

Untersuchungen über die Abhängigkeit der Carbonylfrequenz monosubstituierter Benzophenone von der Polarität des Lösungsmittels

Christine E. Weikowitsch

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Wien,
A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 16. März 1978. Angenommen 19. Mai 1978)

Studies on the Dependence of the Carbonyl Frequency of Monosubstituted Benzophenones on the Polarity of Solvents

IR-spectroscopic studies have been performed on monosubstituted benzophenones (2-, 3-, 4-NO₂; 2-, 3-, 4-Cl; 2-, 3-, 4-NH₂). The carbonyl frequency of the ketones have been measured in various solvents. The force constants and HMO-bonding orders have been calculated. It has been tried to find a correlation between solvent polarity and the strength of the carbonyl bonding resp. favoured conformations of the two aromatic rings.

(Keywords: Carbonyl bonding, strength of; Conformations; Force constants; HMO Bonding order; Polarity of solvents)

Einleitung

Die genaue Bandenlage der CO-Valenzfrequenz kann in Relation mit dem jeweiligen Bindungszustand der Carbonylbindung gesehen werden. Dieser bewegt sich je nach Elektronenangebot zwischen den



Abb. 1. Gleichgewicht (1)

beiden bekannten Grenzformen¹ I und II (Abb.1) und ist von verschiedenen Faktoren abhängig:

1. Von der Elektronegativität der Nachbaratome: werden durch einen induktiven Sog Elektronen vom Carbonylsauerstoff abgezogen, so entspricht der Bindungszustand eher der unpolaren Grenzform I. Der erhöhten

Bindungsordnung entspricht eine Erhöhung der Kraftkonstanten, eine Verkürzung des Atomabstandes und in der weiteren Folge ein Ansteigen der IR-Frequenz².

2. Von Hybridisierungsänderungen am C-Atom der CO-Gruppe: Die CO-Frequenz steigt im allgemeinen infolge Ringspannungen (z. B. in cyclischen Ketonen) und sinkt bei Winkelaufweitungen (z. B. im tertiären Butylketon)⁸.

3. Von Konjugationseinflüssen bzw. mesomeren Effekten: Jede Einbeziehung der CO-Gruppe in ein Konjugationssystem bewirkt eine Bandenverschiebung nach niedrigeren Frequenzen, wobei die Frequenzerniedrigung bei Arylkonjugation geringer ist als bei Konjugation mit einer olefinischen Doppelbindung⁴.

4. Vom Aggregatzustand: Im gasförmigen Zustand werden die weitgehend ungehinderten Molekülschwingungen beobachtet. Im flüssigen Zustand können z. B. Molekelassoziationen zu Änderungen der Bandenlagen führen. Beim Übergang vom flüssigen zum festen Zustand kommt es zu einer starken Erhöhung der Systemordnung und damit zu einer weiteren Zunahme von zwischenmolekularen Kräften. Befindet sich die Substanz in gelöstem Zustand, in einem unpolaren Lösungsmittel in hoher Verdünnung, so entspricht das Spektrum etwa dem des ungestörten Gaszustandes; es werden die höchsten Wellenzahlen erhalten bei Aufnahmen z. B. in Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff. In polaren Solventien, wie Nitromethan, Dimethylsulfoxid oder Acetonitril kommt es zu starken Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, als deren Folge meist beträchtliche Frequenzverminderungen beobachtet werden können.

Zusammenhänge zwischen der CO-Bandenlage von aromatischen Ketonen im IR und Substituenteneffekten bzw. Lösungsmiteleinflüssen wurden zwar vielfach untersucht, aber für die tieferen Ursachen gibt es noch keine ausreichenden theoretischen Erklärungen, da eine exakte mathematische Behandlung selbst bei einfachen Problemen meist nicht möglich ist; weiters sind die sehr wertvollen, aber immer wieder zu verbessernden, Substituentenkonstanten, bei deren ursprünglicher Definition *ortho*-substituierte Verbindungen ausgeschlossen wurden, mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet^{4,9}.

Aus der Vielfalt der obengenannten Ursachen spektraler Bandenverschiebungen und um Daten unter vergleichbaren Bedingungen zu erhalten, werden in dieser Arbeit die CO-Banden von Modellsubstanzen neu vermessen. Weiters mußte bei der Wahl der Lösungsmittel der recht unterschiedlichen Löslichkeit der gewählten Verbindungen Rechnung getragen werden.

In dieser Arbeit wird versucht, durch Variation der Polarität der verwendeten Lösungsmittel Aussagen über die Bindungsverhältnisse der CO-Gruppe von monosubstituierten Benzophenonen (2-, 3-, 4-NO₂; 2-, 3-, 4-Cl; 2-, 3-, 4-NH₂) und deren Beeinflußbarkeit treffen zu können. — Es wird die CO-Frequenz der genannten aromatischen Ketone in vier verschiedenen Lösungsmitteln genau vermessen und die zugehörigen Kraftkonstanten und HMO-Bindungsordnungen berechnet⁶.

Ergebnisse

Ausgehend von Gleichung (1) kann man zu Gleichung (2) kommen; die daraus zu entnehmende quadratische Korrelation zwischen der Valenzschwingungsfrequenz ν_s und der HMO-Bindungsordnung $p_{\mu\nu}$ kann für große Beträge von ν_s und kleine Bereiche $\Delta \nu_s$ als einfach linear

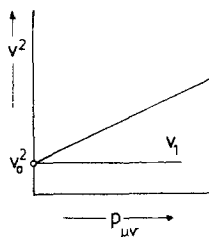


Abb. 2

angenommen werden⁶ [Gl. (3); Abb. 2].

$$\nu_s = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \mu \quad (1)$$

μ reduzierte Masse, $m_{1,2}$ Atommassen, ν_s Schwingungsfrequenz (cm^{-1}).

$$\nu_s^2 \cong \nu_0 + \nu_1^2 p_{\mu\nu} \quad (2)$$

k Kraftkonstante (dyn cm^{-1}).

$$\nu_s \cong \nu_0 + \nu_1 p_{\mu\nu} \quad (3)$$

$\nu_{0,1}$ Konstante, $p_{\mu\nu}$ HMO-Bindungsordnung.

Die Konstanten ν_0 und ν_1 wurden aus den von *G. Bertier*, *P. Pullmann* und *J. Pontis*⁷ aufgestellten Daten mit Hilfe linearer Regressionsanalysen ermittelt. — Sämtliche gemessenen und daraus berechneten Daten sind Abb. 3—5 zu entnehmen.

Diskussion

Ausgangspunkt der Betrachtungen ist das unsubstituierte Benzophenon, und zwar seine — relativ ungestörte — CO-Absorptionsfrequenz gemessen in Tetrachlorkohlenstoff.

Bei Substituenten mit einem —M-Effekt (Cl , NO_2) in den Stellungen 2, 3 und 4 konnte ein starkes Ansteigen der Carbonylfrequenz beobachtet werden. Aus der dadurch bedingten Erhöhung der

Kraftkonstanten bzw. der HMO-Bindungsordnung (s. Abb. 3—5) kann auf eine starke CO-Bindungsverfestigung geschlossen werden. Das Gleichgewicht (1) wird eher in Richtung Grenzzustand I verschoben (Abb. 1).

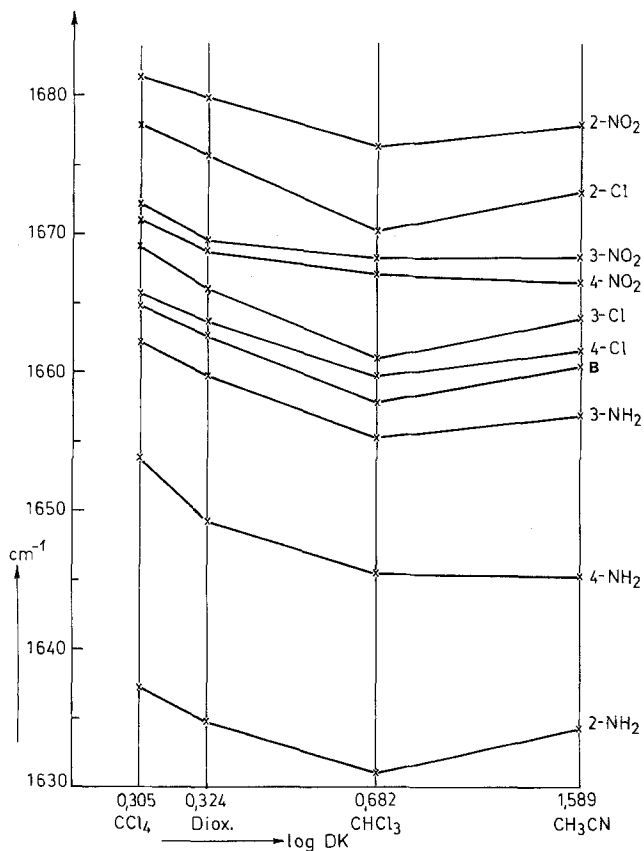


Abb. 3. Zusammenhang zwischen der CO-Bandenlage und dem log der Dielektrizitätskonstanten (DK) der Solventien (Tetrachlorkohlenstoff, Dioxan, Chloroform und Acetonitril). (B = unsubst. Benzophenon)

Bei Substituenten mit einem +M-Effekt (NH₂) in den Stellungen 2, 3, und 4 kommt es zu einer Erniedrigung der Carbonylfrequenz bzw. der Kraftkonstanten und HMO-Bindungsordnung. Die Carbonylbindung wird gelockert und das Gleichgewicht (1) eher in Richtung Grenzzustand II verschoben (Abb. 1).

Es stehen aber die Bindungsverhältnisse an der Carbonylbindung

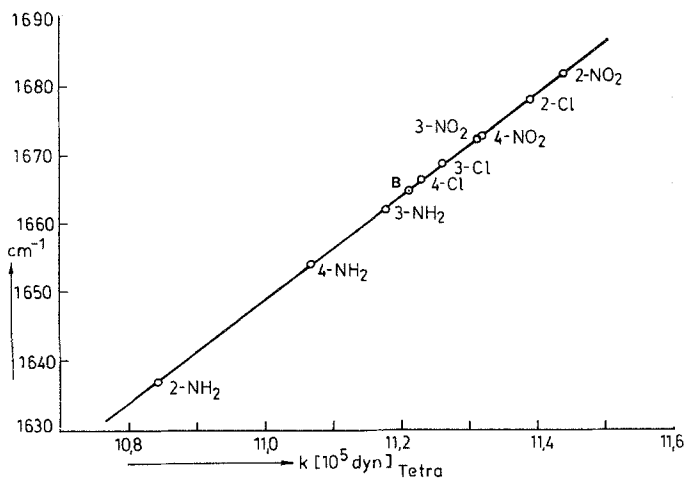


Abb. 4. Zusammenhang zwischen der CO-Bandenlage und der Kraftkonstanten k (B = unsubst. Benzophenon)

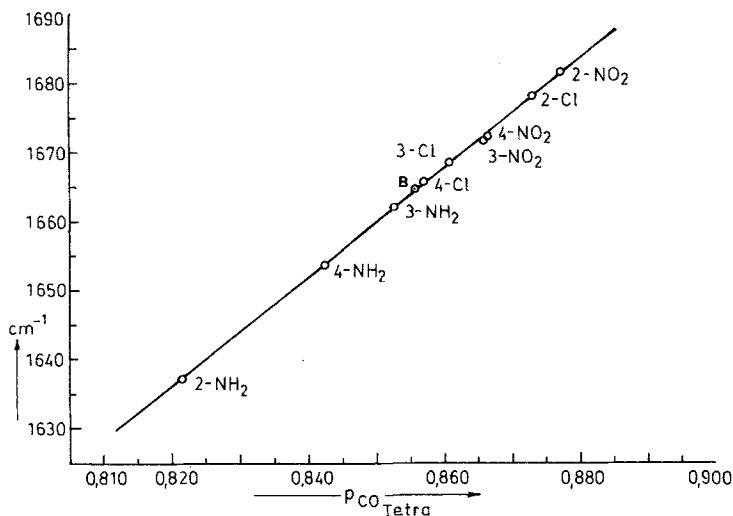


Abb. 5. Zusammenhang zwischen der CO-Bandenlage und der HMO-Bindungsordnung $p_{\nu\nu}$ (B = unsubst. Benzophenon)

in direktem Zusammenhang mit dem Gesamtkonjugationsgrad in den einzelnen Modellverbindungen (Abb. 6; Gleichgewicht 2): Ein hohes Ausmaß an — gekreuzter — Konjugation und damit ein hohes Maß an Gesamtplanarität bedingen eine Schwächung der Carbonylbindung und eine Stärkung der Bindungen I und II (Abb. 7). Diese, an Innerer

Energie arme und ideal planare Einstellung des gesamten Systems und damit die vollständig gekreuzte Konjugation (IV) (Abb.6) ist aber bereits im Grundzustand des unsubstituierten Benzophenons infolge der vier *ortho*-ständigen H-Atome ohne Winkelaufweitung von Winkel Θ nicht möglich (Abb.7a); weiters ist auch der Zustand der vollständigen Entkoppelung der drei π -Elektronensysteme (Ring A und B und die CO-Gruppe; Abb. 6) und damit die ungestörte freie Drehbarkeit um die Bindungen I und II im unsubst. Benzophenon nicht möglich (VI)

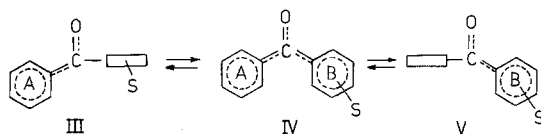


Abb. 6. Gleichgewicht (2)

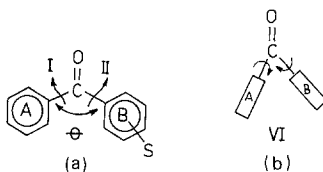


Abb. 7a, b

(Abb. 7b). Die Verdrillung zwischen den beiden Aromatenebenen wird auf etwa 30° geschätzt⁸.

Bei substituierten Benzophenonen kommt es nun je nach Art und Stellung des Substituenten zu einer verschiedenen Lage des Gleichgewichtes (2) zwischen den möglichen Extremkonformationen (Abb. 6).

Aus den hier vorliegenden Ergebnissen läßt sich, in Übereinstimmung mit dem massenspektrometrischen Verhalten der untersuchten Modellsubstanzen⁹ feststellen, daß bei Substituenten mit einem $-M$ -Effekt (Cl, NO_2) in den Stellungen 3 und 4 das Gleichgewicht (2) zwischen den Extremkonformationen III und V stärker nach III verlagert wird; daher ist die Wahrscheinlichkeit höher, daß die CO-Gruppe im statistischen Mittel mit dem unsubstituierten Aromatenkern A in Konjugation tritt als mit dem substituierten. Die aus diesem „Herausdrehen“ des substituierten Aromatenkernes resultie-

rende Festigung der Carbonylbindung findet ihren Niederschlag in einer höheren CO-Valenzfrequenz — relativ zum unsubst. Keton, gemessen in Tetrachlorkohlenstoff — und steigenden Zahlenwerten der Kraftkonstanten bzw. HMO-Bindungsordnung. Damit im Einklang steht die Festigung von Bindung I und ein bevorzugter massenspektrometrischer Bruch in Bindung II⁹. 2-NO₂-Benzophenon nimmt eine Sonderstellung ein, worüber an anderer Stelle berichtet wird¹⁰.

Bei einem Substituenten mit einem +M-Effekt wird das Gleichgewicht (2) stärker nach der Grenzform V verlagert; die CO-Gruppe tritt im statistischen Mittel eher mit dem substituierten Aromatenkern B in Konjugation als mit dem unsubstituierten. Der unsubstituierte

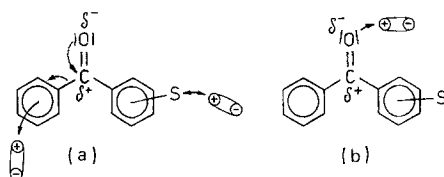


Abb. 8a, b

Ring A „dreht heraus“, die Einbeziehung in das größere, elektronenreichere Konjugationssystem lockert die CO-Bindung; in der Folge sinkt die CO-Frequenz bzw. die Zahlenwerte der Kraftkonstanten und HMO-Bindungsordnung. (Das Gesamtausmaß der Verdrillung ist aber geringer als bei den erstgenannten.) — Analog dem Vorhergesagten kommt es zur Festigung von Bindung II und einem bevorzugten massenspektrometrischen Bruch von Bindung I⁹. (Bei 2-NH₂-Benzophenon ist als einer der Faktoren für das besonders markante Absinken der CO-Frequenz die hier mögliche intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung mit zu berücksichtigen.)

Beim Übergang vom dipolmomentfreien Tetrachlorkohlenstoff zu polaren Solventien wurde bei sämtlichen untersuchten Ketonen ein Sinken der CO-Valenzfrequenz beobachtet. Diese Verschiebungen sind hauptsächlich bedingt durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit dem Gesamtkonjugationssystem. Der Angriff des Dipols kann nun am Aromatensystem (Ring A oder B) und/oder an der CO-Gruppe direkt erfolgen (Abb. 8) (z. B. bei den Aufnahmen in Chloroform; hier können H-Brückenbindungen sowohl zum Carbonylsauerstoff als auch zum Aromatensystem eintreten; dies könnte die besonders starke Frequenzerniedrigung bei allen untersuchten Verbindungen in Chloroform erklären). Infolge dieser obengenannten Wechselwirkungen könnte die Lage des Gleichgewichtes (2) zwischen den einzelnen möglichen

Konformation durch die polaren Solventien beeinflusst und damit die Innere Energie der einzelnen Moleküle verändert werden.

Nun ist die Innere Energie eines nichtebenen Konjugationssystems im Vergleich zu einer entsprechend ebenen Molekel angehoben. Die Wahrscheinlichkeit derartiger Übergänge zwischen nichtebenen Grundzuständen und ebenen Anregungszuständen ist aber umso geringer, je größer die Abweichung des Grundzustandes von der ebenen Anordnung ist¹¹. Der Lösungsmittleinfluß ermöglicht so eine stärkere Beteiligung von energiereichen Formen und auf diesem Wege eine mehr oder minder weitgehende Einebnung des Gesamtkonjugationssystems.

Bei allen untersuchten Modellsubstanzen könnte nun aus dem beobachteten Sinken der CO-Frequenz durch steigende Lösungsmittelpolaritäten¹² ein „Einebnen“ der betreffenden Molekel abgelesen werden. Diese Konformationsänderungen müßten z. B. durch entsprechende UV-Untersuchungen erhärtet werden können. Darüber wird berichtet werden.

Experimenteller Teil

Die Messungen erfolgten an einem Infrarotgerät von Perkin-Elmer der Type 325. Die verwendeten Lösungsmittel waren Uvasole von Merck (Ausnahme Chloroform; die Absolutierung erfolgte über Phosphorpentoxid nach Standardbedingungen). Die Meßwerte wurden direkt am Gerät abgelesen. Wenn nicht anders angegeben wurden 10 Gew % Lösungen verwendet. — Bei folgenden Substanzen mußte infolge zu geringer Intensität der CO-Bande die Konzentration bzw. Schichtdicke auf 1 bzw. 2 mm erhöht werden (durch Parallelmessungen konnte festgestellt werden, daß geringe Konzentrationsänderungen keinen Einfluß auf die Bandenlage haben):

Chloroform: 2-NH₂-Benzophenon (1 mm); 3-NH₂ (2 mm); 4-NH₂ (1 mm); 2-NO₂ (2 mm). Acetonitril: 4-NO₂ (0,5 mm; 30 Gew %).

Dank

Herrn Prof. Dr. *H. Berbalk*, Institut für Organische Chemie der TU Wien, möchte ich besonders herzlich für die vielen kritischen Hinweise und Diskussionen danken.

Herrn Prof. Dr. *A. Maschka*, Institut für Allgemeine Chemie der TU Wien, möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung des Gerätes danken.

Herrn Prof. Dr. *G. Bawer*, Institut für Allgemeine Chemie der TU Wien, möchte ich für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Messungen danken.

Literatur

¹ *D. Cook*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 49 (1958).

² *M. Margoshes*, *F. Fillwalk*, *V. A. Fassel* und *R. E. Rundle*, J. Chem. Phys. **22**, 381 (1954); *E. M. Layton*, *R. D. Kross* und *V. A. Fassel*, *ibid.* **25**, 138 (1956).

- ³ *J. O. Halford*, *J. Chem. Phys.* **24**, 830 (1956); *J. Derkosch*, Absorptionsspektralanalysen im UV, sichtbaren und infraroten Gebiet, 247 ff. Frankfurt/Main: Akad. Verlagsges. 1967.
- ⁴ *E. R. Blout*, *M. Fields* und *R. Karplus*, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 194 (1948); *Schubert* und *Sweeney*, *ibid.* **77**, 4172 (1955); *H. H. Jaffe*, *Chem. Rev.* **53**, 191 (1953); *C. Laurence* und *B. Wojtkowiak*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **11**, 3874 (1971); *ibid.* **9**, 3124 (1971); *A. R. Katritzky*, *R. F. Pinzelli* und *R. D. Topsom*, *Tetrahedron* **28**, 3449 (1972); *V. E. Sahini* und *M. Olteanu*, *Rev. Roum. Chim.* **18**, 361 (1973); *K. K. Deb* und *W. L. Zielinsky, jr.*, *Spectroscop. Lett.* **7**, 193 (1974); *F. Zuccarello*, *S. Millefiori* und *S. Trovato*, *Can. J. Chem.* **54**, 226 (1976), *Spectrochim. Acta* **32A**, 351 (1976), *Z. Phys. Chem. [NF]* **79**, 103 (1972) und **86**, 27 (1973); *V. Galasso*, *G. C. Pappalardo* und *G. Scarlata*, *Extrait du Journal de Chimie Physique* **5**, 524 (1976); *A. M. De Ross*, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **87**, 1381 (1968), *ibid.* 1368, *ibid.* 1359; *E. Moriconi*, *W. F. O'Connor* und *W. F. Forbes*, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 3928 (1962); *G. Pfister-Guillouzo*, *M. Grimaud* und *J. Deschamps*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 1203, 1212.
- ⁵ *R. J. Le Fevre* und *A. D. Buckingham*, *J. Chem. Soc.* **1952**, 132; *L. J. Bellamy* und *H. E. Hallam*, *Trans. Farad. Soc.* **55**, 220 (1959); **54**, 1120 (1958).
- ⁶ *P. M. Morse*, *Physic. Rev.* **34**, 57 (1929); *E. Heilbronner* und *H. Bock*, *Das HMO-Modell und seine Anwendungen*, Bd. 1 (1968); Bd. 2 (1970). Verlag Chemie GmbH.
- ⁷ *G. Berthier*, *B. Pullmann* und *J. Pontis*, *J. Chim. phys.* **49**, 367 (1962).
- ⁸ *E. J. Moriconi*, *W. F. O'Connor* und *W. F. Forbes*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 5454 (1960).
- ⁹ *H. Berbalk* und *C. E. Weikowitsch*, *Z. Phys. Chem. [NF]* **99**, 277—94 (1976); und dort zitierte Literatur.
- ¹⁰ *H. Berbalk*, *M. Knollmüller* und *C. E. Weikowitsch*, *Mh. Chem.* **109**, 443 (1978).
- ¹¹ *E. A. Braude*, *E. R. H. Jones* und *F. Sondheimer*, *J. Chem. Soc. (London)* **1949**, 1890, *ibid.* 1952; *E. A. Braude* und *F. Sondheimer*, *ibid.* **1955**, 3754.
- ¹² *W. Focke* und *C. E. Weikowitsch*, *Z. Phys. Chem. [NF]* **105**, 251 (1977).