

Eigenschaften von Molekülen in elektrischen Feldern

Von Armin Schweig^[1]

Moleküle sind überwiegend aus elektrisch geladenen Teilchen aufgebaut. Daher spielen elektrische Felder in der Chemie eine große Rolle. So ruft ein polares Farbstoffmolekül in Lösung durch Ausrichten von Lösungsmittelmolekülen ein elektrisches Dipolfeld (Reaktionsfeld) hervor. Unter dem Einfluß des lösungsmittel- und temperaturabhängigen Reaktionsfeldes können Elektronenabsorptionsbanden des Farbstoffmoleküls sehr stark verschoben und in ihrer Intensität verändert werden (Solvatochromie und Thermochromie).

Eine einfache über die qualitative Förstersche Erklärung hinausgehende Theorie zur Berechnung der Solvatochromie polarer Farbstoffe wird beschrieben. Diese Theorie führt auf das Problem, molekulare Dipolmomente und Polarisierbarkeiten in elektronischen Grund- und Anregungszuständen zu berechnen. Die Lösung dieses Problems ergab eine Methode (Kuhn und Schweig 1964^[1]), von der eine außergewöhnliche Stimulierung der Berechnung von Größen zweiter und höherer Ordnung (Polarisierbarkeiten^[2], Suszeptibilitäten^[3], Abschirm-^[3] und Kopplungskonstanten^[4], Hyperpolarisierbarkeiten^[5]) ausgegangen ist.

Eine Erweiterung der Theorie auf inhomogene Felder führt zur erstmaligen theoretischen Behandlung von Quadrupolmomenten und Quadrupolpolarisierbarkeiten^[6] größerer Moleküle. Die Berechnung von Quadrupolmomenten unter Berücksichtigung aller Valenzelektronen^[7] zeigt, daß die mit diesem Verfahren erhaltenen π -Wolken senkrecht zur Molekülebene nicht genügend ausgedehnt sind. Eine Diskussion der Quadrupolmomente für Moleküle, die Elemente der dritten Periode enthalten, macht plausibel, daß immer dann – in Einklang mit der chemischen Intuition – eine Beimischung von d-Atomorbitalen zwingend ist, wenn diese dabei eine Antibindung zwischen zwei Atomen bindend überbrücken können^[8]. Die

[*] Prof. Dr. A. Schweig
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
355 Marburg, Biegenstraße 12

berechneten Quadrupolmomente erweisen sich so als eine neue und sehr empfindliche Sonde auf p-d-Bindungseffekte.

Eine Behandlung der zwischenmolekularen Wechselwirkung unter Zugrundelegung der berechneten Multipolmomente und Multipolpolarisierbarkeiten ergab zwei beachtenswerte Resultate^[9]: Die zwischenmolekulare Wechselwirkung von π -Systemen ist im Gegensatz zu einer früher allgemein akzeptierten Auffassung nicht durch Dispersions-Wechselwirkung sondern durch Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung bestimmt. Eine solche Wechselwirkung läßt erwarten, daß zwei π -Systeme elektrostatisch dann ihre günstigste Anordnung haben, wenn die Molekülebene eines Systems um 90° gegenüber der des zweiten verdreht ist und dabei die π -Wolken des einen Systems auf die Kerne des anderen Systems gerichtet sind. Dieser Befund erklärt möglicherweise die Molekulanordnung in Kohlenwasserstoffdimeren sowie die Anordnung von Kohlenwasserstoffmolekülen im Kristall.

[Organisch-chemisches Colloquium, Universität Köln, am 9. Mai 1972]
[VB 356]

- [1] A. Schweig, Dissertation, Universität Marburg 1964; A. Schweig, K. Dimroth u. H. Kuhn in W. Foerst: Optische Anregung organischer Systeme. Verlag Chemic, Weinheim 1966, S. 765; A. Schweig, Z. Naturforsch. 22a, 724 (1967); A. Schweig, Chem. Phys. Lett. 1, 163, 195 (1967); 4, 266 (1969).
- [2] J. A. Pople, J. Chem. Phys. 49, 2960 (1968); K. Seibold, H. Navangul u. H. Labhart, Chem. Phys. Lett. 3, 275 (1969); H. Navangul u. H. Labhart, Theoret. Chim. Acta 17, 239 (1970); N. S. Hush u. M. L. Williams, Chem. Phys. Lett. 5, 507 (1970); J. J. C. Teixeira-Dias u. J. N. Murrell, Mol. Phys. 19, 329 (1970); C. A. G. O. Varma u. L. J. Oosterhoff, Chem. Phys. Lett. 8, 1 (1971).
- [3] J. A. Pople, J. Chem. Phys. 53, 613 (1970).
- [4] J. A. Pople, Chem. Phys. Lett. 1, 461 (1967); G. E. Maciel, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5829 (1970); H. Nakatsuji, K. Hirao, H. Kato u. T. Yonezawa, Chem. Phys. Lett. 6, 541 (1970).
- [5] N. S. Hush u. M. L. Williams, Theoret. Chim. Acta 25, 346 (1972).
- [6] A. Schweig, Mol. Phys. 14, 533 (1968).
- [7] H. Meyer u. A. Schweig, Chem. Phys. Lett. 9, 451 (1971).
- [8] H. L. Hase u. A. Schweig, Chem. Phys. Lett. 12, 238 (1971).
- [9] A. Schweig, Int. J. Quant. Chem. 3, 823 (1969).

RUNDSCHEAUF

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

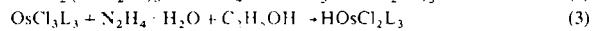
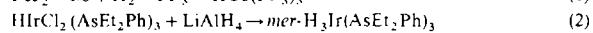
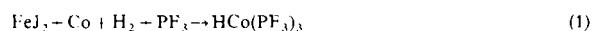
Die Schwingungsspektroskopie von Polymeren ist das Thema einer von F. J. Boorio und J. L. Koenig geschriebenen Übersicht. Die IR-Spektroskopie dient weithin zur

Identifizierung von Polymeren sowie zur Bestimmung von Kristallinität, Konformation, Endgruppen, Verzweigung, Vernetzung, Wasserstoffbrücken und Faltung. Bei Copolymeren leistet sie darüber hinaus Dienste bei der Ermittlung der Zusammensetzung und der Monomerenverteilung. Dank methodischer Fortschritte spielen neuerdings auch die Raman-Spektroskopie und die Untersuchung der unelastischen Neutronenstreuung eine bedeutende Rolle. In der Arbeit wird die Theorie der Schwingungsspektroskopie und ihre Anwendung auf acht Poly-

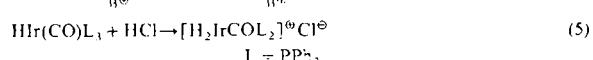
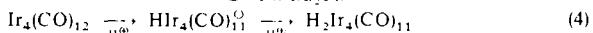
mertypen beschrieben. [Vibrational Spectroscopy of Polymers. Rev. Macromol. Chem. 8, 209–249 (1972); 113 Zitate]

[Rd 529 -G]

Hydridkomplexe, in denen Wasserstoff an ein Übergangsmetall gebunden ist und andere stabilisierende Liganden gesondert als Molekül- oder Ionenspezies enthalten sind, behandeln in einer Übersicht H. D. Kaez und R. B. Saillant. Die Synthesen von Übergangsmetallhydriden lassen sich in fünf Gruppen unterteilen: Direkte Hydrierung (1), Reduktion von Metallhalogenidkomplexen (2), H-Übertragung vom Lösungsmittel oder von einer metallkoordinierten Gruppe (3), Hydrolyse von Metallkomplexanionen in Wasser oder Säure (4). Protierung von Metallkomplexen (5). Eigenschaften und



L = Pn-Bu₂Ph



L = PPn₃

Reaktionen der Übergangsmetallhydride werden besprochen, z.B. Reaktion mit Halogenen, Quecksilber(II)-halogeniden und Halogenkohlenwasserstoffen, Addition an ungesättigte Verbindungen sowie Beteiligung bei Olefinisomerisierung, Hydrierung und Hydroformylierung. [Hydride Complexes of the Transition Metals. Chem. Rev. 72, 231–281 (1972); 395 Zitate]

[Rd 536 -M]

Mögliche Wechselwirkungen von Übergangsmetallkomplexen mit biologischen Makromolekülen behandeln A. J. Thomson, R. J. P. Williams und S. Reslova. Ausgangspunkt der Betrachtungen ist die tumorhemmende Wirkung von *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂ und einigen verwandten Verbindungen. Zwei Drittel der Arbeit befassen sich mit der für das Thema wesentlichen Chemie (thermodynamische und kinetische Stabilität, Oxidationsstufen, spektroskopische Eigenschaften, photochemisches Verhalten), der Rest mit der Wechselwirkung von Metallkomplexen mit Aminosäuren, Proteinen und Nucleotiden. Die Übersicht schließt mit einer Erörterung der möglichen biologischen Wirkungsweise der Komplexe. [The Chemistry of Complexes Related to *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂. An Anti-Tumour Drug. Structure and Bonding 11, 1–46 (1972); 90 Zitate]

[Rd 541 -H]

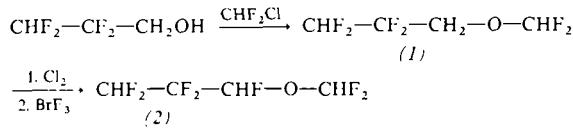
Eine Übersicht über die Chemie der Vitamin-B₁₂-Enzyme geben J. M. Wood und D. G. Brown. Besonders ausführlich werden die Methyltransferasen und die wasserstoffübertragenden Enzyme behandelt. Als vielversprechende Untersuchungsmethoden werden die magnetischen Resonanzmethoden empfohlen: ESR zur Untersuchung von Corrinoiden mit zweiwertigem Kobalt und von „spinmarkierten“ Derivaten, NMR (¹H, ¹³C, ¹⁹F) zum Studium elektronischer Effekte der Liganden am Kobalt und für Konformationsuntersuchungen, z.B. an der Dimethylbenzimidazolgruppe. [The Chemistry of Vitamin B₁₂-Enzymes. Structure and Bonding 11, 47–105 (1972); 146 Zitate]

[Rd 542 -H]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

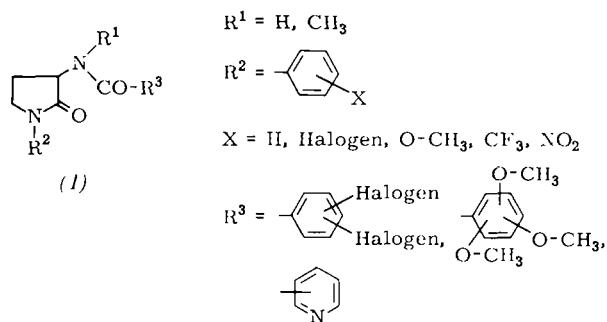
Difluormethyl-1,2,2,3,3-pentafluorpropyl-äther (2), ein Verfahren zu dessen Herstellung und (2) enthaltende Anästhetika werden beansprucht. Die Verbindung (2) kann durch Umsetzung von Tetrafluorpropanol mit Chlor-difluormethan in Gegenwart von starkem Alkali zum



Difluormethyläther (1), anschließende Chlorierung und folgenden Halogenaustausch erhalten werden. Die Verbindung weist gute anaesthetische Wirkungen auf, während verwandte Isomere lediglich als (letale) Konvulsionsmittel bekannt sind. [DOS 2139398; Baxter Laboratories, Inc., Morton Grove]

[PR 10 -N]

Neue N-Acylamino-pyrrolidinon-Derivate (1) können als Zentrumskel-Relaxans eingesetzt werden und besitzen daneben eine entzündungshemmende und analgetische Wirkung. Die Verbindungen können durch Umsetzung der optisch aktiven oder racemischen Amino-pyrrolidinone mit Carboxyverbindungen oder deren funktionellen Deri-



vaten nach bekannten Methoden hergestellt werden. [DOS 2140694; Tanabe Seiyaku Co., Ltd., Osaka]

[PR 17 N]

Geschäumte, thermoplastische Harze werden erhalten durch Extrudieren eines thermoplastischen Harzes, das ein flüchtiges Treibmittel und Orthoborsäure als kernbildendes Mittel enthält, wobei die Extrudierungsbedingungen so eingestellt sind, daß die Orthoborsäure unter Bildung von kernbildenden Stellen zur Zellbildung zerstört wird. Orthoborsäure kann auch in Kombination mit den bereits bekannten kernbildenden Mitteln eingesetzt werden, die allein verwendet nachteilige Begleiterscheinungen verursachen. Als Treibmittel können aliphatische Kohlenwasserstoffe, niedere Alkylhalogenide, Aceton und anorganische Gase eingesetzt werden. Die geschäumten Harze zeigen Einheitlichkeit und Feinheit in der Zellengröße. [DOS 1694649; Monsanto Chemicals Ltd., London]

[PR 41 -E]