

π -Elektronen-Dipolmoment eines Pyridinium-N-phenol-betains

A. SCHWEIG

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

C. REICHARDT

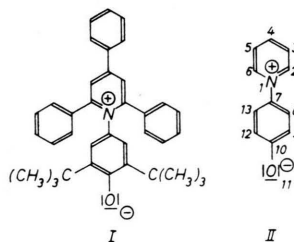
Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

(Z. Naturforsch. **21 a**, 1373—1376 [1966] ; eingegangen am 26. Mai 1966)

The ground state dipole moment of the π -electrons of 2,4,6-triphenyl-N-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl]-pyridinium-betain I, a highly solvatochromic substance, was determined by measuring the dielectric constant of a dilute solution and calculating first the dipole moment of the whole system (σ - and π -electrons) using the method of HALVERSTADT and KUMLER. The dipole moment of the π -electrons was then calculated, assuming the π -electron dipole to be imbedded in a spherical medium of dielectric constant 2. The value calculated by this method was compared with the π -electron dipole moment directly obtained from the dielectric constant of the dilute solution using a method of H. KUHN. This method is based on the assumption that a π -electron of a dissolved molecule sees the σ -electrons of the molecule and of the surrounding solvent, a saturated hydrocarbon, as a continuous uniform medium of dielectric constant 2. Thus the π -electron dipole of the solute molecule is regarded as being imbedded in a continuous medium of dielectric constant 2. It was found that the values of the π -electron dipole moments determined by the two methods agree well. Furthermore these experimental values agree with a theoretical value obtained in the case of N-[4-hydroxy-phenyl]-pyridinium-betain II using the one dimensional electron gas method including electron repulsion. The order of magnitude of the π -electron dipole moment of I clearly shows that the ground state of this molecule is highly polar.

Die Pyridinium-N-phenol-betaine sind stark negativ solvatochrome und thermochrome Substanzen. Die Solvatochromie und Thermochromie dieser Verbindungsklasse wurden experimentell^{1, 2} und theoretisch^{3, 4, 5} studiert. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen interessiert das den Pyridinium-N-phenol-betainen zuzuschreibende Dipolmoment im Grundzustand. Ein Vertreter dieser Verbindungsklasse, das 2,4,6-Triphenyl-N-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl]-pyridinium-betain I ist für eine experimentelle Bestimmung des Dipolmomentes geeignet. Diese Substanz kristallisiert ohne Kristall-Lösungsmittel, ist analysenrein und in Dioxan löslich. Die Auswertung zweier voneinander unabhängiger Messungen erfolgt zunächst nach der Methode von HALVERSTADT und KUMLER⁶. Aus dem so bestimmten Gesamtmoment μ wird das den π -Elektronen zuzuschreibende Dipolmoment μ_π bestimmt. Die Größe μ_π wird dann nach einer Methode von KUHN⁷ unmittelbar aus den Meßwerten ermittelt.

Beide Verfahren führen praktisch zum selben Wert für μ_π . Die so erhaltenen gemessenen μ_π -Werte werden mit dem nach der eindimensionalen Elektronengasmethode⁴ ermittelten Wert verglichen. Die quantenmechanischen Näherungsrechnungen wurden für den einfachsten Vertreter der Pyridinium-N-phenol-betaine, den unsubstituierten Grundkörper II, ausgeführt.



Experimentelles

Zur Messung der Dielektrizitätskonstanten wurde das Dipolmeter DM 01 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten GmbH, Weilheim/Obb., verwendet. Für die

¹ K. DIMROTH, C. REICHARDT, T. SIEPMANN u. F. BOHLMANN, Liebigs Ann. Chem. **661**, 1 [1963].

² K. DIMROTH, C. REICHARDT u. A. SCHWEIG, Liebigs Ann. Chem. **669**, 95 [1963].

³ A. SCHWEIG, K. DIMROTH u. H. KUHN, 2. Internat. Farbensymposium 21.—24. April 1964 auf Schloß Elmau, in Optische Anregung organischer Systeme, Weinheim 1966, S. 765.

⁴ A. SCHWEIG u. H. KUHN, in Vorbereitung.

⁵ A. SCHWEIG, unveröffentlicht.

⁶ I. F. HALVERSTADT u. W. D. KUMLER, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2988 [1942].

⁷ H. KUHN, Die Methode des Elektronengases, Vorträge am Internationalen Ferienkurs über die Theorie der π -Elektronensysteme in Konstanz, 1963.



Messung 1 wurde die Meßzelle DFL 1 und für die Messung 2 die Meßzelle DFL 2 benutzt. Beide Zellen wurden mit unabhängig voneinander gereinigten Lösungsmitteln geeicht. Als Eichflüssigkeit fanden Verwendung: Cyclohexan, Benzol und n-Dibutyläther. Diese Lösungsmittel, sowie das zur Herstellung der Meßlösungen eingesetzte Dioxan waren reinste Handelspräparate, die unmittelbar vor ihrer Verwendung zusätzlich durch Filtrieren über Aluminiumoxid „Woelm“, basisch, Aktivität I gereinigt wurden⁸⁻¹⁰. Das verwendete Betain vom Schmp. 266–267 °C (aus Äthanol/Wasser 3 : 2) und der Summenformel $C_{37}H_{37}NO$ (MG 511,68) zeigte in der Elementaranalyse folgende Werte:

Berechnet: C 86,84%, H 7,29%, N 2,74%;
gefunden: C 87,09%, H 7,23%, N 2,81%.

Die Einwaage des Betains erfolgte mit der Mikrowaage M 5 der Firma Mettler, Zürich. Angeschlossen waren die Meßzellen an den Ultrathermostaten Original Lauda, Typ NB.

Die erzielbaren Meßgenauigkeiten der Geräte betragen:

Dipolmeter: $\Delta\epsilon = \pm 0,0001$,
Waage: $\Delta m = \pm 0,002$ mg,
Thermostat: $\Delta T = \pm 0,01$ °C.

Methode nach Halverstadt und Kumler

Das Dipolmoment μ wird nach (1) berechnet:

$$\mu = 0,01281[(P_{2,\infty} - R_D)T]^{1/2}. \quad (1)$$

Die Molpolarisation der gelösten Verbindung bei unendlicher Verdünnung $P_{2,\infty}$ wird nach (2) erhalten:

$$P_{2,\infty} = M_2 \cdot p_{2,\infty}, \quad (2)$$

M_2 ist das Molekulargewicht der gelösten Substanz und $p_{2,\infty}$ ist die spezifische Polarisation bei unendlicher Verdünnung. Nach HALVERSTADT-KUMLER erhält man $p_{2,\infty}$ nach (3):

$$p_{2,\infty} = \frac{3 v_1 \alpha}{(\epsilon_1 + 2)^2} + \frac{(\epsilon_1 - 1)(v_1 + \beta)}{\epsilon_1 + 2}. \quad (3)$$

ϵ_1 , die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, bzw. v_1 , das spezifische Volumen des Lösungsmittels, sowie α und β , die Steigungen der Geraden (4) und (5), werden durch Auftragen von ϵ_{12} , der Dielektrizitätskonstanten der Lösung, bzw. v_{12} , des

spezifischen Volumens der Lösung, gegen den Gewichtsbruch der gelösten Substanz ω_2 erhalten:

$$\epsilon_{12} = \epsilon_1 + \alpha \omega_2, \quad v_{12} = v_1 + \beta \omega_2. \quad (4), (5)$$

Es ist nicht sinnvoll, an den hochverdünnten Lösungen Dichtemessungen vorzunehmen. β wird deshalb hier jeweils an der konzentriertesten Lösung nach (5) abgeschätzt. Dabei wird für v_1 der Literaturwert eingesetzt und angenommen, daß das Volumen der Lösung allein vom Lösungsmittel herrührt.

Wegen der Farbigkeit der Lösungen konnte die Molrefraktion R_D nicht direkt gemessen werden, sondern mußte aus Bindungsrefraktionen¹¹ ausgerechnet werden. Hierbei wurden die Phenylringe in 2- und 6-Stellung als nicht konjugiert, der Ring in 4-Stellung als konjugiert betrachtet^{11a}.

Für die $\text{C}-\text{N}^{\oplus}$ -Bindungsrefraktion wurde der gleiche Wert wie für die C-C-Bindungsrefraktion benutzt.

Für die $\text{C}-\text{N}^{\oplus}$ -Bindungsrefraktion wurde das arithmetische Mittel der Bindungsrefraktionen für die C-O- und die C=O-Bindungen eingesetzt.

Der Methode von HALVERSTADT und KUMLER liegt die Annahme von LORENTZ¹² zugrunde, daß das gelöste Molekül sich im Zentrum eines kugelförmigen Lösungsmittelkäfigs befindet. Aus dem nach dieser Methode bestimmten Wert für das Gesamtmoment μ wird μ_{π} nach (6) auf Grund der Annahme berechnet, daß der Dipol der π -Elektronen in einem kugelförmigen Medium der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 eingebettet ist. ϵ_0 ist die dem Medium der σ -Elektronen zuzuschreibende Dielektrizitätskonstante, für die der Wert $\epsilon_0 = 2$ gesetzt wird:

$$\mu_{\pi} = [(\epsilon_0 + 2)/3]\mu. \quad (6)$$

Das im folgenden beschriebene Verfahren ermöglicht es, ohne diesen Umweg μ_{π} zu bestimmen.

Methode nach Kuhn

Nach KUHN kann man bei einer theoretischen Behandlung von π -Elektronensystemen von der Annahme ausgehen, daß die σ -Elektronen ein Medium

⁸ F. OEHME u. H. WIRTH, Die Bestimmung des molekularen Dipolmomentes, Wiss.-Techn. Werkstätten GmbH, Weilheim 1960.

⁹ G. WOHLLEBEN, Angew. Chem. **67**, 741 [1955].

¹⁰ G. WOHLLEBEN, Angew. Chem. **68**, 752 [1956].

¹¹ C. P. SMYTH, Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill Book Company, New York 1955, S. 406.

^{11a} Die Zulässigkeit dieser Annahme wird durch die Röntgen-Strukturanalyse eines analogen Betains erhärtet (R. ALLMANN, 8. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde in der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Marburg 1965).

¹² H. A. LORENTZ, Theory of Electrons, Leipzig 1909, S. 138, 306.

der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 bilden. In diesem Medium bewegen sich die π -Elektronen des Systems.

Denken wir uns ein Molekül, das π -Elektronen enthält, in einen gesättigten Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel eingetaucht, so können wir die Gesamtheit der σ -Elektronen des gelösten Moleküls und des Lösungsmittels als ein Medium der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 beschreiben. Die Polarisierung pro Volumeneinheit $((\epsilon_{12}-1)/4\pi)E$ setzt sich dann zusammen aus dem Anteil $((\epsilon_0-1)/4\pi)E$ dieses σ -Mediums und dem Anteil $\nu_2(b_\pi + \mu_\pi^2/3kT)E$ der in dem σ -Medium eingebetteten π -Elektronen. Darin ist E das äußere Feld. Dieses Feld ist unter den zugrundegelegten Voraussetzungen (gleiche Dielektrizitätskonstante für σ -Medium und Lösungsmittelmedium) dem an einem π -Elektron angreifenden Feld gleichzusetzen. Die in üblichen (im vorangehenden Abschnitt betrachteten) Verfahren notwendigen, etwas willkürlichen Annahmen zur Abschätzung des inneren Feldes (kugelförmiger Lösungsmittelkäfig) fallen hierbei weg. So ergibt sich

$$\frac{\epsilon_{12}-1}{4\pi}E = \frac{\epsilon_0-1}{4\pi}E + \nu_2 \left(b_\pi + \frac{\mu_\pi^2}{3kT} \right) E \quad (7)$$

oder umgeformt

$$\epsilon_{12} - \epsilon_0 = 4\pi \nu_2 (b_\pi + \mu_\pi^2/3kT) \quad (8)$$

Darin ist ν_2 die Zahl der gelösten Moleküle pro Volumeneinheit, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur und b_π die π -Elektronenpolarisierbarkeit des gelösten Moleküls in einem Medium der Dielektrizitätskonstante ϵ_0 . Führen wir in (8) anstelle von ν_2 als Konzentrationsmaß für die gelösten Moleküle den Gewichtsbruch ω_2 ein, so geht (8) in (9) über:

$$(\epsilon_{12} - \epsilon_0) v_{12} = 4\pi N_L \left(b_\pi + \frac{\mu_\pi^2}{3kT} \right) \frac{\omega_2}{M_2} = p_{2,\pi} \omega_2 \quad (9)$$

Die Größe $(\epsilon_{12} - \epsilon_0) v_{12}$ definieren wir als spezifische π -Elektronenpolarisation $p_{12,\pi}$ der Lösung eines π -Elektronensystems in einem Medium der Dielektrizitätskonstante ϵ_0 . N_L ist die Loschmidtsche Zahl. Aus (9) folgt, daß die spezifische π -Elektronenpolarisation der gelösten Moleküle $p_{2,\pi,\infty}$ bei unendlicher Verdünnung aus (10) erhalten werden kann:

$$p_{2,\pi,\infty} = \left(\frac{\partial p_{12,\pi}}{\partial \omega_2} \right)_{\omega_2 \rightarrow 0} \quad (10)$$

Analog zu (8) gilt

$$n_{12}^2 - n_0^2 = 4\pi \nu_2 b_\pi \quad (11)$$

darin ist n_{12} der Brechungsindex der Lösung und n_0 der Brechungsindex des σ -Mediums.

Führen wir in (11) als Konzentrationsmaß wieder den Gewichtsbruch der gelösten Substanz ω_2 ein und definieren wir die Größe $(n_{12}^2 - n_0^2) v_{12}$ als spezifische π -Elektronenrefraktion $r_{12,\pi}$ der Lösung eines π -Elektronensystems in einem Medium der Dielektrizitätskonstante ϵ_0 , so können wir $r_{2,\pi,\infty}$, die spezifische π -Elektronenrefraktion bei unendlicher Verdünnung, nach (12) ermitteln:

$$r_{2,\pi,\infty} = \left(\frac{\partial r_{12,\pi}}{\partial \omega_2} \right)_{\omega_2 \rightarrow 0} \quad (12)$$

Nehmen wir an, daß die in den Ausdrücken für $p_{12,\pi}$ und $r_{12,\pi}$ auftretenden Funktionen $\epsilon_{12}(\omega_2)$, $n_{12}^2(\omega_2)$ und $v_{12}(\omega_2)$ lineare Funktionen von ω_2 sind, daß also außer den Beziehungen (4) und (5) auch (13) gilt,

$$n_{12}^2 = n_1^2 + \gamma \omega_2 \quad (13)$$

so finden wir nach Einsetzen dieser Funktionen in (10) bzw. (12) die Beziehungen (14) bzw. (15)

$$p_{2,\pi,\infty} = v_1 \alpha, \quad r_{2,\pi,\infty} = v_1 \gamma \quad (14), (15)$$

Die entsprechenden π -Elektronenmolpolarisationen $P_{2,\pi,\infty}$ und π -Elektronenmolrefraktionen $R_{2,\pi,\infty}$ sind dann durch (16) bzw. (17) gegeben:

$$P_{2,\pi,\infty} = M_2 v_1 \alpha, \quad R_{2,\pi,\infty} = M_2 v_1 \gamma \quad (16), (17)$$

μ_π erhält man schließlich nach (18):

$$\mu_\pi = 0,007396 \cdot [(P_{2,\pi,\infty} - R_{2,\pi,\infty}) T]^{1/2} \quad (18)$$

$R_{2,\pi,\infty}$ können wir im vorliegenden Beispiel, wie oben begründet wurde, nicht nach (17) erhalten. Wir schätzen den Wert dieser Größe auf folgendem Weg ab. $R_{2,D}$ für die Natrium-D-Linie kennen wir. n^2 ergibt sich somit aus

$$R_{2,D} = [(n^2 - 1)/(n_2 + 2)] \cdot M_2 v_2$$

zu 2,6835, wenn wir für die Dichte der festen Substanz I den Wert von 1,198 g/cm³ zugrundelegen, den WRIGHT für das 2.4.6-Triphenyl-N-[3.5-diphenyl-4-hydroxy-phenyl]-pyridinium-betain bei 20°C bestimmt hat¹³. Aus den Definitionsgleichungen der Molrefraktion und der π -Elektronenmolrefraktion im Medium der Dielektrizitätskonstante ϵ_0 folgt

$$R_{2,\pi}/R_2 = [(n^2 + 2)(n^2 - n_0^2)]/(n^2 - 1)$$

Mit dem angegebenen Wert für n^2 und dem in Tab. 2 angegebenen Wert für R_D erhält man $R_{2,\pi,D} =$

¹³ G. F. WRIGHT, Toronto, Privatmitteilung an K. DIMROTH, Marburg.

314 cm³. Nach (16) ergibt sich für $P_{2,\pi,\infty}$ im Fall der Messung 1 ein Wert von $2,3 \cdot 10^4$ cm³ und im Fall der Messung 2 ein Wert von $2,7 \cdot 10^4$ cm³.

Ergebnisse und Diskussion

In Tab. 1 sind die Meßwerte für ϵ_{12} und ω_2 angegeben. Tab. 2 enthält die Ergebnisse der Methode nach HALVERSTADT und KÜMLER. In Tab. 3 werden die nach den beiden Verfahren sich ergebenden π -Elektronendipolmomente miteinander verglichen.

Zum Vergleich ist in Tab. 3 auch ein theoretisch berechneter Wert für das Betain II angegeben. Als quantenmechanische Näherungsmethode wurde die eindimensionale Elektronengasmethode unter Einfluß von Elektronenabstoßung zugrundegelegt. Ohne Berücksichtigung der Elektronenabstoßung erhält man einen Wert von 26,6 D.

Nimmt man an, daß die π -Elektronen so verteilt sind, daß gerade eine positive Elementarladung am N-Atom und eine negative Elementarladung am O-Atom angeordnet sind, so erhält man einen Wert für μ_π von 26,8 D. Ein Vergleich dieses Wertes mit den Werten von Tab. 3 zeigt, daß für den Grundzustand eine weitgehende Ladungstrennung verwirklicht ist.

Messung 1		Messung 2	
$10^4 \omega_2$	ϵ_{12}	$10^4 \omega_2$	ϵ_{12}
0	2,2146	0	2,2210
0,3085	2,2163	0,1951	2,2224
0,4410	2,2173	0,4851	2,2233
0,7288	2,2184	0,6019	2,2248
1,0268	2,2193	0,9084	2,2260

Tab. 1. Gewichtsbruch und Dielektrizitätskonstante der Meßlösungen bei 20 °C.

μ_π (D)		
nach (6) I	nach (18) I	theoretisch II
Messung 1		18,7
$17,8 \pm 0,9$	$19,1 \pm 0,8$	
Messung 2		
$19,2 \pm 1,3$	$20,7 \pm 1,1$	

Tab. 3. Vergleich des gemessenen π -Elektronendipolmomentes von I mit dem berechneten π -Elektronendipolmoment von II.

	ϵ_1	v_1 cm ³ g ⁻¹	α	β cm ³ g ⁻¹	$10^{-3} P_{2,\infty}$ cm ³ Mol ⁻¹	R_D cm ³ Mol ⁻¹	μ D
Messung 1	2,2149 ^a $\pm 0,0002$	0,9673 ^c $\pm 0,0001$ ^b	46 ± 4 ^a	$(-1,3 \pm 0,3)$ ^b	$3,8 \pm 0,4$ ^d	165 ± 5 ^b	$13,3 \pm 0,7$ ^e
Messung 2	2,2221 ^a $\pm 0,0003$	0,9673 ^c $\pm 0,0001$ ^b	55 ± 6 ^a	$(-1,5 \pm 0,3)$ ^b	$4,5 \pm 0,5$ ^d	165 ± 5 ^b	$14,4 \pm 0,9$ ^e

^a berechnet nach (4) durch Ausgleichung nach der Methode der kleinsten Quadrate, vgl. E. STIEFEL, Einführung in die numerische Mathematik, B. G. Teubner, Stuttgart 1963, S. 52; R. ZURMÜHL, Praktische Mathematik, Springer-Verlag, Berlin 1957, S. 343.

^b abgeschätzte absolute Größtfehler.

^c v_1 bei 20 °C kann aus dem Wert der Dichte für reines Dioxan (W. D. KÜMLER, J. Am. Chem. Soc. **62**, 3292 [1940]) und dem aus Dichtemessungen bei verschiedenen Temperaturen am selben Lösungsmittel (C. P. SMYTH u. W. S. WALLS, J. Am. Chem. Soc. **54**, 2261 [1936]) ermittelten Temperaturkoeffizienten der Dichte berechnet werden.

^d absoluter Größtfehler, berechnet nach: $\Delta P_{2,\infty} = M_2 \cdot \Delta p_{2,\infty}$,

$$\Delta p_{2,\infty} = \left(\frac{3\alpha}{(\epsilon_1+2)^2} + \frac{\epsilon_1-1}{\epsilon_1+2} \right) \Delta v_1 + \left[\frac{6v_1\alpha}{(\epsilon_1+2)^2} + \left(\frac{1}{\epsilon_1+2} + \frac{\epsilon_1-1}{(\epsilon_1+2)^2} \right) (v_1 + |\beta|) \right] \Delta \epsilon_1 + \frac{3v_1}{(\epsilon_1+2)^2} \Delta \alpha + \frac{\epsilon_1-1}{\epsilon_1+2} \Delta \beta.$$

^e absoluter Größtfehler, berechnet nach: $\Delta \mu = 0,00641 \cdot [(P_{2,\infty} + R_D) \Delta T + T \Delta P_{2,\infty} + T \Delta R_D] / [(P_{2,\infty} - R_D) \cdot T]^{1/2}$.

Tab. 2. Auswertung der experimentellen Daten von Tab. 1.

Die Verfasser möchten an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. H. KUHN herzlich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit danken. — Die erforderlichen numerischen Rechnungen wurden auf der IBM 7090 des Deutschen Rechenzentrums, Darmstadt, durchgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung.