

## CH-Bindungsmomente aromatischer Kohlenwasserstoffe

### I. IR-Intensitäten der CH-Valenzschwingungen ebener kondensierter Aromaten

V. HOFFMANN und E. D. SCHMID

Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg im Breisgau

(Z. Naturforsch. 22 a, 2044—2047 [1967]; eingegangen am 2. September 1967)

The absorption intensities of the CH-stretching vibrations of the planar hydrocarbons naphthalene, anthracene, 9,10-d<sub>2</sub>-anthracene, pyrene and fluoranthene have been measured in CCl<sub>4</sub> solution. Though the  $\pi$ -electron densities in the different positions differ from the uniform  $\pi$ -electron density in benzene the CH-bond intensities in these aromatic hydrocarbons are the same as the CH-bond intensities in benzene. From this the conclusion can be drawn that no strong interaction between the  $\pi$ -electron system and the  $\sigma$ CH-bonds exists, and therefore changes in the  $\pi$ -electron density have no measurable effect on the IR-intensities of the CH-stretching vibrations.

Zur Klärung der Frage nach Wechselwirkungen zwischen dem  $\pi$ -Elektronensystem und dem  $\sigma$ -Gerüst bei Aromaten können IR-Intensitätsmessungen der CH-Valenzschwingungen von Aromaten beitragen. So konnte aus den IR-Intensitäten der CH-Valenzschwingungen von Benzolderivaten, die Aufschluß über die Beeinflussung der einzelnen CH-Bindungen durch Substituenten geben sollten, indirekt gefolgt werden, daß substituentenbedingte Änderungen der  $\pi$ -Elektronendichteverteilung in den Benzolderivaten keinen meßbaren Einfluß auf die CH-Intensitäten haben<sup>1</sup>.

Zur direkteren Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen dem  $\pi$ -Elektronensystem und den einzelnen  $\sigma$ -CH-Bindungen bieten sich IR-Intensitätsmessungen der CH-Valenzschwingungen von unsubstituierten, ebenen, kondensierten Aromaten an. Zu diesen zählen die linear kondensierten Aromaten wie Naphthalin, Anthracen usw., scheibenförmig kondensierte Aromaten wie Pyren, Coronen, Ovalen und ähnliche Moleküle, aber auch kondensierte Aromaten, die niederzählige Ringe enthalten, wie Biphenylen und Fluoranthen<sup>2</sup>.

Moleküle dieser Art sollten im Gegensatz zum Benzol keine einheitliche  $\pi$ -Elektronendichteverteilung über das gesamte Molekül aufweisen, zu diesem

Ergebnis führen z. B. quantenmechanische Berechnungen in höherer Näherung. Als Beispiel seien drei ebene, kondensierte Aromaten angeführt.

Die Werte für Naphthalin und Anthracen stammen aus einer Populationsanalyse, die von HOFFMANN<sup>3</sup> durchgeführt wurde, die für Fluoranthen aus einer SCF-Rechnung von ETTINGER<sup>4</sup>. In Abb. 1

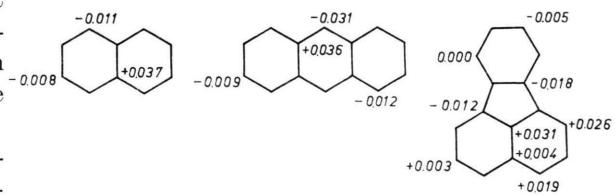


Abb. 1. Effektive  $\pi$ -Elektronendichten an ebenen, kondensierten Aromaten.

weisen negative Vorzeichen auf eine erhöhte, positive Vorzeichen auf eine herabgesetzte  $\pi$ -Elektronendichte in den bezeichneten Stellungen hin. Die Abweichungen von einer einheitlichen  $\pi$ -Elektronendichteverteilung betragen bis zu 4%. Experimentell gestützt werden diese Berechnungen durch die unterschiedliche Reaktivität in verschiedenen Stellungen von kondensierten Aromaten<sup>5</sup>.

Im übrigen sind die  $\sigma$ -CH-Bindungen der betrachteten Moleküle, wenn intermolekulare Wech-

<sup>1</sup> E. D. SCHMID u. J. BELLANATO, Z. Elektrochem. **65**, 362 [1961]. — E. D. SCHMID, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **67**, 39 [1963]. — E. D. SCHMID u. F. LANGENBUCHER, Spectrochim. Acta **22**, 1621 [1966]. — E. D. SCHMID u. V. HOFFMANN, Spectrochim. Acta **22**, 1633 [1966]. — E. D. SCHMID u. R. JOECKLE, Spectrochim. Acta **22**, 1645 [1966].

<sup>2</sup> V. HOFFMANN u. E. D. SCHMID, II. Mitteilung, Z. Naturforsch. **23 a**, 2048 [1967].

<sup>3</sup> R. HOFFMANN, J. Chem. Phys. **39**, 1397 [1963].

<sup>4</sup> R. ETTINGER, Tetrahedron **20**, 1579 [1964].

<sup>5</sup> A. STREITWIESER, jr., Molecular Orbital Theory for Organ. Chemists, John Wiley and Sons, New York 1961. — A. W. GREENWOOD u. R. MC. WEENY, Reactivity Indices in Conjugated Molecules: The Present Position, in: Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. 4, Academic Press, London 1966; und dort zitierte Literatur.



selwirkungen zu vernachlässigen sind, den  $\sigma$ -CH-Bindungen des Benzols nahezu äquivalent.

Die den CH-Bindungen benachbarten Bindungswinkel betragen wie im Benzol  $120^\circ$ , intramolekulare Wechselwirkungen sind nicht vorhanden oder zu vernachlässigen.

Sollte also eine relativ zum Benzol veränderte Elektronendichtevertteilung in den  $\sigma$ -CH-Bindungen feststellbar sein, dann kann diese nur auf die Wirkung der im Vergleich zum Benzol veränderten  $\pi$ -Elektronendichtevertteilung auf das  $\sigma$ -Gerüst zurückgeführt werden.

Um eine veränderte Elektronendichtevertteilung in den einzelnen CH-Bindungen durch Intensitätsmessung der CH-Valenzschwingungen nachweisen zu können, muß der Intensitätsbeitrag jeder einzelnen CH-Bindung erfaßt werden können; die einzelne CH-Bindung muß also einen unabhängigen Beitrag zur Gesamtintensität liefern.

Zur Klärung dieser Frage konnten Untersuchungen von LANGENBUCHER und MECKE<sup>6</sup> an unterschiedlich deuterierten Benzolisotopen beitragen. Unabhängig von der Symmetrie des Moleküls und der Art der Normalschwingungen ergaben die Intensitätsmessungen der CH- bzw. CD-Valenzschwingungen einen unabhängigen Beitrag von  $(0,099 \pm 0,004) \text{ cm}^3/\text{mol}$  jeder CH-(CD-)Bindung zur Gesamtintensität. Dieser Betrag ist der Mittelwert aus sämtlichen CH- und CD-Intensitäten von fünf Benzolisotopen. Dagegen erhält man  $0,102 \text{ cm}^3/\text{mol}$  als Intensitätsbeitrag der einzelnen Bindung, wenn nur die CH-Intensitäten der Benzolisotope berücksichtigt werden. Die Abweichung der beiden Werte voneinander liegt innerhalb der Fehlergrenzen.

Jeder CH- bzw. CD-Oszillator liefert also einen unabhängigen Beitrag zur Gesamtintensität. Diese läßt sich demnach als Summe von „Bindungsintensitäten“ darstellen:

$$I = \sum_k I_k = \int_{\text{CH-Bandenkomplex}} \varepsilon d\lambda + \int_{\text{CD-Bandenkomplex}} \varepsilon d\lambda = \sum_j I_j \sim \sum_j \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial R_j} \right)^2.$$

Dabei indiziert  $k$  die Normalschwingung und  $j$  die CH-Bindung. Als Bindungsmoment  $\mu_j$  wird das Dipolmoment definiert, dessen Ableitung nach der CH-Dehnungskoordinate  $R_j$  die Intensität der CH-

Valenzschwingung bestimmt. Es ist nicht notwendigerweise mit einem auf andere Art festgelegten CH-Bindungsmoment gleichzusetzen und unterscheidet sich von dem in einer früheren Arbeit<sup>7</sup> definierten CH-Bindungsmoment um einen konstanten Anteil. Es sind damit alle Voraussetzungen gegeben, unabhängig von anderen Faktoren den etwaigen Einfluß der  $\pi$ -Elektronendichtevertteilung auf die CH-Intensitäten zu untersuchen.

### Messungen und Ergebnisse

Die Absorptionsbanden der CH-Valenzschwingungen von Naphthalin, Anthracen, 9,10-d<sub>2</sub>-Anthracen, Pyren und Fluoranthen wurden mit einem Gitterspektrophotometer Beckman IR 9 in Extinktion registriert. Sämtliche Substanzen wurden

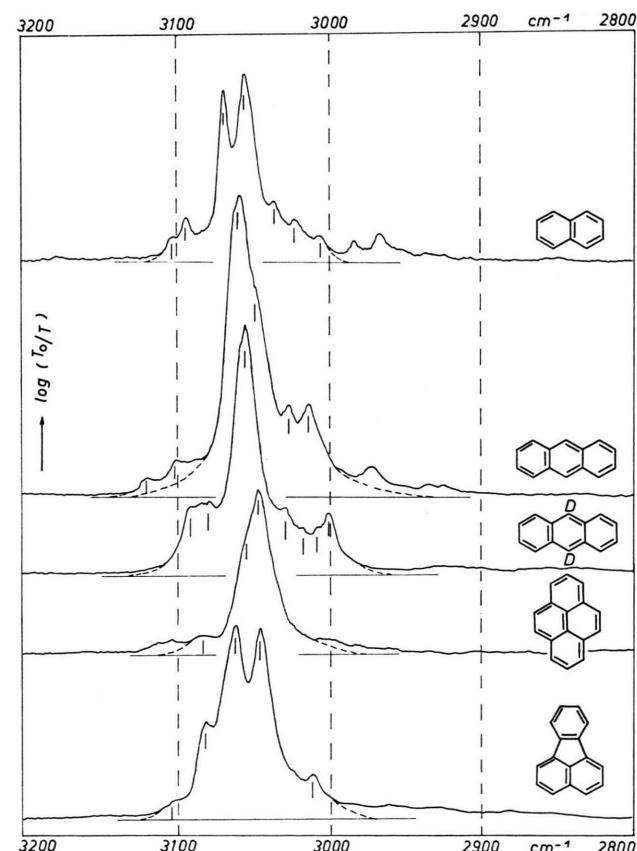


Abb. 2. Extinktionskurven der CH-Valenzschwingungen der untersuchten ebenen, kondensierten Aromaten.

<sup>6</sup> F. LANGENBUCHER u. R. MECKE, Spectrochim. Acta **21**, 1287 [1965].

<sup>7</sup> E. D. SCHMID, Spectrochim. Acta **22**, 1659 [1966].

als verdünnte Lösungen in  $\text{CCl}_4$  gemessen, die Konzentrationen lagen in der Größenordnung von  $1-5 \cdot 10^{-6}$  mol/cm<sup>3</sup>, bei dieser hohen Verdünnung dürften die Intensität verfälschende, zwischenmolekulare Wechselwirkungen ausgeschaltet sein. Die Schichtdicken der benutzten Infrasil-Küvetten betrugen zwischen 0,5 und 5,0 cm. Die geringe Lösungsmittelabsorption wurde durch Referenzküvetten kompensiert.

Das Spektrophotometer hatte im Gebiet der CH-Valenzschwingungen eine spektrale Spaltbreite von ca. 1,1 cm<sup>-1</sup>. Der mögliche Fehler in der Wellenzahlangabe lag unter 1 cm<sup>-1</sup>, der Fehler in der Extinktion war kleiner als 1%. Die Auflösung war so groß, daß die Banden innerhalb dieser Fehlergrenzen in ihrer wahren Form registriert wurden. Zur Wellenzahl-Kalibrierung diente die Rotationsschwingungsbande des  $\text{CH}_4$  bei 3020 cm<sup>-1</sup>.

In Abb. 2 sind die Extinktionskurven der untersuchten Aromaten im Gebiet der CH-Valenzschwingungen wiedergegeben. Die Extinktionskurven wurden mit einem Polarplanimeter direkt integriert und nach der von RAMSEY<sup>8</sup> angegebenen Methode von WILSON und WELLS<sup>9</sup> ausgewertet. Da die registrierten Bandenkomplexe weitgehend isoliert sind, dürfen die Hauptfehlerquellen der Messungen in der Festlegung des Untergrundes und in der Vernachlässigung der Bandenflügel liegen. Es wurde über sämtliche Banden im Absorptionsgebiet integriert, da sich gezeigt hat, daß eventuell im Absorptionsgebiet gelegene Ober- oder Kombinationsschwingungen vergleichbarer Absorption den größten Teil ihrer Intensität durch Fermi-Resonanz von den Grundschatzungen übernommen haben<sup>6</sup>. Für die relativen Intensitäten wird mit Fehlergrenzen von ca.  $\pm 5\%$  zu rechnen sein.

Molekül	<i>n</i>	$\nu_{\text{komp}}$ cm <sup>-1</sup>	$\varepsilon_{\text{komp}}$ cm <sup>2</sup> /mol (ln)	$\bar{\nu}$ cm <sup>-1</sup>	$I_{\text{CH}}$ cm <sup>3</sup> /mol (ln)	$\overline{I/n}$ cm <sup>3</sup> /mol (ln)	Integrationsgrenzen cm <sup>-1</sup>
$\text{C}_6\text{H}_6$ Benzol	6	3038	$\times 10^4$ 18,1	3063	0,628	0,105 (0,099) (0,103)	2960—3170
		3073	9,2				
		3093	12,3				
$\text{C}_{10}\text{H}_8$ Naphthalin	8	3005	2,7	3058	0,778	0,097	2985—3120
		3023	4,4				
		3036	6,3				
		3056	19,2				
		3069	17,7				
		3094	4,6				
		3103	2,5				
		3014	7,0				
		3027	6,9				
		3048	(15,9)				
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ Anthracen	10	3060	22,8	3051	1,029	0,103	2930—3145
		3101	2,8				
		3120	1,5				
		3001	4,7				
		3008	(3,7)				
$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{D}_2$ 9,10-d <sub>2</sub> - Anthracen	8	3017	(3,7)	3053	0,818	0,102	2955—3130
		3029	5,2				
		3056	19,5				
		3080	5,7				
		3091	5,3				
		3047	30,8	3052	1,017	0,102	2975—3110
		3060	(22,5)				
$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ Pyren		3084	3,5				
10	3012	4,4	3057	1,017	0,102	2965—3125	
	3046	18,7					
	3062	19,0					
	3082	9,6					
		3104	1,8				

Tab. 1. Absorptionsdaten der CH-Valenzschwingungen einiger ebener, kondensierter Aromaten; *n* Anzahl der CH-Bindungen; Extinktionskoeffizienten der Bandenschultern in Klammern;  $\bar{\nu} = \frac{\sum \varepsilon_{\text{komp}} \nu_{\text{komp}}}{\sum \varepsilon_{\text{komp}}}$ .

<sup>8</sup> D. A. RAMSAY, J. Amer. Soc. **74**, 72 [1952].

<sup>9</sup> E. B. WILSON, jr. u. A. J. WELLS, J. Chem. Phys. **14**, 578 [1946].

Tabelle 1 enthält neben den CH-Intensitäten und den CH-Bindungsintensitäten (die durch die Anzahl der CH-Bindungen dividierte Gesamtintensität), die Wellenzahlen der Bandenmaxima im Gebiet der CH-Valenzschwingungen und die entsprechenden Extinktionskoeffizienten, die ohne Korrektur aus den Spektren entnommen wurden, die Wellenzahl des Schwerpunktes des Bandenkomplexes

$$\bar{\nu} = \sum \varepsilon_{\text{komp}} \nu_{\text{komp}} / \sum \varepsilon_{\text{komp}}$$

sowie die Integrationsgrenzen. Als Vergleichswerte wurden noch die entsprechenden Absorptionsdaten von Benzol in die Tabelle aufgenommen, zusätzlich zu den Bindungsintensitäten des Benzols finden sich in der Tabelle die schon erwähnten Mittelwerte aus den Intensitätsmessungen von fünf Benzolisotopen<sup>6</sup>.

Die Abb. 1 zugrunde liegenden Berechnungen der  $\pi$ -Elektronendichtevertteilung ergeben für Naphthalin und Anthracen an sämtlichen C-Positionen der CH-Bindungen eine erhöhte  $\pi$ -Elektronendichte, während Fluoranthanen an acht C-Atomen der zwölf CH-Bindungen eine herabgesetzte, an zweien eine unveränderte und an zweien eine leicht erhöhte  $\pi$ -Elektronendichte aufweist. Frühere Untersuchungen<sup>1</sup> zeigten, daß im Benzol die Intensität der Valenzschwingung einer CH-Bindung durch ein Dipolmoment der Polarität  $C^+—H^-$  bewirkt wird. Das würde bedeuten, daß Naphthalin und Anthracen bei einer merklichen Wechselwirkung von  $\pi$ -Elektronensystem und CH-Bindungen eine erhöhte, Fluoranthanen eine erniedrigte CH-Bindungsintensität haben sollten.

Wie nun die experimentellen Ergebnisse zeigen, stimmen die CH-Bindungsintensitäten der untersuchten ebenen, kondensierten Aromaten in den angenommenen Fehlergrenzen von 5% mit der Bindungsintensität des Benzols überein. Es ist also keine auch nur geringe Abweichung der CH-Intensitäten in der erwarteten Richtung beobachtbar, die Meßwerte streuen unabhängig von der berechneten  $\pi$ -Elektronendichtevertteilung in den verschiedenen Aromaten um den Wert der Bindungsintensität des Benzols. Mit dem Mittelwert aller CH-Bindungsintensitäten der Benzolisotope stimmen die Bindungsintensitäten bis auf die des Naph-

thalins sogar auf 1% überein, die gemessene Bindungsintensität des Naphthalins weicht jedoch von diesem Wert um 6% ab. Es erscheint aber sinnlos, aus dieser 6%igen Abweichung Folgerungen ziehen zu wollen. Man wird im Gegenteil auf Grund der guten Übereinstimmung sagen können, daß ein Einfluß eventuell veränderter Ladungsdichten im  $\pi$ -Elektronensystem auf die  $\sigma$ -Elektronendichtevertteilung in den CH-Bindungen im durch IR-Intensitätsmessungen zugänglichen Rahmen nicht festgestellt werden konnte. Hiermit soll nicht gesagt werden, daß überhaupt keine Wechselwirkung zwischen  $\pi$ -Elektronensystem und  $\sigma$ -Gerüst vorhanden ist, nur ist eine etwaige Wechselwirkung so gering, daß sie auf die Intensitäten der CH-Valenzschwingungen keinen meßbaren Einfluß hat.

In den CH-Bindungsintensitäten von Aromaten hat man somit ein quantitatives Maß, um unabhängig von etwaigen Änderungen in der  $\pi$ -Elektronendichtevertteilung Einflüsse auf die einzelne CH-Bindung, sei es durch Substituentenwirkung<sup>1</sup>, durch Wechselwirkung bei sterischer Hinderung, z. B. in nicht ebenen, kondensierten Aromaten<sup>2</sup>, durch Änderung der Bindungswinkel<sup>10</sup> oder durch andersartige Beeinflussung zu erfassen. Da die Polarität der CH-Bindung in unsubstituierten Aromaten mit Bindungswinkel von  $120^\circ$  zu  $C^+—H^-$  eindeutig bestimmt ist, kann durch die Messung der CH-Bindungsintensitäten der Einfluß auf das CH-Bindungsmoment in Richtung und relativer Größe bestimmt werden.

Zum Schluß sei noch eine Bemerkung zur Frequenz der CH-Valenzschwingungen in ebenen, kondensierten Aromaten angefügt.

Die Wellenzahlen der Schwerpunkte der Bandenkomplexe fallen praktisch für alle untersuchten ebenen, kondensierten Aromaten zusammen. Ein leichter Gang in der Frequenz von Benzol( $3063\text{ cm}^{-1}$ ) über Naphthalin (3058) und Fluoranthanen (3057) zu Anthracen (3051), 9,10-d<sub>2</sub>-Anthracen (3053) und Pyren (3052) ist zwar feststellbar, kann aber nicht als Indiz mit zwingendem Aussagewert genommen werden.

<sup>10</sup> V. HOFFMANN u. E. D. SCHMID, III. Mitteilung, in Vorbereitung.