

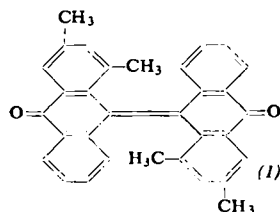
## Zur Thermochromie und Photochromie der Dehydrodianthrone

Von Prof. Dr. G. Kortüm und Dr. G. M. Bayer

Institut für physikalische Chemie der Universität Tübingen

Die thermochromen und photochromen Äthylene haben sich für die Deutung phototroper Vorgänge als besonders wertvoll erwiesen.

Es wurde nämlich spektroskopisch festgestellt, daß nach der Bestrahlung des photochemisch beständigen 1.3.6'.8'-Tetramethyldehydrodianthrone (1) [1] bei tiefen Temperaturen neben der bei Zimmertemperatur stabilen Form A des Moleküls noch zwei weitere Formen B und C vorliegen.



Der Unterschied der Spektren ist folgender:

**Form A** hat das erste Absorptionsmaximum bei  $26000\text{ cm}^{-1}$  ( $\log \epsilon = 4,18$ ; A-Bande),

**Form B** bei  $15000\text{ cm}^{-1}$  ( $\log \epsilon \approx 4,3$ ; B-Bande). Das UV-Spektrum ist gegenüber dem der A-Form nur unwesentlich verschieden.

**Form C** besitzt zwei kleinere Maxima bei  $21000$  und  $22500\text{ cm}^{-1}$  (C-Banden) und das weitere UV-Spektrum ist gegenüber dem der A-Form völlig verändert, u. a. entsteht eine weitere C-Bande bei  $31000\text{ cm}^{-1}$ .

Da es nicht gelingt, die reine B- oder C-Form zu erzeugen, können die Extinktionskoeffizienten nur angenähert angegeben werden.

Wenn ein Schwefelsäureaddukt von (1) [2] bei  $-90^\circ\text{C}$  in 10-proz. wässrigen Alkohol hydrolysiert wird, entsteht neben der A-Form ausschließlich die B-Form, wodurch die obige Zuordnung der Banden möglich wurde. Die Höhe der B-Bande ist hierbei etwa um den Faktor 25 größer als bei der Thermochromie [1] des unsubstituierten Dehydrodianthrone.

Die Molekelformen B und C werden oberhalb gewisser Temperaturbereiche, die je nach der Art des verwendeten Lösungsmittels zwischen  $-80^\circ\text{C}$  und  $-50^\circ\text{C}$  liegen, wieder in die A-Form zurückverwandelt. Hierbei ist die Geschwindigkeitskonstante  $k_B \rightarrow A$  um den Faktor 2 bis 5 größer als  $k_C \rightarrow A$ .

Nach der Bestrahlung bei tiefen Temperaturen hängt das Mengenverhältnis der drei Formen zueinander von den äußeren Bedingungen ab: So werden z. B. bei der Verwendung von Pyridin oder Essigester als Lösungsmittel die C-Banden viel höher als die B-Bande. Hingegen wird in Triacetin, das schon um  $-50^\circ\text{C}$  glasig erstarrt, die B-Bande sehr hoch und die C-Banden sind nur noch als Verbreiterung der verbliebenen A-Bande zu erkennen; ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn i-Pentan als Lösungsmittel verwendet wird.

Es ist durchaus möglich, daß sich auch bei der Thermochromie des Dehydrodianthrone zwei farbgebende Komponenten bilden. Dadurch könnten die Widersprüche [1,3,4] hinsichtlich des Paramagnetismus der „thermochromen“ und der „photochromen“ Form der Verbindung geklärt werden. Hierüber und über eine mögliche Isolierung der Formen sind weitere Untersuchungen im Gange. (Erscheint ausführlich in der Zeitschrift für Elektrochemie).

Eingegangen am 5. November 1962 [Z 385]

[1] G. Kortüm, *Angew. Chem.* 70, 14 (1958), dort weitere Literaturangaben.

[2] G. Kortüm, W. Theilacker, H. Elliehausen u. H. Zeininger, *Chem. Ber.* 86, 294 (1953).

[3] W. G. Nielsen u. G. K. Fraenkel, *J. Chem. Physics* 21, 1619 (1953).

[4] E. Wassermann, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 5006 (1959).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Internationales Symposium über Molekülstruktur und Spektroskopie

Vom 10. bis 15. September 1962 in Tokio (Japan)

An diesem Symposium der IUPAC, der Kommission für Molekülstruktur und Spektroskopie und des Japanischen Wissenschaftsrates nahmen ca. 1000 Wissenschaftler aus ungefähr 30 Staaten teil. Es wurden 4 Plenarvorträge, 26 Einführungsvorträge und ca. 240 Kurzvorträge – die letzteren in 4 Parallelsitzungen – über Elektronen-, Schwingungs-, Rotations-, Schwingungsrotations-, Elektronenspinresonanz-, magnetische Kernresonanz- und Quadrupolkernresonanzspektren anorganischer und organischer stabiler und instabiler (radikalischer) Moleküle und Referate über theoretische Arbeiten sowie die apparative Technik und ihre Anwendungen gehalten.

#### Elektronenspektren

G. Herzberg, Ottawa, schilderte zusammenfassend Arbeiten zur Bestimmung der elektronischen und geometrischen Struktur freier Radikale. Die H-freien Radikale  $\text{C}_3$ ,  $\text{NCO}$ ,  $\text{NCS}$ ,  $\text{BO}_2$ ,  $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{N}_2\text{O}^+$ ,  $\text{CS}_2^+$  und  $\text{N}_3$  sind linear gebaut und ihr Grundzustand ist  $2\pi$ . Von den bisher gefundenen 3- und 4-atomigen Molekülen mit einem H-Atom, ist das  $\text{HCO}$ -Radikal im Grundzustand gewinkelt, der Anregungszustand ist linear.

$\text{HNO}$  mit einer Dissoziationsenergie von  $48,6\text{ Kcal/Mol}$  ist in beiden Zuständen gewinkelt. Die Photolyse von  $\text{CH}_3\text{N}_2$  ergibt ein  $\text{H-N-C-N}$ -Radikal, bei dem das H-Atom gewinkelt zur geradlinigen  $\text{N-C-N}$ -Anordnung liegt. Der  $\text{CN}$ -Abstand ist  $1,235\text{ \AA}$ , der  $\text{H-C-N}$ -Winkel  $125^\circ$ . Bei der Photolyse von  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  und  $\text{SiH}_3\text{Br}$  entstehen die Radikale  $\text{HSiCl}$  und  $\text{HSiBr}$ .  $\text{NH}_2$  ist im Grundzustand wie  $\text{H}_2\text{O}$  gebaut, aber im Anregungszustand linear. Das  $\text{CH}_3$ -Radikal ist nahezu planar mit einem  $\text{CH}$ -Abstand von  $1,079\text{ \AA}$ . Einen  $\text{CH}$ -Winkel von  $103^\circ$  besitzt das  $\text{CH}_2$ ; es hat einen planaren Anregungszustand. Der  $\text{CH}$ -Abstand ist in der linearen Form  $1,03$ , in der gewinkelten  $1,12\text{ \AA}$ . Die Spektren der wichtigen  $\text{C}_2\text{H}$ -,  $\text{HO}_2$ -,  $\text{BH}_2$ - und  $\text{BH}_3$ -Radikale sind noch nicht bekannt.

Einen Überblick zu den Elektronenspektren der Elektronenübertragungswechselwirkung (charge transfer, CT) zwischen Elektronendonator D und Acceptor A gab Nagakura. Es ist zu unterscheiden zwischen inter- und intramolekularen CT-Banden. Bei der  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Molekel ist der CO-Acceptor mit dem OH-Donator direkt verbunden. Die Bande bei  $160\text{ nm}$  hat CT- und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Charakter zu gleichen Anteilen. Beim Übergang zum Acetamid und Thioharnstoff verschiebt

sich die CT-Anteiligkeit auf 100%. Nitrobenzol besitzt zwei CT-Banden bei 240 und 280 nm; die längstwellige Bande bei 330 nm ist ein  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Beim Nitromesitylen ist die entsprechende CT-Bande bei 250 nm infolge Verdrehung der  $\text{NO}_2$ -Gruppe um  $66,5^\circ$  sehr schwach. Benzoesäure besitzt bei 230 nm eine CT-Bande. Nitromethyl-, Acetylacetonat- und Nitrobenzyl-Radikalanionen sind durch starke CT-Banden charakterisiert.

Über Elektronenzustände und Anellierungseffekte in polycyclischen Kohlenwasserstoffen berichtete *Clar*. Während bei den Acenen  $2\pi$ -Elektronen durch die ganze Acen-Kette wandern und somit die spektralen Verschiebungen erklären, sind beim Tetrabenzotetracen starke Anellierungseffekte zu erwarten, da nur ein induziertes Sextett und ein leerer Ring gebildet werden. Dasselbe ist auch beobachtbar, wenn das zentrale Naphthalinsystem durch einen Benzolring oder ein höheres Acen ersetzt wird. Ein anderer asymmetrischer Anellierungstyp tritt beim Übergang vom Phenanthren zum Triphenylen und vom 6.7-Benzopenaphthen zum 2.3-Trinaphthylen auf, wobei sogar eine hypsochrome Verschiebung von 20 Å beobachtet wird.

*T. F. Förster* untersuchte fluoreszenzspektroskopisch die Bildung und Dissoziation von angeregten Dimeren des Pyrens und einiger Derivate. Die Bedingungen für deren Bildung wurden angegeben, ein Reaktionsschema aufgestellt und die Aktivierungsenergien des strahlungslosen Übergangs sowie der Bildung und Dissoziation des Pyrendimeren in Nonan, Hexadecan und flüssigem Paraffin zu 0,9–1,8 kcal/Mol bzw. 3,3–6,5 und 14,2–17,5 kcal/Mol bestimmt. Die Dimeren des Naphthalins und seiner Derivate sind unbeständiger. Sie dissoziieren bereits bei niedrigeren Temperaturen. Die Stabilität der angeregten Dimeren wird auf die Größe der Resonanzenergie zwischen angeregter und unangeregter Molekel gleicher Art zurückgeführt.

Den Mechanismus der Energieübertragung in organischen Mischkristallen untersuchte *H. C. H. Wolf* mittels der Temperaturabhängigkeit der sensibilisierten Fluoreszenz und fand, daß der Löschprozeß durch eine Halbwertstempertemperatur  $T_Q$  charakterisierbar ist. Für verschiedene Gäste ist  $T_Q$  in gleichen Wirten gleich und in verschiedenen Wirten verschieden.  $T_Q$  ist von der Gaskonzentration unabhängig. Der  $T_Q$ -Wert liegt für Anthracen bei  $35^\circ\text{K}$ , in Naphthalin bei  $8^\circ\text{K}$ .

*V. Zanker*, München, u. a. identifizierten mittels UV-Spektren die photochemisch aus  $\text{O}_2$ -haltiger und  $\text{O}_2$ -freier Lösung (Äthanol) aus N-Methylacridiniumhalogeniden erhältlichen Produkte. Bei  $\text{O}_2$ -Anwesenheit wird eine Photooxydation zu N-Methylacridon,  $\text{J}_2$  und Acetaldehyd, bei  $\text{O}_2$ -Abwesenheit eine Photoreduktion zu einem 9-substituierten Acridan festgestellt. Acridin bildet in verd. äthanolischer Lösung ( $\text{O}_2$ -frei und  $\text{O}_2$ -haltig) ebenfalls ein 9-substituiertes Acridan, in Konzentrationen  $> 10^{-3}$  m wurde die Entstehung des schwerlöslichen 9.9'-Diacridans weitgehend gesichert.

Den Einfluß der Umgebung auf die UV-Absorption und Emission des Benzols in kristallisiertem Cyclohexan in Abhängigkeit vom Einfrierprozeß prüften *Sponer* u. a. Je nach Benzolgehalt treten drei Spektren auf. Eines stimmt mit dem Feststoffspektrum des Benzols überein, das zweite und dritte ist um 25 bzw.  $112\text{ cm}^{-1}$  rot verschoben. Dabei sitzt Benzol als Substituent im kubischen bzw. monoklinen Cyclohexan-Gitter.

Nach *Mangini* ist in organischen S-Verbindungen das S in der Seitenkette weder im Grund- noch im Anregungszustand mit den Nachbar- $\pi$ -Systemen, weder als Donator noch als Acceptor gekoppelt. Beim Thiophen und seinen Derivaten trägt S zu der Delokalisierung der  $\pi$ -Ladung in beiden Zuständen bei. Die genaue Analyse dieser Substanz wurde von *Zauli* gezeigt.

*Tanizaki* maß den Dichroismus in gereckten PVA-Folien von Azo-, Cyanin- und Diphenylmethanfarbstoffen mit endständigen Benzol-, Chinolin- und Naphthalinringen. Die längstwelligen Banden werden in der Richtung der langen Molekelachse gefunden und die im mittleren UV liegenden Banden,

Elektronenbanden der Ringe zugeordnet. *Sirkar* fand in den Spektren von Benzol- und Naphthalin-Derivaten bei  $-180^\circ\text{C}$  eine Aufspaltung aller Banden in zwei Komponenten von  $150\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  Abstand, die durch den Einfluß benachbarter permanenter Dipole auf das Übergangsmoment der polaren Molekeln verursacht sind.

Nach *Kuppermann* und *Raff* lassen sich optisch verbotene Elektronenübergänge unter Ausnützung der unelastischen Streuung energiearmer Elektronen nachweisen, wie durch Messungen an He,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  (bei  $10^{-4}$  mm Hg) gezeigt wurde.

## Elektronenresonanz-(ERS), magnetische Kernresonanz-(NMR) und Kernquadrupolresonanzspektren

*H. S. Gutowsky* untersuchte mittels NMR die Rotationsisomerie von flüssigem  $\text{CHCl}_2\cdot\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CHCl}_2\cdot\text{CHF}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot\text{CFCl}_2$  und  $\text{CFCl}_2\cdot\text{CHCl}_2$  und fand aus den mittleren Resonanzfrequenzen  $\langle\nu_{\text{H}}\rangle$ ,  $\langle\nu_{\text{F}}\rangle$  bzw. den Kopplungskonstanten  $\langle J_{\text{HH}}\rangle$ ,  $\langle J_{\text{FF}}\rangle$ ,  $\langle J_{\text{FH}}\rangle$  die Energieunterschiede zwischen  $E_{\text{trans}}$  und  $E_{\text{gauche}}$  zu  $\Delta E = 1050 \pm 30$  bzw.  $1100 \pm 35$ ,  $495 \pm 40$ ,  $2760 \pm 120$  bzw.  $2300 \pm 30$  und  $400 \pm 4$  cal/Mol.

Strukturuntersuchungen an Aminosäuren von *Fujiwara* u. a. ergaben beim DNP-Glycin eine Triplettaufspaltung des Proton-NH-Signals infolge Wechselwirkung mit  $\text{CH}_3$ -Protonen und beim DNP-Lysin fanden sich ein  $\alpha$ -NH- und ein  $\epsilon$ -NH-Signal, die in Dupletts und Triplets infolge Wechselwirkung mit  $\text{C}_2$ -H- und  $\text{C}_6$ -H-Protonen aufgespalten sind. Beim Valin wurde innere Rotation nachgewiesen und das Isopropyl-Protonensignal zeigt, daß die beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen nicht identisch sind.

NMR-Messungen von *Nakajima* an pulverisierten  $\text{NH}_3\cdot\text{Ni}(\text{CN})_2\cdot\text{M}$ -Clathraten ( $\text{M} = \text{Benzol, Anilin, Pyridin, Thiophen oder Pyrrol}$ ) zeigen, daß Benzol eine Reorientierung um seine 6-zählige Symmetrieachse erfährt, wobei die Höhe der Rotationsbarriere 4 kcal/Mol ist. Beim Anilin ist es die  $\text{NH}_2$ -Gruppe. Die anderen Stoffe bleiben infolge ihres elektrischen Dipolmomentes im Käfig fixiert.

NQR-Messungen von *Nakamura* u. a. über Pt-, Pd-, Te-, Se-, Sn-, Ir- und Os-Halogen-Bindungen in  $\text{MeHal}_6^{2-}$ -Komplexen ergaben, daß der Kovalenzcharakter ganz allgemein relativ groß und z. B. beim  $\text{TeCl}_6^{2-} = 30\%$ , beim  $\text{PtHal}_6^{2-} = 60$  bis  $70\%$  ist. Die Nettoladung am Zentralmetallion wird dabei von 2,08 beim  $\text{TeCl}_6^{2-}$  bis auf 0,2 bis 0,5 bei Pd- und Pt-Komplexen reduziert. Der kovalente Charakter wird durch Koordinationszahl und Ladung des Zentral-Metall-Ions sowie auch durch  $\pi$ -Bindungen beeinflusst.

*Oshnishi* u. a. berichteten über die Temperaturabhängigkeit von ERS-Spektren an bestrahltem und orientiertem Polyäthylen. Es wird ein  $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}_2$ -Radikal mit Singulett-, ein  $-\text{CH}_2-\overset{\beta}{\text{C}}\text{H}-\overset{\alpha'}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$ -Radikal mit Sextett- und ein  $-\text{CH}_2-\overset{\beta}{\text{C}}\text{H}-\overset{\alpha'}{\text{C}}\text{H}=\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$ -Radikal mit Septett- und Dublettunterstruktur beobachtet. Das Septett des Allylradikalspektrums wird durch die vier- $\beta$ - und die beiden  $\alpha$ -Protonen, das Dublett durch das  $\alpha'$ -Proton verursacht. Die Spektränderung mit steigender Temperatur wird mit einer Drehung der  $\text{CH}_2$ -Gruppe bis in eine mittlere Lage der 2 H-Atome von  $33^\circ$  13 gegen die Knotenebene der  $\pi$ -Elektronen erklärt.

## Theoretische Arbeiten

*Crawford jr.* berichtet über neuere Berechnungen von Normalkoordinaten an größeren Molekeln, im speziellen am Diboran unter Verwendung des Urey-Bradley-Kraftfeldes (UBFF). Die stretchingbond-Konstanten  $K(\text{BH})$  bzw.  $K(\text{BH})$  der endständigen bzw. Ring-BH-Atome wurden mit 3,135 bzw. 1200, die Winkelkonstanten  $H(\text{HBH})$  bzw.  $H(\text{H}'\text{BH}', \text{BH}'\text{B}, \text{HBH}')$  mit 0,276 bzw.  $-0,079$ ,  $-0,026$  und  $-0,013$ , die non-bonded-Konstanten  $F(\text{HH})$  bzw.  $F(\text{H}'\text{H}$  und  $\text{BB})$  mit  $-0,103$  bzw. 0,187 und 1,662 sowie die Torsionskon-

stanten  $T(H'BHB)$  und die innermolekulare Spannungskonstante angegeben. Ähnliche Berechnungen der Kraftkonstanten mittels UBFF-Methode führten *Shimanouchi* an einer großen Zahl kleinerer Molekeln, wie den tetrahalogenierten Methanen, Äthylenen, Si-, Ge-, Sn- und B-Halogeniden, Kohlenwasserstoffen, Alkylchloriden, Alkylnitrilen, Alkoholen, Amiden und Estern, *Fletcher* und *Shoup* an protoniertem und deuteriertem Methylcyanid und Methylisocyanid und *Murino* und *Nakamura* an Methylhalogeniden (mittels der Coriolis-Kopplungskonstanten) durch, wobei die errechneten Werte die beobachteten Frequenzen erklären können.

Die Symmetrie-Kraftkonstanten für  $NH_3$ ,  $B^{11}F_3$  und  $ND_3$ ,  $B^{10}F_3$  errechnete *Taylor* und ermittelte die fünf  $A_1$ - bzw. sechs E-Schwingungen. Die gefundenen Werte wurden (für  $ND_3$ ,  $B^{10}F_3$  jeweils in Klammern) für  $A_1$ -NH-stretching mit 3300(2358), NH-Deformation mit 1437(1134), N-B-F<sub>3</sub>-Stretching mit 997(1010) bzw. 742(721), BF<sub>3</sub>-Deformation mit 511(492) und für E-NH-Stretching mit 3336(2491), NH-Deformation mit 475(443) und BF<sub>3</sub>-Rocking mit 314(314)  $cm^{-1}$  angegeben. Die errechneten Werte zeigen von den experimentellen Abweichungen bis ca. 5  $cm^{-1}$ . Bei Arbeiten von *Kakiuti* und *Shimazawa* wurde die formale Ladung der C-Cl-Bindung zu -0,8, der C-CH<sub>3</sub>-Bindung zu 0,5 und der C-H-Bindung zu ca.  $0,5 \times 10^{-10}$  e. s. Einheiten gefunden.

*Longuet-Higgins* befaßte sich mit der Theorie der Schwingungsspektren symmetrischer Jahn-Teller-Molekeln in degenerierten Elektronenzuständen. Er fand, daß die Schwingungen, die die elektronische Entartung beseitigen, Anlaß zu abnormalen Oberschwingungs- und Kombinationsbanden geben sollten, und daß eine Molekel, für die die zugehörige Symmetrieklasse einen asymmetrischen Teil besitzt, einen permanenten Dipol erhalten sollte. Ferner ist ein Rotations-Absorptionsspektrum im fernen IR zu erwarten.

Durch Verwendung linearer Beziehungen zwischen Bindungsenergien und Atomabständen – frühere Berechnungen verwendeten Beziehungen 3. und 4. Grades – hat *Glockner* genaue Werte für C-C und C-H-Bindungen, C-C- und C-H-Abstände von C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, Graphit, Diamant, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> sowie für B-B- und B-H-Bindungen in B<sub>5</sub>H<sub>9</sub> berechnet. Aus der Gleichheit der aus den Bindungsenergien ermittelten Bildungswärme der Verbindungen im Vergleich zum experimentellen  $\Delta H_f$ -Wert wurde geschlossen, daß der Vorschlag, die Bildungsenergien größtenteils durch Hybridisierungseffekte und nur zum kleinen Rest als Resonanzenergie zu beschreiben, sehr wichtig ist. *Glockner* glaubt, daß der Begriff der Resonanz überholt ist.

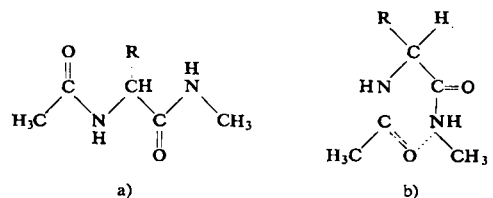
Mittels einfacher LCAO-MO-Methode berechneten *Fukui* und *Morokuna* die  $\sigma$ -Elektronenstrukturen konjugierter, ungesättigter Kohlenwasserstoffe und konjugierter Halogen-derivate, untersuchten Beziehungen zwischen  $\sigma$ -Strukturen und ihrer polarographischen Reduktion und machten Aussagen über mögliche  $n \rightarrow \sigma$ -Übergänge. Danach haben auch die  $\sigma$ -Elektronen eine Lokalisationstendenz an bestimmten Bindungen; die tiefsten unbesetzten und die höchsten besetzten Zustände haben eine Elektronenverteilung, bei der die Dichte an C-C-Bindungen viel größer als an C-H-Bindungen ist. Die Reihenfolge der Energiezustände in konjugierten Kohlenwasserstoffen ist folgende:  $\sigma$  (unbesetzt),  $> \pi$  (unbesetzt)  $> \pi$  (besetzt)  $> \sigma$  (besetzt). Die Reaktivität zur Substitution geht in diesen Stoffen der  $\sigma$ -Elektronendichte nicht parallel; dafür spielen die  $\pi$ -Elektronen die bevorzugte Rolle. Zunehmende Halogensubstitution erniedrigt zunehmend den tiefsten unbesetzten  $\sigma$ -Zustand, wobei die  $\sigma$ -Elektronen an den C-Halogen-Bindungen markiert werden. Aus der Parallelität zwischen Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  und der Lage des tiefsten unbesetzten  $\sigma$ -Zustands wird gefolgert, daß bei der Reduktion das Elektron zum tiefsten unbesetzten  $\sigma$ -Zustand geht. In Polyhalogeniden liegt der tiefste unbesetzte  $\sigma$ -Zustand in der Nähe oder sogar niedriger als der tiefste unbesetzte  $\pi$ -Zustand, so daß dort ein längstwelliger, schwacher  $\pi \rightarrow \sigma$ -Übergang zu finden ist.

Eine theoretische LCAO-MO-SCF-Berechnung von *Boyd* beschäftigte sich mit dem noch unbekannten HO<sub>2</sub>-Radikal. Für den linearen Fall wird ein O-O-Abstand von 1,3 Å,

für den O-H-Abstand 0,958 Å gefunden. Die Dissoziations- bzw. Ionisationsenergie wurde als Funktion des HOO-Winkels zu 9,6–10,9 bzw. 3,9–4,5 eV angegeben.

## Rotations- und Rotationsschwingungsspektren

*S. Misushima*, Tokio, berichtete über seine jahrzehntelangen Untersuchungen zum Nachweis der inneren Molekelrotation, die im flüssigen und Gaszustand bei den 1,2-Dihalogenäthanen zur Identifizierung einer trans- und gauche-Form geführt haben. Im Festzustand liegt ausschließlich die trans-Form vor, im Gaszustand ist diese um 1,1 Kcal/Mol stabiler als die gauche-Form und im flüssigen Zustand sind beide Formen gleich stabil. Normalparaffine liegen im Festzustand in der Zickzackform, in Lösung in verschiedenen Formen vor. Von den substituierten Paraffinen, wie z. B. dem Polyvinylchlorid, Polyoxymethylen, und Polypeptiden wurden die stabilen Kettenkonfigurationen aus den Bindungslängen, Bindungswinkeln und den inneren Rotationswinkeln einfacher Molekeln bestimmt. Molekeln vom Typ des Acetylaminosäure-N-methylamids existieren in den beiden Formen a) und b)



bei denen jede Form stabile innere Rotationswinkel besitzt weshalb nicht alle Atome in derselben Ebene liegen. Daraus wird geschlossen, daß in natürlichen Polypeptiden einige Aminosäurereste gefaltete oder flächige Formen bilden und eine spezifische Kombination der beiden Formen der Spezifität des Proteins entspricht.

In seinem Vortrag ging *E. B. Wilson, jr.*, Cambridge/USA, auf allgem. Bedingungen für die Rotations-MW-Spektroskopie und auf eigene neue Ergebnisse der Mikrowellenspektroskopie (MW) an kleinen anorganischen Verbindungen ein. Günstig sind relativ große, polare Substanzen. Der Meßbereich liegt bei 5–10 Gigahertz ( $\lambda = 6$  bis 3 cm) an der unteren Grenze bei 50–100 Gigahertz ( $\lambda = 6$  bis 3 mm) an der oberen Grenze. Die Frequenzen können mit  $1/10$  Megahertz gemessen werden, d. h. es sind ca. 50000 verschiedene Einzelmessungen – im IR-Bereich nur ca. 3000 – möglich. Viele Molekeln sind durch Messung weniger Frequenzen unterscheidbar, in Gemischen bis zu 100 Komponenten müssen jedoch 20 bis 30 Frequenzen zur sicheren Identifizierung einer Substanz gemessen werden. Die Nachweisgrenze – abhängig von der Intensität – liegt bei  $10/00$ , kann jedoch bei höheren Frequenzen bis auf 0,1 bis 0,01  $0/00$  gesteigert werden. Die benötigten Stoffmengen liegen in der Größe von 1 bis  $1/10$   $\mu$ -Mol (ca. 1  $\mu$ -Gramm). Es wurde über Strukturuntersuchungen an N<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, HSN<sub>2</sub>, Cyclopentan und Acetaldoxim sowie über die Entwicklung einer Methode zur Bestimmung relativer Rotationsintensitäten berichtet, nach der in manchen Fällen tiefe Schwingungsfrequenzen zuverlässiger als durch IR ermittelt werden können. Auf die MW-Analyse zur Bestimmung von Rotationsisomeren wurde eingegangen.

*Bak* und Mitarb. untersuchten MW-spektroskopisch die durch D-Substitution in 2,3,4-Stellung bzw. <sup>13</sup>C-Markierung in 1,2,3,4-Stellung am Benzonitril hervorgerufene Verdrehung des Benzolrings. Es liegen Winkeländerungen bis ca. 2% und C-C-Abstandsänderungen bis 0,03 Å vor. Daraus wird gefolgert, daß ionische, mesomere Strukturen nur eine sehr geringe Rolle spielen, in Übereinstimmung mit dem geringen mesomeren Moment.

*R. C. Lord* beschäftigte sich mit der Frage der Planarität des Cyclobutans und anderer 4-gliedriger Ringsysteme, wie Trimethylenoxyd und -sulfid. Aus den nachgewiesenen klaren Q-Zweigen im Bereich von 47–85  $cm^{-1}$  beim (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> und 62–106  $cm^{-1}$  beim (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S wird geschlossen, daß diese Ringe planar oder nahezu planar sind.

Wilson und Rhee maßen die Normalschwingungen in Germaniumwasserstoffhalogeniden und ihren deuterierten Arten im Gaszustand und bestimmten durch Kombination mit den Rotationskonstanten aus den MW-Spektren die Strukturparameter. Der H-Ge-H-Winkel liegt zwischen 110–113°, der H-Ge-Abstand bei 1,52–1,54 Å.

Die Rotationsisomerie von  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{CN}$  und  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{F}$  untersuchte Hirota und fand, daß Propylfluorid und Butylnitril stabile trans- und gauche-Formen, bezüglich der  $\text{CH}_3$ - und der CN-Gruppe bzw. des F-Atoms besitzen. Allylfluorid existiert in der cis- und gauche-Form bezüglich der  $\text{CH}_2=\text{CH}$ -Gruppe und des F-Atoms. Beim Propylfluorid liegt die cis-Form energetisch  $10,1 \pm 4,4$  Kcal/Mol, die trans-Form  $4,2 \pm 1,5$  Kcal/Mol höher als die entsprechenden beiden gauche-Formen.

Die untere Venus-Atmosphäre studierte Kaplan mittels spektroskopischer Methoden. Es wurden Wolken- bzw. Oberflächen- und Ionosphärentemperaturen von 235°K, bzw. 400–700°K angegeben. Eine Analyse der Rotationsspektren ergibt zwei scharfe Boltzmann-Rotationsmaxima von ca. 300 und 700°K.

Weitere Arbeiten beschäftigten sich mit der inneren Rotation von Butadien-Derivaten und von Hydrazin. Cis-Butadien liegt 2 Kcal/Mol höher als trans, Fluoropren hat einen planaren Grundzustand und am Hydrazin wurde die Inversionsbarriere zur inneren Rotation zu  $990 \pm 50$  bzw.  $1100 \pm 50$  cm<sup>-1</sup> gefunden.

## Schwingungs-IR- und Raman-Spektren

H. W. Thompson, Oxford, gab einen Bericht über die gegenwärtige Lage der Spektroskopie der Molekülschwingungen und deren Anwendung auf physikochemische Probleme. Während die früheren Arbeiten – sie gehören vielleicht zu den wichtigsten IR- und raman-spektroskopischen Arbeiten – der Bestimmung und Zuordnung der Schwingungsfrequenzen und der Ermittlung der Potential-Energiefunktion sowie der Messung der Rotationsfeinstruktur und den Rotationskonstanten kleiner Molekeln dienten, beschäftigen sich die neueren Untersuchungen mit der Bestimmung der Änderung der Rotationskonstante in den verschiedenen Schwingungszuständen ( $\alpha$ -Werte) und den Coriolis-Kopplungskoeffizienten in Verbindung mit dem Molekelfeld. An größeren Molekeln wurde die Beeinflussung von besonderen Gruppenschwingungen untersucht, sowie Lage, Intensität und Form der Bande zum Studium von Beziehungen zu verschiedenen Molekeleigenschaften, der inner- und zwischenmolekularen Kräfte und der Reaktivitäten verwendet.

R. Mecke gab einen Überblick zu den gebräuchlichen Intensitätsdefinitionen, wie Atompolarisierbarkeit, Übergangsmoment, Übergangswahrscheinlichkeit, mittlere Lebensdauer, und ihre Größenordnungen und berichtete über die verschiedenen Meßmöglichkeiten zur Bestimmung integrierter Intensitäten von IR-Absorptionsbanden. Es wurde eine erreichbare Meßgenauigkeit von 10 % angegeben, die für viele Fälle ausreichend ist. Eigene neuere Intensitätsmessungen gehen über die CH- und CD-Schwingungen in  $\text{CHCl}_3$  – sie zeigen eine starke Wechselwirkung mit der Polarisierbarkeit der CCl-Schwingung –, die CO- und C=C-Schwingungen in konjugierten und nichtkonjugierten Ketonen und die CH-Schwingungen von Mono- und Di-Derivaten des Benzols.

Eine Reihe weiterer IR- und auch Ramanmessungen beschäftigten sich mit den Spektren des Polyvinylchlorids, der Polyglycine, Polyäthylene, Polymethylene, Polyoxymethylene, Polyäther, Polyoxypropylene, Polystyrole, Polyacrylnitrile, n-Paraffine, aliphatischen Amine und ihrer Salzen, den Estern der Ameisen-, Essig- und Phosphorsäure, sowie der Spektrenbeeinflussung durch Druck, Adsorptionsmittel, Lösungsmittel und Edelgase. Von IR-Untersuchungen an gemischt organisch-anorganischen bzw. anorganischen Verbindungen sollen zusammenfassend Arbeiten über Organo-Al-, -Ge-, -Sn-Verbindungen, Metall-Halogen-Komplexe und solchen

mit Aminen und Aminosäuren, Co-Ammin-Komplexen, Aquo-Komplexen, Metallcarbonylen, sowie über  $\text{B}_4\text{H}_8\text{CO}$ , NOCl, NOBr,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{C}(\text{CN})_3^-$ ,  $\text{AgClO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und  $\text{CaCO}_3$  erwähnt werden.

## Apparative Technik und Anwendungen

Als Strahlungsempfänger ist der Golay-Detektor bei Normaltemperatur auch heute noch am besten. Gekühlte neuere Detektoren, wie das Supraleitfähigkeits-Bolometer und das C-Bolometer sind infolge ihres geringen thermischen Rauschens ca. 100mal empfindlicher. Ein neuerer Photoempfänger ist der InSb-Detektor, der bei 1,5°K, annähernd 6000 Gauss und herauf bis zu einigen mm Wellenlänge arbeitet. Die besten Gitterspektrographen erreichen heute eine Auflösung von einigen Zehnteln cm<sup>-1</sup> und benötigen für eine Oktave eine Registrierzeit von Stunden. Einen großen Schritt voran in der fernen IR-Spektrometrie geht der Interferenz-Modulations-(IM)-Spektrograph, der keine zusätzlichen Filter benötigt und einige Oktaven im Spektrum erfassen kann.

In Japan werden Prismen- und Gitterspektrographen für die Emissionsspektroskopie gebaut, wozu die meisten Gitter noch aus USA importiert werden. Für die Raman-Spektroskopie wird ein photoelektrisches Gerät mit einem Plangitter hergestellt. Für den sichtbaren und UV-Bereich stehen zahlreiche Geräte (auch registrierende) zur Verfügung. Filterphotometer arbeiten mit Interferenzfiltern von 370–750 nm, deren maximale Transmission 25–40 % und Bandbreite 10–20 nm beträgt. Eine Ag-Cs<sub>2</sub>O-Photokathode mit aufgedampftem Sb-Cs-Film in einer Quarzhülle ist im Bereich 200–1000 nm verwendbar. Auch Atom-Absorptions-Spektrometer mit Ca-, Mg-, Al-, Fe-Hohlkathodenlampen stehen zur Verfügung. Mikrospektrometer erlauben Messungen an Mikropräparaten von 1 µ im Bereich 240 nm–2 µ. Für den IR-Bereich werden Doppelstrahl-Prismenspektrometer und hochauflösende Gittergeräte hergestellt. Es wurde über ein tragbares IR-Spektrometer und einen IR-Polychromator berichtet.

Für das Vakuum-UV haben Onaka u. a. ein Registrierspektrometer mit einem 50 cm Konkavgitter (1200 Striche/mm) entwickelt. Lichtquelle ist eine H<sub>2</sub>-Lampe mit wassergekühlter Al-Kathode. Der Wellenlängenbereich ist 1400–6000 Å, die Auflösung 2 Å im Maximum, Registriergeschwindigkeit 12,5–100 Å/min, optischer Dichtebereich 0–1,6. Auch Festsubstanzen können bis –191°C gemessen werden. Für das extreme UV haben Murakami u. a. einen Monochromator mit rotierendem Konkavgitter (Bereich 600–2000 Å, Dispersion 8 Å/mm), einen Gitterpolychromator (800–3000 Å, Dispersion 4 Å/mm, bewegliches Gitter) und ein Gitterspektrometer (1000–3000 Å, Dispersion 2,7 Å/mm, festes Gitter) beschrieben.

Die Fortschritte der experimentellen Atom-Emissionsspektrometrie behandelte Fassel, der über Intensitätserhöhungen bei Änderung der chemischen Umgebung in Flammen und Bogenentladungen berichtete. Weil die Dissoziationsenergie der Oxyde von V, Nb, Ti, Re, Sc, Y, U, Ta, W, Th und den Lanthaniden 2 bis 3 mal größer ist als die Energie der niedrigsten Anregungszustände der Metallatome, können sie in normalen O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Flammen nicht angeregt werden. In kraftstoff-reichen O<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Flammen findet man jedoch C-Atome, fester Kohlenstoff, CH-, C<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>- und andere C-enthaltende Radikale, die mit atomarem O stark exotherm reagieren und somit die O-Konzentration erniedrigen und die Dissoziation des Metalloxyds begünstigen. Die Atomkonzentration steigt und der Nachweis wird möglich.

Die Anwendung der Ultraschall-Spektroskopie zum Studium der Molekelstruktur, d. h. der Molekelschwingung und Rotation sowie der Rotationsisomerie und H-Bindung, behandelte Tabuchi. Es wurde eine Theorie der Ultraschalldispersion und -absorption (verursacht durch die Relaxation der molekularen Schwingung, Rotation und der schnellen reversiblen Reaktion) entwickelt, die Natur des Ultraschallspektrums erläutert und die Größe der Dispersion und Absorption der Relaxationsfrequenz diskutiert. [VB 654]