

Die (C—H)-Valenzfrequenz chlorierter Alkane und Grundeffekte der zwischenmolekularen Wechselwirkung. Orientierung der Bindungspolarisation in der aliphatischen (C—H)-Gruppe

W. LESCH und R. ULBRICH

Deutsches Kunststoff-Institut Darmstadt

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1639—1649 [1968]; eingegangen am 17. Juli 1968)

The (C—H)-stretching frequency shifts of chlorinated Alkanes observed in dipolar and proton acceptor solvents are qualitatively explained as sums of the dispersion forces shift, the dipole orientation shift, and the H-bridge shift. A connection is found between the sign of the (C—H) bond moment derivative $\partial\mu/\partial r$ and the magnitude of the bond polarization. The assumption that the positive end of bond polarization of aliphatic (C—H)-groups is oriented toward the hydrogen atom, is experimentally proven.

I.

a) Wasserstoff-Brücken manifestieren sich, wenn man von gewissen kalorischen Effekten absieht, am deutlichsten im Schwingungsspektrum des Protonendonators: die Valenzfrequenz der Donatorgruppe (X—H) wird herabgesetzt, entsprechende Deformationsfrequenzen steigen an, und kennzeichnenderweise steigt auch die Integral-Intensität der der Valenz-Schwingung entsprechenden Ultrarot-Bande. Das Absinken $\Delta\nu(X-H)$ der Valenz-Frequenz im Falle von starken Protonendonatoren scheint in grober Näherung um so stärker zu sein, je höher die Donator-Fähigkeit der betreffenden (X—H)-Gruppe und je aktiver der beteiligte Akzeptor ist. Diesen Tatbestand haben PULLIN und WERNER¹ auf Grund einer Gesamtbetrachtung der in der Literatur vorliegenden Meßergebnisse in einer Produkt-Regel zusammenzufassen versucht. Danach gilt für die auf verdünnte Lösung in CCl_4 bezogene Differenz der Wellenzahlen der Zusammenhang $\Delta\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = D \cdot A$, wobei D ein die Aktivität des Donators und A ein diejenige des Akzeptors charakterisierender Parameter ist. Die Produkt-Regel erhebt Anspruch auf allgemeine Gültigkeit im Bereich

$$30 \text{ cm}^{-1} < |\Delta\tilde{\nu}| < 300 \text{ cm}^{-1}.$$

In diesem Bereich liegen die stärkeren spektroskopischen Effekte der Wasserstoffbrücke, d. h. vorzugsweise die bei den aktivsten Donatoren (HCl, —OH, —NH) beobachteten Verschiebungen der Ultrarot-Banden.

Die von Pullin und Werner vorgeschlagene Produkt-Regel mag für diese starken Protonen-Donatoren, und zwar im Bereich

$$100 \text{ cm}^{-1} < |\Delta\tilde{\nu}| < 300 \text{ cm}^{-1}$$

insofern eine gewisse Geltung haben, als in solchen Fällen allgemein auftretende, aber spektroskopisch sich schwächer andeutende Effekte der zwischenmolekularen Wechselwirkung von der durch den Donatoreffekt hervorgerufenen Herabsetzung der Valenz-Frequenz übertönt werden (sehr hoher Wert des Parameters D !). Für den Bereich $|\Delta\tilde{\nu}| < 100 \text{ cm}^{-1}$, in welchem die spektroskopischen Auswirkungen des relativ schwachen Donators C—H vorzugsweise liegen, kann jedoch die einfache Produkt-Regel nicht gelten, weil man hier das Deutlichwerden anderer Phänomene erwarten muß, welche erst zusammen mit dem Donator-Effekt die wirklich beobachtete Änderung $\Delta\tilde{\nu}$ der Wellenzahl ergeben. Das gilt insbesondere für die schwach polare (C—H)-Gruppe der chlorierten Alkane.

b) Es ist gezeigt worden², daß die Wellenzahl der Valenz-Schwingung einer zweiatomigen Gruppe A beim Übergang vom Dampf-Zustand in die flüssige Phase B in Abwesenheit von Wasserstoff-Brücken sich allgemein um den Betrag

$$\Delta\tilde{\nu} = -|\Delta\tilde{\nu}^{\text{disp}}| \mp |\Delta\tilde{\nu}^{\text{or}}|$$

verändert. Dabei bedeutet $\Delta\tilde{\nu}^{\text{disp}}$ einen durch die Dispersionskräfte und $\Delta\tilde{\nu}^{\text{or}}$ einen durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit den Molekeln der umgebenden flüssigen Phase gegebenen Term in der fol-

¹ J. A. PULLIN u. R. L. WERNER, *Nature* **206**, 393 [1965].

² R. ULBRICH, *Z. Naturforsch.* **23 a**, 1323 [1968].



genden Formel:

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\nu} &= -|\Delta\tilde{\nu}^{\text{disp}}| \mp |\Delta\tilde{\nu}^{\text{or}}| \\ &= -Q_A^{\text{disp}} \frac{V_A}{V_A + V_B} \cdot \left| V|{}^*E_{\text{BB}}| \right| + Q_A^{\text{or}} \left[\frac{\partial \mu_A}{\partial r} \right]_{r_{\text{GF}}} \\ &\quad \cdot \frac{\mu_B}{\bar{Q}_{\text{AB}}^3} \cdot \varphi, \end{aligned} \quad (1)$$

wobei

$${}^*E_{\text{BB}} = 3,7 \cdot 10^{17} \frac{1}{V_B} \cdot \frac{n_B^2 - 1}{n_B^2 + 2} \cdot \chi_B \text{ erg Mol}^{-1}.$$

Durch diese Formel ist die Frequenzänderung der Valenzschwingung bei einer zweiatomigen Molekel A gegeben oder aber einer solchen Valenzschwingung einer Molekel A, welche als charakteristische Schwingung³ qualifiziert ist, so z. B. der Valenz-Schwingung einer (C-H)-Gruppe. Das flüssige Medium, in welches die Molekel A aus dem Dampfzustand übergeht, kann die eigene flüssige Phase oder ein Lösungsmittel B sein. In der Formel (1) bedeuten demnach Q_A^{disp} und Q_A^{or} positive Größen, welche mit den physikalischen Daten der betrachteten schwingenden Gruppe zusammenhängen, V_A und V_B entsprechend die Molvolumina der Molekeln A und B, n_B den optischen Brechungsindex des Lösungsmittels B und χ_B dessen diamagnetische Mol-Suszeptibilität⁴; μ_B ist das molekulare Dipolmoment des Lösungsmittels, $\mu'_A = [\partial \mu_A / \partial r]_{r_{\text{GF}}}$ die Ableitung des Dipolmoments der Gruppe A nach der Deviationskoordinate ihrer beiden Atome für den Gleichgewichtswert r_{GF} , \bar{Q}_{AB} der statistische Mittelwert des Abstandes der beiden Dipol-Zentren und φ eine von der Temperatur abhängige Zahl, welche negativ ist, wenn die molekularen Dipole μ_A und μ_B im Zeitmittel gleichgerichtet sind, und positiv bei entgegengesetzter Ausrichtung. In der Formel (1) addieren sich oder subtrahieren sich voneinander also die Terme $|\Delta\tilde{\nu}^{\text{disp}}|$ und $|\Delta\tilde{\nu}^{\text{or}}|$ in Abhängigkeit von der gegenseitigen Ausrichtung der beiden Dipole μ_A und μ_B und vom Vorzeichen des Differentialquotienten μ'_A . Einen Überblick gibt Tab. 1.

In den im folgenden betrachteten Fällen der (C-H)-Bindung chlorierter Alkane wird die gleichsinnige Ausrichtung der beiden Dipole μ_A und μ_B die größte statistische Wahrscheinlichkeit haben, und

³ Für mehratomige Molekeln müßte man bei der Ableitung entsprechender Formeln von allgemeineren Ansätzen ausgehen, so z. B. A. D. BUCKINGHAM, Trans. Faraday Soc. **56**, 753 [1960]; vgl. auch R. H. MANN u. W. D. W. HORROCKS JR., J. Chem. Phys. **45**, 1278 [1966].

		Solut A	
		$\mu'_A < 0$ kleine Bindungs- polarisation	$\mu'_A > 0$ große Bindungs- polarisation
Lösungsmittel B	$\mu_B \neq 0$	$\varphi > 0$ $\Delta\tilde{\nu} = - \begin{vmatrix} \Delta\tilde{\nu}^{\text{disp}} \\ \Delta\tilde{\nu}^{\text{or}} \end{vmatrix}$	$\Delta\tilde{\nu} = - \begin{vmatrix} \Delta\tilde{\nu}^{\text{disp}} \\ + \Delta\tilde{\nu}^{\text{or}} \end{vmatrix}$
		$\varphi < 0$ $\Delta\tilde{\nu} = - \begin{vmatrix} \Delta\tilde{\nu}^{\text{disp}} \\ + \Delta\tilde{\nu}^{\text{or}} \end{vmatrix}$	$\Delta\tilde{\nu} = - \begin{vmatrix} \Delta\tilde{\nu}^{\text{disp}} \\ - \Delta\tilde{\nu}^{\text{or}} \end{vmatrix}$
	$\mu_B = 0$	$\Delta\tilde{\nu} = - \begin{vmatrix} \Delta\tilde{\nu}^{\text{disp}} \end{vmatrix}$	

Tab. 1.

deshalb wird es kaum einen Fehler bedeuten, wenn nur die Realität der Annahme $\varphi < 0$ vorausgesetzt wird.

Die Berechtigung einer solchen Einschränkung sei am Beispiel des Systems $\text{CHCl}_3 - \text{CD}_3\text{NO}_2$ kurz erläutert. In der (C-H)-Gruppe des CHCl_3 liegt der positive Pol des Dipols mit Sicherheit am H-Atom, während der in Richtung des C-Atoms liegende negative Pol vom Molekel-Rest nach außen abgeschirmt ist; umgekehrt weist der in der NO_2 -Gruppe lokalisierte molekulare Dipol des CH_3NO_2 mit seiner negativen Ladung (O-Atome) nach außen, während der positive Pol vom Molekel-Rest abgeschirmt bleibt. Das bedeutet, daß eine durch die gleichgerichteten Dipole der beiden Molekeln bedingte Anlagerung der beiden Flüssigkeitsmolekeln sterisch und energetisch den Vorzug hat. Ähnlich weisen in den meisten anderen Typen von Lösungsmitteln (Ketone, Äther, Nitrile, Pyridin) die negativen Enden der molekularen Dipole nach außen, wodurch gleiche Verhältnisse entstehen wie beim System $\text{CHCl}_3 - \text{NO}_2\text{CD}_3$.

In Wirklichkeit werden sich auf die betrachteten (C-H)-Gruppen der Chloralkane nicht so sehr die Gesamtdipolmomente des Lösungsmittels auswirken, wie in entscheidendem Maße die sterisch bevorzugten Partialdipole gewisser Gruppen.

II.

a) Es seien nun mit Hilfe der Formel (1) die Änderungen der Valenzfrequenz von (C-H)-Gruppen verschieden stark chlorierter Alkane und des HCN beim Übergang aus der Gas-Phase in solche flüssige Medien interpretiert, deren Molekeln wohl Träger von Dipolen sein können, nicht aber Protonen-Akzeptoren.

Wenn man zunächst die in *dipolfreien* Lösungsmitteln tatsächlich beobachteten * Senkun-

⁴ Über die Berechnung der diamagnetischen Suszeptibilität organischer Substanzen ist nachzulesen bei J. G. DORFMAN, Diamagnetismus und chemische Bindung, Frankfurt-Zürich 1964.

* Die Bedingungen, unter welchen die dieser Abhandlung zugrunde gelegten spektroskopischen Experimental-Ergebnisse gewonnen wurden, sind am Schluß kurz beschrieben.

Nr.*	Substanz	Dipolmoment [D]	Nr.*	Substanz	Dipolmoment [D]
1	n-Hexan	0	11	SO ₂ Cl ₂	1,64
2	Cyclohexan	0	12	SOCl ₂	1,4—1,7
3	CCl ₄	0	13	POCl ₃	2,4
4	CS ₂	0	14	CD ₃ NO ₂	3,1
5	PBr ₃	0,6	15**	C ₆ D ₆	0
6	PCl ₃	0,8	16	C ₄ D ₈ O ₂	0
7	CHCl ₃	1,1	17	C ₆ H ₅ J	1,7
8	CH ₂ I ₂	1,1	18	CD ₃ CN	3,4
9	C ₂ H ₂ Br ₄	1,3	19	(CD ₃) ₂ SO	4,3
10	1,2,4-C ₆ H ₃ Cl ₃	1,25	20	C ₅ D ₅ N	2,33

Tab. 2. Liste der verwendeten Lösungsmittel* Numerierung wie die der Meßpunkte in Abb. 1, 2, 3 und 5. ** Die Substanzen 15 ... 20 sind nach steigender Protonenakzeptorfähigkeit geordnet.

gen $\Delta\nu$ der (C—H)-Valenzfrequenzen des C₆H₁₂, des CD₃·CHCl·CD₃, des Cl₂HC·CH₃, des CHCl₃, des C₂HCl₃ und des HCN als Funktion von $[V_A/(V_A+V_B)] \cdot |V|^* E_{BB}$ in Orthogonal-Koordinaten aufträgt, so findet man Punkte, welche jedesmal angenähert auf einer durch den Koordinatenursprung laufenden Geraden G liegen (Abb. 1, 2, 3, 5). Das bestätigt die Voraussage der Formel (1) für $\mu_B = 0$. In polaren Lösungsmitteln dagegen, und zwar in solchen, welche mit hoher Wahrscheinlichkeit

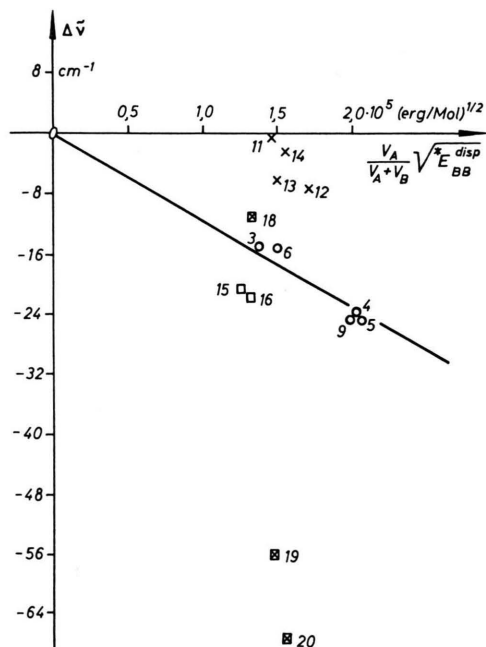


Abb. 1. Änderung $\Delta\tilde{\nu}$ der Wellenzahl der (C—H)-Valenzschwingung ($\tilde{\nu}_0 = 3033,5 \text{ cm}^{-1}$) des CHCl₃ in dipolfreien (○), in polaren (×), in Protonenakzeptor-Lösungsmitteln (□) und in Substanzen, die polar und Akzeptoren sind (⊗). — Nach eigenen UR-Messungen.

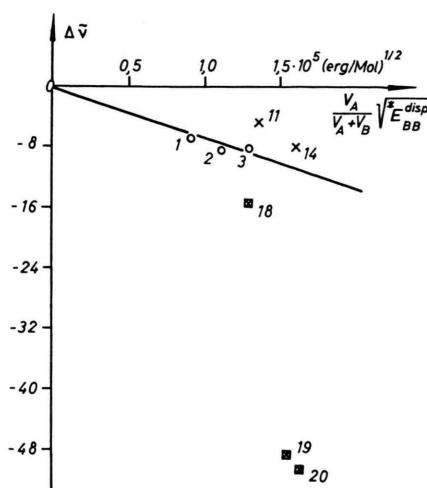


Abb. 2. Änderung $\Delta\tilde{\nu}$ der Wellenzahl der (C—H)-Valenzschwingung ($\tilde{\nu}_0 = 3091,9 \text{ cm}^{-1}$) des Cl₂C:CHCl in dipolfreien (○), in polaren (×), in Protonenakzeptor-Lösungsmitteln (□) und in Substanzen, die polar und Akzeptoren sind (⊗). — Nach eigenen Messungen; die Punkte 19 und 20 nach ALLERHAND und RAGUÉ SCHLEYER¹².

keine Protonenakzeptoren sind, also z. B. in SO₂Cl₂ ($\mu = 1,6 \text{ D}$) oder in POCl₃ ($\mu = 2,3 \text{ D}$), findet man oberhalb der eben erwähnten Geraden G situierte Meß-Punkte, d. h.

$$\Delta\tilde{\nu} = -|\Delta\tilde{\nu}^{\text{disp}}| + |\Delta\tilde{\nu}^{\text{or}}|$$

für die Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ der relativ schwach polaren (C—H)-Gruppen des C₂HCl₃, des CHCl₃, des Cl₂CH·CH₃ und des CD₃·CHCl·CD₃. Im Falle der mit starken molekularen Dipolen ausgestatteten Lösungsmittel CD₃NO₂ ($\mu = 3,1 \text{ D}$) und CD₃CN ($\mu = 3,4 \text{ D}$) liegen die beobachteten (C—H)-Wellenzahlen des CD₃·CHCl·CD₃ und des Cl₂CH·CH₃ beachtenswerterweise sogar oberhalb der entsprechenden

Gas-Werte⁵ (Abb. 3), so daß sich recht hohe Werte für $\Delta\tilde{\nu}^{\text{or}}$ und somit – wie wir gleich sehen werden – für μ'_A ergeben. Die Interpretation dieser Befunde auf Grund der Formel (1) unter der akzeptierten Voraussetzung $\varphi < 0$ fordert $\mu'_A < 0$ (Tab. 1).

Für Gruppen mit einer stärkeren Bindungs-Polarisation – und das trifft zu im Falle der (C–H)-Gruppe des HCN – sollte man gemäß den in einer früheren Abhandlung untersuchten Zusammenhängen² positive Werte von μ'_A erwarten. Die Interpretation der in der Literatur⁶ angegebenen Meßergebnisse für HCN in den stark polaren Lösungsmitteln CD_3CN und CD_3NO_2 bestätigt diese Erwartung: die Meßpunkte für die (C–H)-Valenzfrequenz des HCN in den eben genannten Lösungsmitteln liegen unterhalb der Geraden G (Abb. 4). Allerdings ist damit zu rechnen, daß die beobachtete Herabsetzung $\Delta\nu$ der (C–H)-Valenzfrequenz des HCN nicht nur den Anteil $\Delta\nu^{\text{or}}$ der Dipol-Dipol-Orientie-

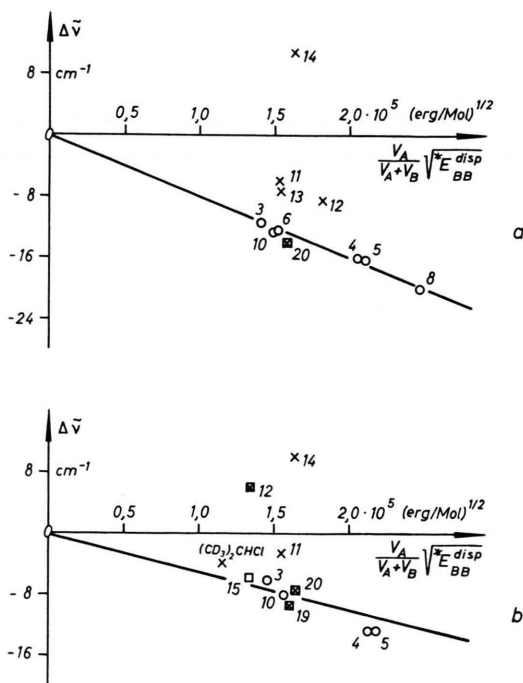


Abb. 3. Änderung $\Delta\tilde{\nu}$ der Wellenzahl der (C–H)-Valenzschwingung a) des $\text{Cl}_2\text{HC}\cdot\text{CH}_3$ ($\tilde{\nu}_0 = 3016 \text{ cm}^{-1}$) und b) des $\text{CD}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CD}_3$ ($\tilde{\nu}_0 = 2963 \text{ cm}^{-1}$) in dipolfreien (○), in polaren (×), in Protonenakzeptor-Lösungsmitteln (□) und in Substanzen, die polar und Akzeptoren sind (⊗). – Nach eigenen Messungen.

⁵ Ein Anstieg der Valenzfrequenz einer Gruppe in einem Lösungsmittel auf einen oberhalb des Gaswertes liegenden Betrag wird in der Literatur – soweit den Verfassern bekannt – nur in einem einzigen Falle berichtet, und zwar

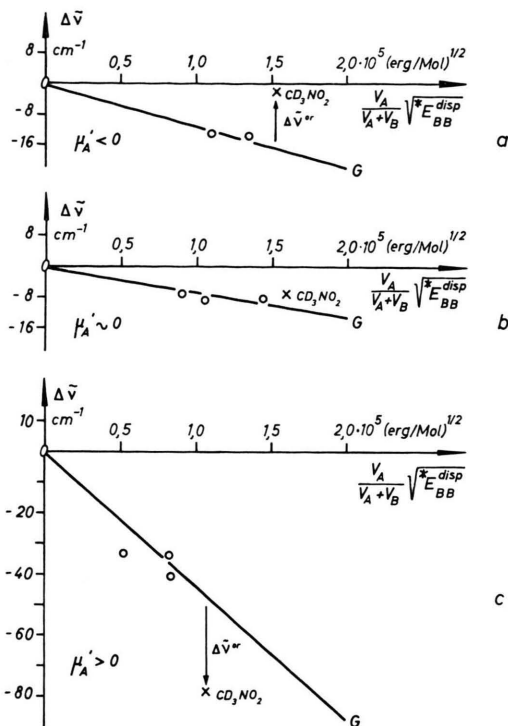


Abb. 4. Änderung $\Delta\tilde{\nu}$ der Wellenzahl der (C–H)-Valenzschwingung a) des CHCl_3 ($\mu'_{\text{CH}} < 0$), b) des $\text{Cl}_2\text{C}:\text{CHCl}$ ($\mu'_{\text{CH}} \approx 0$) und c) des HCN ($\mu'_{\text{CH}} > 0$) in dem polaren Lösungsmittel CD_3NO_2 . Vergleich der Lage der Meßpunkte (×) in Bezug auf die Gerade G der dipolfreien Substanzen (○). – CHCl_3 und $\text{Cl}_2\text{C}:\text{CHCl}$ nach eigenen Messungen; HCN nach ⁶.

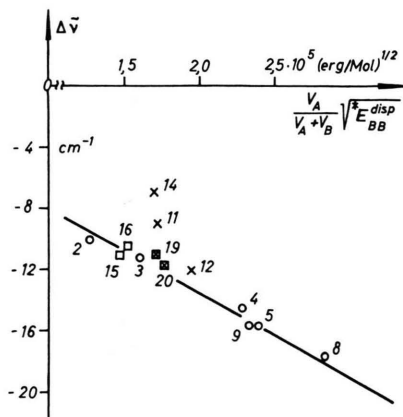


Abb. 5. Änderung $\Delta\tilde{\nu}$ der Wellenzahl der symmetrischen CH_2 -Valenzschwingung ($\tilde{\nu}_0 = 2861 \text{ cm}^{-1}$) des C_6H_{12} in dipolfreien (○), in polaren (×), in Protonenakzeptor-Lösungsmitteln (□) und in Substanzen, die polar und Akzeptoren sind (⊗). – Nach eigenen Messungen.

für die (N–C)-Gruppe der Isonitrile; W. D. HORROCKS JR. u. R. H. MANN, Spectrochim. Acta **19**, 1375 [1963].

⁶ G. L. CALDOW u. H. W. THOMSON, Proc. Roy. Soc. London A **254**, 1 [1960].

lung (bei $0 < \mu'_A$) enthält, sondern auch einen durch Donator-Akzeptor-Wirkung (Wasserstoffbrücken) verursachten Anteil $\Delta\nu^H$. Die Größe dieses Anteils müßten noch weitere Untersuchungen abschätzen; denn einerseits sprechen im Falle der NO_2 -Gruppe einige Gründe für die Existenz einer gewissen Protonen-Akzeptorfähigkeit^{7–9}, die aber auf Grund der in der Literatur^{7, 10} analysierten Experimental-Ergebnisse allerdings nur sehr klein sein kann; andererseits ist ein Argument gegen die Akzeptorfähigkeit der NO_2 -Gruppe die Tatsache, daß bei der (C–H)-Valenz-Bande des CHCl_3 in Lösung mit CD_3NO_2 eine Verbreiterung (im Vergleich mit der Situation in CCl_4 -Lösung) vollkommen fehlt (Tab. 3). Die Nitril-Gruppe^{11, 12} ist zwar ein stärkerer Akzeptor als die Nitro-Gruppe, aber sicherlich ein viel schwächerer als die typischen Akzeptoren wie etwa die Äther-Gruppe. Letzteres folgt aus dem beobachteten Fehlen einer Verbreiterung der (C–H)-Valenz-Bande des CHCl_3 in CD_3CN (Tab. 3) und im Falle

liegt oberhalb des Gaswertes $\tilde{\nu}_0$!), für die (C–H)-Valenzschwingungen des $\text{CD}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CD}_3$ und des $\text{Cl}_2\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ in den stark polaren aber auch als Protonenakzeptoren zu betrachtenden Lösungsmitteln CD_3NO_2 und CD_3CN als Symptom für das Fehlen einer nennenswerten Donator-Wirkung der betreffenden (C–H)-Gruppen gewertet werden.

Die Auslenkungen der Meßpunkte von der Geraden G für polare Lösungsmittel sind unter der Voraussetzung von (1) nichts weiter als

$$\Delta\tilde{\nu}^{\text{or}} = Q_A^{\text{or}} \left[\frac{\partial \mu}{\partial r} \right]_{r_{\text{GF}}} \cdot \mu_B \cdot \varphi \cdot \frac{1}{\bar{Q}_{\text{AB}}^3} \quad (2)$$

Weil aber in ein und demselben Lösungsmittel B, dessen molekulares Dipolmoment μ_B in Gemischen mit allen hier betrachteten Trägern von (C–H)-Gruppen in erster Näherung als unverändert anzusehen ist, weil weiter die Zahl φ und der Abstand \bar{Q}_{AB} bei konstanter Temperatur wegen des gegenüber allen Trägern A der (C–H)-Gruppen chlorierter Alkane kaum differierenden sterischen Verhältnisse des Dipols μ_B sich von Solut zu Solut nur wenig ändern, und weil schließlich auch für den Faktor Q_A^{or} , in welchen lediglich physikalische Fundamentalgrößen², die reduzierten Massen und die Anharmonizitäts-Daten der (C–H)-Gruppen eingehen, größere Veränderungen beim Übergang von (C–H)-Gruppe zu (C–H)-Gruppe nicht zu erwarten sind, so kann man eine näherungsweise bestehende Proportionalität

$$|\Delta\tilde{\nu}^{\text{or}}| \sim |\mu'_A| \quad (3)$$

für die hier betrachteten binären Systeme mit jeweils einem bestimmten polaren Lösungsmittel B gelten lassen.

Die auf den Diagrammen (Abb. 1, 2, 3, 4, 5) abgelesenen Auslenkungen der Meßpunkte von der Geraden G, also $|\Delta\tilde{\nu}^{\text{or}}| \sim |\mu'_A|$ in den polaren Lösungsmitteln SO_2Cl_2 , POCl_3 , CD_3NO_2 für die einzelnen Träger A der (C–H)-Gruppen lassen sich in Abhängigkeit von deren Bindungs-Polarisation gra-

Lösungsmittel	CH von CHCl_3	CH von $(\text{CD}_3)_2\text{CHCl}$	$\text{CH}_{2\text{sym}}$ von C_6H_{12}
eigene flüssige Phase	19,5	28	16
CCl_4	18	25	16,5
CS_2	12	20	14
PBr_3	12,5	27	16,5
$1,2,4\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	19	26	16
SO_2Cl_2	27	33	17,5
CD_3NO_2	10	22	17
CD_3CN	16,5	30	19
$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	ca. 52	30	18
$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$	69	32	17,5

Tab. 3. Halbwertsbreiten von Valenzbanden [cm^{-1}] in verschiedenen Lösungsmitteln.

des Propionitrils aus Vergleichsmessungen der „chemischen Verschiebung“ in Spektren der paramagnetischen Protonenspin-Resonanz in verschiedenen Lösungsmitteln¹³.

In diesem Zusammenhange müssen die bereits notierten sehr hohen positiven Beträge von $\Delta\tilde{\nu}^{\text{or}}$ ($\tilde{\nu}$

einer intramolekularen chinoiden Ringstruktur, bei welcher die beteiligten Gruppen tiefgreifend umgewandelt werden, und die Voraussetzungen für eine ungestörte Donator-Akzeptor-Wirkung nicht mehr bestehen.

⁷ H. E. UNGNADE, E. M. ROBERTS u. L. W. KISSINGER, J. Phys. Chem. **68**, 3225 [1964].

⁸ W. STROHMEIER u. A. ECHTE, Z. Elektrochem. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. **61**, 549 [1957].

⁹ E. GREINACHER, W. LÜTTKE u. R. MECKE, Z. Elektrochem. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. **59**, 23 [1955].

¹⁰ Ein eventueller Hinweis auf die starken Veränderungen der (O–H)-Valenzschwingungen beim o-Nitrophenol (W. LÜTTKE u. R. MECKE, Z. Phys. Chem. Leipzig **196**, 56 [1950]) würde kein Argument für eine intensive Akzeptorfähigkeit der NO_2 -Gruppen bedeuten, denn in dem genannten Falle kommt es infolge von Mesomerie-Effekten zur Entstehung

¹¹ F. E. MURRAY u. W. G. SCHNEIDER, Canad. J. Chem. **33**, 797 [1955].

¹² A. ALLERHAND u. PAUL V. RAGUE SCHLEYER, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 866 [1963].

¹³ G. J. KORINEK u. W. G. SCHNEIDER, Canad. J. Chem. **35**, 1157 [1957]; zitiert nach G. C. PIMENTEL u. A. L. MCCLELLAN, The Hydrogen Bond, 1960.

phisch darstellen. Selbstverständlich sind genaue Zahlenangaben auch nur über das gegenseitige Verhältnis der (C–H)-Bindungspolarisationen der eben genannten Substanzen nicht möglich, aber ihre Reihenfolge ist jedenfalls sicher.

Gewisse Anhaltspunkte für die Anordnung der Bindungspolarisationen auf der Abszisse gewinnt man durch die folgende Betrachtung, in welcher die Bindungspolarisation vereinfachend dem Bindungsmoment gleichgesetzt wird¹⁴. Das Bindungsmoment der (C–H)-Gruppe gesättigter Kohlenwasserstoffe beträgt auf Grund der in der Literatur niedergelegten Daten $\mu_{CH}=0,3$ D¹⁵. (Darin liegt keine Aussage über die Orientierung.) Das Gesamt-Moment von CHCl_3 beträgt $\mu_{CH}=1,1$ D, wobei ohne jeden Zweifel der positive Pol des Gesamtmoments und derjenige der (C–H)-Gruppe in Richtung des H-Atoms liegt. Deshalb kann im Hinblick auf die Elektronegativität der Cl-Atome das (C–H)-Moment bei CHCl_3 höchstens 0,7 D betragen; Berechnungen¹⁶ ergeben $\mu_{CH}=0,69$ D. Im Falle von HCN bedeutet schon dessen bekanntes chemisches Verhalten auf ein beträchtlich höheres (C–H)-Bindungsmoment, und zwar ebenfalls mit dem positiven Pol in Richtung des H-Atoms; die vorliegenden Berechnungen ergeben für das elektrische Moment der (C–H)-Gruppe $\mu_{CH}=1,1$ D¹⁷. Trägt man die eben angegebenen Momente für die (C–H)-Gruppen aliphatischer Kohlenwasserstoffe des CHCl_3 und des HCN auf der Abszisse eines Orthogonalsystems auf und auf der Ordinate die entsprechenden Wellenzahlen der Valenzschwingungen im Gaszustand¹⁸, so findet man drei Punkte, die annähernd auf einer Geraden liegen (Abb. 6). Es seien

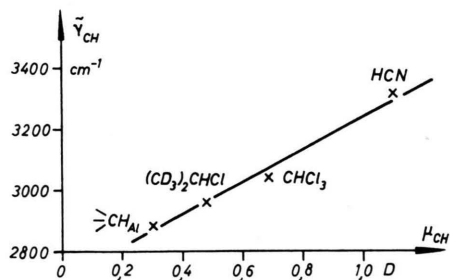


Abb. 6. Linearer Zusammenhang zwischen der Wellenzahl der (C–H)-Valenzschwingung chlorierter Alkane und dem (C–H)-Bindungsmoment.

nen den (C–H)-Gruppen des $\text{CD}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CD}_3$, des $\text{Cl}_2\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ und des $\text{Cl}_2\text{C}\cdot\text{CHCl}$ Bindungsmomente zugeordnet, welche sich aus der angenommenen Lage auf der Geraden und den Wellenzahlen der Valenzschwingungen $\tilde{\nu}_0=2963, 3015,5$ und 3092 cm^{-1} ergeben. Man findet so für die (C–H)-Gruppe des $\text{CD}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CD}_3$: $\mu_{CH}=0,5$ D, des $\text{Cl}_2\text{CH}\cdot\text{CH}_3$: $\mu_{CH}=0,60$ und des $\text{Cl}_2\text{C}\cdot\text{CHCl}$: $\mu_{CH}=0,75$ D.

Die so auf Grund der Meßergebnisse unter Interpretation durch (1) gefundene Abhängigkeit zwischen $\Delta\tilde{\nu}^{\text{or}}$ bzw. μ'_A und der Bindungspolarisation P der (C–H)-Gruppe ergibt eine ähnliche Kurve (Abb. 8) wie sie für Bindungspolarisationen von der früher vorgeschlagenen Modell-Betrachtung (Abb. 7) gefordert wird: bei C_2HCl_3 scheint die Polarisation der (C–H)-Gruppe groß genug zu sein, um wieder eine Annäherung der negativen Größe μ'_A an den Null-Wert hervorzurufen. Man gelangt jedenfalls auf zwei voneinander unabhängigen Wegen zu derselben Art des Zusammenhanges zwischen μ'_A und der Bindungspolarisation P .

Vom Standpunkt der strengen Theorie wäre die Gewinnung einer Aussage über das Vorzeichen von $\mu'_A \equiv [\partial\mu/\partial r]_{r_G}$ ein außerordentlich schwieriges Problem^{19, 20}. Begnügt man sich jedoch mit einer Plausibilitäts-Betrachtung, wie das in der bereits erwähnten früheren Abhandlung² auf Grund eines mechanischen Modells geschehen ist, so findet man für die Abhängigkeit des μ'_A von der Bindungs-Polarisation P die auf Abb. 7 dargestellte Kurve.

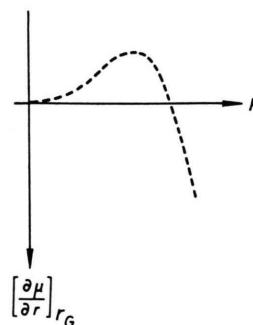


Abb. 7. Abhängigkeit des Differentialquotienten $[\partial\mu/\partial r]_{r_G}$ des Bindungsmoments μ_{CH} von der Polarisation P .

- ¹⁴ Über die Unterscheidung zwischen Moment und Polarisation einer Bindung ist nachzulesen z. B. bei H. A. STAAB, Theoretische Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1960, S. 210. — Vgl. auch RICARDO FERREIRA, Electronegativity and Chemical Bonding in Advances of Chemical Physics, herausgegeben von J. PRIGOGINE, Bd. XIII, 1967.
- ¹⁵ A. V. VERESČAGIN u. S. G. WULFSON, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abtlg. Chem. (Izvestija Akad. Nauk SSSR, Otdel. Chim. 1967, 1226.
- ¹⁶ Nach den Berechnungen von M. DENARIEZ u. A. LECUYER (J. Chim. Phys. Chim. Biol. 60, 421 [1963]) beträgt bei CHCl_3 das (C–H)-Gruppenmoment $\mu_{CH}=0,69$ D.

- ¹⁷ Nach L. A. GRIBOV u. E. M. POPOV, Ber. Akad. Wiss. UdSSR (Doklady Akad. Nauk SSR) 145, 761 [1962] beträgt das Moment der (C–H)-Gruppe $\mu_{CH}=1,1$ D. Vgl. auch D. F. HORNING u. D. C. MCKEAN, J. Phys. Chem. 59, 1133 [1955].
- ¹⁸ Die Wellenzahl der (C–H)-Valenzschwingung aliphatischer verzweigter Kohlenwasserstoffgase ist in der Gegend von $2890 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ zu suchen (L. J. BELLAMY, UR-Spektrum und Chemische Konstitution, Darmstadt 1966, Seite 11).
- ¹⁹ Vgl. S. YA. KHAIKIN u. V. M. CHULANOVSKIJ, Opt. Spectr. 20, 12 [1966].
- ²⁰ E. GEY u. L. ZÜLICHE, Z. Phys. Chem. Leipzig 236, 116 [1967].

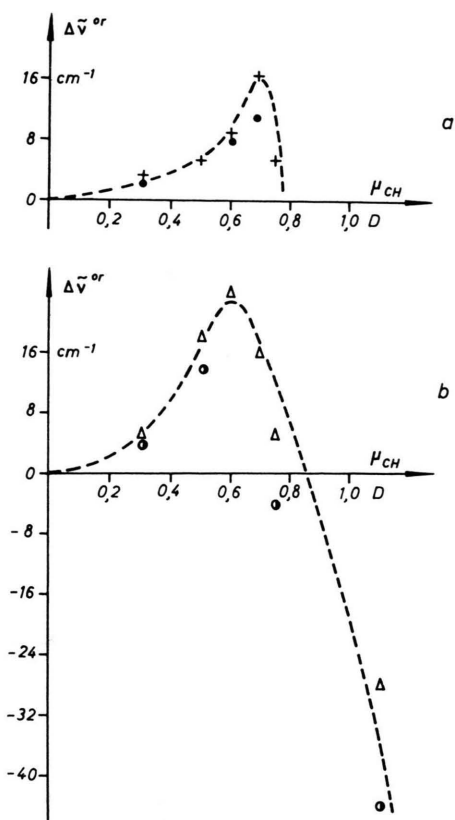


Abb. 8. Abhängigkeit von $\Delta \tilde{\nu}^{or}$ bzw. μ'_A der (C-H)-Gruppen chlorierter Alkane von der Polarisation der Bindung in polaren Lösungsmitteln. a) (+) SO_2Cl_2 ($\mu=1,6$ D); (●) POCl_3 ($\mu=2,4$ D). b) (Δ) CD_3NO_2 ($\mu=3,1$ D); (○) CD_3CN ($\mu=3,4$ D). Auf der Abszisse ist die Polarisation vereinfachend durch das Bindungsmoment μ_{CH} ausgedrückt, und zwar für C_6H_{12} : $\mu_{CH}=0,3$ D; für $(\text{CD}_3)_2\text{CHCl}$: $\mu_{CH}=0,5$ D; für Cl_2CHCH_3 : $\mu_{CH}=0,6$ D; für CHCl_3 : $\mu_{CH}=0,69$ D; für $\text{Cl}_2\text{C}:\text{CHCl}$: $\mu_{CH}=0,75$ D und für HCN : $\mu_{CH}=1,1$ D.

Das Zustandekommen der allgemeinen Gestalt dieser Kurve kann man sich — ohne Anspruch auf eine exakte theoretische Begründung — folgendermaßen anschaulich vergegenwärtigen. Das elektrische Moment μ der Bindung zweier Atome I und Ω , deren Abstandscoordinate r in der Gleichgewichtslage den Wert r_G hat, pulsiert im Takte der Bewegung dieser beiden Atome; relativ zum positiven Pol, d. h. zum Schwerpunkt der positiven Ladung des ganzen Systems schwingt in der Valenz-Richtung der Schwerpunkt e der negativen Ladungswolke. Dieser negative Schwerpunkt ist über die Valenz-Elektronen an jeden der Atom-Rümpfe durch bestimmte Kräfte gebunden, welchen die Kopplungskonstanten c_I und c_Ω entsprechen mögen. Die Valenz-Elektronen und somit der negative Schwerpunkt e werden zunächst von den entsprechenden Orbitalsystemen angezogen, aber wenn I das Atom von der höheren Elektronegativität ist, so muß e sich immer zwischen dem positiven Pol und dem Atom I bewegen; je höher

die Elektronegativität von I , um so stärker wird die negative Ladung an I gebunden sein und mit diesem mitgehen, und um so größer ist die Kopplungskonstante c_I . Es muß also $\partial\mu/\partial r$ proportional dem Ausdruck $(c_I - c_\Omega) \cdot \partial r / \partial t$ sein — außerdem aber einer mit μ wachsenden positiven Funktion $f(\mu)$, welche der Einfachheit wegen mit $f(\mu) \equiv a\mu^2$ angesetzt sei. Dann ist für $r=r_G$

$$[\partial\mu/\partial r]_{r_G} = (c_I - c_\Omega) \cdot [\partial r / \partial t]_{r_G} \cdot a\mu^2.$$

Im Falle einer stark heteropolaren Bindung ist $c_\Omega < c_I$ und $0 < [\partial\mu/\partial r]_{r_G}$; bei einer überwiegend kovalenten Bindung ist $c_I < c_\Omega$ und $[\partial\mu/\partial r]_{r_G} < 0$. Je höher aber der heteropolare Anteil, um so größer ist c_I , d. h. in vereinfachter Formulierung: $c_I = b\mu$ (b — eine Konstante). Man erhält somit

$$[\partial\mu/\partial r]_{r_G} = (b\mu - c_\Omega) \cdot a\mu^2 [\partial r / \partial t]_{r_G},$$

und das ist der analytische Ausdruck für die auf Abb. 7 dargestellte Kurve, wenn $0 < [\partial\mu/\partial r]_{r_G}$.

Erinnert man sich noch, daß die allgemeine Form der Kurve auf Abb. 7 durch die analoge Deutung der spektroskopischen Meßergebnisse anderer Autoren² auch an der in ihrem Bindungscharakter ganz verschiedenen (C=O)-Gruppe in polaren Lösungsmitteln gestützt wird, so darf man hier einen allgemeinen Zusammenhang vermuten, welcher eine bestimmte Seite des physikalischen Verhaltens schwingender Atom-Gruppen richtig beschreibt, dessen genauerer Geltungsbereich aber noch abzugrenzen wäre.

b) Bemerkenswert ist, daß die Kurve der experimentell gefundenen Auslenkungen von der Geraden G (Abb. 8) sich von Chloroform über die Alkane mit sinkendem Chlor-Anteil sogar bis zu C_6H_{12} kontinuierlich fortsetzt, wobei die Richtung der für CHCl_3 beobachteten Auslenkung erhalten bleibt.

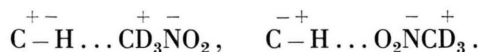
Das bedeutet aber die aus dem experimentellen Befund hervorgehende Ungleichung

$$0 < (Q_A^{or} / \bar{Q}_{A\Omega}^3) \cdot \mu_{AB}^3 \varphi'_A \quad (2)$$

sowohl für $A = \text{CHCl}_3$ als auch für $A = \text{C}_6\text{H}_{12}$. Weil aber, wie in Absatz I. b) ausgeführt, nur die Annahme $\varphi < 0$ der Realität entspricht, was auch für C_6H_{12} zutrifft, so ergibt sich, da Q_A^{or} eine positive Größe ist, im Falle des C_6H_{12} ebenfalls $\mu'_A < 0$; und somit wiederum das, was von dem in Abb. 7 dargestellten Zusammenhange gefordert wird, denn die (C-H)-Gruppen des C_6H_{12} haben zweifellos eine noch kleinere Bindungspolarisation als die (C-H)-Gruppe des CHCl_3 und der beiden anderen chlorierten Alkane.

Die Annahme $\varphi < 0$ sagt in den hier dargelegten Zusammenhängen lediglich aus, daß die beiden Di-

pole μ_A und μ_B in gleichem Sinne orientiert sind. Das bedeutet an sich, wenn man über die Orientierung der Bindungspolarisation der (C-H)-Gruppe nichts weiß, daß z. B. in Lösung mit Nitromethan folgende beiden Kombinationen möglich sind:



Im Falle des CHCl_3 und des HCN ist zuverlässig bekannt, daß die Orientierung $\overset{-}{\text{C}}-\overset{+}{\text{H}}$ vorliegt, und daß also der zweite Fall realisiert ist. Wenn man auch im Falle des C_6H_{12} wüßte, welcher der beiden Fälle zutrifft, so könnte man damit eine Information über die Orientierung seiner (C-H)-Bindungspolarisation erhalten.

Die folgende Überlegung ist zwar nicht zwingend, sie erlaubt es aber abzuschätzen, welcher der beiden Fälle die höhere Wahrscheinlichkeit hat. Wenn eine Auslenkung $\Delta\tilde{\nu}^{\text{or}}$ des Meßpunktes von der Geraden G überhaupt feststellbar ist – und das ist bei den Meßpunkten für die (C-H)-Valenzschwingung des C_6H_{12} in Lösung mit den stark polaren Substanzen CD_3NO_2 und SO_2Cl_2 vollkommen deutlich –, so muß in der flüssigen Phase eine gewisse Vorzugsorientierung zwischen den Dipolen tatsächlich bestehen. Die Chancen für das Zustandekommen einer solchen Orientierung sind dann am größten, wenn die Molekel B einen in ihren Außenbezirken lokalisierten starken Dipol hat, und wenn dieser mit einem seiner Pole in die Nähe der (C-H)-Gruppe der Molekel A gelangen kann. Gerade diese Situation besteht gut ausgeprägt in der Lösung des C_6H_{12} in CD_3NO_2 , dessen starkes Dipolmoment nahezu vollständig in der Nitro-Gruppe lokalisiert ist: die Konfiguration $\overset{-}{\text{C}}-\overset{+}{\text{H}}\dots\overset{-}{\text{O}_2}\overset{+}{\text{N}}\cdot\overset{+}{\text{C}}\overset{-}{\text{D}_3}$ ist also viel wahrscheinlicher als die Konfiguration $\overset{-}{\text{C}}-\overset{+}{\text{H}}\dots\overset{+}{\text{C}}\overset{-}{\text{D}_3}\cdot\overset{+}{\text{N}}\overset{-}{\text{O}_2}$, denn im letzteren Falle wäre die Dipol-Dipol-Wirkung mit der (C-H)-Gruppe des C_6H_{12} infolge Abschirmung durch die eigene CD_3 -Gruppe so schwach, daß sie sich wohl kaum in einer Auslenkung des Meßpunktes für $\tilde{\nu}$ von der Geraden G bemerkbar machen würde. Weil aber die Nitro-Gruppe des CD_3NO_2 gegenüber der (C-H)-Gruppe des C_6H_{12} die an erster Stelle genannte Konfiguration nur unter der Voraussetzung $\varphi < 0$ haben kann, d. h. bei gleichsinniger Orientierung der Dipole μ_A und μ_B , so ergibt sich die Orientierung $\overset{-}{\text{C}}-\overset{+}{\text{H}}\dots\overset{-}{\text{O}_2}\overset{+}{\text{N}}\cdot\overset{+}{\text{C}}\overset{-}{\text{D}_3}$. Die (C-H)-Bindung des C_6H_{12}

hat also mit einem hohen Grade der Wahrscheinlichkeit die gleiche Orientierung ihres elektrischen Dipolmoments wie die (C-H)-Gruppe des CHCl_3 , der übrigen hier betrachteten chlorierten Alkane und des HCN .

III.

Die Substanzen, welche hier bisher als Lösungsmittel B für die Träger A von (C-H)-Gruppen betrachtet worden sind, waren entweder dipolfrei oder mit Dipolen ausgestattet, aber jedenfalls keine Protonenakzeptoren. Sind die Lösungsmittel B unabhängig von ihrer Polarität auch noch Protonenakzeptoren, so tritt zu den Effekten der Dispersionskräfte und der Dipol-Dipol-Orientierung noch derjenige der Wasserstoffbrücken hinzu. Dieser äußert sich bekanntlich in einer Senkung der (X-H)-Valenzfrequenz um einen Betrag $\Delta\nu^{\text{H}}$. Die sich jetzt ergebenden Situationen überblickt man mit Hilfe der Tab. 4.

Protonendonatoren als Solut A

Protonen-Akzeptoren als Lösungsmittel B	$\mu'_A < 0$ CHCl_3 ; $\text{Cl}_2\text{HC} \cdot \text{CH}_2$ $\text{CD}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CD}_3$		$0 < \mu'_A$ HCN	
	$\mu_B \neq 0$	$\Delta\nu = - \Delta\nu^{\text{disp}} $	$\Delta\nu = - \Delta\nu^{\text{disp}} $	
	$\text{C}_5\text{D}_5\text{N};$ $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ CD_3CN	$+ \Delta\nu^{\text{or}} $ $- \Delta\nu^{\text{H}} $	$- \Delta\nu^{\text{or}} $ $- \Delta\nu^{\text{H}} $	
	$\mu_B = 0$ C_6D_6	$\Delta\nu = - \Delta\nu^{\text{disp}} - \Delta\nu^{\text{H}} $		

Tab. 4.

Unter Berücksichtigung der in den Tab. 1 und 4 zusammengestellten Effekte lassen sich die gemessenen Änderungen $\Delta\nu$ (Abb. 1 bis 5) der Valenzfrequenz der (C-H)-Gruppe beim Übergange vom Gaszustand in die verschiedenen Medien B verstehen. So liegt die gemessene (C-H)-Wellenzahl des CHCl_3 ($\tilde{\nu}_0 = 3033,5 \text{ cm}^{-1}$) in dem stark polaren, aber als Akzeptor unwirksamen SO_2Cl_2 ($\mu = 3,10 \text{ D}$) in der Nähe des Gas-Wertes, denn in der algebraischen Summe $\Delta\tilde{\nu} = -|\Delta\tilde{\nu}^{\text{disp}}| + |\Delta\tilde{\nu}^{\text{or}}| \approx 0$ haben die beiden Summanden nahezu gleiche Absolutbeträge. Im CD_3CN beobachtet man trotz des noch etwas größeren Dipolmoments ($\mu = 3,4 \text{ D}$) eine deutliche Herabsetzung der Wellenzahl, denn dieses Lösungsmittel ist ein schwacher Protonenakzeptor und es ist

$$\Delta\tilde{\nu} = -|\Delta\tilde{\nu}^{\text{disp}}| + |\Delta\tilde{\nu}^{\text{or}}| - |\Delta\tilde{\nu}^{\text{H}}|.$$

In C_5D_5N ($\mu = 2,33$ D) und in $CD_3 \cdot SO \cdot CD_3$ ($\mu = 4,3$ D) ist die Wellenzahl $\tilde{\nu}(C-H)$ des $CHCl_3$ schon erheblich herabgesetzt; diese beiden polaren Lösungsmittel gehören zu den starken Protonenakzeptoren, so daß der Summand $-|\Delta\tilde{\nu}^H|$ weit überwiegt.

— Der Wellenzahl-Unterschied $\Delta\tilde{\nu}(C-H)$ in dem schwachen dipolfreien Protonenakzeptor C_6D_6 ist $\Delta\tilde{\nu} = -|\Delta\tilde{\nu}^{disp}| - |\Delta\tilde{\nu}^H|$, deshalb liegt der Meßpunkt deutlich unterhalb der Geraden D der dipolfreien Substanzen.

Von dem hier gewonnenen Standpunkt aus sind gewisse von FRITZSCHE²¹ aufgezeigte Zusammenhänge ebenfalls aufschlußreich. Der genannte Autor bestimmt die Differenz der Wellenzahlen der „freien“ und der „assoziierten“ (N-H)-Bande des Indols, d. h. gemäß der Terminologie der vorliegenden Abhandlung, die Größe $\Delta\tilde{\nu} = +\Delta\tilde{\nu}^{or} - \Delta\tilde{\nu}^H$, und findet für die Lösung im polaren Aceton $\Delta\tilde{\nu} = -104$ cm⁻¹ und im nahezu dipolfreien Dioxan einen höheren Betrag, nämlich $\Delta\tilde{\nu} = -136$ cm⁻¹. Als energetische Kennzeichnung der zwischenmolekularen Wechselwirkung ergibt sich umgekehrt für das System Indol-Dioxan ein kleinerer Betrag ($-\Delta H = 1,80$ kcal/Mol) als für Indol-Aceton ($-\Delta H = 2,65$ kcal/Mol). Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich sofort, wenn man bedenkt, daß für Indol-Aceton $\Delta\tilde{\nu} = +\Delta\tilde{\nu}^{or} - \Delta\tilde{\nu}^H$ und für das System mit dem dipolfreien Dioxan $\Delta\tilde{\nu} = -\Delta\tilde{\nu}^H$. — Anders in Lösungen des Phenols, dessen (OH)-Gruppe ein stärkerer Protonen-Donator als die (N-H)-Gruppe des Indols ist. Hier ist für Lösungen in Aceton $\Delta\tilde{\nu} = -235$ cm⁻¹ und für Lösungen mit Dioxan ebenfalls $\Delta\tilde{\nu} = -235$ cm⁻¹, und zwar deshalb, weil infolge der starken Polarität der phenolischen (OH)-Gruppe das Verhältnis $\Delta\tilde{\nu}^{or}/\Delta\tilde{\nu}^H$ bereits sehr klein ist und somit auch für das System mit dem polaren Aceton $\Delta\tilde{\nu} \approx -\Delta\tilde{\nu}^H$. Es gelten folgende Zahlen für $-\Delta H$: Phenol-Aceton $-4,70$; Phenol-Dioxan $5,00$ kcal/Mol.

Im Hinblick schon auf den hier aufgezeigten und soeben durch Beispiele erläuterten grundsätzlichen Zusammenhang $\Delta\tilde{\nu} = -|\Delta\tilde{\nu}^{disp}| \mp |\Delta\tilde{\nu}^{or}| - |\Delta\tilde{\nu}^H|$ ist es klar, daß eine Proportionalität zwischen der beobachteten Änderung der Wellenzahlen $\Delta\tilde{\nu}$ und der Energie von Wasserstoffbrücken — wie sie von der

noch oft zitierten BADGER-BAUER-Regel²²⁻²⁴ gefordert wird — nicht bestehen kann.

Die eben genannte algebraische Summe für $\Delta\tilde{\nu}$ erlaubt es, die Gesamtheit der Beobachtungen wenigstens qualitativ zu ordnen. Ihre drei Summanden sind aber in Wirklichkeit sicherlich voneinander abhängig; die numerisch genaue Aufteilung in die drei molekülphysikalischen Effekten entsprechenden Anteile dürfte nach dem gegenwärtigen Stand der Theorie kaum möglich sein.

IV.

Das Verhalten der (C-H)-Valenzfrequenzen von $Cl_2HC \cdot CH_3$ und von $CD_3 \cdot CHCl \cdot CD_3$ in den verschiedenen Lösungsmitteln ist, verglichen mit $CHCl_3$, insofern verändert, als die (C-H)-Gruppen dieser Substanzen eine noch schwächere Bindungspolarisation haben, und ihr H-Atom auch weit schwächer protonisiert ist als dasjenige in der (C-H)-Gruppe des $CHCl_3$, und zwar sowohl wegen der herabgesetzten Anzahl der Cl-Atome, welche mit dem C-Atom der Gruppe verbunden sind als auch wegen der Nähe der CH_3 -Gruppen, deren Elektronegativität²⁵ bekanntlich sehr gering ist. Die Auswirkungen der Dipol-Dipol-Orientierung auf die Frequenz der (C-H)-Gruppen $Cl_2HC \cdot CH_3$ und des $CD_3 \cdot CHCl \cdot CD_3$ sind wohl noch vorhanden, aber die Donator-Akzeptor-Effekte machen sich in Lösung nur mit den stärksten Akzeptoren bemerkbar.

In Lösung mit den stark polaren Substanzen CD_3NO_2 und SO_2Cl_2 beobachtet man bei der (C-H)-Valenzfrequenz des $Cl_2HC \cdot CH_3$ und des $CD_3 \cdot CHCl \cdot CD_3$ wie im Hinblick auf die kleine Bindungspolarisation und somit $\mu'_A < 0$ zu erwarten, eine Auslenkung von der Geraden G im Sinne von

$$\Delta\tilde{\nu} = -|\Delta\tilde{\nu}^{disp}| + |\Delta\tilde{\nu}^{or}|;$$

diese Auslenkung ist immer noch sehr deutlich (Abb. 8) und spricht für das Bestehen der Dipol-Dipol-Orientierung. Von der Protonen-Donator-Fähigkeit bleibt beim $Cl_2HC \cdot CH_3$ und beim $CD_3 \cdot CHCl \cdot CD_3$ aber nur noch so viel übrig, daß in der Beziehung $\Delta\tilde{\nu} = -|\Delta\tilde{\nu}^{disp}| + |\Delta\tilde{\nu}^{or}| - |\Delta\tilde{\nu}^H|$ der Anteil $\Delta\tilde{\nu}^{or}$ der Dipol-Dipol-Orientierung von $\Delta\tilde{\nu}^H$ in Lösung mit den sehr starken Protonen-Akzeptoren C_5D_5N und $CD_3 \cdot SO \cdot CD_3$ gerade noch kom-

²¹ H. FRITZSCHE, Ber. Bunsen-Ges. Z. Phys. Chem. **68**, 459 [1964].

²² R. M. BADGER U. S. H. BAUER, J. Chem. Phys. **5**, 839 [1937].

²³ G. SELLIER U. B. WOJTKOWIEK, J. Chim. Phys. **65**, 936 [1968].

²⁴ M. D. JOESTEN U. R. S. DRAJO, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3817 [1962].

²⁵ E. CONSTANTINIDES, Proc. Chem. Soc. **1964**, 290.

pensiert wird: die betreffenden Meßpunkte liegen beinahe auf der Geraden G. Dafür aber, daß eine geringe Donator-Akzeptor-Wirkung tatsächlich noch besteht, spricht auch die deutliche Verbreiterung der (C-H)-Banden in Lösung mit den beiden starken Akzeptoren (vgl. Tab. 3). Die Meßpunkte für $\tilde{\nu}(\text{C-H})$ des schwachen Protonen-Donators $\text{CD}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CD}_3$ haben also in Lösung mit den polaren *starken* Akzeptoren $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ und $\text{CD}_3 \cdot \text{SO} \cdot \text{CD}_3$ etwa die gleiche Lage in bezug auf die Gerade G wie die betreffenden Meßpunkte für den stärkeren Donator CHCl_3 in Lösung mit dem polaren schwachen Protonenakzeptor CD_3CN (Abb. 1 und Abb. 3).

Es ist sehr bemerkenswert, daß die genau gleiche Situation wie bei $\text{Cl}_2\text{HC} \cdot \text{CH}_3$ und bei $\text{CD}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CD}_3$, nämlich deutliche Auslenkungen $|\Delta\tilde{\nu}^{\text{or}}| \sim \mu'_A$ für (C-H) in der CHCl -Gruppe in den stark polaren Lösungsmitteln CD_3NO_2 und SO_2Cl_2 , aber nahezu verschwindende Auslenkungen in den polaren starken Akzeptoren $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ und $\text{CD}_3 \cdot \text{SO} \cdot \text{CD}_3$ auch bei den (C-H)-Valenzfrequenzen in den CH_2 -Gruppen des C_6H_{12} ($\tilde{\nu}_0 = 2861 \text{ cm}^{-1}$) und in den CH_3 -Gruppen der beiden vorhin genannten chlorierten Alkane ($\tilde{\nu}_0 = 2946,5$ bzw. $\tilde{\nu}_0 = 2877,5 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet wird. Es muß also auch noch in den (C-H)-Gruppen der reinen Kohlenwasserstoffe ein kleiner Rest der Protonen-Donator-Fähigkeit vorhanden sein. Das setzt aber eine gewisse Protonisierung des Wasserstoffatoms voraus, also in Übereinstimmung mit der Argumentation in II. b) jedenfalls eine mit dem positiven Ende auf das Wasserstoffatom gerichtete Bindungspolarisation: $\text{C}^+ - \text{H}^-$. Hiermit ergibt sich eine experimentell begründete Antwort auf die alte Frage nach der Orientierung der Bindungspolarisation der (C-H)-Gruppe in gesättigten Kohlenwasserstoffen. Diese Frage ist Gegenstand zahlreicher theoretischer Erörterungen, wobei die Beweisführung zu Gunsten einer $(\text{C}^+ - \text{H}^-)$ -Orientierung etwa ebenso häufig zu finden ist wie die zu Gunsten der entgegengesetzten Ausrichtung^{26, 27}. Neuere theoretische Untersuchungen²⁰ finden für die (C-H)-Gruppe des Methans elektrische Momente im Bereich von 1,3 bis 1,6 D mit dem positiven Pol am Kohlenstoff.

Die experimentellen Grundlagen der eben dargelegten Zusammenhänge sind die Änderungen der als charakteristisch qualifizierten (C-H)-Valenzfrequenzen einiger partiell chlorierter Alkane und der symmetrischen (CH_2)-Schwingung des C_6H_{12} beim Übergang vom Dampf in die flüssige Phase einer Lösung. Über die Zuordnung der beobachteten Ultrarot-Banden zur erwähnten (C-H)-Valenz-Schwingung kann im Falle von CHCl_3 ($\tilde{\nu}_0 = 3034 \text{ cm}^{-1}$) von C_2HCl_3 ($\tilde{\nu}_0 = 3092 \text{ cm}^{-1}$) von HCN $\tilde{\nu}_0 = 3311 \text{ cm}^{-1}$ gemäß den Angaben der Literatur kein Zweifel bestehen; das betrifft auch im Falle C_6H_{12} die Zuordnung der Bande $\tilde{\nu}_0 = 2861 \text{ cm}^{-1}$ zur symmetrischen Valenzschwingung der CH_2 -Gruppe. Im Spektrum des $\text{CD}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CD}_3$ ließ sich durch Analyse der eigenen Beobachtungen die Bande $\tilde{\nu}_0 = 2963 \text{ cm}^{-1}$ eindeutig der (C-H)-Valenzschwingung der $(-\text{CHCl}-)$ -Gruppe zuordnen. Was die (C-H)-Valenzschwingung der (CHCl_2-) -Gruppe im $\text{Cl}_2\text{HC} \cdot \text{CH}_3$ betrifft, so hat es sich ähnlich ergeben, daß die bei Landolt-Börnstein (6. Aufl. [1961], Bd. I, Teil II, 247) angegebene Zuordnung, nämlich $\tilde{\nu}_0 = 3016 \text{ cm}^{-1}$ richtig ist und nicht die Angabe $\tilde{\nu}_0 = 2873 \text{ cm}^{-1}$ bei DESCH, LIANG und NIELSEN²⁸.

Die Untersuchung geschah mit Hilfe eines Ultrarot-Spektrographen (Leitz) mit Gitter (300 Linien/mm) bei einer Abszissen-Dehnung von 10 : 1. Die Schichtdicke der durchstrahlten Substanz betrug 1 mm im Falle der Lösungen und 75 mm bei Gas; die Absorption der Lösungsmittel wurde im Vergleichs-Strahlengang kompensiert. In den weitaus meisten Fällen betrug die Meßtemperatur $t = 20^\circ\text{C}$.

Alle Aufnahmen enthielten als Eich-Skala auch das Rotations-Schwingungs-Spektrum des Methans. Die Genauigkeit der Bestimmung der Wellenzahlen ist vorherrschend besser als $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$. In einigen wenigen Fällen jedoch (z. B. bei $\text{Cl}_2\text{HC} \cdot \text{CH}_3$) in stark polaren Lösungsmitteln ist mit einer Meßgenauigkeit von etwa $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ zu rechnen.

Die gefundenen Ergebnisse seien nun zusammengefaßt:

1. Die beobachteten Veränderungen $\Delta\nu$ der Valenzfrequenzen von (C-H)-Gruppen beim Übergang von der Gas-Phase in ein flüssiges Medium lassen sich als algebraische Summe von drei Anteilen verstehen, welche in den Effekten der Dispersionskräfte, der Dipol-Dipol-Orientierung und der Donator-Akzeptor-Wirkung ihre Ursache haben. Nicht in jedem Medium jedoch sind alle drei Effekte wirklich vorhanden.

2. Zwischen der Größe der Bindungspolarisation und dem Vorzeichen von $[\partial\mu/\partial r]_{r_0}$ besteht der auf Abb. 7 dargestellte Zusammenhang.

²⁶ Die umfangreiche Literatur zu diesem Thema ist zusammengestellt in folgenden Büchern: H. A. STAAB, Theoretische Organische Chemie [1960], S. 211. — J. H. SMITH, Electric Dipole Moments [1955], S. 119–126. — CH. P. SMYTH, Dielectric Behaviour and Structure [1955], S. 231–243.

²⁷ G. M. BARROW u. D. C. MCKEAN, Proc. Roy. Soc. London A **213**, 27 [1952].

²⁸ L. W. DESCH, C. Y. LIANG u. J. R. NIELSEN, J. Chem. Phys. **22**, 1213 [1954].

3. In der (C—H)-Gruppe auch der reinen Kohlenwasserstoffe ist das positive Ende der Bindungspolarisation zum Wasserstoff gerichtet.

4. Die tatsächlich beobachtete Senkung der Valenz-Frequenz einer (C—H)-Gruppe beim Übergang von der Gas-Phase in eine Flüssigkeit mit Akzeptor-Eigenschaften kann unmöglich ein Maß für die Energie der Wasserstoffbrücke sein.

5. Die (C—H)-Gruppen von $\text{CD}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CD}_3$ und von $\text{Cl}_2\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ sind praktisch keine Protonendonatoren.

Herrn Professor Dr. K.-H. HELLWEGE danken wir für förderndes Interesse, den Herren Dr. H. BASTIN und Dr. H. TH. HEIMES für klärende Diskussionen.

Theory and Calculation of Centrifugal Distortion Constants for Polyatomic Molecules

S. J. CYVIN, B. N. CYVIN and G. HAGEN

Institute of Physical Chemistry, Technical University of Norway, Trondheim, Norway

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1649—1655 [1968]; received 27 June 1968)

The method of Kivelson and Wilson for calculating centrifugal distortion constants ($t_{\alpha\beta\gamma\delta}$) is treated in terms of matrix notation. A modified method is developed, by which the quantities of $t_{\alpha\beta\gamma\delta}$ are obtained with the aid of certain elements $T_{\alpha\beta,S}^{(i)}$ rather than the partial derivatives of inertia tensor components, $J_{\alpha\beta,S}^{(i)}$, used in the method of Kivelson and Wilson. The $T_{\alpha\beta,S}^{(i)}$ elements may easily be evaluated for a given molecular model from the equilibrium position vectors and the Wilson s vectors. The bent symmetrical XY_2 molecule model is used for exemplification of the developed theory. Also included are some numerical results for a number of molecules of the bent symmetrical XY_2 type.

The theory of centrifugal distortion constants has been developed by KIVELSON and WILSON¹. The aims of the present work are the following. (i) Reformulation of the theory by extensive employment of matrix notation. To this step we have been inspired by MEAL and POLO's² successful matrix formulation of the theory of Coriolis coupling of vibration-rotation. (ii) Simplification of the method for practical calculations, specifically as outlined in the next point. (iii) Developing relations for centrifugal distortion constants in terms of certain quantities which should be suitable for tabulation for the various molecular models. (iv) Tabulation of such quantities as mentioned in the preceding point. (v) Exemplification of the theory by numerical results for specific molecules.

1. Survey of the Theory

We shall concentrate the attention upon the computation of the quantities of $t_{\alpha\beta\gamma\delta}$ in the notation of KIVELSON and WILSON¹, viz.

$$t_{\alpha\beta\gamma\delta} = -2 I_{\alpha\alpha}^e I_{\beta\beta}^e I_{\gamma\gamma}^e I_{\delta\delta}^e \tau_{\alpha\beta\gamma\delta}. \quad (1)$$

¹ D. KIVELSON and E. B. WILSON, JR., J. Chem. Phys. **21**, 1229 [1953].

Here $\alpha, \beta, \gamma, \delta = x, y$ or z ; and I_{xx}^e, I_{yy}^e and I_{zz}^e are the principal moments of inertia at equilibrium. The considered quantities are given by

$$t_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_k J_{\alpha\beta,Q}^{(k)} J_{\gamma\delta,Q}^{(k)} \sigma_k \quad (2)$$

or

$$t_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_i \sum_j J_{\alpha\beta,S}^{(i)} J_{\gamma\delta,S}^{(j)} N_{ij}, \quad (3)$$

where the latter formula (3) is equivalent to Eq. (17) of KIVELSON and WILSON¹. In our Eq. (2) σ_k is used to denote the frequency parameters

$$\sigma_k = 1/\lambda_k = 1/(4\pi^2 c^2 \omega_k^2), \quad (4)$$

where c is the velocity of light, and ω_k represents the vibrational frequencies (in wave numbers). N_{ij} in Eq. (3) denotes the element of the inverse force-constant matrix (compliance constant³) corresponding to the $S_i S_j$ product of internal coordinates. The J quantities are partial derivatives of the instantaneous inertia tensor components, viz.

$$J_{\alpha\beta,Q}^{(k)} = \left(\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial Q_k} \right)_0, \quad J_{\alpha\beta,S}^{(i)} = \left(\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial S_i} \right)_0. \quad (5)$$

² J. H. MEAL and S. R. POLO, J. Chem. Phys. **24**, 1119, 1126 (1956).

³ J. C. DECUS, J. Chem. Phys. **38**, 241 [1963].