

Hinderungspotentiale und Resonanzenergien von Nitrosobenzol und seinem Radikal anion

W. KAMINSKI und K. MÖBIUS *

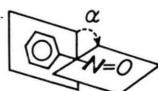
II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 25 a, 635—638 [1970]; eingegangen am 10. März 1970)

Potential barriers and resonance energies of nitrosobenzene and its radical anion

For the nitrosobenzene radical anion the potential barrier of restricted rotation has been determined to be $E_a = (8.6 \pm 0.5)$ kcal/mol. This result was obtained by comparing the ESR spectra of the radical at -78°C and $+22^\circ\text{C}$. The barriers of the radical ion and its neutral parent molecule are equal to the resonance energies of the $-\text{C}_6\text{H}_5$ and $-\text{NO}$ fragments, which demonstrates that the restriction of the rotation is mainly due to resonance interaction.

Die Struktur von Nitrosobenzol wird durch die Formel $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}$ nur unzureichend beschrieben. Zusätzlich sind die beiden Fragmente $-\text{C}_6\text{H}_5$ und $-\text{NO}$ noch über das π -Elektronensystem miteinander verknüpft, d. h. die C—N-Bindung besitzt partiellen Doppelbindungscharakter. Die mit der π -Konjugation der beiden Fragmente verbundene Energieabsenkung stabilisiert die planare Konformation des Moleküls und hebt die freie Drehbarkeit der Fragmente gegeneinander auf. Ist $V(\alpha)$ die potentielle Energie des Moleküls in Abhängigkeit vom Torsionswinkel,



so ist $E_a = V(\pi/2) - V(0)$ das *Hinderungspotential* des Moleküls, und es gilt näherungsweise³

$$V(\alpha) = E_a \sin^2 \alpha. \quad (1)$$

In dieser Arbeit wird untersucht, ob sich die Hindernungspotentiale E_a von Nitrosobenzol und $E_a^{(-)}$ vom Nitrosobenzol-Radikal anion jeweils als π -Resonanzenergie der beiden Molekülfragmente interpretieren lassen. Vom neutralen Nitrosobenzol liegen bereits Literaturwerte für das Hindernungspotential vor^{1, 2}, auf die wir uns stützen konnten. Vom Radikal anion haben wir das Hindernungspotential aus den EPR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, die sich in dem Grad der Nichtäquivalenz von ortho- und meta-Protonenaufspaltungen unterscheiden.

Sonderdruckanforderungen an W. KAMINSKI, II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, D-1000 Berlin 33, Boltzmannstraße 20.

* Zur Zeit University of California, Dept. of Chemistry, Riverside, Calif. 92502.

1. Experimentelle Bestimmung der Hindernungspotentiale

Das Hindernungspotential E_a vom neutralen Nitrosobenzol wurde von HANYU et al.¹ und QUADE² bestimmt. Beiden Arbeiten liegt das von HANYU et al. aufgenommene Mikrowellen-Rotationsspektrum zugrunde. Die erste Bestimmung¹ erfolgte nach der *Intensitätsmethode* und ergab $E_a = (3.9 \pm 1)$ kcal/mol. Bei dieser Methode werden Rotationsübergänge betrachtet, die sich nur in der Torsionsquantenzahl unterscheiden. Unter der Annahme einer Boltzmann-Besetzung der Torsionsniveaus lässt sich aus dem Intensitätsverhältnis der Linien der näherungsweise konstante Energieabstand ε benachbarter Torsionsniveaus ermitteln. Der Zusammenhang zwischen ε und E_a lautet in der *harmonischen Näherung*, d. h. im Bereich $\sin^2 \alpha \approx \alpha^2$ von Gl. (1),

$$\varepsilon/\hbar = \omega = 2 \sqrt{E_a/2 I_r}. \quad (2)$$

Darin ist I_r das reduzierte Trägheitsmoment der beiden Fragmente um die Achse der behinderten Rotation, das sich ebenfalls aus dem Rotationsspektrum ermitteln lässt.

Die zweite Bestimmung² erfolgte nach der *Feinstrukturmethode*³ und ergab $E_a = 2.7$ kcal/mol (ohne Fehlerangabe). Dieser Wert ist mit schwer abzuschätzenden systematischen Fehlern behaftet, die sich aus den Näherungen der Theorie ergeben.

Das Hindernungspotential $E_a^{(-)}$ des Nitrosobenzol-Radikal anions haben wir aus den Hyperfeinstruktur-

¹ Y. HANYU, C. O. BRITT u. J. BOGGS, J. Chem. Phys. 45, 4725 [1966].

² C. R. QUADE, J. Chem. Phys. 47, 1073 [1966].

³ H. DREIZLER, in: Fortschritte der chemischen Forschung, Bd. 10, Heft 1, S. 59, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1968.



Aufspaltungskonstanten bei zwei verschiedenen Temperaturen gewonnen. Abb. 1 zeigt das bei 22 °C aufge-

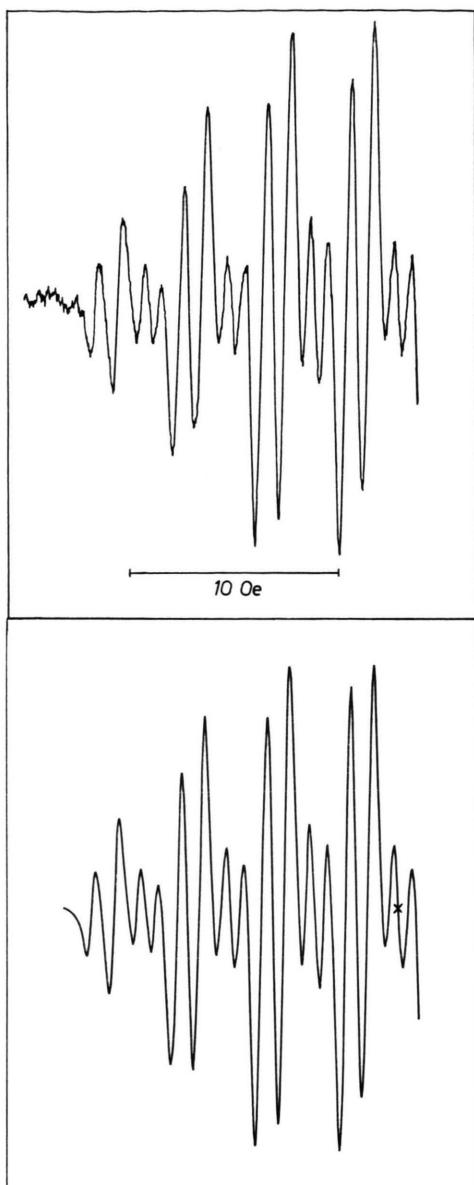


Abb. 1. Gemessenes (oben) und computer-simulierte (unten) Halbspektrum von Nitrosobenzol (—) bei 22 °C. (Linienbreite 300 mOe, Lorentz-Linienform.)

^{3a} Die EPR-Messungen wurden an einem AEG-Spektrometer vom Typ 20 X durchgeführt.

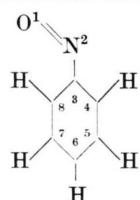
⁴ P. B. AYSCOUGH, F. P. SARGENT u. R. WILSON, J. Chem. Soc. (B) 903 [1966].

⁵ E. J. GEELS, R. KONAKA u. G. A. RUSSELL, Chem. Comm. 1, 13 [1965].

⁶ C. L. TALCOTT, Ph. D. Thesis UCRL-17743.

nommene ^{3a} EPR-Halbspektrum des elektrolytisch in Acetonitril/Tetrapropylammoniumperchlorat erzeugten Radikals. Im unteren Teil der Abb. 1 ist das computer-simulierte EPR-Halbspektrum wiedergegeben, das mit den Aufspaltungskonstanten gewonnen wurde, die in der ersten Zeile von Tab. 1 aufgeführt sind. Die von uns ermittelten Hfs-Konstanten stimmen bis auf eine Abweichung von 300 mOe bei der Stickstoffaufspaltung innerhalb der Fehlergrenzen mit denen von AYSCOUGH et al. ⁴ überein. Die Zuordnung der Aufspaltungskonstanten entspricht den Ergebnissen anderer Autoren ^{4-6, 6a}. Tab. 1 ent-

a_2	a_8	a_4	a_7	a_5	a_6	Temperatur
8,04	4,11	3,02	1,08	1,08	3,91	22 °C diese Arbeit
7,97	4,14	2,97	1,14	0,96	3,84	–78 °C LEVY, MYERS ⁷



Tab. 1. Aufspaltungskonstanten (in Oe) von Nitrosobenzol (—).

hält außerdem die von LEVY und MYERS ⁷ bei –78 °C in flüssigem Ammoniak ermittelten Aufspaltungskonstanten, wobei wir ihre Zuordnung zu den Positionen 4 und 6 entsprechend unseren Ergebnissen vertauschten.

Die bei 22 °C zu beobachtende magnetische Nichtäquivalenz der beiden Orthoprotonen erlaubt im Rahmen der Modelle von GUTOWSKY und HOLM ⁸ und DAS ⁹ eine *untere* Abschätzung des Hinderungspotentials. Nach DAS lässt sich behinderte Rotation in einem zweifach periodischen Potential als Sprungprozeß zwischen zwei diskreten Molekülkonformationen beschreiben, wenn die Potentialbarriere E_a zwischen beiden Konformationen hinreichend hoch ist. Für die Sprungfrequenz k gilt

$$k = k_0 \exp\{-E_a/R T\}. \quad (3)$$

Darin ist der Frequenzfaktor k_0 gleich der in Gl. (2) erwähnten Torsionsfrequenz, also $k_0 = \omega/2\pi$. Die

^{6a} Ein früher bei der Elektrolyse von Nitrosobenzol in Acetonitril beobachtetes EPR-Spektrum (K. MÖBIUS, Z. Angew. Phys. 17, 534 [1964]) muß dagegen dem Nitrobenzol (—) zugeschrieben werden.

⁷ D. H. LEVY u. R. J. MYERS, J. Chem. Phys. 42, 3731 [1965].

⁸ H. S. GUTOWSKY u. C. H. HOLM, J. Chem. Phys. 25, 1228 [1956].

⁹ T. P. DAS, J. Chem. Phys. 27, 763 [1957].

Austauschfrequenz k der NO-Gruppe muß bei 22°C kleiner als die $\pi/\sqrt{2}$ -fache¹⁰ Differenz der ortho-Aufspaltungskonstanten von $3 \cdot 10^6$ Hz (entsprechend 1,09 Oe) sein, denn sonst könnte man die Nichtäquivalenz der ortho-Protonen nach GUTOWSKY und HOLM nicht beobachten. Unter Verwendung der von HANYU et al.¹ bestimmten Torsionsfrequenz von $\omega/2\pi = 3 \cdot 10^{12}$ Hz findet man aus Gl. (3) eine untere Schranke des Hinderungspotentials von $E_a^{(-)} = 7,8$ kcal/mol. Zu diesem Potential gehört nach Gl. (2) eine um den Faktor $\sqrt{E_a^{(-)}}/E_a$ größere Torsionsfrequenz als zum Potential des neutralen Moleküls. Korrigiert man die Torsionsfrequenz um diesen Faktor, dann erhält man als neue Abschätzung $E_a^{(-)} > 8,1$ kcal/mol. Dieses Korrekturverfahren konvergiert so schnell, daß weitere Korrekturen unterbleiben können.

Eine *obere* Abschätzung des Hinderungspotentials gelingt über die von LEVY und MYERS⁷ bei -78°C ermittelte Nichtäquivalenz der meta-Protonen. Bei Zimmertemperatur konnte diese Nichtäquivalenz weder von uns noch von AYSCOUGH et al.⁴ beobachtet werden, obgleich die Linienbreite bei Zimmertemperatur vergleichbar ist mit der bei -78°C . Die Austauschfrequenz bei 22°C muß also größer sein als das $\pi/\sqrt{2}$ -fache der bei -78°C vorliegenden Nichtäquivalenz der meta-Protonen von $5 \cdot 10^{-5}$ Hz entsprechend 0,18 Oe. Analog zu oben berechnet man $E_a^{(-)} < 9,1$ kcal/mol. Als Mittelwert von oberer und unterer Schranke ergibt sich

$$E_a^{(-)} = (8,6 \pm 0,5) \text{ kcal/mol.}$$

Versuche, die mit dieser Potentialbarriere bei etwa 60°C zu erwartende Koaleszenz der beiden ortho-Aufspaltungen experimentell nachzuweisen, schlugen leider fehl, da sich in diesem Temperaturbereich stets Nitrobenzol (–) bildete.

2. Berechnung der Resonanzenergien

Die Resonanzenergie der beiden Molekülfragmente des Radikalansions ist

$$\Delta E_\pi^{(-)} = E_\pi^{(-)}(\pi/2) - E_\pi^{(-)}(0).$$

Sie setzt sich additiv zusammen aus der Resonanzenergie

$$\Delta E_{\pi 1}^{(-)} = E_{\pi 1}^{(-)}(\pi/2) - E_{\pi 1}^{(-)}(0)$$

des eigentlichen π -Systems und der Resonanzenergie

$$\Delta E_{\pi 2}^{(-)} = E_{\pi 2}^{(-)}(\pi/2) - E_{\pi 2}^{(-)}(0)$$

der beiden einsamen Elektronenpaare am N und O der NO-Gruppe bei Konjugation mit dem π -System der Phenylgruppe. $E_{\pi 1}^{(-)}(0)$ wurde nach dem SCF-Näherungsverfahren von McLACHLAN¹¹ (SCF ML) als Summe der Energien der besetzten α - und β -Orbitale des eigentlichen π -Systems berechnet. Die erforderlichen Coulomb- und Resonanzintegrale $\alpha_i = \alpha_0 + h_i \beta_0$ und $\beta_{ij} = k_{ij} \beta_0$ wurden durch Anpassung der theoretischen Spindichten an die experimentellen Spindichten bestimmt. Die Berechnung der experimentellen Spindichten aus den Protonen-Hfs-Konstanten a_i^H erfolgte einmal nach McCONNELL und CHESNUT^{12a} mit einem festen $\sigma\pi$ -Parameter von $Q = 23,7$ Oe und zum anderen mit einem nach COLPA und BOLTON^{12b} ladungsabhängigen Q-Faktor:

$$a_i^H = (Q_0 + K \varepsilon_i) \quad (4)$$

mit $Q_0 = 24,4$ Oe und $K = 17$ Oe¹³. Der unsymmetrische Einfluß des Sauerstoffatoms der NO-Gruppe auf den Phenylring wurde nach TALCOTT⁶ durch ein β -Integral zwischen dem p^z -Orbital des Sauerstoffs und dem $p_{0,cis}^z$ -Orbital des ortho-Phenylkohlenstoffatoms in cis-Position zum Sauerstoff beschrieben. (Zu einem analogen Ergebnis kamen WAJER et al.¹⁴ im Falle des strukturähnlichen Radikals Ph–HNO.) Die Energie $E_{\pi 1}^{(-)}(\pi/2)$ haben wir mit den Parametern der planaren Konformation, aber mit $k_{23} = k_{18} = 0$, berechnet. Die angepaßten Parameter lauten (mit COLPA-BOLTON-Effekt und einem McLachlan-Parameter $\lambda = 1,1$) $h_1 = 1,23$, $h_2 = 0,83$, $k_{12} = 1,67$, $k_{23} = 1,20$, $k_{18} = 0,20$.

Zur Berechnung von $E_{\pi 2}^{(-)}$ wurden die angepaßten Parameter k_{12} und k_{23} für das sp^2 -Orbital um den Faktor $\sqrt{2} \cos 30^\circ/\sqrt{3} = 0,706$ entsprechend der sp^2 -Hybridisierung des Stickstoffatoms korrigiert zu $k_{12} = 1,02$ und $k_{23} = 0,85$. Für die Coulomb-Parameter haben wir $h_1 = 2,0$ und $h_2 = 1,3$ gewählt¹⁵.

Die Resonanzenergie des neutralen Moleküls wurde analog im HMO-Rahmen berechnet, da im

¹⁰ A. CARRINGTON u. A. D. McLACHLAN, Introduction to Magnetic Resonance, Harper & Row, New York 1967, p. 207.

¹¹ A. D. McLACHLAN, Mol. Phys. **3**, 233 [1960].

^{12a} H. M. McCONNELL u. D. B. CHESNUT, J. Chem. Phys. **28**, 107 [1958].

^{12b} J. P. COLPA u. J. R. BOLTON, Mol. Phys. **6**, 273 [1963].

¹³ K. MÖBIUS, Z. Naturforsch. **20a**, 1093 [1965].

¹⁴ TH. A. J. W. WAJER, A. MACKOR, TH. J. DE BOER u. J. D. W. VAN VOORST, Tetrahedron Lett. **20**, 1941 [1967].

¹⁵ Vgl. M. SCHOLZ u. D. HEIDRICH, Z. Chem. **2**, 41 [1969].

diamagnetischen Molekül keine Spinpolarisationseffekte auftreten. Wir benutzten dazu einmal die k - und h -Parameter des Anions, zum anderen die k -Parameter des Anions, aber die nach der ω -Methode^{15, 16} mit $\omega=1$ modifizierten Coulomb-Integrale des Anions. Für das Bezugsintegral β_0 wurde ein Wert von -18 kcal/mol gewählt, wie er sich aus einem Vergleich der empirisch bestimmten Resonanzenergie von Benzol mit der im HMO-Rahmen berechneten Energie ergibt¹⁷. Tab. 2 zeigt die Ergebnisse der Rechnungen.

kcal/mol		
Radikalanion	$E_a^{(-)}=8,6 \pm 0,5$	EPR-Methode
	$\Delta E_\pi^{(-)}=9,4$	SCF ML mit $Q=23,7$ Oe ^a
	$\Delta E_\pi^{(-)}=9,8$	SCF ML mit COLPA-BOLTON-Effekt ^b
	$\Delta E_\pi^{(-)}=11,7$	SCF ML mit COLPA-BOLTON-Effekt und ω -Methode ^c
neutrales Molekül	$E_a=3,9 \pm 1$	HANYU et al. ¹
	$E_a=2,7$	QUADE ²
	$\Delta E_\pi=3,0$	HMO mit $Q=23,7$ Oe ^a
	$\Delta E_\pi=2,7$	HMO mit COLPA-BOLTON-Effekt ^b
	$\Delta E_\pi=3,0$	HMO mit COLPA-BOLTON-Effekt und ω -Methode ^c

- ^a Eigentliches π -System: $h_1=1,23$, $h_2=0,94$, $k_{12}=1,67$, $k_{23}=1,20$, $k_{18}=0,16$ ($\lambda=1,1$).
Einsame Elektronenpaare: $h_1=2,00$, $h_2=1,3$, $k_{12}=1,02$, $k_{23}=0,85$.
- ^b Eigentliches π -System: $h_1=1,23$, $h_2=0,83$, $k_{12}=1,67$, $k_{23}=1,20$, $k_{18}=0,20$ ($\lambda=1,1$;
 $Q_0=24,4$ Oe, $K=17$ Oe).
Einsame Elektronenpaare: wie unter ^a.
- ^c Eigentliches π -System und einsame Elektronenpaare:
Ausgangspunkt der Iteration bildeten die *effektiven* Parameter unter ^b ($\omega=1$).

Tab. 2. Gemessene und berechnete Hinderungspotentiale von Nitrosobenzol und seinem Radikalanion.

3. Diskussion

Das Radikalanion von Nitrosobenzol unterscheidet sich vom neutralen Molekül lediglich durch ein zusätzliches Elektron im π -Elektronensystem. Daher sollte sich die Differenz der Hinderungspotentiale

von $E_a^{(-)} - E_a \approx 5$ bis 6 kcal/mol in erster Näherung bereits durch ausschließliche Betrachtung des π -Elektronensystems verstehen lassen. Daß dies möglich ist, zeigt die befriedigende Übereinstimmung von $E_a^{(-)} - E_a$ mit $\Delta E_\pi^{(-)} - \Delta E_\pi$ aus den Berechnungen mit konstantem oder ladungsabhängigem Q -Faktor *ohne* ω -Effekt. Aber auch die absolute Übereinstimmung von E_a und ΔE_π bzw. $E_a^{(-)}$ und $\Delta E_\pi^{(-)}$ ist bei Verwendung eines Resonanzintegrals von -18 kcal/mol befriedigend. Offensichtlich heben sich bei der Differenzbildung der Resonanzenergien für $\alpha=\pi/2$ und $\alpha=0$ die Absolutfehler der Energien heraus, wenn die beiden Konformationen des Moleküls möglichst gleichwertig behandelt werden. Anwendung der ω -Methode auf das Radikalanion liefert dagegen eine schlechtere Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Den Grund hierfür sehen wir darin, daß sich bei dieser Methode die beiden Molekülkonformationen nicht nur in *zwei* Parametern (k_{23} und k_{18}), sondern in sämtlichen effektiven Parametern unterscheiden, so daß die typischen Fehler einer SCF-Näherung von einigen kcal/mol zu erwarten sind.

Molekülfragmente *ohne* überlappende π -Elektronensysteme besitzen meistens viel kleinere Hinderungspotentiale als Nitrosobenzol und sein Radikalanion. Ein typisches Beispiel ist CH_3-NO mit einem mikrowellenspektroskopisch bestimmten Hinderungspotential von 1,1 kcal/mol¹⁸. Berücksichtigt man diese Tatsache und die Übereinstimmung der gemessenen Hinderungspotentiale mit den berechneten Resonanzenergien, dann muß man die π -Konjugation der Fragmente $-\text{C}_6\text{H}_5$ und $-\text{NO}$ als Hauptursache der Rotationsbehinderung ansehen. Effekte im σ -System spielen also hier nur eine untergeordnete Rolle. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch SANDSTRÖM¹⁹ und GOLDE et al.²⁰ bei der Untersuchung *aliphatischer* Moleküle mit überlappenden π -Elektronensystemen.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER sind wir für sein förderndes Interesse zu großem Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Meßgeräten.

¹⁶ A. STREITWIESER, Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, New York 1961.

¹⁷ L. SALEM, The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems, W. A. Benjamin Inc., New York 1966, p. 108.

¹⁸ D. COFFEY, C. O. BRITT u. J. BOGGS, J. Chem. Phys. **49**, 591 [1968].

¹⁹ J. SANDSTRÖM, J. Phys. Chem. **71**, 2318 [1967].

²⁰ G. GOLDE, K. MÖBIUS u. W. KAMINSKI, Z. Naturforsch. **24a**, 1214 [1969].