

CH-Bindungsmomente aromatischer Kohlenwasserstoffe

III. Abhängigkeit des CH-Bindungsmomentes vom Bindungswinkel *

V. HOFFMANN ** und R. MECKE

Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 23 a, 1043—1051 [1968]; eingegangen am 7. Februar 1968)

Based on infrared intensity measurements of CH- resp. CD-stretching vibrations of the trigonal planar hydrocarbons azulene, 1,3-d₂-azulene and cyclooctatetraene it was tried to find a relation between the CH-bond moments and the CCC-bond angles. Benzene and other polycyclic hydrocarbons with a CCC-bond angle of 120° have a CH-intensity of 0.099 cm³/mol per CH-bond. The CCC-bond angles in azulene lie between 104° and 133°. The total intensity of the CH-stretching vibrations in azulene is 0.814 cm³/mol, the CH-bond intensity for a CCC-bond angle of 104° is 0.058₅ cm³/mol. Furthermore the CH-bond intensity of cyclooctatetraene was measured to 0.161 cm³/mol. By comparing these values with a VB calculation — the change of the CCC-bond angle was expressed by different s- and p-portions on the CH-bond function — it was possible to prove a function representing the CH-bond moment as dependant of the CCC-bond angle. The polarity of the CH-bond moment has to be C⁺-H⁻ between CCC-bond angles of ca. 110° and ca. 143°, and C⁻-H⁺ below ca. 110° and above ca. 143°.

Die Abhängigkeit des CH-Bindungsmomentes von der Hybridisierung des Kohlenstoffes in Kohlenwasserstoffen ist zwar eine in mancher Hinsicht interessante Frage, trotzdem liegen nur wenige Untersuchungen über dieses Problem vor, die insgesamt keine Klärung herbeiführen konnten. Diesbezügliche Aussagen sind bis jetzt fast ausschließlich theoretischer Natur und reichen von COULSON¹, der für die lokalisierte Bindung auf Grund einer stark vereinfachten VB-Rechnung nur eine geringfügige Variation des CH-Bindungsmomentes mit der Hybridisierung voraussagt, bis MUELLER und EYRING², die durch kontinuierliche Änderung der effektiven Kernladung am Kohlenstoff eine erhebliche Variationsbreite des CH-Bindungsmomentes erhalten, wobei die Polarität des CH-Bindungsmomentes wechselt.

Das Bindungsmoment eines mehratomigen Moleküls ist als physikalische Größe a priori nicht festgelegt und schon gar nicht durch ein Experiment direkt zu bestimmen. Man muß also zunächst einmal definieren, was man unter einem Bindungsmoment verstehen will, und prüfen, ob diese Definition im Hinblick auf ein mögliches Experiment sinnvoll erscheint.

Man kann die Bindung durch die Elektronendichteverteilung in einem durch die Struktur des Moleküls gegebenen Raumbereich beschrieben den-

ken; das Bindungsmoment ist dann durch den Schwerpunkt der Elektronenwolke in diesem Raumbereich bestimmt.

Eine weitere Frage ist, durch welches Modell der gewünschte Raumbereich am besten erfaßt wird. Eine Möglichkeit unter anderen besteht darin, die Bindung durch eine zwischen den beiden an der Bindung beteiligten Kernen lokalisierte Zweielektreneigenfunktion zu beschreiben. Das ist natürlich eine Näherung in dem Maße, in dem eine lokalisierte Bindungseigenfunktion dem Charakter der Bindung gerecht wird. Auf eine experimentelle Meßgröße bezogen heißt das, daß die Näherung der lokalisierten Bindungseigenfunktion in dem Maße geeignet ist, wie die physikalische Meßgröße überwiegend von der Elektronendichteverteilung des „engeren Raumbereichs der Bindung“ abhängt.

Unter diesem Gesichtspunkt scheint die IR-Intensität der CH-Valenzschwingungen eine Meßgröße zu sein, die Aussagen über ein solchermaßen lokalisiertes CH-Bindungsmoment gestattet.

Zunächst einmal sind die CH-Valenzschwingungen fast völlig in der CH-Bindung lokalisiert³.

Weiterhin sind die CH-Bindungen im Zusammenhang mit der Intensität der Valenzschwingungen als nahezu entkoppelte Oszillatoren zu betrachten. Die Intensität, aufsummiert über sämtliche CH-Valenz-

* In Auszügen vorgetragen auf: 9th European Congress on Molecular Spectroscopy, Madrid 1967.

** Neue Anschrift: Universität Ulm, Abteilung Physikalische Chemie, 75 Karlsruhe, Hertzstraße 16, Bau 35 II.

¹ C. A. COULSON, Trans. Faraday Soc. 38, 433 [1942].

² C. R. MUELLER u. H. EYRING, J. Chem. Phys. 19, 193 [1951].

³ D. H. WHIFFEN, Phil. Trans. Roy. Soc. London Ser. A 248, 131 [1955].



schwingungen und integriert über die Wellenlänge, ist

$$I = \sum_k I_k = \int_{\text{CH-Bandenkomplex}} \varepsilon d\lambda = \frac{N_L \pi}{3 c^2} \sum_k \lambda_k^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \right)^2 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}, \quad (1)$$

N_L Loschmidtsche Konstante, c Lichtgeschwindigkeit, k indiziert die Normalschwingung.

Transformiert auf innere Koordinaten S_t und unter Berücksichtigung von

$$\sum_k L_{tk} \lambda_k^2 L_{t'k} = (4 \pi^2 / c^2) F_{tt'}^{-1}$$

($F_{tt'}^{-1}$ Element der reziproken Kraftkonstantenmatrix) erhält man

$$I = \frac{4 \pi^3 N_L}{3} \sum_{tt'} F_{tt'}^{-1} \frac{\partial \mu}{\partial S_t} \frac{\partial \mu}{\partial S_{t'}}, \quad (2)$$

wenn über sämtliche Schwingungen einer Rasse summiert wird⁴. Da die Summe aber nur über die CH-Valenzschwingungen erstreckt ist und diese im allgemeinen nicht einmal zur selben Rasse gehören, ist für diese Transformation Voraussetzung, daß die CH-Valenzschwingungen von den übrigen Normalschwingungen weitgehend entkoppelt sind. Die inneren Koordinaten sind wiederum über eine orthogonale Transformation mit den Dehnungskoordinaten R_j verbunden.

LANGENBUCHER und MECKE⁵ konnten nun nachweisen, daß einerseits die CH- und CD-Oszillatoren nahezu entkoppelt sind und weiterhin jeder CH- (CD-) Oszillator unabhängig von der Symmetrie des Moleküls und von der Art der Normalschwingung einen unabhängigen Beitrag von 0,099 cm³/mol zur Gesamtintensität von Benzol und Benzolisotopen liefert. Die Intensität läßt sich dann als Summe von Bindungsintensitäten darstellen:

$$I = \sum_j I_j \sim \sum_j \left(\frac{\partial \mu}{\partial R_j} \right)^2. \quad (3)$$

In einer der vorhergehenden Mitteilungen wurde gezeigt, daß die Intensität der CH-Valenzschwingungen nur „achsennahe Veränderungen“ der Elektronendichteverteilung in der CH-Bindung erfaßt⁶. Das berechtigt zu der Näherung, in den Ausdruck für die Intensität statt der Ableitung des Dipolmomentes

des Gesamtmoleküls die Ableitung eines Bindungsmomentes einzuführen

$$I = \sum_j I_j \sim \sum_j \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial R_j} \right)^2 \quad (4)$$

und außerdem dieses Bindungsmoment durch eine lokalisierte Zweielektronenfunktion zu beschreiben.

Es scheint nicht zweckmäßig zu sein, die Änderung des CH-Bindungsmomentes durch unterschiedliche Hybridisierung gleichzeitig an sp-, sp²- und sp³-hybridisierten Kohlenstoffen, also linearen, trigonal ebenen und tetragonalen Kohlenwasserstoffen zu untersuchen, weil neben der reinen Hybridisierungsänderung gleichzeitig die Anzahl der den Kohlenstoffrumpf abschirmenden σ -Bindungen geändert wird. Wir werden uns daher hier auf trigonal ebene Kohlenwasserstoffe beschränken, und da der CCC-Bindungswinkel eindeutig mit der Hybridisierung der Bindungseigenfunktion verknüpft ist, das CH-Bindungsmoment in Abhängigkeit vom CCC-Bindungswinkel untersuchen. Daß dies unabhängig von einer gleichzeitig erfolgenden Änderung der π -Elektronendichte in den einzelnen Positionen erfolgen kann, konnte unter anderem in der ersten Mitteilung dieser Reihe gezeigt werden⁷.

Eine weitere Voraussetzung, um nicht nur Aussagen über die Ableitung des Bindungsmomentes ($\partial \mu_j / \partial R_j$) sondern auch über das Bindungsmoment selbst machen zu können, ist die Existenz einer Funktion $I = f(\mu_0)$, wobei μ_0 das Bindungsmoment in der Ruhelage ist. Die vorangegangenen Untersuchungen über die Intensitäten der CH-Valenzschwingungen⁸ lassen vermuten, daß eine solche Beziehung existiert und näherungsweise

$$I \sim \mu_0^2 + c^2 \quad (5)$$

zu schreiben ist, wobei die Konstante c , gemessen an der Intensität des Benzols, für die Grundschiwingung eine kleine Größe ist. Im folgenden wird der Versuch gemacht, die Größe c zu vernachlässigen. Diese Näherung wird um so besser sein, je größer das Bindungsmoment μ_0 ist, für $\mu_0 \rightarrow 0$ wird sie den Sachverhalt dagegen nur schlecht beschreiben.

Es scheint, daß auch die Oberschwingungen der CH-Valenzschwingungen durch eine entsprechende

⁴ B. L. CRAWFORD, JR., J. Chem. Phys. **20**, 977 [1952]. — J. C. DECUS, J. Chem. Phys. **20**, 1039 [1952].

⁵ F. LANGENBUCHER u. R. MECKE, Spectrochim. Acta **21**, 1287 [1965].

⁶ V. HOFFMANN u. E. D. SCHMID, II. Mitteilung, Z. Naturforsch. **22a**, 2048 [1967].

⁷ V. HOFFMANN u. E. D. SCHMID, I. Mitteilung, Z. Naturforsch. **22a**, 2044 [1967].

⁸ E. D. SCHMID, V. HOFFMANN, R. JOECKLE u. F. LANGENBUCHER, Spectrochim. Acta **22**, 1615 [1966].

Beziehung beschrieben werden können, die Intensität der Oberschwingungen wird aber vorwiegend durch den konstanten Anteil bestimmt⁹.

Messungen und Meßergebnisse

Die Absorptionsbanden der CH-(CD) Valenzschwingungen von Azulen, 1,3-d₂-Azulen und Cyclooctatetraen wurden mit einem Gitterspektrophotometer Beckman IR 9 in Extinktion registriert. Die Substanzen wurden als verdünnte Lösungen in CCl₄ gemessen, die Konzentrationen lagen in der Größenordnung von $1-5 \cdot 10^{-6}$ mol/cm³. Die Schichtdicken der benutzten Festküvetten betrugen für die Registrierung im Gebiet der CH-Valenzschwingungen 0,5–5,0 cm, im Gebiet der CD-Valenzschwingungen 0,53, 1,02 und 2,10 mm. Das Spektrophotometer hatte eine spektrale Spaltbreite von 1,1 cm⁻¹. Der mögliche Fehler in der Wellenzahlangebe lag unter 1 cm⁻¹ (zur Wellenzahlkalibrierung dienten die Rotationsschwingungsbanden des CH₄ bei 3020 cm⁻¹ und des CO und CO₂ bei 2140 und 2350 cm⁻¹), 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.

In Abb. 1 sind die Extinktionskurven der untersuchten Kohlenwasserstoffe im Gebiet der CH- und CD-Valenzschwingungen wiedergegeben.

Die Extinktionskurven wurden mit einem Polarplanimeter direkt integriert und nach der von RAMSAY¹⁰ angegebenen Methode von WILSON und WELLS¹¹ ausgewertet. Da die registrierten Bandenkomplexe weitgehend isoliert sind, dürften die Hauptfehlerquellen der Messungen in der Festlegung des Untergrundes und der ungenügenden Berücksichtigung 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 Grundschwingungen übernommen haben⁵. Für die relativen Intensitäten wird mit Fehlergrenzen von ca. $\pm 5\%$ zu rechnen sein.

Tabelle 1 enthält neben den CH- und CD-Intensitäten, dort, wo es sich um die Intensitäten gleich-

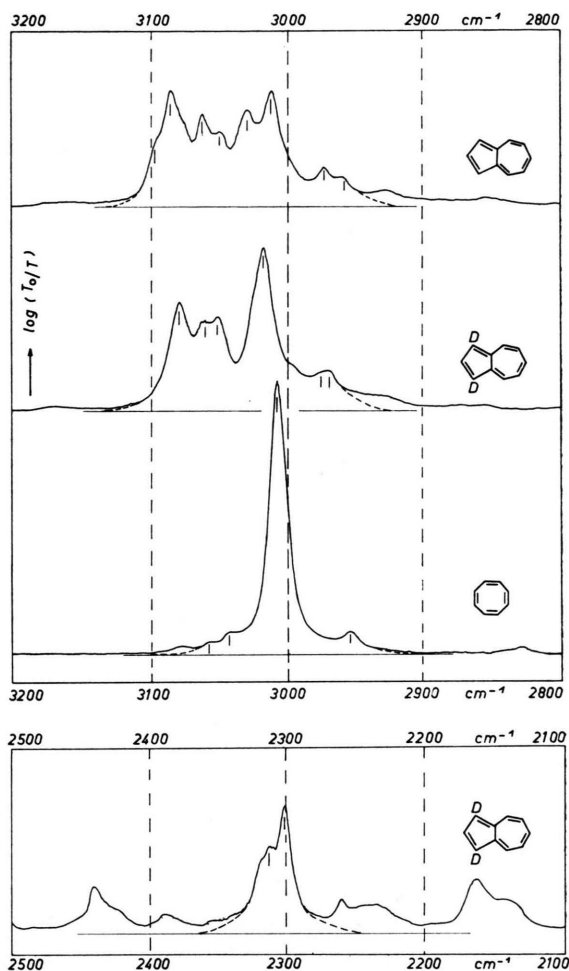


Abb. 1. Extinktionskurven der CH- und CD-Valenzschwingungen von Azulen, 1,3-d₂-Azulen und Cyclooctatetraen.

wertiger CH-Bindungen handelt, die Bindungsintensitäten, d. h. die Intensität pro CH-Bindung, weiter die Wellenzahlen der Bandenmaxima und die entsprechenden Extinktionskoeffizienten, die ohne Korrektur aus den Spektren entnommen wurden, die Integrationsgrenzen und die den CH-Bindungen benachbarten CCC-Bindungswinkel. Zusätzlich wurden die Absorptionsdaten des Benzols in die Tabelle aufgenommen⁵.

An Hand der Absorptionsdaten dieser vier Moleküle ist es möglich, Aussagen über die Variation der CH-Bindungsintensität über einen Bindungswinkelbereich von 30° zu erhalten. Die Bindungs-

⁹ H. KEMPTER u. R. MECKE, Z. Naturforsch. **2a**, 549 [1947].
— V. HOFFMANN, unveröffentlicht.

¹⁰ D. A. RAMSAY, J. Am. Chem. Soc. **74**, 72 [1952].

¹¹ E. B. WILSON, JR. u. A. J. WELLS, J. Chem. Phys. **14**, 578 [1946].

Molekül	CCC-Bindungswinkel	Frequenzbereich	ν_{komp} cm ⁻¹	ϵ_{komp} cm ² /mol (ln)	Intensität $I_{\text{CH(CD)}}$ cm ³ /mol (ln)	Bindungsintensität I/n cm ³ /mol (ln)	Integrationsgrenzen cm ⁻¹
C_6H_6 Benzol	6 · 120°	CH	3038 3073 3093	· 10 ⁴ 18,1 9,2 12,3	0,628	0,105 (0,099)	2960–3170
C_{10}H_8 Azulen	2 · 104,0° 1 · 115,6° 1 · 125,5° 2 · 126,8° 2 · 133,0°	CH	2958 2973 3012 3029 3049 3062 3086 3098	2,1 2,9 8,5 7,1 5,5 6,8 8,6 (4,7)	0,814		2920–3130
$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{D}_2$ 1,3-d ₂ -Azulen	1 · 115,6° 1 · 125,5° 2 · 126,8° 2 · 133,0°	CH	2969 2975 2996 3017 3051 3060 3079	2,5 2,5 (2,9) 10,2 5,9 5,7 6,8	0,676		2925–3135
	2 · 104,0°	CD	2300 2311	2,0 1,4	0,117	0,058 ₅	2245–2365
C_8H_8 Cyclooctatetraen	8 · 126,6°	CH	2953 3007 3042 3058	4,1 50,5 4,1 2,3	1,287	0,161	2900–3080

Tab. 1. Absorptionsdaten der CH- und CD-Valenzschwingungen von Benzol, Azulen, 1,3-Dideuteroazulen und Cyclooctatetraen. (Extinktionskoeffizienten der Bandenschultern in Klammern; neben der Bindungsintensität des Benzols ist der Mittelwert von fünf Benzolisotopen angegeben.)

winkel des Azulen sind einer Röntgenstrukturanalyse von ROBERTSON et al.¹² entnommen (Abb. 2). Unter der Annahme, daß das freie Molekül symmetrisch gebaut ist, wurde für sich entsprechende Bindungen der Mittelwert der angegebenen Bindungswinkel be-

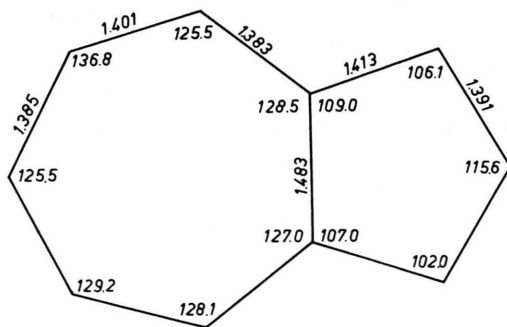


Abb. 2. Struktur des kristallinen Azulens.

¹² J. M. ROBERTSON, H. M. M. SHEARER, G. A. SIM u. D. G. WATSON, *Acta Cryst.* **15**, 1 [1962].

nutzt. Die Bindungswinkel im Azulen überstreichen demnach den Bereich von 104° bis 133°. Direkt gemessen werden konnten die Bindungsintensitäten in 1,3-Stellung mit einem CCC-Bindungswinkel von 104° durch entsprechende Deuterierung sowie die Gesamtintensität aller CH-Bindungen.

Die π -Elektronendichteverteilung im Azulen weicht z. T. stark von einer einheitlichen π -Elektronendichteverteilung ab¹³, doch sollte die veränderte π -Elektronendichteverteilung, wie schon an anderer Stelle betont, keinen merklichen Einfluß auf die Intensität haben. Da in 1,3-Stellung die π -Elektronendichte und damit die Abschirmung des Kohlenstoffrumpfes erhöht ist, sollte bei einer starken und alleinigen Beeinflussung der Intensität diese ansteigen, eine Polarität $\text{C}^+ - \text{H}^-$ im Benzol vorausgesetzt⁸. Die gemessene Intensität ist demgegenüber im Vergleich zur Bindungsintensität des Benzols erniedrigt.

¹³ A. JULG, *J. Chim. Phys.* **52**, 377 [1955]. — R. PARISER, *J. Chem. Phys.* **25**, 1112 [1956]. — R. D. BROWN u. M. L. HEFFERNAN, *Austral. J. Chem.* **13**, 38 [1960]. — R. HOFFMANN, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 [1963]. — R. ETINGER, *Tetrahedron* **20**, 1579 [1964].

Cyclooctatetraen ist weder ein aromatischer Kohlenwasserstoff noch als Molekül eben (Abb. 3)¹⁴. Dagegen liegen die drei Bindungen um den Kohlenstoff jeweils in einer Ebene, der Kohlenstoff ist also trigonal eben hybridisiert. Die CH-Intensität sollte also vergleichbare Bindungsintensitäten für einen CCC-Bindungswinkel von $126,6^\circ$ liefern.

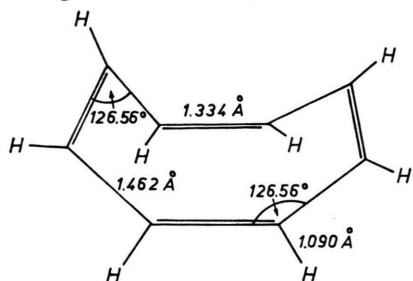


Abb. 3. Struktur des Cyclooctatetraens.

Da die CCC-Bindungswinkel in 4,8-Stellung und auch in 6-Stellung in Azulene nicht sehr stark von diesem Bindungswinkel des Cyclooctatetraens abweichen, ist die Möglichkeit gegeben, die Bindungsintensitäten des Azulene noch weiter aufzuschlüsseln. Die Summe der Bindungsintensitäten in 2-, 5- und 7-Stellung des Azulene sollte danach zwischen 0,21 und 0,23 cm³/mol betragen. Insgesamt kann man also feststellen, daß die Bindungsintensität von 0,058 bis 0,161 cm³/mol variiert, also in einem starken Maße vom CCC-Bindungswinkel abhängt.

Die Intensitätssummenregel ist für 1,3-d₂-Azulene gut erfüllt. Die Summe der CH- und CD-Intensitäten beträgt 0,793 cm³/mol und stimmt mit der Intensität des Azulene von 0,814 cm³/mol bis auf ca. 2,5% überein.

Für die Frequenzlage der Banden ist zwar gleichfalls eine Abhängigkeit vom CCC-Bindungswinkel festzustellen, da jedoch einer bestimmten CH-Bindung eine bestimmte Frequenz nicht zugeordnet werden kann, läßt sich auf Grund der vorliegenden Daten keine Frequenz-Winkel-Beziehung herleiten. Es läßt sich nur sagen, daß mit abnehmendem CCC-Bindungswinkel die Frequenz zuzunehmen scheint, das entspricht den bisher allgemein gemachten Erfahrungen. Dementsprechend erstreckt sich auch der Bandenkomplex der CH-Valenzschwingungen des Azulene über einen weiten Frequenzbereich und die Absorption des Cyclooctatetraens ist mit 3007 cm⁻¹ langwellig verschoben.

CH-Bindungsmoment

Wie schon erwähnt, weisen bisherige Untersuchungen darauf hin, daß zwischen der Intensität der CH-Valenzschwingung und dem Bindungsmoment in der Ruhelage der CH-Bindung eine Beziehung folgender Art besteht:

$$I \sim \mu_0^2 + c^2. \quad (5)$$

Die Konstante c ist nicht exakt bekannt; genaue Werte zu erhalten ist schon daher schwierig, weil Intensitäten unterhalb 0,05 cm³/mol nur sehr ungenau zu bestimmen sind, da die normalen Intensitäten von Oberschwingungen vergleichbare Werte aufweisen, der daraus resultierende Meßfehler für kleinere Intensitäten also immer größer wird. Um in etwa quantitative Aussagen über das CH-Bindungsmoment zu erhalten, soll versucht werden, die Konstante c völlig zu vernachlässigen.

Auf Grund von Gl. (5) können nur relative Werte des CH-Bindungsmomentes bestimmt werden, über absolute Größen und die Polarität der Bindungsmomente erlaubt Gl. (5) keine Aussagen.

In früheren Untersuchungen konnte jedoch die Polarität des CH-Bindungsmomentes des Benzols eindeutig zu C⁺–H[–] bestimmt werden. Der vermutliche Absolutwert des Bindungsmomentes des Benzols liegt zwischen 0,3 und 0,5 D¹⁵.

Für angenommene CH-Bindungsmomente des Benzols von 0,3, 0,4 und 0,5 D (Polarität C⁺–H[–]) wurden aus den gemessenen Bindungsintensitäten unter Annahme der Proportionalität $I \sim \mu_0^2$ die entsprechenden Bindungsmomente für CCC-Bindungswinkel von $104,0^\circ$ und $126,6^\circ$ berechnet. Durch diese drei Punkte wurde eine Kurve gelegt, die außerdem die Gesamtintensität des Azulene annähernd richtig wiedergibt. Dabei erweist es sich als notwendig, eine C[–]–H⁺-Polarität des CH-Bindungsmomentes bei einem CCC-Bindungswinkel von 104° (1,3-Stellung im Azulene) vorauszusetzen. Tabelle 2 enthält die berechneten CH-Bindungsmomente des Benzols, Azulene und Cyclooctatetraens und die gemessenen sowie umgekehrt aus der interpolierten Kurve berechneten Bindungsintensitäten. Die Gesamtintensität des Azulene stimmt gut mit dem Meßergebnis überein.

Der Verlauf der drei so, mehr qualitativ, konstruierten Kurven ist aus Abb. 4 ersichtlich. Zwi-

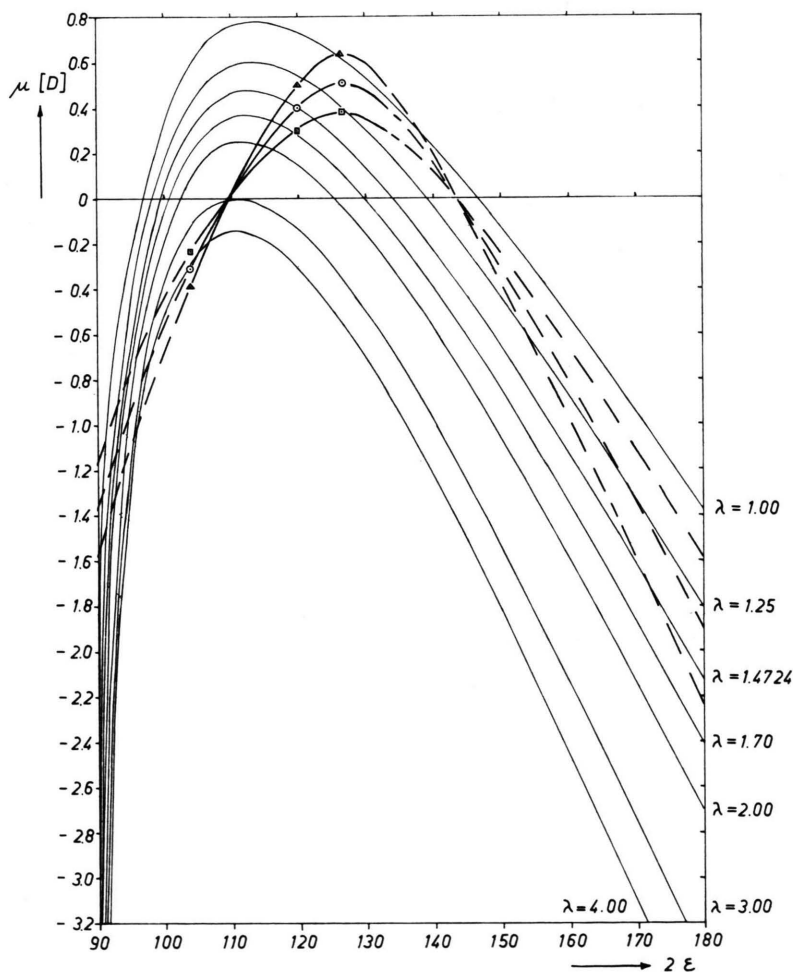
¹⁴ O. BASTIAENSEN, L. HEDBERG u. K. HEDBERG, J. Chem. Phys. **27**, 1311 [1957].

¹⁵ W. L. GENT, Quart. Rev. **2**, 383 [1948].

¹⁵ W. L. G. GENT, Quart. Rev. **2**, 383 [1948].

Molekül	CCC-Bindungswinkel	Bindungsintensität I/n cm^3/mol (ln)	μ D	μ D	μ D
Benzol	120,0°	0,099 (exp.)	0,300	0,400	0,500
Azulen	104,0° (2×)	0,058 ₅ (exp.)	-0,230 ₆	-0,307 ₅	-0,384 ₃
	115,6°	0,036	0,181	0,241	0,302
	125,5°	0,152	0,372	0,496	0,620
	126,8° (2×)	0,158	0,379	0,505	0,632
	133,0° (2×)	0,097 ₅	0,298	0,397	0,496
		$\Sigma(I/n) = 0,816$ $I_{\text{CH}} = 0,814$ (gesamt) (exp.)			
Cyclooctatetraen	126,6°	0,161 (exp.)	0,382 ₅	0,510	0,637 ₅

Tab. 2. Bindungsintensitäten (I/n) und CH-Bindungsmomente μ für die CH-Bindungen des Azulens und des Cyclooctatetraens unter der Annahme eines CH-Bindungsmomentes des Benzols von 0,3 D, 0,4 D und 0,5 D. (Das negative Vorzeichen kennzeichnet die Polarität C⁻-H⁺.)



← Abb. 4. CH-Bindungsmoment bei konstantem Parameter λ und bei variablem, an die CH-Bindungsintensitäten angepaßtem Parameter λ als Funktion des CCC-Bindungswinkels 2ϵ .

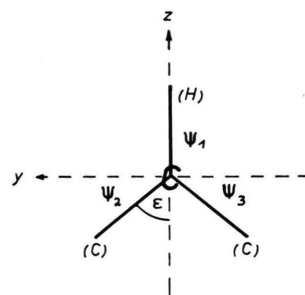


Abb. 5. Orientierung der Hybrid-eigenfunktionen im Koordinatensystem.

schen CCC-Bindungswinkeln von ca. 110° und ca. 143° hat demnach das CH-Bindungsmoment von Aromaten die Polarität $C^+ - H^-$, einen maximalen Wert erreicht das CH-Bindungsmoment in diesem Bereich bei einem CCC-Bindungswinkel von ca. 125° bis 127° . Unterhalb von ca. 110° und oberhalb von ca. 143° des CCC-Bindungswinkels ist die Polarität des CH-Bindungsmomentes $C^- - H^+$.

Zum Vergleich dieser empirischen Werte mit theoretischen Werten wurde der COULSONsche VB-Ansatz herangezogen¹.

Zwischen dem CCC-Bindungswinkel und der Hybridisierung des Kohlenstoffes besteht eine eindeutige Beziehung. Da allein die CCC-Bindungswinkel genauer bekannt sind, während über die CCH-Bindungswinkel so gut wie keine Informationen vorliegen, wurde die CH-Bindung symmetrisch zu den CC-Bindungen gelegt (Abb. 5).

Die drei Hybrideigenfunktionen des Kohlenstoffes haben dann die Form:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \alpha_1 s + \beta_1 p_z, \\ \psi_2 &= \alpha_2 s - \beta_2 p_z + \gamma_2 p_y, \\ \psi_3 &= \alpha_2 s - \beta_2 p_z - \gamma_2 p_y.\end{aligned}\quad (6)$$

Die Hybridfunktionen bilden ein Orthonormalsystem. Aus Normierung und Orthogonalität folgen vier Bedingungsbedingungen für die fünf Koeffizienten. Bei vorgegebenem CCC-Bindungswinkel 2ϵ ergibt sich als letzte Bedingung:

$$\beta_2/\gamma_2 = \cot \epsilon. \quad (6^*)$$

Damit sind s - und p -Anteil der CH-Bindungsfunktion eindeutig festgelegt. Abb. 6 zeigt die Abhängigkeit der s - und p -Anteile der an der CH-Bindung beteiligten C-Hybrideigenfunktionen vom CCC-Bindungswinkel. Wie ersichtlich, kann der CCC-Bindungswinkel in trigonal ebenen Kohlenwasserstoffen von 90° bis 180° allein durch die Änderung von s - und p -Anteil an der Hybrideigenfunktion beschrieben werden. Für starke Stauchungen des CCC-Bindungswinkels sollte diese Beschreibung allerdings nicht mehr genügen.

COULSON arbeitet mit völlig lokalisierten CH-Bindungseigenfunktionen. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß sich diese Beschreibung gerade für die Behandlung der Intensitäten der CH-Valenzschwingungen eignen sollte, da durch die Bindungsintensität ein Bindungsmoment erfaßt wird, das nur „achsennahe Bereiche“ des Bindungselektronensystems berücksichtigt. Auf die Einbeziehung von

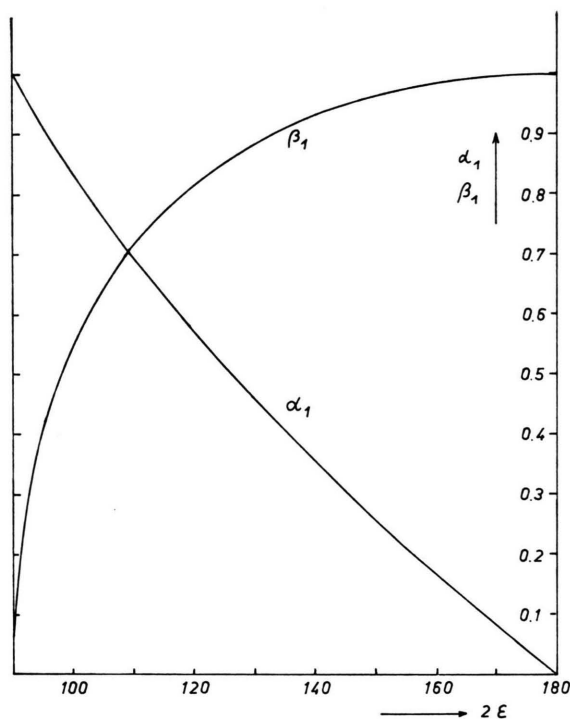


Abb. 6. s -Anteil (α_1) und p -Anteil (β_1) der an der CH-Bindung beteiligten C-Hybrideigenfunktion als Funktion des CCC-Bindungswinkels 2ϵ .

Wechselwirkungen mit anderen Bindungen ist daher bewußt verzichtet worden.

Für die Gesamtbindungseigenfunktion wird ein Summenansatz aus einem kovalenten und einem ionischen Anteil gemacht:

$$\Psi = N\{\psi_{\text{kov}} + \lambda \psi_{\text{ion}}\} \quad (7)$$

(N Normierungsfaktor).

Folgende Strukturen können an der CH-Bindung beteiligt sein: $C-H$, C^+H^- und C^-H^+ . Da die Energie der Struktur C^+H^- sehr viel höher liegt als die beiden übrigen Strukturen¹⁶, kann sie in einer ersten Näherung unberücksichtigt bleiben:

$$\begin{aligned}\psi_{\text{kov}} &= N\{\psi(C, 1) \psi(H, 2) + \psi(C, 2) \psi(H, 1)\}, \\ \psi_{\text{ion}} &= \psi(C, 1) \psi(C, 2).\end{aligned}\quad (8)$$

Der erste Index kennzeichnet jeweils den Kern bzw. die Atomeigenfunktion, der zweite Index das Elektron. Die Spinanteile der Eigenfunktionen können unberücksichtigt bleiben, da sie auf die Bindungsmomente ohne Einfluß sind. Das Bindungsmoment

¹⁶ E. C. BAUGHAN, M. G. EVANS u. M. POLANYI, Trans. Faraday Soc. 37, 377 [1941].

berechnet sich aus:

$$\mu = 2e(\bar{z} - R/2) \quad (9)$$

(e Elementarladung, \bar{z} Schwerpunkt der negativen Ladungswolke, R Bindungslänge)

$$\bar{z}(1) = \frac{\langle \Psi | z(1) | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{z(1)_{\text{kov}} + 2\lambda z(1)_{\text{ki}} + \lambda^2 z(1)_{\text{ion}}}{1 + 2\lambda S_{\text{ki}} + \lambda^2} \quad (10)$$

mit

$$\begin{aligned} z(1)_{\text{kov}} &= \langle \psi_{\text{kov}} | z(1) | \psi_{\text{kov}} \rangle \\ &= \frac{z_{\text{CC}}(1) + 2S_{\text{CH}} z_{\text{CH}}(1) + R}{2 + 2S_{\text{CH}}^2}, \\ z(1)_{\text{ion}} &= \langle \psi_{\text{ion}} | z(1) | \psi_{\text{ion}} \rangle = z_{\text{CC}}(1), \\ z(1)_{\text{ki}} &= \langle \psi_{\text{kov}} | z(1) | \psi_{\text{ion}} \rangle \\ &= \frac{S_{\text{CH}} z_{\text{CC}}(1) + z_{\text{CH}}(1)}{\sqrt{2 + 2S_{\text{CH}}^2}}, \\ S_{\text{ki}} &= \langle \psi_{\text{kov}} | \psi_{\text{ion}} \rangle = \frac{2S_{\text{CH}}}{\sqrt{2 + 2S_{\text{CH}}^2}}. \end{aligned}$$

Dabei bezeichnet der Index C die vom Bindungswinkel abhängige, an der CH-Bindung beteiligte Hybrideigenfunktion des Kohlenstoffes, der Index H die 1s-Funktion des Wasserstoffes. S ist das Überlappungsintegral der jeweiligen Eigenfunktionen.

Diese Größen wurden mit den gebräuchlichen Slater-Funktionen mit einer Abschirmungskonstanten von 1,625 (in reziproken Bohrschen Radien) berechnet. Diese Funktionen stellen zwar nicht die optimalen Funktionen zur Beschreibung der Atom-eigenfunktionen dar, ihre Fehler und Nachteile sind allgemein bekannt. Auch sollte ein etwas abgeänderter Exponent bessere CH-Eigenfunktionen liefern¹⁷. Andererseits stellen die Funktionen einen vertretbaren Kompromiß zwischen mathematischer Handlichkeit und physikalischer Exaktheit dar. Man sollte dann aber auch nicht den sogenannten kovalenten und ionischen Anteilen an der Gesamteigenfunktion einen realen Sinn beimessen, also dem Parameter λ auch nicht die Bedeutung eines realen Mischungskoeffizienten von kovalenten und ionischen Strukturen geben; λ ergibt sich allein aus der Optimierung der aus Partialfunktionen zusammengesetzten Gesamtbindungsfunktion. Für die CH-Bindungslänge wurde einheitlich ein Wert von 1,08 Å angenommen.

In Abb. 4 sind die aus der Rechnung resultierenden Bindungsmomente in Abhängigkeit vom CCC-

Bindungswinkel bei jeweils festem Parameter λ eingezeichnet. Die sieben Kurven wurden für Werte des Parameters λ zwischen 1 und 4 berechnet.

Die berechneten Kurven weichen stark von den experimentell bestimmten Kurven ab. Es ist allerdings auch nicht einzusehen, warum der Parameter λ bei sich ändernder Hybridisierung des Kohlenstoffes konstant bleiben sollte. Man sollte im Gegenteil eine Abhängigkeit des Parameters λ vom CCC-Bindungswinkel erwarten. Ein Vergleich der berechneten und der experimentell bestimmten CH-Bindungsmomente in Abb. 4 ergibt die in Abb. 7 gezeigte Abhängigkeit des Parameters λ vom CCC-Bindungswinkel.

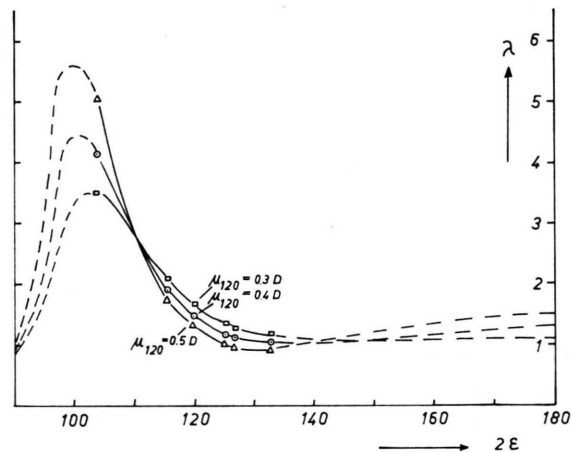


Abb. 7. Aus den CH-Bindungsintensitäten gefolgerte Abhängigkeit des Variationsparameters λ vom CCC-Bindungswinkel 2ε für CH-Bindungsmomente des Benzols μ_{120} von 0,3 D, 0,4 D und 0,5 D.

Eine weitere Möglichkeit, die Winkelabhängigkeit von λ zu bestimmen, bietet ein Vergleich von Gesamtbindungsenergie und Partialbindungsenergien in Abhängigkeit vom CCC-Bindungswinkel. Aus der Variationsrechnung erhält man folgende Beziehung für den Parameter λ ¹⁸:

$$\lambda^2 = (E - H_{kk}) / (E - H_{ii}), \quad (11)$$

wobei E die gesamte Bindungsenergie darstellt, während H_{kk} und H_{ii} die Matrixelemente des Hamilton-Operators der Bindung mit den kovalenten bzw. ionischen Bindungseigenfunktionen sind:

$$H_{kk} = \langle \psi_{\text{kov}} | H | \psi_{\text{kov}} \rangle; \quad H_{ii} = \langle \psi_{\text{ion}} | H | \psi_{\text{ion}} \rangle.$$

Näherungsweise haben die drei Größen die in Abb. 8 gezeigte qualitative Form in Abhängigkeit vom CCC-

¹⁷ C. A. COULSON u. W. E. DUNCANSON, Proc. Cambridge Phil. Soc. 37, 67 [1941].

¹⁸ F. T. WALL, J. Amer. Chem. Soc. 61, 1051 [1939], 62, 800 [1940].

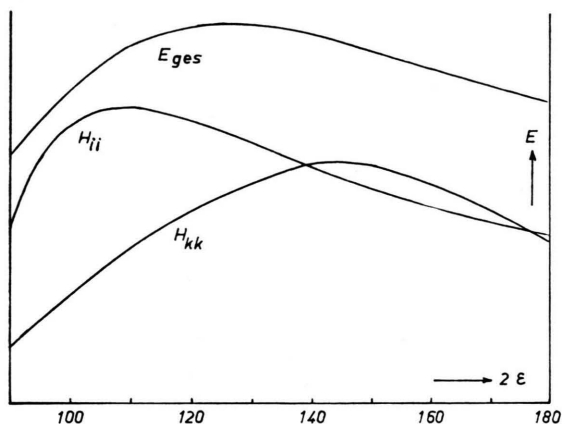


Abb. 8. Qualitative Abhängigkeit der Gesamtbindungsenergie E_{ges} und der partiellen Bindungsenergien H_{kk} und H_{ii} vom CCC-Bindungswinkel.

Bindungswinkel¹⁹. Daraus ergibt sich dann λ als Funktion des Bindungswinkels (Abb. 9). Ein Vergleich dieser Kurve mit der aus Abb. 4 bestimmten

Abhängigkeit des Parameters λ vom Bindungswinkel (Abb. 7) zeigt eine, wenn auch nur qualitative, Übereinstimmung beider Kurven.

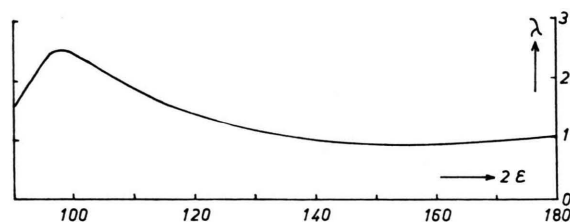


Abb. 9. Aus dem Energieverlauf gefolgerte Abhängigkeit des Variationsparameters λ vom CCC-Bindungswinkel in qualitativer Form.

Trotz der erläuterten Unzulänglichkeit des vollzogenen Schlusses von der CH-Bindungsintensität auf ein entsprechend definiertes CH-Bindungsmoment kann man annehmen, daß die aus den Bindungsintensitäten bestimmten Kurven für das CH-Bindungsmoment den relativen Verlauf des CH-Bindungsmomentes mit dem CCC-Bindungswinkel qualitativ gut wiedergeben. Über die absolute Größe des CH-Bindungsmomentes kann aus diesen Messungen nichts gefolgert werden. Die Bestimmung dieser Größe bleibt anderen Messungen vorbehalten.

¹⁹ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, New York 1960. — H. HARTMANN, Theorie der chemischen Bindung, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1954.