

Auswertung der sterischen Hinderung von α,β -Diarylacrylnitrilen durch Korrelation polarographischer und HMO—LCAO-Angaben

Von

I. Juchnovski und Tz. Popov

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Bulgarischen Akademie
der Wissenschaften, Sofia 13

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 19. Juli 1969)

Die Halbstufenpotentiale der polarographischen Reduktion einer Anzahl von *trans*- α,β -Diarylacrylnitrilen [$\text{Ar}_\beta\text{CH}=\text{C}(\text{Ar}_\alpha)\text{C}\equiv\text{N}$ ($\text{Ar}_\alpha = \text{Phenyl-}, 1\text{- und } 2\text{-Naphthyl-}; \text{Ar}_\beta = \text{Phenyl-}, 1\text{- und } 2\text{-Naphthyl-}, 4\text{-Biphenyl-}, 9\text{-Phenanthryl-}, 9\text{-Anthryl-}, 1\text{-Pyrenyl-}$)] in *DMF* wurden bestimmt. Die Abweichungen der experimentell ermittelten Halbstufenpotentiale von der Korrelation mit den Energien des ersten antibindenden Orbitals (HMO) für planare Systeme werden zur Bestimmung des Grades der sterischen Hinderung von 1-Naphthyl-, 9-Anthryl-, 1-Pyrenyl- und 9-Phenanthrylgruppen herangezogen. Die erhaltenen Werte für die Winkeldrehung dieser Reste stehen in Übereinstimmung mit den durch die Korrelation der IR-Frequenzen der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe mit der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungsordnung ermittelten Drehwinkeln.

Evaluation of Steric Hindrance in α,β -Diarylacrylonitriles by Correlation of Polarographic with HMO—LCAO Data

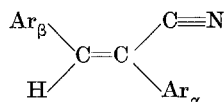
The half-wave polarographic reduction potential of some *trans*- α,β -diarylacrylonitriles $\text{Ar}_\beta\text{—CH}=\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})\text{Ar}_\alpha$ ($\text{Ar}_\alpha = \text{phenyl-}, 1\text{- and } 2\text{-naphthyl-}; \text{Ar}_\beta = \text{phenyl-}, 1\text{- or } 2\text{-naphthyl-}, 4\text{-biphenyl-}, 9\text{-phenanthryl-}, 9\text{-anthryl-}, 1\text{-pyrenyl-}$) have been measured in an aprotic medium (*DMF*). The deviations of the experimentally determined half-wave potentials from the correlation with the energies of the first antibonding orbital (HMO) for planar systems have been used for estimating the degree of nonplanarity in the conjugation of the 1-naphthyl, 9-anthryl, 1-pyrenyl and 9-phenanthryl groups. The so obtained rotation angle values agree well with the values calculated by means of the correlation of the $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching frequencies and the $\text{C}\equiv\text{N}$ bond order.

In vielen Fällen¹ wurde die Korrelation zwischen den Halbstufenpotentialen der polarographischen Reduktion konjugierter Systeme und den nach der *Hückelschen* Methode² berechneten Energien der niedrigsten nichtbesetzten Molekularorbitale dargetan. Die bei einigen Verbindungen festgestellten Abweichungen der Halbstufenpotentiale von der für planare Systeme geltenden Korrelationsgeraden wurde früher³ als Beweis für den Einfluß der sterischen Hinderung auf die Konjugation herangezogen. Die Korrelation der Potentiale der polarographischen Reduktion mit den *HMO*-Angaben diente ferner als Nachweis für den vorher durch EPR-Spektren und *HMO*-Berechnungen ermittelten Grad der sterischen Hinderung bei einigen phenylsubstituierten Anthracenen⁴.

Um die Möglichkeiten der kombinierten polarographischen und quantenmechanischen Untersuchungen für eine Auswertung der sterischen Hinderung in konjugierten Systemen zu erläutern, ist es zweckmäßig, die Resultate mit den durch analoge Untersuchungen anderer Eigenschaften derselben Verbindungen erhaltenen Angaben zu vergleichen.

In einer früheren Arbeit⁵ wurden die Neigungswinkel von Arylgruppen in bezug auf die Ebene des Acrylnitrilfragmentes auf Grund der Abweichungen bei der Korrelation der IR-Frequenzen der C≡N-Gruppe mit den C≡N-Bindungsordnungen (*HMO*) in einigen α,β-Diarylacrylnitrilen bewertet.

In der vorliegenden werden die polarographischen Untersuchungen einer Gruppe von *trans*-α,β-Diarylacrylnitrilen der allgemeinen Formel



¹ A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory of Org. Chem.*, (Wiley, N. Y., 1961), pp. 173—187; R. Zahradnik und C. Parkanyi, *Talanta* **12**, 1289 (1965) und die dort zitierte Literatur.

² E. Hückel, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Berlin (1938).

³ G. J. Hojvík, *Rec. trav. chim.* **74**, 1525 (1955); R. Gerdil und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **40**, 141 (1957); B. von Zanten und W. Nanta, *Rec. trav. chim.* **80**, 181 (1961); P. Zuman, *Chem. Listy* **53**, 154 (1959); *Coll. Czech. Chem. Commun.* **27**, 649 (1962); *Progress in Polarography* vol. I ed. by P. Zuman und I. M. Kolthoff, Interscience, New York, p. 319 (1962); A. J. Bard, K. S. V. Santhanam, J. T. Maloy, J. Phelps und L. O. Wheeler, *Disc. Faraday Soc.* Nr. 45, 167 (1968).

⁴ I. Juchnovski, *J. Strukturnoi Chimii* **8**, 544 (1967) [russ.].

⁵ I. Juchnovski und Tz. Popov, *Commun. Departm. Chemistry, Bulg. Acad. Sci.* **2**, Nr. 2, 373 (1969).

berechnet, worin Ar_α = Phenyl-, 1- bzw. 2-Naphthyl-, 9-Phenanthryl-, 9-Anthryl-, 4-Biphenyl- und 1-Pyrenyl- und Ar_β = Phenyl-, 1- und 2-Naphthyl- bedeuten. Die Korrelation der polarographischen Angaben mit den nach *HMO* berechneten Werten der ersten antibindenden Orbitale wird zur Bestimmung des Grades der sterischen Hinderung in einigen dieser Systeme herangezogen.

Bei Anwendung aprotischer Lösungsmittel verläuft die elektrochemische Reduktion gewöhnlich am einfachsten, da die Zahl der den Halbstufenpotentialwert beeinflussenden Faktoren wesentlich abnimmt⁶. Deswegen wurden die polarographischen Untersuchungen in wasserfreiem *DMF* mit $(C_2H_5)_4N^+J^-$ (*TEAJ*) als Leitsalz durchgeführt.

Alle untersuchten Verbindungen werden in zwei Stufen reduziert. Die erhaltenen Werte der Halbstufenpotentiale $E'_{1/2}$ und $E''_{1/2}$ sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Bei allen Nitrilen entspricht die erste Stufe dem Übergang eines Elektrons.

Tabelle 1. Halbstufenpotentiale der polarographischen Reduktion von α,β -Diarylacrylnitrilen

Verbindung	Ar_β	$-E'_{1/2}V(SCE)$	$-E''_{1/2}V(SCE)$	$M_{M+1}^\circ(\beta_{cc})$
$\begin{array}{c} \text{Ar}_\beta \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} - \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}\equiv\text{N} \\ \diagdown \\ \text{Phenyl} \end{array}$	1 Phenyl-	1,531	1,972	0,40207
	2 1-Naphthyl-	1,445	1,836	0,33776
	3 2-Naphthyl-	1,448	1,858	0,37458
	4 4-Biphenyl-	1,432	1,854	0,37111
	5 9-Anthracyl-	1,358	1,602	0,24568
	6 9-Phenanthryl-	1,440	1,784	0,33527
	7 1-Pyrenyl-	1,332	1,706	0,28206
$\begin{array}{c} \text{Ar}_\beta \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}\equiv\text{N} \\ \diagdown \\ \text{2-Naphth} \end{array}$	8 Phenyl-	1,473	1,898	0,38505
	9 1-Naphthyl-	1,415	1,790	0,32752
	10 2-Naphthyl-	1,392	1,821	0,36132
	11 9-Anthracyl-	1,315	1,584	0,24073
	12 1-Pyrenyl-	1,287	1,640	0,27585
$\begin{array}{c} \text{Ar}_\beta \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}\equiv\text{N} \\ \diagdown \\ \text{1-Naphth} \end{array}$	13 Phenyl-	1,580	1,863	0,35967
	14 1-Naphthyl-	1,508	1,784	0,30968
	15 2-Naphthyl-	1,468	1,788	0,33985

Die Messungen zeigten, daß beide polarographischen Stufen der *Ilkovič*-gleichung folgen. Dabei ist die Elektrodenreaktion polarographisch reversibel, da die Halbstufenpotentiale von der Nitrilkonzentration unabhängig sind und die Abhängigkeit $\lg \frac{i}{i_d - i} = \pi$ linear ist.

⁶ R. Dietz und M. E. Peover, Disc. Faraday Soc. Nr. 45, 154 (1968).

In derselben Tabelle stehen die nach *HMO* berechneten Energien M_{M+1}° der ersten antibindenden Orbitale für planare Modelle der untersuchten Verbindungen.

Die Berechnungen erfolgten mit den Parametern⁷:

$$h_N = 0,5, K_{C-N} = 1,4,$$

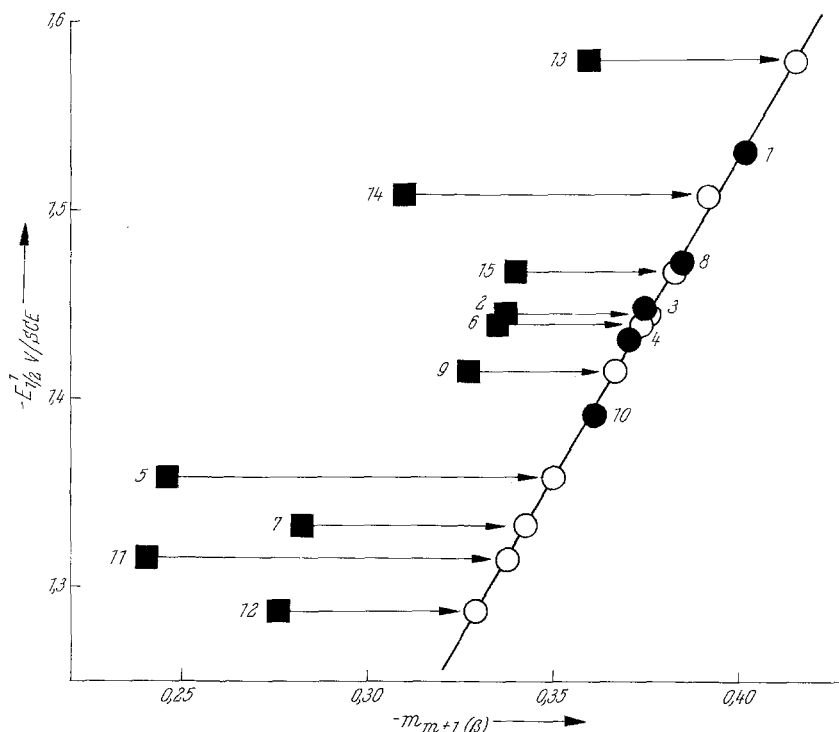


Abb. 1. Korrelation zwischen den Halbstufenpotentialen der polarographischen Reduktion von α,β -Diarylacrylnitrilen in *DMF* + $0,1 M TEAJ$ und den Energien der niedrigsten antibindenden Orbitale. ● Verbindungen mit planarem Atombau; ■ Planare Modelle von Verbindungen mit erwarteter sterischer Hinderung; ○ Stellung der Punkte für nichtplanare Verbindungen nach Berücksichtigung des Verdrehungswinkels der Arylgruppe (nach Tab. 2)

die früher zur Auswertung sterischer Hinderung bei diesen Verbindungen auf Grund der Korrelation der $C\equiv N$ -Gruppenfrequenzen mit den $C\equiv N$ -Bindungsordnungen angewendet wurden. Alle übrigen Resonanzintegrale sind dem Standardwert β_{cc} gleich.

In Abb. 1 sind die gemessenen Halbstufenpotentialen der ersten Stufe ($E'_{1/2}$) den berechneten Werten von M_{M+1}° für planare Modelle

⁷ J. Kuthan, Coll. Czech. Chem. Commun. **31**, 3593 (1966); I. Juchnovski, C. r. Bulg. Acad. Sci. **19**, 1151 (1966).

der untersuchten Verbindungen (schwarze Kreise und Quadrate) gegenübergestellt.

In Übereinstimmung mit den röntgenographischen Untersuchungen einiger substituierter α,β -Diarylacrylnitrile⁸ nehmen wir an, daß Verbindungen mit Phenyl-, 4-Biphenyl- und 2-Naphthylgruppen in α - oder/und β -Stellung planar sein sollten. Die diesen Verbindungen (Nr. 1, 3, 4, 8, 10, Tab. 1) entsprechenden Punkte sind in Abb. 1 als schwarze Kreise gezeichnet; durch sie ist eine Gerade gezogen, die als Standardgerade für die Korrelation $E_{\frac{1}{2}}' - M_{M+1}$ der untersuchten Gruppe von Verbindungen benutzt wird. Wie aus der Abbildung zu ersehen ist, liegen die Punkte für Verbindungen mit erwarteter sterischer Hinderung (schwarze Quadrate) wesentlich höher als die Standardgerade. Die beträchtlichsten Abweichungen beobachtet man für Verbindungen mit einer 9-Anthrylgruppe, die als *o,o'*-disubstituierter Phenylrest betrachtet werden kann, sowie bei α,β -Di-(1-naphthyl)-acrylnitril, bei welchem sie durch die gleichzeitige sterische Hinderung der Reste in α - und β -Stellung verursacht ist.

Aus diesen qualitativen Betrachtungen ist ersichtlich, daß im Gegensatz zu den IR-Frequenzen der $C\equiv N$ -Gruppe, die bei einer sterischen Hinderung in β -Stellung zunehmen, bei einer solchen in α -Stellung aber abnehmen⁹, die Halbstufenpotentiale bei sterischer Hinderung sowohl in α - als auch in β -Stellung des Acrylnitrils anwachsen.

Der sterischen Hinderung weichen die Arylgruppen in α - oder β -Stellung des Acrylnitrils am leichtesten durch Drehung um einen bestimmten Winkel φ aus. Die Drehung des Restes um die ihn mit dem Acrylnitrilrest vereinigende Bindung wird durch eine Änderung des entsprechenden Resonanzintegrals β_{cc} nach der Formel

$$\beta_{cc}(\varphi) = \beta_{cc}(0) \cos \varphi$$

berücksichtigt.

Die Berechnungen von M_{M+1}^{φ} für die untersuchten Verbindungen bei einem von Null verschiedenen Neigungswinkel der Arylgruppen zeigen einen systematischen Gang: für nicht planare Modelle werden immer höhere Werte als für planare Modelle erhalten: $|M_{M+1}^{\varphi}| > |M_{M+1}^0|$. Dies steht in qualitativer Übereinstimmung mit den Abweichungen der Punkte für nichtplanare Modelle der Verbindungen von der Standardgeraden $E_{\frac{1}{2}}' - M_{M+1}$ für planare Systeme.

In der Annahme, daß die Werte M_{M+1} die Unterschiede in den $E_{\frac{1}{2}}'$ bestimmen, wurden die Werte von M_{M+1}^{φ} für eine Anzahl von φ -Werten für die quantitative Bewertung von sterischen Effekten der Verbindungen mit 1-Naphthyl-, 9-Phenanthryl-, 1-Pyrenyl- und 9-An-

⁸ *M. van Meersche* und *A. Cruicq*, Bull. Soc. Chim. Belg. **68**, 59 9(1959).

thracylgruppen berechnet. Gemäß diesen Angaben wurde für jede Verbindung die graphische Abhängigkeit von M_{M+1}^φ (φ) aufgestellt. Auf Grund der experimentellen Werte von $E'_{1/2}$ wurde aus der Standardgerade $E'_{1/2} - M_{M+1}^\varphi$ für planare Verbindungen der effektive Wert von M_{M+1}^φ abgelesen, der einem bestimmten nichtplanaren Modell der Verbindung entspricht. Aus diesen erhaltenen effektiven Werten für M_{M+1}^φ und der ermittelten Abhängigkeit M_{M+1}^φ (φ) für jede Verbindung wurde der Neigungswinkel φ des entsprechenden Restes gegenüber der Ebene des Acrylnitrils bestimmt.

Die auf diese Weise festgestellten Werte von φ (in Graden) sind mit jenen, die für diese Verbindungen früher⁵ durch Untersuchungen der IR-Frequenzen $\nu_{C\equiv N}$ bestimmt wurden, verglichen.

Tab. 2 zeigt, daß die durchschnittliche Abweichung der polarographisch bestimmten Neigungswinkel von den aus den IR-Spektren bestimmten unter 4° (maximal bei 7°) liegt. Berücksichtigt man, daß der Fehler, mit dem diese Werte nach $\nu_{C\equiv N}$ bestimmt werden, etwa $\pm 5^\circ$ beträgt⁵, ist die beobachtete Übereinstimmung ausreichend.

Tabelle 2. Polarographische und IR-Angaben über den Neigungswinkel der Arylreste bei α,β -Diarylacrylnitrilen

Radikal	Verbindung Nr.	Drehwinkel φ (Grade) des Radikals	
		nach IR-Spektr. ⁵	aus Polarogr.
β -(1-Naphthyl)-	2	33°	37°
β -(1-Naphthyl)-	9	38°	38°
β -(9-Phenanthryl)-	6	34°	37°
β -(1-Pyrenyl)-	7	38°	45°
β -(1-Pyrenyl)-	12	38°	45°
β -(9-Anthracyl)-	5	58°	62°
β -(9-Anthracyl)-	11	60°	61°
α -(1-Naphthyl)-	13	$> 41^\circ$	55°
α -(1-Naphthyl)-	15	$> 41^\circ$	60°

Es ist zu bemerken, daß die polarographisch bestimmten Werte höher liegen als jene, die durch IR-Spektren ermittelt wurden. Es ist möglich, daß diese systematischen Abweichungen von der größeren Hinderung bei den entsprechenden Anionradikalen dadurch verursacht ist, da gemäß den Berechnungen der Bindungsordnungen in denselben eine Verkürzung der C—C-Bindung, um die sich die Arylradikale drehen, beobachtet werden kann.

Die eingehende Untersuchung der Korrelation der Frequenzen der C \equiv N-Gruppe mit der C \equiv N-Bindungsordnung zeigt⁵, daß die sterische Hinderung der Radikale in α -Stellung des Acrylnitrils auf diese Weise nicht genau zu bestimmen ist. Festgestellt werden kann nur, daß der

Neigungswinkel einen bestimmten Wert übertrifft (Tab. 2, Verbindungen 13, 15). Die polarographischen Angaben gestatten in diesem Falle eine genauere Bewertung des Winkels (Tab. 2). Der Vergleich der Neigungswinkel φ der 1-Naphthylgruppen in α - und β -Stellung des Acrylnitrils (Verbindungen Nr. 2, 9, 13, 14, 15) zeigt, daß infolge der größeren Hinderung dieses Restes durch die $C\equiv N$ -Gruppe in α -Stellung, der Neigungswinkel φ für die α -Stellung größer als für die β -Stellung ist.

Die erhaltenen Winkelwerte φ sind durch die Berechnung des α,β -Di-(1-naphthyl)-acrylnitrils gesichert. Das nichtplanare Modell der Verbindung wurde berechnet, wobei für den Drehwinkel des 1-Naphthylrestes in β -Stellung der Wert von 37° bzw. in α -Stellung -57° angenommen wurde. Diese Werte entsprechen den durchschnittlichen Werten des Neigungswinkels des 1-Naphthylrestes in β - bzw. α -Stellung (Tab. 2). Wie aus Abb. 1 zu ersehen ist, verschiebt sich der Punkt für das auf diese Weise berechnete Modell dieser Verbindung (14) und paßt praktisch zu der Standardgeraden.

Aus obigen Ausführungen wird entnommen, daß die polarographischen und spektralen IR-Untersuchungen praktisch zu übereinstimmenden Resultaten führen, indem sie die Schlußfolgerungen in bezug auf sterische Effekte in der Gruppe von *trans*- α,β -Diarylacrylnitrilen bestätigen und präzisieren.

Experimenteller Teil

Die Herstellung der untersuchten α,β -Diarylacrylnitrile wurde früher beschrieben⁹. Die polarographischen Bestimmungen erfolgten in Dimethylformamid (*DMF*). Dieses wurde durch Vacuumrektifikation auf einer Kolonne „Heligrad“ gereinigt und durch ein Molekülsieb vom Typ „Linde 5“ filtriert. Als indifferenten Elektrolyt wurde eine 0,1*m*-Lösung des aus Äthylalkohol umkristallisierte *TEAJ* verwendet. Die Nitrilkonzentration lag zwischen $1,5 \cdot 10^{-4}$ und $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Die Kurven $i-E$ wurden mittels eines Polarographen Heyrovski LP 55 „Laboratory pristroje“, nachdem reiner, trockener Stickstoff durch die untersuchte Lösung geblasen wurde, aufgenommen.

Die Halbstufenpotentiale der ersten Stufe wurde graphisch mit der Gleichung Strom—Potential¹⁰ festgestellt. Um die notwendige Genauigkeit der Messungen zu erreichen, wurden die polarographischen Stufen Punkt für Punkt in Abständen von 10 mV gemessen. Für jeden Wert von π wurde der entsprechende Strom abgelesen und der $\log \frac{i}{i_a - i}$ berechnet. Die lineare Abhängigkeit $\log \frac{i}{i_a - i}$ vs. π wurde graphisch ausgedrückt und so die Halbstufenpotentiale ermittelt.

⁹ I. Juchnovski, J. Strukturnoi Chimii 8, 544 (1967) [russ.].

¹⁰ J. Tomes, Coll. Czech. Chem. Commun. 9, 12 (1937).