

Eigenschaften von Molekülen in elektrischen Feldern

Von Armin Schweig^[*]

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 einfach 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 ausgehöhlt 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

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 Molekülanordnung 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 Chemie, 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).

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

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und
Übersichtsartikel

Die Schwingungsspektroskopie von Polymeren ist das Thema einer von F. J. Boerio 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 Monomeren-Verteilung. 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-