

A 1300 I/2

ZESZYTY NAUKOWE
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

PRACE HABILITACYJNE

Nr 8

C

nr 86

CHEMIA
IX

WROCŁAW 1964

SPIS TREŚCI

Str.

Część I

Józef Rohleder. Anizotropia absorpcji w kryształach β -nitrofenolu w bliskiej podczerwieni	3
---	---

Część II

Józef Rohleder, Jacek Ziółkowski, Fotochemiczne własności α -nitrofenolu	15
--	----

Część III

Józef Rohleder, Model reakcji fotochemicznej i strukturalne różnice obu odmian krystalicznych	27
--	----

**ZESZYTY NAUKOWE
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ**

Nr 86

CHEMIA IX

JÓZEF ROHLER

ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE

W MODYFIKACJACH α I β KRYSZTAŁÓW p-NITROFENOLU

PRACA HABILITACYJNA

**Data otwarcia przewodu habilitacyjnego
na Politechnice Wrocławskiej: 14 listopada 1962 r.**

Recenzenci:

Prof. dr KAZIMIERZ GUMIŃSKI
Prof. dr ALEKSANDER JABŁOŃSKI
Doc. dr LUCJAN SOBCZYK
Prof. dr TADEUSZ URBAŃSKI

WROCŁAW 1964

REDAKTOR ZESZYTÓW NAUKOWYCH
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Igor Kisiel

REDAKTOR ZESZYTU

Zdzisław Ruziewicz

SEKRETARZ REDAKCJI

Irena Chruścielowa

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
ODDZIAŁ WROCŁAWSKI

Oddano do wykonania 19 stycznia 1964 r.

Nakład 200+100 egz. Ark. wyd. 7 2,75, druk. 2,5

Pap. druk. sat. kl. V. 70g, 70×100. Zam. nr 1016/64 — S-8

Cena zł 5,—

Wrocławska Drukarnia Naukowa

CZĘŚĆ I

ANIZOTROPIA ABSORPCJI W KRYSZTAŁACH β -NITROFENOLU
W BLISKIEJ PODCZERWIENI

Zbadano widmo absorpcyjne w bliskiej podczerwieni kryształów p-nitrofenolu /odmiana β / w świetle spolaryzowanym w kierunkach prostopadłych do obu płaszczyzn łupliwości. Obserwowane pasma absorpcyjne zostały przypisane drganiom płaskim O-H...O i C-H_{ar}-Z zależności kątowych anizotropii, badanych na obu płaszczyznach łupliwości, obliczono kąty dla obu wiązań względem osi krystalograficznych. Dla kierunku wiązania C-H istnieje zgodność z danymi rentgenowskimi, kierunek zaś wiązania O-H wyznaczony spektroskopowo różni się trochę od kierunku O...O, wyznaczonego metodą rentgenowską. Fakt ten wskazuje na nieliniowość mostka O-H...O.

WSTĘP

Polaryzacyjne widmo absorpcyjne kryształu związku organicznego w podczerwieni jest źródłem danych o przestrzennej orientacji momentów przejścia, przypisywanych poszczególnym fragmentom cząsteczki - rzuca zatem światło na strukturę kryształu. Badania takie wykonano dotąd dla niewielkiej liczby związków [1], przy czym sporo uwagi poświęcono zagadnieniom tzw. wiązania wodorowego w ciele stałym [2]. Kryształy, w których cząsteczki sprzężone są wiązaniem wodorowym, stanowią obiekty dogodne do badania właściwości wiązania.

W pracy niniejszej opiszemy wyniki badań w świetle spolaryzowanym kryształów p-nitrofenolu (w skrócie będziemy pisać PNF) w bliskiej podczerwieni. Związek ten wybrany został z kilku powodów, spośród których następujące dwa są najważniejsze:

1. Związek ten daje się łatwo oczyszczać i uzyskiwać w postaci kryształów. Symetria kryształów pozwala na łupanie cienkich płytek w dwóch wzajemnie prostopadłych płaszczyznach łupliwości.

2. Struktura tych kryształów została wyznaczona. Po raz pierwszy zbadali ją Prasad i inni [3], a ostatnio Toussaint [4]. Własności komórki elementarnej i współrzędne atomów są zatem znane.

Częstość pierwszej harmonicznej oscylacji swobodnej grupy OH w CCl₄ przypada na obszar 7020-7060 cm⁻¹. Jest to dla detektorów PbS zakres dużych czułości. Poza tym powierzchnia pod

krzywą absorpcyjną dla częstości harmonicznej jest około 30 razy mniejsza niż w pasmie podstawowym [5], wobec czego grubość badanego kryształu może być rzędu 1 mm.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

a) Przygotowanie próbek. Preparat handlowy PNF (FOCh, Gliwice) krystalizowano dwukrotnie z benzenu, następnie destylowano przy ciśnieniu wytwarzanym przez strumieniową pompę wodną, wreszcie czyszczono za pośrednictwem topienia strefowego. Z czystego materiału o bardzo słabym żółtawozielonym zabarwieniu hodowano kryształy ze stopu metodą Bridgmana. W tych warunkach według Grotha [6] otrzymuje się odmianę metastabilną β , której kryształy należą do układu jednoskośnego, grupa przestrzenna $P 2_1/a$ [4], dwukrotna oś śrubowa biegnie wzdłuż osi b. Komórka elementarna zawiera 4 cząsteczki i posiada następujące rozmiary:

$$a = 15,4 \text{ \AA}, \quad b = 11,2 \text{ \AA}, \quad c = 3,8 \text{ \AA}, \quad \beta = 106^\circ 55'$$

Cząsteczki są płaskie w granicach błędu doświadczalnego. Wniosek ten potwierdza wyniki wcześniejszych badań Francela [7], wykonanych na warstwach stałych; według Francela, cząsteczki pochodnych nitrobenzenu są płaskie, jeżeli tylko nie ma przeszkód sterycznych.

Kryształy posiadają dwie wzajemnie prostopadłe płaszczyzny łupliwości: główną płaszczyznę (010) i poboczną (001) [6]. Aby potwierdzić położenie głównej płaszczyzny łupliwości, wykonano zdjęcie rentgenowskie metodą kołysanego kryształu, z którego obliczono długość osi a:

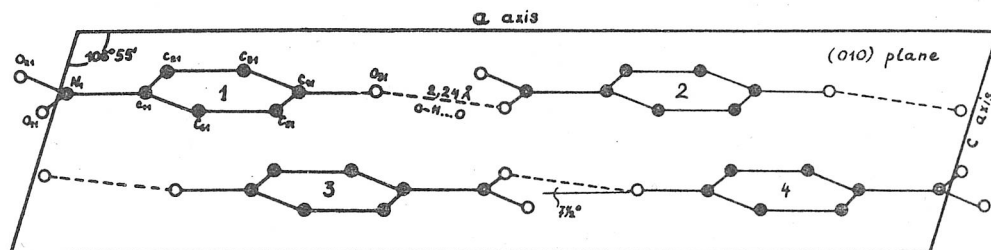
$$a = 15,45 \pm 0,1 \text{ \AA}.$$

Liczba ta jest identyczna z długością osi a, podaną przez Tous-sainta, zatem nie ma wątpliwości zarówno co do badanej płaszczyzny, jak i odmiany kryształów.

Rzuty struktury na obie płaszczyzny łupliwości, wykonane według danych rentgenowskich [4], pokazano na rysunkach 1 i 2. Płytki wycięte w (001) były polerowane przy pomocy MetOH lub benzenu na arkuszu bibuły, płytki zaś (010) nie wymagały obróbki. Grubość płytek wynosiła kilka dziesiątych mm. Widmo absorpcyjne różnych płytek było dobrze powtarzalne.

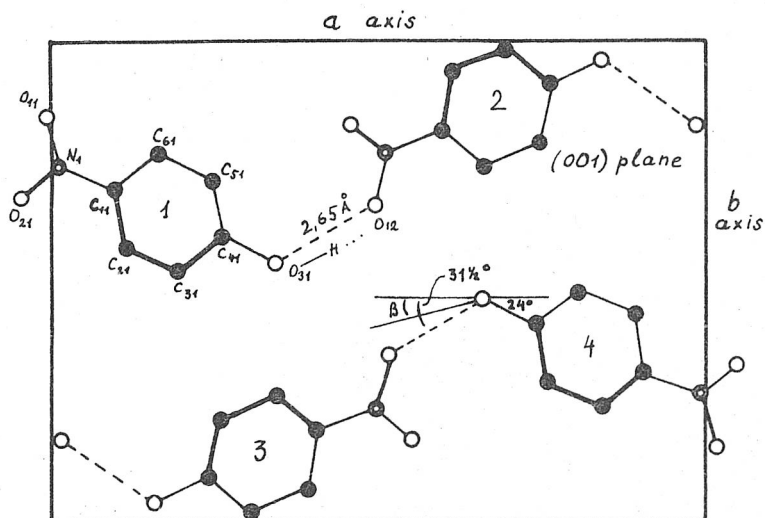
b) Aparatura i pomiary. Strumień światła lampy wolframowej, przerywany z częstością 436 c/sek, padał na szczelinę wejściową monochromatora Zeissa z pryzmatem LiF. Skalę długości fal cechowano przy pomocy linii absorpcyjnych w bliskiej podczerwieni ch. cz. chloroformu lub benzenu [8]. Promieniowanie wychodzące polaryzowano przy pomocy pryzmatu Glazebrooke'a. Próbką przymocowana była do uchwytu, który mógł być obracany o znany kąt wokół osi równoległej do osi wiązki. Za pośrednictwem obrotu zmieniano kąt między wektorem elektrycznym promie-

niowania a osią krystalograficzną kryształu. Promieniowanie padało następnie na fotokomórkę półprzewodnikową PbS (C. Zeissa),



Rys.1. Rzut struktury kryształu PNF na płaszczyznę /010/. Kierunki O-H...O są takie same dla wszystkich par drobin. /Na podstawie danych rentgenograficznych [4] /

Fig.1. PNPh crystal view on /010/ on the basis of X-ray data [4] . The O-H...O direction is the same for each pair of molecules



Rys.2. Rzut struktury kryształu PNF na płaszczyznę /001/ wg Toussainta [4]. Kierunki O...O w sąsiednich parach drobin zawierają z osią a naprzemian kąty dodatnie i ujemne. Części pierścieni zaznaczone grubą linią wystają ponad płaszczyznę rysunku

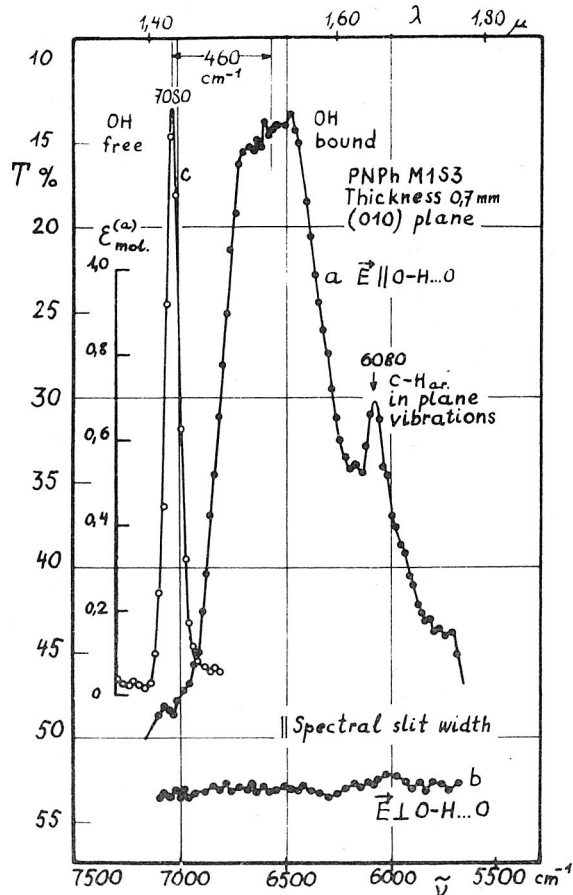
Fig.2. PNPh crystal view on /001/ after Toussaint [4] . The O...O directions are alternately different in neighbouring pairs of molecules. Thick parts of the molecules range above the plane of the figure

której prądy fotoelektryczne były wzmacniane, prostowane i mierzone za pośrednictwem pomiaru spadku napięcia na oporze pracy. Przepuszczalność próbki porównywano z przepuszczalnością

pustego okienka o jednakowej średnicy. Średnia szerokość spektralna szczeliny wynosiła około 20 cm^{-1} .

WYNIKI I DYSKUSJA

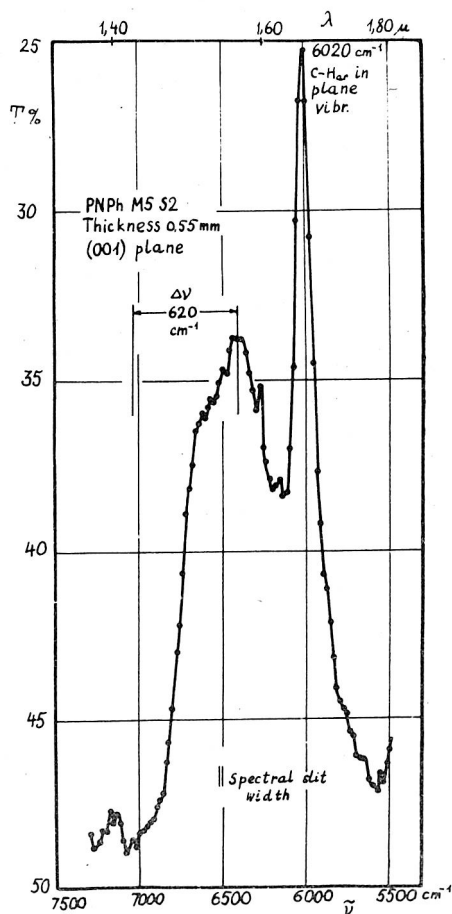
Rozkład spektralny przepuszczalności względem liczby falowej przedstawiony jest na rysunku 3 dla głównej płaszczyzny



Rys.3. Rozkład widmowy przepuszczalności w świetle spolaryzowanym dla płaszczyzny /010/ płytki PNF. /a/ Wektor elektryczny równoległy do kierunku wiązań O-H...O. /b/ Wektor prostopadły do kierunku wiązań O-H...O /c/ Molarny dziesiętny współczynnik ekstynkcji dla swobodnej grupy OH, zmierzony w świetle niespolaryzowanym dla roztw. 0,147 m/l fenolu w CCl_4

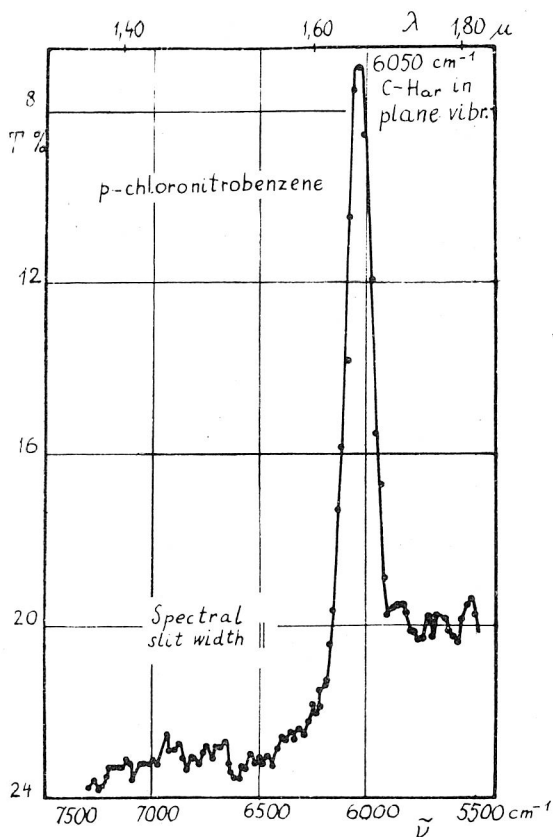
Fig.3. Spectral distribution of the transmission in polarized light for a /010/ PNP crystal plate. /a/ The light vector parallel to the O-H...O direction. /b/ The light vector perpendicular to the O-H...O direction. /c/ Molar decade extinction coefficient for the free OH group, 0.147 m/l phenol in CCl_4 /unpolarized radiation/

łupliwości. W przypadku krzywej a wektor E promieniowania drga równoległe do kierunku O-H...O na (010), zaś w widmie b E jest prostopadły do tego kierunku. Z rysunku widać, iż anizotropia jest dość duża, gdyż na krzywej b widać tylko ślady pasm występujących na krzywej a. Zasadniczą częścią krzywej a jest szerokie pasmo absorpcyjne ze środkiem przy 6570 cm^{-1} , wskazujące strukturę subtelną. Pasmo to jest spektralnym obrazem wiązania O-H...O w kryształach. Takie samo pasmo występuje też i na drugiej płaszczyźnie łupliwości PNF (rys.4), lecz



Rys.4. Rozkład widmowy przepuszczalności dla płaszczyzny /001/ kryształu PNF /światło niespolaryzowane/
Fig.4. Spectral distribution of the transmission for /001/ PNF crystal plate /unpolarized radiation/

zupełnie nie pojawia się w kryształach, w których nie ma grupy OH. Taka sytuacja istnieje np. w p-chloronitrobenzenie, którego kryształ wykazuje przepuszczalność podaną na rysunku 5.



Rys.5. Rozkład widmowy przepuszczalności w płaszczyźnie łupliwości kryształu p-chloronitrobenzenu

Fig.5. Spectral distribution of the transmission for a p-chloronitrobenzene plate /cleavage plane/

Kierunek polaryzacji jest jednakowy dla całego pasma O-H...O, jak to widać z porównania krzywych a i b na rysunku 3. Według Shepparda [9] jest to ogólna cecha pasm absorpcyjnych tego typu.

Z lewej strony rysunku 3 narysowano dla porównania pasmo absorpcyjne swobodnej grupy OH w rozcieńczonym roztworze fenolu w CCl_4 (krzywa c). Nie ma takiego pasma w kryształach PNF poza małym wierzchołkiem przy 7080 cm^{-1} ; nie jest to jednak pewne, czy wierzchołek ten można przypisać drganiom OH. Sytuacja jest inna w przypadku PNF stopionego między dwiema płytkami szklanymi. Krzywa przepuszczalności stopu względem płytki szklanej przesunięta jest w stronę fal krótszych (rys.6) i

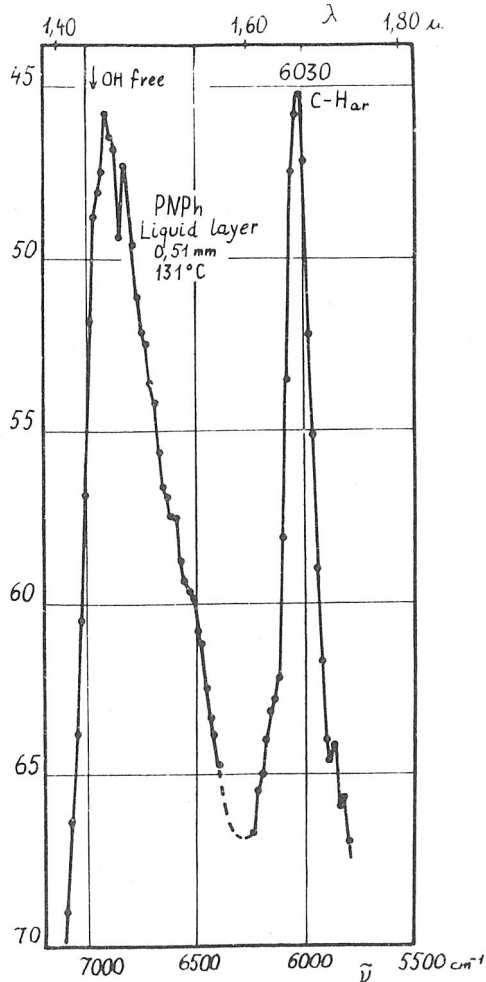
wykazuje znacznie mniejszą przepuszczalność między 7000 i 7100 cm^{-1} niż kryształ. Oznacza to, iż po stopieniu niektóre cząstki PNF są swobodne, podczas gdy w stanie stałym ogromna większość grup OH jest związana i tworzy rodzaj łańcucha polimeru.

Pasma absorpcyjne O-H...O na rysunkach 3 i 4 różnią się położeniem spektralnym w stosunku do prążka swobodnej grupy OH. Nie jest jednak jasny sposób, w jaki należy obliczać przesunięcie spektralne $\Delta\nu$ dla częstości harmonicznych. Jeżeli zachowamy definicję

$$\Delta\nu = \nu_{\text{OH swob.}} - \nu_{\text{OH związ.}}$$

podaną dla częstości podstawowych, to otrzymamy wartości 460 cm^{-1} dla (010) (rys.3) i 620 cm^{-1} dla (001) (rys.4). Z tych wartości oraz z wykresu zależności $\Delta\nu$ od długości wiązania O-H...O, opublikowanego przez Nakamoto i innych [10] dla 26 wiązań O-H...O, można otrzymać w naszym przypadku na odległość O-H...O wartości odpowiednio 2,78 i 2,73 Å. Liczby te są w dobrej zgodności z wartością 274 Å, którą można obliczyć z danych rentgenowskich [4].

Drugi prążek absorpcyjny na krzywej a (rys.3), położony przy 6080 cm^{-1} , przypisuje się drganiom płaskim wiązania C-H aromatycznego. Pasma to jest słabe w płaszczyźnie (010), ponieważ pierścienie benzenowe tworzą z nią kąt 74,5°. W płaszczyźnie prostopadłej do poprzedniej, tj. w (001), natężenie pasma C-H jest większe. Wynik ten zgodny jest z informacją podaną uprzednio, iż poboczną płaszczyzną kłupliwości jest (001). Drganie C-H pojawia się u wszystkich pochodnych benzenu oraz w samym benzenie. Widać to na przykładzie p-chloronitrobenzenu (rys.6), gdzie

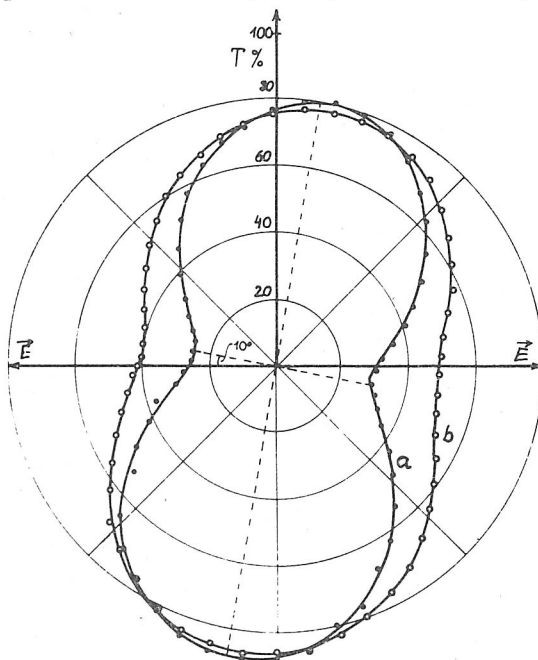


Rys.6. Rozkład widmowy przepuszczalności stopionego PNF /131°C/ pomiędzy dwiema płytkami szklanymi

Fig.6. Spectral distribution of the transmission for molten PNPb /131°C/ between two glass plates

obserwuje się silny prążek C-H przy 6040 cm^{-1} . Położenie opisanych tu prążków odpowiada pierwszej harmonicznej częstotliwości drgań C-H, których częstotliwości podstawowe, badane przez Francela [7], na przykładzie warstw stałego o-nitrofenolu, leżą przy 3100 cm^{-1} .

Anizotropię wybranego wiązania można badać w ten sposób, iż obraca się płytkę krystaliczną dookoła osi prostopadłej do płaszczyzny kryształu i mierzy się przepuszczalność tej płytki dla określonych wartości kąta przy ustalonej liczbie falowej promieniowania i ustalonym położeniu polaryzatora. Wyniki takich badań przedstawione są na rysunku 7 i 8, odpowiednio dla

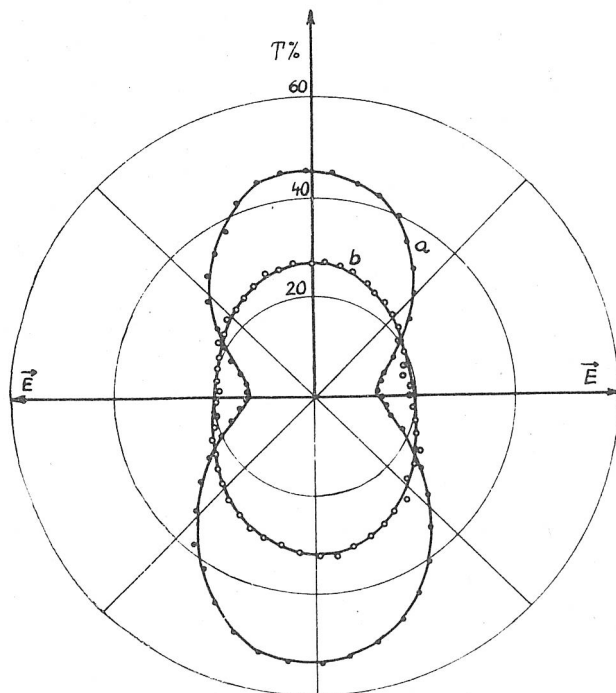


Rys. 7. Rozkład kątowy anizotropii przepuszczalności dla płaszczyzny /010/ kryształu PNF. /a/ Anizotropia dla $\tilde{\nu} = 6660\text{ cm}^{-1}$ /odpowiadającemu absorpcji O-H...O/. /b/ Anizotropia dla $\tilde{\nu} = 6080\text{ cm}^{-1}$ /odpowiadającemu absorpcji C-H/. Początkowy kierunek osi jest zgodny z kierunkiem wektora elektrycznego E

Fig. 7. Angular transmission anisotropy for PNP crystal on /010/. /a/ curve made for fixed $\tilde{\nu} = 6660\text{ cm}^{-1}$ /corresponding to O-H...O absorption/. /b/ Curve made for $\tilde{\nu} = 6080\text{ cm}^{-1}$ /corresponding to C-H absorption/. The initial position of the a-axis coincides with the position of electric vector E

(010) i (001). W ogólności obserwuje się krzywe w kształcie "ósemek" dzięki temu, że przepuszczalność wiązania zmienia się jak $(ME \sin \phi)^2$, gdzie ϕ jest kątem między wektorem E promieniowania a momentem przejścia $\vec{M}$ wiązania. Krzywa na płaszczyźnie (010) winna posiadać dwukrotną oś obrotu prostopadłą do (010) w myśl zasady Neumanna. Zasada ta orzeka, iż żadna własność fizyczna nie może być mniej symetryczna niż sam kryształ, a w kryształach istnieje diada prostopadła do (010). W na-

szym przypadku "ósemki" są trochę asymetryczne; odchylenie od kształtu osiowego może być spowodowane małym odchyleniem od prostopadłości promienia świetlnego względem płaszczyzny płytki.



Rys.8. Rozkład kątowy anizotropii przepuszczalności dla płaszczyzny /001/ kryształu PNF. /a/ Anizotropia przy $\tilde{\nu} = 6400 \text{ cm}^{-1}$ /odpowiadającemu absorpcji O-H...O/. /b/ Anizotropia przy $\tilde{\nu} = 6025 \text{ cm}^{-1}$ /odpowiadającemu absorpcji C-H/. Początkowy kierunek osi a jest zgodny z kierunkiem wektora elektrycznego E

Fig.8. Angular transmission anisotropy for PNP crystal on /001/. /a/ Curve made for fixed $\tilde{\nu} = 6400 \text{ cm}^{-1}$ /corresponding to O-H...O absorption/. /b/ Curve made for fixed $\tilde{\nu} = 6025 \text{ cm}^{-1}$ /corresponding to C-H absorption/. The initial position of the a-axis coincides with the position of the electric vector E

Anizotropia badana na płaszczyźnie (010) jest większa dla wiązania O-H...O ($\nu = 6660 \text{ cm}^{-1}$) niż dla wiązania C-H ($\nu = 6080 \text{ cm}^{-1}$); dichroizm, liczony jako $T_{\max}/T_{\min}$, wynosi odpowiednio 3,56 i 2,14. Wynik ten jest łatwo zrozumiały na podstawie rysunku 1; widać tu, iż wiązania O-H...O posiadają dokładnie określony kierunek na tej płaszczyźnie, podczas gdy wiązania C-H rzutują na dowolnie obrany kierunek pod rozmaitymi kątami. Poza tym widać z rysunku 7a, iż dla wiązania OH osiąga się minimum przepuszczalności po obróceniu płytki o 10° , zatem moment przejścia dla wiązania OH winien leżeć pod

kątem 10° względem osi a kryształu. Wynik ten różni się trochę od wartości $7,5^\circ$ (zob. rys.1), którą można wyliczyć dla kierunku $0\dots 0$ z danych rentgenowskich.

Wartość dichroizmu OH nie jest jednak tak duża, jak można by tego oczekiwać dla jednoznacznie zorientowanych wiązań. Na przykład w obszarze nadfioletowym na (010) występuje pasmo absorpcyjne przy $405\text{ m}\mu$, którego dichroizm znacznie przewyższa wartość 100. Oznacza to, iż pewne kierunki w kryształach PNF określone są bardzo dokładnie, a anizotropia absorpcji jest w tych warunkach znaczna. Jeśli tak nie jest w przypadku wiązania O-H...O na (010) , gdzie wszystkie kierunki $0\dots 0$ tworzą identyczne kąty z osią a, to najwyraźniej istnieje składowa absorpcji prostopadła, obniżająca dichroizm. Innymi słowy należy tu przyjąć, iż proton nie leży na linii łączącej oba atomy tlenu, lecz gdzieś poza nią.

Na płaszczyźnie (001) obie funkcje katowe są bardziej zróżnicowane (rys.8). Tutaj dichroizm wynosi $4,07 \pm 0,26$ dla $\nu = 6400\text{ cm}^{-1}$ i 1,68 dla $\nu = 6025\text{ cm}^{-1}$. W przypadku a obserwuje się maksimum przepuszczalności, gdy wektor elektryczny E promieniowania jest prostopadły do osi a. Stąd wniosek, iż wypadkowy wektor dla wiązań O-H...O tworzy kąt 0° z tą osią. Jest to oczywiste, ponieważ wiązania O-H...O tworzą z osią a kąty identyczne (rys.2).

Dichroizm obu wiązań można obliczyć przy zaniedbaniu zmian w odbiciu na płaszczyźnie (001) w czasie obrotu płytki. Z prostych rozważań trygonometrycznych otrzymujemy na dichroizm O-H wartość:

$$\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}} \right)_{\text{C-H}} = \frac{\cos^2 6 + \sin^2 36}{\sin^2 6 + \cos^2 36} = 2,01,$$

a więc liczbę trochę wyższą od wartości obserwowanej = 1,68. Należy zauważyć, iż obliczona krzywa anizotropii katowej dla C-H na (001) ma kształt bardzo zbliżony do doświadczalnej.

Dichroizm dwóch wiązań O-H...O, tworzących z osią a kąty $+\beta$ i $-\beta$, można wyrazić w następujący sposób:

$$\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}} \right)_{\text{O-H}\dots\text{O}} = \text{ctg}^2 \beta.$$

Podstawiając wartość doświadczalną dichroizmu $4,07 \pm 0,26$, otrzymujemy:

$$\beta = 26,5 \pm 1^\circ.$$

Obliczony w ten sposób kąt β jest mniejszy niż kąt między kierunkiem $0\dots 0$ i osią a, a ta niezgodność znów prowadzi do wniosku, iż proton jest trochę przesunięty względem linii $0\dots 0$. Nieliniowość wiązania O-H...O w kryształach PNF dyskutował również Toussaint [4] na podstawie danych z analizy rentgenograficznej.

Strukturę metastabilnej odmiany PNF wyznaczył również Cop-

pens [11] w roku 1960. Jego wartości współrzędnych atomów w komórce elementarnej różnią się nieco od liczb podanych przez Toussainta, ale różnice te mają małe znaczenie w naszym przypadku poza kątem między kierunkiem 0...0 i osią a. Według nowszych danych kąt ten wynosi $14,5^\circ$ zamiast $7,5^\circ$, jak to wynikało ze współrzędnych podanych przez Toussainta. Kierunek absorpcji O-H...O leży między tymi dwoma kierunkami, zatem nasza dyskusja nieliniowości wiązania O-H...O wydaje się być dalej słuszną.

Praca niniejsza została rozpoczęta w okresie otrzymywania stypendium, przyznanego przez Rektorat Politechniki Wrocławskiej, za które autor składa serdeczne podziękowania. Dziękuję również Doktorowi K. Łukasiewiczowi z Katedry Chemii Nieorganicznej Politechniki we Wrocławiu za wykonanie rentgenowskiego oznaczenia długości osi a oraz Doktorowi L. Sobczykowi za szereg cennych dyskusji.

LITERATURA

- [1] J. P. M a t h i e u, J. Phys. Radium 16, 219 /1955/; G. R. W i l k i n s o n, W. C. P r i c e, E. M. B r a d b u r y, Spectrochim. Acta 14, 284 /1959/.
- [2] Prace przedstawione na "Symposium on Hydrogen Bonding", Ljubljana, 1957, Pergamon Press, London 1959; G. C. Pimentel, A. L. McClellan, The Hydrogen Bond, rozdz. 9, Freeman, San Francisco 1960.
- [3] M. P r a s a d, J. S h a n k e r, P. N. B a l j e k a r, J. Indian Chem. Soc., 16, 357 /1939/; według Chem. Abstr. 34, 3164 /1940/.
- [4] J. T o u s s a i n t, Bull. soc. roy. sci. Liège, 24 /1954/.
- [5] R. M o c c i a, H. W. T h o m p s o n, Proc. Roy. Soc, London A243, 154 /1957/.
- [6] P. G r o t h, Elemente der physikalischen und chemischen Kristallographie, Berlin 1921, R. Oldenburg's Springer-Verlag.
- [7] R. J. F r a n c e l, J. Am. Chem. Soc. 74, 1265 /1952/.
- [8] R. M e c k e, F. O s w a l d, Z. Physik 130, 445 /1951/.
- [9] N. S h e p p a r d, Symposium on Hydrogen Bonding, Ljubljana 1957, s. 85. Pergamon Press, London /1959/.
- [10] K. N a k a m o t o, M. M a r g o s h e s, R. E. R u n d l e, J. Am. Chem. Soc., 77, 6480 /1955/.
- [11] Ph. C o p p e n s, Thesis, Amsterdam 1960.

INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN α AND β MODIFICATIONS
OF p-NITROPHENOL SINGLE CRYSTALS

PART I

NEAR-INFRARED ABSORPTION ANISOTROPY IN β -NITROPHENOL
SINGLE CRYSTALS

The near-infrared absorption spectrum of p-nitrophenol crystals has been measured in polarized light perpendicularly to both cleavage planes. The observed bands are ascribed to O-H...O and C-H_{ar} in-plane vibrations. From the angular absorption anisotropy measured on both cleavage planes the angles of bonds were calculated respectively to the crystal axes. It has been found that the direction of C-H bonds is in accordance with X-ray data, but the spectroscopic O-H direction differs somewhat from O...O X-ray's direction thus indicating that the proton lies slightly aside from O...O line.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В α - И β -
МОДИФИКАЦИЯХ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО П-НИТРОФЕНОЛА

Часть I

АНИЗОТРОПИЯ АБСОРЦИИ КРИСТАЛЛОВ β -НИТРОФЕНОЛА
В БЛИЗКОЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

Исследованы абсорбционные спектры в близкой инфракрасной области кристаллов п-нитрофенола / α - модификация / в поляризованном свете в направлениях перпендикулярных к двум плоскостям кливажа. Найденные полосы приписаны плоским колебаниям O-H ... O и C-H_{ар}. Из углового распределения анизотропии, исследуемого на обоих плоскостях кливажа, рассчитаны углы связей по отношению к кристаллографическим осям. Для направления связи C-H существует согласие со структурными данными, спектроскопическое же направление связей OH отличается немного от найденного рентгенографическим путем. Этот факт указывает на нелинейный характер водородного мостика в этом случае.

CZĘŚĆ II

FOTOCHEMICZNE WŁASNOŚCI α -NITROFENOLU

Badano metodami spektrofotometrycznymi reakcję barwną, zachodzącą przy naświetlaniu trwałej odmiany kryształów p-nitrofenolu. Na podstawie widma absorpcyjnego kryształów przed i po naświetleniu wysunięto hipotezę, według której zmiany barwy powodują struktury chinoidowe, pojawiające się po przeskoku protonu od grupy OH do sąsiedniej grupy NO_2 .

WSTĘP

Wiadomo już od około 100 lat, że p-nitrofenol krystalizuje w dwóch odmianach [1] i że tylko jedna z nich ulega zabarwieniu na świetle dziennym [2]. Zmiana barwy, z początkowo żółtej do wyraźnie czerwonej, pojawia się na świetle słonecznym w ciągu kilku minut. Barwiącą się odmianę można otrzymać np. przez krystalizację z toluenu poniżej 63°C [2]; nazwano ją odmianą trwałą i oznaczono przez α . Druga odmiana, krystalizująca z toluenu powyżej 63°C i niewrażliwa na światło, nazwana została metastabilną i oznaczona przez β [3]. Obie odmiany są jednoskośne i należą do klasy pryzmatycznej [3]. Pomiarów gonio-metryczne oraz badania morfologiczne obu odmian [4] nie doprowadziły do znalezienia jakichś większych różnic między nimi. Identyczność cząsteczek nitrofenolu w roztworach obu odmian, stwierdzona przez Sidgwicka [5] za pośrednictwem pomiarów krioskopowych, pozwoliła ustalić, że obie postaci są polimorficznymi odmianami nitrofenolu. Informacje te były niewystarczające do wyjaśnienia zagadkowych różnic w zdolności obu odmian do zabarwiania się; stało się jasne, iż do tego celu nieodzowna jest znajomość obu struktur krystalicznych.

Mikroskopowa struktura odmiany β oznaczona została w roku 1954 przez Toussainta [6]; powtórnie zbadał ją w roku 1960 Coppens [7], który oznaczył również strukturę α -nitrofenolu. Coppens omawia poza tym reakcję barwną w α -nitrofenolu i przedstawia jej model. Wykorzystując raczej skromne informacje natury fotochemicznej, omawia reakcję głównie z punktu widzenia konfiguracyjnego. Według Coppensa [7], w czasie naświetlania α -nitrofenolu odbywa się reakcja fotochemiczna między grupą nitrową a jednym z najbliższych nie podstawionych atomów węgla; jest to reakcja międzycząsteczkowa. W jej wyniku powstają

dwie nowe cząsteczki: nitrozofenol i nitrodwuhydroksybenzen. Pierwsza z tych cząsteczek jest nietrwała i rozpada się w ciemności, przy czym powstają produkty barwne. Dla wyjaśnienia zdolności związku do zabarwiania się należy wziąć pod uwagę dwa najważniejsze - zdaniem Coppensa - czynniki:

- 1) własności utleniające grupy nitrowej w stanie wzbudzo-
nym,
- 2) odpowiednią konfigurację centrów reagujących, która ist-
nieje tylko w odmianie α . Aczkolwiek odległości między cen-
trami reagującymi, tj. między atomami tlenu grupy nitrowej a
najbliższym atomem C w sąsiedniej cząsteczce są prawie iden-
tyczne w obu odmianach, to "tylko w odmianie niewrażliwej na
światło zawsze istnieje atom wodoru położony między atomami
węgla i tlenu. Uważa się, iż to właśnie uniemożliwia przemia-
nę, gdyż atomy węgla i tlenu nie mogą się zbliżyć dostatecz-
nie dla odbycia się reakcji".

Jest to pierwszy model opisany w literaturze, za pomocą
którego próbowano wyjaśnić mechanizm reakcji barwnej w nitro-
fenolu. Model ten jest jednak niezgodny z pewnymi faktami do-
świadczałnymi, ale zanim przystąpimy do dyskusji tego zagad-
nienia, opiszemy w następnym rozdziale pewne doświadczenia
wstępne.

WSTĘPNE DOŚWIADCZENIA I OBSERWACJE

Naszym punktem wyjścia są pewne proste doświadczenia i
obserwacje, częściowo znane już wcześniej. We wszystkich doś-
wiadczeniach używany był preparat handlowy p-nitrofenolu o
czystości wskaźnikowej. Preparat ten krystalizowano dwukrot-
nie z toluenu i destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem pompy
wodnej. W czasie destylacji otrzymywano cienkie płytki, naj-
częściej α -nitrofenolu, przy czym niektóre z nich miały roz-
miary wystarczające do wykonania doświadczeń. Dla celów spek-
trofotometrycznych materiał destylowany czyszczono dalej za
pomocą topienia strefowego, po czym hodowano kryształy metodą
Bridgmana. Wyhodowane kryształy były niewątpliwie formy α , o
czym świadczy zdjęcie rentgenowskie, wykonane metodą kołysa-
nego kryształu. Obliczona na podstawie zdjęcia długość osi b
wynosiła 8,39 Å, długość przekątnej komórki elementarnej $ac =$
 $= 15$ Å, zaś odstęp płaszczyzn (111) = 4,71 Å. Wartości te dob-
rze zgadzają się z liczbami, jakie można otrzymać z danych
strukturalnych dla formy α . Na podstawie zdjęcia można było
również ustalić, że główną płaszczyzną łupliwości jest (111)
a poboczną (010). Płytki wykupane z większych bloków sprawdza-
no pod mikroskopem polaryzacyjnym.

Wyniki doświadczeń wstępnych można podsumować w następu-
jący sposób:

1. Zabarwienia nie można otrzymać w roztworze, nawet po
dwudziestodniowej ekspozycji roztworu alkoholowego na światło
dziennym (por. również [1,7]).

2. Wpływ na zabarwienie ewentualnych zanieczyszczeń wy-
daje się bardzo nieprawdopodobny, co można sprawdzić w nastę-

pujący sposób. W czasie ochładzania toluenowego roztworu nitrofenolu z 70°C do temperatury pokojowej otrzymuje się mieszaninę kryształków, z których jedne ulegają zabarwieniu, inne zaś nie. Jeśli przyjmiemy, iż barwiący się materiał zawiera pewne zanieczyszczenia, które uczestniczą w zabarwieniu, to nie barwiący się materiał nie powinien zawierać tych domieszek. Mimo to z powtórnej krystalizacji nie barwiącej się porcji kryształków, wykonanej w warunkach takich jak poprzednio, otrzymuje się znów mieszaninę barwiących się i nie barwiących się kryształków.

3. Udział tlenu atmosferycznego można również wykluczyć. Płytki α -nitrofenolu barwią się również po zanurzeniu ich w toluenie, a także w zalutowanych pod próżnią rurach szklanych. Również następujące doświadczenie zaprzecza współuczestnictwu tlenu. Zatapia się w rurze szklanej w wysokiej próżni dwie próbki sproszkowanego α -nitrofenolu, przy czym jedną z nich wystawia się na działanie światła, a drugą chroni w ciemności. Po dłuższym naświetleniu resztki tlenu powinny zostać zużyte, tymczasem druga próbka zabarwia się na świetle bez wyraźnych różnic w stosunku do pierwszej.

4. Jak pokażemy później, wysokość pasma absorpcyjnego, położonego na brzegu obszaru widzialnego, wzrasta po naświetleniu o 20% i więcej. Efekt ten zależy od natężenia promieniowania i od czasu naświetlenia. Rozkład fotochemiczny cząsteczek nitrofenolu, jeżeli w ogóle zachodzi, nie przekracza ilości 1% wszystkich cząsteczek. Liczbę tę znaleziono fotometrycznie za pośrednictwem krzywej cechowania, wykonanej przez pomiar ekstynkcji przy $311\text{ m}\mu$ (pierwsze silne pasmo absorpcyjne nitrofenolu) dla kilku roztworów o znanym stężeniu nitrofenolu w MetOH. Jeżeli następnie sporządzi się roztwór o znanym stężeniu z silnie zabarwionego nitrofenolu, to jego ekstynkcja leży na krzywej cechowania z błędem około 1%, nie przewyższającym dokładności naszych pomiarów.

5. Możliwość udziału cząsteczek wody w reakcji została już wykluczona przez Barkera [2], który wykonał doświadczenia w starannie suszonej atmosferze i w CO_2 (por. [7]).

6. Najaktywniej zabarwiające promieniowanie pochodzi z obszaru $405\text{ m}\mu$. Sprawdzono to doświadczeniem, w którym izolowano przy pomocy monochromatora poszczególne linie rtęciowe lampy wysokiego ciśnienia HQE-40. Okazało się, że również linie 366 i $313\text{ m}\mu$ wywołują zabarwienie, lecz działanie ich jest znacznie słabsze. Nie stwierdzono występowania efektu dla linii, których długość fali była większa niż $405\text{ m}\mu$.

7. W niskich temperaturach szybkość zabarwania się jest wyraźnie mniejsza niż w temperaturze pokojowej (według [7]).

8. Zabarwienie zachowuje się bez wyraźnych zmian w czasie ogrzewania kryształów w temperaturze 50°C nawet w ciągu 13 dni, lecz w 90° już po dwóch godzinach następuje widoczne odbarwienie. Rekombinacja odbywa się szybko w stopionym materiale, lecz przez jakiś czas utrzymuje się różowe zabarwienie stopu. Ciecz krzepnie na ciało stałe o lekko różowym zabarwieniu.

Reasumując możemy stwierdzić, że zdolność do zabarwania się posiada tylko α nitrofenol w stanie stałym, nie posiada jej natomiast odmiana β . Zdolność ta nie może być zatem ce-

chę pojedynczej cząsteczki, lecz zależy od otoczenia molekularnego; należy ją przeto określić jako cechę strukturalnie wrażliwą (zob. [7]).

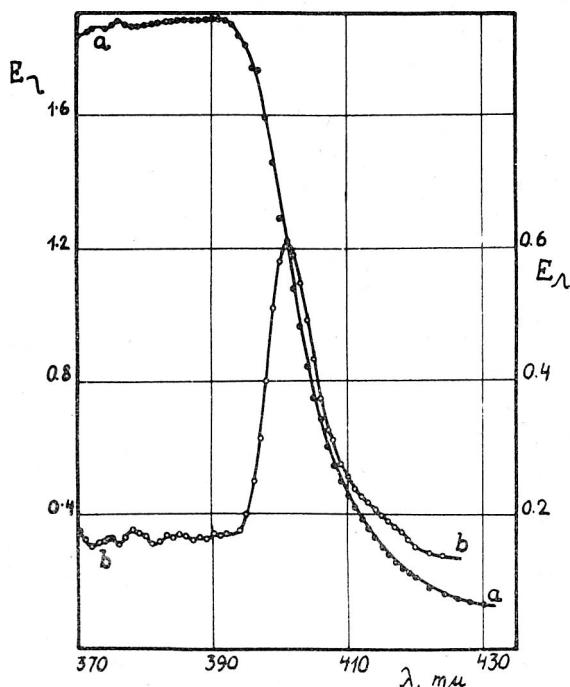
W dalszym ciągu spróbujemy odpowiedzieć na dwa następujące pytania:

1. W których miejscach kryształu odbywa się badana reakcja,
2. Jakie różnice konfiguracyjne powodują trwałość odmiany β .

W celu uzyskania odpowiedzi na powyższe pytania, zbadano spektralne skutki zabarwienia w obszarze widzialnym widma.

BADANIA SPEKTROFOTOMETRYCZNE

Widma absorpcyjne cienkich płytek α -nitrofenolu wykonywane były na spektrofotometrze, złożonym z monochromatora Zeiss i gazowanej fotokomórki MQGS z okienkiem kwarcowym. Światło lampy wolframowej przerywano z częstością 436 c/sec, a fotoprądy wzmacniano przy pomocy wzmacniacza rezonansowego.

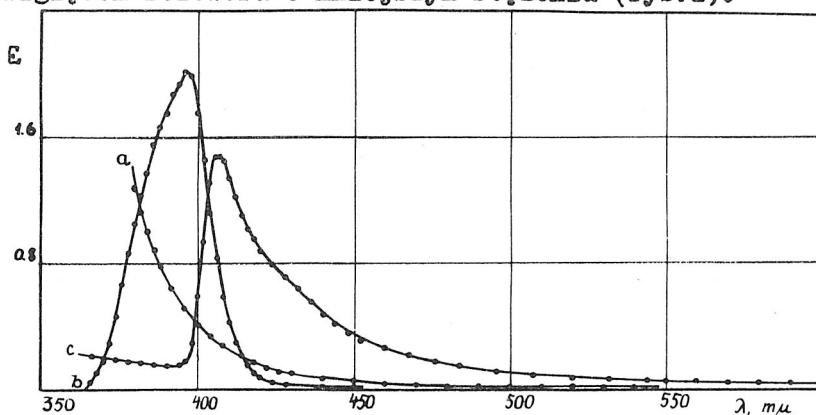


Rys.1. Widmo absorpcyjne monokrystalicznej płytki α -nitrofenolu. Ekstynkcję odnoszono do płytki kwarcowej /krzywa a/ lub do płytki nitrofenolu /krzywa b/

Fig.1. Absorption spectrum of a monocrystalline plate of α -nitrophenol. The extinction is referred to a quartz plate /curve a/ or to a nitrophenol plate /curve b/

Pomiary polegały na porównaniu przepuszczalności badanej płytki o grubości d_1 z przepuszczalnością innej płytki, o grubości d_2 . Sposób taki był konieczny, ponieważ straty na odbicie są duże i zupełnie zniekształcają wygląd krzywej absorpcji, jeśli płytka odniesienia jest z innego materiału, np. z kwarcu (krzywa a na rys.1). Selektyną absorpcję obserwuje się tylko wówczas, gdy pomiary są wykonywane przy użyciu dwóch płytek nitrofenolu (krzywa b na rys.1).

Jako absorpcyjną cechę α -nitrofenolu na granicy obszaru widzialnego należy uznać słabe pasmo absorpcyjne, położone między 398 i 402 $m\mu$, powodujące jego zwykle żółtawe zabarwienie. Analogiczne pasmo w kryształach benzochinonu znaleźli Brand i Goodwin [8] przy 452 $m\mu$ i przypisali je zabronionemu przejściu $n \rightarrow \pi^*$. Według tych autorów odpowiedni moment przejścia leży w kierunku dłuższej osi cząsteczki chinonu. Molarny współczynnik ekstynkcji w maksimum osiąga wartość 30, co jest liczbą porównywalną z wartością 12, obliczoną dla nitrofenolu z naszych pomiarów. Możemy zatem uznać, że pasmo 400 $m\mu$ w nitrofenolu jest związane z przejściem $n \rightarrow \pi^*$ o polaryzacji równoległej do dłuższej osi cząsteczki. Podobne pasmo absorpcyjne występuje również w roztworach obu postaci nitrofenolu w rozpuszczalnikach polarnych, jednakże tylko przy większych stężeniach. Jest ono widoczne wówczas, gdy ekstynkcję mierzy się względem roztworu o mniejszym stężeniu (rys.2).



Rys.2. Widmo absorpcyjne roztworów p-nitrophenolu w alkoholu metylowym. Krzywa a: ekstynkcja roztworu $1,10 \cdot 10^{-2}$ molarnego względem rozpuszczalnika, krzywa b: ekstynkcja roztworu 1,20 molarnego względem roztworu a, krzywa c: ekstynkcja roztworu 1,44 molarnego sporządzonego z zabarwionego nitrofenolu względem roztworu b. Grubość warstwy 0,500 cm.

Fig.2. Absorption spectrum of p-nitrophenol solution in methyl alcohol. Curve a: extinction of a $1.10 \cdot 10^{-2}$ molar solution referred to the solvent, curve b: 1.20 molar solution referred to the solution a, curve c: 1.44 molar solution prepared from coloured nitrophenol and referred to the solution b. Cell thickness 0.500 cm.

Występowanie takiego pasma w roztworze alkoholowym można wyjaśnić przez przyjęcie częściowej dysocjacji cząsteczek nitrofenolu, co może być uzasadnione następującym prostym ra-

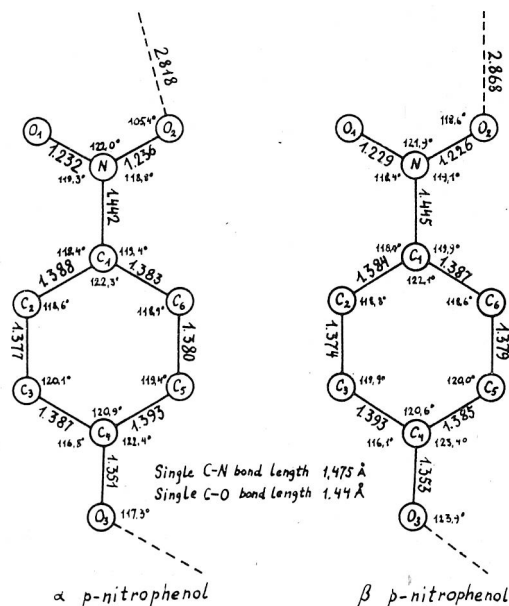
chunkiem. Stała dysocjacji nitrofenolu w wodzie wynosi $K_a = 7,1 \cdot 10^{-8}$ [9], a w 30% mieszaninie alkohol etylowy-woda $K_a = 2 \cdot 10^{-8}$ [10]. Jeśli przyjmiemy na K_a nitrofenolu w alkoholu metylowym wartość $1 \cdot 10^{-8}$, to można obliczyć stężenie zdysocjowanych cząsteczek c_j oraz molarny współczynnik absorpcji ϵ_{394} przy długości fali 394 m μ :

$$c_j \approx (K_a \cdot c)^{1/2} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ moli/litr,}$$

oraz

$$\epsilon_{394} = \frac{E_{394}^{(a)} + E_{394}^{(b)}}{c_j \cdot l} = 4,3 \cdot 10^4 \text{ i } \log \epsilon_{394} = 4,63.$$

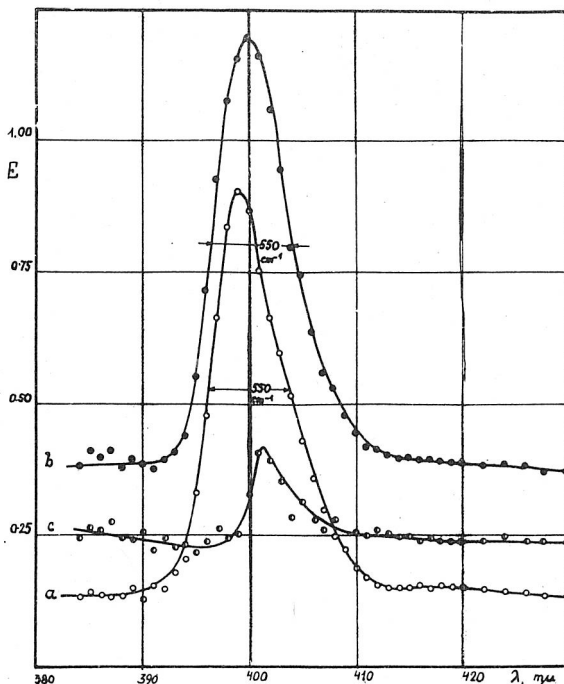
c jest stężeniem ogólnym cząsteczek nitrofenolu, l grubością warstwy, zaś $E_{394}^{(a)}$ i $E_{394}^{(b)}$ są wartościami ekstynkcji przy 394 m μ , zmierzonymi dla roztworów odpowiadających krzywom a i b na rysunku 2. Z drugiej strony w roztworach zasadowych nitrofenolu, gdzie dysocjację można uważać za zupełną, znaleziono, iż $\log \epsilon_{394} = 4,25$ [9,11,12]. Liczba ta jest zbliżona do oszacowanej powyżej.



Rys.3. Długości wiązań /w Å/ i kąty w α i β p-nitrofenolu. Standardowe odchylenia w długości wiązań wynoszą średnio 0,006 Å dla odmiany α i 0,003 Å dla odmiany β . Wszystkie dane według Coppensa [7]

Fig.3. Bond Lengths /in Å/ and angles in α and β p-nitrophenol. Standard deviations in bond lengths amount on average to 0.006 Å for α -form and to 0.003 Å for β -form. All data cited after Coppens [7]

W stanie stałym jednakże nie ma powodów sądzić, że mamy do czynienia ze stanem dysocjacji podobnym do istniejącego w roztworze. Sąsiadujące ze sobą cząsteczki w kryształach łączą się za pośrednictwem wiązań wodorowych, czynnych między sąsiednimi grupami OH i NO₂ [6,7,13]. Wiązanie O-H...O powoduje



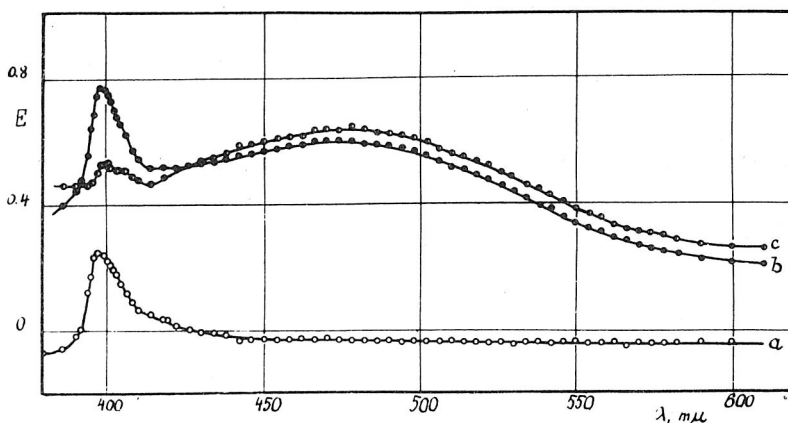
Rys.4. Widmo absorpcyjne płytki α -nitrophenolu. Krzywa a: przed naświetleniem, krzywa b: po naświetleniu, c: różnica między a i b

Fig.4. Absorption spectrum of an α -nitrophenol plate. Curve a: before irradiation, curve b: after irradiation c: difference between b and a

pewne osiowe naprężenia w cząsteczce, co objawia się poprzez niewielkie przesunięcia atomów, opisywanych przez Coppensa [7] i przedstawionych na rysunku 3. Z rysunku widać, że wiązania C-N i C-O są znacznie krótsze od normalnych wiązań pojedynczych, co implikuje istnienie pewnego udziału struktury chinoidowej w ogólnym stanie cząsteczki. Skrócenie jest trochę większe dla wiązania C-O niż dla C-N; różnice te można wytłumaczyć przy uwzględnieniu przeciwnego wpływu polaryzacyjnego wiązania wodorowego na grupy OH i NO₂. Wiązanie to powoduje wzrost polaryzacji elektrycznej wiązania OH, co prowadzi do powiększenia rzędu wiązania C-O, a przez to do dodatkowego skrócenia długości wiązania C-O. Jednocześnie wiązanie wodorowe wywołuje pewne przesunięcie jednego z atomów tlenu grupy

nitrowej, powodując jej niewielką asymetrię.

Po naświetleniu wzrasta natężenie pasma 400 m μ , co widać z rysunku 4. Krzywa c jest różnicą między krzywą b dla kryształu naświetlonego i krzywą a – dla nie naświetlanego. Ponieważ naświetlenie nie prowadzi do zmian szerokości spektralnej pasma, można obliczać wzrost powierzchni pasma na podstawie pomiarów jedynie ekstynkcji. W przypadkach przedstawionych na rysunkach 4 i 5 wzrost ten wynosi odpowiednio 24% i 26%.



Rys.5. Widmo absorpcyjne płytki /111/ α -nitrofenolu. Krzywa a: przed naświetleniem, krzywa b: po naświetleniu, c: różnica między b i a
Fig.5. Absorption spectrum of a /111/ α -nitrophenol plate. Curve a: before irradiation, curve b: after irradiation, c: difference between b and a

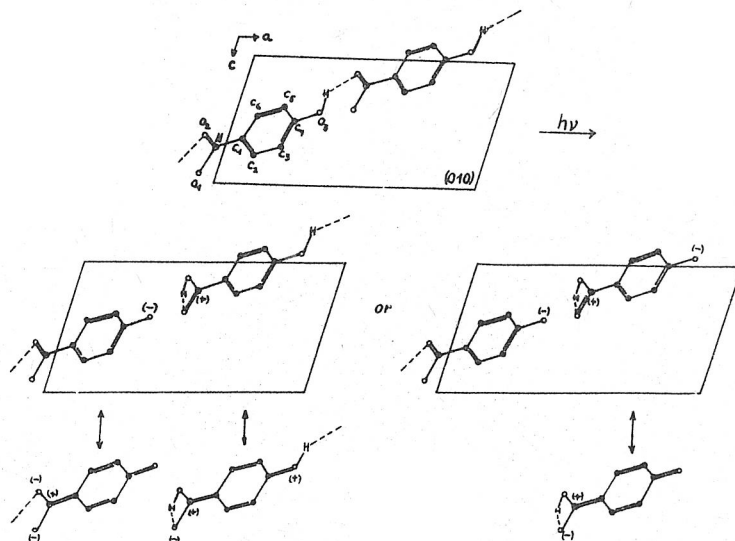
Na rysunku 5 przedstawione są analogiczne widma absorpcyjne innej próbki w szerszym zakresie spektralnym. Część krzywej a leży trochę poniżej osi odciętych, ale to jest związane z trochę większym rozpraszaniem powierzchniowym płytki odniesienia, niż próbki. Z tego samego powodu analogiczna część krzywej c leży poniżej b. Z rysunku widać, iż poza zmianami w krótkofalowej części widma występuje jeszcze drugie bardzo rozmyte pasmo, położone przy około 480 m μ . To pasmo wywołuje czerwone zabarwienie naświetlonych kryształów. Pasma absorpcyjne o podobnych cechach zaobserwowali Land, Porter i Strachan [14] w ciekłych i stałych roztworach fenolu i jego pochodnych w czasie błyskowej fotolizy. Pasma to zostało przypisane rodnikom fenoksylovym, powstającym z cząsteczki fenolu po odrzuceniu atomu wodoru. Obecność rodników powoduje pojawienie się pasma o szerokości kilkadziesiąt m μ , położonego po długofalowej stronie względem absorpcji cząsteczki macierzystej. Możliwe, że w czasie naświetlania nitrofenolu również powstają rodniki podobnego typu.

Należy zanotować dwie następujące zmiany w obrazie spektralnym kryształów, występujących po naświetleniu:

1. Wzrost pasma absorpcyjnego w obszarze krótkofalowym świadczący o wzroście udziału struktury chinoidowej,

2. Pojawienie się nowego, szerokiego pasma, powodującego zabarwienie kryształu i wywołanego przez obecność struktur jonowych, a może i rodników.

Fakty przedstawione dotąd pozwalają przypuścić, iż zmiany fotochemiczne w α -nitrofenolu spowodowane są przejściem protonu między sąsiadującymi grupami OH i NO_2 . Hipoteza taka pozwala na szybkie wyjaśnienie wzrostu pasm $400 \text{ m}\mu$, ponieważ



Rys.6. Schematyczne przedstawienie mechanizmu reakcji w kryształach α -nitrofenolu na płaszczyźnie /010/. Położenia atomów wzięto z [7]
Fig.6. Schematic representation of the reaction mechanism in α -nitrophenol crystal on the /010/ plane. Atomic positions taken from [7]

przeskok protonu powoduje powstanie nowych typów cząsteczek, z których każda może dać strukturę chinoidową o dużej trwałości (rys.6). Lokalizacja protonu w obrębie grupy nitrowej nie jest znana, ponieważ może być on przyłączony równie dobrze do każdego z dwóch atomów tlenu. Jednakże symetryczne położenie między dwoma atomami nie wydaje się bardzo możliwe, gdyż symetryczne wiązania wodorowe tworzą się w rzadko spełnianych warunkach.

Podobna hipoteza z przeskokiem protonu w międzymolekularnym wiązaniu wodorowym została postawiona przez Gaucka i Le Fevre'a [15] dla wyjaśnienia fototropowych własności związku, który jest produktem kondensacji aldehydu salicylowego i *m*-toluidyny. Związek ten jest żółty w stanie podstawowym i czerwienieje po naświetlaniu nadfioletem. Autorzy przyjmują, iż promieniowanie powoduje wzbudzenie niektórych cząste-

czek, co ułatwia przejście protonu. Po przeskoku pojawiają się struktury O-chinoidowe, dające charakterystyczne zabarwienie związku. Podano również kilka innych sposobów wyjaśnienia zachowania się tego związku; przegląd ich można znaleźć w [16].

Sądzymy, że zasadnicza różnica w fotochemicznych właściwościach powyższego związku i α -nitrofenolu polega na tym, iż w pierwszym przypadku zabarwienie odwraca się w ciemności. Fakt ten można wytłumaczyć dość znacznymi różnicami we właściwościach wiązań wodorowych O-H...N i O-H...O. Zagadnienie to będziemy jeszcze omawiać w Części III, wykorzystując pewne dodatkowe argumenty, potwierdzające przedstawioną powyżej hipotezę.

Autorzy dziękują serdecznie Doktorowi K. Łukaszewiczowi za wykonanie oznaczeń rentgenowskich.

LITERATURA

- [1] F r i t s c h e, J. Prakt. Chem., 75, 261 /1858/; O. Lehman, Z. Krist., 1, 45 /1877/.
- [2] T. V. B a r k e r, J. Chem. Soc. Proceedings, 99, 158 /1911/.
- [3] P. G r o t h, Elemente der physikalischen und chemischen Kristallographie, Berlin 1921. R. Oldenburg's Verlag.
- [4] T. V. B a r k e r, Z. Krist., 44, 154 /1907/.
- [5] N. V. S i d g w i c k, J. Chem. Soc. Transactions, 107, 672 /1915/.
- [6] J. T o u s s a i n t, Bull. soc. roy. sci. Liège, 23, 24 /1954/.
- [7] Ph. C o p p e n s, Thesis, Amsterdam 1960.
- [8] J. C. D. B r a n d, T. H. G o o d w i n, Trans. Faraday Soc. 53, 295 /1957/.
- [9] R. A. R o b i n s o n, A. J. B i g g s, Trans. Faraday Soc. 51, 901 /1955/.
- [10] R. A. B e n k e s e r, H. R. K r y s i a k, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2421 /1953/.
- [11] A. J. B i g g s, Trans. Faraday Soc. 50, 800 /1954/.
- [12] M. I. K a m l e t, Organic Electronic Spectral Data, N.Y. London, 1960. Vol. I, s. 80, Vol. II, s. 55.
- [13] J. R o h l e d e r, Spectrochim. Acta, 17, 1275 /1961/.
- [14] E. J. L a n d, G. P o r t e r, E. S t r a c h a n, Trans. Faraday Soc. 57, 1885 /1961/.
- [15] V. d e G a o u c k, R. J. L e F e v r e, J. Chem. Soc. London, 1939, 1457.
- [16] G. L i n d e m a n n, Z. wiss. Phot., 50 II, 347 /1955/.

INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN α AND β MODIFICATIONS
OF p-NITROPHENOL SINGLE CRYSTALS

PART II

PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF α -NITROPHENOL

The colouring reaction proceeding in the stable modification of p-nitrophenol crystals on irradiation has been examined by spectrophotometric methods. Taking into account the spectral picture of the crystals before and after irradiation the hypothesis has been put forward, according to which the colour change is caused by the quinoid structures, which are due to the proton jump from the OH group to the nearest NO₂ group.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В α - И β -
МОДИФИКАЦИЯХ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО П-НИТРОФЕНОЛА

Часть II

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА α -НИТРОФЕНОЛА

Спектрофотометрическими методами исследована цветная реакция протекающая во время облучения - модификации кристаллов п-нитрофенола. На основе абсорбционного спектра кристаллов до и после облучения выдвинуто предположение, что за изменение цвета ответственные хиноидные структуры, возникающие в результате перехода протона от группы OH до ближайшей группы NO₂.

CZĘŚĆ III

MODEL REAKCJI FOTOCHEMICZNEJ I STRUKTURALNE RÓŻNICE
OBU ODMIAN KRYSTALICZNYCH

Wykorzystując dalsze informacje doświadczalne, takie jak zmiany własności fizykochemicznych roztworu w czasie rekombinacji oraz kierunek momentu przejścia absorpcyjnego, przedyskutowano szczegółowo mechanizm reakcji w fazie stałej.

W części II niniejszej pracy opisana została reakcja barwna, odbywająca się w α p-nitrofenolu w czasie naświetlania, oraz podano jej cechy spektroskopowe. Jako możliwy mechanizm rozważano przeskok protonu między grupami OH i NO₂, należącymi do sąsiednich cząsteczek. Zgodnie z takim założeniem powinny powstawać nietrwałe produkty, które w kryształach wytwarzają jego zabarwienie. W roztworach można jednak oczekiwać procesów rekombinacyjnych, prowadzących do odtworzenia bezbarwnych cząsteczek nitrofenolu. Już w części II wspomniano, że rekombinacja taka występuje w pewnym stopniu w fazie stałej, przynajmniej w podwyższonej temperaturze. Obecnie opiszemy pewne zmiany towarzyszące reakcji rekombinacji w roztworach dioksanowych, a następnie przedyskutujemy dalsze dowody i szczegóły przyjętego mechanizmu. Należy tu zauważyć, iż nie znamy obecnie takiej własności zabarwionej substancji, która mogłaby służyć jako bezwzględna miara intensywności zabarwienia. Z tego powodu stężenia można podawać tylko jako liczby względne.

I. ZMIANY TOWARZYSZĄCE REAKCJI REKOMBINACJI
W ROZTWORACH DIOKSANOWYCH

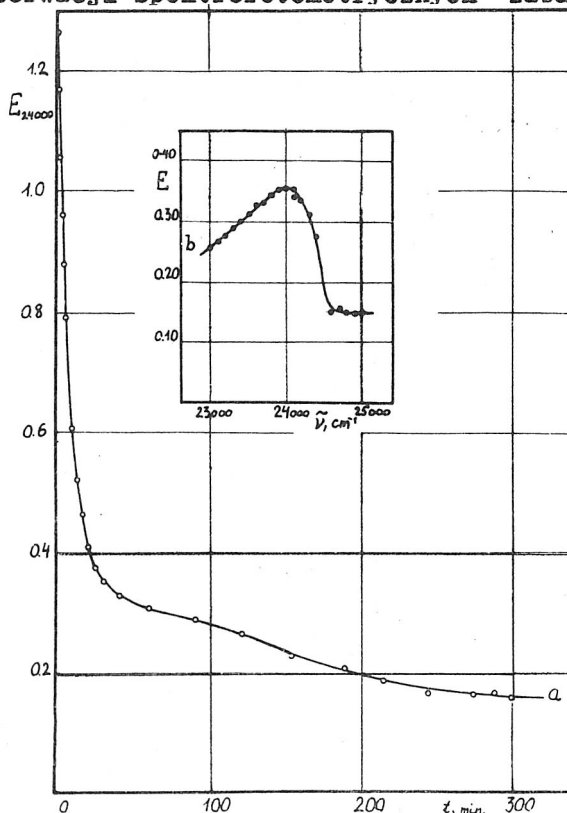
Zabarwione kryształy nitrofenolu rozpuszczają się w rozmaitych rozpuszczalnikach z utworzeniem mniej lub więcej zabarwionych roztworów. Jednakże w większości rozpuszczalników (np. benzen, toluen, alkohol metylowy [1]) wytrąca się po pewnym czasie niewielka ilość czerwono-brązowej substancji, wystarczająca, by roztwory były zupełnie nieużyteczne do badań

fotometrycznych. W czasie wykonywania doświadczeń zauważono, że przy rozpuszczaniu kryształów w dioksanie lub w pirydynie nie ma strącenia i roztwory są przeźroczyste. Mimo to roztwory są nietrwałe – ich zabarwienie zmniejsza się z biegiem czasu. Efekt ten zauważalny jest już po kilku minutach i może być dogodnie śledzony metodą fotometryczną. Odbarwianiu roztworu towarzyszą również zmiany przewodnictwa elektrycznego i stałej dielektrycznej.

Zjawiska powyższe nie mieszczą się w modelu reakcji, podanym przez Coppensa [1]. Model ten nie może wyjaśnić nietrwałości roztworów, szczególnie ich przewodnictwa elektrycznego.

a) Zmiany absorpcji optycznej

Dla obserwacji spektrofotometrycznych zabarwiano silnie



Rys.1. Krzywa a: szybkość odbarwiania mierzona przy $\tilde{\nu} = 24000 \text{ cm}^{-1}$ dla roztworu zawierającego 150 mg zabarwionego nitrofenolu w 2,00 ml dioksanu. Krzywa b: absorpcja barwnego roztworu. Temperatura $18,6^\circ\text{C}$, grubość warstwy 0,500 cm

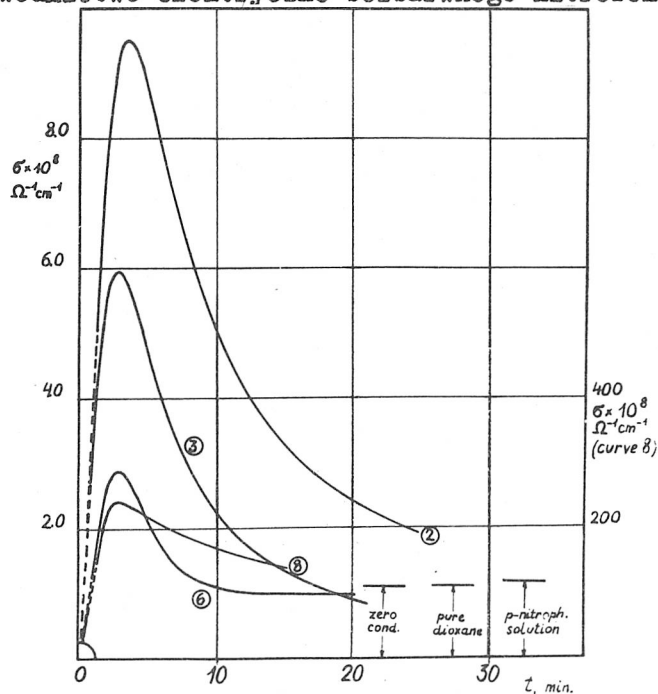
Fig.1. Discolouration rate measured at $\tilde{\nu} = 24000 \text{ cm}^{-1}$ for a solution containing 150 mg of coloured nitrophenol in 2.00 ml dioxane. Curve b: absorption spectrum of the coloured solution. Temperature 18.6°C , cell thickness 0.500 cm

sproszkowany nitrofenol na światło słoneczne. Po rozpuszczeniu w dioksanie odważonej porcji, kufkę absorpcyjną szybko umieszczano w aparaturze i mierzono ekstynkcję tego roztworu względem roztworu przygotowanego z bezbarwnego nitrofenolu o tym samym stężeniu w dioksanie. Ekstynkcję mierzono przy $24\,000\text{ cm}^{-1}$ (rys.1a), gdzie występuje maksimum absorpcji roztworu barwnego (rys.1b). Krzywa spektralna b wykonana została dla osobnej próbki około 20 minut po rozpuszczeniu, gdy szybkość odbarwiania była znacznie mniejsza.

Szybkość optycznie mierzonej rekombinacji nie spełnia prostego schematu ani reakcji pierwszego, ani drugiego rzędu. Zgodności takiej nie bardzo można oczekiwać ze względu na zawiłe równowagi asocjacyjno-dysocjacyjne, panujące w roztworach słabych elektrolitów w niepolarnych rozpuszczalnikach. Z tego powodu nie podejmowano prób szczegółowej analizy mechanizmu reakcji, ani też dyskusji krzywych zanikania.

b) Zmiany przewodnictwa elektrycznego

Przewodnictwo elektryczne bezbarwnego nitrofenolu w sta-



Rys.2. Zmiany przewodnictwa elektrycznego zabarwionego roztworu dioksanowego w funkcji czasu. Numeracja krzywych podana jest w Tabeli I
Fig.2. The changes of the electrical conductivity with time for the coloured nitrophenol solutions in dioxane. Numeration of curves is given in Table I

rannie osuszonym i czyszczonym dioksanie jest bardzo małe, nawet przy dużym stężeniu substancji rozpuszczonej. Roztwór 0,57 molarny wykazuje przewodnictwo właściwe rzędu $3 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ w 25°C . Taka mała wartość przewodnictwa tłumaczy się bardzo słabą dysocjacją p-nitrofenolu w dioksanie.

Jednakże przewodnictwo roztworu nitrofenolu o tym samym stężeniu, lecz przygotowanego z materiału zabarwionego, jest około 100 razy silniejsze. Efekt ten zależy od intensywności zabarwienia rozpuszczonego materiału; im silniej był zabarwiony nitrofenol, tym większe przewodnictwo roztworu. Co więcej, przewodnictwo nie jest stałe, lecz zmienia się z biegiem czasu (rys.2). W stałej temperaturze przewodnictwo szybko rośnie w okresie początkowym, a po osiągnięciu maksimum maleje z mniejszą prędkością. Kształt krzywych można wyjaśnić przyjmując istnienie dwóch równoczesnych procesów:

1. Generacja nośników prądu elektrycznego. Ten początkowy etap odbywa się szybko i musi być poprzedzony procesem asocjacji, gdyż bezpośrednia dysocjacja na jony w rozpuszczalniku niepolarnym nie wydaje się możliwa [2].

2. Reakcja rekombinacji, prowadząca do zanikania nośników.

Zarówno maksimum przewodnictwa jak i początkowe nachylenie krzywej są bardzo wrażliwe na stężenie substancji rozpuszczonej. Widać to z tabeli I, w której zestawiono odpowiednie dane.

Tabela I

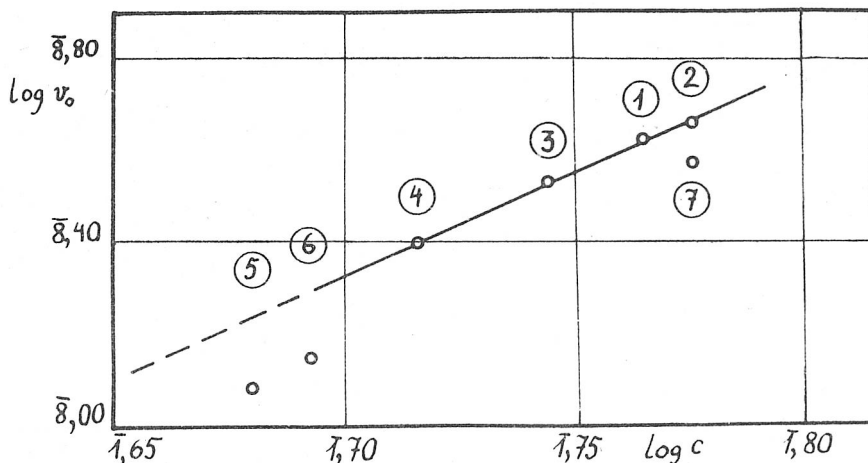
Temperatura pomiarów: $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$
 Temperature of the measurements: $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$

Numer krzywej Number of the curve	1	2 [‡]	3 [‡]	4	5	6 [‡]	7	8 [‡] _w	9 _w
Stężenie barwnego nitrophenolu Concentration of the coloured PnPh mg per 5,0 ml sol.	405	416	386	362	333	343	416	386	389
Początkowa szybkość reakcji, v_0 Initial reaction rate, v_0 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{min}^{-1} \cdot 10^8$	4,17	4,52	3,35	2,49	1,21	1,40	3,67	120	126

[‡] oznacza krzywe przedstawione na rys.2
 denotes curves shown in Fig.2

Znaczek w oznacza, iż do roztworu PNF dodano 8% wody
 The footnote w denotes addition of 8% water to the PnPh solution

Na rysunku 3 przedstawiono wykres zależności logarytmu początkowej szybkości reakcji v_0 względem logarytmu stężenia. Nachylenie prostej wynosi 4,4, ale nie znaczy to, iż cztery cząsteczki muszą się zderzyć jednocześnie dla utworzenia produktów. Jak wykazemy później, w czasie rozpuszczania zostają



Rys.3. Dwulogarytmiczny wykres początkowej szybkości reakcji v_0 względem stężenia w molach/litr. Oznaczenie punktów odpowiada oznaczeniu krzywych kinetycznych

Fig.3. Bilogarithmic plot of the initial reaction rate, v_0 , vs concentration in moles per litre. The points are numerated in the same manner as the corresponding kinetic curves

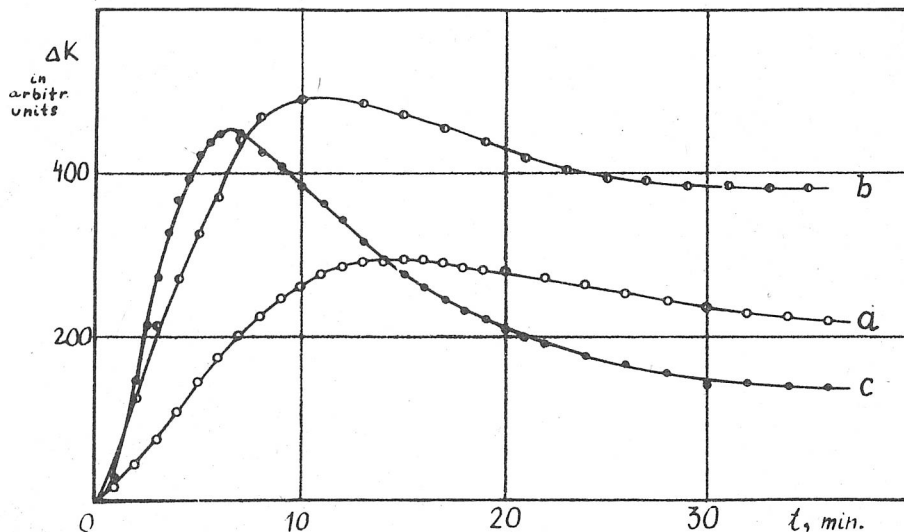
wyodrębnione silnie polarne pary jonowe, asocjujące następnie do wyżej cząsteczkowych agregatów. Zatem czwarty rząd początkowej szybkości reakcji realizuje się pośrednio.

W nie osuszonym dioksanie, jak znaleziono we wstępnych doświadczeniach, nachylenie linii analogicznej do rysunku 3 wynosi około 1,8. Świadczy to o dużej roli cząsteczek wody w równowadze asocjacyjno-dysocjacyjnej. Wpływ ten można również wykazać przez pomiar v_0 w roztworach, do których dodane zostały niewielkie ilości wody. W mieszaninie 8% objętościowych wody w dioksanie v_0 wzrasta około 40 razy. Jednocześnie przewodnictwo takich roztworów jest o dalsze 100 razy wyższe, jak to widać z rysunku 2 (krzywa 8). Należy tu zauważyć, iż dodanie tej samej ilości wody do bezbarwnego roztworu nitrofenolu tylko niewiele zmienia jego przewodnictwo. Ogółem przewodnictwo zabarwionego roztworu z małym dodatkiem wody jest kilka tysięcy razy wyższe niż przewodnictwo roztworu bezbarwnego o tym samym stężeniu w bezwodnym rozpuszczalniku.

Wpływ obecności wody wiąże się przypuszczalnie z silnym polem elektrycznym cząsteczki wody. Dzięki temu dipole wodne przyłączają się bardzo łatwo do agregatów molekularnych nitrofenolu, przez co ułatwiają ich dysocjację.

c) Zmiany stałej dielektrycznej

Zmiany stałej dielektrycznej, towarzyszące procesowi rekombinacji, przedstawione są na rysunku 4 dla trzech różnych



Rys.4. Zmiany stałej dielektrycznej w 0,78 molarnym roztworze zabarwionego nitrofenolu w dioksanie w funkcji czasu, mierzone w temperaturach: 20,7° /krzywa a/, 25,0° /krzywa b/ i 29,4° /krzywa c/
 Fig.4. The dielectric constant changes for a 0.78 molar solution of coloured nitrophenol in dioxane, measured for the temperature: 27.7° /curve a/, 25.0° /curve b/ and 29.4° /curve c/

temperatur. W każdym z przypadków stała dielektryczna zachowuje się podobnie jak przewodnictwo, jednakże maksimum osiągnięte jest nieco później w przypadku zmian dielektrycznych. Przy pomocy osobnych doświadczeń stwierdzono, iż efekty tu obserwowane należy łączyć ze zmianami stałej dielektrycznej, a nie przewodnictwa.

Podobne zjawiska obserwować można i w roztworze pirydynowym. Absorpcja maleje tu również z biegiem czasu, lecz zmiany zatrzymują się przy dużo wyższym poziomie absorpcyjnym. Przewodnictwo roztworu jest w tym przypadku nawet wyższe, ale krzywa przewodnictwa bardziej płaska niż w bezwodnym dioksanie. Różnice te można objaśnić biorąc pod uwagę różnice w własnościach obu rozpuszczalników, w szczególności różną polarność ich cząsteczek.

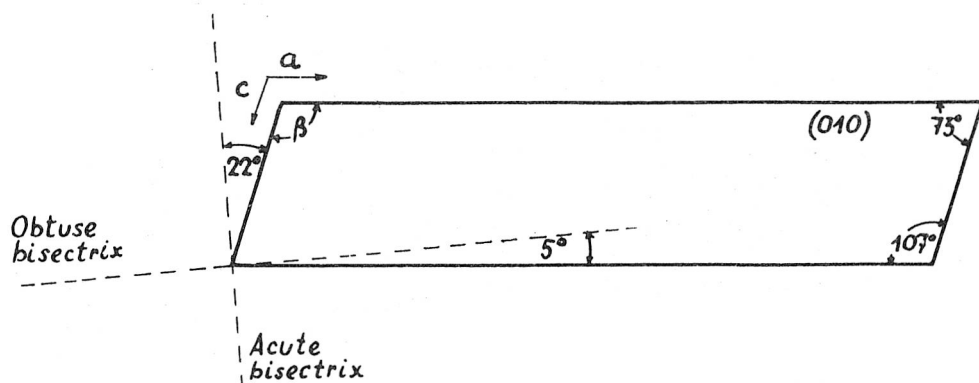
Fakty omówione wyżej prowadzą do wniosku, iż barwne produkty reakcji fotochemicznej trwałe są tylko w stanie stałym, zaś w roztworze większa ich część rekombinuje do obojętnych cząsteczek nitrofenolu. Potwierdza to postawioną uprzednio hipotezę, według której reakcja barwna polega na przeskoku protonu między sąsiednimi grupami OH i NO₂.

II. KIERUNEK MOMENTU PRZEJŚCIA W PASMIE ABSORPCYJNYM 400 m μ

Jeśli przyjmiemy przez analogię, jak to uczyniono w części II, że słabe pasmo absorpcyjne nitrofenolu przy 400 m μ jest typu $n \rightarrow \pi^*$, to należy uważać, iż odpowiadający mu moment przejścia skierowany jest wzdłuż dłuższej osi cząsteczki. Ponieważ kwestia ta ma duże znaczenie dla dalszej dyskusji, przedsięwzięto próbę jej doświadczalnego sprawdzenia.

W tym celu należy zbadać widmo absorpcyjne kryształu w odpowiednim obszarze spektralnym z użyciem światła spolaryzowanego. Jednakże na płaszczyźnie (111) α -nitrofenolu nie należy oczekiwać dużych wartości anizotropii absorpcyjnej, ponieważ według danych strukturalnych na tej płaszczyźnie cząsteczki ułożone są zygzakowato i rzuty ich osi na dwie osie prostokątnego układu współrzędnych nie różnią się wiele. Odpowiednie ułożenie cząsteczek p-nitrofenolu występuje w kryształach β -nitrofenolu, gdzie osie molekularne są równoległe do (001). Zatem na (010), głównej płaszczyźnie łupliwości, osie cząsteczek są równoległe do osi krystalograficznej a . Możemy tu oczekiwać różnic widm absorpcyjnych przy wektorze elektrycznym $\vec{E}$ fali padającej, równoległym lub prostym do a .

Aby utrzymać stały stan polaryzacji wektora elektrycznego w czasie przechodzenia fali przez kryształ, należy ustawić $\vec{E}$ równoległe do jednej z osi głównych elipsoidy współczynnika załamania światła. W kryształach jednoskośnych jedna z tych osi biegnie równoległe do osi symetrii b , zatem pozostałe muszą leżeć na (010). Według informacji podanych przez Winchella [3],

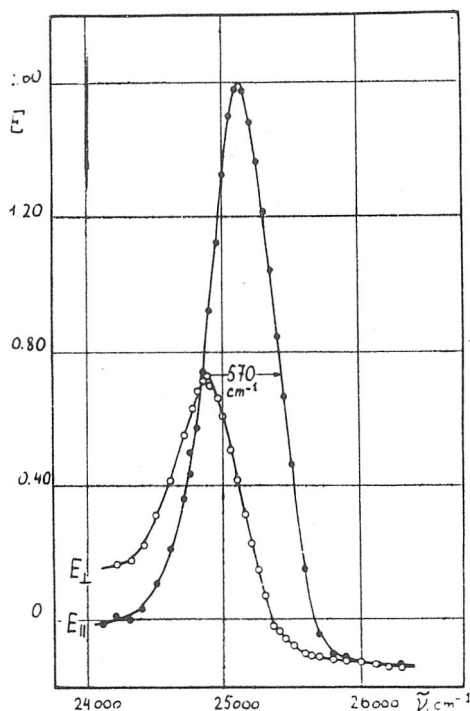


Rys.5. Kierunki osi indyktrysy na płaszczyźnie /010/ w β -nitrofenolu
Fig.5. Directions of indicatrix axes on /010/ in β -nitrofenol

płaszczyzną optyczną jest (010); pierwsza dwusieczna tworzy kąt -22° z osią c , zatem kierunek drugiej dwusiecznej różni się od kierunku osi o 5° . Sytuacja ta przedstawiona jest na rysunku 5. Kierunki obu dwusiecznych są dwiema osiami indyktrysy.

Pomiary sprawdzające, wykonane na mikroskopie polaryzacyjnym, wykazały, że istotnie, kąt między kierunkiem ekstynkcji (K.E.) a osią a wynosił około 50° .

Do badań spektrofotometrycznych ustawiono zatem płytkę tak, by kierunek ekstynkcji był równoległy do szczeliny wyjściowej monochromatora i badane widma absorbcyjne dla $\vec{E}_{\parallel}$ (K.E.) oraz $\vec{E}_{\perp}$ (K.E.). Wyniki pomiarów przedstawione na rysunku 6 wskazują,



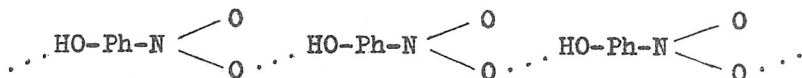
Rys.6. Pasmo $400\text{ m}\mu$ w β -nitrofenolu na /O10/ w świetle spolaryzowanym. $E_{\parallel}$ oznacza $\vec{E}$ równoległy do kierunku ekstynkcji, $E_{\perp}$ oznacza $\vec{E}$ prostopadły do kierunku ekstynkcji

Fig.6. $400\text{ m}\mu$ absorption band in β -nitrophenol on /O10/ in polarized light. $E_{\parallel}$ denotes $\vec{E}$ parallel to the extinction direction, $E_{\perp}$ denotes $\vec{E}$ perpendicular to the extinction direction

ją, że kierunek momentu przejścia pasma $400\text{ m}\mu$ zbliżony jest do kierunku osi cząsteczki, zatem można uważać, iż pasmo odpowiada przejściu $n \rightarrow \pi^*$.

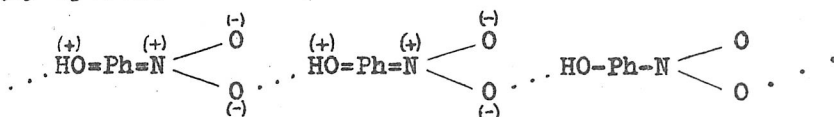
III. MODEL REAKCJI

Jak już wyjaśniliśmy w Części II, kryształ α p-nitrofenolu jest rodzajem polimeru, co można przedstawić w następujący uproszczony sposób:



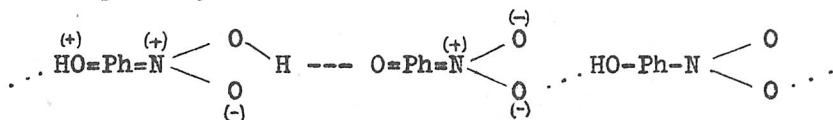
Kropki oznaczają wiązania wodorowe między sąsiadującymi w łańcuchu cząsteczkami, a -Ph- jest pierścieniem benzenowym pozabawionym dwóch atomów wodoru.

Promieniowanie z pasma 400 m μ , padając na powierzchnię kryształu, powoduje wzbudzenie cząsteczek nitrofenolu. W stanie wzbudzonym moment dipolowy drga osiowo z częstością około 10 razy większą od częstości drgań O-H i wzbudza periodyczne zmiany gęstości ładunku o przeciwnych znakach na obu końcach cząsteczki. Jedną z możliwych struktur można napisać w następujący sposób:



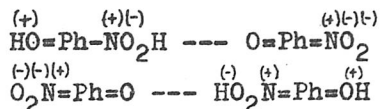
gdzie =Ph- przedstawia chinoidowy pierścień benzenowy .

W określonym momencie czasu może się pojawić taka sytuacja, iż wzbudzenie dwóch sąsiednich cząsteczek będzie w jednakowej fazie, a proton w ruchu drgającym poruszać się będzie w stronę obu tlenów grupy nitrowej. W takim momencie pęknie wiązanie O-H, a proton przeskoczy do grupy NO₂. W wyniku przeskoku protonu stabilizuje się struktura chinoidowa w sąsiednich cząsteczkach, a odpowiednie wiązanie wodorowe uzyskuje charakter polarny:



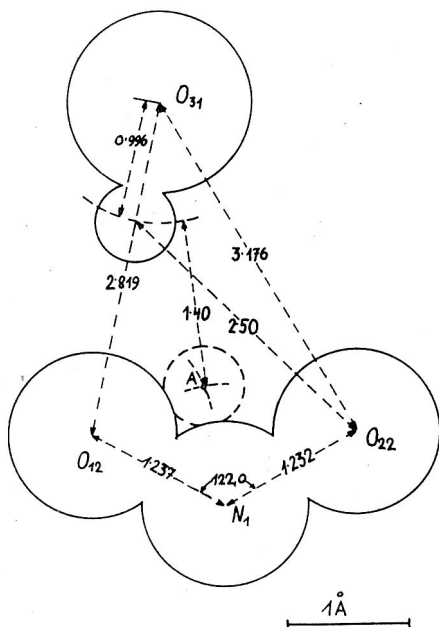
Jeśli rozpuszczamy zabarwiony kryształ w dioksanie, to łańcuch cząsteczkowy przerywa się na wiązaniach wodorowych, nie pęka natomiast w miejscu wiązania jonowego. Energia wiązania w takim miejscu jest bowiem dużo wyższa od energii słabych wiązań wodorowych w kryształach nitrofenolu. Wysoka energia wiązania pary jonowej jest przyczyną małego przewodnictwa roztworu.

W fazie końcowej degradacji łańcucha zostają wyizolowane pary jonowe, które dzięki silnej polarności asocjują do wyżej molekularnych układów:



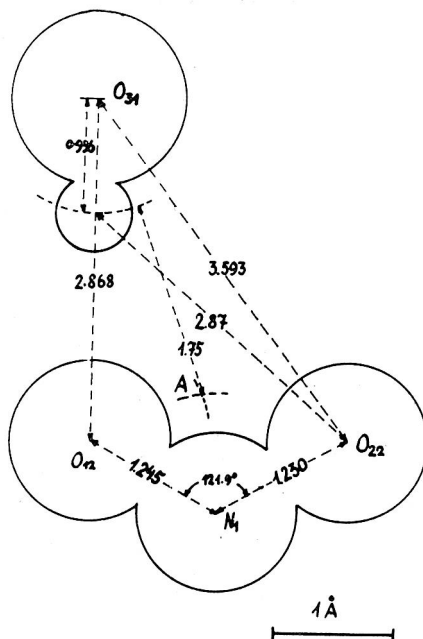
To może być powodem, że reakcja generacji wykazuje rząd około 4 w sensie wyjaśnionym uprzednio.

Asocjacji towarzyszy dysocjacja, powodująca wzrost przewodnictwa roztworu. Jednocześnie odbywająca się rekombinacja prowadzi do odtworzenia obojętnych cząsteczek nitrofenolu. W roztworze alkoholowym reakcje te zachodzą bardzo szybko z powodu dużej liczby grup OH, które ułatwiają wymianę protonu. Również obecność niewielkich ilości wody działa w podobny



Rys.7. Rozkład atomów na płaszczyźnie $O_{12}-O_{22}-O_{31}$ w α -nitrofenolu. Odległości atomów w Å są obliczone z danych w [1]

Fig.7. Configuration of atoms on $O_{12}-O_{22}-O_{31}$ plane in α -nitrophenol. Atomic distances in Å are calculated from the data given in [1]



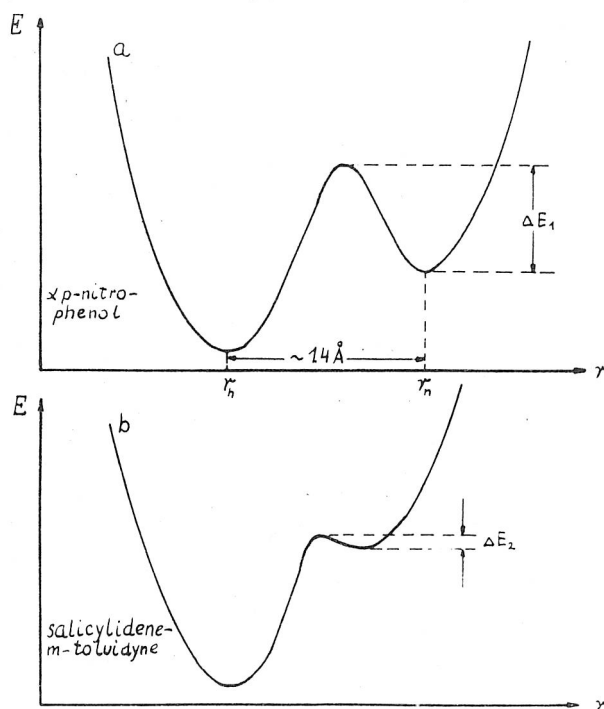
Rys.8. Rozkład atomów na płaszczyźnie $O_{12}-O_{22}-O_{31}$ w β -nitrofenolu. Odległości atomów w Å są obliczone z danych w [1]

Fig.8. Configuration of atoms on $O_{12}-O_{22}-O_{31}$ plane in β -nitrophenol. Atomic distances in Å are calculated from data given in [1]

sposób. Z drugiej strony w takich rozpuszczalnikach, jak benzen, pary jonowe są nierozpuszczalne i będą się wytrącać.

Pozostaje jeszcze wyjaśnić różnicę w zachowaniu się obu odmian kryształów nitrofenolu przy naświetlaniu. Różnica ta spowodowana jest - naszym zdaniem - niejednakowym ułożeniem trzech atomów tlenu w obu przypadkach, jak pokazano na rysunkach 7 i 8. Odległości atomów w płaszczyźnie atomów tlenu obliczone są z danych strukturalnych. Kowalencyjne promienie atomów wzięto z Paulinga [4], odległość zaś O-H dla fenolu z pracy Bernsteina [5]. Widoczne jest, iż ułożenie atomów na rysunku 8 jest mniej symetryczne niż na rysunku 7, w szczegól-

ności odległość $O_{31} - O_{22}$ w β -nitrofenolu jest o przeszło $0,4 \text{ \AA}$ większa niż w formie α . Fakt ten powoduje dużą różnicę w oddziaływaniu z protonem atomu tlenu, nie uczestniczącego w wiązaniu wodorowym. Jeśli weźmiemy jako punkt odniesienia do oceny szerokości bariery potencjalnej punkt A, jednakowo odległy od O_{12} i N_1 , to widać, że bariera jest większa w β -nitrofenolu o około $0,35 \text{ \AA}$. Taka różnica może już uniemożliwić przeskok protonu w niebarwiącym się kryształ nitrofenolu.



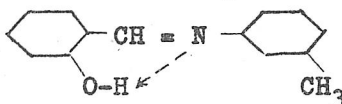
Rys.9. Schematyczne przedstawienie bariery potencjalnej w mostku wodorowym w α -nitrofenolu /krzywa a/ i w salicylal-m-toluidynie /krzywa b/

Fig.9. Schematic representation of the energy barrier in hydrogen bridge in α -nitrophenol /curve a/, and in salicylidene-m-toluidyne /curve b/

Czynnik geometryczny może wpływać także i pośrednio na możliwość przejścia protonu. Jak wykazaliśmy, pasmo $400 \text{ m}\mu$ występuje zarówno w odmianie α jak i β , ale z różnym natężeniem. Ze względu na jednakową szerokość spektralną obu pasm, dla porównania natężeń możemy zatem użyć wartości stałych absorpcji. W α -nitrofenolu molarny współczynnik ekstynkcji w maksimum pasma wynosi $12 \text{ cm}^{-1} (\text{moli/litr})^{-1}$, jak to podano w części II, podczas gdy w odmianie β wynosi tylko $1,5 \text{ cm}^{-1} (\text{moli/litr})^{-1}$. Ośmiokrotna różnica w natężeniu pasm powoduje, że w stanie wzbudzonym amplituda drgań dipola jest około 18 =

= 2,8 razy mniejsza w kryształach odmiany β niż w α . W ten sposób trochę inne ustawienie atomów mimo jednakowego wiązania wodorowego w obu przypadkach powoduje różnice w prawdopodobieństwie przejścia $n \rightarrow \pi^*$ i pośrednio różnicuje możliwość przejścia protonu w obu odmianach kryształów.

Sądząc, iż podobny mechanizm przejścia protonu można przyjąć dla wyjaśnienia fototropowych własności tzw. anili, których typowym przedstawicielem jest salicylal-m-toluidyna:



Zachowanie się tego związku bardzo przypomina własności α -nitrofenolu z tą zasadniczą różnicą, że zabarwienie cofa się tu w ciemności z łatwo dającą się zmierzyć szybkością. Reakcja powrotna była badana przez Lindemanna [6]. Według tych badań reakcja powrotna jest I rzędu z energią aktywacji 25,3 kcal/mol = 1,09 eV/cząsteczkę. Wielkość ta jest 5 razy większa od energii zerowej drgań O-H, $E_0 = 1/2 h c \nu$, i może być uważana za wysokość bariery potencjalnej dla reakcji odbarwienia. Kształt bariery podany jest dla tego przypadku na rysunku 9b.

W α -nitrofenolu przejście protonu jest jednak nieodwracalne w zwykłych temperaturach, tzn. reakcja odwrotna nie przebiega w ciemności. Ponieważ w podwyższonej temperaturze następuje pewne odbarwienie, przeto bariera potencjalna dla kierunku powrotnego winna być większa niż w poprzednim przypadku. ΔE_1 na rysunku 9a jest przypuszczalnie nie większe, niż 2 eV. Te różnice w wysokościach bariery potencjalnej związane są zapewne z różnymi własnościami wiązań wodorowych O-H...O i O-H...N. Wyjaśnienie powyższe zgodne jest ze współczesnymi poglądami na tego typu układy, coraz częściej dyskutowane z punktu widzenia krzywych potencjalnych o dwóch minimach [7].

IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki: p-nitrofenol oczyszczano metodami podanymi w Części I, dioksan oczyszczano według [8].

Aparatura: zmiany przewodnictwa rejestrowano na autometrycznym kompensatorze Philips PR 2210 A/21 przy użyciu mostka do pomiarów przewodnictwa f-my L.Seibold, wyposażonego w wyjście do celów rejestracji. Stała dielektryczna mierzona była na precyzyjnym mostku do pomiarów pojemności, wykonanym przez Pracownię Konstrukcji Elektronowych Instytutu Fizyki PAN, Warszawa. Pomiary optyczne wykonywano na spektrofotometrze Zeiss.

W czasie wykonywania niniejszej pracy autor otrzymywał stypendium Ministerstwa Szkolnictwa Wyższego, za które składa niniejszym podziękowanie. Serdeczne podziękowania pragnie autor wyrazić Doktorowi K. Pigoniowi i Doktorowi L. Sobczykowi za szereg cennych dyskusji i przeczytanie rękopisu, Magistrovi A. Olszowskiemu za skierowanie uwagi na własności dioksanu i pirydyny jako rozpuszczalników oraz Pani A. Szczepańskiej - Rozdział za przygotowanie bardzo czystego dioksanu.

LITERATURA

- [1] Ph. C o p p e n s, Thesis, Amsterdam 1960.
- [2] M. D a v i e s, G. W i l l i a m s, Trans. Faraday Soc. 56, 1619 /1960/.
- [3] A.N. W i n c h e l l, The Optical Properties of Organic Compounds, Academic Press, N.Y. 1954.
- [4] L. P a u l i n g, The Nature of Chemical Bond, 3th Edition, Cornell Univ. Press, N.Y. 1960.
- [5] H.J. B e r n s t e i n, Spectrochim. Acta, 18, 161 /1962/.
- [6] G. L i n d e m a n n, Z. wiss. Phot., 50 II, 347 /1955/.
- [7] R.L. S a m o r j a i, D.F. H o r n i g, J.Chem.Phys., 36, 1980, /1962/.
- [8] A. W e i s s b e r g e r, E.S. P r o s k a u e r, Organic Sol - vents, Intersc. Publ., N.Y. 1955.

Wpłynęło do Redakcji w listopadzie 1963

INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN α AND β MODIFICATIONS
OF p-NITROPHENOL SINGLE CRYSTALS

PART III

A MODEL OF THE PHOTOCHEMICAL REACTION AND STRUCTURAL
DIFFERENCES OF BOTH CRYSTALLINE FORMS

Taking into account the further experimental results such as the changes accompanying the recombination reaction in the solution and the transition moment of the absorption band, the reaction mechanism in the crystalline phase has been discussed in details.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В α -И β -
МОДИФИКАЦИЯХ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО П-НИТРОФЕНОЛА

Часть III

МОДЕЛЬ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ И ОТЛИЧИЯ
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ОБОИХ МОДИФИКАЦИИ

Используя дальнейшие экспериментальные данные, например по изменениям физикохимических свойств во время реакции рекомбинации в растворе а также направлению спектроскопического момента перехода обсужден подробно механизм реакции в твердой фазе.

Cena zł [REDACTED] 5,—