

44. Korrelation der (CH)-Streck-Frequenzen des Azulens mit der Ladungsordnung

von A. van Tets¹⁾ und Hs. H. Günthard

(14. XII. 62)

1. Einleitung. – Im Rahmen der halb empirischen Theorien der Zustände von π -Elektronensystemen sind eine Reihe von Untersuchungen veröffentlicht worden, welche das Bestehen eines Zusammenhangs zwischen der Ladungsordnung oder anderen quantenchemischen Grössen einerseits und der Frequenz gewisser Gruppenschwingungen andererseits zum Gegenstand haben.

BAUDET, BERTHIER & PULLMAN²⁾ und weitere Autoren³⁾ untersuchten in verschiedenen Verbindungen den Zusammenhang zwischen Bindungsordnung p_{CO} (bond order) der Carbonylgruppe und deren Absorptionsfrequenz um 1700 cm^{-1} , wobei im wesentlichen eine lineare Korrelation gefunden wurde.

BADGER & MORITZ⁴⁾ untersuchten die CH-Streckschwingungen der Methylgruppen an polycyclischen Aromaten und schlugen einen qualitativen Zusammenhang zwischen den Spektren in der $3000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ Region und der freien Valenzzahl F_i des substituierten aromatischen Kohlenstoffatoms in der Grundmolekel vor.

MASON⁵⁾ studierte die $\nu(\text{NH})$ -Frequenz bei primären Aminen in Funktion der Stellung der Aminogruppe und versuchte die Frequenz der Gruppenschwingungen $\nu_s(\text{NH}_2)$ und $\nu_a(\text{NH}_2)$ in Korrelation mit den N–H-Streckschwingungs-Kraftkonstanten, dem H–N–H-Bindungswinkel, dem «s»-Charakter des Stickstoff-Hybridorbitals der N–H-Bindung und der π -Elektron-Ladungsordnung des Stickstoffatoms an der Aminogruppe zu bringen. Von den Aromaten untersuchte er in diesem Zusammenhang Amino-Pyridazin-, -Pyrimidin-, -Pyrazin- und -*as*-Triazin-Derivate mit oder ohne Methylgruppen an den Kohlenstoffatomen. Er stellte u. a. fest, dass die Kraftkonstante der N–H-Streckschwingung steigt bei abnehmender Ladungsordnung auf dem Stickstoffatom der Aminogruppe und hiermit eine Zunahme der $\nu_s(\text{NH}_2)$ - und $\nu_a(\text{NH}_2)$ -Frequenzen verbunden ist.

Unseres Wissens wurde bisher keine Untersuchung über eine Korrelation der Frequenz der Gruppenschwingung $\nu(\text{CH})$ mit der Ladungsordnung in aromatischen Verbindungen bekannt.

Beim Studium der Infrarotspektren von Deuterium-Isotopisomeren des Azulens stellten wir fest, dass sich die beobachteten⁶⁾ $\nu(\text{CH})$ -Absorptionsbanden den Schwingungen $\nu^{(\text{CH})}(a_1)$ und $\nu^{(\text{CH})}(b_1)$ einzelner Sätze äquivalenter Wasserstoffatome zu-

¹⁾ Teile der Dissertation von A. VAN TETS, ETH Zürich.

²⁾ J. BAUDET, G. BERTHIER & B. PULLMAN, J. Chim. phys. 54, 282 (1957).

³⁾ Vgl. z. B.: A. STREITWIESER, Molecular Orbital Theory for organic Chemists, John Wiley and Sons, Inc., New York-London 1961, S. 235.

⁴⁾ G. M. BADGER & A. G. MORITZ, Spectrochim. Acta 9, 672 (1959).

⁵⁾ S. F. MASON, J. chem. Soc. 1958, 3619.

⁶⁾ A. VAN TETS & Hs. H. GÜNTHARD, bei Spectrochim. Acta eingereicht.

ordnen lassen. Dabei blieben mehrere Alternativen hinsichtlich Zuordnung der experimentell festgestellten Banden zu den Stellungen 2 oder 6 bzw. (4,8) oder (5,7) offen. Es liegt nahe, durch Annahme einer Korrelation zwischen der Frequenz von $\nu^{(\text{CH})}(a_1)$ bzw. $\nu^{(\text{CH})}(b_1)$ und der Ladungsordnung der π -Zentren eine Wahl unter diesen Alternativen vorzunehmen.

Das Verfahren, die $\nu(\text{CH})$ -Absorptionsbanden mit bestimmten atomaren Positionen in Verbindung zu bringen, ist sinnvoll anwendbar bei nicht mehr als schwacher Kopplung dieser Schwingungen untereinander und mit anderen Schwingungsarten. Diese Voraussetzung ist gemäss oben genannten Infrarotspektren eindeutig erfüllt.

Andererseits gibt Azulen als nicht alternierende aromatische Verbindung eine aussergewöhnliche Möglichkeit, Zusammenhänge zwischen verschiedenen experimentellen Grössen mit den mittels einfacher MO-Theorien abgeschätzten Ladungsordnungen zu studieren. HEILBRONNER⁷⁾ gab eine qualitative Übersicht über die zu erwartenden stellungsmässigen Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit bei verschiedenen Substitutionsmechanismen anhand von Ladungsordnungen und anderen berechneten LCAO-MO-Grössen in Azulen. SCHNEIDER *et al.*⁸⁾ verglichen die «chemische Verschiebung» für Protonen mit den entsprechenden von PARISER⁹⁾ berechneten Ladungsordnungen. Der Vergleich ist nur für 5- und 7-Ring separat betrachtet befriedigend.

2. Ergebnis. – 2.1. Aus der Untersuchung der Einkristall- und Lösungs-Spektren von Azulen und dessen Isotop-Isomeren d_2 -(1,3), d_6 -(2,4,5,6,7,8) und d_8 resultierte die in der Tabelle angegebene Zuordnung der $\nu(\text{CH})$ -Gruppenschwingungen bei Azulen⁶⁾.

(CH)-Streckfrequenzen des Azulens

Schwingungstypus	(s)	(sol. CS ₂)	Schwingungstypus	(s)	(sol. CS ₂)
$\nu_{26} \nu^{(\text{C-H})}(b_1)(A_u)$	2991 cm ⁻¹	3007 cm ⁻¹	$\nu_3 \nu^{(\text{C-H})}(a_1)(B_u)$	3041 cm ⁻¹	3059 cm ⁻¹
$\nu_5 \nu^{(\text{C-H})}(a_1)(B_u)$	3002	3007	$\nu_2 \nu^{(\text{C-H})}(a_1)(B_u)$	3057	3074
$\nu_4 \nu^{(\text{C-H})}(a_1)(B_u)$	3013	3024	$\nu_{24} \nu^{(\text{C-H})}(b_1)(A_u)$	3070	3083
$\nu_{25} \nu^{(\text{C-H})}(b_1)(A_u)$	3032	3044	$\nu_1 \nu^{(\text{C-H})}(a_1)(B_u)$	3075	3091

Versucht man, diese Grundtöne den $\nu(\text{CH})$ -Gruppenschwingungen in den Positionen 1 bis 8 zuzuordnen, so lassen sich vorerst auf Grund von Infrarotspektren lediglich die Grundschnwingungen $\nu_1^{(\text{CH})}(a_1)$ und $\nu_{24}^{(\text{CH})}(b_1)$ dem (1,3)-Satz zuschreiben. Sodann ergibt die spektroskopische Diskussion einen Zusammenhang der 2- und 6-Stellungen mit $\nu_2^{(\text{CH})}(a_1)$ und $\nu_4^{(\text{CH})}(a_1)$, bzw. der (4,8)- und (5,7)-Stellungen mit $\nu_3^{(\text{CH})}(a_1)$, $\nu_{25}^{(\text{CH})}(b_1)$ und $\nu_5^{(\text{CH})}(a_1)$, $\nu_{26}^{(\text{CH})}(b_1)$; jedoch schien keine Verfeinerung dieses Befundes möglich.

2.2. Nimmt man das Bestehen eines monotonen Zusammenhangs zwischen der Ladungsordnung auf den π -Zentren 1 bis 8 mit der Frequenz der A_1 - oder B_1 -Wasserstoffstreckschwingungen an, so ergibt sich nachstehende Figur, in welcher die Einkristallfrequenzen verwendet sind. Die Lösungsfrequenzen ergeben konsistente

⁷⁾ E. HEILBRONNER in: *Non-Benzenoid Aromatic Compounds*, Editor D. GINSBURG, New York-London 1959, S. 269.

⁸⁾ W. G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN & J. A. POPLE, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 3497 (1958).

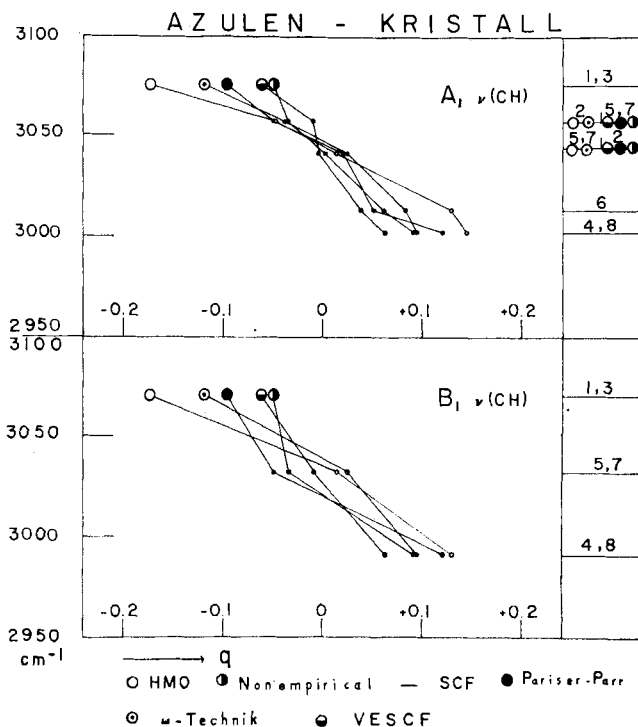
⁹⁾ R. PARISER, *J. chem. Physics* **25**, 1112 (1956).

Figuren. Die mit verschiedenen Methoden berechneten Ladungsordnungen¹⁰⁾ q (HMO, ω -Technik, PARISER-PARR (PP), VESCF und non empirical SCF) ergeben voneinander verschiedene Zusammenhänge. Diese sind für die Stellungen (1,3), (4,8) und 6 konsistent bei der A_1 - und der B_1 -Klasse. Jedoch fallen die Zuordnungen für die 2- bzw. (5,7)-Stellung widersprechend aus:

		Version 1			
Methoden	q_2	Stellung 2 (a_1)	q_5	Stellung (5,7) (a_1)	(b_1)
HMO	-0,047		+0,014		
ω	-0,048	3057 cm^{-1}	+0,025	3041 cm^{-1} ;	3032 cm^{-1}

		Version 2			
Methoden	q_2	Stellung 2 (a_1)	q_5	Stellung (5,7) (a_1)	(b_1)
PP	+0,021		-0,049		
VESCF	-0,004	3041 cm^{-1}	-0,009	3057 cm^{-1} ;	3032 cm^{-1}
SCF	+0,003		-0,034		

Aus spektroskopischen Gründen¹¹⁾ sind die zum (5,7)-Satz gehörigen $\nu(a_1)$ - und $\nu(b_1)$ -Töne nahe beieinander zu erwarten. Dieser Bedingung genügt Version 1.



¹⁰⁾ A. STREITWIESER, *loc. cit.*³⁾, S. 457.

¹¹⁾ Ersichtlich an den Banden des Satzes (1,3).

Nimmt man diese Korrelation als richtig an, so ergibt sich ausnahmslos für alle Methoden, dass die $\nu(\text{CH})$ -Frequenz mit wachsender negativer Ladung steigt, und zwar ca. 400 cm^{-1} pro Elementarladung. Zur Ladungsordnung 0 gehört eine Frequenz von ca. 3040 cm^{-1} . Tatsächlich findet man für alternierende aromatische Systeme oft $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen bei ca. 3030 cm^{-1} ¹²⁾. Eine Korrelation zwischen Ladungsordnung und $\nu(\text{CH})$ -Frequenz dürfte demzufolge bei Systemen mit betragsmässig hohen Ladungsordnungen sinnvoll sein.

Indessen spielen zweifellos ausser der Ladungsordnung zahlreiche weitere dynamische Eigenschaften in den $\nu(\text{CH})$ -Spektren eine wichtige Rolle. Dies ist anhand der $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen¹³⁾ des Naphtalins ersichtlich, bei welchem die Ladungsordnungen nahe bei Null liegen:

$\nu(\text{CH})$:	$\nu_1(a_{1g})$	$\nu_2(a_{1g})$	$\nu_3(b_{1g})$	$\nu_4(b_{1g})$	$\nu_5(b_{2u})$	$\nu_6(b_{2u})$	$\nu_7(b_{3u})$	$\nu_8(b_{3u})$
cm^{-1} :	3055	3004	3025	2980	3065	3055	3090	3005

Die Normalkoordinatenanalyse der Naphtalinschwingungen ergibt (bei Annahme gleicher Kraftkonstanten¹⁴⁾ für α - und β -CH-Gruppen), dass die weite Streuung der $\nu(\text{CH})$ -Frequenz hauptsächlich kinematischen Ursprungs ist.

Wir danken der Direktion der Gesellschaft KONINKLIJKE OLIE/SHELL für ein Stipendium (A. v. T.) sowie der HOFFMANN-LA ROCHE AG und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekte Nr. 1284 und 1948) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

SUMMARY

Using the results of an analysis of the vibrational spectra of azulene and three deuterated modifications of it, the establishment of a correlation between charge order, calculated from different theoretical treatments, and the CH-stretching frequencies of light azulene has been attempted. A monotone relationship has been found for each type (A_1 and B_1) of these vibrations, the frequency increasing with enlarging negative charge order.

Laboratorium für physikalische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

¹²⁾ L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen & Co., Ltd., London; John Wiley & Sons, Inc., New York 1954, S. 55.

¹³⁾ H. LUTHER & H. J. DREHWITZ, *Z. Elektrochem.* **66**, 546 (1962).

¹⁴⁾ D. E. FREEMAN & I. G. ROSS, *Spectrochim. Acta* **16**, 1393 (1960); D. B. SCULLY & D. H. WHIFFEN, *ibid.* **16**, 1409 (1960).