

CH-Bindungsmomente aromatischer Kohlenwasserstoffe

II. IR-Intensitäten der CH-Valenzschwingungen nicht ebener kondensierter Aromaten

V. HOFFMANN und E. D. SCHMID

Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg im Breisgau

(Z. Naturforsch. **22 a**, 2048–2058 [1967]; eingegangen am 2. September 1967)

The absorption intensities of the CH-stretching vibrations of the non planar hydrocarbons phenanthrene, triphenylene, 1,5,9-d₃-triphenylene, chrysene, perylene, tetrabenzonaphthalene and 3,4-5,6-dibenzphenanthrene have been measured in CCl₄ solution. The CH-bond-intensities vary according to the extent of the overlapping of the CH-bonds. The deviation of the CH-bond intensities from those of planar hydrocarbons can be quantitatively interpreted as dipole-dipole-interaction of the overlapping CH-bonds. Consequently the absorption intensity of CH-stretching vibrations is determined only by the charge distribution near the CH-bond axis.

Kondensierte Aromaten haben im allgemeinen eine ebene Struktur^{1–3}, wie auf Grund der Theorie auch zu erwarten ist. Bei vielen kondensierten Aromaten wird aber eine Verbiegung des Moleküls aus der Ebene beobachtet. Diese Verbiegung kann in einigen Fällen durch eine intermolekulare Wechselwirkung im Kristall erklärt werden. In vielen Fällen muß jedoch eine sterische Hinderung innerhalb des Moleküls für die Verbiegung verantwortlich gemacht werden.

Aus sämtlichen Strukturbestimmungen polycyclischer Aromaten geht hervor, daß der Abstand nicht direkt gebundener C-Atome niemals geringer als 3,0 Å ist und dort, wo eine Lagebestimmung der H-Atome möglich ist, mißt man für den H—H-Abstand jeweils 2,4–2,5 Å oder mehr. Geht man von einer mittleren C—C-Bindungslänge von 1,4 Å und einer C—H-Bindungslänge von 1,08 Å, sowie CCC-Bindungswinkeln von 120° aus, dann werden die angegebenen Minimalabstände bei vielen kondensierten Aromaten weit unterschritten, wenn man eine ebene Struktur des Moleküls annimmt. Wenn Strukturanalysen für diese Moleküle trotzdem keine Abstände nicht direkt gebundener C-Atome von weniger als 3,0 Å ergeben^{4,5}, dann ist das darauf zurückzuführen, daß VAN-DER-WAALS-Abstoßungskräfte im Überlappingsgebiet zu einer Verzerrung des Moleküls führen. Dabei sind Verbiegungen des

Gesamtmoleküls in den meisten Fällen energetisch günstiger als eine lokalisierte Verzerrung im Überlappingsgebiet^{6, 7}.

Auf Grund von einfachen Modellrechnungen, die für eine Vielzahl von Molekülen durchgeführt wurden^{6–11}, kann über den Mechanismus der Molekülverbiegung folgendes gesagt werden:

Die Gesamtelektronendichteverteilung in aromatischen Molekülen ist so geartet, daß den einzelnen Atomen Abstoßungsbereiche zugeordnet werden können, innerhalb derer sich nicht direkt gebundene Atome abstoßen.

Die Ausdehnung dieser Bereiche läßt sich durch VAN-DER-WAALS-Radien beschreiben, diese sind für C-Atome ca. 1,5 Å und für H-Atome ca. 1,2 Å. Das übrige Molekül stellt sich entsprechend seiner Potentialfunktion unter minimaler Deformationsenergie ein.

Nach dem Grad der Überlappung und damit verbunden nach der Größe ihrer Verbiegung aus der Ebene können die kondensierten Aromaten klassifiziert werden. Als Maß für den Grad der Überlappung können die CC- und HH-Abstände im überlappenden Bereich angesehen werden, die das Molekül unter der Annahme ebener Struktur besäße. Dann läßt sich die in Abb. 1 angegebene Klassifizierung treffen.

¹ D. W. J. CRUICKSHANK, Acta Cryst. **9**, 915 [1956].

² D. W. J. CRUICKSHANK, Acta Cryst. **10**, 470 [1957].

³ D. W. J. CRUICKSHANK, Acta Cryst. **10**, 540 [1957].

⁴ A. O. MCINTOSH, J. M. ROBERTSON u. V. VAND, Nature **169**, 322 [1952].

⁵ A. O. MCINTOSH, J. M. ROBERTSON u. V. VAND, J. Chem. Soc. **1954**, 1661.

⁶ S. SENENT u. M. A. HERRAEZ, Anal. Fis. Quim. **53 B**, 257 [1957].

⁷ S. SENENT u. M. A. HERRAEZ, Anal. Fis. Quim. **53 B**, 325 [1957].

⁸ C. A. COULSON u. S. SENENT, J. Chem. Soc. **1955**, 1813.

⁹ C. A. COULSON u. S. SENENT, J. Chem. Soc. **1955**, 1819.

¹⁰ M. A. HERRAEZ u. J. ARRANZ, Anal. Fis. Quim. **53 B**, 277 [1957].

¹¹ M. A. ALI u. C. A. COULSON, J. Chem. Soc. **1959**, 1558.



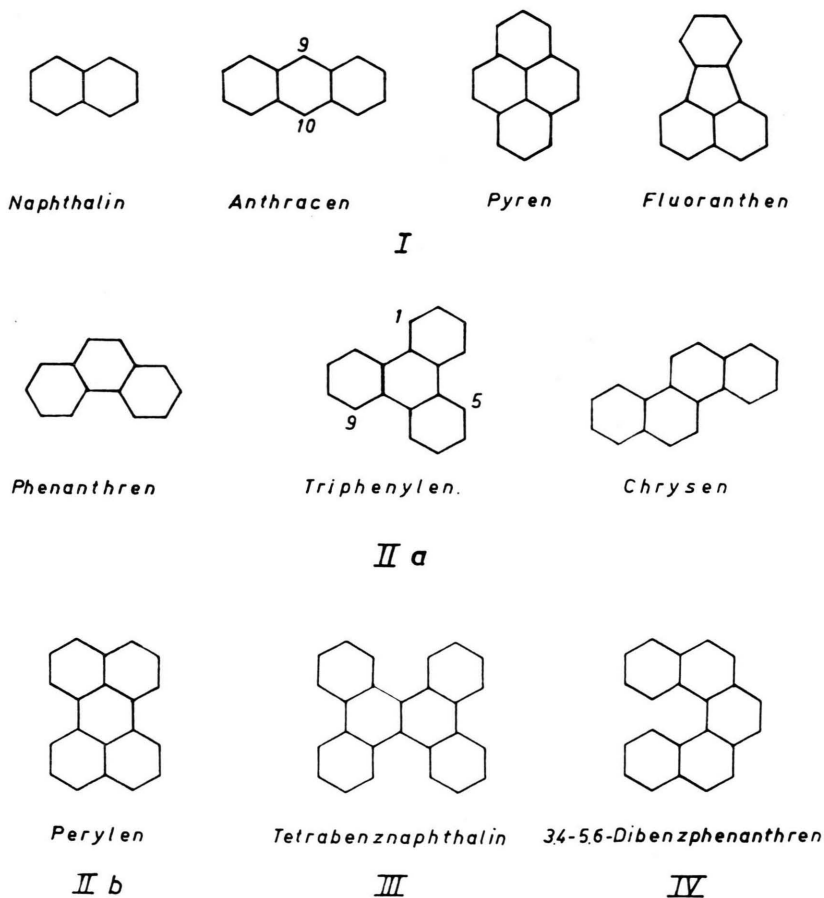


Abb. 1. Strukturformeln und Klassifizierung der untersuchten kondensierten, aromatischen Kohlenwasserstoffe.

- I. Ebene, kondensierte Aromaten, siehe dazu Mitteilung I¹².
- II. Aromaten mit geringer Überlappung.
- Phenanthren, Triphenylen, Chrysen, und gleichartige, CC-Abstand 2,80 Å, HH-Abstand 1,72 Å.
 - peri-kondensierte Aromaten, mit gedehnten peri-Bindungen: Perylen, Quaterlylen usw.
- III. Aromaten mit mittlerer Überlappung: 3,4-Benzphenanthren, Tetrabenzonaphthalin und gleichartige, CC-Abstand 2,42 Å, HH-Abstand 0,56 Å.
- IV. Aromaten mit starker Überlappung: 3,4—5,6-Dibenzphenanthren und gleichartige, CC-Abstand 1,40 Å, HH-Abstand —0,76 Å (das negative Vorzeichen soll andeuten, daß die CH-Bindungen übereinandergreifen).
- V. Aromaten mit völliger Überlappung: Phenanthro (3,4-c)phenanthren (Hexahelizen), die C-Atome liegen übereinander.

Zur Klärung der Frage, inwieweit sich die VAN-DEER-WAALS-Wechselwirkung in den Überlappungsgebieten auf die Elektronendichteverteilung in den CH-Bindungen äußert, bieten sich Intensitätsmessungen der CH-Valenzschwingungen an. Wie gezeigt wurde, kann eine Beeinflussung der Ladungsverteilung in der einzelnen CH-Bindung in ihrer Auswirkung auf das CH-Bindungsmoment durch die CH-Bindungsintensitäten bestimmt werden. Änderungen im π -Elektronensystem werden dabei nicht miterfaßt¹².

Messungen und Meßergebnisse

Es wurden die Intensitäten der CH-Valenzschwingungen kondensierter Aromaten der Klassen II bis IV obiger Klassifizierung gemessen. Von Phenanthro

¹² V. HOFFMANN u. E. D. SCHMID, I. Mitteilung, Z. Naturforsch. **22a**, 2044 [1967].

thren, Chrysen und Triphenylen aus der Klasse IIa sowie Perylen aus der Klasse IIb, von Tetrabenznaphthalin als Vertreter der Klasse III und von 3,4-5,6-Dibenzphenanthren aus der Klasse IV wurden die Absorptionsbanden der CH-Valenzschwingungen mit einem IR-Spektrophotometer Beckman

zen überein. In allen übrigen Molekülen weicht demnach die Elektronendichteverteilung in den CH-Bindungen von der in den CH-Bindungen des Benzols und den ebener, kondensierter Aromaten ab. Es liegt die Vermutung nahe, daß eine Störung in der CH-Bindung verglichen mit der CH-Bindung

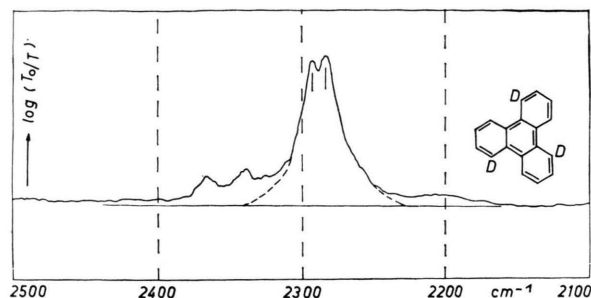


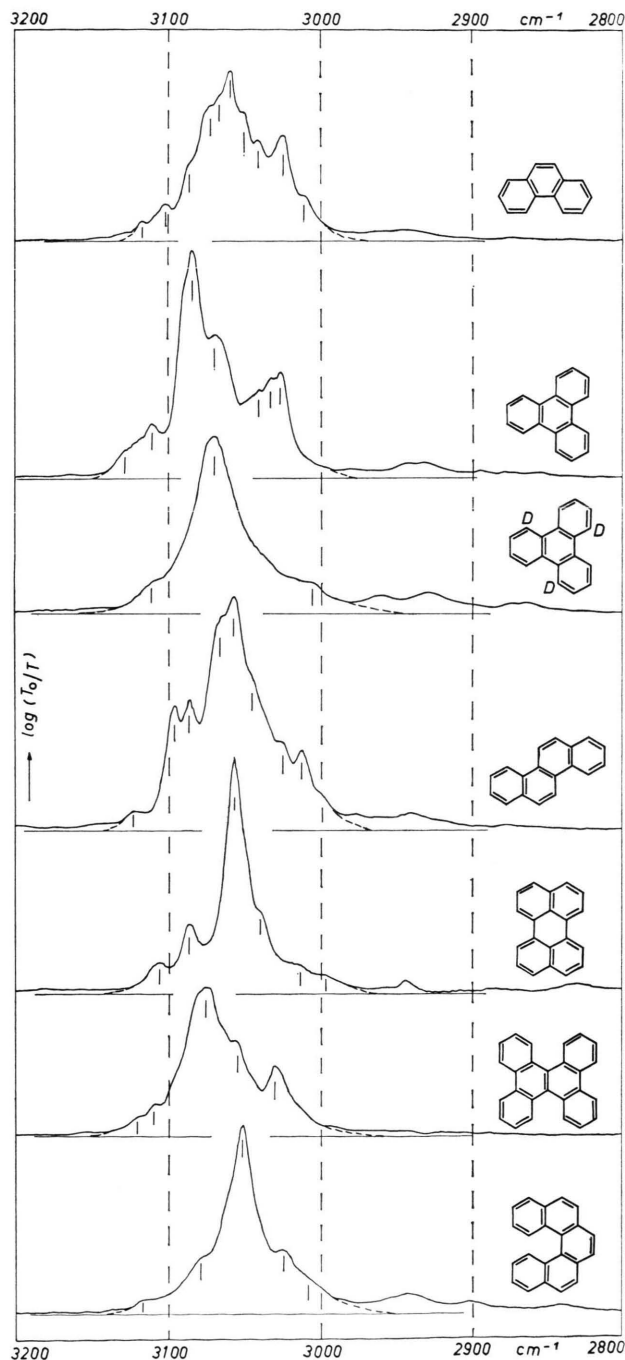
Abb. 2. Extinktionskurven der CH- und CD-Valenzschwingungen der untersuchten nicht ebenen, kondensierten Aromaten.

IR 9 in Extinktion registriert. Zusätzlich wurden sowohl die CH- als auch die CD-Intensitäten von 1,5,9-d₃-Triphenylen bestimmt.

Die Aufnahmebedingungen und die Auswertung der Intensitäten entsprechen denen der I. Mitteilung¹². Hinzufügen ist, daß zur Registrierung der Banden im Gebiet der CD-Valenzschwingungen Festküvetten der Schichtdicken 2,10, 1,02 und 0,53 mm benutzt wurden, die Konzentration der CCl₄-Lösungen betrug ca. $0,5-1 \cdot 10^{-4}$ mol/cm³. Spektrale Spaltbreite (1,1 cm⁻¹) und die übrigen apparativen Daten stimmen mit denen im Gebiet der CH-Valenzschwingungen überein. Die Wellenzahl-Kalibrierung erfolgte mit den Rotationsschwingungsbanden des CH₄ bei 3020 cm⁻¹ und des CO und CO₂ bei 2140 und 2350 cm⁻¹.

In Tab. 1 sind neben der Gesamtintensität der CH- bzw. CD-Valenzschwingungen die gemittelten Intensitäten pro CH- bzw. CD-Bindung enthalten, weiterhin die Wellenzahlen der Bandenmaxima im Gebiet der CH-(CD-)Valenzschwingungen, die entsprechenden, nicht korrigierten Extinktionskoeffizienten, die Wellenzahlen der Schwerpunkte der Bandenkomplexe $\bar{\nu} = \sum \epsilon_{\text{komp}} \nu_{\text{komp}} / \sum \epsilon_{\text{komp}}$ und die Integrationsgrenzen.

\bar{I}/n , die Intensität, die die einzelne CH-(CD)-Bindung im Mittel zur Gesamtintensität beiträgt, stimmt nur für Perylen und 3,4-5,6-Dibenzphenanthren mit der Bindungsintensität des Benzols und ebener, kondensierter Aromaten innerhalb der Fehlergren-



Molekül	Klasse	<i>n</i>	ν_{komp} cm ⁻¹	ϵ_{komp} cm ² /mol (ln)	$\bar{\nu}$ cm ⁻¹	<i>I</i> cm ³ /mol (ln)	\bar{I}/\bar{n} cm ³ /mol (ln)	Integrations- grenzen cm ⁻¹
C ₁₄ H ₁₀ Phenanthren	II a	10 CH	$\times 10^4$		3057	0,967	0,0967	2965—3135
			3011	4,1				
			3024	9,6				
			3041	9,2				
			3051	11,8				
			3059	15,5				
			3066	(13,4)				
			3072	12,4				
			3086	7,0				
C ₁₈ H ₁₂ Triphenylen	II a	12 CH	3102	3,4	3071	1,064	0,0888	2975—3150
			3117	1,8				
			3027	9,0				
			3033	(8,5)				
			3041	(7,5)				
			3069	12,2				
			3085	19,4				
			3111	4,6				
			3129	(2,5)				
C ₁₈ H ₉ D ₃ 1,5,9-d ₃ -Tri- phenylen	II a	9 CH	3006	(2,4)	3070	0,827 ^a	0,0919 ^a	2940—3155
			3070	13,8		0,822 ^b	0,0913 ^b	
			3112	(2,4)				
		3 CD	2282	3,5	2287	0,243 ^a	0,0810 ^a	2230—2335
			2292	3,2		0,248 ^b	0,0827 ^b	
C ₁₈ H ₁₂ Chrysen	II a	12 CH	$I_{\text{CH}} + I_{\text{CD}}$ $= 1,070^c$		3063	1,111	0,0926	2965—3145
			2999	2,7				
			3012	5,9				
			3025	6,5				
			3045	(11,5)				
			3057	17,3				
			3066	(15,8)				
			3087	9,7				
			3097	9,2				
C ₂₀ H ₁₂ Perylen	II b	12 CH	3124	4,7	3063	1,199	0,0999 ₅	2960—3140
			2997	(2,6)				
			3013	(3,9)				
			3040	(11,4)				
			3057	32,4				
			3087	9,5				
			3106	4,3				
C ₂₆ H ₁₆ Tetrabenz- naphthalin	III	16 CH	3030	10,4	3067	1,331 ₅	0,0832	2955—3150
			3054	14,0				
			3076	22,2				
			3110	4,7				
			3121	2,7				
C ₂₂ H ₁₄ 3,4-5,6-Dibenz- phenanthren	IV	14 CH	3008	(5,9)	3049	1,399	0,100	2945—3140
			3025	10,1				
			3052	29,7				
			3079	(8,9)				
			3117	2,2				

Der Deuterierungsgrad des *d*₃-Triphenylens liegt zwischen 98% und 100%. Die angegebenen Werte gelten für Deuterierungsgrade von a) 100%; b) 98%; c) Die Abweichungen von der Intensitätssummenregel sind kleiner als 1%.

Tab. 1. Absorptionsdaten der CH- und CD-Valenzschwingungen einiger kondensierter Aromaten mit Überlappungen im Bereich der CH-Bindungen; *n* Anzahl der CH-(CD-)Bindungen; Extinktionskoeffizienten der Bandenschultern in Klammern; $\bar{\nu} = \frac{\sum \epsilon_{\text{komp}} \nu_{\text{komp}}}{\sum \epsilon_{\text{komp}}}$.

des Benzols und der ebener, kondensierter Aromaten nicht in allen CH-Bindungen des Moleküls auftritt, sondern die Abweichungen nur in den CH-Bindun-

gen des Überlappungsgebietes liegen. Diese Vermutung kann insbesondere durch die CH- und CD-Intensitäten des 1,5,9-d₃-Triphenylens gestützt wer-

den. Das Triphenylen besitzt nämlich zwei Arten von äquivalenten CH-Bindungen. Von den zwölf CH-Bindungen liegen sechs im Überlappungsgebiet, die sechs restlichen CH-Bindungen dürften dagegen keiner VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung ausgesetzt sein. Im 1,5,9-d₃-Triphenylen sind drei der sechs sich im Überlappungsgebiet befindenden Wasserstoffe durch Deuterium ersetzt. Somit kann man getrennt die Bindungsintensitäten der überlappenden und der nicht überlappenden CH-Bindungen ermitteln. Aus der CD-Intensität ergibt sich eine Bindungsintensität der überlappenden CH-Bindungen von 0,081₀ cm³/mol. Entsprechend ist den nicht überlappenden CH-Bindungen eine Bindungsintensität von 0,097₃ cm³/mol zuzuschreiben, die somit mit der CH-Bindungsintensität im Benzol bis auf 1,7% übereinstimmt. Die Abweichungen von der CH-Bindungsintensität des Benzols sind also allein auf Änderungen in der Elektronendichteverteilung der überlappenden CH-Bindungen zurückzuführen, während die übrigen CH-Bindungen ungestört sind und 0,099 cm³/mol zur Gesamtintensität beitragen.

Unter der damit erhärteten Annahme, daß die Abweichungen in den Intensitäten nur auf die CH-Bindungen des Überlappungsgebietes zurückzuführen sind, lassen sich je nach Überlappingsgrad für die verschiedenen CH-Bindungen Bindungsintensitäten bestimmen. Die CH-Bindungen lassen sich wie bei der obigen Klassifizierung der kondensierten

Aromaten in Klassen einordnen. Die Benennung der Überlappungsklassen kann entsprechend der Klassifizierung der kondensierten Aromaten getroffen werden. In Tab. 2 sind die aus den Gesamtintensitäten unter den obigen Annahmen berechneten Bindungsintensitäten für die einzelnen Bindungsklassen enthalten.

Bis auf Perylen liegen die Abweichungen der Bindungsintensitäten überlappenden CH-Bindungen von denen des Benzols außerhalb der Fehlergrenzen. Auch die Abweichung beim 3,4–5,6-Dibenzphenanthren dürfte reell sein, auch wenn sie nur knapp außerhalb des mittleren Fehlers von 4% für die Benzolbindungsintensitäten liegt.

Die Abweichungen der Bindungsintensitäten beim Phenanthren konnten nur ungenau bestimmt werden, da die Abweichungen nur in zwei Bindungen liegen. Als typische Bindungsintensität dieser Überlappungsklasse sollten daher die Bindungsintensitäten von Triphenylen und Chrysen angesehen werden. Diese Ansicht wird dadurch gefestigt, daß die Bindungsintensitäten der überlappenden CH-Bindungen in Triphenylen und Chrysen bis auf 2% übereinstimmen. Zur Berechnung der Bindungsintensität der Überlappungsklasse III aus der Gesamtintensität von Tetrabenznaphthalin wurde daher auch ein Mittelwert von 0,079₇ cm³/mol für die Bindungsintensität der Überlappungsklasse IIa benutzt.

Molekül	Anzahl der CH-(CD-) Bindungen der Bindungsklasse					I/n (ln); $((I/n)_X - (I/n)_I)$ cm ³ /mol				
	I	IIa	IIb	III	IV	I	IIa	IIb	III	IV
C ₁₄ H ₁₀	8	2				0,967	0,099	0,087 ₅		
Phenanthren						(± 0,048)		(− 0,011 ₅)		
C ₁₈ H ₁₂	6	6				1,064	0,099	0,078 ₃		
Triphenylen						(± 0,053)		(− 0,020 ₇)		
C ₁₈ H ₉ D ₃	6	3 CH				0,827 (CH)	0,097 ₃			
d ₃ -Triphenylen						(± 0,041)				
		3 CD				0,243 (CD)		0,081 ₀		
						(± 0,012)		(− 0,018 ₀)		
C ₁₈ H ₁₂	8	4				1,111	0,099	0,079 ₈		
Chrysen						(± 0,055)		(− 0,019 ₂)		
C ₂₀ H ₁₂	8		4			1,199	0,099	0,101 ₈		
Perylen						(± 0,060)		(+ 0,002 ₈)		
C ₂₆ H ₁₆	8	4		4		1,331 ₅	0,099	0,079 ₇	0,055 ₂	
Tetrabenz-naphthalin						(± 0,067)		(− 0,019 ₃)	(− 0,043 ₈)	
C ₂₂ H ₁₄	12				2	1,399	0,099			0,105 ₅
3,4-5,6-Dibenz-phenanthren						(± 0,070)				(+ 0,006 ₅)

Tab. 2. Bindungsintensitäten für verschiedene Überlappungen der CH-Bindungen I/n und ihre Abweichungen von der Bindungsintensität des Benzols $((I/n)_X - (I/n)_I)$.
(X = IIa, IIb, III, IV),

Zunächst einmal mußte geklärt werden, warum die Bindungsintensitäten im Perylen im Gegensatz zu denen im Phenanthren, Triphenylen und Chrysen nicht vom Normalwert des Benzols abweichen. Wie schon erwähnt sind die peri-Bindungen in perikondensierten Aromaten auf Grund der besonderen Struktur dieser Moleküle gegenüber normalen aromatischen CC-Bindungen gedehnt. Wenn man eine mittlere CC-Bindungslänge von Aromaten mit 1,40 Å ansetzt, dann sagt die Theorie für die peri-Bindungen eine CC-Bindungslänge von 1,48 Å voraus^{13, 14}, gemessen wurden für Perylen und ähnliche perikondensierte Aromaten sogar 1,50–1,53 Å für die peri-Bindungen^{15, 16}. Der CC-Abstand nicht direkt gebundener C-Atome im Überlappungsgebiet beträgt damit fast 3 Å, die Wechselwirkungen zwischen den CH-Bindungen im Überlappungsbereich sollten also nur äußerst gering sein, so daß Abweichungen in den Bindungsintensitäten innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Für diese Betrachtung spricht, daß Strukturanalysen auf eine ebene Struktur des Perylens hindeuten^{15, 16}. Dem widerspricht allerdings, daß für Perylen ein Dipolmoment von $(0,45 \pm 0,15)$ D gemessen wurde¹⁷.

Wenden wir uns jetzt den übrigen Überlappungsklassen zu. Die größte Abweichung in den Bindungsintensitäten erhält man für die Überlappungsklasse III, die bei weitem geringste für die Überlappungsklasse IV. Dagegen nimmt die Überlappung und damit die VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung von II nach IV stark zu. Ein direkter Zusammenhang zwischen VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung und Bindungsintensität scheint demnach nicht zu bestehen.

Man kann aber vermuten, daß die Änderung in den Bindungsintensitäten ein sekundärer Effekt ist und auf eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung der CH-Bindungen, wie sie sich im Spannungsfeld der Überlappung eingestellt haben, zurückgeführt werden kann. Da die äußeren Gebiete der Ladungswolken, die in erster Linie zur VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung beitragen, keinen größeren Einfluß auf die Bindungsintensitäten zu haben scheinen, wird der Versuch gerechtfertigt sein, die Wechselwirkung der Bindungen im Fernfeld zu betrachten, wenn Aussagen über Bindungsintensitätsänderungen gemacht

werden sollen. Es wird also zunächst wichtig sein zu klären, wie sich eine Wechselwirkung zweier Bindungen quantenmechanisch darstellt.

Im Gegensatz zu den Bindungsintensitäten kann bei den Frequenzen der CH-Valenzschwingungen nicht ebener, kondensierter Aromaten keine Abweichung von der üblichen Frequenzlage der Valenzschwingungen aromatischer CH-Bindungen festgestellt werden. Die Wellenzahlen der Schwerpunkte der Bandenkomplexe fallen wie bei den ebenen, kondensierten Aromaten praktisch zusammen. Ein Gang in der Frequenz oder eine spezifische Frequenzlage der einzelnen Verbindungsklassen ist nicht erkennbar.

Wechselwirkung zweier CH-Bindungen

Unter der Annahme, daß die Wechselwirkung der CH-Bindungen als Wechselwirkung im Fernfeld betrachtet werden darf und weiterhin die Wechselwirkung so gering ist, daß eine Störungsrechnung durchgeführt werden kann, läßt sich diese Wechselwirkung wie eine klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung behandeln. Dies soll im folgenden unter etwas vereinfachenden Bedingungen gezeigt werden.

Gegeben sei eine vollständig lokalisierte σ -Bindung, d.h. sie sei durch eine vollständig in dieser Bindung lokalisierte Zwei-Elektronen-Eigenfunktion beschrieben, die rotationssymmetrisch zur Bindungsachse ist. Die σ -Eigenfunktion sei Lösung des exakten Eigenwertproblems der lokalisierten Bindung, ihre tatsächliche Realisierung ist dabei ohne Interesse. Auch sämtliche höheren Eigenfunktionen seien in der betrachteten Bindung lokalisiert. Die Eigenfunktionen mögen zusammen ein vollständiges Orthonormalsystem $\{\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots\}$ bilden. Der Koordinatenursprung eines kartesischen (x, y, z) , bzw. Polarkoordinatensystems (r, ϑ, φ) liege im geometrischen Mittelpunkt zwischen den Atomkernen der Bindung, die Bindungsachse sei z -Achse dieses Koordinatensystems. Auf diese Bindung wirke das Feld einer Ladungsverteilung, ausgedrückt durch eine weitere, vollständig lokalisierte σ -Bindung und ein zugehöriges normiertes Zwei-Elektronen-Funktionssystem $\{\chi_0, \chi_1, \chi_2, \dots\}$. Der Koordinatenur-

¹³ M. J. S. DEWAR u. H. N. SCHMEISING, *Tetrahedron* **5**, 166 [1959].

¹⁴ R. S. MULLIKEN, *Tetrahedron* **6**, 68 [1959].

¹⁵ D. M. DONALDSON, J. M. ROBERTSON u. J. G. WHITE, *Proc. Roy. Soc. London A* **220**, 311 [1953].

¹⁶ H. N. SHRIVASTAVA u. J. C. SPEAKMAN, *Proc. Roy. Soc. London A* **257**, 477 [1960].

¹⁷ E. D. BERGMANN, E. FISCHER u. B. PULLMAN, *J. Chem. Phys.* **48**, 356 [1951].

sprung eines mit der Bindung verbundenen kartesischen (ξ, η, ζ), bzw. Polarkoordinatensystems (r_χ, Θ, Φ) sei der Bindungsmittelpunkt, die ζ -Achse liege in der Bindungsachse. Gleichzeitig seien die beiden an die Bindungen gekoppelten Koordinatensysteme so orientiert, daß die x -Achse des einen und die ξ -Achse des anderen Systems die gleiche Richtung im Raum haben. Der Abstand der Bindungsmittelpunkte R sei größer als das Maximum der Summe der Ortsvektoren r_ψ und r_χ , bei denen die Eigenfunktionen noch merkliche Werte besitzen (oder auf das spezielle, hier vorliegende Problem bezogen: R möge größer sein als das Maximum der Summen von r_ψ und r_χ , bei denen Änderungen in der Elektronendichteverteilung einen noch merklichen Einfluß auf die Intensität der Valenzschwingungen ausüben). Damit ist eine TAYLOR-Entwicklung von $1/r_{\psi\chi}$ um $1/R$ möglich. Weiterhin sei die Störung durch die Ladungsverteilung so gering, daß sich eine Störungsrechnung durchführen läßt.

Das Potential der Ladungsverteilung (Bindung) ist:

$$V = 2e \int \frac{\chi_0^2}{r_{\psi\chi}} d\tau - e \left(\frac{1}{r_{\psi\chi(K1)}} + \frac{1}{r_{\psi\chi(K2)}} \right). \quad (1)$$

$r_{\psi\chi(Ki)}$ sind die Vektoren vom Aufpunkt zu den Kernen der Bindung.

Unter der Annahme, daß alle Elektronenzustände der betrachteten Bindung nicht entartet sind, ergibt die Störungsrechnung für den gestörten Grundzustand:

$$\psi = \psi_0 + \sum_j b_j \psi_j$$

$$\text{mit } b_j = - \frac{\langle j | 2e V | 0 \rangle}{E_j - E_0}; \quad (2)$$

die ψ_j und E_j sind die Eigenfunktionen, bzw. Energieeigenwerte des ungestörten Problems; die Normierung ergibt $b_0 = 0$.

Die Komponente des Bindungsmoments in Richtung der Bindungsachse ist:

$$\mu = 2e \bar{z} \quad \text{mit} \quad \bar{z} = \int \psi^* z \psi d\tau. \quad (3)$$

Für das Bindungsmoment der gestörten Bindung ergibt sich also:

$$\begin{aligned} \mu &= 2e \int \psi^* z \psi d\tau = 2e \int (\psi_0 + \sum_j b_j \psi_j)^* \\ &\quad \times z (\psi_0 + \sum_j b_j \psi_j) d\tau \\ &= 2e \{ \langle 0 | z | 0 \rangle + 2 \sum_j b_j \langle 0 | z | j \rangle \\ &\quad + \sum_j \sum_k b_j b_k \langle j | z | k \rangle \}. \end{aligned}$$

Der Strich am Summenzeichen soll andeuten, daß über $j = 0$ nicht summiert wird.

Mit der Vorstellung, daß durch die Störung zum Bindungsmoment der ungestörten Bindung ein zusätzliches Dipolmoment induziert wird, also $\mu = \mu_0 + \mu_{\text{ind}}$, und unter Beachtung, daß $\mu_0 = 2e \langle 0 | z | 0 \rangle$, folgt:

$$\mu_{\text{ind}} = 2e [2 \sum_j b_j \langle 0 | z | j \rangle + \sum_j \sum_k b_j b_k \langle j | z | k \rangle]. \quad (4)$$

Wenn man das Störungspotential V in eine TAYLOR-Reihe um $1/R$ entwickelt, lassen sich die Koeffizienten b_j berechnen. Dabei verschwinden die Kernanteile sämtlich, und da um die ζ -Achse Rotations-symmetrie besteht, aus Symmetriegründen auch die Matrixelemente $\langle \chi_0 | \xi | \chi_0 \rangle$ und $\langle \chi_0 | \eta | \chi_0 \rangle$. Die resultierenden Terme geben die Wechselwirkung der Pole verschiedener Ordnung der beiden Bindungen wieder. Der erste nicht verschwindende Term ist von der Ordnung $1/R^3$ und beinhaltet die Dipol-Dipol-Wirkung. Alle Terme höherer Ordnung sollen hier nicht berücksichtigt werden.

$2e \langle \chi_0 | z | \chi_0 \rangle$ ist nichts anderes als das Bindungsmoment μ_χ der störenden Bindung. Die in b_j quadratischen Glieder sind als Wechselwirkung über die erste Hyperpolarisierbarkeit β der Bindung $\{\psi\}$ zu interpretieren¹⁸. Diese ist für unsere Zwecke zu vernachlässigen und das aus zwei Gründen: Die Hyperpolarisierbarkeiten sind allgemein von der Größenordnung 10^{-30} bis $10^{-32} \text{ cm}^5/\text{ESE}$ ^{18,19}. Die Hyperpolarisierbarkeit der CH-Bindung ist äußerst gering und dürfte sogar noch kleiner als $10^{-32} \text{ cm}^5/\text{ESE}$ sein. Weiterhin liegen die Störungen, die hier betrachtet werden, maximal bei 0,2 D. Nach BUCKINGHAM und ORR¹⁸ ist bei induzierten Momenten dieser Größe die Hyperpolarisierbarkeit zu vernachlässigen.

Wenn man beachtet, daß die Richtungen der z - bzw. ζ -Achse mit den Richtungen der Bindungsmomente übereinstimmen, erhält man für das induzierte Dipolmoment:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{ind}} &= 8e^2 \mu_\chi \frac{1}{R^3} \left\{ (3 \cos(\mu_\psi, \Re) \cos(\mu_\chi, \Re) \right. \\ &\quad \left. - \cos(\mu_\psi, \mu_\chi)) \sum_j \frac{\langle j | z | 0 \rangle \langle 0 | z | j \rangle}{E_j - E_0} \right. \\ &\quad \left. + (3 \sin(\mu_\psi, \Re) \sin \varphi(\Re) \cos(\mu_\chi, \Re) \right\} \end{aligned}$$

¹⁸ A. D. BUCKINGHAM u. B. J. ORR, Quart. Rev. **21**, 195 [1967].

¹⁹ J. M. O'HARE u. R. P. HURST, J. Chem. Phys. **46**, 2356 [1967].

$$\begin{aligned}
& - \sin(\boldsymbol{\mu}_\psi, \boldsymbol{\mu}_\chi) \sum_j \frac{\langle j|y|0\rangle \langle 0|z|j\rangle}{E_j - E_0} \\
& + 3 \sin(\boldsymbol{\mu}_\psi, \mathfrak{R}) \cos \varphi(\mathfrak{R}) \cos(\boldsymbol{\mu}_\chi, \mathfrak{R}) \\
& \times \sum_j \frac{\langle j|x|0\rangle \langle 0|z|j\rangle}{E_j - E_0} + \dots \}.
\end{aligned}$$

Die Elemente des Polarisierbarkeitstensors sind²⁰:

$$\alpha_{\alpha\beta} = 8 e^2 \sum_j \frac{\langle 0|\alpha|j\rangle \langle j|\beta|0\rangle}{E_j - E_0}. \quad (5)$$

Der Polarisierbarkeitstensor der Bindung ist auf die Hauptachsen transformiert, so daß alle Nichtdiagonalelemente verschwinden. Damit folgt für das induzierte Moment:

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}} = \mu_\chi \frac{1}{R^3} & (3 \cos(\boldsymbol{\mu}_\psi, \mathfrak{R}) \cos(\boldsymbol{\mu}_\chi, \mathfrak{R}) \\
& - \cos(\boldsymbol{\mu}_\psi, \boldsymbol{\mu}_\chi)) \alpha_{zz} \mathfrak{z}_0.
\end{aligned} \quad (6)$$

\mathfrak{z}_0 ist der Einheitsvektor in Richtung der Bindungsachse.

Das induzierte Dipolmoment stimmt in der benutzten Näherung mit dem Dipolmoment überein, das sich aus einer klassischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung im Fernfeld ergeben würde.

Eine direkte Folgerung aus einem zusätzlich induzierten Dipolmoment in der Bindung ist eine Änderung der IR-Intensitäten.

Betrachtet sei eine Valenzschwingung, die vollkommen in einer Bindung lokalisiert ist und von anderen Schwingungen so gut wie vollständig entkoppelt ist, d.h. die Bindung sei als nahezu entkoppelter Oszillator anzusehen. Die Intensität der Schwingung werde allein durch die Änderung des Bindungsmoments obiger, vollkommen lokalisierter Bindung bestimmt.

Die Intensität dieser Valenzschwingung kann dann der Intensität der Schwingung eines zweiatomigen Moleküls gleichgesetzt werden. Für den über die Wellenlänge integrierten molaren Extinktionskoeffizienten gilt:

$$I = \frac{4\pi^3 N_L}{3} F^{-1} \left(\frac{\partial \mu_\psi}{\partial r} \right)^2. \quad (7)$$

μ_ψ ist dabei das Bindungsmoment, r die Bindungslänge, N_L die LOCHSCHMIDT-Zahl und F die Kraftkonstante der Bindung.

Es stellt sich die Frage, wie groß die Intensitätsänderung ist, wenn die Bindung in das Feld einer Ladungsverteilung (Bindung) gebracht wird.

Um obige Näherung anwenden zu können, muß der Abstand der Bindungen R größer sein als die maximale Summe der Abstände r_ψ und r_χ , in denen Änderungen der Elektronendichteverteilung sich auf die Intensitäten der Valenzschwingungen noch auswirken. Zur Abkürzung sei der Klammerausdruck

$$(3 \cos(\boldsymbol{\mu}_\psi, \mathfrak{R}) \cos(\boldsymbol{\mu}_\chi, \mathfrak{R}) - \cos(\boldsymbol{\mu}_\psi, \boldsymbol{\mu}_\chi)) = C \quad (8)$$

gesetzt, so daß sich das Bindungsmoment als

$$\mu_\psi = \mu_{\psi 0} + \mu_\chi \frac{1}{R^3} C \alpha_{zz}$$

schreiben läßt.

Dann ergibt sich für die Intensität:

$$\begin{aligned}
I \sim \left(\frac{\partial \mu_\psi}{\partial r} \right)^2 & = \left(\frac{\partial \mu_{\psi 0}}{\partial r} \right)^2 + 2 \mu_\chi \frac{\partial \mu_{\psi 0}}{\partial r} \frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial r} \frac{1}{R^3} C \\
& + \left(\frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial r} \right)^2 \mu_\chi^2 \frac{1}{R^6} C^2.
\end{aligned}$$

Das Glied mit $(1/R^6)$ soll im folgenden vernachlässigt werden, so daß man als Intensitätsänderung erhält:

$$\Delta I \sim 2 \mu_\chi \frac{1}{R^3} C \frac{\partial \mu_{\psi 0}}{\partial r} \frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial r}.$$

Dies ist die Intensitätsänderung unter der Annahme, daß μ_χ keine Funktion von r , dem Bindungsabstand der Bindung $\{\psi\}$ ist. Berücksichtigt man noch eine Abhängigkeit μ_χ von r , betrachtet man insbesondere den Fall, daß der Dipol μ_χ mit dem Dipol μ_ψ in Phase schwingt, dann kommt zum obigen Ausdruck noch ein Glied gleicher Größenordnung hinzu:

$$\begin{aligned}
\Delta I = 2 \frac{1}{R^3} & [3 \cos(\boldsymbol{\mu}_\psi, \mathfrak{R}) \cos(\boldsymbol{\mu}_\chi, \mathfrak{R}) - \cos(\boldsymbol{\mu}_\psi, \boldsymbol{\mu}_\chi)] \\
& \cdot \frac{4\pi^3 N_L}{3} F^{-1} \left(\mu_\chi \frac{\partial \mu_{\psi 0}}{\partial r} \frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial r} + \alpha_{zz} \frac{\partial \mu_{\psi 0}}{\partial r} \frac{\partial \mu_\chi}{\partial r} \right).
\end{aligned} \quad (9)$$

Diskussion

Im folgenden soll die Intensitätsänderung des obigen Modells mit den gemessenen Intensitätsänderungen in den überlappenden Gebieten nicht ebener, kondensierter Aromaten verglichen werden.

Es zeigt sich, daß sich die Bindungsintensitäten von CH-Valenzschwingungen schreiben lassen, wie die Intensität der Valenzschwingung obiger Modellbindung^{12, 21}:

$$I_j \sim \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial R_j} \right)^2.$$

²⁰ A. D. BUCKINGHAM, Disc. Faraday Soc. **40**, 232 [1965].

²¹ E. D. SCHMID, V. HOFFMANN, R. JOECKLE u. F. LANGENBUCHER, Spectrochim. Acta **22**, 1615 [1966].

Das CH-Bindungsmoment μ_j ist a priori nicht mit dem Modellbindungsmoment μ_v gleichzusetzen; μ_j ist definiert als das Dipolmoment, dessen Ableitung nach der CH-Dehnungskordinate R_j die Intensität der CH-Valenzschwingung bestimmt.

Die sich aus dem Modell ergebende Intensitätsänderung sollte jedoch dann die Änderung der CH-Bindungsintensität im überlappenden Gebiet richtig wiedergeben, wenn die Änderung der CH-Bindungsintensität auf ein zusätzlich induziertes Dipolmoment zurückzuführen ist und wenn die Bereiche der Bindung auf die dieses zusätzliche, die Intensitätsänderung bestimmende Moment begrenzt ist, von der induzierenden Ladungsverteilung so weitgehend isoliert ist, daß die Wechselwirkung als Wirkung im Fernfeld betrachtet werden kann. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß bei sämtlichen Entsprechungen von Modellgrößen und Molekülgrößen, jeweils diejenigen Molekülgrößen gemeint sind, die die Bindungsintensität bzw. die Änderung der Bindungsintensität bestimmen.

Es wird zunächst festgestellt werden müssen, welche Größen in der entwickelten Gl. (9) in Überlappungsbereichen veränderlich sind.

Als erstes sei der letzte Faktor betrachtet. μ_{v_0} ist dem CH-Bindungsmoment im Benzol und ebenen, kondensierten Aromaten gleichzusetzen, damit ist auch $(\partial\mu_{v_0}/\partial r)$ eine konstante Größe. RAMAN-Messungen ergeben für verschiedene Benzolderivate²² und Kohlenwasserstoffe verschiedener Hybridisierung²³ pro CH-Bindung einen gleichbleibenden Differentialquotienten $(\partial\alpha/\partial r)$ aus den Ramanintensitäten der CH-Valenzschwingungen. Man darf wie WANG²⁴ annehmen, daß die Bindungspolarisierbarkeit der CH-Bindung nur wenig variiert, eine Annahme, die auch mit der Konstanz der Ableitung der Bindungspolarisierbarkeit zu vereinbaren wäre. Dem widerspricht nicht unbedingt, daß YOSHINO und BERNSTEIN²⁵ unter Zugrundelegung der WOLKENSTEINschen Theorie²⁶ für die Komponenten der Polarisierbarkeit bei sp^2 - und bei sp^3 -Hybridisierung unterschiedliche Werte erhalten.

μ_v und μ_χ sind mit den Bindungsmomenten der überlappenden CH-Bindungen zu identifizieren. μ_v und μ_χ stehen in gegenseitiger Wechselwirkung, sie

ändern sich also je nach der Überlappungsklasse. Wenn man akzeptiert, daß die Bindungsintensität dem Quadrat des Bindungsmomentes proportional ist, $I \sim (\partial\mu_j/\partial R_j)^2 \sim \mu_j^2$ ²⁷, dann sollten die Bindungsintensitäten der überlappenden CH-Bindungen ein Maß für die veränderten Bindungsmomente sein.

Demnach sind die Bindungsmomente der Klasse IIa um ca. 10%, die der Klasse III um ca. 20% gegenüber dem CH-Bindungsmoment des Benzols und ebener, kondensierter Aromaten erniedrigt, die der Klasse IV sind nur unerheblich verändert.

Die Veränderlichen von größerem Gewicht befinden sich in den übrigen Faktoren, in den Winkeln zwischen den Bindungen und im Abstand der Bindungsmittelpunkte. Es dürfte kein großer Fehler gemacht werden, wenn die Winkel des unverbogenen Moleküls in die Rechnung eingesetzt werden. Im allgemeinen können durch RÖNTGEN-Strukturanalysen nur die C-Atome festgelegt werden, über die Lage der CH-Bindungen liegen entweder überhaupt keine Daten vor oder aber sie sind mit erheblichen Fehlern behaftet. Da die Berechnung der Bindungsmomentänderung in der angenommenen Näherung nur eine relativ grobe Abschätzung sein kann, wird es zweckmäßig sein, aus Mangel an genauen Daten mit den Winkeln des unverbogenen Moleküls in die Rechnung einzugehen. Für Triphenylen existiert eine RÖNTGEN-Strukturanalyse mit Koordinatenangabe auch für die H-Atome²⁸. Die Lage der H-Atome konnte nach Angaben des Autors nur sehr ungenau bestimmt werden, außerdem dürfte die Lage der H-Atome durch intermolekulare Störungen von der des freien Moleküls abweichen. Der Mittelwert der Winkelanteile C der Gl. (8), wie er sich aus den Werten der Strukturanalyse ergibt, unterscheidet sich von dem des unverbogenen Moleküls um 6%. Im 3,4–5,6-Dibenzphenanthren differieren die Winkelanteile C des berechneten verbogenen Moleküls⁸ und des unverbogenen Moleküls um 4%. Die Verwendung der Winkel der unverbogenen Moleküle erscheint demnach berechtigt.

Über die Bestimmung von R , den Abstand der CH-Bindungsmitteln ist folgendes zu sagen:

²² J. MARCKMANN, Dissertation, Freiburg i. Br. 1961.

²³ T. YOSHINO u. H. J. BERNSTEIN, Spectrochim. Acta **14**, 127 [1959].

²⁴ S. N. WANG, J. Chem. Phys. **7**, 1012 [1939].

²⁵ T. YOSHINO u. H. J. BERNSTEIN, J. Molecular Spectroscopy **2**, 241 [1958].

²⁶ M. WOLKENSTEIN, C. R. Acad. Sci. Paris USSR **32**, 185 [1941].

²⁷ E. D. SCHMID, Spectrochim. Acta **22**, 1659 [1966].

²⁸ F. R. AHMED u. J. TROTTER, Acta Cryst. **16**, 503 [1963].

Mit den Koordinaten der zitierten RÖNTGEN-Strukturanalyse von Triphenylen wurden die drei CH-Bindungsmittenabstände R berechnet, sie sind: $R_1 = 2,39 \text{ \AA}$, $R_2 = 2,33 \text{ \AA}$ und $R_3 = 2,43 \text{ \AA}$. Für die Berechnung der Bindungsmomentänderung wurde der Mittelwert von $2,38 \text{ \AA}$ benutzt.

Für Tetrabenz-naphthalin wurden die Koordinaten der C-Atome einer RÖNTGEN-Strukturanalyse entnommen²⁹. Die Koordinaten der H-Atome wurden unter der Annahme festgelegt, daß der HH-Abstand $2,4 \text{ \AA}$ beträgt.

Der Abstand der überlappenden CH-Bindung im 3,4—5,6-Dibenzphenanthren wurde aus der erwähnten Rechnung⁹ und der dort zitierten Strukturanalyse^{4, 5} entnommen.

In Tab. 3 sind Winkel und Bindungsmittenabstände R für die drei Überlappungsklassen zusammengestellt. Mit diesen Größen wurde der sterische Faktor $(1/R^3)C$ berechnet. Er ist in der letzten Spalte der Tab. 3 aufgeführt.

Wenn man noch den Korrekturfaktor von μ_x und $(\partial\mu_x/\partial r)$, wie er sich aus den Bindungsintensitäten

ergibt, hinzufügt, erhält man als Verhältnis der Bindungsintensitätsänderungen:

$$\begin{aligned} \text{II a : III : IV} &= -0,083_4 : -0,165_2 : +0,050_3 \\ &= -1,0 : -1,98 : +0,602. \end{aligned}$$

Die gemessenen Änderungen der Bindungsintensitäten verhalten sich dagegen wie:

$$\begin{aligned} \text{II a : III : IV} &= -0,019_3 : 0,043_8 : +0,006_5 \\ &= -1,0 : -2,27 : +0,325. \end{aligned}$$

Auf Grund der Gl. (9) besteht zwischen der Änderung der Bindungsintensität und dem sterischen Faktor $(1/R^3)C$ ein linearer Zusammenhang. In Abb. 3 ist die Änderung der Bindungsintensität gegen den sterischen Faktor $(1/R^3)C$ aufgetragen. In Anbetracht der Ungenauigkeit in den Intensitätsmessungen und der nur abschätzenden Rechnung ist die Gl. (9) erstaunlich gut erfüllt. Für 3,4—5,6-Dibenzphenanthren stimmen die Werte zwar nur bis auf den Faktor 2 überein, aus der Unsicherheit in der gemessenen Bindungsintensitäts-

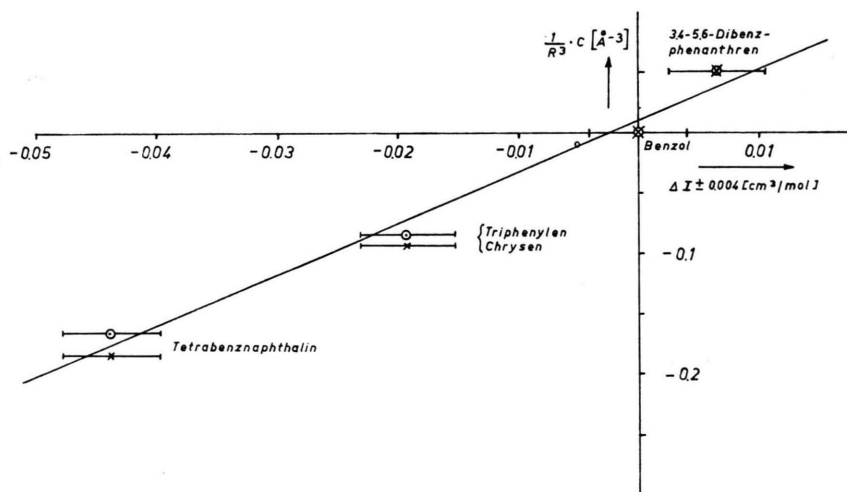


Abb. 3. Änderung der CH-Bindungsintensität ΔI in Abhängigkeit vom sterischen Faktor $(1/R^3)C$ [x unkorrigiert, o korrigiert mit den veränderten Werten von μ_x , bzw. $(\partial\mu_x/\partial r)$].

Bindungs- klasse	Molekül	Bindungs- abstand R Å	Winkel (μ_y, \mathfrak{H})	Winkel (μ_x, \mathfrak{H})	Winkel (μ_y, μ_x)	$(1/R^3)C$ Å ⁻³
II a	Triphenylen	2,38	60°	120°	300°	- 0,0927
III	Tetrabenz- naphthalin	2,12	30°	150°	240°	- 0,1836
IV	3,4-5,6-Di- benzphenanthren	2,71	270°	90°	180°	+ 0,0503

Tab. 3. CH-Bindungsmittenabstand, Winkel und sterischer Faktor in einigen nicht ebenen, kondensierten Aromaten.

²⁹ F. H. HERBSTEIN u. G. M. J. SCHMIDT, J. Chem. Soc. **1954**, 3302.

änderung läßt sich allerdings auch nur eine Übereinstimmung in der Größenordnung erwarten.

Und noch ein Ergebnis spricht dafür, daß die Voraussetzungen, unter denen die Berechnungen vorgenommen wurden, richtig sind.

Man kann versuchen, aus dem Proportionalitätsfaktor zwischen Bindungsintensitätsänderung und sterischem Faktor, dessen Größe aus der Steigerung der Geraden in Abb. 3 zu entnehmen ist, das Bindungsmoment μ_x nach Gl. (9) zu berechnen.

Es ergibt sich für μ_x ein Wert, der in der Größenordnung mit dem allgemein angenommenen Wert des Bindungsmomentes von aromatischen CH-Bindungen übereinstimmt.

Aus den vorliegenden Untersuchungen über die CH-Bindungsmomente und die IR-Intensitäten von CH- und CD-Valenzschwingungen kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe kann unter Berücksichtigung des Ergebnisses der I. Mitteilung, daß eine veränderte Elektronendichteverteilung im π -Elektronensystem der kondensierten Aromaten ohne meßbaren Einfluß auf die IR-Intensitäten der CH-Valenzschwingungen bleibt, geschlossen werden: Die Verbiegung nicht ebener kondensierter Aromaten wird durch die „äußeren Bereiche“ der Ladungswolke der bindenden Elektronen des Moleküls

erzwungen. Die Deformation der „äußeren Bereiche“ der Ladungswolke sollte entsprechend dem Grad der Verbiegung des Moleküls zunehmen. Demgegenüber ergibt sich kein Zusammenhang zwischen der Änderung der Intensität der CH-Valenzschwingungen und dem Grad der Molekülverbiegung. Dies könnte seinen Grund darin haben, daß in die Intensität von CH-Valenzschwingungen nur solche Bereiche der Ladungswolke der Bindungselektronen eingehen, die sich in der „näheren Umgebung“ der Bindungsachse befinden. Das durch die Messung der Bindungsintensität erfaßte Bindungsmoment berücksichtigt daher auch nur diese „achsennahen Bereiche“ des Bindungselektronensystems. Wechselwirkungen zwischen benachbarten Bindungen lassen sich darum in ihrer Auswirkung auf die Bindungsintensität durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung im Fernfeld beschreiben.

Es muß betont werden, daß sich diese Folgerungen nur auf äußere Bindungen und nicht auf das Molekülgerüst beziehen. Ebenso lassen sich keine Schlüsse auf Deformationsschwingungen ziehen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. R. MECKE für die freundliche Förderung dieser Arbeit, sowie Herrn Dipl. Chem. W. FAISST für die Unterstützung bei der Darstellung des 1,5,9-*d*₃-Triphenylens.