (Abb. 3b, I, II, III) in einem zweidimensionalen Schnitt (xz) durch die Probe und beobachten längs der y-Richtung. Die Molekel sollen fest liegen (eingefrorenes Lösungsmittel, Plexiglas o. ä.). Der zur längstwülligen Absorptionsbande und zur Emission gehörige Grundoszillator liege wie beim Anthracen in der kurzen Achse der Molekel; die Oszillatoren der kürzerwelligen Absorptionsbanden sollen entweder parallel dem Grundoszillator liegen (Fall 1),

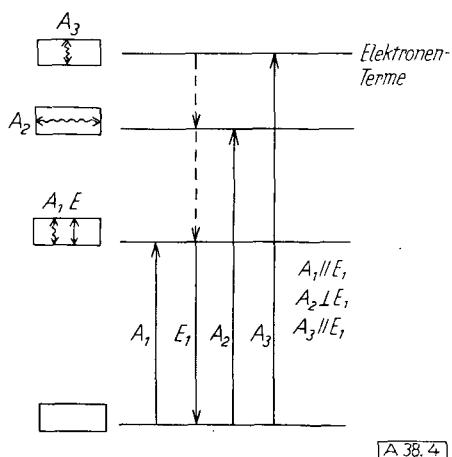


Abb. 4. Schematische Zuordnung von Strahlungsübergängen → zu molekelfesten Elektronenoszillatoren; relative Polarisation von absorbiertem und emittiertem Licht; —→ strahlungloser Übergang; ←→ absorbierender, ↔ emittierender Oszillatator

oder senkrecht zu diesem in der langen Molekelachse (Fall 2). Die Anregungswahrscheinlichkeit für Molekel, deren Absorptionsoszillator unter dem Winkel α gegen die z-Achse (Polarisationsrichtung des Erregerlichts) geneigt ist, ist proportional zu $\cos^2 \alpha$. Im Fall 1 wird also Molekel I (Abb. 3b) am häufigsten angeregt und emittiert demnach auch am meisten. Molekel III dagegen gar nicht. Bei der Untersuchung des in y-Richtung emittierten Fluoreszenzlichtes mit einem Analysator findet man, daß der in z-Richtung, also parallel zum Erregerlicht, polarisierte Anteil I_{\parallel} stärker ist als der in x-Richtung, d. h. senkrecht zur Polarisationsrichtung des Erregerlichts polarisierte Anteil I_{\perp} . Das ergibt einen positiven Polarisationsgrad (Abb. 3c). Im Fall 2 adsorbiert und emittiert die Molekel III am häufigsten. Nach der erwähnten strahlunglosen Energieabgabe bis zum ersten angeregten Zustand strahlt sie wieder über den Grundoszillator aus. Jetzt findet man $I_{\perp} > I_{\parallel}$, also einen negativen Polarisationsgrad (Abb. 3d). In Abb. 4 ist dies für eine einzelne festliegende Molekel nochmals im Zusammenhang mit dem Termschema dargestellt.

4.5. Depolarisationsmechanismen

Bei praktischen Messungen erreicht man die Grenzwerte des Polarisationsgrades (+0,5 für parallele Orientierung von Absorptions- und Emissionsoszillator und -0,33 für senkrechte Orientierung) nicht ganz, besonders bei kurzwülligen Absorptionsbanden. Dies ist auf die Wirkung verschiedener Depolarisationsmechanismen zurückzuführen. Wir teilen sie ein in äußere Mechanismen, die von der Temperatur und Viscosität des Lösungsmittels oder auch von der Konzentration abhängen, und innere, die in der untersuchten Molekel selbst begründet sind.

4.5.1. Äußere Depolarisationsmechanismen

4.5.1.1. Rotationsdepolarisation

Zwischen Absorptions- und Emissionsakt können sich die Molekel in einem wenig zähen Lösungsmittel verdrehen. Wie man leicht einsieht, führt dies zu einem Verlust der durch die polarisierte Erregung aufgeprägten Ordnung der angeregten Molekel und damit zu einer Verminderung des Polarisationsgrades. Dies bezeichnet man als „Rotationsdepolarisation“. Nach Perrin⁷⁸⁾ kann man die sogenannte Grenzpolarisation für kugelförmige Molekel nach folgender Formel berechnen:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{3} + \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \cdot \left(1 + \frac{kT\tau}{\eta \cdot V} \right)$$

P = gemessene Polarisation

P₀ = Grenzpolarisation (= P für $\eta = \infty$)

η = Viscosität

τ = Lebensdauer des angeregten Zustandes

V = Volumen der Molekel, wobei adsorbierte Lösungsmittel-Molekel zu berücksichtigen sind⁷⁹⁾.

4.5.1.2. Konzentrationsdepolarisation

Man findet ferner eine starke Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Konzentration. Dies ist prinzipiell von der Fluoreszenzlösung unabhängig. Es besagt lediglich, daß die Oszillatoren-Richtungen zwischen Absorptions- und Emissionsprozeß sich ändern. Der Reabsorptionsprozeß dürfte dabei eine untergeordnete Rolle spielen, denn er vermag die beobachtete Depolarisation in keiner Weise quantitativ zu erklären. Vielmehr nimmt man nach Perrin⁸⁰⁾ eine Wanderung der Anregungsenergie von einer Molekel auf eine andere durch unmittelbare elektrodyna-

⁷⁸⁾ N. Marinesco, J. Chim. physique 24, 593 [1940].

⁷⁹⁾ J. Perrin, 2^{me} Conseil de Chimie, Solvay Gauthiers-Villars, Paris 1925, S. 322.

mische Wechselwirkung an⁸¹). Messungen von *Pheophitol* und *Sveshnikow*⁸²) und Würfel⁸³) ergaben, daß sich der Polarisationsgrad unterhalb der Konzentration von 10^{-4} Mol/l praktisch nicht mehr ändert.

4.5.2. Innere Depolarisationsmechanismen

Auch die Symmetrie einer Moleköl, der Winkel zwischen den Oszillatoren, Überlagerung von Banden verschiedener Elektronenübergänge, Beeinflussung der Elektronenoszillatoren-Richtungen durch Kernschwingungsmomente können zu einer Verminderung des Polarisationsgrades führen. Ein solcher Effekt kann jedoch durch keine äußeren Einflüsse, wie Temperatur, Lösungsmittel usw. geändert werden; er liegt vielmehr in der Moleköl selbst verankert und soll deshalb „Innerer Depolarisationsmechanismus“ genannt werden.

4.5.2.1. Axiale Symmetrie

Die Symmetrie einer Moleköl spielt für den Polarisationsgrad eine große Rolle; umgekehrt kann die Fluoreszenzpolarisation sogar über die axiale Symmetrie eindeutig Aussagen machen, denn nach *Pheophitol*⁸⁴) gilt:

$$P = \frac{\sum_{k=0}^{n-1} (3 \cos^2 \frac{2\pi}{n} k - 1)}{\sum_{k=0}^{n-1} (\cos^2 \frac{2\pi}{n} k + 3)} = \begin{cases} 1/2 \text{ bei } n \leq 2 \\ 1/4 \text{ bei } n > 2 \end{cases}$$

wobei n die Zähligkeit der Symmetriearchse bedeutet. Am Kristallviolett konnte dies experimentell bestätigt werden⁸⁵).

4.5.2.2. „Verdrehte“ Oszillatoren

Bilden die Oszillatoren miteinander einen Winkel zwischen 0 und 90° , so muß das gleichfalls zu einer Verflachung der Polarisationspektren führen. Nach *Perrin*⁸⁶) gilt für $n = 1$ oder 2:

$$P = \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{\cos^2 \alpha + 3}$$

Hierin bedeutet α den Winkel zwischen Absorptions- und Emissionsoszillator. Aus P kann man umgekehrt den Winkel α berechnen.

4.5.2.3. Überlagerung von Absorptionsbanden

Der Polarisationsgrad nimmt auch ab, wenn sich Absorptionsbanden mit senkrecht zueinander orientierten Oszillatoren überlagern. Bei der experimentell gerechtfertigten Annahme gleicher Quantenausbeute für verschiedene Elektronenübergänge⁸⁶), d. h. wenn sich die Fluoreszenzintensitäten wie die Absorptionswahrscheinlichkeiten bzw. wie ihre Extinktionskoeffizienten verhalten, kann man die Bandenüberlagerung aus dem gemessenen Polarisationsgrad berechnen. Es gilt

$$x = z \cdot \frac{6|P+2|}{5}; \quad y = z \cdot \frac{3-6P}{5}$$

Dabei bedeuten

x = Extinktion der positiv polarisierten Bande

y = Extinktion der negativ polarisierten Bande

$z = x + y$ gemessene Extinktion der Summe der Banden

Liegt z. B. unter einer Absorptionsbande, in die das Erregerlicht eingestrahlt wird, ein dazu senkrecht polarisierter, um den Faktor 10 intensitätsschwächerer Übergang, so wird der Polarisationsgrad hierdurch schon um 0,08 abgeschwächt, d. h. er wird statt $-0,33$ jetzt $-0,25$ bzw. statt $+0,50$ nur mehr $+0,42$. Dies gibt die einfache Erklärung dafür, daß nur selten negative Polarisationsgrade unter $-0,25$ gefunden und daß bei höher angeregten Absorptionsbanden mit zum Grundzustand paralleler Polarisation Werte von $+0,40$ (40 %) selten überschritten werden. Zu beachten ist, daß bei Überlagerung von senkrecht zueinander orientierten Banden gleicher Intensität der Polarisationsgrad nicht 0, sondern $+8,3\%$ wird.

Weiterhin ist der Polarisationsgrad davon abhängig, daß die Richtung des Übergangsmomentes nicht allein durch den Elektronensprung bestimmt ist, sondern daß eine gleichzeitige Anregung einer Schwingung des Molekölgerüstes für diese Richtung mitbestimmend ist. Da bei Einstrahlung in verschiedene Teile einer Bande i. allg. sehr verschiedene Schwingungen des Molekölgerüstes angeregt werden, kann das Übergangsmoment in den einzelnen Bereichen etwas verschieden orientiert sein, auch wenn die gesamte Bande ein und demselben Elektronensprung angehört. Dies ist schematisch in Abb. 5a erläutert. Beson-

4.5.2.4. Überlagerung von Schwingungsmomenten

Weiterhin ist der Polarisationsgrad davon abhängig, daß die Richtung des Übergangsmomentes nicht allein durch den Elektronensprung bestimmt ist, sondern daß eine gleichzeitige Anregung einer Schwingung des Molekölgerüstes für diese Richtung mitbestimmend ist. Da bei Einstrahlung in verschiedene Teile einer Bande i. allg. sehr verschiedene Schwingungen des Molekölgerüstes angeregt werden, kann das Übergangsmoment in den einzelnen Bereichen etwas verschieden orientiert sein, auch wenn die gesamte Bande ein und demselben Elektronensprung angehört. Dies ist schematisch in Abb. 5a erläutert. Beson-

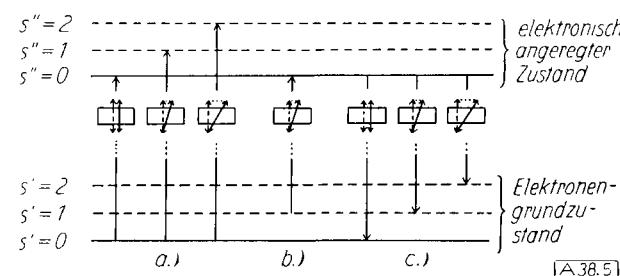


Abb. 5. Überlagerung von Schwingungen. \leftrightarrow resultierendes Moment, $\leftarrow\rightarrow$ Elektronenoszillator, $\leftarrow\cdots\rightarrow$ Schwingungoszillator, a), b), c) Übergänge zwischen verschiedenen Schwingungstermen von Grundzustand und angeregtem Zustand

ders deutlich wird dies durch den Verlauf des Polarisationsgrades im spektral zerlegten Fluoreszenzlicht gezeigt, da eine Änderung des Polarisationsgrades hier nur durch die Schwingungsüberlagerung gedeutet werden kann (Abb. 5c). Eine Anregung aus einem Schwingungsterm des Elektronengrundzustandes (Abb. 5b) könnte den Polarisationsgrad ebenso beeinflussen. Bei Zimmertemperatur und erst recht bei der Temperatur der flüssigen Luft sind jedoch keine energiereichen Schwingungen angeregt, so daß dies im allgemeinen keine Rolle spielen dürfte. Andererseits kann man natürlich auch aus der Änderung von P auf die Orientierung des Kernschwingungsmomentes schließen, und unter Umständen lassen sich so über die Schwingungen komplizierter Verbindungen einige Aufschlüsse gewinnen.

Wegen der Überlagerung der Schwingungsmomente mit dem Elektronenoszillator ist es nicht gleichgültig, in welcher Schwingungsbande des Fluoreszenzspektrums man den Verlauf des Polarisationsgrades bei Änderung der Wellenlänge des polarisierten Erregerlichtes mißt. Man kann in den einzelnen Schwingungsbanden beträchtlich unterschiedliche Kurven erhalten, und dies erschwert den direkten Vergleich mit Polarisationsgrad-Spektren ähnlich gebauter Substanzen erheblich.

4.6. Beispiele

Die Abb. 6, 7 und 8 sollen als typische Beispiele für die Polarisationspektren besprochen werden. Die Schwierigkeit in der Deutung aller Einzelheiten liegt darin, daß sich bei jeder Kurve eine Reihe von Effekten überlagert. Deutlich sieht man, daß sich die einzelnen Elektronenübergänge im Polarisationsgrad unterscheiden. Die erste Elektronenbande ist, wie die Theorie fordert, immer positiv polarisiert. Bei der zweiten Elektronenbande in den Abb. 6 und 7 nimmt der Polarisationsgrad stark ab, beim Acridin-Kation (Abb. 6) und 2,3-Benzacridin (Abb. 7) wird er

⁸¹) Th. Förster, Naturwissenschaften 33, 166 [1946]; Ann. Physik 2, 55 [1948].

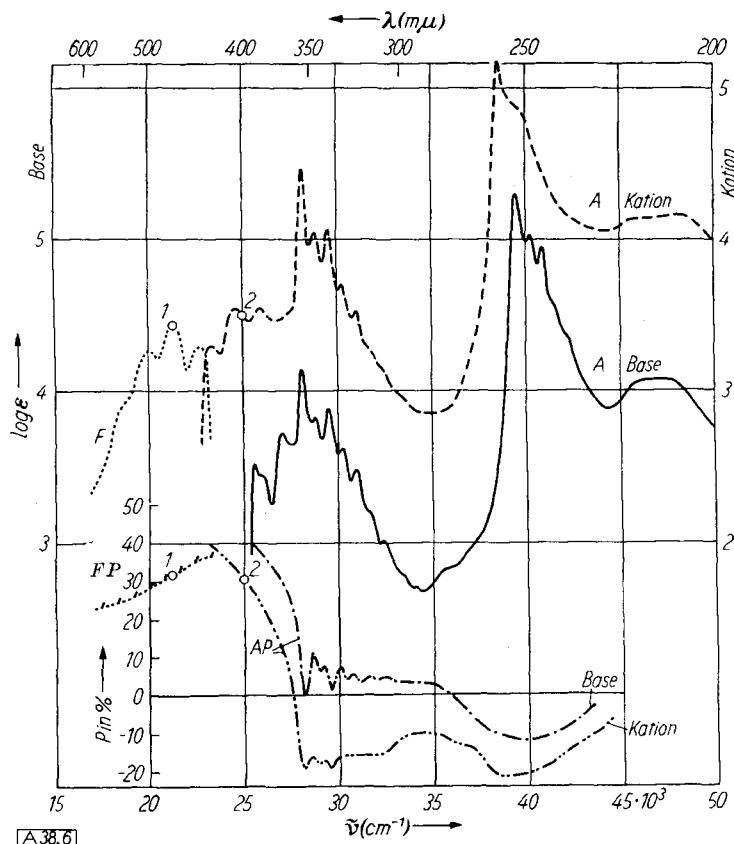
⁸²) P. P. Pheophitol u. B. Sveshnikow, J. Physics [Moskau] 3, 493 [1940]; J. exp. theoret. Physik 10, 1372 [1940].

⁸³) E. Würfel, Dissert., T. H. München 1953.

⁸⁴) P. P. Pheophitol, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 57, 343 [1947].

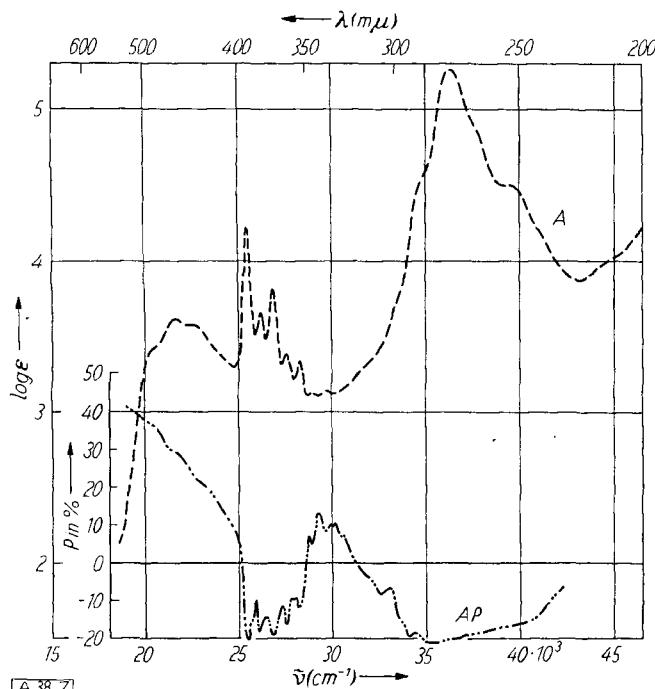
⁸⁵) M. Held, Dissert., T. H. München 1959.

⁸⁶) S. I. Wawilow, Z. Physik 42, 311 [1927].



A 38.6

Abb. 6. Acridin-Base und -Kation. A Absorptions-, F Fluoreszenzspektrum; AP Absorptionspolarisationsgrad, FP Fluoreszenzpolarisationsgrad zu F; Athanol-Lösung bei 100°K⁸⁵)



A 38.7

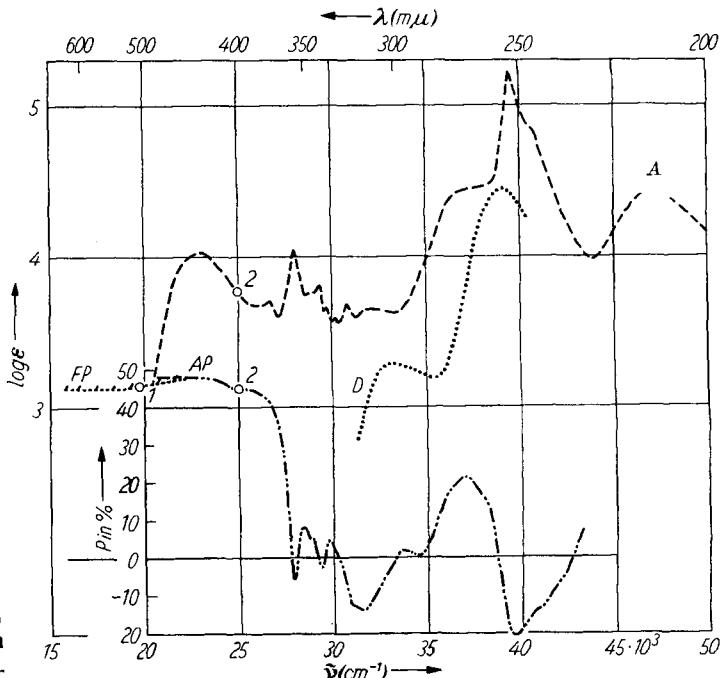
Abb. 7. 2,3-Benzacridin-Base. Absorptionsspektrum A und Absorptionspolarisationsgrad AP. Athanol, 100°K⁸⁵)

sogar negativ. Daß er bei der Acridin-Base nur auf 0% geht, ist auf die Überlagerung der längstwelligen Bande zurückzuführen, die sich beim Kation bzw. Benzacridin schon nach längeren Wellen verschoben hat. Die Feinstrukturierung im Polarisationsverlauf findet in der gleichen Ursache eine Erklärung. Den Maxima der Absorption entsprechen negative Extrema im Polarisationsgrad.

Der langsame Abfall in der längstwelligen Bande des Benzacridins (Abb. 7) kann dagegen nur mit der Überlagerung eines Schwingungsmoments, das senkrecht zum Elektronenoszillator liegt, gedeutet werden.

Es darf nicht vergessen werden, daß der Polarisationsgrad zunächst nur die Bestimmung der relativen Polarisierung zweier Elektronenübergänge in der gleichen Molekel erlaubt, aber nicht die absolute Lage eines bestimmten Oszillators in der Molekel ergibt. Jedoch kann man mit theoretischen Überlegungen oder mit den am Anfang geschilderten Methoden meist die absolute Orientierung des Grundoszillators feststellen. Mittels der Polarisationsgrad-Spektren kann man dann die anderen auf diesen beziehen.

Vergleicht man z. B. das Absorptionsspektrum von 9-(p-Dimethylaminophenyl)-acridin (Abb. 8) mit Abb. 6, so findet man in Abb. 8 neben neuen Übergängen bei 23000, 32000 und 37000 cm⁻¹ das Acridin-Spektrum wieder. Die längstwellige, vorgeschoene Bande in Abb. 8 wurde von Zanker und Schiefele⁸³) als ein Elektronenübergang vom Amino-Stickstoff zum Ring-Stickstoff gedeutet und ist also in der kurzen Achse des Acridins (Richtung N-N) polarisiert. Eine Schwingungsbande des längstwelligen Überganges des Acridins ist bei 26500 cm⁻¹ noch deutlich zu sehen. Diese ist nun gleichfalls stark positiv polarisiert, d. h. beide Oszillatoren liegen zueinander parallel. Der zweite Acridin-Übergang bei 28000 und der dritte Übergang bei 39400 cm⁻¹ sind dagegen negativ polarisiert und ihre Oszillatoren demzufolge in der langen Achse des Acridin-Teiles orientiert. Dies steht in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kristallspektren und der Deutung der individuellen Bandenverschiebungen bei Substituierung an verschiedenen Stellen. Auch die theoretischen Überlegungen von Platt⁸⁷) sind hiermit im Einklang.



A 38.8

Abb. 8. 9-(p-Dimethylaminophenyl)-acridin-Base. Absorptionspektrum A, Absorptionspolarisationsgrad AP und Fluoreszenzpolarisationsgrad FP. Äthanol, 100°K; D = Absorption des Dimethylanilins⁸⁵)

⁸⁷⁾ J. R. Platt, J. chem. Physics 17, 484 [1949].

Die Banden bei 32000 und 37000 cm⁻¹ wurden von *Reichel*^{88, 89}) als Teilchromophoren-Absorption des Dimethylanilins gedeutet. In Übereinstimmung mit *Försters* Deutung der Banden bei substituierten Benzolen (vgl. Kap. 2.2) ergibt sich hier der erste Übergang als negativ, also senkrecht, und der zweite als positiv polarisiert, also parallel zur Verbindungsrichtung N—N.

Vom Acridin-Kation und dem 9-(p-Dimethylamino-phenyl)-acridin sind ferner die Fluoreszenzpolarisations-Spektren eingezeichnet. Diese zeigen einen ungefähr spiegelbildlichen Verlauf zum Absorptionspolarisationspektrum. Dies ist zu erwarten, da die Elektronenoszillatoren identisch sind und die Schwingungoszillatoren sich in der räumlichen

Lage entsprechen müssen (Lewschinsches Spiegelgesetz). Eine große Anzahl ähnlicher Spektren ist in den Arbeiten^{60–67}) enthalten.

Schon aus den wenigen Beispielen kann man ersehen, welche Bedeutung die Fluoreszenzpolarisierung erlangt hat. Sie ist eine charakteristische Eigenschaft einer Verbindung und gibt wertvolle Aufschlüsse bei der Identifizierung von Elektronenbanden und ihrer Zuordnung zu bestimmten, räumlich fixierten Oszillatoren in den Molekülen. Hieraus kann man Schlüsse auf die Elektronenkonfiguration der Moleküle in den angeregten Zuständen schließen, die für ein Verständnis der Reaktionseigenschaften der Moleküle und besonders ihrer Photochemie wichtig ist.

⁸⁸⁾ A. Reichel, Dissert., T. H. München 1959.

Eingegangen am 31. März 1960

[A 38]

Nucleophile aromatische Substitutionen mit additivem Chemismus

Von Dr. J. SAUER und Prof. Dr. R. HUISGEN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

Wenngleich im letzten Jahrzehnt der neue Eliminierungsmechanismus der nucleophilen Substitution¹⁾ im Vordergrund des Interesses stand, wurde auch dem klassischen Chemismus, in dessen einleitendem Schritt sich das nucleophile Agens an die aromatische Verbindung addiert, erhöhte Aufmerksamkeit gezollt. Neue mechanistische Beiträge konnten die Theorie dieser Substitution wesentlich klären. Auch die praktische Bedeutung ist noch nicht ausgeschöpft; an die Verwendung des 2,4-Dinitro-fluorbenzols. in der Proteinchemie sei als neueres Beispiel erinnert. In dieser Übersicht werden nach einer einleitenden Klassifizierung der nucleophilen aromatischen Substitution sowohl deren präparative Bedeutung als auch die Kinetik und der Mechanismus dargelegt. Gesondert zusammengefaßt wurden jene Substitutionen, bei denen Umlagerungen eintreten.

A. Klassifizierung der nucleophilen aromatischen Substitution

B. Beispiele und präparative Bedeutung

1. Aktivierung durch die Nitro-Gruppe
 - a) Austausch von Halogen gegen Amin-Funktionen
 - b) Hydrolyse und Alkoholyse
 - c) Einführung von Schwefel-Funktionen
 - d) Umsetzungen mit Carbanionen
 - e) Austausch gegen Halogen
 - f) Umwandlung phenolischer Gruppen
2. Aktivierung durch andere Kernsubstituenten
 - a) Die Piazonium-Gruppe
 - b) Die Nitro-Gruppe
 - c) Carbonyl- und Nitrit-Gruppen
 - d) Onium-Verbindungen
 - e) Halogen-Derivate von Chinonen
3. Aktivierung durch Heteroatome im aromatischen Kern
 - a) Derivate des Pyridins, Chinolins und Acridins
 - b) Ringsysteme mit mehreren Heteroatomen

4. Spaltung aromatischer Äther
5. Das Hydrid-Ion als austretende Gruppe
6. Substitution ohne aktivierende Gruppe

C. Kinetik und Mechanismus

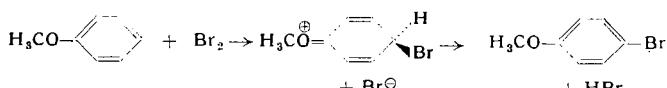
1. Uni- und bimolekulare Substitutionen
2. Experimenteller Nachweis der Zwischenstufe
3. Reaktionsgeschwindigkeit und aktivierende Gruppe
 - a) Elektronische Faktoren
 - b) Einfluß der Position
 - c) Sterische Mesomeriehinderung
4. Eintretende Gruppe und Reaktionsgeschwindigkeit
 - a) Nucleophilie und Reaktionsgeschwindigkeit
 - b) Sterische und andere Nachbargruppeneffekte
5. Reaktionsgeschwindigkeit und austretende Gruppe

D. Nucleophile aromatische Substitutionen unter Umlagerung

1. Smiles-Umlagerung
2. v. Richter-Reaktion
3. Sommelet-Umlagerung

A. Klassifizierung der nucleophilen aromatischen Substitutionen

Wenn die meisten Chemiker mit dem Begriff Aromatische Substitution den Gedanken an Bromierung, Nitrierung, Friedel-Crafts-Synthesen und Azokupplung verbinden, zeigt das zur Genüge die Vorrangstellung des elektrophilen Substitutionstyps in Unterricht, Forschung und Praxis. Bei all diesen Reaktionen beansprucht das elektrophile Agens ein Elektronenpaar des aromatischen Kerns, wie ein Beispiel zeigen möge:



¹⁾ Vgl. R. Huisgen u. J. Sauer, Angew. Chem. 72, 91 [1960].

Die Bildung der additiven Zwischenstufe, für deren Nachweis kinetische Isotopieeffekte²⁾ bedeutsam sind, geschieht im reaktionsgeschwindigkeits-bestimmenden Akt. Da der Übergangszustand der Primäraddition geometrisch bereits der Zwischenstufe nahesteht, pflegt man Orientierungsregeln und relative Reaktionsgeschwindigkeiten anhand der Struktur der Zwischenstufen zu diskutieren.

Auch die Bezeichnung der Nitro-Gruppe als meta-dirigierend geht auf die elektrophile Substitution zurück und ist auf diese beschränkt. Bei der radikalischen und, stärker noch, bei der nucleophilen Substitution aktiviert die Nitro-Gruppe den Substituenteneintritt in o- und p-Position. Bei der nucleophilen Substitution gemäß:



²⁾ Vgl. H. Zollinger, Angew. Chem. 70, 204 [1958].