

Es ist interessant, daß der zweite Substituent in o-Stellung keine merkliche Veränderung mehr bringt. Bei den Bromanisolen (Tab. 2 u. 4) blieb die bewegliche Momentkomponente unverändert, nur in p-Stellung stieg sie etwas durch die mesomere Wechselwirkung des Br-Atoms mit der Methoxygruppe.

In der Reihe der 2,4,6-Trihalogenphenole sind μ_2 im Bromid und Jodid niedriger als im Chlorid oder beim Phenol selbst, in denen die OH-Gruppe dieselbe Beweglichkeit hat. Zur stärkeren Unterdrückung der Drehmöglichkeit könnte hier neben der sterischen

Behinderung durch die Halogene großen Volumens auch die Ausbildung einer H-Brücke beitragen. In den untersuchten 2,5-Derivaten des Phenols ist μ_2 ebenso wie bei den entsprechenden des Anisols etwas verkleinert. Dieses völlig gleichsinnige Verhalten bei sterischer Behinderung steht im Gegensatz zu den starken Unterschieden zwischen Aldehyden und Acetophenonen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei vielmals dafür gedankt, daß sie durch Sachbeihilfen die Untersuchungen ermöglichte.

Substituenteneinflüsse auf die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit von Nitrobenzol und Pyridin

H. BÄSSLER und N. RIEHL

Physik-Department der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **20 a**, 587—593 [1965]; eingegangen am 12. Januar 1965)

Bei höheren Temperaturen mißt man für organische Lösungen eine Aktivierungsenergie E_1 der Gleichstromleitfähigkeit, die charakteristisch für den gelösten Stoff ist. Es wird festgestellt, daß eine Substitution am Benzolring von Nitrobenzol und Pyridin eine Erhöhung von E_1 zur Folge hat. Der Effekt kann nicht durch eine Substituenten-bedingte Ladungsverschiebung innerhalb des Moleküls erklärt werden. Dagegen zeigt eine Abschätzung, daß die zusätzliche Aktivierungsenergie betragsmäßig genau mit der zusätzlichen potentiellen Energie übereinstimmt, die ein abzulösendes Elektron im Feld des Substituenten-Dipols besitzt. Dieser Befund bestätigt das früher aufgestellte Modell der Ladungsträgererzeugung, das als Ort der Elektronenablösung die Sauerstoffatome der NO_2 -Gruppe bei Nitrobenzolen bzw. das Stickstoffatom bei Azaverbindungen postuliert.

In vorangegangenen Arbeiten¹⁻³ wurde gezeigt, daß in organischen Flüssigkeiten auf zweierlei Art Ladungsträger gebildet werden können:

a) Zwischen zwei verschiedenen Molekülen, wobei normalerweise eines davon ein Verunreinigungsmolekül ist, können charge-transfer-Komplexe gebildet werden. Mit einer Wahrscheinlichkeit der Größenordnung 10^{-5} erfolgt innerhalb eines solchen Komplexes eine zumindest kurzzeitige Ladungstrennung (D^+A^-), deren Energieaufwand durch einen Gewinn an Stabilisierungsenergie gedeckt wird. Durch Zufuhr der COULOMB-Energie

$$E_{\text{Coul}} = e^2/(\epsilon r)$$

kann das Elektron vom Komplex abgelöst werden. Für den bei niedrigen Temperaturen auftretenden Teil der Leitfähigkeitskurve $\sigma(1/T)$ ergibt sich daher bei Annahme eines bimolekularen Prozesses die

Aktivierungsenergie⁴

$$E_2 = e^2/(2 \epsilon r) .$$

b) Innerhalb eines Moleküls der Grundsubstanz (oder des gelösten Stoffes, falls es sich um eine Lösung handelt), erfolgt eine kurzzeitige Ladungstrennung (Bildung eines „kurzlebigen Ionenpaares“), die die Energie E' erfordert. Durch einen weiteren Prozeß wird dann das lokalisierte Elektron von seinem Muttermolekül getrennt (Energieaufwand E_T). Die Aktivierungsenergie der für eine Substanz „charakteristischen Leitfähigkeit“ beträgt folglich

$$E_1 = E' + \frac{1}{2} E_T .$$

Da $E_1 > E_2$ ist, tritt der Prozeß erst bei höheren Temperaturen in Erscheinung. Das Experiment zeigt, daß E' proportional abnimmt mit zunehmender π -Elektronendichte an dem Molekülatom, von dem die

¹ H. BÄSSLER u. N. RIEHL, Phys. Letters **12**, 101 [1964].

² H. BÄSSLER u. N. RIEHL, Z. Naturforschg. **20 a**, 85 [1965].

³ H. BÄSSLER u. N. RIEHL, Z. Naturforschg. **20 a**, 227 [1965].

⁴ H. VOGEL u. H. BÄSSLER, Z. Naturforschg. **19 a**, 1070 [1964].



mutmaßliche Elektronenablösung erfolgt. Für die Atome Sauerstoff und Stickstoff ergibt sich

$$\partial E'/\partial[\pi] = -(0,65 \pm 0,01) \text{ eV.}$$

Bekanntlich kann die Elektronenverteilung innerhalb eines organischen Moleküls durch Substituenten verschiedener Elektronegativität verändert werden. Dies müßte sich in einer Variation von E' (und damit E_1) bemerkbar machen. Um Hinweise bezüglich der Gültigkeit des vorgeschlagenen Modells zu erhalten, wurden deshalb die Substituenteneinflüsse auf E_1 untersucht.

I. Meßergebnisse

Für verschieden substituiertes



Nitrobenzol (I) und Pyridin (II)

wurden die „charakteristischen“ Aktivierungsenergie-wertewerte E_1 in Lösung bestimmt. (Eine Erläute-rung der Meßmethodik findet sich in früheren Ar-beiten^{2,3}. Infolge der relativ hohen Dielektrizitäts-konstanten dieser Verbindungen ist eine Messung von E_1 an reinen Substanzen nicht möglich:

Da in diesem Fall $E_2 = e^2/(2 \epsilon r)$ klein wird,

Substanz	Formel von R	Lösungs-mittel	E_1 [eV]
Nitrobenzol	—H	Dekalin	0,465
1,3-Dinitrobenzol	—NO ₂	Dekalin	0,48
1,4-Dinitrobenzol	—NO ₂	Dekalin	0,58
		Cyclohexan	0,58
Diphenylpicrylhydrazil (DPPH)		Cyclohexan	0,46
4-Fluor, 1-Nitrobenzol	—F	Dekalin	0,71
4-Chlor, 1-Nitrobenzol	—Cl	Dekalin	0,67
		Diphenyl	0,67
4-Brom, 1-Nitrobenzol	—Br	Dekalin	0,64
		n-Heptan	0,64
4-Jod, 1-Nitrobenzol	—J	Dekalin	0,615
p-Nitrotoluol	—CH ₃	Dekalin	0,53
		Diphenyl	0,55
p-Nitrobenzylchlorid	—CH ₂ Cl	Dekalin	0,53
p-Nitroacetophenon	—COCH ₃	Dekalin	0,565
p-Nitrobenzaldehyd	—CHO	Dekalin	0,54
		Cyclohexan	0,54
p-Nitranisol	—O—CH ₃	Dekalin	0,55
p-Nitranilin	—NH ₂	Dekalin	0,46
p-Nitrodimethylanilin	—N(CH ₃) ₂	Dekalin	0,51
Nitromethan		Dekalin	0,50

Tab. 1. Aktivierungsenergiewerte E_1 für substituiertes Nitrobenzol (Meßfehler: $\pm 0,01$ eV).

überwiegt bei konstant anzunehmenden σ_{02} die Nieder-temperaturleitfähigkeit σ_2 stets den interessieren-den Anteil σ_1 .) Die Meßergebnisse finden sich in den Tabellen 1 und 2.

Substanz	Lösungsmittel	E_1 [eV]
Pyridin	Heptan	0,50
2-Methyl-Pyridin	Heptan	0,60
4-Methyl-Pyridin	Heptan	0,58
2,6-Dimethylpyridin	Heptan	0,67
2,4-Dimethylpyridin	Heptan	0,64
4-Pyridinaldehyd	Heptan	0,67
4-Aminopyridin	Heptan	0,46
	Dekalin	0,46
2-Chlorpyridin	Heptan	0,59
2-Fluorpyridin	Heptan	0,72

Tab. 2. Aktivierungsenergiewerte E_1 für substituiertes Pyridin.

II. Diskussionsgrundlagen

In der organischen Chemie ist es üblich, den Ein-fluß des Substituenten R auf die Reaktionseigenschaf-ten einer beliebigen Gruppe Y am Benzolkern durch spezifische Substituentenkonstanten zu beschreiben. (Üblicherweise werden diese sogenannten „HAMMETT-Konstanten“ mit σ bezeichnet; um jedoch Verwechs-lungen mit der Leitfähigkeit zu vermeiden, sollen sie in vorliegender Arbeit φ genannt werden.) K_0 bzw. K seien die Reaktionskonstanten für die unsubstitu-ierte bzw. substituierte Verbindung. Die „HAMMETT-Gleichung“ besagt nun, daß

$$\ln(K/K_0) = \varrho \varphi \quad (1)$$

gilt. Der Proportionalitätsfaktor ϱ ist spezifisch für eine bestimmte Reaktion, während φ in erster Nä-herung weder von Reaktionstyp noch von Reaktions-zentrum abhängt. Da nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten

$$K = \exp(-\Delta F/kT)$$

ist, ferner $\Delta F = E - T \Delta S$, besagt Gl. (1), daß bei konstanter Entropie während der Reaktion gilt:

$$\Delta E/kT = -\varrho \varphi \quad (\Delta E = E - E_0). \quad (2)$$

Die Änderung ΔE der Aktivierungsenergie bzw. Re-aktionsenthalpie E ist also proportional der HAM-METT-Konstanten φ .

Der Substituent R kann dabei in zweierlei Weise auf das Reaktionszentrum Y wirken:

a) *Induktiver Effekt.* Zwischen R und dem an der Bindung beteiligten Ring-Kohlenstoffatom besteht

normalerweise eine Elektronegativitätsdifferenz, so daß die Bindungselektronen unsymmetrisch verteilt sind. Die Elektronenverteilung des Restmoleküls wird durch das Feld des entstehenden Dipols und durch direkte Ladungsverschiebung beeinflusst. (Ist beispielsweise R stark elektronegativ, so verarmt das R benachbarte Kohlenstoffatom des Benzolrings an Elektronen und sucht aus dem Restmolekül Elektronen abzuziehen.) Elektronegative Substituenten verringern dadurch die Elektronendichte in ortho-, meta- und para-Stellung des Benzolringes. (Nach Definition wird dies durch $\varphi_i > 0$ beschrieben.)

b) *Mesomerer Effekt.* Durch Beteiligung von nicht bindenden Elektronenpaaren des Substituenten R am Konjugationssystem des Benzolringes kann die Elektronendichte im Ring erhöht werden, und zwar hauptsächlich in ortho- und para-Stellung zu R. An Hand der Grenzstrukturen ist dies in Abb. 1 erläutert. („positiver“ mesomerer Effekt: $\varphi_m < 0$). Ein negativer mesomerer Effekt ($\varphi_m > 0$) tritt auf, wenn die Gruppe R eine „aufrichtbare“ Doppelbindung enthält (siehe Abb. 2). Seiner Natur gemäß beeinflusst der mesomere Substituenteneffekt nur die π -Elektronenverteilung im Molekül.

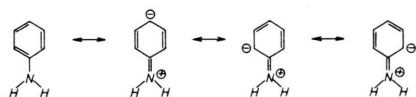


Abb. 1. Polare Grenzstrukturen des Anilins.

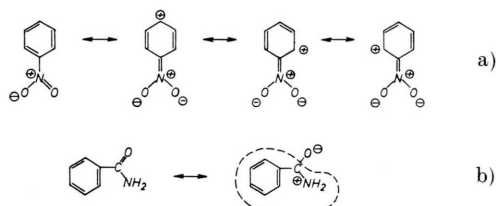


Abb. 2. Polare Grenzstrukturen von Nitrobenzol (a) und einer Carbonylverbindung (b).

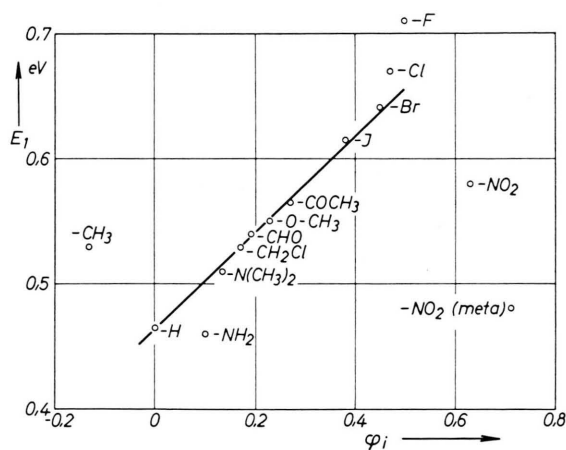
JAFFÉ⁵ hat nachgewiesen, daß eine lineare Beziehung besteht zwischen der Änderung der Elektronendichte, die ein Substituent an einer bestimmten Stelle im Benzolring bewirkt, und der zugehörigen Konstanten φ . Positives Vorzeichen des Proportionalitätsfaktors φ in (1) kennzeichnet deshalb eine elektrophile Reaktion (d. h. mit wachsender Elektronendichte sinkt die Aktivierungsenergie).

⁵ H. H. JAFFÉ, J. Chem. Phys. **20**, 279 [1952].

III. Diskussion

a) Zusammenhang zwischen φ und E_1 bei Nitrobenzolen

Die Differenz zwischen den gemessenen Aktivierungsenergiewerten E_1 für substituiertes und unsubstituiertes Nitrobenzol beträgt maximal 0,25 eV. Eine Unterscheidungsmöglichkeit, ob induktiver oder mesomerer Substituenteneffekt oder ob beide zusammen für diese Änderung verantwortlich sind, bietet der Vergleich von E_1 mit φ_i , φ_m bzw. $\varphi_i + \varphi_m$. Es stellt sich heraus, daß E_1 linear mit φ_i zunimmt, während keinerlei Zusammenhang zwischen E_1 und φ_m , bzw. $\varphi_i + \varphi_m$ festzustellen ist (Abb. 3). Dies ist insofern verwunderlich, als frühere Untersuchungen^{2, 3} einen deutlichen Zusammenhang ergaben zwischen E_1 und der π -Elektronendichte an dem

Abb. 3. Zusammenhang zwischen E_1 und induktiver HAMMETT-Konstanten φ_i bei Nitrobenzol mit verschiedenen para-Substituenten.

Atom, an dem vermutlich die Elektronenablösung erfolgt. Die π -Elektronenverteilung wird aber gerade durch den mesomeren Substituenteneffekt beeinflusst. Außerdem wirkt der induktive Effekt auf die meta-Stellung im Benzolring ähnlich wie auf die para-Stellung, so daß in diesem Fall für m-Dinitrobenzol derselbe E_1 -Wert zu erwarten wäre wie für p-Dinitrobenzol. Jener ist aber um 0,1 eV kleiner. Der Zusammenhang zwischen E_1 und φ_i bedarf daher näherer Untersuchung.

Bei Carbonylverbindungen wurde festgestellt^{1, 2}, daß zwischen E_1 und der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der Infrarotschwingung der Carbonylgruppe folgender Zusammenhang besteht:

$$E_1 = 8,7 \cdot 10^{-4} \tilde{\nu} - 0,9 \text{ eV} \quad (3)$$

Von $\tilde{\nu}$ kann auf die $[\pi]$ -Elektronendichte am Sauerstoffatom geschlossen werden³, so daß sich ergibt:

$$E_1 = -0,64[\pi] + 1,48 \text{ eV.} \quad (4)$$

Da die N–O-Bindung innerhalb der NO₂-Gruppe große Ähnlichkeit mit der C–O-Bindung aufweist (siehe Abb. 2), ist auch anzunehmen, daß die Ladungsträgererzeugung an einem der beiden Sauerstoffatome erfolgt. Dann muß E_1 mit der $[\pi]$ -Elektronendichte an den Sauerstoffatomen durch Gl. (4) verknüpft sein. Für Nitrobenzol erhält man

$$[\pi] = 1,57,$$

d. h. eine negative Überschußladung von 0,57 Elementarladungen. Dies läßt sich an Hand des Molekülaufbaues verstehen: Infolge der semipolaren Bindung muß jedes Sauerstoffatom im Mittel eine Überschußladung von $0,5 e_0$ besitzen. (Bei CH₃–NO₂, wo die Methylgruppe praktisch keine π -Elektronen an die NO₂-Gruppe abgibt, folgt aus $E_1 = 0,50 \text{ eV}$ erwartungsgemäß $[\pi] = 1,51$.) Durch mesomeren und induktiven Effekt liefert der Benzolring zusätzlich jedem O-Atom noch etwa $0,06 e_0$, so daß sich also auch theoretisch eine Überschußladung von etwa $0,56 e_0$ am Sauerstoff ergibt. – Umgekehrt liefert Einsetzen der Wellenzahl der symmetrischen N–O-Valenzschwingung (1520 cm^{-1}) in Gl. (3) $E_1 = 0,42 \text{ eV}$. Die kleine Abweichung gegenüber dem Meßwert ($0,465 \text{ eV}$) ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß infolge veränderter Hybridisierungsverhältnisse der Zusammenhang zwischen $\tilde{\nu}$ und $[\pi]$

bei C–O- und N–O-Bindung etwas verschieden ist. Jedenfalls sprechen aber diese Abschätzungen für eine Ladungsträgerbildung am Sauerstoffatom, analog den Carbonylverbindungen.

Der Einfluß, den Substituenten R infolge mesomerer oder induktiver Ladungsverschiebung innerhalb des Moleküls auf die NO₂-Gruppe ausüben, läßt sich direkt aus der Änderung der Wellenzahl der unsymmetrischen N–O-Valenzschwingung ablesen. Bezeichnet $\Delta\tilde{\nu}$ die Wellenzahldifferenz zwischen substituiertem und unsubstituiertem Nitrobenzol, so läßt sich aus (3) die Änderung der Aktivierungsenergie berechnen, die ein Substituent durch Ladungsverschiebung bewirken dürfte:

$$(\Delta E_1)_{\text{versch}} = 8,7 \cdot 10^{-4} \Delta\tilde{\nu} \text{ eV.} \quad (5)$$

Wie Tab. 3 zeigt, sind aber die beobachteten ΔE_1 -Werte $[(\Delta E_1)_{\text{exp}}]$ wesentlich größer und stehen in keinerlei Zusammenhang mit den berechneten. Mesomere oder induktive Ladungsverschiebung, die unter dem Einfluß von R zustande kommt, kann also nicht die Ursache der erhöhten Aktivierungsenergie sein.

R kann aber auch die vollständige Ablösung des lokalisierten Elektrons vom Muttermolekül beeinflussen. Ein elektronegativer Substituent R zieht Elektronen an sich und wird so zum negativen Ende eines Dipols. Das Potential des entstehenden Dipolfeldes beträgt

$$V = \frac{\mu \cdot r_0}{r^2 \epsilon} \quad (6)$$

para-Substituent R	$(\Delta\nu [\text{cm}^{-1}])^7$	$(\Delta E_1)_{\text{versch}} [\text{eV}]$	$(\Delta E_1)_{\text{exp}}$	$(\Delta E_1)_{\text{exp}} - (\Delta E_1)_{\text{versch}}$	$\Delta[\pi] = \frac{(\Delta E_1)_{\text{versch}}}{0,65}$
–NH ₂	1480 ⁸	–0,035	–0,005	0,03	0,055
–N(CH ₃) ₂	1480	–0,035	0,045	0,08	0,12
–O–CH ₃	1514	–0,007	0,085	0,09	0,011
–CH ₃	1517	–0,004	0,065	0,06	0,006
–H	1520	0	0	0	0
–F			0,245	ca. 0,23	
–Cl	1526	0,006	0,205	0,20	–0,01
–Br	1527	0,006	0,18	0,17	–0,01
–J	1526	0,006	0,15	0,14	–0,01
–CH ₂ Cl	1527	0,006	0,065	0,06	–0,01
–CHO	1533	0,010	0,075	0,065	–0,016
–COCH ₃	—	ca. 0,01	0,085	0,075	
–NO ₂	1553	0,028	0,125	0,10	–0,05

Tab. 3. Substituiertes Nitrobenzol: Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der asymmetrischen N–O-Valenzschwingung, $(\Delta E_1)_{\text{versch}}$ und $(\Delta E_1)_{\text{exp}}$ (in der letzten Spalte stehen die Substituenten-bedingten Änderungen der π -Elektronendichte an den Sauerstoffatomen der NO₂-Gruppe).

⁶ H. H. JAFFÉ, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5843 [1954].

⁷ R. D. KRONE u. V. A. FASSEL, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4225 [1956].

⁸ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalische Tabellen I/2, Seite 422, Berlin 1951.

(\mathbf{r}_0 = Einheitsvektor von Dipolschwerpunkt zum Aufpunkt), so daß ein Elektron, das von der NO_2 -Gruppe abgelöst wird, die zusätzliche potentielle Energie

$$E_{\text{pot}} = e_0 \frac{\mu \cdot \mathbf{r}_0}{r^2 \varepsilon} \quad (7)$$

besitzt. Im Fall, daß R und NO_2 in para-Stellung zueinander stehen, ergibt sich

$$E_{\text{pot}} = \frac{e_0 |\mu|}{r^2 \varepsilon} \quad (e_0 < 0). \quad (8)$$

Um das lokalisierte Elektron vom Sauerstoff abzulösen, muß die zusätzliche Bindungsenergie $-E_{\text{pot}}$ zugeführt werden, d. h. die Aktivierungsenergie erhöht sich um $|E_{\text{pot}}|$. Die Richtigkeit dieser Annahme läßt sich durch Vergleich der Größenordnungen überprüfen. Aus der Differenz

$$\mu(\text{R} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NO}_2) - \mu(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NO}_2)$$

erhält man das dem Substituenten R innerhalb des Moleküls zukommende Dipolmoment μ_R . Wenn

$$|E_{\text{pot}}| = (\Delta E_1)_{\text{exp}} - (\Delta E_1)_{\text{versch}}$$

ist, kann man aus Gl. (7) den Abstand r zwischen abzulösendem Elektron und dem Schwerpunkt des Dipols μ_R berechnen (r_{exp} in Tab. 4). Dabei wurde für die Dielektrizitätskonstante der Wert für das Lösungsmittel Dekalin eingesetzt: $\varepsilon = 2$). In Spalte 4 von Tab. 4 sind zum Vergleich die theoretischen r -

moment im wesentlichen aus einer Polarisation des Benzolringes. Der Dipolschwerpunkt fällt dann angenähert in den Mittelpunkt des Benzolringes, so daß für r_{geom} im vorliegenden Fall die halbe Moleküllänge angenommen werden kann. Man sieht, daß die Übereinstimmung zwischen r_{exp} und r_{geom} verblüffend gut ist. In r_{exp} spiegelt sich sogar quantitativ die Vergrößerung des Bindungsabstandes R – C wider, die beim Fortschreiten in der Reihe R = F, – Cl, – Br, – J auftritt.

Zu bemerken ist noch, daß diese Übereinstimmung der r -Werte nur bei Annahme eines monomolekularen Prozesses für die Ladungsträgertrennung besteht. Im Falle eines bimolekularen Prozesses, wie er eingangs erwähnt wurde, müßte nämlich gelten:

$$2((\Delta E_1)_{\text{exp}} - (\Delta E_1)_{\text{versch}}) = |E_{\text{pot}}|,$$

so daß alle r_{exp} -Werte durch $\sqrt{2}$ zu dividieren wären. Da aber neuerdings noch andere Gründe für einen monomolekularen Mechanismus sprechen, auf die in einer weiteren Arbeit hingewiesen werden soll, möge dieser hier als gültig angenommen werden.

Das Modell erlaubt auch, die Tatsache zu erklären, daß m-Dinitrobenzol nahezu denselben E_1 -Wert ergibt wie unsubstituiertes Nitrobenzol (s. Tab. 1). An Hand des Strukturbildes in Abb. 4 möge der Einfluß der NO_2 -Gruppe b auf ein vom Sauerstoff-

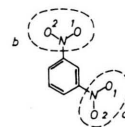


Abb. 4. Strukturbild von m-Dinitrobenzol.

R	μ_R [DEBYE]	r_{exp} [Å]	r_{geom} [Å]
–F	1,46	3,10	3,35
–Cl	1,60	3,50	3,53
–Br	1,53	3,67	3,60
–J	1,35	3,75	3,70
–CH ₂ Cl	0,65	4,05	4,10
–CHO	1,8	6,7	7,3
–COCH ₃	ca. 2,1	6,5	7,3
–NO ₂	4,0	7,6	7,3

Tab. 4. μ_R , r_{exp} und r_{geom} für verschiedene elektronegative para-Substituenten R an Nitrobenzol.

Werte eingetragen, die sich aus der Molekülgeometrie ergeben (r_{geom}). Bei der Berechnung von r_{geom} ist zu beachten, daß bei R = NO_2 – der Dipolschwerpunkt infolge der semipolaren Bindung zwischen N- und O-Atom liegt; der Beitrag des Benzolringes zum Dipolmoment ist sehr gering. Dies gilt nicht, falls die Gruppe R keine „aufrichtbare“ Doppelbindung enthält. Die Gruppe $-\text{CH}_2\text{Cl}$ und die Halogene fallen in diese Kategorie. Hier resultiert das Dipol-

atom a_1 der Gruppe a abzulösendes Elektron abgeschätzt werden. Infolge der unsymmetrischen Anordnung ist es zweckmäßig, die Überschußladungen an den Einzelatomen der Gruppe b als Punktladungen aufzufassen und deren Potential am Ort des Sauerstoffatoms a_1 zu berechnen. Wie bereits erwähnt, beträgt die negative Überschußladung je Sauerstoffatom $\Delta[q] = 0,57 e_0$ ($e_0 < 0$), während am Stickstoff eine positive Ladung sitzt, so daß man für die zusätzliche potentielle Energie erhält:

$$E_{\text{pot}} = \frac{e_0^2}{\varepsilon} \sum \frac{[qi]}{r_i} = \frac{e_0^2}{\varepsilon} \cdot 10^8 \left(\frac{0,57}{4,8} - \frac{1}{5,0} - \frac{0,57}{7,5} \right) \approx -0,03 \text{ eV.}$$

Da bei meta-ständigen Substituenten keine Erhöhung der Aktivierungsenergie durch mesomere Effekte zu erwarten ist, muß $-E_{\text{pot}}$ gleich der Differenz der E_1 -Werte von m-Dinitrobenzol und Nitrobenzol sein. Der Meßwert $\Delta E_1 = 0,015$ eV stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem berechneten Wert überein.

Nach der entwickelten Modellvorstellung müßten eigentlich elektropositive Substituenten R (z. B. $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$), bei denen die Richtung von μ_R umgekehrt ist, eine Erniedrigung von E_1 bewirken [nach Gl. (7) ist $E_{\text{pot}} > 0$, d. h. das abzulösende Elektron ist schwächer gebunden], und zwar müßte gelten

$$\Delta E_{1 \text{ calc}} = -|E_{\text{pot}}| - |(\Delta E_1)_{\text{versch}}|; \quad ((\Delta E_1)_{\text{versch}} < 0). \quad (9)$$

Die analog dem Vorausgegangenen berechneten Werte $\Delta E_{1 \text{ calc}}$ sind in Tab. 5 zusammengefaßt (unter Zugrundelegung eines Abstandes $r \approx 4$ Å). Das

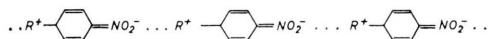
R	μ_R [DEBYE]	$\Delta E_{1 \text{ calc}}$	$\Delta E_{1 \text{ exp}} - \Delta E_{1 \text{ calc}}$	r [Å]
$-\text{CH}_3$	-0,35	-0,04	0,1	2,3
$-\text{O}-\text{CH}_3$	-0,6	-0,013	0,1	3,0
$-\text{NH}_2$	ca. -2,0	-0,23	0,23	3,6
$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	ca. -2,0	-0,23	0,29	3,3

Tab. 5. μ_R , ΔE_1 und r bei elektropositiven Substituenten R.

Experiment liefert aber auch in diesem Fall eine erhöhte Aktivierungsenergie ($\Delta E_{1 \text{ exp}} - \Delta E_{1 \text{ calc}}$ ist stets > 0). Der Grund dafür dürfte folgender sein: Ein elektropositiver Substituent R begünstigt die zwitter-ionische Struktur des mesomeren Grundzustandes *



was sich unter anderem in der Erhöhung des Dipolmoments äußert. Damit steigt auch die Tendenz dieser Moleküle, VAN DER WAALS-Assoziate zu bilden gemäß dem Schema



(Dies drückte sich auch in der geringeren Löslichkeit dieser Substanzen in den verwendeten unpolaren Lösungsmitteln Dekalin und Heptan aus, verursacht durch die Wechselwirkung der gelösten Moleküle.) Auf ein abzulösendes Elektron wirkt daher auch das Dipolfeld des Substituenten R des Nachbarmoleküls.

* + und - symbolisieren nur Partialladungen gemäß der erwähnten Mesomerie.

Da nun im Produkt $\mu \cdot r_0$ die Richtung von r_0 umgekehrt ist, ist $E_{\text{pot}} < 0$ und man beobachtet eine Erhöhung der Bindungsenergie und damit der Aktivierungsenergie E_1 . Aus $\Delta E_{1 \text{ exp}} - \Delta E_{1 \text{ calc}}$ läßt sich der mittlere Abstand des Dipolschwerpunktes der Gruppe R des Nachbarmoleküls vom lokalisierten Sauerstoffelektron abschätzen:

$$r = \sqrt{\frac{\mu_R \cdot e_0}{\epsilon (\Delta E_{1 \text{ exp}} - \Delta E_{1 \text{ calc}})}} \quad (\text{siehe Tab. 5}).$$

Da die Werte mittels zweimaliger Differenzbildung zustande gekommen sind, besitzen sie nur qualitativen Charakter, doch liegen sie jedenfalls in der richtigen Größenordnung.

Dieser Effekt spielt bei Molekülen mit elektro-negativem R nur eine sehr untergeordnete Rolle, da sich hier infolge der COULOMB-Abstoßung keine Assoziate ausbilden werden, bei denen NO_2 - als Nachbarn eine ebenfalls negative Gruppe R hat. Die Molekülform ist ebenfalls von Bedeutung. Beispielsweise wurde früher² bei Amiden (z. B. Benzamid oder Harnstoff: $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$) keine derartige Beeinflussung der Aktivierungsenergie durch Nachbarmoleküle gefunden.

Die vorangegangenen Erörterungen zeigten, daß die Erhöhung der Aktivierungsenergie bei substituierten Nitrobenzolen im wesentlichen dem elektrostatischen Einfluß der Substituenten R auf das zu ionisierende Elektron zuzuschreiben ist. Da andererseits der eingangs erwähnte induktive Substituenteneffekt ebenfalls elektrostatische Wirkungen von R beschreibt, wird verständlich, weshalb eine angenähert lineare Beziehung zwischen E_1 und φ_i gefunden wurde (siehe Abb. 3). Diese Relation ist aber sekundärer Art, da φ_i primär ein Maß ist für die durch R bewirkte Änderung der Elektronendichte⁵ am Reaktionsort. Abweichungen von der Linearität sind daher zu erwarten.

b) Anwendung auf Pyridinderivate

Bei Pyridin erfolgt die Elektronenablösung vom Stickstoffatom³. Es soll nun noch geklärt werden, ob bei substituiertem Pyridin ebenfalls Dipolwechselwirkungen die Ursache von Aktivierungsenergieänderungen sind.

1. *Pyridin-4-aldehyd*: Legt man für die CHO-Gruppe ein Dipolmoment $\mu_R \approx 1,8$ D zugrunde sowie einen Abstand $r \approx 4,7$ Å vom Dipolschwerpunkt zum abzulösenden Elektron (bei p-Nitrobenzaldehyd ergab sich $r_{\text{exp}} = 6,7$ Å; davon sind 2 Å für die

Länge der NO_2 -Gruppe abzuziehen), so liefert

$$\Delta E_1 = -E_{\text{pot}} = -e_0 \mu / r^2 \varepsilon$$

eine Erhöhung $\Delta E_1 = 0,12 \text{ eV}$ gegenüber Pyridin. Gemessen wird aber $\Delta E_1 = 0,17 \text{ eV}$. Das bedeutet, daß die CHO -Gruppe die π -Elektronendichte am para-ständigen N-Atom herabsetzt, was E_1 zusätzlich um $0,05 \text{ eV}$ erhöht. Aus der Beziehung

$$\Delta[\pi] = -\Delta E_1 / 0,65 \quad \text{folgt} \quad \Delta[\pi] = -0,08.$$

Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem von JAFFÉ⁶ nach dem MO-Verfahren berechneten Wert von $\Delta[\pi] = -0,11$.

2. *2-Methylpyridin*: Eine ortho-ständige CH_3 -Gruppe bewirkt ebenfalls $E_{\text{pot}} < 0$, da $\mu \cdot r_0 > 0$ ist (μ ist von $-$ nach $+$ gerichtet). Die Daten $\mu_{\text{R}} = 0,35 \text{ D}$ (Dipolschwerpunkt im Mittelpunkt des Benzolringes), $r_{\text{geom}} = 2 \text{ \AA}$, $|\mu_{\text{R}} r_0| = \mu_{\text{R}}$ ergeben $\Delta E_1 = 0,08 \text{ eV}$. Der Meßwert beträgt $\Delta E_{1 \text{ exp}} = 0,1 \text{ eV}$. Eine analoge Rechnung liefert für 2,6-Dimethylpyridin $\Delta E_1 = 0,16 \text{ eV}$ gegenüber $\Delta E_{1 \text{ exp}} = 0,17 \text{ eV}$. In beiden Fällen ist also die gemessene Änderung der Aktivierungsenergie allein durch Dipolwechselwirkung erklärbar. Eine Erhöhung der π -Elektronendichte am N durch mesomere Effekte ist nicht nachweisbar.

3. Die Erhöhung von E_1 bei *2-Fluorpyridin* und *2-Chlorpyridin* kann nicht quantitativ diskutiert werden, da in diesen Fällen die Bestimmung des Dipolschwerpunkts zu ungenau ist und außerdem direkte Wechselwirkungen zwischen dem abzulösenden Elektron und dem stark elektronegativen Halogenatom nicht ausgeschlossen werden können.

4. Bei *4-Aminopyridin* kann $\Delta E_{1 \text{ exp}} = 0,04 \text{ eV}$ durch Überlagerung zweier Effekte zustande kommen: Die NH_2 -Gruppe erhöht durch mesomere Ladungsverschiebung die π -Elektronendichte am N-Atom und senkt dadurch E_1 . Gleichzeitig können NH_2 -Gruppen von Nachbarmolekülen durch ihr Dipolfeld E_1 erhöhen. Eine Trennung beider Effekte ist unmöglich.

⁹ H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 121.

IV. Schlußfolgerungen

Es wurde festgestellt, daß bei substituiertem Nitrobenzol und Pyridin die Erhöhung der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit nicht durch eine vom Substituenten bewirkte Ladungsverschiebung innerhalb des Moleküls erklärt werden kann. (Diese liefert nur einen kleinen Beitrag $\Delta E_{1 \text{ versch}}$.) Die gemessenen $\Delta E_{1 \text{ exp}} - \Delta E_{1 \text{ versch}}$ -Werte stimmen aber betragsmäßig genau mit der zusätzlichen potentiellen Energie überein, die ein abzulösendes Elektron im Feld des Substituenten-Dipols besitzt. Dabei war für die Abschätzung des Abstandes von Dipolschwerpunkt zu Elektron die Annahme wesentlich, daß die Elektronenablösung von den Sauerstoffatomen der NO_2 -Gruppe bei Nitrobenzolen bzw. vom Stickstoff bei Pyridinderivaten erfolgt. Die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist daher eine weitere Bestätigung dieser Voraussetzung und damit des eingangs erläuterten Modells zur Ladungsträgererzeugung.

Die Ionisierung erfolgt also in zwei Stufen: 1. Lokalisierung eines π -Elektrons an einem Molekülatom, 2. Loslösung dieses Elektrons (über den Mechanismus soll später berichtet werden). Die Lokalisierungsenergie ist durch die Beziehung gegeben:

$$\Delta E_1 / \Delta[\pi] = -k_1.$$

Der früher gefundene Wert³ $k_1 = -0,65 \pm 0,01$ wurde durch die vorliegenden Messungen bestätigt. In einem anderen Zusammenhang hat übrigens JAFFÉ⁶ eine theoretische Beziehung zwischen der von einem Substituenten bewirkten Änderung der Elektronendichte an einem Molekülort und der gleichzeitigen Änderung der zugehörigen „Lokalisierungsenergie“ L hergestellt: Er fand, daß einer Änderung $\Delta[\pi] = -0,11$ eine Änderung $\Delta L = 0,1 \beta$ entspricht (β = Resonanzintegral der C-C-Bindung im Benzol). Setzt man $\beta = 0,75 \text{ eV}$ ⁹, so folgt daraus

$$\frac{\Delta L}{\Delta[\pi]} = \frac{\Delta E_1}{\Delta[\pi]} = k_1 = -0,68.$$

Diese gute Übereinstimmung spricht ebenfalls für das vorgeschlagene Modell.