

### 139. Zur Frage der Ladungsverteilung in ionischen $\pi$ -Systemen

von Klaus Müllen

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule  
CH-8006, Zürich

(25. III. 76)

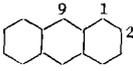
**On the Charge Distribution in Ionic  $\pi$ -Systems – Summary.** The charge distribution in the anthracene dianion and dication is investigated by means of  $^{13}\text{C}$ -NMR. spectroscopy and compared with the spin density distribution in the corresponding radical ions. It appears that the excess charge in the dianion is distributed in a highly non-uniform manner and that, quite surprisingly, the quaternary carbon atoms bear positive charges. These findings can be rationalized by means of MO-models.

Von den ionischen Derivaten cyclischer  $\pi$ -Systeme – Dikation, Radikalkation, Radikalanion und Dianion – beansprucht die Darstellung der diamagnetischen Verbindungen besonderes Interesse, da sie eine gezielte Transformation zwischen  $4n + 2$ - und  $4n$ - $\pi$ -Elektronenstrukturen erlaubt [1]. Die auftretende Ladungsverteilung – zentrale Frage bei einer Interpretation des jeweiligen Bindungsverhaltens – haben wir am Beispiel des Anthracens (**1**) und seiner Ionen untersucht.

Das Dianion (**1**)<sup>2-</sup> wurde nach der üblichen Technik durch Reduktion mit Lithium in Tetrahydrofuran [2] [3], das Dikation (**1**)<sup>2+</sup> durch Oxydation mit Antimonpentafluorid in Chlorosulfurylfluorid [4] hergestellt und jeweils  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR.-spektroskopisch vermessen. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenzen sowie die bekannten Hyperfeinkopplungskonstanten der Radikale (**1**)<sup>•</sup> und (**1**)<sup>•-</sup> sind zusammen mit den für (**1**)<sup>2-</sup> und (**1**)<sup>2+</sup> anhand eines CNDO-Verfahrens [5] berechneten  $\pi$ -Ladungsdichten in Tabelle 1 zu finden.

Eine Gegenüberstellung theoretischer und experimenteller Befunde geht sinnvollerweise von den  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen aus, da diese im Gegensatz zu den analogen  $^1\text{H}$ -Parametern kaum auf Ringstromeffekte ansprechen [6] und somit weitgehend den Ladungseinfluss widerspiegeln [3]. Der enge Bereich der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen in **1** gilt bekanntlich als Beleg für das Vorliegen einer uniformen Ladungsverteilung [7], wie sie für neutrale alternierende  $\pi$ -Systeme vorausgesagt wird [8]. Bemerkenswert an den vergleichbaren Resonanzfrequenzen in (**1**)<sup>•-</sup> ist einerseits die grosse Relativverschiebung der Signale (ca. 75 ppm) und andererseits die Tatsache, dass das Signal der quaternären Zentren (C(11)) um 20 ppm nach tieferem Feld verschoben wird, dass C(11) also trotz Erhöhung der Elektronenladung eine zunehmende Entschirmung erfährt. Nimmt man eine Proportionalität zwischen den  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen und den jeweiligen  $\pi$ -Ladungsdichten an, wie sie für eine Reihe von monocyclischen  $\pi$ -Systemen (mit  $D_{nh}$ -Symmetrie) gesichert ist [9] [10], so kommt man zu folgendem Schluss: nicht nur ist die Ladungsverteilung in (**1**)<sup>•-</sup> sehr ungleichmässig, vielmehr führt die Transformation (**1**)  $\rightarrow$  (**1**)<sup>•-</sup> in dem

Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebungen<sup>a)</sup> für Anthracen (**1**), Anthracen-Dianion (**1**)<sup>••</sup> und Anthracen-Dikation (**1**)<sup>++</sup>

	C(1) (C(4), C(5), C(8))	C(2) (C(3), C(6), C(7))	C(9) (C(10))	C(11) (C(12), C(13), C(14))
$\delta_{\text{C}}$ ( <b>1</b> ) <sup>b)</sup>	130,1	125,5	132,6	132,2
$\delta_{\text{C}}$ ( <b>1</b> ) <sup>••c)</sup> d)	101,1	114,2	75,1	150,0
$\delta_{\text{C}}$ ( <b>1</b> ) <sup>++e)</sup> e)	165,1	153,5	187,1	139,4
$\Delta\delta_{\text{C}}$ [( <b>1</b> ) – ( <b>1</b> ) <sup>••</sup> ]	29,0	11,3	57,5	–17,8
$\Delta\delta_{\text{C}}$ [( <b>1</b> ) – ( <b>1</b> ) <sup>++</sup> ]	–35,0	–28,0	–54,5	–7,2
$\Delta\delta_{\text{H}}$ [( <b>1</b> ) – ( <b>1</b> ) <sup>••</sup> ] f)	4,61	3,18	6,56 [2]	
$\Delta\delta_{\text{H}}$ [( <b>1</b> ) – ( <b>1</b> ) <sup>++</sup> ]	–0,34	–0,63	–0,35 [4]	
$q_{\pi}$ ( <b>1</b> ) <sup>••j)</sup>	1,24	1,13	1,46	0,89
$q_{\pi}$ ( <b>1</b> ) <sup>++</sup>	0,78	0,87	0,57	1,05
$\Delta\delta_{\text{C}}$ [( <b>1</b> ) – ( <b>1</b> ) <sup>••</sup> ] g)	40,0	20,5	73,5	–16,3
$\Delta\delta_{\text{C}}$ [( <b>1</b> ) – ( <b>1</b> ) <sup>++</sup> ]	–34,8	–20,3	–68,7	9,5
$\Delta\delta_{\text{H}}$ [( <b>1</b> ) – ( <b>1</b> ) <sup>••</sup> ] h)	2,61	1,37	4,91	
$\Delta\delta_{\text{H}}$ [( <b>1</b> ) – ( <b>1</b> ) <sup>++</sup> ]	–2,33	–1,37	–4,59	
$a_{\text{H}}$ ( <b>1</b> ) <sup>••i)</sup>	2,74	1,51	5,34 [14]	
$a_{\text{H}}$ ( <b>1</b> ) <sup>++i)</sup>	3,06	1,38	6,53 [14]	

a) Alle Werte in ppm, bezogen auf Tetramethylsilan.

b) Entnommen aus G. C. Levy & G. L. Nelson, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, p. 100, Wiley-Interscience, 1972.

c) Tetrahydrofuran- $d_8$  als interne Referenz, Umrechnung auf TMS mit Hilfe der bekannten Inkremente: E. Breitmaier, G. Jung, W. Voelter & L. Pohl, Tetrahedron 29, 2485 (1973).

d) Zuordnung durch selektive  $^1\text{H}$ -Entkopplung. Die relative Zuordnung der Signale von C(1) und C(2) in (**1**)<sup>++</sup> ist experimentell nicht gesichert.

e) Aceton- $d_6$  als externe Referenz.

f) Die hier gefundenen  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen für (**1**)<sup>••</sup> stimmen mit denjenigen in [2] im Rahmen der Messgenauigkeit überein: vgl. aber F. Gerson, K. Müllen & E. Vogel, Angew. Chem. 83, 1014 (1971); die dort angegebenen Werte konnten nicht reproduziert werden.

g) Berechnet nach  $\delta_{\text{C}} = K_{\text{C}} \cdot \Delta q_{\pi}$  mit  $K_{\text{C}} = 160$  ppm/Elektronenladung und mit  $q_{\pi}(\text{1}) = 1$ .

h) Berechnet nach  $\delta_{\text{H}} = K_{\text{H}} \cdot \Delta q_{\pi}$  mit  $K_{\text{H}} = 10,7$  ppm/Elektronenladung und mit  $q_{\pi}(\text{1}) = 1$ .

i) Kopplungskonstanten in Gauss (1 Gauss =  $10^{-4}$  Tesla).

j) Werte gerundet.

alternierenden  $\pi$ -System zum Auftreten einer positiven Ladung an bestimmten Zentren. Der Bereich der chemischen Verschiebungen im komplementären Dikation (**1**)<sup>++</sup> ist kleiner, zudem werden alle Signale nach tieferem Feld verschoben.

Die Tatsache, dass die ESR.-spektroskopisch gemessene Spindichtevertellung im Radikalanion (**1**)<sup>•</sup> mit der NMR.-spektroskopisch gemessenen Ladungsverteilung in (**1**)<sup>••</sup> übereinstimmt, erklärt sich bereits im Rahmen eines einfachen Einelektronen-MO-Modells: die AO-Koeffizienten des obersten besetzten Orbitals bestimmen die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Überschussladung an den einzelnen Zentren. Der Übergang zu einem Mehrelektronen-Modell bewirkt nicht ein weiteres «Verschmieren» der Ladung, wie es aus Gründen der Elektronenabstossung plausibel wäre, sondern führt im Dianion (**1**)<sup>••</sup> zu einer ausgeprägt positiven Ladung an Zentren mit kleinem AO-Koeffizient. Diesem Phänomen entspricht das Auftreten einer negativen Spindichte in Radikalanionen aufgrund von  $\pi/\pi$ -Polarisation. Im Vergleich von

Dianion ( $\mathbf{1}^{--}$ ) und Dikation ( $\mathbf{1}^{++}$ ) fällt auf, dass die grösste Überschussladung in ( $\mathbf{1}^{--}$ ) an denjenigen Zentren zustandekommt, die in ( $\mathbf{1}^{++}$ ) am stärksten positiviert sind. Dies stellt eine experimentelle Bestätigung für die «Paar»-Eigenschaften der Molekelorbitale in alternierenden  $\pi$ -Systemen dar, die bereits im Vergleich der Radikalionen ( $\mathbf{1}^{\cdot-}$ ) und ( $\mathbf{1}^{\cdot+}$ ) zum Ausdruck kommt [11].

Aufgrund der  $^1\text{H}$ -Resonanzfrequenzen in ( $\mathbf{1}^{--}$ ) und ( $\mathbf{1}^{++}$ ), im besonderen aus der überraschend grossen Hochfeldverschiebung im Dianion und kleinen Tieffeldverschiebung im Dikation, ist die Existenz einer gemeinsamen Proportionalitätskonstanten für die Beziehung zwischen chemischer Verschiebung und Ladungsdichte [12] in Frage gestellt worden [2] [4]. Ein Vergleich der experimentellen und berechneten  $^1\text{H}$ -Signalverschiebungen in Tabelle 1 bestätigt diese Folgerung nicht. Vielmehr lässt die Abweichung zwischen diesen Werten von *ca.*  $-2$  ppm in ( $\mathbf{1}^{--}$ ) und  $+2$  ppm in ( $\mathbf{1}^{++}$ ) auf die Existenz eines paramagnetischen Ringstroms schliessen, der im  $12\pi$ -Dikation und  $16\pi$ -Dianion eine Hochfeldverschiebung der  $^1\text{H}$ -Resonanzen um *ca.* 2 ppm bewirkt.

Die Absorption der Protonen im Naphthalin-Dianion bei sehr hohem Feld ( $\delta = 1,36$  bzw.  $3,16$  ppm) [13] lässt sich analog zu den Verhältnissen in ( $\mathbf{1}^{--}$ ) deuten.

Herrn Prof. J. F. M. Oth danke ich für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. H. Baumann für die freundliche Überlassung von MO-Programmen sowie für anregende Diskussionen. Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gilt mein Dank für finanzielle Unterstützung.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. F. M. Oth, K. Müllen, H. Königshofen, M. Mann, Y. Sakata & E. Vogel, *Angew. Chem.* **86**, 232 (1974); J. F. M. Oth, D. M. Smith, U. Prange & G. Schröder, *Angew. Chem.* **85**, 352 (1973).
- [2] R. G. Lawler & C. V. Ristagno, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 1534 (1969).
- [3] J. F. M. Oth, K. Müllen, J. Wassen, H. Königshofen & E. Vogel, *Helv.* **57**, 2387 (1974).
- [4] D. M. Brouwer & J. A. van Doorn, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **91**, 1110 (1972).
- [5] Das verwendete Programm wurde von H. Baumann, Zürich, aus dem QCPE-Programm 100 entwickelt. Es wurde der Parametersatz von *del Bene & Jaffe* verwendet;  $\beta$  auch *V. Bhujle, U.P. Wild, H. Baumann & G. Wagnière*, *Tetrahedron*, **32**, 467 [1976].
- [6] H. Günther, H. Schmickler, H. Königshofen, K. Recker & E. Vogel, *Angew. Chem.* **85**, 261 (1973).
- [7] A. Jones, P. D. Gardener, D. M. Grant, W. M. Litchman & V. Boeckelheide, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 2395 (1970).
- [8] G. A. Olah & G. D. Mateescu, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 1430 (1970).
- [9] E. Heilbronner & H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [10] D. G. Farnum, *Advances phys. org. Chemistry* (V. Gold & D. Bethel), Vol. 11, p. 123, Academic Press, 1975.
- [11] F. Gerson & J. H. Hammons, *Nonbenzenoid Aromatics* (J. P. Snyder), Vol. 2, p. 81, Academic Press 1971.
- [12] T. Schaefer & W. G. Schneider, *Canad. J. Chemistry* **41**, 966 (1963).
- [13] K. Müllen & J. F. M. Oth, unveröffentlicht.
- [14] G. K. Fraenkel & J. R. Bolton, *J. chem. Physics* **40**, 3307 (1964).