

ZUSAMMENHÄNGE ZWISCHEN DER FREQUENZVERSCHIEBUNG
IN DEN IR-SPEKTREN ISOTOPSUBSTITUIERTER MOLEKELN
UND DER BINDUNGSORDNUNG ZWISCHEN DEN ATOMEN

H. Junge und H. Musso

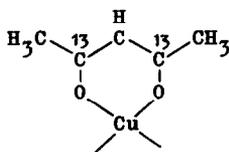
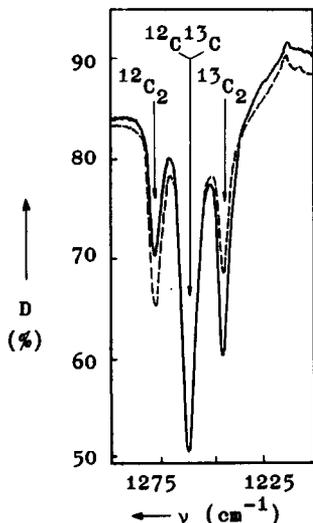
Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum¹⁾ und
Chemisches Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Received 15 June 1966)

IM IR-Spektrum eines Gemisches aus nicht markiertem Kupfer(II)-acetylacetonat, den $[2-^{13}\text{C}]$ - bzw. $[4-^{13}\text{C}]$ - und $[2.4-^{13}\text{C}_2]$ -substituierten Verbindungen beobachtete man für die symmetrische Valenzschwingung der drei mittleren C-Atome bei $1280,5 \text{ cm}^{-1}$ eine Gruppe von drei annähernd aequidistanten Banden, deren Intensitäten den Konzentrationen der drei verschiedenen Molekülsorten entsprechen. Die Abbild. zeigt diese Bandengruppe für zwei Präparate, bei deren Synthese von $[1-^{13}\text{C}]$ -Essigsäure ausgegangen wurde, in der das schwere Isotop einmal zu 57,3 %, zum anderen zu 44,6 % angereichert war. Die Frequenzverschiebungen betragen $\Delta_1 = -16,5 \pm 1$ und $\Delta_2 = -33,5 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 2).

Das Gemisch aus Nitrobenzol, $[^{18}\text{O}]$ - und $[^{18}\text{O}_2]$ -Nitrobenzol liefert für die symmetrische Valenzschwingung der Nitrogruppe bei 1349 cm^{-1} ebenfalls drei Banden mit $\Delta_1 = -14$ und $\Delta_2 = -27 \text{ cm}^{-1}$ 3). (Der Messfehler beträgt sicher auch $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.)

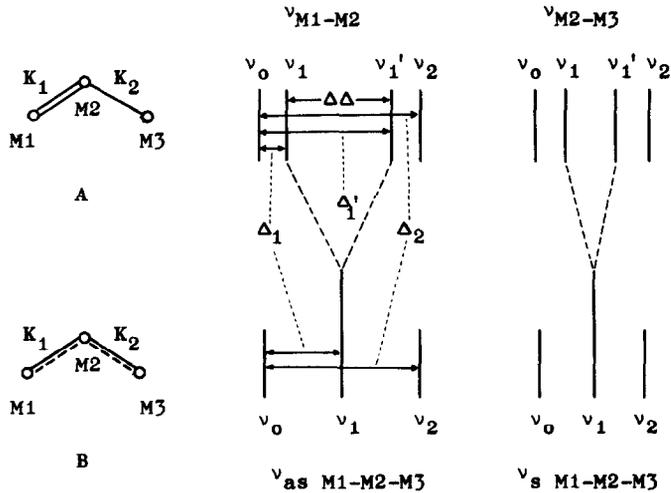
In dieser Arbeit wird untersucht, welche Schlüsse man aus diesen Frequenzverschiebungen auf die Bindungsordnung zwischen den



Abbild. ν C-C-C im IR-Spektrum
des Kupfer(II)-acetylacetonates
2.4- ^{13}C markiert, in CDCl_3
— 57,3 % ^{13}C
- - - 44,6 % ^{13}C

Atomen und damit auf die Symmetrie der Molekeln ziehen kann.

Bei Molekeln mit zwei verschiedenen starken Bindungen zwischen drei gleichen Atomen, z.B. A, sollte beim Ersatz des Atoms M1 durch ein schweres Isotop die Frequenz für die Schwingung zwischen den Atomen M1 und M2 stark und durch Kopplung auch die Frequenz der zweiten Valenzschwingung zwischen den Atomen M2 und M3 jedoch schwach langwellig verschoben werden. Entsprechendes gilt für den Ersatz des Atoms M3. Substituiert man die Atome M1 und M3 gleichzeitig durch ein schweres Isotop, so sollten beide Valenzschwingungen stark verlagert werden. Im IR-Spektrum eines Gemisches aus allen drei isotopisomeren Molekelsorten sollten für beide Valenzschwingungsfrequenzen $\nu_{\text{M1-M2}}$ und $\nu_{\text{M2-M3}}$ gegenüber der Bande von der nicht markierten Verbindung ν_0 drei langwellig verschobene Banden zu beobachten sein ν_1 , ν_1' und ν_2



Werden die Kraftkonstanten beider Bindungen gleich groß, wie z.B. in B, so sind ebenfalls zwei Schwingungen im Spektrum zu beobachten, eine antisymmetrische und eine symmetrische. Im Gegensatz zu A ist aber der Austausch des Atoms M1 durch ein schwereres Isotop nicht mehr von dem des Atoms M3 zu unterscheiden. Dadurch werden die verschobenen Frequenzen ν_1 und ν_1' gleich und die Verschiebungsdifferenz zwischen diesen beiden $\Delta\Delta=0$. Im IR-Spektrum solch eines Gemisches aus 1- und 1.3-substituierter Verbindungen dürften nur noch zwei verschobene Banden ν_1 und ν_2 zu beobachten sein, deren Verschiebungen Δ_1 und Δ_2 sich annähernd wie 1:2 verhalten (symmetrische Dreieraufspaltung).

Es ist die Frage, wie stark sich die beiden Kraftkonstanten

unterscheiden müssen, damit man diesen Unterschied noch an einer Verbreiterung bzw. Aufspaltung der mittleren Bande ν_1 im IR-Spektrum erkennen kann.

Mit Hilfe des Valenzkraftsystems⁴⁾ wurden die Verschiebungen der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingungen von A bzw. B für den Austausch von ^{12}C durch ^{13}C in den Positionen 1, 2, 3 sowie 1 und 3 berechnet, wobei verschiedene Kraftkonstantenverhältnisse $K_{12} : K_{23}$ und Winkel α zwischen 180 und 90° angenommen wurden. Die Rechnung ergibt, daß bereits ein geringer Unterschied in den Kraftkonstanten von $K_1 = 1.1 K_2$ eine Differenz der beiden mittleren Banden $\nu_1' - \nu_1 = \Delta\Delta = 3.5 \text{ cm}^{-1}$ (bei 1000 cm^{-1}) verursacht, für $K_1 = 1.2 K_2$ erhält man $\Delta\Delta = 6.5 \text{ cm}^{-1}$.

Es ist natürlich von vornherein nicht gesagt, daß die vereinfachte Rechnung am dreiatomigen Modell ohne Substituenten und unter Vernachlässigung der Deformationsschwingung ($K_\alpha = 0$) die Verhältnisse am Kupfer(II)-Komplex des Acetylacetons richtig wiedergibt. Die Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen Δ_1 und Δ_2 -Werte für die Bande bei $1280,5 \text{ cm}^{-1}$ zeigt eine befriedigende Übereinstimmung.

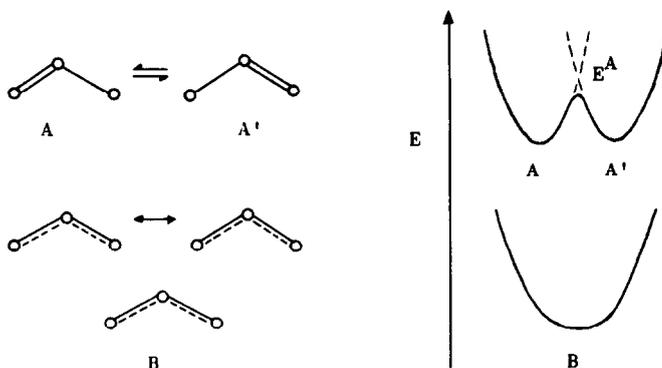
	Δ_1	ν_s	Δ_2
für B berechnet (120°)	17,2		33,3
für $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ gefunden	$16,5 \pm 1$		$33,5 \pm 1$

Da die Halbwertsbreite der mittleren Bande ν_1 des Kupfer(II)-acetylacetonates mit denen der beiden anderen ν_0 und ν_2 auf $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ übereinstimmt, dürfen die Kraftkonstanten für die

Schwingung der Atome 2-3 bzw. 3-4 nicht verschieden sein ($\pm 3\%$); die Bindungsabstände sind demnach auf $\pm 0,01 \text{ \AA}$ gleich und somit der Ausgleich zwischen Doppel- und Einfachbindungen vollständig.

Die Röntgenstrukturanalysen der Acetylacetonate von Eisen⁵⁾ und Kupfer⁶⁾ zeigen innerhalb der Fehlergrenze gleiche C-C- und C-O Abstände an; auch die C_{2v} Symmetrie der Nitrogruppe ist erwiesen⁷⁾.

Damit liefert das IR-Spektrum in diesen Fällen die Möglichkeit, einen vollständigen Bindungsausgleich wie in B (ein Energieminimum) von unsymmetrischen Strukturen A und einen Wechsel valenzisomerer oder tautomerer Formen wie in $A \rightleftharpoons A'$ (Doppelminimum) zu unterscheiden, vorausgesetzt, daß man die entsprechende Bande im IR-Spektrum lokalisieren kann und das Verhältnis von Isotopenverschiebung Δ zur Halbwertsbreite der Banden groß genug ist.



Wird jedoch der Unterschied in den Kraftkonstanten klein, so sollte auch die Energieschwelle E^A zwischen den energiearmen Lagen gering sein und der Übergang $A \rightleftharpoons A'$ sehr schnell erfolgen. Wird E^A kleiner als wenige $h \cdot \nu$ oder handelt es sich um ein Proton, daß in einer festen Wasserstoffbrücke mit einer Frequenz von $10^{10} - 10^{13}$ Hz⁸⁾ zwischen den energiearmen Lagen A und A' tunneln kann, so versagt das klassische Modell; so beobachtet man z.B. bei der Enolform des freien Acetylacetons für die entsprechende Frequenz bei 1250 cm^{-1} eine breite verwaschene Bande, in der drei verschobene Maxima angedeutet sind. Erreicht die Geschwindigkeit des Wechsels $A \rightleftharpoons A'$ die IR-Frequenz (10^{13} Hz), so handelt es sich nicht mehr um isomere Strukturen, sondern um Schwingungsamplituden der symmetrischen Struktur B.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik danken wir für die großzügige Unterstützung.

Herrn Professor Dr. W. Lüttke und Herrn Professor Dr. H. Kuhn danken wir für eine kritische Diskussion.

Literatur

- 1) Derzeitige Anschrift: Chemisches Institut der
Universität Marburg, Marburg/Lahn, Bahnhofstraße 7.
- 2) H. Musso und H. Junge, voránstehend.
- 3) S. Pinchas, D. Samuel und B.L. Silver, Spectrochimica
Acta 20, 179 (1964).
- 4) K.W.F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Ergánzungs-
band, J. Springer Verlag, Berlin 1938.
- 5) R.B. Roof jr., Acta Cryst. 9, 781 (1956).
- 6) E.A. Shugam, Dokl.Akad.Nauk. S.S.S.R. 81, 853 (1951);
L.F. Dahl, Privatmitteilung.
- 7) J. Trotter, Acta Cryst. 12, 884 (1959).
- 8) J. Brickmann und H. Zimmermann, Ber.Bunsenges.
Z. Elektrochem. 70, 157 (1966).