

Die Intensitäten der CH-Valenzschwingungen monosubstituierter Benzolderivate als Induktionseffekt von Dipolen

F. MATOSSI und E. D. SCHMID

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 21 a, 1300–1303 [1966]; eingegangen am 9. Mai 1966)

Herrn Prof. Dr. A. LÜTTRINGHAUS zum 60. Geburtstag gewidmet

The relation between the intensities of CH frequencies and TAFT's inductive substituent constant σ_I found recently for mono-substituted benzenes $X-C_6H_5$ can be accounted for by the interaction of a CX dipole moment μ_{CX} with the CH dipoles in ortho, meta, or para positions. The intensities are then given by equations of the type $I = A \mu_{CX}^2 - B \mu_{CX} + C$. Comparison with the experimental result $I = a \sigma_I^2 - b \sigma_I + c$ shows that σ_I can be interpreted as being a measure of the inducing dipole moment.

Kürzlich konnte gezeigt werden^{1,2}, daß die Intensitäten I der CH-Valenzschwingungen monosubstituierter Benzolderivate als quadratische Funktion des von TAFT³ eingeführten Induktionsanteils σ_I der HAMMETT-Konstanten σ dargestellt werden können, und zwar derart, daß jede ortho-, meta- oder para-CH-Bindung zur Gesamtintensität einen additiven Beitrag liefert; diese sind gegeben durch

$$\begin{aligned} I_o &= 0,297 \sigma_I^2 - 0,323 \sigma_I + 0,1, \\ I_m \cong I_p &= 0,039 \sigma_I^2 - 0,117 \sigma_I + 0,1. \end{aligned} \quad (1)$$

Dabei ist das Intensitätsmaß so normiert worden, daß der Intensitätsbeitrag jeder CH-Bindung im Benzol ($\sigma_I = 0$) als $0,1 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ angenommen wurde. Die Intensitätsmessungen sind auf etwa 20% genau.

Die I_m - und I_p -Werte sind in (1) zu einer gemeinsamen Gleichung zusammengefaßt². Eine genauere Betrachtung der Originaldaten¹ zeigt jedoch, daß die linearen Glieder der empirischen Funktionen I_m und I_p , die den wesentlichen Beitrag zum Verlauf der (I_m, σ_I) - und der (I_p, σ_I) -Kurven liefern, tatsächlich etwas verschieden sind; und zwar findet man als ungefähre Werte der Steigungen der Kurven an der Stelle $\sigma_I = 0$ die Werte

$$\begin{aligned} B_m &\equiv (dI_m/d\sigma_I)_0 = -0,13, \\ B_p &\equiv (dI_p/d\sigma_I)_0 = -0,095. \end{aligned} \quad (2)$$

Obwohl die Bestimmung dieser Werte mit einer großen Unsicherheit behaftet ist, dürfte die Existenz des Unterschieds der beiden Steigungen B_m und B_p außer Frage sein. Daß die gemessenen Absolutwerte von I_m etwas höher liegen, als durch (1) gegeben

ist, indem die Beobachtung $0,12$ statt $0,1 \text{ (cm}^3/\text{Mol)}$ für das konstante Glied ergibt, ist für die folgende Betrachtung unwesentlich.

Die funktionale Abhängigkeit der Intensitätsbeiträge I_o , I_m , I_p von σ_I , also von einem Parameter, der Induktionseffekte beschreiben soll, während die HAMMETT-Konstante σ auch Resonanzeffekte enthält, legt die Frage nahe, ob die Substituentenabhängigkeit der Intensitäten der CH-Valenzschwingungen auf einen klassischen elektrostatischen Feldeffekt der Substituenten zurückgeführt werden kann. Dies ist denkbar, denn in einem monosubstituierten Benzolderivat werden – relativ zum unsubstituierten Benzol – durch einen Substituenten X die effektiven elektrischen Feldstärken im Bereich der CH-Bindungen geändert und dadurch in den CH-Bindungen Dipolmomente induziert, die für die beobachtete Substituentenabhängigkeit der CH-Intensitäten bestimmend sein könnten.

Ein früherer Versuch, induzierte Dipolmomente zur Beschreibung von Substituenteneffekten heranzuziehen⁴, hat sich nicht als fruchtbar erwiesen, was einerseits durch den Mangel an zuverlässigem experimentellen Material bedingt war, andererseits durch die Anwendung auf Gerüstschwingungen des Benzolrings, deren Intensität wesentlich von der π -Elektronendichteverteilung abhängt, für die eine klassische Behandlung fragwürdig erscheint. Für die Intensitäten der CH-Valenzschwingungen spielen nun die Substituenteneffekte auf die π -Elektronen praktisch keine Rolle, so daß man hier mit mehr Erfolg rechnen kann.

¹ E. D. SCHMID u. F. LANGENBUCHER, Spectrochim. Acta, im Druck.

³ R. W. TAFT, J. Am. Chem. Soc. 79, 1045 [1957].

² E. D. SCHMID, Spectrochim. Acta, im Druck.

⁴ F. MATOSSI, Z. Naturforsch. 8 a, 61 [1952].



Diese Vermutung hat sich in überraschender Weise bestätigt. Man erhält nämlich aus der im folgenden darzulegenden Theorie die Gleichungen

$$\begin{aligned} I_o^{\text{ber.}} &= 0,297 \sigma_I^2 - 0,323 \sigma_I + 0,1 \equiv I_o, \\ I_m^{\text{ber.}} &= 0,039 \sigma_I^2 - 0,117 \sigma_I + 0,1, \\ I_p^{\text{ber.}} &= 0,022 \sigma_I^2 - 0,089 \sigma_I + 0,1. \end{aligned} \quad (3)$$

Dabei wurde die berechnete Funktion $I_o^{\text{ber.}}(\sigma_I)$ der empirischen Funktion $I_o(\sigma_I)$ von Gl. (1) willkürlich angepaßt. Die Koeffizienten der berechneten Funktionen $I_m^{\text{ber.}}(\sigma_I)$ und $I_p^{\text{ber.}}(\sigma_I)$ stimmen mit den Koeffizienten der entsprechenden empirischen Gln. (1) und (2) quantitativ gut überein. Überdies ergibt sich, daß σ_I proportional zum Dipolmoment eines am Ort von C_1 (Abb. 1) lokalisierten fiktiven elektrischen Punktdipols ist.

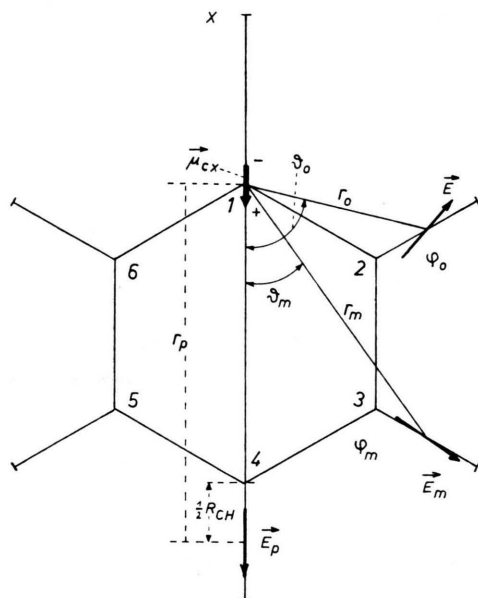


Abb. 1. Geometrie der Dipolwirkung in $X-C_6H_5$.

Theorie

Es wird der Feldeffekt eines elektrischen Punktdipols am Ort von C_1 auf die Intensitäten I_j ($j = o, m, p$) der Valenzschwingungen der zu C_1 ortho-, meta- und para-ständigen CH-Bindungen berechnet.

Die Feldstärke E eines Punktdipols μ_{CX} ist auf Grund elementarer Elektrostatik zu berechnen aus

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} [3\mathbf{r}^0 \mu_{CX} \cos \vartheta - \mu_{CX}].$$

\mathbf{r}^0 ist der Einheitsvektor vom Ort des Punktdipols in Richtung zum Aufpunkt. ϑ ist der Winkel zwischen μ_{CX} und \mathbf{r}^0 . Als Aufpunktswerte wurden die Halbierungspunkte der CH-Bindungen gewählt. Die verwendete Längeneinheit wurde willkürlich zu $R_{CC} = 1$ festgelegt, wo R_{CC} der Bindungsabstand zweier im Benzolring benachbarter C-Atome ist. Auf Grund dieser Festlegungen erhält man für die Entfernungen vom Punktdipol zu den Aufpunkten die Werte

$$\begin{aligned} r_o &= 1,24, & \vartheta_o &= 75^\circ 30'; \\ r_m &= 2,07, & \vartheta_m &= 35^\circ; \\ r_p &= 2,38, & \vartheta_p &= 0^\circ. \end{aligned}$$

Für die Beträge der elektrischen Feldstärken in diesen Punkten erhält man hieraus

$$E_o = 5,71 \varrho \mu_{CX}, \quad E_m = 1,96 \varrho \mu_{CX}, \quad E_p = 1,48 \varrho \mu_{CX}.$$

Der numerische Wert des Proportionalitätsfaktors ϱ ist für die weiteren Betrachtungen ohne Belang. Die Winkel zwischen den elektrischen Feldern und den CH-Bindungsmomenten in den Aufpunkten sind

$$\begin{aligned} \varphi_o(\mu_{CH}, E_o) &= 18^\circ 30', \\ \varphi_m(\mu_{CH}, E_m) &= 4^\circ 15', \\ \varphi_p(\mu_{CH}, E_p) &= 0^\circ. \end{aligned}$$

Dabei werden approximativ die Richtungen der CH-Bindungsmomente mit den Richtungen der geometrischen Verbindungslinien zwischen C und H gleichgesetzt.

Das CH-Bindungsmoment μ_{CH} ist gegeben durch die Überlagerung des ungestörten CH-Moments μ_{CH}^0 von Benzol und des durch E induzierten Dipolmoments $\mu_{CHi} = \alpha E \cos \varphi$, also durch

$$\mu_{CH(o, m, p)} = \mu_{CH}^0 - \alpha E_{o, m, p} \cos \varphi_{o, m, p}. \quad (4)$$

Dabei wurde angenommen, daß für die Intensität der Valenzschwingung einer CH-Bindung nur die Komponente eines Dipolmoments in der Valenzrichtung maßgebend ist, so daß α die Bindungspolarisierbarkeit der CH-Bindung in der Valenzrichtung darstellt. Die Polarität von μ_{CH}^0 ist durch $C^+ - H^-$ angezeigt².

Das molekulare Dipolmoment eines Monobenzolderivats kann als Vektorsumme des Bindungsmoments μ_{CH} einer CH-Bindung und einem Restmoment μ_{rest} aufgefaßt werden,

$$\mu = \mu_{CH} + \mu_{\text{rest}}.$$

Frühere Untersuchungen haben ergeben², daß die Intensität I_j der Valenzschwingung der j -ten CH-Bindung approximativ gegeben ist durch

$$I_j = \left(\frac{\partial \mu}{\partial R_{CHj}} \right)^2 \cong \left(\frac{\partial \mu_{CHj}}{\partial R_{CHj}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mu_{rest}}{\partial R_{CHj}} \right)^2, \quad (5)$$

wobei sich das letzte Glied empirisch als substituenten-unabhängig erwiesen hat.

Für $\partial \mu_{CHj} / \partial R_{CHj}$ erhält man nun aus (4)

$$\frac{\partial \mu_{CHj}}{\partial R_{CHj}} = \frac{\partial \mu^0_{CH}}{\partial R_{CHj}} - \frac{\partial \alpha}{\partial R_{CHj}} E_j \cos \varphi_j.$$

Nach elementarer Rechnung ergibt sich bis auf unwesentliche Proportionalitätsfaktoren

$$\begin{aligned} I_o &= 29,8 \varrho^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R_{CHo}} \right)^2 \mu_{CX}^2 - 10,82 \varrho \left(\frac{\partial \mu^0_{CH}}{\partial R_{CH}} \right) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R_{CHo}} \right) \mu_{CX} + \left(\frac{\partial \mu^0_{CH}}{\partial R_{CH}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mu_{rest}}{\partial R_{CHo}} \right)^2, \\ I_m &= 3,8 \varrho^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R_{CHm}} \right)^2 \mu_{CX}^2 - 3,9 \varrho \left(\frac{\partial \mu^0_{CH}}{\partial R_{CH}} \right) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R_{CHm}} \right) \mu_{CX} + \left(\frac{\partial \mu^0_{CH}}{\partial R_{CH}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mu_{rest}}{\partial R_{CHm}} \right)^2, \\ I_p &= 2,19 \varrho^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R_{CHp}} \right)^2 \mu_{CX}^2 - 2,96 \varrho \left(\frac{\partial \mu^0_{CH}}{\partial R_{CH}} \right) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R_{CHp}} \right) \mu_{CX} + \left(\frac{\partial \mu^0_{CH}}{\partial R_{CH}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mu_{rest}}{\partial R_{CHp}} \right)^2. \end{aligned} \quad (6)$$

Wir passen diese Gleichungen den empirischen Daten an, indem wir setzen

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu^0_{CH}}{\partial R_{CHj}} \right)^2 &= 0,089; \quad \left(\frac{\partial \mu_{rest}}{\partial R_{CHj}} \right)^2 = 0,011; \\ 29,3 \varrho^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R_{CHo}} \right)^2 \mu_{CX}^2 &= 0,297 \sigma_I^2, \end{aligned} \quad (7)$$

und damit erhalten wir die schon oben angegebenen Gln. (3).

Diskussion

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den empirisch bestimmten Koeffizienten der beiden Funktionen $I_m(\sigma_I)$ und $I_p(\sigma_I)$ ist ausgezeichnet. Dieser überraschende Erfolg des hier untersuchten einfachen Modells der Substituentenwirkung kann als weitere Stütze dafür angesehen werden, daß der TAFTsche Parameter σ_I einen reinen Induktiveffekt beschreibt. Überdies wird damit die Tauglichkeit einiger bereits früher aufgestellter Postulate gefestigt²: 1. Die Gesamtintensität der CH-Valenzschwingungen eines Benzolderivats ist in guter Näherung gleich der Summe der Intensitäten der Valenzschwingungen der einzelnen CH-Bindungen. 2. Mittels der Intensitäten der Valenzschwingungen einzelner CH-Bindungen können in aromatischen Verbindungen die Substituenteneffekte auf die σ -CH-Bindungsmomente quantitativ bestimmt werden, siehe Gln. (4), (5) und (6). 3. Implizit ist in (6) die Aussage enthalten, daß $\partial \alpha / \partial R_{CH}$ unabhängig von Substituenteneffekten ist. Diese Aussage ist konsistent mit der Beobachtung⁵, daß die RAMAN-

Intensitäten der CH-Valenzschwingungen von Monobenzolderivaten, in Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Autoren an nichtaromatischen Verbindungen⁶, substituentenunabhängig sind. 4. Die Polarität des σ -CH-Bindungsmoments von Benzol ist $C^+ - H^-$.

Es erhebt sich weiter die Frage, ob allein durch einen Punktdipol in C_1 die Substituenteneffekte auf die Intensitäten der CH-Valenzschwingungen befriedigend beschrieben werden können. Um dies zu beurteilen, wurden sowohl der Feldeffekt einer positiven Punktladung als auch die Feldeffekte von Dipolen berechnet, deren Ladungsabstände mit den Längen der Radiusvektoren zu den Aufpunkten vergleichbar sind. Wie im oben ausführlich beschriebenen Fall [Gl. (7)] erfolgte die Anpassung an die empirischen Funktionen durch Gleichsetzung der Koeffizienten der empirischen und theoretischen $I_o(\sigma_I)$ -Funktionen.

Modell	1	2	3	4	5	6
$-B_m^{ber}$	0,117	0,089	0,147	0,216	0,093	0,099
$-B_p^{ber}$	0,089	0,066	0,12	0,19	0,070	0,075

Tab. 1. Werte von B_m und B_p , berechnet für verschiedene Wechselwirkungsmodelle. Modelle:

- 1) Punktdipol in C_1 .
- 2) Punktdipol in 0,75 Å Entfernung von C_1 in Richtung auf X.
- 3) Positive Punktladung in C_1 .
- 4) Positive Punktladung in 0,75 Å Entfernung von C_1 in Richtung auf X.
- 5) Positive Punktladung in C_1 , negative Punktladung in 1 Å Entfernung von C_1 in Richtung X.
- 6) Positive Punktladung in C_1 , negative Punktladung in 1,75 Å Entfernung von C_1 in Richtung X.

⁵ J. MARCKMANN, Dissertation Freiburg i. Br. 1961.

⁶ T. YOSHINO u. H. J. BERNSTEIN, Spectrochim. Acta **14**, 127 [1959].

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Hierin sind $B_m^{\text{ber.}}$ bzw. $B_p^{\text{ber.}}$ die berechneten Koeffizienten der linearen Glieder von $I_m(\sigma_I)$ bzw. $I_p(\sigma_I)$. Auf eine Wiedergabe der Koeffizienten der quadratischen Glieder kann verzichtet werden, da diese wegen ihrer numerischen Kleinheit nicht entscheidend sind.

In den Modellen 5) und 6) wurden die Wirkungen der „Nahfelder“ von CX-Dipolmomenten endlicher Dipollänge einzelner CH-Bindungen berechnet.

Aus dieser Gegenüberstellung muß wegen der Ungenauigkeit der empirischen Werte von B_m und B_p gefolgert werden, daß es nicht streng möglich ist anzugeben, nach welchem Potenzgesetz das Potential bzw. das elektrische Feld eines Substituenten mit der Entfernung abnimmt. Aus einem Vergleich der berechneten und beobachteten B -Werte könnte man vermuten, daß der Feldeffekt eines Substituenten nach einem Potenzgesetz verläuft, das zwischen dem eines Punktdipols ($E \sim 1/r^3$) und dem einer Punktladung ($E \sim 1/r^2$) liegt, da die empirischen B -Werte gerade zwischen den mit diesen Modellen (1 und 3) berechneten Werten liegen.

Einer besonderen Diskussion bedarf die Beziehung (7) zwischen μ_{CX} und σ_I . Sie ist formal identisch mit einer von EXNER⁷ aufgefundenen Beziehung zwischen Dipolmomenten und σ_I , aber davon inhalt-

lich verschieden. Bei EXNER besteht die Beziehung auf Grund beobachteter Dipoldaten nur, wenn von dem Moment der CX-Gruppe das „innere Moment“ μ_X des Substituenten abgezogen wird. Dadurch erst wird bei EXNER das Bindungsmoment μ_{CX} definiert, wobei in diesem Zusammenhang die Schwierigkeit der experimentellen Bestimmung dieser Momente, die bei EXNER diskutiert wird, nicht zu interessieren braucht. Außerdem wird für Benzol $\mu_{CX} = \mu_{CH} = 0$ normiert, für das ja $\sigma_I = 0$ gesetzt wird. Diese Normierung haben auch wir benutzt. Einem wirklich klassischen Modell der elektrostatischen Dipolwirkung würde es aber nicht entsprechen, ein Teilmoment, z. B. das innere Moment μ_X , für die Berechnung der Kräfte wegzulassen. Man muß daraus den Schluß ziehen, daß unser Modell zwar formal ein klassisches ist, inhaltlich aber nicht. Man könnte diesen Sachverhalt kurz dadurch ausdrücken, daß der Substituenteneinfluß auf die Intensitäten zwar auf Dipolkräften beruht, aber nicht auf den Kräften eines im Molekül identifizierbaren Dipols.

Der überraschende Erfolg des hier untersuchten einfachen Modells der Substituentenwirkung darf aber nicht dazu verleiten, das Modell weiter zu verfeinern, etwa indem man genauere Werte für ϑ einführen oder mittels eines mehr oder weniger modifizierten SILBERSTEINSchen Modells⁴ Werte für $\partial\alpha/\partial R$ oder für μ_{CX} berechnen wollte. Man wird zweckmäßigerweise auch weiterhin die Zahlenwerte der eingehenden Parameter als rein empirische Größen beibehalten.

⁷ O. EXNER, Collection Czech. Chem. Commun. **25**, 642 [1960].