

Insgesamt zeigen die vorliegenden Untersuchungen, dass aus der Temperaturabhängigkeit der Absorptionskontinua mehratomiger Molekeln innerhalb gewisser Grenzen mit der Spiegelungsmethode zweiatomiger Molekeln auf Eigenschaften angeregter, nichtbindender Elektronenzustände geschlossen werden kann.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *R. B. Holt, C. K. McLane & O. Oldenberg*, J. chem. Physics **16**, 325, 638 (1948); b) *H. C. Urey, L. H. Dawsey & F. O. Rice*, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1371 (1929).
 [2] *M. Schürgers & K. H. Welge*, Z. Naturforsch. **23a**, 1508 (1968).
 [3] *W. C. Schumb, C. N. Satterfield & R. L. Wentworth*, «Hydrogen Peroxide», Reinhold, New York 1955.
 [4] *D. H. Volman*, Adv. in Photochemistry **1**, 43 (1963).
 [5] *G. Czapski & L. M. Dorfman*, J. phys. Chemistry **68**, 1169 (1964).
 [6] *J. Rabani & S. O. Nielsen*, J. phys. Chemistry **73**, 3736 (1969).
 [7] *T. T. Paukert*, Dissertation Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Nov. 1969; *H. S. Johnston*, Private Mitteilung 1970.
 [8] *J. Troe*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **73**, 946 (1969).
 [9] *E. Meyer, H. A. Olschewski, J. Troe & H. Gg. Wagner*, XII. Intern. Symp. on Combustion, Comb. Institute, Pittsburgh 1968, S. 345.
 [10] *N. R. Greiner*, J. chem. Physics **45**, 99 (1966).
 [11] *L. J. Stief & V. J. De Carlo*, J. chem. Physics **50**, 1234 (1969).
 [12] *G. Herzberg*, «Spectra of Diatomic Molecules», Van Nostrand, Princeton 1950.
 [13] *G. Herzberg*, «Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules», Van Nostrand, Princeton 1966.
 [14] *D. E. Milligan & M. E. Jacox*, J. chem. Physics **38**, 2627 (1963); **40**, 605 (1964).
 [15] *R. L. Redington, W. B. Olson & P. C. Cross*, J. chem. Physics **36**, 1311 (1962).
 [16] *S. N. Foner & R. L. Hudson*, J. chem. Physics **36**, 2681 (1962).
 [17] *JANAF Thermochemical Tables*, Dow Chem. Co., Midland (Mich.) 1965.
 [18] *A. D. Walsh*, Adv. in Molec. Spectroscopy (Ed. *A. Mangini*), I, S. 159, Pergamon, London 1962.
 [19] *K. H. Becker, W. Groth & O. Kley*, Z. Naturforsch. **20a**, 748 (1965); *P. J. Dyne & O. G. W. Style*, Nature **167**, 899 (1954).

24. Lokalisierte intermolekulare Induktionswechselwirkung endlicher Dipole mit apolaren Lösungsmittelmolekeln: Die Deutung temperaturabhängiger Dipolmomente von Carbonyl- und Thionderivaten der 1,2-Dithiacyclopentene¹⁾

von **H.-F. Eicke** und **H. Christen**

(unter Mitarbeit von K. Müllen)

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel

(4. X. 71)

Summary. Solute-solvent interactions of the 1,2-dithiacyclopentenones and the analogue dithiathiones with non-polar solvent molecules as well as the formation of hetero-association complexes of these compounds is attributed to localized electrostatic induction. The distribution of

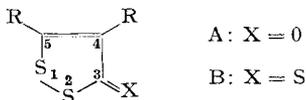
¹⁾ Wir danken Herrn Professor *F. Boberg*, Lehrstuhl für Erdölchemie der T. U. Hannover, herzlich für die grosszügige Überlassung aller in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen sowie unveröffentlichter Manuskripte.

the electric field around the oxo and thiono groups, respectively, is of special importance in determining the strength of the association. The temperature dependent solute-solvent interactions are correlated with changes in the observed dipole-moments.

A plausible quantitative model based on finite dipole-moments is proposed in order to interpret the fundamental process of association.

Einleitung. – Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Temperaturabhängigkeit der Dipolmomente gelöster Molekeln ist im allgemeinen schwierig zu interpretieren [1]. Normalerweise werden *Coulombsche* Wechselwirkungen bestimmter Gruppen kaum von spezifischen Solvatationseffekten wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbildung oder Ladungsaustausch in Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen zu trennen sein. Wenn es gelingt, eine Molekel zu finden, deren Moment im wesentlichen nur durch *eine* polare Gruppe bestimmt wird, so sollte es möglich sein, die Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments mit lokalen Solvatationswechselwirkungen zu korrelieren. Dabei muss sichergestellt sein, dass die oben erwähnten spezifischen Solvatationseffekte ausgeschlossen werden können.

In diesem Zusammenhang sind eingehende Bestimmungen der Dipolmomente, Molpolarisationen, Leitfähigkeiten und der Assoziationsgrade einer grossen Zahl von 1,2-Dithiacyclopenten-Derivaten der Typen A und B in Benzol und Cyclohexan aufschlussreich [2] [3]. Die Messungen an diesen Verbindungen mit unpolaren Substituenten R deuten darauf hin, dass die beobachteten elektrostatischen Wechselwirkungen allein der C=O- bzw. C=S-Gruppe zuzuordnen sind. *Intramolekulare* Wechselwirkungen dieser polaren Gruppen mit den Substituenten in 4- und/oder 5-Stellung verändern das Gesamtmoment der Molekel, beeinflussen aber das Moment der Oxo- bzw. der Thionogruppe nur geringfügig. Ebenso sollten *intermolekulare* Wechselwirkungen in erster Linie nur diesen Molekelfragmenten zuzuschreiben sein. Hierfür stellen einerseits Solvatationswechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekeln («Misch-assoziate»), andererseits die Bildung von Heteroassoziaten (Addukte) zwischen Oxo- und analogen Thionoverbindungen [2] [4] Beispiele dar. Solche Addukte existieren in Lösung wie auch im kristallinen Zustand. Dampfdruckosmometrische Messungen be-



stätigen, dass in einer Anzahl von Heteroassoziaten A_nB_m ($n, m = 1, 2, 3$) die Sauerstoffverbindung (A) mit der Schwefelverbindung (B) vertauschbar ist, was auf vergleichbare Wechselwirkungen der polaren Gruppen schliessen lässt. Die reinen Komponenten zeigen demgegenüber keine Assoziatbildung. Wegen der fehlenden Selbstassoziation der reinen Komponenten und des analogen Aufbaus der Molekeln muss daher angenommen werden, dass für diese Adduktbildung primär Wechselwirkungen zwischen den aus der C=X- und – wie die nachstehenden Ergebnisse zeigen – benachbarten Phenylgruppe bestehenden Molekelfragmente verantwortlich sind.

Gerade bei den Carbonyl- und Thion-Derivaten dieser Verbindungsklasse sollten die vor allem bei Dipolmomentbestimmungen in Lösungen stets störenden Solvatationseffekte besonders deutlich hervortreten: Im vorliegenden Fall ist die Möglichkeit einer lokalisierten Solvatation bestimmter Molekelfragmente zu diskutieren. Eine Prüfung bestände in der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Dipolmo-

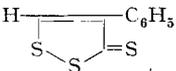
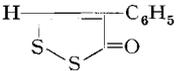
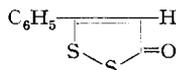
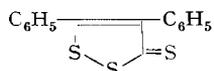
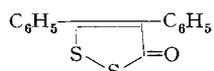
mente solcher Assoziat, die durch die Wechselwirkung der stark polaren C=O- und C=S-Gruppen mit induzierten Lösungsmitteldipolen bestimmter Vorzugsorientierung charakterisiert werden. Eine Umordnung eines solchen Mischassoziat durch die thermische Bewegung der freien Lösungsmittelmolekeln könnte Momentänderungen hervorrufen.

Schliesslich wäre zu erörtern, ob diese Effekte vorwiegend unterschiedlichen polaren Bindungsstrukturen der C=O- bzw. C=S-Gruppen oder intermolekularen Induktionswechselwirkungen zuzuschreiben sind.

Experimentelles. – a) *Substanzen und Lösungsmittel:* Die Wahl der untersuchten Systeme berücksichtigt zwei Voraussetzungen: 1. Existenz definierter Addukte (s. o.), 2. relativ einfacher Aufbau des Grundkörpers der 1, 2-Dithiacyclopentene, dessen Planarität röntgenographisch gesichert ist [5].

Die Darstellung der zugrundeliegenden Verbindungen ist an anderer Stelle beschrieben [6]. Alle Substanzproben wurden nach wiederholter fraktionierter Kristallisation aus Cyclohexan mittels Smp. und Papierchromatographie auf Reinheit geprüft. Alle Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen sorgfältig getrocknet.

b) *Messung der Dipolmomente:* Es wurde das Dipolmeter DM01 der *Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten*, Weilheim, Obb., benutzt. Die Messfrequenz betrug ca. 2 MHz. Funktion und Arbeitsweise des Geräts sowie der thermostatisierbaren Messzelle DFL 2 sind vom Hersteller beschrieben worden. Die Messgenauigkeit ($\Delta\epsilon/\epsilon$) betrug 10^{-5} ; die Zuverlässigkeit der Dielektrizitätskonstanten-(Dk.)-Messungen hängt entscheidend von der Eichkurve: Skalenteile (Messkondensator) = $f(\epsilon_{\text{Eichflüssigkeit}})$ ab, die apparativ bedingte Reproduzierbarkeit betrug $\pm 0,5$ Skalenteile.

| Verbindung | μ^{20° [D] | Lösungsmittel | $\frac{\mu_{\text{C=S}}^{20^\circ}}{\mu_{\text{C=O}}^{20^\circ}}$ |
|---|----------------------|-----------------------|---|
| (I)  | 3,20 | Benzol | 1,10 |
| | 3,30 | Cyclohexan | |
| | 3,20 | Tetrachloräthylen | |
| | 3,15 | Dioxan | |
| | 2,70 | Tetrachlorkohlenstoff | |
| (II)  | 2,91 | Benzol | 1,12 |
| | 2,35 (2,40) | Tetrachlorkohlenstoff | |
| (III)  | 4,51 | Benzol | 1,05 |
| | 4,60 | Tetrachlorkohlenstoff | |
| (IV)  | 4,40 (4,29) | Benzol | 1,12 |
| | 3,90 | Tetrachlorkohlenstoff | |
| (V)  | 4,40 | Benzol | 1,12 |
| (VI)  | 3,91 | Benzol | |

Lösungsmittelabhängigkeit der Dipolmomente von 1, 2-Dithiacyclopentenonen und entsprechenden Dithiathionen sowie das Verhältnis ihrer Gesamtmomente

Die Auswertung der Dk.-Messung zur Bestimmung der Dipolmomente in Lösungen folgt dem Vorgehen von *Hedestrand* [7]. Die Eignung dieses Verfahrens wurde in neuerer Zeit von *Guggenheim* [8], *Smith* [9] sowie *Moll & Lippert* [10] untersucht und hervorgehoben. Im wesentlichen wird die Dk. (ϵ_{12}) und der Brechungsindex (n_{12}) der Lösungen gemessen und die jeweilige Differenz $\epsilon_{12} - \epsilon_1$ bzw. $n_{12}^2 - n_1^2$ gegen den Gewichtsbruch der gelösten Substanz aufgetragen. Die Differenz der Steigungen der auf diese Weise erhaltenen Geraden geht direkt in das Quadrat des zu bestimmenden Dipolmoments ein.

Jede Messung der Dielektrizitätskonstante bzw. des Brechungsindex wurde für vier Konzentrationen durchgeführt, wobei die maximale Konzentration für einige Verbindungen durch die geringe Löslichkeit begrenzt war. In diesen Fällen streuten die Dipolmomente stärker, so dass insgesamt für die in der Tabelle aufgeführten Momente ein mittlerer Fehler $\delta\mu$ von $\pm 0,05$ D mit Ausnahme des diphenylierten Dithiathions (V), bei welchem $\delta\mu \pm 0,2$ D beträgt, angenommen werden muss.

Resultate und Diskussion. – Die Tabelle enthält die einzelnen Derivate, ihre Dipolmomente μ [D] bei 20° , das Lösungsmittel sowie das Verhältnis der Gesamtmomente der Schwefel- und der entsprechenden Sauerstoffverbindungen.

In Übereinstimmung mit anderen Beobachtungen [2] [11] besitzen die Dithiathione I, III, V jeweils das grössere Moment; bei monophenylierten Molekeln führt Substitution in 5-Stellung zu grösseren Momenten als Substitution in 4-Stellung. Von Bedeutung für die Diskussion erscheinen die in Spalte 4 aufgeführten Verhältnisse $\mu_{C=S}/\mu_{C=O}$ der Gesamtmomente von Schwefel- und analoger Sauerstoffverbindung bei 20° . Die bei Zimmertemperatur beobachtete weitgehende Konstanz des Verhältnisses $\mu_{C=S}/\mu_{C=O}$ dieser Momente in verschiedenen Lösungsmitteln einer Reihe von Dithiathionen und der analogen 1,2-Dithiacyclopentenone macht spezifische Solvationseffekte unwahrscheinlich. Untersuchungen von *Lüttringhaus et al.* [11] an verschiedenen Schwefel- und entsprechenden Sauerstoffverbindungen sowie die von *Smyth* [12] zitierten sogenannten Gruppenmomente $\mu_{C=S} = 2,6$ D und $\mu_{C=O} = 2,3$ D bestätigen diese Beobachtungen.

Fig. 1. Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments in verschiedenen Lösungsmitteln

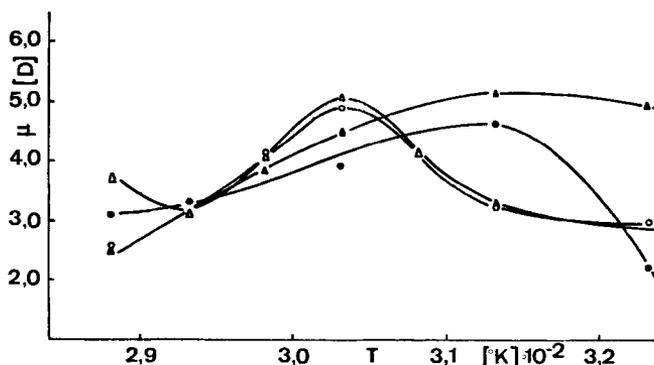


Fig. 1a. 4-Phenyl-1,2-dithiacyclopenten-3-thion in:
 C_6H_6 (\blacktriangle), C_2Cl_4 (\bullet), C_2Cl_4 (\circ), Dioxan (\triangle)

Das wesentliche Ergebnis erhellt allerdings aus den Figuren 1a bis 1d (Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments der 1,2-Dithiacyclopenten-Derivate in verschiedenen Lösungsmitteln). Bemerkenswert ist die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Dipolmomente der Dithiathione I, III, V, wobei dieser Effekt in der 5-substituierten

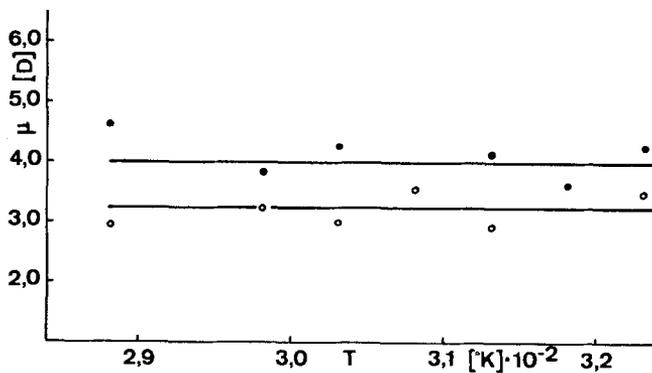


Fig. 1b. 4-Phenyl-1,2-dithiacyclopenten-3-on in:
 C_6H_6 (●), CCl_4 (○)

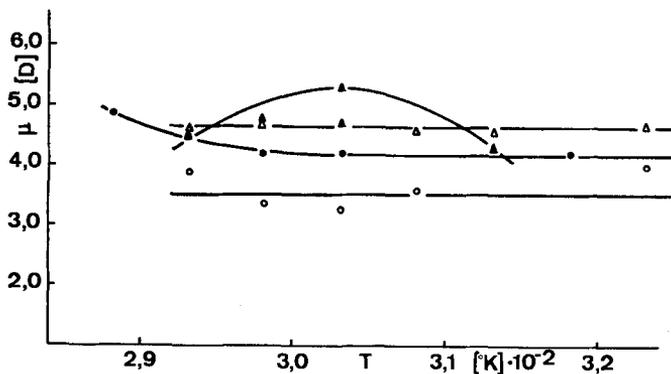


Fig. 1c. 5-Phenyl-1,2-dithiacyclopenten-3-on in:
 C_6H_6 (●), CCl_4 (○)
 5-Phenyl-1,2-dithiacyclopenten-3-thion in:
 C_6H_6 (▲), CCl_4 (△)

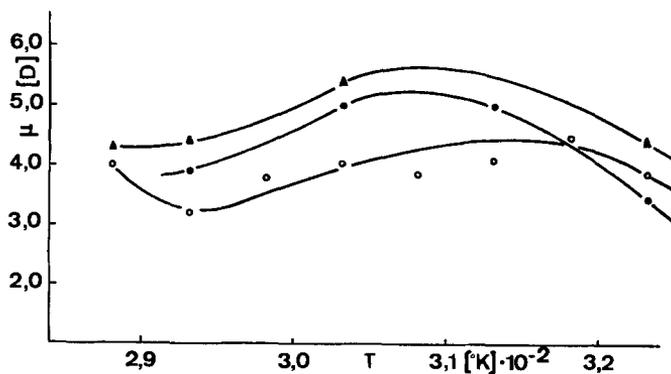


Fig. 1d. 4,5-Di-phenyl-1,2-dithiacyclopenten-3-on in:
 C_6H_6 (●), CCl_4 (○)
 4,5-Di-phenyl-1,2-dithiacyclopenten-3-thion in:
 C_6H_6 (▲)

Verbindung III vergleichsweise gering ist. Mit Ausnahme des diphenylierten Derivats wird für die Lösungen der Oxoverbindungen keine Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments gefunden.

Da die in der Temperaturabhängigkeit der Dipolmomente zum Ausdruck kommenden Lösungsmittelwechselwirkungen als Indikator für die Stärke intra- bzw. intermolekularer Felder betrachtet werden sollten, musste die Möglichkeit ausgeschlossen werden, dass stereochemische Effekte wie z.B. Rotationen um die Bindungen zwischen Heterocyclus und Substituent thermisch angeregt werden. Eine differentialthermoanalytische Untersuchung benzolischer Lösungen sämtlicher hier interessierender 1,2-Dithiacyclopentenone und -cyclopententhione im Konzentrationsbereich von 10^{-5} bis $10^{-3} m$ zwischen -30° und $+50^\circ$ ergab weder exo- noch endotherme Reaktionen²⁾. Molekulare Phänomene dieser Art können somit nicht für die temperaturbedingte Änderung der Dipolmomente verantwortlich gemacht werden. Desgleichen kann die Temperaturabhängigkeit der Dipolmomente keinesfalls durch eine in den dampfdruckosmometrischen Messungen nicht entdeckte Selbstassoziation der 1,2-Dithiacyclopentenone oder -cyclopententhione gedeutet werden: Polypolassoziationen sollten mit steigender Temperatur ein bis zum Moment des Monomeren ansteigendes Dipolmoment zeigen, Kettenassoziationen dagegen unter gleichen äusseren Bedingungen ein abfallendes Moment. Im Hinblick auf die Bildung eines Mischassoziats mit dem Lösungsmittel ist dagegen die besondere Geometrie unseres Systems nicht zu vernachlässigen, da die benachbarte Phenylgruppe einen orientierenden Einfluss bei der Annäherung der Lösungsmittelmolekeln an die C=X-Gruppe ausüben wird.

Es soll nun versucht werden, anhand eines quantitativen Modells der Wechselwirkung zwischen einem endlichen permanenten und einem induzierten Dipol ein eingehenderes Verständnis der den Beobachtungen zugrundeliegenden Vorgänge zu gewinnen. Dabei repräsentiert der endliche permanente Dipol die polare Gruppe der gelösten Molekel (System I), der induzierte Dipol die Lösungsmittelmolekel, für welche eine isotrope Polarisierbarkeit angenommen wird³⁾ (System II, s. Fig. 2).

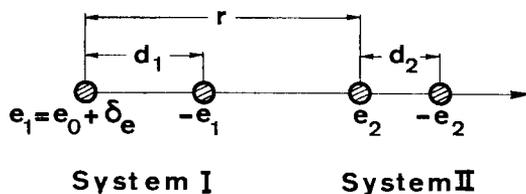


Fig. 2. Zur Wechselwirkung zweier endlicher Dipole

Die gesamte zwischen den endlichen Dipolen I und II vorhandene *Coulombsche* Wechselwirkungsenergie beträgt

$$U_C = \frac{e_1 e_2}{r} - \frac{e_1 e_2}{r + d_2} - \frac{e_1 e_2}{r - d_1} + \frac{e_1 e_2}{r - d_1 + d_2} \quad (1)$$

(e_1, e_2 = Ladungen; zur Definition der Abstände r bzw. d s. Fig. 2).

²⁾ Wir danken Herrn Dr. E. Marti (CIBA-GEIGY AG) vielmals für die Durchführung dieser Messungen.

³⁾ Diese Annahme gilt mit guter Näherung für die meisten der von uns benutzten Lösungsmittel.

Für die Untersuchungen von Solvationswechselwirkungen kann die Selbstenergie der Systeme I und II ausser Betracht bleiben. Zur Trennung der Ladungen in den Lösungsmittelmolekeln ist ein Arbeitsaufwand U_2 notwendig, der von der Polarisierbarkeit α_2 dieser Molekel abhängt.

$$U_2 = \frac{e_2^2 d_2^2}{2\alpha_2}. \quad (2)$$

Die Ladungen e_2 werden durch das System I induziert: $e_2 d_2 = \alpha_2 E_2$, wobei E_2 die am Ort der Molekel II von I herrührende Feldstärke bedeutet:

$$E_2 = e_1 \left\{ \frac{1}{\left(r - d_1 + \frac{d_2}{2}\right)^2} - \frac{1}{\left(r + \frac{d_2}{2}\right)^2} \right\} = e_1 \cdot f_1(r) \quad (3)$$

Die Polarisation von II erzeugt ihrerseits ein Reaktionsfeld im System I, wodurch der permanente Dipol polarisiert wird (Polarisierbarkeit α_1). Der Gleichgewichtszustand sei durch die Ladung $e_1 = e_0 + \delta e$ beschrieben. Die zur Polarisierung des permanenten Dipols notwendige Arbeit beträgt:

$$U_1 = \frac{(\delta e)^2 d_1^2}{2\alpha_1}. \quad (4)$$

Auf analoge Weise findet man für die Feldstärke am Ort I

$$E_1 = e_1 \frac{\alpha_2}{d_2} \cdot f_1(r) \cdot f_2(r), \quad (5)$$

wobei $f_2(r)$ analog zu $f_1(r)$ mit vertauschten Indices gebildet wurde. Die gesamte Energie beider Systeme setzt sich aus der *Coulombschen* Wechselwirkungsenergie und den Polarisationsarbeiten zusammen.

$$U = \frac{e_1 e_2}{r} - \frac{e_1 e_2}{r + d_2} - \frac{e_1 e_2}{r - d_2} + \frac{e_1 e_2}{r - d_1 + d_2} + \frac{e_2^2 d_2^2}{2\alpha_1} + \frac{(\delta e)^2 d_1^2}{2\alpha_1}. \quad (6)$$

Alle durch Induktion erzeugten Ladungen lassen sich durch e_0 ausdrücken.

$$e_1 = e_0 + e_1 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{d_1 d_2} \cdot f_1(r) \cdot f_2(r) = \frac{e_0}{1 - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{d_1 d_2} f_1(r) f_2(r)},$$

$$e_2 = e_0 \frac{\frac{\alpha_2}{d_2} f_1(r)}{1 - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{d_1 d_2} f_1(r) f_2(r)} \quad (7)$$

und $\delta e = e_0 \frac{\frac{\alpha_1 \alpha_2}{d_1 d_2} f_1(r) f_2(r)}{1 - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{d_1 d_2} f_1(r) f_2(r)}$.

Substitution der Gleichungen (7) in (6) ergibt:

$$U = \frac{e_0 \frac{\alpha_2}{d_2} f_1(r)}{\left[1 - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{d_1 d_2} f_1(r) f_2(r) \right]^2} \cdot \left\{ \frac{1}{r} - \frac{1}{r+d_2} - \frac{1}{r-d_1} + \frac{1}{r-d_1+d_2} \right. \\ \left. + \frac{d_2 f_1(r)}{2} + \frac{\alpha_1 \alpha_2 f_1 f_2^2}{2 d_2} \right\} \quad (8)$$

Fig. 3 stellt den Potentialverlauf nach Gl. (8) für die elektrostatische Wechselwirkung der C=X-Gruppe (X=O oder S) mit einer Lösungsmittelmolekel (LM) als Funktion des Wechselwirkungsabstandes

$$R = r - \left(r_C + 2r_{S,O} + r_{LM} + \frac{d_2}{2} \right)$$

dar. Der Parameter d_1 wurde aus Kovalenzradien bestimmt [13]; dieser liefert e_0 unter der Bedingung, dass $e_0 d_1 = \mu_{C=X}$ («Gruppenmoment») ist. Die Wahl von d_2 beeinflusst die Lage des Energieminimums bei $R = 0$ praktisch nicht. Für die Polarisierbarkeiten wurden die Werte $\alpha_1(C=O) = 2,0 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, $\alpha_1(C=S) = 7,6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ und $\alpha_2(CCl_4) = 10^{-23} \text{ cm}^3$ gewählt. Unter der plausiblen Annahme, dass sich die Lösungsmittelmolekeln dem Sauerstoffatom der C=O-Gruppe stärker als dem Schwefel der C=S-Gruppe nähern können, folgt aus Fig. 3, dass die mittlere thermische Energie nicht ausreicht, um die C=O-Gruppierung zu «desolvatisieren» (s. u.). Tatsächlich wäre dazu eine Temperatur von ca. 360° erforderlich (s. Fig. 3); d. h. – trotz der wesentlich grösseren Polarisierbarkeit des Schwefels bzw. der Thiongruppe wiegt dieser Beitrag zur Solvationswechselwirkung den starken polarisierenden Einfluss der C=O-Gruppe nicht

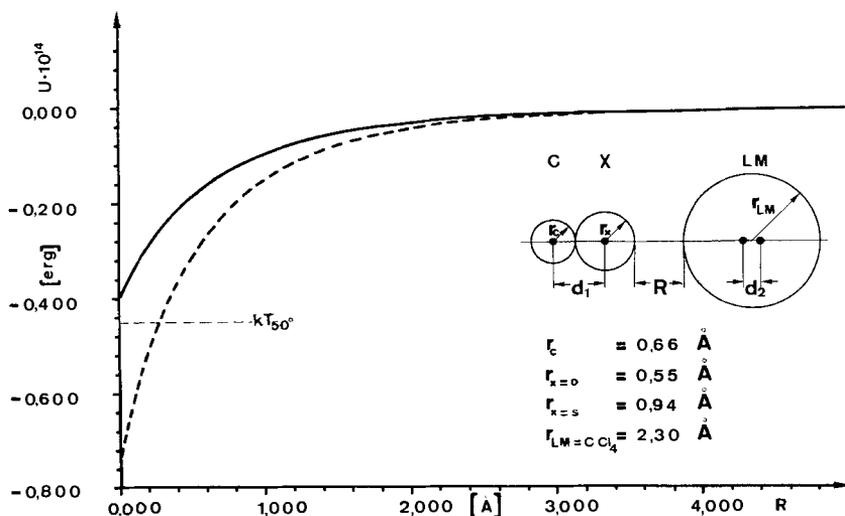


Fig. 3. Potentialverlauf der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Oxo- (---) bzw. Thiongruppe (—) und einer Lösungsmittelmolekel als Funktion des Wechselwirkungsabstandes (R)

auf. Es sei denn, sterische und/oder intramolekulare Einflüsse verändern den minimalen Wechselwirkungsradius bzw. die Ladungsverteilung.

Die zu erwartende Verzerrung der Molekelgeometrie bei Einführung einer zweiten Phenylgruppe in 4- bzw. 5-Stellung ändert zugleich den Feldraum in der Umgebung der C=O-Gruppe (vgl. Fig. 1d). Da die elektrostatische Energie ausserordentlich stark vom Wechselwirkungsradius abhängt, genügt eine geringfügige Änderung der Molekelgeometrie, um auch im Fall dieser Oxo-Verbindung ein temperaturabhängiges Dipolmoment hervorzurufen.

Überlagert werden diese elektrostatischen Wechselwirkungen allerdings von den sogenannten Dispersionskräften, die man, wenn auch nur sehr angenähert, auf Grund bekannter Ionisierungspotentiale abschätzen kann [14]. Diese Dispersionskräfte liefern einen Beitrag zur Bindungsenergie in der Grössenordnung der elektrostatischen Wechselwirkung im mittleren Abstand von etwa $r = 4 \text{ \AA}$.

Anhand einer einfachen Modellvorstellung soll versucht werden, die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Dipolmomente zu verstehen. Geometrische Betrachtungen zeigen, dass nur sehr wenige, etwa zwei bis drei, Molekeln der hier untersuchten Lösungsmittel als nächste Nachbarn mit der C=X-Gruppe in Wechselwirkung treten können. Steigende Temperaturen lassen immer stärkere Oszillationen der nächsten Nachbarmolekeln um die polare Gruppe erwarten. Der für solche Schwingungen benötigte Platzbedarf führt wegen der geringen Konzentration der gelösten Molekeln zu einer minimalen Volumenausdehnung, die gegenüber der thermischen Volumenausdehnung des Lösungsmittels vernachlässigbar ist. Es erscheint durchaus möglich, auf Grund des Zusammenspiels zwischen abnehmender Polarisationswechselwirkung der nächsten Solvensmolekeln und zunehmender Übernahme der gesamten elektrostatischen Wechselwirkung durch eine zufällig energetisch begünstigte Lösungsmittelmolekel ein maximales Gesamtmoment zu beobachten⁴⁾.

Gesteigerte Oszillationen dieser Solvensmolekel bei wachsenden Temperaturen führen schliesslich zum Abfall des Gesamtmoments. Folgende Überlegungen zeigen, dass bereits bei mittleren Amplituden thermisch angeregter Schwingungen das induzierte Dipolmoment abnehmen muss. Für die quantitative Fassung dieses modell-

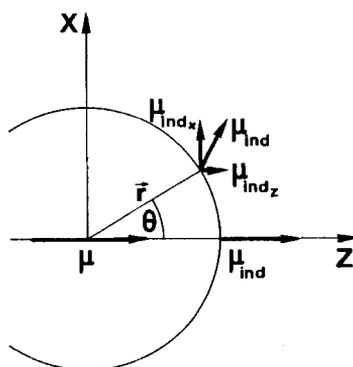


Fig. 4. Abhängigkeit des induzierten Dipolmoments von seiner Lage relativ zum permanenten Dipol

⁴⁾ Die Ausarbeitung eines allgemeineren theoretischen Modells einer derartigen «lokalisierten» Solvation ist im Gange gemeinsam mit H. Christen und M. Jungen.

mässigen Vorgangs kann man sich auf die folgende Punkt-Dipol-Approximation beschränken.

Entsprechend dem oben skizzierten Modell sei angenommen, dass der induzierte Dipol um die Richtung des permanenten Dipols der C=X-Gruppe schwingt. Hierbei ändert sich nicht nur die Richtung, sondern auch der Betrag des induzierten Moments (s. Fig. 4). Zur Berechnung von μ_{ind} und dessen Komponenten bestimmt man zunächst das vom permanenten Dipol μ im Abstand r erzeugte Feld:

$$\mathbf{E} = -\text{grad} \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r}}{r^3} = 3 \frac{\mathbf{r}}{r^5} (\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r}) - \frac{\boldsymbol{\mu}}{r^3}, \quad (9)$$

wobei der Radiusvektor \mathbf{r} durch $r \mathbf{e}_r$ ausgedrückt werden kann. Die Komponenten von \mathbf{e}_r in Kugelkoordinaten lauten

$$[\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta].$$

Falls μ in der z -Achse liegt, also $\boldsymbol{\mu} = [0, 0, 1] \mu$, wird der allgemeine Ausdruck für das induzierte Moment

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E} = \frac{\alpha \mu}{r^3} (3 \cos \theta [\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta] - [0, 0, 1]). \quad (10)$$

Aus Gl. (10) folgt durch Ausmultiplizieren für $\mu_{\text{ind}z}$:

$$\mu_{\text{ind}z} = \frac{\alpha \mu}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (11)$$

Die x - und y -Komponenten sind für die folgende Rechnung ohne Bedeutung, da sie aus Symmetriegründen bei der nachfolgenden Mittelung wieder herausfallen. Die gleiche Winkelabhängigkeit wie $\mu_{\text{ind}z}$ zeigt auch die daraus abgeleitete Beziehung für die Wechselwirkungsenergie zwischen μ und $\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}}$:

$$U = \frac{\alpha \mu}{r^6} (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (12)$$

Gl. (12) drückt die Tatsache aus, dass ein Grenzwinkel $\theta_{\text{Grenz}} = 54,7^\circ$ existiert, für den die elektrostatische Wechselwirkungsenergie verschwindet.

Entsprechend unserer Modellvorstellung zur Deutung der Abnahme des Gesamtmoments mit steigender Temperatur erhält der Mittelwert von $\mu_{\text{ind}z}$ über eine Schwingung besonderes Gewicht, wobei zusätzlich die erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des induzierten Dipols in den Extremlagen der Oszillation berücksichtigt wird. Ein entsprechender Gewichtungsfaktor kann durch die Annahme gewonnen werden, dass es sich um eine harmonische Schwingung der Kreisfrequenz ω um die Richtung des permanenten Dipols handelt. θ hängt mit dem Phasenwinkel ωt folgendermassen zusammen: $\sin \theta = \sin \theta_{\text{max}} \cos \omega t$. Damit kann der Mittelwert von $\mu_{\text{ind}z}$ über eine Periode gebildet werden ($T = 2\pi/\omega$).

$$\overline{\mu_{\text{ind}z}(\theta_{\text{max}})} = \frac{1}{T} \int_{t=0}^T \frac{\alpha \mu}{r^3} (2 - 3 \sin^2 \theta_{\text{max}} \cos^2 \omega t) dt = \frac{\alpha \mu}{r^3} \left(2 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta_{\text{max}} \right). \quad (13)$$

Die hier wichtige relative Änderung des Moments (Gl. 14) zeigt, dass für $\theta_{\max} = \theta_{\text{Grenz}}$ das induzierte Moment auf 50% seines ursprünglichen Wertes bei $\theta = 0^\circ$ abgesunken ist.

$$\frac{\delta\mu}{\mu_{\text{ind}_z}(\theta = 0^\circ)} = \frac{\overline{\mu_{\text{ind}_z}(\theta = 0^\circ)} - \overline{\mu_{\text{ind}_z}(\theta_{\max})}}{\overline{\mu_{\text{ind}_z}(\theta = 0^\circ)}} = \frac{3}{4} \sin^2 \theta_{\max}. \quad (14)$$

In diesem Bild ist also der Desolvatationsvorgang formal abgeschlossen, wenn der oben definierte Grenzwinkel θ_{Grenz} erreicht ist, d. h. wenn die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen Dipol und induziertem Dipol auf Null abgesunken ist. Dann gewinnt auch die Dispersionswechselwirkung die Bedeutung eines winkelunabhängigen Bindungsanteils, der thermisch nicht kompensiert werden kann.

Die beobachteten Lösungsmittelwechselwirkungen an den in dieser Arbeit gewählten Verbindungen sind natürlich viel zu komplex, als dass man jede Einzelheit mit dem entwickelten einfachen Modell wiedergeben könnte. Dennoch erscheint es bemerkenswert, dass eine lokale Wechselwirkung zwischen einer bestimmten Gruppe der gelösten Molekel und einzelnen Lösungsmittelmolekeln durchaus in der Lage ist, die beobachteten Effekte zu erklären.

Wir danken Herrn Dr. *M. Jungen* und Herrn *V. Arnold* für Diskussionen zum Thema sowie Herrn *P. Hammerich* für die Durchführung der Dk.- und dampfdruckosmetrischen Messungen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *P. Debye & H. Sack*, «Theorie der elektrischen Molekulareigenschaften, Handbuch d. Radiologie», Teil II, Akad. Verlagsges. Leipzig. 1934.
- [2] *H. F. Eicke & J. Knoop*, *Z. Naturf.* **23b**, 165 (1968).
- [3] *H. F. Eicke, F. Boberg & J. Knoop*, *Z. Naturf.* **23b**, 413 (1968).
- [4] *F. Boberg*, *Liebigs Ann. Chem.* **681**, 169 (1965); Übersichtsartikel «1,2-Dithicyclopentenone» erscheint in *Fortschr. d. Chemie*, Springer Verlag, Berlin.
- [5] *G. A. Jeffrey & R. Shiono*, *Acta cryst.* **12**, 447 (1959).
- [6] *F. Boberg & J. Knoop*, *Liebigs Ann. Chem.* **708**, 148 (1967).
- [7] *G. Hedestrand*, *Z. physikal. Chem. (B)* **2**, 428 (1929).
- [8] *E. A. Guggenheim*, *Trans. Farad. Soc.* **45**, 714 (1949).
- [9] *J. W. Smith*, *Trans. Farad. Soc.* **46**, 394 (1950).
- [10] *F. Moll & E. Lippert*, *Z. Elektrochem.* **58**, 553 (1954).
- [11] *A. Lüttringhaus & J. Grohmann*, *Z. Naturf.* **10b**, 365 (1955).
- [12] *C. P. Smyth*, «Dielectric Behaviour and Structure», McGrawhill, New York 1955.
- [13] *H. W. Preuss*, «Quantentheoretische Chemie», BI-Hochschultaschenbuch, Mannheim 1965.
- [14] *H. A. Stuart*, «Die Struktur des freien Moleküls», Springer, Berlin 1952; *W. I. Wedenejew et al.*, «Energien chem. Bindungen, Ionisationspotentiale etc.», VEB Dtsch. Verlg. f. Grundstoffind., Leipzig 1971.