

NOUVEAU JOURNAL DE CHIMIE

VOLUME 5, NUMÉRO 10
OCTOBRE 1981

Code NJCHD 4 5 (10) 475-534
ISBN 2-222-96020-7

SOMMAIRE

COMMUNICATION

- H. C. Chang, C. P. Tang,
R. Popovitz-Biro, M. Lahav,
L. Leiserowitz (Rehovot) 475 *Reactions in molecular inclusion complexes. III. The reaction pathway of the photoaddition of acetophenone to deoxycholic acid as studied by X-Rays in a system undergoing a single crystal-single crystal transformation.*

ARTICLES

- J. L. Namy, P. Girard,
H. B. Kagan (Orsay),
P. E. Caro (Meudon) 479 *Smooth synthesis and characterization of divalent samarium and ytterbium derivatives.*
- M. Martin, J.-J. André,
J. Simon (Strasbourg) 485 *Organic solar cells based on metallophthalocyanine semiconductors.*
- A. Barak, I. Agranat (Jérusalem) 491 *Methylation of 6-methylpurine: pyrimidinoid and quinoid dimethylpurines.*
- M. C. Gennaro, P. Mirti (Turin) 495 *Meso-(2,3-butylenediamine) tetraacetic acid complexes of alkaline earth ions. Intramolecular exchange processes investigated by nuclear magnetic resonance technique.*
- M. C. Gennaro, P. Mirti,
M. Vallinotto (Turin) 501 *Meso-(2,3-butylenediamine) tetraacetic acid complexes of lead (ii) ion. Intramolecular exchange processes investigated by nuclear magnetic resonance technique.*
- R. Houriet (Lausanne),
H. Schwarz, W. Zummack (Berlin)
J. G. Andrade,
P. von R. Schleyer (Erlangen) 505 *α -VS β - protonation of pyrrole, furan, thiophene and cyclopentadiene. Gas phase proton and hydrogen affinities. The bishomocyclopropenyl cation.*
- H. Langhals (Fribourg) 511 *Ungewöhnliches polaritätsverhalten binärer flüssigkeitsgemische.*
- Z. B. Maksic (Heidelberg),
K. Rupnik (Zagreb) 515 *Semiempirical studies of core electron binding energy shifts. Part 8. Self-consistent charge (SCC-MO) calculations on nucleic acid bases and some related heterocyclic molecules.*
- J. L. Gras, M. Bertrand (Marseille) 521 *Étude de la cycloaddition des cétones aux allènes. III. Influence de la polarité du solvant sur la vitesse de la réaction et la distribution des produits. Proposition d'un mécanisme.*
- L. David (Aubière),
E. Guittet, J. Y. Lallemand (Paris),
J. C. Belœil (Palaiseau) 531 *Attribution complète du spectre de carbone-13 de la calcimycine.*

INDEX DES AUTEURS

I. Agranat.....	491	M. C. Gennaro.....	495	H. Langhals.....	511	H. Schwarz.....	505
J. G. Andrade.....	505		501	L. Leiserowitz.....	475	J. Simon.....	485
J. J. André.....	485	P. Girard.....	479	Z. B. Maksic.....	515	P. v. R. Schleyer..	505
A. Barak.....	491	J. L. Gras.....	521	M. Martin.....	485	C. P. Tang.....	475
J. C. Belœil.....	531	E. Guittet.....	531	P. Mirti.....	495	M. Vallinotto.....	501
M. Bertrand.....	521	R. Houriet.....	505		501	W. Zummack.....	505
P. E. Caro.....	479	H. B. Kagan.....	479	J. L. Namy.....	479		
H. C. Chang.....	475	M. Lahav.....	475	R. Popovitz-Biro..	475		
L. David.....	531	J. Y. Lallemand..	531	K. Rupnik.....	515		

On nous prie d'annoncer que la 19^e S.E.C.O. se déroulera du 9 au 15 mai 1982 dans la région de Grenoble. Les candidatures peuvent être adressées avant le 20 décembre 1981 à :

Claude Dupuy, U.E.R. de Chimie, U.S.M.G., B.P. n° 53 X, 38041 Grenoble Cedex.

UNGEWÖHNLICHES POLARITÄTSVERHALTEN BINÄRER FLÜSSIGKEITSGEMISCHE

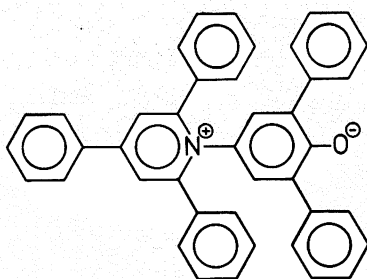
Heinz Langhals

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg.

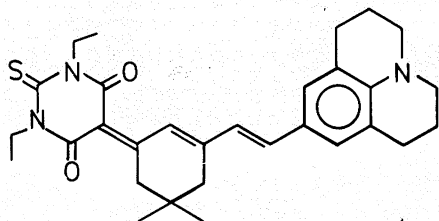
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br. (R.F.A.). Eingegangen am 30. März 1981.

ABSTRACT. — With mixtures of short-chain alcohols and dipolar aprotic solvents an elevation of polarity is observed within a definite composition range. By means of a two-parameter-equation it is shown, that in each case one component of the mixture affects the other with a virtual polarity, which is larger than the actual value. The results are interpreted using a donor-acceptor-model and applications are discussed.

Eine viel diskutierte Frage ist, wie man die Polarität einer Flüssigkeit quantitativ beschreiben kann¹⁻³. Da makroskopische physikalische Größen wie die Dielektrizitätskonstante oder der Brechungsindex nur verhältnismäßig grobe Polaritätsmaße darstellen²⁻⁴, sind in letzter Zeit eine Reihe rein empirischer Polaritätsskalen auf der Basis lösungsmittelabhängiger Prozesse entwickelt worden. Eine der heute am meisten angewendeten und umfassendsten Polaritätsskalen ist die von Dimroth und Reichardt entwickelte $E_T(30)$ -Skala^{1,5}, deren Grundlage die starke negative Solvatochromie des Pyridinium-N-phenolatbetains **1** ist.



1



2

Mit ihr können viele lösungsmittelabhängige Prozesse richtig beschrieben werden.

Für das Verständnis des Polaritäts-Phänomens ist wichtig, daß die üblicherweise verwendeten Polaritätsskalen untereinander und mit der $E_T(30)$ -Skala in linearer Korrelation stehen^{2,6,7}. Daher muß gefolgert werden, daß ein allgemein gültiges, bisher jedoch nur empirisch faßbares Polaritätsmaß besteht und daß mit einer dieser Skalen Polaritäts-Effekte repräsentativ untersucht werden können.

In vorangegangenen Arbeiten⁸⁻¹³ ist es gelungen, die Polaritäten binärer Flüssigkeitsgemische als Funktion ihrer Zusammensetzung mit Hilfe der universellen Zwei-Parameter-Gleichung (1):

$$P_G = E_D \cdot \ln \left(\frac{c_p}{c^*} + 1 \right) + P_G^0, \quad (1)$$

quantitativ zu beschreiben, in der P_G die Polarität der Lösung [für **1** gilt $P_G = E_T(30)$] und c_p die molare Konzentration der polaren Komponente ist [die Komponente mit dem größeren $E_T(30)$ -Wert]. E_D (Energiedurchgriff) und c^* (Erscheinungskonzentration) sind die Parameter der Gleichung⁸ und P_G^0 der P_G -Wert der reinen unpolaren Komponente. Die $E_T(30)$ -Werte, d. h. die molaren Anregungsenergien von **1**, werden aus λ_{\max} seiner Solvatochromiebande mit Hilfe von Gl. (2):

$$E_T(30) = 285900 [\text{kcal} \cdot \text{nm} \cdot \text{mol}^{-1}] \lambda_{\max}^{-1}, \quad (2)$$

berechnet. Die Gültigkeit von Gl. (1) ist bei zahlreichen binären Flüssigkeitsgemischen (bisher ca. 50)¹⁰ unter Verwendung verschiedener Polaritätsskalen¹¹ P_G nachgewiesen worden. Sie bestätigt außerdem die geläufige Anschauung, daß die Polarität eines binären Gemisches in den Grenzen der Polaritäten seiner beiden Komponenten liegt. In der Literatur sind ebenfalls in der überwiegenden Zahl der Fälle monotone Kurven bei Auftragung der Polarität gegen die Zusammensetzung binärer Gemische erhalten worden^{2,5,14}. Von Maksimovic, Reichardt und Spiric konnte jedoch bei Mischungen von z. B. Chloroform mit Ketonen, Sulfoxiden und Trialkylphosphaten beobachtet werden, daß in einem bestimmten Konzentrationsbereich die Polarität dieser binären Gemische größer als die der Einzelkomponenten ist¹⁷. Dies wurde als synergistisches Polaritätsphänomen bezeichnet^{2,17}.

Ergebnisse

Von dem oben beschriebenen üblichen Polaritätsverhalten weichen beispielsweise Gemische zwischen 1-Butanol und Nitromethan ab. Trägt man bei diesen die Polarität, z. B. als $E_T(30)$ -Wert, wie in Abbildung 1 gegen die Zusammensetzung auf, so werden Kurven erhalten, die durch ein Maximum verlaufen.

Das bedeutet, daß in einem bestimmten Konzentrationsbereich die Gemische polarer als die reinen Komponenten sind. Im folgenden wird dieses unerwartete Polaritätsverhalten mit Hilfe von Gl. (1) näher untersucht. Wie aus Abbildung 2a zu ersehen ist, liegt beim linken Ast der Kurve ($c_p < c_k$) von Abbildung 1 normales Verhalten eines Gemisches vor, das Gl. (1) erfüllt (teilweise gerader Kurvenverlauf in Abbildung 2a für das Gemisch 1-Butanol-Nitromethan).

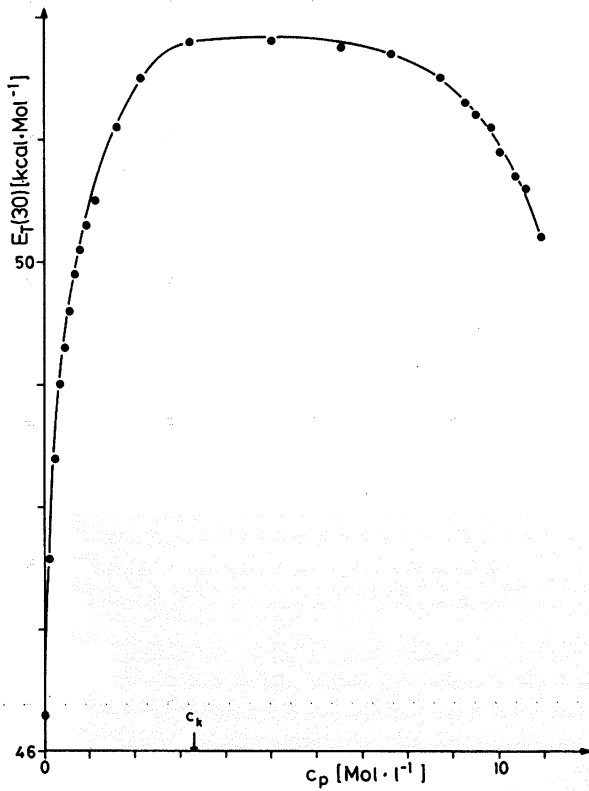


Abbildung 1. — Polarität des Gemisches 1-Butanol-Nitromethan als Funktion des Gehaltes an 1-Butanol.

Bemerkenswert ist jedoch, daß auch der rechte Ast der Kurve ($c_p > c_k$) in Abbildung 1 Gleichung (1) erfüllt (siehe Abbildung 2b). Die in diesem Konzentrationsbereich nach Gl. (1) erhaltene Gerade ist in Abbildung 2b dargestellt. c_p in Gl. (1) muß dann durch c_u , die Konzentration der unpolaren Komponente ersetzt werden (analog wird aus c_k dann c'_k). Die E_D - und c^* -Werte unterscheiden sich jedoch von den ersteren (siehe Tabelle). Im Bereich des rechten Astes von Abbildung 1 vergrößert also die als Reinsubstanz unpolare Komponente Nitromethan die Polarität der Mischung wie ein polarerer Zusatz. Eine Polaritätsüberhöhung wird nicht nur bei dem Gemisch 1-Butanol-Nitromethan beobachtet, sondern ist, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, für Mischungen zwischen aliphatischen Alkoholen mit etwa vier C-Atomen und dipolar aprotischen Lösungsmitteln¹⁵ typisch.

Diskussion der Ergebnisse

Das beschriebene ungewöhnliche Polaritätsverhalten von Gemischen zwischen Alkoholen und dipolar aprotischen Lösungsmitteln wird mit folgendem Modell interpretiert: Die Komponenten sind als typische Wasserstoffbrücken-Donatoren und -Akzeptoren bekannt, und es ist zu erwarten, daß derartige Wechselwirkungen die Eigenschaften der flüssigen Mischphasen beeinflussen. Die Polarität des Alkohols wird teils durch den unpolaren Alkylrest, teils durch die polare Alkoholfunktion bestimmt. Durch Zusatz des für sich allein weniger polaren Akzeptors wird die polare Donor-Akzeptor-Struktur forciert und führt zu der beobachteten Polaritätsüberhöhung. Der Akzeptor-Zusatz wirkt also wie der Zusatz einer polareren Komponente und findet seine quantitative Beschrei-

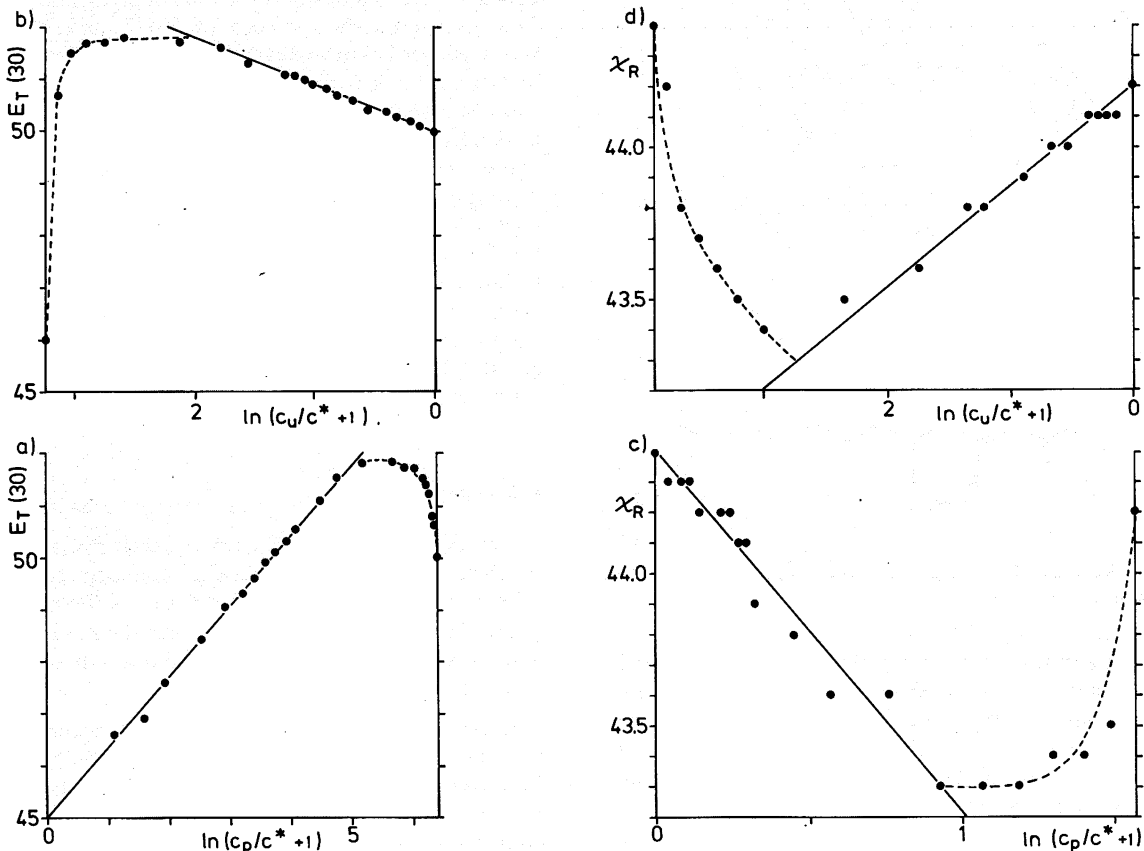


Abbildung 2. — Zusammenhang zwischen P_G und (a, c) $\ln(c_p/c^* + 1)$ bzw. (b, d) $\ln(c_u/c^* + 1)$ für die solvatochromen Farbstoffe 1 (a, b) und 2 (c, d) gelöst in 1-Butanol-Nitromethan.

Tabelle. — Polaritätsüberhöhungen binärer Flüssigkeitsgemische.

Gemisch ^a	Farbstoff	c^{*b}	E_D^c	r^d	n^e	$P_G^{e,f}$	$P_G^{\max g}$	$P_i^{c,h}$	$c_k^{b,i}$	$P_G(c_k)^{c,j}$	$APE^{c,k}$
Methanol-Acetonitril	1	0,06	1,83	0,998 38	31	46,0	55,5	57,0	19,8	56,6	1,1
Ethanol-Acetonitril	1	0,05	1,69	0,999 71	31	46,0	51,9	55,9	6,8	54,3	2,4
1-Hexanol-Acetonitril	1	0,08	1,08	0,997 86	29	46,0	48,8	—	—	—	—
Butandiol-1.4-Acetonitril	1	0,01	1,53	0,997 49	31	46,0	55,5	—	—	—	—
Methanol-DMF	1	0,70	3,55	0,997 45	31	43,8	55,5	—	—	—	—
Ethanol-DMF	1	0,61	2,78	0,997 92	31	43,8	51,9	53,2	13,8	52,6	0,7
1-Butanol-DMF	1	1,64	3,20	0,999 35	30	43,8	50,2	50,3	8,7	50,3	(0,1)
Ethanol-DMSO	1	2,69	3,95	0,997 94	30	45,0	51,9	52,9	13,8	52,4	0,5
1-Butanol-DMSO	1	4,29	4,93	0,994 75	30	45,0	50,2	51,2	7,7	50,6	0,4
Methanol-Nitromethan	1	0,01	1,66	0,999 47	29	46,3	55,5	59,3	7,4	55,8	0,3
Ethanol-Nitromethan	1	0,03	1,41	0,997 04	30	46,3	51,9	55,2	6,9	54,0	2,1
1-Butanol-Nitromethan	1	0,02	1,33	0,999 24	31	46,3	50,2	54,7	3,3	51,8	1,6
(Nitromethan-1-Butanol ^l)	1	0,75	0,87	0,998 31	31	50,2	46,3	53,0	3,7	51,8	1,6
Ethanol-TMU	1	0,81	3,51	0,999 25	31	41,0	51,9	—	—	—	—
1-Butanol-TMU	1	0,91	3,56	0,999 36	31	41,0	50,2	—	—	—	—
1-Butanol-Nitromethan	2	2,86	-1,15	-0,987 76	31	44,4	44,2	42,6	4,4	43,3	-0,9
(Nitromethan-1-Butanol ^l)	2	0,40	-0,27	-0,993 82	31	44,2	44,4	43,2	5,6	43,3	-0,9

^a Die polarere Komponente ist zuerst aufgeführt; ^b in mol.l⁻¹; ^c in kcal.mol⁻¹; ^d Korrelationskoeffizient nach Gl.(1); ^e Anzahl der Meßpunkte; ^f Polarität der unpolaren Komponente; ^g Polarität der polaren Komponente; ^h Virtuelle Polarität (siehe Text); ⁱ Kritische Konzentration; ^j Maximale Polarität (bei c_k); ^k siehe Text; ^l Inverses Gemisch.

bung in Gl. (1). Ist aber bei c_k das Polaritäts maximum erreicht, dann wirkt ein weiterer Zusatz an der weniger polaren Komponente nur noch verdünnend und man beobachtet schließlich das normale Verhalten ⁸ eines binären Gemisches. Wie aus Abbildung 2 zu ersehen ist, übt die eine Komponente des binären Gemisches jeweils auf die andere bis zu den Konzentrationen c_k bzw. c_k' eine größere polaritätssteigernde Wirkung aus, als nach den Polaritäten der Reinsubstanzen zu erwarten ist. Sie täuschen im Bereich $c_p < c_k$ bzw. $c_u < c_k'$ eine erhöhte Polarität vor, die im folgenden virtuelle Polarität, P_i genannt wird und deren Berechnung Gl. (1) gestattet, wenn man für c_p bzw. c_u die molaren Konzentrationen der reinen polaren bzw. unpolaren Komponente einsetzt. Sie sind ebenfalls aus der Tabelle zu ersehen. Gegenüber Nitromethan z. B. übt 1-Butanol eine Polarität etwa in der Stärke von Propan-1.2-diol aus, und Nitromethan wirkt auf 1-Butanol wie Butan-1.3-diol. In der Tabelle ist noch die absolute Polaritätserhöhung APE angegeben. Das ist der Betrag, um den die binäre Mischung bei c_k polarer ist als die polarere Komponente.

Bei der $E_T(30)$ -Skala, Farbstoff 1, tritt auch in den polarsten bekannten Lösungsmitteln keine Umkehr der Solvatochromie auf ¹ (Übergang von negativer zu positiver Solvatochromie). Da bei den untersuchten Mischungen selbst diese Polaritätswerte im Bereich von c_k bei weitem noch nicht erreicht werden, ist das beobachtete Phänomen eindeutig ein Effekt des Mediums und nicht des Farbstoffs. Ein weiteres Indiz dafür ist, daß das ungewöhnliche Polaritätsverhalten nicht nur bei der $E_T(30)$ -Skala auftritt, sondern auch, wie aus Abbildung 2 c und d zu ersehen ist, bei der Brooker- χ_R -Skala, Farbstoff 2, zu beobachten ist. Außerdem sind die experimentell bestimmten Konzentrationen c_k bei beiden Polaritätsskalen etwa gleich groß. Diese Übereinstimmungen sind bemerkenswert, da gerade bei der χ_R -Skala Abweichungen von der linearen Korrelation mit den anderen Polaritätsskalen beobachtet wurden ^{2, 7, 16}.

Weitere Einblicke bietet die Untersuchung des Kettenlängen-Einflusses der Alkohol-Komponente auf die absolute Polaritätserhöhung bzw. den Unterschied zwischen tatsächlicher und virtueller Polarität. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, werden die stärksten Polaritätsüberhöhungen (APE bzw. $P_i - P_G^{\max}$) bei Alkoholen mit zwei bis vier C-Atomen beobachtet (vgl. z. B. Ethanol-Acetonitril, Ethanol-Nitromethan und 1-Butanol-Nitromethan). Beim kürzerkettigen Methanol sinkt dieser Effekt (z. B. Methanol-Acetonitril und Methanol-Nitromethan) und er verschwindet ganz bei langkettigen Alkoholen (1-Hexanol-Acetonitril). Bei dem zweiwertigen Alkohol Butan-1.4-diol (im Gemisch mit Acetonitril) findet man keine Polaritätsüberhöhung. Dieses Ergebnis kann so verstanden werden, daß bei kürzerkettigen oder mehrwertigen Alkoholen bereits polare Strukturen vorherrschen und deshalb zu einer Polaritätsüberhöhung verhältnismäßig starke Akzeptoren notwendig sind. Bei Alkoholen mit einer Kettenlänge um C₄ sollte die Polarität vom wenig polaren Alkan-Rest und der Alkohol-Funktion gleichermaßen beeinflußt werden. In diesem Falle steht zu erwarten, daß die Polarität sehr effizient erhöht werden kann, selbst wenn nur verhältnismäßig schwach wirkende Akzeptoren zugesetzt werden. Bei langkettigen Alkoholen überwiegt schließlich der Einfluß der ausgesprochen wenig polaren Alkankette.

Mit dieser Deutung des Polaritätsverhaltens steht die Beobachtung im Einklang, daß die Polaritätsüberhöhung bei Verwendung von stark polaren dipolar aprotischen Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Nitromethan verhältnismäßig groß ausfällt, während sie bei weniger polaren Akzeptoren wie DMSO oder DMF deutlich geringer ist. Bei dem noch weniger polaren Tetramethylharnstoff (TMU) wird schließlich keine Polaritätsüberhöhung mehr beobachtet.

Der beschriebene Effekt der Polaritätsüberhöhung hat für präparative Arbeiten und auch mechanistische Untersuchungen Konsequenzen, die an dieser Stelle nur kurz gestreift

werden sollen. So ist z. B. bekannt², daß schon geringfügige Zusätze von dipolar aprotischen Lösungsmitteln zu polar protischen beträchtliche Reaktivitäts- und Ausbeutesteigerungen bewirken können. Diese bisher nicht in vollem Umfang verstandene Beobachtung könnte mit dem vorgestellten Modell in Zusammenhang stehen. Außerdem besteht die Möglichkeit, aus wenig polaren Komponenten Mischungen herzustellen, die hochpolar sind. Solche Mischungen könnten bei Synthesen eingesetzt werden, bei denen reine polare Lösungsmittel stören. Ein Ziel wäre z. B., Lösungsmittelgemische zu erhalten, die polarer als Wasser sind. Weiterhin sind die vorliegenden Ergebnisse von Bedeutung für die Modifikation der Eigenschaften von Polymeren. Diese Probleme sind z. Zt. noch in Arbeit und werden an anderer Stelle behandelt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Herrn Prof. Rüdhardt wird für die Unterstützung der Arbeit gedankt.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Farbstoffe 1 und 2 sind nach Lit.-Angaben synthetisiert worden^{5,7}. Die Bestimmung von E_D und c^* von Gl. (1) ist bei 25°C mit Hilfe des UV-Spektrometers DMR 21 der Fa. Zeiss völlig analog zu Lit.⁸ ausgeführt worden. Die Berechnung der publizierten Daten erfolgte mit Hilfe des Rechenprogramms POLAR⁸ am Rechenzentrum der Universität Freiburg.

LITERATUR

- ¹ C. Reichardt, *Angew. Chem.*, **91**, 119 (1979).
- ² C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1979.
- ³ I. A. Koppel und V. A. Palm, in N. B. Chapman und J. Shorter, *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Plenum Press, London, 203-280 (1973).
- ⁴ S. Brownstein, *Can. J. Chem.*, **38**, 1590 (1960).
- ⁵ K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **661**, 1 (1963).
- ⁶ A. H. Fainberg und S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2770 (1956).
- ⁷ L. G. S. Brooker, A. C. Craig, D. W. Heseltine, P. W. Jenkins und L. L. Lincoln, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2443 (1964).
- ⁸ H. Langhals, *Nouv. J. Chim.*, **5**, 97 (1981).
- ⁹ H. Langhals, *Z. Analyt. Chem.*, **305**, 26 (1981).
- ¹⁰ H. Langhals, *Z. Analyt. Chem.* (im Druck).
- ¹¹ H. Langhals, *Chem. Ber.* (im Druck).
- ¹² H. Langhals, D.B.P. Nr. 3043 897.2 eingereicht.
- ¹³ H. Langhals, D.B.P. Nr. 3043 984.0 eingereicht.
- ¹⁴ H. Langhals, E. Fritz und I. Mergelsberg, *Chem. Ber.*, **113**, 3662 (1980).
- ¹⁵ A. J. Parker, *Advances in Physical Organic Chemistry*, **5**, 173 (1967).
- ¹⁶ K. Schwetlick, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*, V.E.B., Berlin, 143-174 (1971).
- ¹⁷ z. B. Maksimović, C. Reichardt und A. Spirić, *Z. Analyt. Chem.*, **270**, 100 (1974).