

Da für die Gesamtenergie nach Hückel allgemein gilt

$$E_{H\ddot{u}} = Z\alpha + k\beta,$$

wo Z die Anzahl der π -Elektronen bedeutet, müßte, wenn unser Näherungsverfahren dieselben Resultate wie das Hückelsche liefert, für alle in Frage kommenden Moleküle

$$k' = \left(0,7328 N + 1,2277 \sum_i \frac{N_i}{i} \right) = k$$

sein. In Tab. 2 haben wir für eine Reihe von Molekülen die Hückelschen k -Werte und die mit unserem Verfahren auf dem angegebenen Weg berechneten k' -Werte zusammengestellt.

Die Betrachtung der Tab. 2 lehrt, daß unser Näherungsverfahren auch mit dem Hückelschen in sehr guter Übereinstimmung ist.

Tab. 2. Vergleich der k - und k' -Werte für verschiedene Moleküle.

Stoff	Formel	k	k'
Benzol	C_6H_6	8,00	8,08
Naphthalin	$C_{10}H_8$	13,68	13,69
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	19,31	19,29
Tetracen	$C_{18}H_{12}$	24,93	24,92
Pentacen	$C_{22}H_{14}$	30,52	30,53
Hexacen	$C_{26}H_{16}$	36,12	36,13
Heptacen	$C_{30}H_{18}$	41,74	41,75
Phenanthen	$C_{14}H_{10}$	19,45	19,41
Biphenyl	$C_6H_5C_6H_5$	16,38	16,38
Pyren	$C_{16}H_{10}$	22,50	22,44
<i>meso</i> -Diphenyl-anthracen	$C_{14}H_8(C_6H_5)_2$	36,17	36,30
<i>symm</i> -Diphenyl-äthylen	$C_6H_2(C_6H_5)_2$	18,88	18,97
Tetraphenyläthylen	$C_2(C_6H_5)_4$	35,73	35,78
Triphenylmethyl	$C(C_6H_5)_3$	25,79	26,10
Diphenylbiphenyl-methyl	$C(C_6H_5)_2(C_{12}H_9)$	34,20	34,43
Phenyl-dibiphenyl-methyl	$C(C_6H_5)(C_{12}H_9)_2$	42,61	42,72
Tribiphenylmethyl	$C(C_{12}H_9)_3$	51,01	51,05
Pentaphenyl-cyclopentadienyl	$(C_6H_5)_5C_5$	48,15	48,77

Resonanz und Wasserstoffbindung der Carboxyl- und der Amidgruppe

Von KARL WIRTZ

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 2a, 264–271 [1947]; eingegangen am 17. Januar 1947)

Moleküle mit Carboxyl- und Amidgruppen gehen untereinander besonders feste Wasserstoffbindungen ein. Das bekannteste Beispiel sind die Doppelmoleküle der Carbonsäuren. Wie bei allen Wasserstoffbindungen besteht der Hauptteil der Bindungsenergie aus elektrostatischer Anziehung der gegenüberliegenden Dipole. Außerdem muß man jedoch einen bisher unbekannten, nicht elektrostatischen Anteil annehmen, um die beobachteten Bindungsenergien zu verstehen. Er hängt mit den besonderen Bindungsverhältnissen innerhalb der Carboxyl- und Amidgruppe zusammen. Dort besteht echte Resonanz der π -Elektronen der C-, O- und N-Atome. Diese Resonanz wurde nach dem Verfahren von Hund, Mulliken, Hückel untersucht, das auf den Fall erweitert wurde, daß die π -Eigenfunktionen verschiedenen Atomen angehören. Die mit Hilfe der Theorie erhaltene Resonanzverfestigung des Carboxylions von rund 40 Kcal stimmt befriedigend mit Werten überein, die aus experimentellen Beobachtungen abgeleitet werden.

Die Resonanz ist in der undissoziierten monomeren Gruppe wegen der Ungleichheit der beiden kanonischen Valenzschemata am unvollkommensten. Sie ist besser, wenn das Molekül eine Wasserstoffbindung eingeht, da dann die Struktur „symmetrisiert“ wird. Am vollkommenen ist sie im Carboxylion, wodurch zur Hauptsache der saure Charakter erklärt wird.

Die Festigkeit der Wasserstoffbindung derartiger Gruppen röhrt also zum Teil davon her, daß ihre „innere“ Resonanz beim Eingehen der Wasserstoffbindung verbessert wird. Es wird versucht, diesen Anteil für das Essigsäure-Doppelmolekül zu bestimmen. Es ergibt sich ein vorläufiger Wert von etwa 2 Kcal pro H-Bindung.

1. Resonanzverfestigung

der Carboxyl- und der Amidgruppe

Die Bindungsenergie normaler Moleküle kann in der Regel aus Energieanteilen der Einzelbindungen additiv zusammengesetzt werden¹. Die

absoluten Werte der einzelnen Bindungsenergien sind bis heute unsicher, da die überall eingehende Sublimationswärme des Diamants unsicher ist².

¹ Vergl. z. B. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 2. Aufl. [1940].



Im folgenden werden stets die Bindungsenergien und Atomabstände von Pauling¹ zugrunde gelegt.

Die Carboxylgruppe ist nach Pauling³ um 28 Kcal/Mol, die Amidgruppe um 21 Kcal/Mol stabiler, als aus der Addition der einzelnen Bindungsenergien folgt. Dies führt man bekanntlich auf eine Resonanz (Mesomerie) zurück, der die beiden kanonischen Valenzstrukturen der Abb. 1 entsprechen.

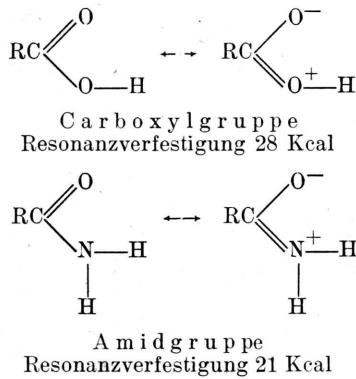
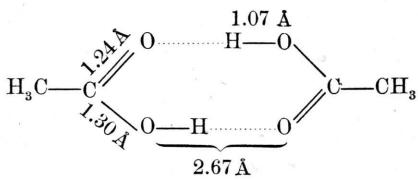


Abb. 1.

Diesen empirischen Energiegewinn nennen wir *Resonanzverfestigung*; sie ist nicht identisch mit der wirklichen *Resonanzernergie R* im Molekül (vgl. Abschn. 6).

2. Wasserstoffbindung

Diese Gruppen gehen besonders feste Wasserstoffbindungen ein⁴. Am bekanntesten sind die Doppelmoleküle („Ringe“) niedriger Carbonsäuren, z. B. der Essigsäure. Die heute wahrscheinlichsten Dimensionen sind in Abb. 2 angegeben⁵.

Abb. 2.
Essigsauredoppelmolekül.

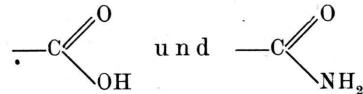
² H. A. Skinner, Trans. Faraday Soc. **41**, 645 [1945]; L. H. Long u. R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **187**, 337 [1946]; die letzteren finden nach einer kritischen Diskussion der bisherigen Messungen für die C-C-Bindungsenergie den Wert 62,5 Kcal, der mit dem Paulingschen von 58,6 Kcal nahe übereinstimmt.

³ L. Pauling¹, S. 138; L. Pauling u. J. Sherman, J. chem. Physics **1**, 606 [1933].

Die Energie *E* der Wasserstoffbindung ist etwa 7 bis 8 Kcal⁶; normale Wasserstoffbindungen, z. B. zwischen Alkohol- u. Wassermolekülen, sind länger ($r_{0\dots 0}=2,76 \text{ \AA}$) und schwächer ($E \sim 5$ bis 6 Kcal). In Doppelringen von Amiden sind die Wasserstoffbindungen etwas länger und schwächer⁷ als im Falle der Carboxyle, doch sind im übrigen die Verhältnisse analog⁸. Alle Atome einer Gruppe liegen angenähert in einer Ebene; beide Gruppen eines Doppelmoleküls liegen in derselben Ebene⁵.

Das Ziel der folgenden Überlegungen ist, den Zusammenhang zwischen der Resonanz in den Gruppen eines Doppelmoleküls und der Festigkeit ihrer Wasserstoffbindung am Beispiel der Essigsäure zu bestimmen. Auch der Anteil der Resonanz an der Acidität wird abgeschätzt.

3. Elektronenstruktur der Gruppen



Die Elektronenstruktur des freien C-Atoms ist (ohne Berücksichtigung der *K*-Schale) $2s^2 2p^2$. Im gebundenen Zustand geht es bekanntlich über in den Zustand $2s 2p^3$, d. h. ein *s*-Elektron tritt in eine *p*-Eigenfunktion ein. In der Carboxyl- und der Amidgruppe ist der Bindungszustand des C-Atoms derselbe wie im Äthylen. In der Ebene des Moleküls binden unter Winkeln von etwa 120° drei aus *s*- und *p*-Eigenfunktionen in bekannter Weise gemischte Eigenfunktionen¹⁰ die drei Nachbaratome (σ -Bindungen). Ihre Knotenebenen sind orthogonal zueinander und zur Molekülebene; ihre Bin-

⁴ Siehe z. B. F. C. Frank, Trans. Faraday Soc. **36**, 911 [1940].

⁵ L. Pauling¹, S. 306 u. 307; L. Pauling u. L. O. Brockway, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **20**, 336 [1934]; L. G. Bonner u. R. Hofstadter, J. chem. Physics **6**, 531 [1938]; R. C. Herman u. R. Hofstadter, J. chem. Physics **6**, 534 [1938]; R. Hofstadter, J. chem. Physics **6**, 540 [1938]; M. M. Davies u. G. B. B. M. Sutherland, J. chem. Physics **6**, 755, 767 [1938]; M. M. Davies, Trans. Faraday Soc. **36**, 333 [1940].

⁶ L. Pauling¹, S. 307; F. H. Mac Dougall, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2585 [1936]. Vergl. auch H. Hoyer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 97 [1943].

⁷ L. Pauling¹, S. 315.

⁸ Vergl. auch K. W. F. Kohlrausch, Raman-Spektren, Hand- u. Jahrbuch der chem. Physik **9 VI** [1943], S. 269 u. 270.

⁹ Die Zahl vor dem Buchstaben bedeutet Hauptquantenzahl, der Buchstabe die Nebenquantenzahl, der Exponent die Zahl der Elektronen in diesem Zustand.

¹⁰ L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1367 [1931].

dung ist auf dem Valenzstrich lokalisiert. Die letzte p -Eigenfunktion besitzt eine Knotenebene in der Molekülebene, und ihre Bindung ist nicht lokalisiert (π -Eigenfunktion).

Die Elektronenstruktur des O-Atoms ist $2s^2 2p^4$. Es bindet nur mit p -Eigenfunktionen. Ist es zweifach substituiert, so enthält die dritte p, π -Eigenfunktion ein einsames π -Elektronenpaar mit Knotenebene in der Molekülebene. Die beiden anderen p -Eigenfunktionen haben miteinander und zur Molekülebene orthogonale Knotenebenen und führen zu p, σ -Bindungen, die auf dem Valenzstrich lokalisiert sind. Ist O doppelt gebunden, so ist die eine p, σ -Eigenfunktion, die sonst ein Elektron vom Substituenten erhält, mit zwei eigenen Elektronen besetzt. Die π -Eigenfunktion hat dafür nur ein eigenes Elektron, das mit dem π -Elektron des C-Atoms die Doppelbindung herstellt. Jedes der drei Atome C, O, O besitzt also eine p, π -Eigenfunktion mit Knoten in der Molekülebene. Jedes besitzt eines, der Sauerstoff der Hydroxylgruppe zwei π -Elektronen. Sie können nicht verschwindende Austauschintegrale miteinander bilden, treten also in Resonanz. Die entsprechenden mesomeren Grenzstrukturen sind in Abb. 1 angegeben.

Am vollkommensten ist diese Resonanz im Carboxyliion (Abb. 3 a), da dort die beiden kanonischen Valenzstrukturen gleichberechtigt sind. Sie entspricht der im Allylradikal (Abb. 3 b), dessen

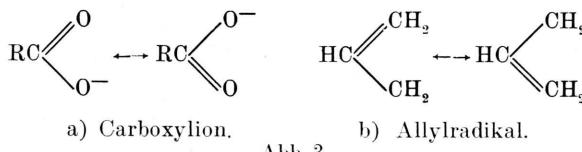


Abb. 3.

Theorie bekannt ist¹¹, mit dem Unterschied, daß im Allyl nur C-Atome vorkommen. Dieser Umstand muß bei der theoretischen Behandlung berücksichtigt werden. Die Überlappung der p, π -Eigenfunktionen und folglich die Austauschenergie ist dann maximal, wenn alle Atome der Carboxylgruppe in einer Ebene liegen. Eine Hauptvalenz zu einem nicht in der Ebene liegenden Atom könnte nur durch eine π -Eigenfunktion vermittelt werden. Dadurch würde die Resonanz gestört; der eintretende Energieverlust schließt solche Substitutionen aus.

In der *Carbonamidgruppe* sind die Elektronenverhältnisse fast dieselben. Das N-Atom, das im

¹¹ E. Hückel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 773 [1937].

Grundzustand die Elektronenkonfiguration $2s^2 2p^3$ hat, geht bei Substitution über in $2s 2p^4$ und muß zur Auffüllung der Achterschale drei weitere Elektronen aufnehmen. Die drei bindenden Eigenfunktionen sind aus der $2s$ - und zwei $2p$ -Eigenfunktionen gemischt und liegen angenähert in der Molekülebene. Die dritte $2p$ -Eigenfunktion hat π -Charakter und ist mit einem einsamen π -Elektronenpaar besetzt. Es nimmt wie beim Hydroxylsauerstoff an der Resonanz teil. Die Verhältnisse sind komplizierter, da die π -Elektronen in der Amidgruppe drei verschiedenen Atomen, C, O, N, angehören und die Unsymmetrie des polaren Zustandes noch größer ist. Qualitativ sind die Verhältnisse jedoch dieselben wie in der Carboxylgruppe.

Schon jetzt sieht man, daß die Ebenheit der monomeren Gruppe die der dimeren mitbestimmt: da die O-Atome und die H-Atome sich anziehen, die gegenüberliegenden O-Atome (Abb. 2) sich jedoch abstoßen, ist die Anordnung beider Gruppen des Dimeren in derselben Ebene aus elektrostatischen Gründen am günstigsten.

4. Theorie der Resonanz der π -Elektronen

Die π -Elektronen sollen sich im Feld der durch die σ -Bindungen festgehaltenen Kerne und der übrigen Elektronen befinden. Ihre Resonanz behandeln wir nach dem Verfahren von Hund, Mulliken und Hückel (2. Hückelsches Verfahren¹²), das mit getrennten Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen arbeitet. Nur dieses Verfahren gestattet eine einfache Mitberücksichtigung polarer mesomerer Zustände. Die Eigenfunktion wird durch Linearkombination der p, π -Eigenfunktionen ψ_k am k -ten Atom angenähert

$$\psi = \sum_{k=1}^n a_k \psi_k. \quad (1)$$

n ist die Anzahl benachbarter Atome mit π -Elektronen; hier also $n = 3$. Uns interessiert die Energie E der stationären Zustände des π -Elektronensystems. Im Normalzustand sind sämtliche π -Elektronen in die tiefsten Zustände zu füllen, und zwar wegen des Pauli-Prinzips in jeden Zustand zwei Elektronen. Die Summe der besetzten Zustände liefert die gesamte Bindungsenergie der π -Elektronen im Molekül.

¹² E. Hückel, Z. Physik 70, 204 [1931].

Das entsprechende Säkularproblem führt bei der Carboxylgruppe auf folgende Determinante, deren Nullsetzen die Energiezustände liefert:

$$\begin{vmatrix} E - E_0 & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & E - E_C & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & E - E_0 \end{vmatrix} = 0. \quad (2)$$

Dabei ist wie üblich^{11,12}

$$A_{ik} = A_{ki} = \int (V - U) \psi_i \psi_k d\tau = \text{Austauschintegral}. \quad (3)$$

V ist der wirkliche Potentialverlauf, U_i der gedachte für das i -te Atom allein, der zu ψ_i gehört. Das Austauschintegral ist dann praktisch von Null verschieden, wenn die beiden Atome benachbart sind. Es sei also:

$$A_{12} = A_{21} = A_{23} = A_{32} = A; \quad A_{13} = A_{31} = 0. \quad (4)$$

E_0 bzw. E_C ist die gesamte Coulombenergie eines π -Elektrons an einem O- bzw. C-Atom, sowohl die vom eigenen Atom (W_0 bei Hückel) als auch die von den Nachbarn (α bei Hückel) herrührende¹³. Es ist stets $A > 0$.

Wir erinnern zunächst an die Lösung im Fall des Allylradikals¹⁴, wo also $E_0 = E_C$. Man erhält die Energiezustände:

$$E_1 = E_C; \quad E_2 = E_C + \sqrt{2}A; \quad E_3 = E_C - \sqrt{2}A. \quad (5)$$

Die von den drei π -Elektronen herrührende Energie des Allyls erhält man durch Besetzen der drei tiefsten Zustände¹⁵:

$$E = 2E_2 + E_1 = 3E_C + 2\sqrt{2}A. \quad (6)$$

Die gesamte Kopplungsenergie der π -Elektronen ist $2\sqrt{2}A$. Sie ist größer als bei einem Molekül, bei dem die Doppelbindung getrennt ist von dem dritten, ein π -Elektron tragenden Atom. In einem solchen Fall wäre die Energie, die von den π -Elektronen herrührt, nur

$$E' = 3E_C + 2A. \quad (7)$$

Der Resonanzeriegelgewinn durch die Kopplung der drei π -Elektronen beträgt also

$$R = E - E' = 2(\sqrt{2} - 1)A = 0,83A. \quad (8)$$

¹³ Bekanntlich ist stets $W_0 \gg \alpha$; die Werte α von endständigen Atomen sind nur etwa halb so groß; dieser Unterschied wird mit Rücksicht auf die Kleinheit von α vernachlässigt.

¹⁴ E. Hückel¹¹, S. 776.

Im Fall des *Carboxylions* ($E_0 \neq E_C$) lauten die Lösungen von (2):

$$E_1 = E_0; \quad E_{2,3} = \frac{E_0 + E_C}{2} \pm \sqrt{\frac{E_0 - E_C}{2}^2 + \left(\frac{E_0 - E_C}{2}\right)^2}. \quad (9)$$

Die von den vier π -Elektronen herrührende Energie des Moleküls erhält man durch jeweils doppelte Besetzung der Zustände E_1 und E_2 :

$$E = 2E_0 + 2\frac{E_0 + E_C}{2} + 2\sqrt{\frac{E_0 - E_C}{2}^2 + \left(\frac{E_0 - E_C}{2}\right)^2} \\ = 3E_0 + E_C + 2\sqrt{\frac{E_0 - E_C}{2}^2 + \left(\frac{E_0 - E_C}{2}\right)^2}. \quad (10)$$

Wären Doppel- und Einfachbindung getrennt, bestünde also keine Resonanz, so wäre die Gesamtenergie:

$$E' = 3E_0 + E_C + 2\sqrt{A^2 + \left(\frac{E_0 - E_C}{2}\right)^2}. \quad (11)$$

Der Resonanzeriegelgewinn ist demnach beim Carboxylion:

$$R = E - E' = 2 \left\{ \sqrt{\frac{E_0 - E_C}{2}^2 + \left(\frac{E_0 - E_C}{2}\right)^2} - \sqrt{A^2 + \left(\frac{E_0 - E_C}{2}\right)^2} \right\}. \quad (12)$$

Im allgemeinen ist, wie wir später sehen werden,

$$\left(\frac{E_0 - E_C}{2}\right)^2 \ll A^2;$$

dann geht (10) in (6) und (12) in (8) über.

Bei der Carbonamidgruppe lautet die Säkulargleichung:

$$\begin{vmatrix} E - E_0 & A & 0 \\ A & E - E_C & B \\ 0 & B & E - E_N \end{vmatrix} = 0. \quad (13)$$

B ist das Austauschintegral zwischen C und N. Diese Gleichung ist nur dann einfach diskutierbar, wenn man Zahlenwerte einsetzt.

¹⁵ Alle Energien, die beim Zusammenführen der Atome freiwerden, werden hier positiv gerechnet. Die Energie des Moleküls erhält man durch Subtrahieren dieser Energien von der Gesamtenergie.

5. Bindungsenergie und Resonanzverfestigung

Wollte man diese Ergebnisse benutzen, um die Energien zu bestimmen, so wäre die Berechnung der Austauschintegrale A [Gl. (3)] Voraussetzung. Bisher können derartige Austauschintegrale jedoch nicht mit genügender Genauigkeit berechnet werden. Man muß also empirische Daten zu Hilfe nehmen. Wir führen dies am Beispiel der Essigsäure durch.

a) *Bindungsenergie in der Carboxylgruppe.* Ebenso wie es Penney¹⁶ für die Bindung zwischen

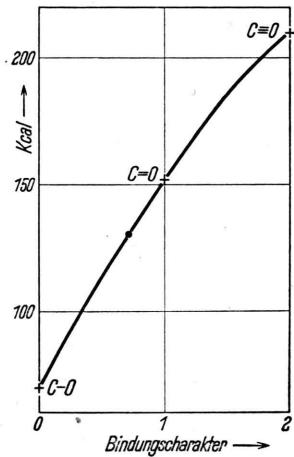
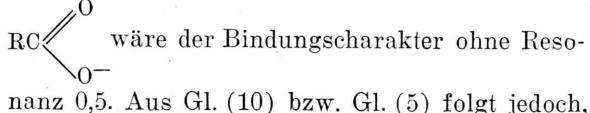


Abb. 4.

C-Atomen getan hat, nehmen wir für die CO-Bindung an, daß die gesamte Bindungsenergie eine glatte Funktion des „Bindungscharakters“ (double-bond character), d. h. der Anzahl π -Bindungen pro σ -Bindung ist. Bei den Bindungen C—O, C=O, C≡O ist diese Zahl 0, 1, 2. Zusammen mit den empirischen Bindungsenergien¹ $E_{C-O} = 70$ Kcal, $E_{C=O} = 152$ Kcal und $E_{C\equiv O} = 215$ Kcal ergibt sich damit die Kurve der Abb. 4. Im Ion



¹⁶ W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 158, 306 [1937]; L. Pauling¹, S. 174.

¹⁷ Dabei ist $\left(\frac{E_0 - E_c}{2}\right)^2$ neben A^2 vernachlässigt; dies wird unten begründet (6. Abschnitt).

¹⁸ Vergl. K. W. F. Kohlrausch, Raman-Effekt, Hand- u. Jahrbuch der chem. Physik 9 VI S. 253 ff., sowie besonders R. C. Herman u. R. Hofstadter, J. chem. Physics 6, 534 [1938] u. 7, 460 [1939]. Der entsprechende Gang der C=O-Frequenz ist komplizierter.

dass er bei Resonanz um einen Faktor $\sqrt{2}$ zu vergrößern ist¹⁷; damit erhält man den Wert 0,71 für den Bindungscharakter. Dem entspricht nach der Kurve (Abb. 4) eine *Bindungsenergie im Carboxylion von 130,5 Kcal pro CO-Bindung*, für beide CO-Bindungen zusammen also 261 Kcal. Vergleicht man dies mit der Summe der Energien einer isolierten CO-Doppelbindung (152 Kcal) und einer Einfachbindung (70 Kcal), so folgt für die *Resonanzverfestigung des Carboxylions* der Wert $261 - 152 - 70 = 39$ Kcal. Er ist um 11 Kcal größer als die empirische Resonanzverfestigung von 28 Kcal der undissoziierten Säure.

Diese Energie ist bisher nicht experimentell bekannt. Man kann sie jedoch auf folgende Weise mit rein empirischen Daten vergleichen:

1. Aus Raman- und Ultrarotspektren kennt man¹⁸, wenn auch bisher nicht mit großer Sicherheit, die Valenzschwingungsfrequenz der C—O-Bindung im Fall ohne Resonanz (Alkohol): $\nu = 1034 \text{ cm}^{-1}$; bei der monomeren Essigsäure: $\nu = 1264 \text{ cm}^{-1}$, der dimeren Essigsäure: $\nu = 1282 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁹ und im Essigsäureion: $\nu \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$. Im Ion ist sie eine der beiden



weiß man, daß die Zunahme der Frequenz der Valenzschwingung der CO-Bindung fast genau proportional der Bindungsenergie ist. Wir nehmen an, daß auch hier die Ausprägung der Resonanzenergie linear mit der Frequenzzunahme geht. Dann folgt aus den obigen Frequenzänderungen, daß die Resonanzverfestigung von 28 Kcal bei der dimerisierten Carboxylgruppe 68% der des Ions ist. Die voll ausgeprägte Resonanzverfestigung im Ion ergibt sich damit zu 41 Kcal. Damit folgt für die Gesamtenergie der beiden CO-Bindungen im Carboxylion $E_{C=O} + E_{C-O} + 41 = 152 + 70 + 41 = 263$ Kcal, d. h. *für die CO-Bindung im Ion der Wert 131,5 Kcal*. Dieser Wert stimmt gut überein mit dem oben aus der Theorie abgeleiteten.

2. Von Davies, Davies u. Sutherland²⁰

¹⁹ Es wäre sehr wichtig, diese Differenz zwischen monomerer und dimerer Essigsäure zu bestätigen und genauer zu untersuchen.

²⁰ M. M. Davies, Trans. Faraday Soc. 36, 333 [1940]; M. M. Davies u. G. B. B. M. Sutherland, J. chem. Physics 6, 755 [1938]. An Oxalsäure finden J. M. Robertson u. I. Woodward, J. chem. Soc. [London] [1936], S. 1817; S. B. Hendricks, Z. Kristallogr. 91, 48 [1935] sowie R. Brill, C. Her-

u. a. sind aus spektroskopischen Daten die CO-Abstände in der undissoziierten Säure zu 1,30 und 1,24 Å erschlossen worden. Sie passen gut zu dem Wert für volle Resonanz 1,26 Å, der aus den Strukturbestimmungen an Glykokollkristallen folgt²¹. Zwischen Abstand und Energie besteht die rein empirische Beziehung der Abb. 5. Daraus folgt für den längeren Abstand die Bindungsenergie 113 Kcal, für den kürzeren 140 Kcal, zusammen 253 Kcal (beobachtet 250 Kcal) in der undissoziierten Säure²². Im Ion mit $r_{C-O} = 1,26 \text{ \AA}$ folgt aus Abb. 4 der Wert 131 Kcal für die C—O-Bin-

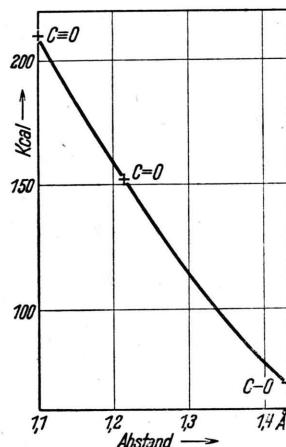


Abb. 5.

dung, also 262 Kcal für die COO-Gruppe, in guter Übereinstimmung mit dem aus der Theorie abgeleiteten Wert. Dies stützt zugleich die Schlüsse aus den Spektren. Im folgenden rechnen wir mit dem Wert 262 Kcal für die Bindungsenergie des COO^- -Ions und mit der Resonanzverfestigung 40 Kcal.

b) *Acidität*. Aus dem Unterschied der Aciditätskonstanten der Essigsäure ($1,8 \cdot 10^{-5}$) und des Äthylalkohols ($\sim 10^{-16}$) in wässriger Lösung kann man bekanntlich auf eine Lockerung des Protons in der Säure von etwa 14 Kcal relativ zum Alkohol schließen. Aus den soeben durchgeführ-

man, Cl. Peters, Ann. Physik (5) **42**, 357 [1943]; Naturwiss. **27**, 677 [1939], ähnliche Unterschiede der CO-Abstände, wenn auch andere Absolutwerte.

²¹ G. Albrecht u. R. B. Corey, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1087 [1939]. Das Glykokoll liegt als Zwitterion vor: $\text{H}_3^+ \text{NCH}_2\text{COO}^-$. Infolge Verschiedenartigkeit der Wasserstoffbindung im Glykokollkristall unterscheiden sich die beiden CO-Bindungen noch ein wenig: 1,25 und 1,27 Å.

ten Abschätzungen ergaben sich Resonanzverfestigungen bei der Ionisierung von etwa 12 Kcal. Die Acidität der Essigsäure wäre danach im wesentlichen auf den Resonanzenergiegewinn bei der Ionisation zurückzuführen²³.

c) *Wasserstoffbindung*. Schließlich kann man den Beitrag der Resonanz zur Energie der Wasserstoffbindung angeben. Wie gesagt, soll sich ja die Resonanz in der Carboxylgruppe beim Eingehen der Wasserstoffbindungen infolge der dadurch bewirkten Symmetrisierung des ganzen Moleküls verbessern: das saure Proton wird etwas vom Sauerstoff entfernt, dem doppelgebundenen Sauerstoff dafür eines genähert. Im Essigsäuredoppelmolekül vergrößert sich dabei, wie wir sahen, die C—O-Valenzfrequenz um 18 cm^{-1} , d. h. um rund 5% der totalen Frequenzverschiebung beim Übergang vom Zustand ohne Resonanz (Alkohol) zur vollen Resonanz (Carboxylion). Dem entspricht nach unserer obigen Schlußweise eine Zunahme der Resonanzverfestigung in jeder Carboxylgruppe um etwa 2 Kcal. *Jede der beiden Wasserstoffbindungen im Doppelmolekül ist also durch Gewinn an innerer Resonanz um rund 2 Kcal verstetigt*.

Der Rest der Wasserstoffbindungsenergie beruht auf elektrostatischer Wechselwirkung. Diese setzt sich zusammen aus der Wirkung der permanenten Dipolmomente der COOH-Gruppen und den Wirkungen der polaren Eigenfunktionen (vergl. Abb. 1). Auch letztere bewirkt, wie man unmittelbar sieht, eine Verstärkung der H-Brücke. Die Bindungsenergie wird jedoch dadurch herabgesetzt, daß sich die beiden O-Atome der Brücke verhältnismäßig nahe kommen, so daß gegen die normale van-der-Waals-Abstoßung eine Arbeit zu leisten ist²⁴. Aus der empirischen Energie der Wasserstoffbindung im Essigsäuredoppelmolekül von 8 Kcal folgt, daß die Summe all dieser statischen Beiträge etwa 6 Kcal beträgt²⁴.

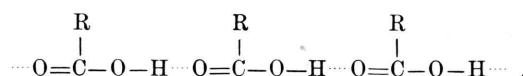
Der Beitrag der Resonanz zur H-Bindung ist maximal, wenn, wie im dimeren Molekül, ein „Ring“ gebildet wird, in dem die Effekte der beiden

²² Es spricht manches dafür, daß der längere Abstand eher noch etwas größer ist. Wäre er 1,31 Å, so wäre die entspr. Energie 110 Kcal und die Energie der Gruppe 250 Kcal.

²³ Vergl. L. Pauling¹, S. 204.

²⁴ Vergl. auch die Versuche von Davies²⁰ u. E. A. Moelwyn-Hughes, J. chem. Soc. [London] [1938], 1243, die statische Anziehung zu bestimmen; dort werden jedoch nicht alle Anteile berücksichtigt.

H-Bindungen sich gegenseitig verstärken. Daselbe gilt für Kettensysteme vom Typ



die so lang sind, daß Störungen durch die Endgruppen zu vernachlässigen sind. Sind die Systeme kürzer, so sollte jede neu angelagerte Gruppe die Festigkeit des ganzen Systems erhöhen. Auch jede andere Wasserstoffbindung einer Carboxylgruppe, etwa mit einem Alkohol- oder Wassermolekül, verbessert die Resonanz, da stets eine „Symmetrisierung“ der Gruppe erfolgt, indem entweder das eigene Proton etwas entfernt wird oder dem anderen Sauerstoff ein H genähert wird. Die Resonanzverfestigung ist dann kleiner, doch sollte die Bindung immer noch stärker sein als die eines entsprechenden Moleküls ohne innere Resonanz. Es wäre wichtig, die entsprechenden Frequenzverschiebungen zu kennen. Gehört die Carboxylgruppe größeren inneren Resonanzsystemen (wie z.B. in Oxalsäure) an, so können sich die Verhältnisse erheblich ändern, da durch die Beeinflussung der H-Bindung durch die Resonanz eine gewisse Empfindlichkeit von Energie und Abstand nahegelegt wird²⁵.

d) *Amidgruppe*. Bei der Amidgruppe sind nicht genügend Daten bekannt, um dieselben Abschätzungen durchführen zu können. Man wird jedoch aus Analogiegründen folgende allgemeine Schlüsse ziehen dürfen²⁶. Die Resonanz wird im Amid noch etwas weniger ausgeprägt sein als in der Carboxylgruppe. Da drei verschiedene Atome mit π -Elektronen vorhanden sind, können auch bei optimaler Resonanz nicht alle Bindungen gleich werden. Das Austauschintegral B zwischen C und N (Gl. 13) wird stets kleiner sein als das zwischen C und O. Die Größenordnung aller ins Spiel kommenden Energien dürfte jedoch erhalten bleiben. Insbesondere schließen wir, daß die *Verfestigung der Wasserstoffbindung* in einem Doppelmoleküllring relativ zum monomeren Molekül *durch die Verbesserung der Resonanz* ebenfalls von der Größenordnung 1 Kcal pro Wasserstoffbindung ist.

²⁵ Vergl. z. B. die Arbeiten über Oxalsäure und Oxalsäuredihydrat²⁰.

²⁶ Vergl. auch K. W. F. Kohlrausch¹⁸, S. 269 und 270, wo auf Grund der Raman-Spektren auf die Analogie der Eigenschaften mit der Carboxylgruppe hingewiesen wird.

²⁷ Vergl. auch J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 158, 280 [1937].

6. Austauschintegral und Resonanzenergie

Die im letzten Abschnitt bestimmte Resonanzverfestigung des Essigsäureions von rund 40 Kcal ist noch nicht identisch mit der Resonanzenergie R der Gl. (8) bzw. (12). Versucht man diese wahre Resonanzenergie R abzuschätzen und daraus das Austauschintegral A zu berechnen, so muß man von vorneherein betonen, daß diese Rechnungen nur mit wesentlich geringerer Genauigkeit als die bisherigen möglich sind. Im vorigen Abschnitt wurde der von der Theorie gelieferte Bindungscharakter benutzt, um daraus mit Hilfe der empirischen Kurve der Abb. 4 auf die CO-Bindung im Carboxylion zu schließen. Dies liefert erfahrungsgemäß¹⁶ befriedigende Resultate. Bei den folgenden Rechnungen ist der empirische Rückhalt viel geringer.

Die Resonanzverfestigung war definiert als die Differenz zwischen Verbrennungswärme V und der Summe der Energieinkremente der entsprechenden isolierten Bindungen. Diese Bindungsenergien hängen jedoch empfindlich vom Abstand ab, und wir haben gesehen, daß im Carboxylion der Abstand $r_{\text{C}-\text{O}}$ von 1,43 auf 1,26 Å verkleinert, der Abstand $r_{\text{C}=\text{O}}$ von 1,215 auf 1,26 Å vergrößert ist. Die entsprechenden Energieänderungen kann man mit Hilfe einer geeigneten Potentialfunktion abschätzen. Wir wählen einen quadratischen Ansatz für die Einfach- und die Doppelbindung²⁷:

$$E = E^0 - \frac{f}{2} (r - r^0)^2. \quad (14)$$

Dabei ist r^0 der Gleichgewichtsabstand und E^0 die Bindungsenergie bei $r = r^0$; f ist die Kraftkonstante des harmonischen Potentials. Wir verwenden folgende Werte²⁸:

C—O-Bindung:

$$r^0 = 1,43 \text{ Å}; E^0 = 70 \text{ Kcal}; f = 5,50 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm}.$$

C=O-Bindung:

$$r^0 = 1,215 \text{ Å}; E^0 = 152 \text{ Kcal}; f = 13,45 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm}.$$

²⁸ Die Kraftkonstante $f_{\text{C}=0}$ wurde einer Arbeit von G. B. B. M. Sutherland u. D. M. Dennison, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 148, 250 [1935] entnommen. Die für C—O dem Buch von Kohlrausch: Der Smekal-Raman-Effekt, Springer [1931], S. 154; Ergänzungsband [1939], S. 124 ff. Der Kohlrauschsche Wert wurde dem Wert von Sutherland u. Dennison angeglichen.

r	E_{C-O}	$E_{C=O}$
1,43	70	—
1,30	63	144,5
1,26	58,5	150,5
1,24	55,7	151,7
1,215	—	152

Tab. 1. CO-Bindungsenergie (Kcal) in Abhängigkeit vom Abstand r (Å).

Damit können wir die Energien der isolierten Bindungen bei den uns interessierenden Abständen im Ion angeben (vergl. Tab. 1) und die wahren Resonanzenergien berechnen. Man erhält für

$$\text{Essigsäureion: } R = V_{COO} - E_{C-O} - E_{C=O} \\ = 262 - \underset{1,26}{58,5} - \underset{1,26}{150,5} = 53 \text{ Kcal}$$

$$\text{Essigsäure: } R = V_{COOH} - E_{C-O} - E_{C=O} \\ = 250 - \underset{1,30}{63} - \underset{1,24}{151,7} = 35 \text{ Kcal.}$$

Benutzt man an Stelle des harmonischen ein Morse-Potential, so ergeben sich nur wenig geänderte Werte. Der Wert $R = 53$ für das Ion entspricht dem in Gl. (12) bzw. (8) berechneten. Setzt man in (12) für $E_O - E_C$ die Differenz der ersten Ionisierungsenergie des O- und des C-Atoms: $D_O - D_C = 53,5$ Kcal, ein, was eine fragliche Berechtigung hat, doch die richtige Größenordnung liefern dürfte, so wird

$$\left(\frac{E_O - E_C}{2} \right)^2 = 715.$$

Damit folgt aus (12) für das Austauschintegral im Ion der Wert:

$$A = 68 \text{ Kcal.}$$

Nachträglich wird hierdurch gerechtfertigt, in erster Näherung $\left(\frac{E_O - E_C}{2} \right)^2$ gegen A^2 zu vernachlässigen (vergl. Abschnitt 5a). Berücksichtigt man es jedoch in (10), so erhält man für den Bruchteil π -Bindung pro σ -Bindung im Carboxylium den Wert 0,69 und als CO-Bindungsenergie 129 Kcal an Stelle von 130,5 Kcal, also praktisch denselben Wert.

Es ist außerdem vorgeschlagen worden²⁷, das Austauschintegral A unter Berücksichtigung der Abstandsänderungen aus der Differenz der Energie von Doppel- und Einfachbindung zu berechnen (vergl. 4. Abschnitt):

$$2A = E_{C=O} - E_{C-O} = \underset{1,26}{150,5} - \underset{1,26}{58,5} = 92 \text{ Kcal}$$

$$A = 46 \text{ Kcal.}$$

Dieser Wert weicht erheblich von dem obigen ab. Die Diskrepanz kann davon herrühren, daß die Abstandseinflüsse zu ungenau berücksichtigt sind, oder daß die σ -Valenz durch die π -Valenz beeinflußt wird, — oder von den Unvollkommenheiten der Theorie selbst. Jedenfalls zeigt das, daß diese Rechnungen viel unsicherer sind als die des vorhergehenden Abschnitts, die dadurch glücklicherweise nicht berührt werden.

Hrn. Prof. Heisenberg danke ich für viele Ratschläge und sein Interesse an diesen Problemen.