

Ihre Gleichgewichtskonstante K_2 ist der Donorzahl des Lösungsmittels umgekehrt proportional.

$$DZ_{SbCl_5} \sim 1/\log K_2$$

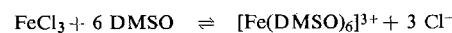
Die Donorzahl eines Lösungsmittels ist entscheidend für das Lösevermögen von Ionenverbindungen und kovalenten Verbindungen, für die Ionisation der gelösten Stoffe, für das Eintreten von Autokomplexbildung sowie für die Tendenz zur Bildung von Koordinationsverbindungen mit anderen Liganden (Konkurrenzliganden).

Je größer DZ_{SbCl_5} ist, um so besser ist das Lösevermögen und umso stärker die Ionisation. Komplexe mit Konkurrenzliganden bilden sich, wenn deren koordinationschemische Eigenschaften besser sind als die der Lösungsmittelmoleküle. Je kleiner die Donorzahl ist, um so geringer sind das Lösevermögen und die Ionisation; für Umsetzungen mit schwachen Konkurrenzliganden müssen daher Lösungsmittel mit relativ kleiner DZ_{SbCl_5} verwendet werden. Autokomplexbildung ist zu erwarten, wenn die koordinationschemischen Eigenschaften von Donorlösungsmittel und Konkurrenzliganden ähnlich sind.

Die Dielektrizitätskonstante ist nur für die Dissoziation und damit für das elektrochemische Verhalten der Lösungen von Belang.

Sterische Faktoren werden um so stärker in Erscheinung treten, je höher die Koordinationszahl, je kleiner das Zentralion und je raumfüllender das Lösungsmittelmolekül ist.

Es wird an Hand zahlreicher Beispiele vor allem in Acetonitril ($DZ = 14$), Methyläthylencarbonat ($DZ = 15$), Trimethylphosphat ($DZ = 23$) und Dimethylsulfoxid ($DZ = 30$) gezeigt, daß die Donorzahl zur Erklärung des unterschiedlichen Reaktionsverhaltens desselben Systems, z.B. $Fe^{3+} + Cl^-$, in verschiedenen Lösungsmitteln dienen kann. Während in Acetonitril alle Cl^- -Koordinationsformen gebildet werden können, unterliegt $FeCl_3$ in Trimethylphosphat der Autokomplexbildung und in Dimethylsulfoxid erfolgt selbst bei hohem Cl^- -Angebot Ionisation:



[GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 7. November 1966]
[VB 33]

Neuere Untersuchungen über optisch aktive Polymere

Von R. C. Schulz [*]

Die Rotationsdispersion von Poly-L-lactid^[1] läßt sich durch die Moffit-Yang-Gleichung (a) oder die modifizierte zweitermige Drude-Gleichung (b) beschreiben. (m' : reduzierte molare Drehung; die Konstanten wurden elektronisch be-

[*] Dr. R. C. Schulz
Organisch-chemisches Institut der Universität
65 Mainz

[1] R. C. Schulz u. J. Schwaab, Makromolekulare Chem. 87, 90 (1965).

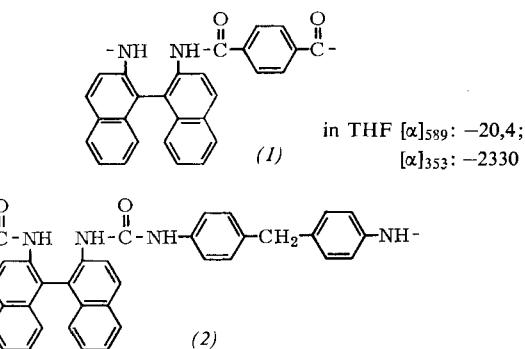
$$m' = a_0 \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + b_0 \frac{\lambda_0^4}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2} \quad (a)$$

$$m' = A_1 \frac{\lambda_1^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + A_2 \frac{\lambda_2^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} \quad (b)$$

rechnet: $\lambda_0 = 201 \text{ m}\mu$, $\lambda_1 = 225 \text{ m}\mu$, $\lambda_2 = 163 \text{ m}\mu$; für $CHCl_3$ $a_0 = -641$, $b_0 = 311$, $A_1 = 212$, $A_2 = -1402$.

Es wurden Copolymerisate zwischen L-Lactid und DL-Lactid, Glykolid, ε-Caprolacton, 3,3-Bis(chlormethyl)oxetan, β-Propiolacton, Epichlorhydrin oder 4-Vinylcyclohexen-oxid hergestellt und der Einfluß ihrer Zusammensetzung auf die Rotationsdispersion untersucht.

Atropisomere Substituenten an Polymermolekülen racemisieren viel langsamer als die zugrundeliegenden atropisomeren niedermolekularen Modelle^[2]; die Viscosität des Mediums hat aber keinen Einfluß auf die Racemisierungsgeschwindigkeit. Aus (+)-2,2'-Diamino-1,1'binaphthyl wurden optisch aktive Polyamide (1) und Polyharnstoffe (2) hergestellt.



Der bekannte blaue Jod-Stärke-Komplex sollte auf Grund der von Freudenberg^[3] angenommenen Helix-Struktur einen induzierten Cotton-Effekt aufweisen. Tatsächlich tritt bei $585 \text{ m}\mu$ ein Maximum in der ORD-Kurve auf; der Circular-dichroismus ist positiv mit einem Maximum bei $545 \text{ m}\mu$. Bei einem Molverhältnis $J_2/\text{Glucose-Grundbaustein} = 1:6$ beträgt $[\alpha]_{580}^{25} = +4000$ (bez. auf $C_6H_{10}O_5$). Der Drehwert nimmt im Gegensatz zur Extinktion ($\lambda_{\text{max}} = 565 \text{ m}\mu$) im Verlauf von 40 Stunden um etwa das doppelte zu. Maßnahmen, welche die Helix-Struktur stören (Erwärmern, Zusatz von Harnstoff oder Netzmitteln) setzen die Drehwerte herab. Auch die Zugabe von Lösungsmitteln (Methanol, Dimethylsulfoxid, Hexafluoracetone-hydrat) ändert die Absorptions- und Rotationsdispersions-Kurven.

[GDCh-Ortsverband Gießen, am 6. Dezember 1966]
[VB 38]

[2] R. C. Schulz u. R. H. Jung, Makromolekulare Chem. 96, 295 (1966).

[3] K. Freudenberg et al., Naturwissenschaften 27, 850 (1939); F. Cramer u. W. Herbst, ibid. 39, 256 (1952).

RUNDSCHAU

Die für den photochemischen Zerfall von Formaldehyd verantwortlichen Zustände im Bereich der $\pi^* \leftarrow n$ ($^1A_2 \leftarrow ^1A_1$)-Absorption (2200–3700 Å) beschreiben E. W. Abrahamson, J. G. F. Littler und Kim-Phan Vo im MO-Schema. Der Zerfall tritt bei Besetzung eines der zwei CH_2 -lockernden Orbitale mit einem Elektronen ein. Eines dieser Orbitale hat H–H-bindenden Charakter ($^1A''$) und führt zum Zerfall in $CO + H_2$; das andere CH_2 -lockernde Orbital ($^1A'$) lockert auch die H–H-„Bindung“, der Zerfall aus diesem Zustand liefert $H + HCO$ oder $2H + CO$. Diese beiden Orbitale werden

durch strahlungslose Übergänge aus dem (n,π^*) -Zustand besetzt, der im Gegensatz zum Grundzustand (Symmetrie C_{2v}) kein ebenes Kerngerüst hat (Symmetrie: C_s ; Winkel zwischen CH_2 -Ebene und CO-Achse: $20,7^\circ$). Im Bereich 3550–3700 Å überwiegt der Zerfall in $CO + H_2$ mit Quantenausbeuten von maximal 0,3; bei kürzeren Wellenlängen wird die zweite Zerfallsmöglichkeit immer häufiger realisiert, bis sie bei Wellenlängen $< 3130 \text{ Å}$ die erste ganz verdrängt hat; ihre Quantenausbeute liegt bei 0,4 bis 0,5. / J. chem. Physics 44, 4082 (1966) / –Hz. [Rd 632]