

- ¹ G. GRÄFF, R. SCHÖNWASSER u. M. TONUTTI, Z. Phys. **199**, 157 [1967]; dort weitere Literaturangaben.
- ² R. v. BOECKH, G. GRÄFF u. R. LEY, Z. Phys. **179**, 285 [1964].
- ³ CH. SCHLIER, Fortschr. Physik **9**, 455 [1961].
- ⁴ CH. SCHLIER, Z. Physik **154**, 460 [1961].
- ⁵ L. WHARTON u. W. KLEMPERER, J. Chem. Phys. **39**, 1881 [1963].
- *** Vektoren und Tensoren sind fett gedruckt.
- ⁶ J. L. DUNHAM, Phys. Rev. **41**, 721 [1932].
- ⁷ G. GRÄFF u. G. WERTH, Z. Phys. **183**, 223 [1965].
- ⁸ R. VAN WACHEM u. A. DYMANUS, J. Chem. Phys. **46**, 3749 [1967].
- ⁹ R. VAN WACHEM, F. H. DE LEEUW u. A. DYMANUS, J. Chem. Phys. **47**, 2256 [1967].
- ¹⁰ G. GRÄFF, Z. Phys. **191**, 70 [1966].
- ¹¹ W. FLEGEL, Diplomarbeit, Universität Bonn (unveröffentlicht).
- ¹² B. MÖNTER, Diplomarbeit, Universität Bonn (unveröffentlicht).
- ¹³ S. A. MARSHALL u. J. WEBER, Rev. Sci. Instrum. **28**, 134 [1957].
- ¹⁴ R. G. STRAUCH, R. E. CUPP, V. E. DERR u. J. J. GALLACHER, Proc. IEEE **54**, 506 [1966].
- ¹⁵ E. MEYER u. H. SEVERIN, Z. Angew. Phys. **8**, 105 [1956].
- ¹⁶ Die Rechenprogramme wurden von R. SCHÖNWASSER und C. HOLLOWELL entwickelt und uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Eine genaue Beschreibung findet sich in J. HEITBAUM u. R. SCHÖNWASSER, Z. Naturforsch. **27 a**, 92 [1972].
- ¹⁷ R. K. RITCHIE u. H. LEW, Can. J. Phys. **43**, 1701 [1965].
- ¹⁸ S. E. VEAZEY u. W. GORDY, Phys. Rev. **138 A**, 1303 [1965].

Die Polarisation der σ -Bindungen im Azulen

Ein Vergleich der Ergebnisse von IR-Intensitätsmessungen der CH-Valenzschwingungen und CNDO/2-Rechnung

H. H. SEYDEWITZ * und E. D. SCHMID

Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **27 a**, 110–128 [1972]; eingegangen am 27. September 1971)

On the basis of a simple MO-approach a model to interpret the IR-absorption intensity of the aromatic CH-stretching vibration is developed. Accordingly the gradient of the CH-bond moment is a linear function of the ionicity of the CH-bond.

Eight azulenes, which were deuterated at various specified positions, were synthesized and out of their IR-spectra the gradients of the CH-bond moment at all positions of azulene could be determined. From these experimental data it is concluded, that in relation to benzene the electrons of the CH-bonds in azulene are displaced towards the C-atom at positions with high and towards the H-atom at positions with low π -electron density.

Such a polarisation of the CH-bonds in azulene is confirmed, although only qualitatively, by the ionicities of the CH-bonds calculated by the CNDO/2-method and is also in accordance with other experimental observations such as bond lengths and angles, $C^{13}H$ -coupling constants, and the frequencies of the CH-stretching vibrations.

It is demonstrated that experiment and calculation fail to correlate quantitatively due to inadequacies inherent in the CNDO/2-method.

Einleitung

In früheren Arbeiten^{1a-e} über die Infrarot-Absorptionsintensität der aromatischen CH-Valenzschwingung (im folgenden kurz CH-Intensität genannt) konnten wir zeigen, daß man mit dieser Observablen eine Art molekularer Sonde in der Hand hat, die Aufschluß über relative Veränderungen im σ -Elektronensystem aromatischer Verbindungen gibt.

Diese Aussage ergab sich aus der Interpretation der CH-Intensitäten von mehr als 100 verschiedenartig substituierten Benzol- und Pyridinderivaten

sowie einer Reihe höher kondensierter benzoider Aromaten unter Zugrundelegung einfacher klassischer Modellvorstellungen.

Ziel dieser Arbeit soll es zunächst sein, unsere bisherige Interpretation der CH-Intensität im Rahmen der MO-Theorie neu zu formulieren und auf das Azulen als Vertreter einer bisher von uns noch nicht untersuchten Verbindungsklasse, der nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffe, anzuwenden.

Die erste Frage, die wir zu beantworten versuchen wollen, lautet demnach: Was sagt uns die CH-Intensität über die σ -Elektronenverteilung im Azulen?

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. E. D. SCHMID, Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg, D-7800 Freiburg i. Br., Hebelstraße 38.

* Auszug aus der Dissertation von H. H. S.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

In den letzten Jahren sind die quantenmechanischen Näherungsverfahren so weit verfeinert worden, daß sie die Berechnung der Eigenschaften auch chemisch interessanter Moleküle unter Einschluß aller Valenzelektronen gestatten. Eines der z. Zt. verbreitetsten Verfahren dieser Art ist das CNDO/2-Verfahren von POPLE u. a.² Es liegt somit nahe, die aus den CH-Intensitäten des Azulens gefolgerten Vorstellungen über die σ -Elektronenverteilung dieses Moleküls mit den Ergebnissen einer solchen CNDO/2-Rechnung zu vergleichen.

Wir wählen das Azulen deshalb als Modellsubstanz, weil es auf Grund seiner besonderen Eigenschaften die Möglichkeit bietet, die physikalischen Ursachen für die gerade so und nicht anders sich einstellende σ -Elektronenverteilung zu analysieren.

Einmal verfügt es als nichtalternierender Kohlenwasserstoff über eine stark von Eins abweichende π -Elektronendichte an den verschiedenen Zentren, so daß sich der π -Elektroneneinfluß auf die CH-Bindungen ohne den bei substituierten Verbindungen immer gleichzeitig vorhandenen induktiven Effekt des Substituenten studieren läßt.

Zum anderen enthält es in einem Molekül unterschiedliche Ringwinkel, die nach beiden Richtungen deutlich vom normalen aromatischen Ringwinkel von 120° abweichen und ermöglicht dadurch den Einfluß einer Änderung des Hybridzustands auf die CH-Intensität zu untersuchen. Wir wollen also als zweites die Frage beantworten, welcher der beiden Effekte, π -Elektronenverteilung oder Hybridisation, für die σ -Elektronenverteilung des Azulens ausschlaggebend ist. Dazu werden wir außer den CH-Intensitäten wiederum die CNDO/2-Rechnung, aber auch Strukturdaten und C^{13} -H-Kopplungskonstanten als Argumente mitheranziehen.

Die Interpretation der CH-Intensität

In der doppelt harmonischen Näherung, d. h. bei Annahme eines harmonischen mechanischen Potentials und einer linearen Abhängigkeit des Gesamtdipolmoments μ_g von der Normalkoordinate Q_{CH} der CH-Valenzschwingung, ist die CH-Intensität A_{CH} folgendermaßen gegeben:

$$A_{CH} = \frac{1}{z \cdot l} \int_{\text{Bande}} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{N_L \pi}{3 \cdot 10^3 c^2} \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial Q_{CH}} \right)^2. \quad (1)$$

Nach allen bisher durchgeführten Normalkoordinatenanalysen ist die aromatische CH-Valenzschwin-

gung zu über 99% in der CH-Bindung lokalisiert^{3,4}, d. h. die Normalkoordinate Q_{CH} ist in die CH-Dehnungskordinate R_{CH} entartet:

$$Q_{CH} = L_{CH}^{-1} R_{CH} \quad \text{mit} \quad L_{CH}^{-1} = m_{red}^{1/2}. \quad (2)$$

Die aromatische CH-Valenzschwingung ist also mechanisch lokalisiert. Wir wollen annehmen, daß sie auch elektrisch weitgehend lokalisiert sei, d. h. die Änderung des Gesamtdipolmoments während der Schwingung sei in überwiegendem Maße durch die Änderung des CH-Bindungsmoments gegeben:

$$\partial \mu_g / \partial R_{CH} = \partial \mu_{CH} / \partial R_{CH}. \quad (3)$$

Dies entspricht der „additive bond moment hypothesis“⁵ oder der „nullten Näherung der elektrophysikalischen Theorie“ von GRIBOV⁶. Es ist heute klar, daß diese Näherung im allgemeinen zu stark vereinfacht ist, um zu brauchbaren Schlüssen führen zu können (vgl. die Kritik von COULSON⁷). Doch scheint die aromatische CH-Valenzschwingung eine günstige, vielleicht sogar einzigartige Ausnahme darzustellen, bei der alle Faktoren, die die Gültigkeit der einfachen Bindungsmomenthypothese beeinträchtigen können, weitgehend fehlen:

Es handelt sich um eine reine Valenzschwingung, ohne Anteile von Deformationsschwingungen; es sind keine π -Elektronen unmittelbar an der Bindung beteiligt (wie z. B. bei C=O- oder C \equiv N-Valenzschwingungen) und auch keine freien Elektronenpaare (wie bei OH- oder NH-Schwingungen) und es findet keine Kopplung zwischen verschiedenen CH-Valenzschwingungen statt, wie etwa bei den Valenzschwingungen der CH₃- oder CH₂-Gruppe.

Die Gültigkeit der Bindungsmomenthypothese wird auch experimentell durch die spezifische Abhängigkeit der CH-Intensität von der Position des Substituenten sowie vor allem durch die Additivität des Substituenteneinflusses bei Mehrfachsubstitution bestätigt.

Auch orientierende CNDO/2-Rechnungen an Azulen, Benzonitril und Pyridin, bei denen die Länge einer CH-Bindung schrittweise verändert wurde, ergaben signifikante Änderungen der Elektronendichten nur in der CH-Bindung, deren Abstand variiert worden war (s. u.). Dabei wurden die geringfügigen Änderungen der Elektronendichten in den übrigen σ -Bindungen noch durch ebenfalls geringfügige, aber entgegengesetzte Veränderungen der π -Elektronendichten kompensiert.

Die aromatische CH-Valenzschwingung kann also als weitgehend mechanisch und elektrisch lokalisiert

aufgefaßt werden. Unter dieser Voraussetzung geht dann Gl. (1) über in:

$$A_{\text{CH}} = \frac{N_L \pi}{3 \cdot 10^3 c^2 m_{\text{red}}} \left(\frac{\partial \mu_{\text{CH}}}{\partial R_{\text{CH}}} \right)^2 = 4545 \left(\frac{\partial \mu_{\text{CH}}}{\partial R_{\text{CH}}} \right)^2 \quad (4)$$

[dabei wird $(\partial \mu / \partial R)$ in $D/\text{\AA}$ angegeben und A_{CH} in $\text{dark} = 10^3 \text{ cm/mol}$].

Wir fassen die aromatische CH-Bindung auf diese Weise also als ein Modell für einen zweiatomigen Oszillator auf.

In den früheren Arbeiten ^{1c-e} haben wir zwischen dem Gradienten des Dipolmoments dieses zweiatomigen Oszillators und dem Dipolmoment selbst entweder eine Proportionalität oder eine lineare Beziehung angenommen und so aus der CH-Intensität Aussagen über das CH-Bindungsmoment gewonnen. Die Begründung für diese Arbeitshypothese wurde im Rahmen eines klassischen Modells gegeben, ausgehend von der durch Raman-Intensitätsmessungen festgestellten Konstanz des Polarisierbarkeitsgradienten ⁸ sowie der Länge der CH-Bindung.

Wir wollen im folgenden versuchen, innerhalb der MO-Theorien einen Ausdruck für den Zusammenhang zwischen dem Bindungsmoment eines zweiatomigen Moleküls und dessen Ableitung nach dem Bindungsabstand zu finden.

Dazu betrachten wir zunächst das Bindungsmoment selbst. Es ist gegeben durch

$$\mu_{\text{CH}} = 2 e (\bar{X}_{\text{K}} - \bar{x}_{\text{el}}). \quad (5)$$

\bar{x}_{el} ist der Ladungsschwerpunkt der Elektronen, \bar{X}_{K} der der Kerne. Legt man den Koordinatenursprung in den C-Kern, so ist $\bar{X}_{\text{K}} = R/2$. Das CH-Bindungsmoment ist nach dieser Definition positiv, wenn das C-Atom das negative Ende des Bindungsdipols bildet.

Beschreibt man das MO des Grundzustandes durch

$$\varphi_1 = c_1 \chi_{\text{C}}(\text{hyb}) + c_2 \chi_{\text{H}}(1s) \quad (6)$$

mit

$$c_1^2 + c_2^2 + 2 c_1 c_2 S_{\text{CH}} = 1$$

und das an der Bindung beteiligte Hybridorbital des Kohlenstoffs durch

$$\chi(\text{hyb}) = a \chi_{\text{C}}(2s) + b \chi_{\text{C}}(2p \sigma) \quad \text{mit } a^2 + b^2 = 1, \quad (7)$$

so ergibt sich für \bar{x}_{el}^9 :

$$\begin{aligned} \bar{x}_{\text{el}} &= c_1^2 \bar{x}_{\text{CC}} + c_2^2 \bar{x}_{\text{HH}} + 2 c_1 c_2 \bar{x}_{\text{CH}} \\ &= 2 c_1^2 a b \bar{x}_{\text{sp}} + c_2^2 R + 2 c_1 c_2 [a \bar{x}_{\text{C}_{2s}\text{H}} + b \bar{x}_{\text{C}_{2p}\text{H}}], \end{aligned} \quad (8)$$

und für das Dipolmoment selbst, unter Verwendung der Normierungsbedingung (6):

$$\begin{aligned} \mu_{\text{CH}} &= e \{ (c_1^2 - c_2^2) R - 4 c_1^2 a b \bar{x}_{\text{sp}} \\ &\quad + 2 c_1 c_2 [a (R S_{\text{C}_{2s}\text{H}} - 2 \bar{x}_{\text{C}_{2p}\text{H}}) \\ &\quad + b (R S + b (S_{\text{C}_{2s}\text{H}} - 2 \bar{x}_{\text{C}_{2p}\text{H}}))] \} \end{aligned} \quad (9)$$

(S_{ij} sind die üblichen Überlappungsintegrale und \bar{x}_{ij} die Integrale $\int \chi_i x \chi_j dx$. Das Integral \bar{x}_{sp} hat den numerischen Wert $0,47 \text{\AA}^{-1}$).

Man erkennt in Gl. (9) den ionischen, atomaren und homöopolaren Anteil des Bindungsmoments.

Für die folgende Betrachtung wollen wir die Überlappungsintegrale vernachlässigen, dann wird

$$c_1^2 + c_2^2 = 1.$$

Damit entfällt natürlich auch die Möglichkeit, das homöopolare Moment zu beschreiben.

Diese Vernachlässigung wird für die folgende Abschätzung von $(\partial \mu_{\text{CH}} / \partial R_{\text{CH}})$ nicht allzu schwer ins Gewicht fallen, denn das homöopolare Moment ist proportional $c_1 c_2$ und die Änderung dieses Produktes bei Änderung des Abstandes wird relativ gering sein gegenüber den Änderungen der Koeffizientenquadrate bzw. deren Differenz.

Führt man noch für die Differenz der Koeffizientenquadrate $c_1^2 - c_2^2$, die ein Maß für die Ladungsverschiebung innerhalb der Bindung ist, die Bezeichnung i = Ionizität (ionicity) ein, so geht Gl. (9) über in:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{CH}} &= e \{ R i - (1 + i) \bar{x}_{\text{CC}} \} \\ &= e \{ (R - \bar{x}_{\text{CC}}) i - \bar{x}_{\text{CC}} \} = \mu_i + \mu_{\text{at}}, \end{aligned} \quad (10)$$

da $2 c_1^2 = 1 + i$ ist.

Wir bezeichnen als atomares Moment nur das bei der Ionizität Null vorliegende Moment

$$e \bar{x}_{\text{CC}} = 2 e a b \bar{x}_{\text{sp}}$$

und beziehen den zusätzlichen Term $-e i \bar{x}_{\text{CC}}$ mit in das ionische Moment ein.

Der Gradient des CH-Bindungsmoments beim Gleichgewichtsabstand ist dann:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_{\text{CH}}}{\partial R} \right)_0 &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial R} \right)_0 + \left(\frac{\partial \mu_{\text{at}}}{\partial R} \right)_0 \\ &= e \left\{ i_0 + [R_0 - \bar{x}_{\text{CC}}(0)] \left(\frac{\partial i}{\partial R} \right)_0 - \left(\frac{\partial \bar{x}_{\text{CC}}}{\partial R} \right)_0 \right\}. \end{aligned} \quad (11)$$

Dabei haben wir der Einfachheit halber die Ableitung $(\partial \bar{x}_{\text{CC}} / \partial R)_0$ beim ionischen Moment vernachlässigt, da i_0 sicher klein gegen 1 ist. Mit der Abkürzung $s = a^2$ für den s-Charakter des Kohlenstoff-

hybridorbitals ergibt sich die Ableitung des atomaren Moments unmittelbar zu:

$$\left(\frac{\partial \mu_{at}}{\partial R}\right)_0 = -e \bar{x}_{CC}(0) \frac{1-2s_0}{2s_0(1-s_0)} \left(\frac{\partial s}{\partial R}\right)_0. \quad (12)$$

Der Ausdruck $(1-2s_0/2s_0(1-s_0))$ ist Null für einen s-Charakter von 50% und nimmt mit abnehmendem s-Charakter immer stärker zu. Über $(\partial s/\partial R)_0$ läßt sich qualitativ sagen, daß es negativ ist, da der s-Charakter sicherlich mit wachsendem CH-Abstand abnimmt. Der Beitrag des atomaren Moments zur Gesamtänderung des CH-Bindungsmoments ist also, wenn er überhaupt ins Gewicht fällt, positiv.

Wie im Anhang gezeigt wird, ergibt sich $(\partial i/\partial R)_0$ nach einer Störungsrechnung 1. Ordnung zu:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial R}\right)_0 = \frac{1}{\Delta E^0} \left[\left(\frac{\partial \alpha_C}{\partial R}\right)_0 - \left(\frac{\partial \alpha_H}{\partial R}\right)_0 - 2i_0 \left(\frac{\partial \beta_{CH}}{\partial R}\right)_0 \right] \quad (13)$$

Dabei ist ΔE^0 die Energiedifferenz des Grund- und ersten angeregten Zustandes der lokalisierten CH-Bindung, und α_C , α_H und β_{CH} sind die gebräuchlichen Abkürzungen für die Matrixelemente des effektiven Einelektronen-Hamilton-Operators mit den atomaren Eigenfunktionen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs (Coulomb- und Resonanz-Integral in der Hückel-Näherung).

Wir wollen die Gradienten dieser Integrale nicht explizit berechnen, sondern nur folgende qualitative Überlegungen anstellen:

ΔE^0 werde angenähert durch $2\beta_{CH}(0)$, das Resonanzintegral seinerseits sei proportional dem Überlappungsintegral:

$$\beta_{CH}(R) = \beta_{CH}^0 S_{CH}(R). \quad (14)$$

Das Überlappungsintegral ist in dem interessierenden Bereich der Hybridisation von sp^3 zu sp eine nur sehr langsam veränderliche Funktion des s-Charakters, so daß wir diese Abhängigkeit vernachlässigen können und schreiben:

$$(\partial \beta_{CH}/\partial R)_0 = \beta_{CH}^0 (\partial S_{CH}/\partial R)_0. \quad (15)$$

Die Coulomb-Integrale setzen sich aus einem atomaren Term und einem Anziehungsterm zwischen der Elektronenwolke an einem Atom und dem Kern des

Nachbaratoms zusammen, d. h.:

$$\begin{aligned} \alpha_C(R) &= \int \chi_C(\text{hyb}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - (Z_C^{\text{eff}}/r_C) \right) \chi_C(\text{hyb}) d\tau \\ &\quad - \int \chi_C(\text{hyb}) (Z_H^{\text{eff}}/r_H) \chi_C(\text{hyb}) d\tau \quad (16) \\ &= a^2(R) U_C^{2s} + b^2(R) U_C^{2p} - V_{CH}(R) \end{aligned}$$

und $\alpha_H(R) = U_H^{1s} - V_{HC}(R)$.

Die Kernanziehungsintegrale haben wir dabei, wie in der CNDO-Näherung, als unabhängig von der Art der beteiligten Atomorbitale (s oder p) angesetzt. Dann ist:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \alpha_C}{\partial R}\right)_0 - \left(\frac{\partial \alpha_H}{\partial R}\right)_0 &= (U_C^{2s} - U_C^{2p}) \left(\frac{\partial s}{\partial R}\right)_0 \\ &\quad - \left[\left(\frac{\partial V_{CH}}{\partial R}\right)_0 - \left(\frac{\partial V_{HC}}{\partial R}\right)_0 \right]. \quad (17) \end{aligned}$$

Die Gradienten der Kernanziehungsintegrale V_{CH} und V_{HC} hängen im einzelnen natürlich von den effektiven Kernladungszahlen ab, sind aber sicherlich von der gleichen Größenordnung, so daß ihre Differenz, geteilt durch $2\beta_{CH}(0)$, vernachlässigbar klein wird.

Den ersten Term von Gl. (17) müssen wir vorläufig noch beibehalten, da man a priori nicht weiß, von welcher Größenordnung $(\partial s/\partial R)_0$ ist. Aus den Gln. (13), (15) und (17) folgt:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial R}\right)_0 = \frac{(U_C^{2s} - U_C^{2p})}{2\beta_{CH}(0)} \left(\frac{\partial s}{\partial R}\right)_0 - i_0 \frac{(\partial S_{CH}/\partial R)}{S_{CH}(0)}. \quad (18)$$

Wenn die Ionizität einer Bindung beim Gleichgewichtsabstand Null oder sehr klein ist, wird $(\partial i/\partial R)_0$ also auf Grund des ersten Terms negativ sein, entsprechend einer stärkeren Verschiebung der Bindungselektronen zum H-Atom. Die physikalische Ursache dafür liegt in der abnehmenden Elektro-negativität des C-Atoms bei abnehmendem s-Charakter seines Hybridorbitals.

Ist i_0 dagegen so groß, daß der zweite Term in Gl. (18) ausschlaggebend ist, so werden die Bindungselektronen verstärkt zu demjenigen Atom verschoben, das auch im Gleichgewicht schon die größere Elektronenladung besaß, denn bei gegebenem Unterschied der Coulomb-Integrale ist die Ladungstrennung, d. h. der Übergang der Bindungselektronen zum elektronegativeren Partner, um so stärker ausgeprägt, je kleiner der Absolutwert des Resonanzintegrals ist.

Für die Änderung des gesamten CH-Bindungsmoments ergibt sich also aus den Gln. (11), (12), (13), (15) und (18):

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{CH}}}{\partial R}\right)_0 = e \underbrace{\left\{ (1 - [R_0 - \bar{x}_{\text{CC}}(0)]) \frac{(\partial S_{\text{CH}}/\partial R)_0}{S_{\text{CH}}(0)} \right\}}_A i_0 + e \underbrace{\left\{ \left[(R_0 - \bar{x}_{\text{CC}}(0)) \frac{U_{\text{C}}^{2s} - U_{\text{C}}^{2p}}{2 \beta_{\text{CH}}(0)} - \bar{x}_{\text{CC}}(0) \frac{1 - 2 s_0}{2 s_0 (1 - s_0)} \right] \left(\frac{\partial s}{\partial R}\right)_0 \right\}}_{B(s_0)}. \quad (19)$$

Die Ableitung des CH-Bindungsmoments nach dem CH-Abstand läßt sich demnach also als eine lineare Funktion der Ionizität beim Gleichgewichtsabstand darstellen, wobei der von i_0 unabhängige Parameter eine Funktion des s-Charakters des C-Hybridorbitals und dessen Gradienten ist, während man die Steigung A in erster Näherung als unabhängig von s ansehen kann.

$$(\partial \mu_{\text{CH}}/\partial R)_0 = A i_0 + B(s_0). \quad (20)$$

Experimentell hatten wir bei substituierten Benzolderivaten¹ eine parabolische Abhängigkeit der CH-Intensität vom induktiven Substituentenparameter σ_{I} gefunden, was einer linearen Abhängigkeit von $(\partial \mu/\partial R)_0$ von σ_{I} entspricht. Geht man davon aus, daß der σ_{I} -Wert eines Substituenten und die durch ihn bewirkte Änderung der Ionizität einer benachbarten CH-Bindung einander proportional sind und daß der s-Charakter des C-Hybridorbitals für alle untersuchten Benzolderivate der gleiche ist, so kann man sagen, daß Gl. (20) durch den experimentellen Befund bestätigt wird.

Leider kann man aus dem Experiment keine quantitative Aussage über i_0 treffen, da der Term $B(s_0)$ in Gl. (20) nicht bekannt ist. Aus der Tatsache aber, daß $(\partial \mu/\partial R)_0$ bei einer positiven Änderung der Ionizität, wie sie durch einen Substituenten von der elektronenanziehenden Kraft eines Fluoratoms ($\sigma_{\text{I}} = 0,50$) oder einer Cyangruppe ($\sigma_{\text{I}} = 0,59$) bewirkt wird, nahezu auf Null absinkt, muß man schließen, daß dieser Term bei den Benzolderivaten negativ und wohl nicht allzu groß ist, da er durch relativ geringe Änderungen von i_0 kompensiert werden kann.

Das bedeutet aber nach Gl. (19), daß der aus der Änderung des ionischen Moments stammende erste Term in $B(s_0)$ den die Änderung des atomaren Moments beschreibenden zweiten Term überwiegt.

Setzen wir einmal hypothetisch $(\partial s/\partial R)_0$ gleich Null, so entspricht nach Gl. (20) das Verschwinden der CH-Intensität und damit der CH-Bindungs-

momentableitung einer Umkehrung des Vorzeichens der Ionizität. In diesem Fall läßt sich die Ionizität des Benzols aus dem experimentellen Wert für die Intensität einer CH-Bindung von 960 dark^{1d} mit den Gln. (4) und (19) zu $i_{\text{Bz}} = 0,064$ berechnen [$(\partial S_{\text{CH}}/\partial R)_0/S_{\text{CH}}(0)$ hat mit Slater-Atomorbitalen und den effektiven Kernladungszahlen 3,25 für C und 1,2 für H den Wert $0,805 \text{ \AA}^{-1}$, die Steigung A in Gl. (20) beträgt damit $7,2 \text{ D/\AA}$]. Diese Abschätzung ergibt also eine durchaus vernünftige Größenordnung, wenn auch die negative Ladung des Wasserstoffs ein wenig überbetont zu sein scheint. Dies würde jedoch bei Berücksichtigung eines negativen Term $B(s_0)$ reduziert werden.

Welche Rolle dieser Term tatsächlich spielt, wollen wir im folgenden aus den CH-Intensitäten des Azulens zu erfahren suchen, denn hier wird man eine Konstanz des s-Charakters nicht mehr weiter annehmen können, da die Ringwinkel um ca. 10° nach beiden Richtungen von 120° abweichen.

Experimenteller Teil

Im Infrarotspektrum eines aromatischen Kohlenwasserstoffs wie des Azulens überlagern sich die CH-Valenzschwingungsbanden sämtlicher CH-Bindungen im Bereich von ca. $3000 - 3100 \text{ cm}^{-1}$. Will man also die Intensität einer einzelnen Bande allein bestimmen, so muß man ihre Lage oder die aller anderen CH-Banden durch Deuterierung in den Bereich der CD-Valenzschwingung bei ca. $2240 - 2320 \text{ cm}^{-1}$ verschieben.

Es bestand also die Aufgabe, eine Reihe von gezielt deuterierten Azulenderivaten zu synthetisieren.

Für die Deuterierung in der 1,3-Position wurde der bekannte¹⁰ H-D-Austausch in saurem Milieu (CF_3COOD) herangezogen. Die übrigen deuterierten Azulene wurden nach der Ziegler-Hafnerschen Azulensynthese¹¹ aus deuterierten Vorstufen abgebaut (siehe Abb. 1).

Bei dieser Synthese stammen, wie man sieht, die Protonen des Siebenrings aus dem Pyridin, die des Fünfrings aus dem Cyclopentadien.

Die verschiedenen deuterierten Pyridine sind durch Dehalogenierung der entsprechenden Chlorpyridine mit Zink und Dideuteroschwefelsäure¹² relativ leicht zu-

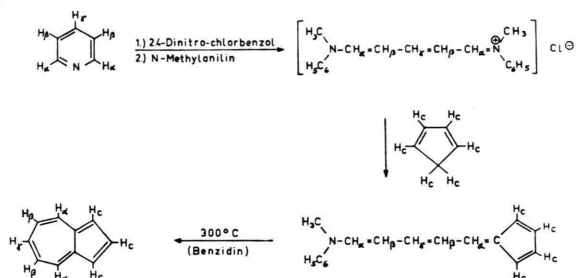


Abb. 1. Schematische Darstellung der Ziegler-Hafnerschen Azulensynthese.

gänglich und auch Cyclopentadien läßt sich auf Grund seiner Acidität unter basischer Katalyse leicht perdeuterieren¹³.

Außerdem erwies sich ein erst während der präparativen Arbeit entdeckter Umstand als sehr wertvoll, nämlich der in saurem Medium ziemlich schnell und sehr spezifisch verlaufende H-D-Austausch der beiden zum Stickstoff β -ständigen Protonen im Pentamethinfarbsalz. Ein ähnlicher Austausch wurde schon von SCHEIBE u. a.¹⁴ an einem Trimethinfarbsalz und von KRAMER¹⁵ an den verwandten Verbindungen Dimethylamino-acrolein und -acrylester beobachtet. Aus dem mit Hilfe dieses Austausches in β,β -Stellung dideutierten Pentamethinfarbsalz wurde Azulend-2(5,7) erhalten und umgekehrt durch Rücktausch des β -Deuteriums im perdeutierten Farbsalz (aus käuflichem Pentadeutero-pyridin) Azulend-3(4,6,8).

Zur Untersuchung der Wirkung elektronensaugender Substituenten auf die besonders interessante 1,3-Stellung wurde noch nach einer Vorschrift von NOZOE¹⁶ 2-Chlorazulen hergestellt, das dann durch H-D-Austausch mit CF_3COOD in sein 1,3-Dideuteroderivat übergeführt wurde.

In Tab. 1 sind alle untersuchten Azulenderivate mit den jeweils erreichten NMR-spektroskopisch bestimmten Deuterierungsgraden aufgeführt.

Die IR-Spektren der untersuchten Substanzen wurden jeweils im CH- (2700–3300 cm^{-1}) und CD-Bereich (2000–2500 cm^{-1}) in verdünnter CCl_4 -Lösung mit einem Beckman-IR9-Gitterspektrometer aufgenommen.

Die Konzentrationen wurden durch Einwaage von Substanz und Lösungsmittel bestimmt, sie betrugen $1-2 \cdot 10^{-2}$ mol/l im CH- und $2-5 \cdot 10^{-2}$ mol/l im CD-Bereich.

Als Küvetten dienten NaCl-Küvetten von 0,5 cm Schichtdicke in beiden Bereichen und Infrasil-Küvetten (Spezialquarzglas, durchlässig bis ca. 2700 cm^{-1}) von 1,000 und 0,500 cm nur im CH-Bereich.

Das Produkt aus Konzentration und Schichtdicke lag somit in allen Fällen zwischen $1,0$ und $2,5 \cdot 10^{-2}$ (mol/l) \cdot cm.

Die Registrierung erfolgte linear in Wellenzahl und Extinktion.

Die Linearität des Kamms und des logarithmischen Potentiometers wurden optimal eingestellt. Die Abwei-

Tab. 1. Aufstellung der synthetisierten deuterierten Azulenderivate und ihrer Deuterierungsgrade.

Nr	Formel	Bezeichnung	Atom-% D in Position				
			2	1,3	4,8	5,7	6
I.		Azulen d-0	-	-	-	-	-
II.		Azulen d-1(2)	67	-	-	-	-
III.		Azulen d-1(6)	-	-	-	-	>98
IV.		Azulen d-2(1,3)	-	95	-	-	-
V.		Azulen d-2(5,7)	-	-	-	88	-
VI.		Azulen d-3(4,6,8)	-	-	95	-	>98
VII.		Azulen d-5(4,5,6,7,8)	-	-	97	77	>98
VIII.		Azulen d-5(1,3,4,6,8)	-	81	95	-	>98
IX.		Azulen d-7(1,3,4,5,6,7,8)	-	92	97	77	>98
X.		2-Chlorazulen	-	-	-	-	-
XI.		2-Chlorazulen d-2(1,3)	-	95	-	-	-

chung in der Extinktion betrug maximal 0,02. Es wurde stets mit anderthalbfachem Spaltprogramm gemessen, die Auflösung im CH-Bereich ist dann ca. 1 cm^{-1} und im CD-Bereich ca. 0,5 cm^{-1} . Damit ist die spektrale Spaltbreite in allen Fällen kleiner als ein Zehntel der Halbwertsbreite der untersuchten Banden, was nach RAMSAY¹⁷ die Bedingung dafür ist, daß die registrierte Bandenform mit der wahren übereinstimmt und nicht mehr eine Funktion der Auflösung des Spektrometers ist. Dies konnte auch experimentell dadurch bestätigt werden, daß mit ein- und zweifachem Spaltprogramm exakt die gleichen Kurven registriert wurden, eine Variation der Auflösung in diesem Bereich also keinen meßbaren Einfluß mehr auf die Bandenform hat. In Abb. 2 und 3 sind die so aufgenommenen Spektren der deuterierten Azulene im CH- und CD-Bereich gezeigt, in Abb. 4 die des 2-Chlorazulens und seines 1,3-Dideuteroderivats.

Die Intensität $A = (1/c l) \int \ln(I_0/I) \nu d\nu$ wurde durch Planimetrieren der Fläche unter der Extinktionskurve und Vergleich mit einer Normfläche bestimmt. Da die Konzentration in mol/l, die Schichtdicke in cm und die Wellenzahl in cm^{-1} gemessen wurden, ergibt sich für die Intensität die Dimension $1/\text{mol} \cdot \text{cm}^2$ oder $10^3 \cdot \text{cm}$.

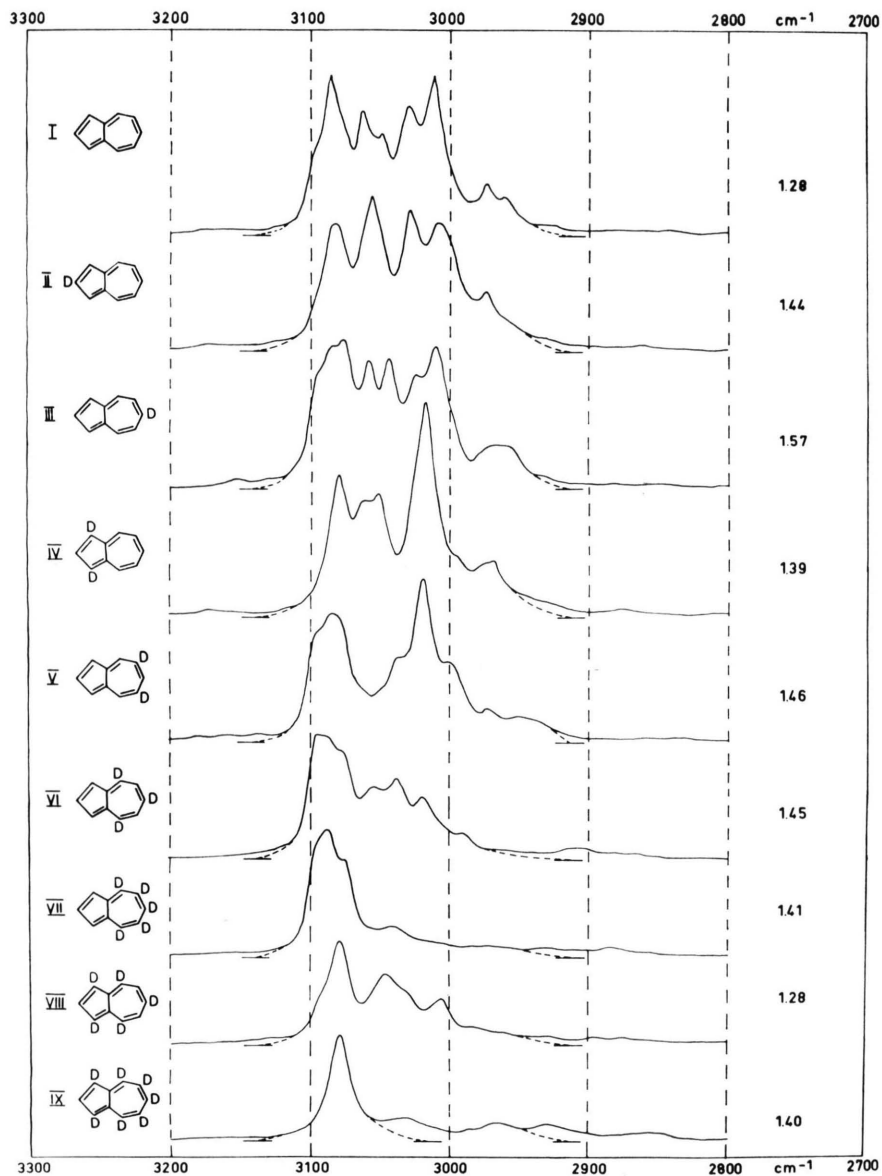
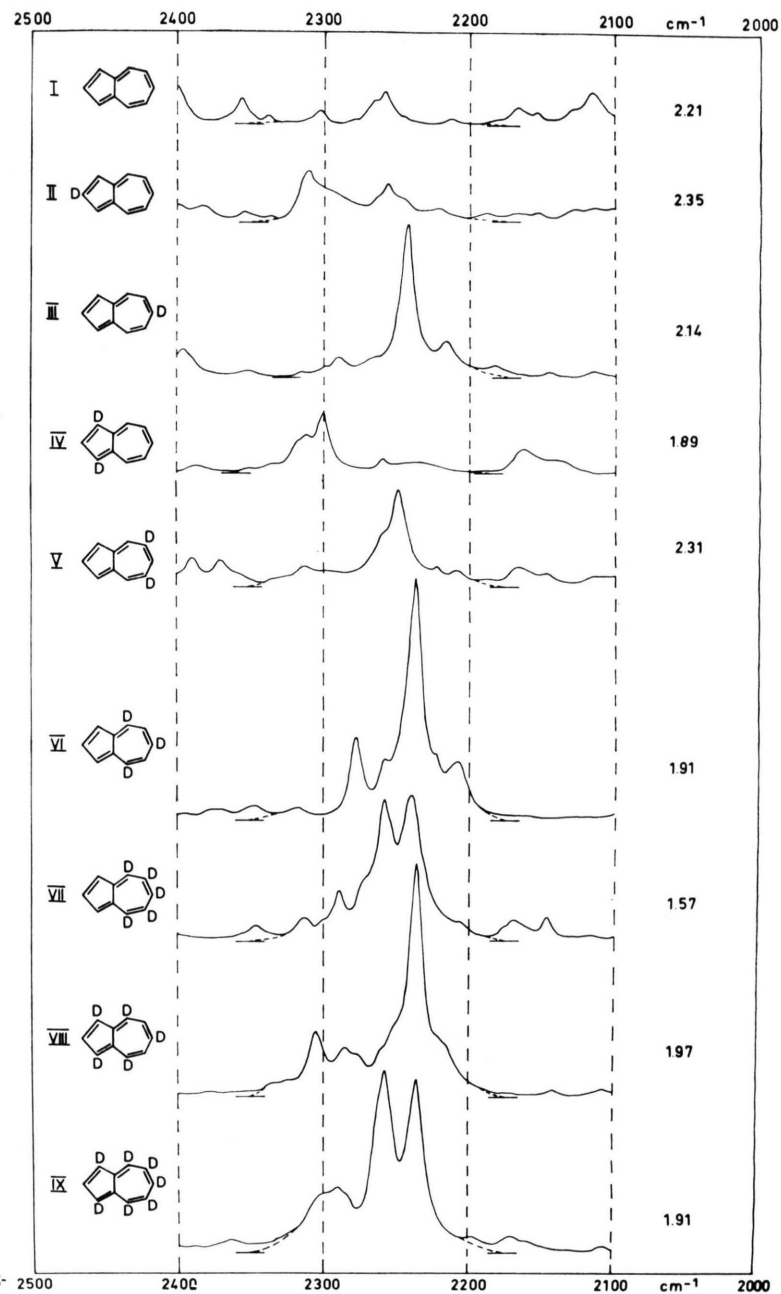


Abb. 2. IR-Spektren der deuterierten Azulenderivate im CH-Valenzbereich. Die Zahlen rechts am Rand geben das Produkt aus Konzentration und Schichtdicke $\cdot 10^2$ der gezeigten Aufnahme an.

Abb. 3. IR-Spektren der deuterierten Azulenderivate im CD-Valenzbereich. Die Zahlen rechts am Rand geben das Produkt aus Konzentration und Schichtdicke $\cdot 10^2$ der gezeigten Aufnahme an. →



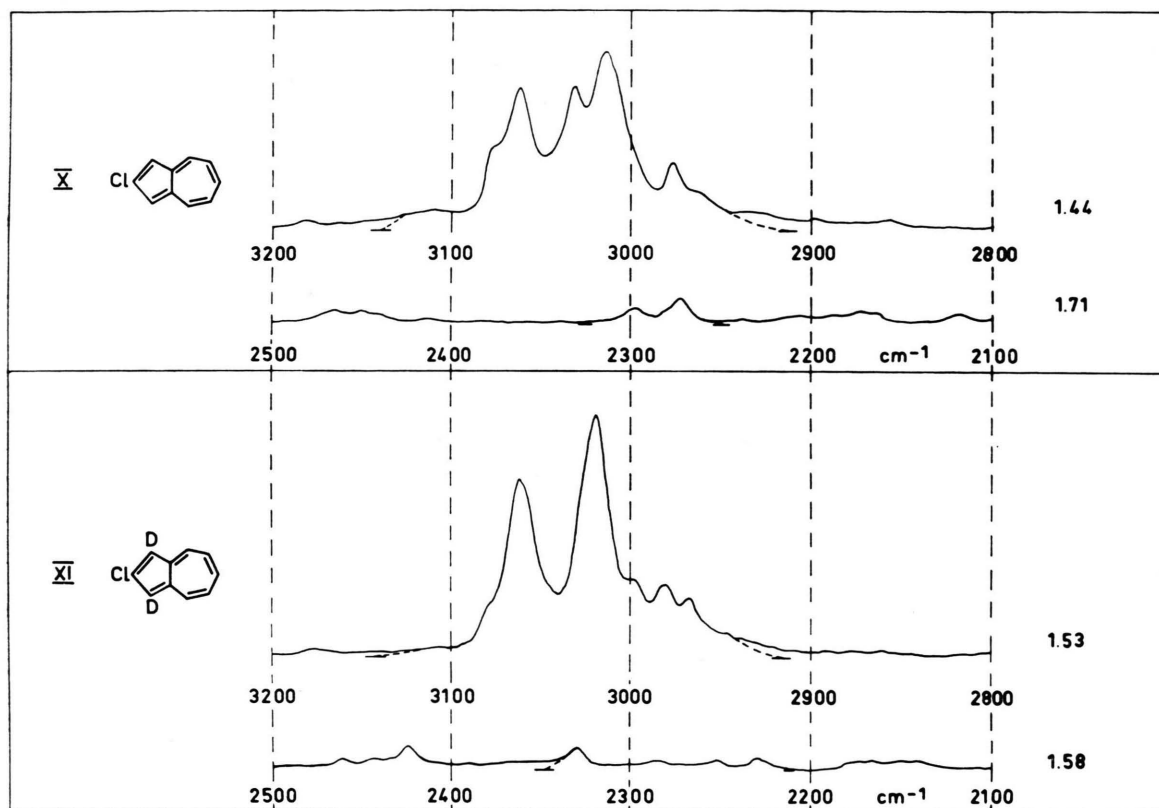


Abb. 4. IR-Spektren des 2-Chlorazulens und des 1,3-Dideutero-2-Chlorazulens im CH- und CD-Valenzbereich. Die Zahlen rechts am Rand geben das Produkt aus Konzentration und Schichtdicke $\cdot 10^2$ der gezeigten Aufnahme an.

/mol, für die sich international die Bezeichnung „dark“ eingebürgert hat¹⁸.

Die Wahl des Untergrunds und der Integrationsgrenzen sind in den Abb. 2–4 jeweils angegeben. Wegen der nicht auszuschaltenden Willkür bei der Festlegung des Untergrunds und der Integrationsgrenzen sind die Absolutwerte der Intensitäten nur auf schätzungsweise $\pm 15\%$ genau, die Reproduzierbarkeit bei einmal festgelegten Grenzen ist jedoch sehr gut. Es wurden von jeder Substanz in beiden Bereichen mindestens fünf Spektren aufgenommen und die Standardabweichung lag in allen Fällen unter 1%, oft sogar unter 0,5%, wie aus der 2. und 5. Spalte von Tab. 2 ersichtlich ist. Nur die Werte für die CD-Intensität des 2-Chlorazulens und des 1,3-Dideutero-2-Chlorazulens sind wegen ihrer geringen Größe nur aus einer einzelnen Aufnahme bestimmt worden und daher nur Orientierungswerte.

In der ersten und vierten Spalte von Tab. 2 sind die gemessenen Intensitätswerte aufgeführt (alle Intensitätsangaben in dark).

In der dritten und sechsten Spalte dieser Tabelle sind die auf einen Deuterierungsgrad von 100% korrigierten Intensitäten A^{100} angegeben. Der Fehler dieser korrigierten Intensitäten ist etwas größer als der der gemessenen, da in ihnen noch der Fehler bei der Be-

stimmung des Deuterierungsgrades enthalten ist, der auch ca. $\pm 3\%$ beträgt.

Nach der ersten Intensitätssummenregel von CRAWFORD¹⁹ sollte die Summe der CH- und CD-Intensitäten, jeweils geteilt durch das Quadrat der Wellenzahl, oder, wenn man alles auf die Intensität im CH-Bereich bezieht, die Summen der CH-Intensität und der mit dem Quotienten der Wellenzahlquadrate von CH- und CD-Bereich multiplizierten CD-Intensität konstant sein. Als mittlere Wellenzahlen wurden für den CH-Bereich 3050 cm^{-1} und für den CD-Bereich 2270 cm^{-1} angenommen. Der Quotient ihrer Quadrate ist gerade 1,8. Die mit 1,8 multiplizierten CD-Intensitäten sind in Spalte 7 von Tab. 2 aufgeführt. In der achten Spalte schließlich finden sich die Summen der korrigierten CH- und CD-Intensitäten.

Wie man sieht, ist die Intensitätssummenregel nur in erster Näherung erfüllt. Die Abweichungen betragen bis zu 7% vom Mittelwert. Diese Diskrepanzen sind in erster Linie darauf zurückzuführen, daß in beiden Bereichen eine Anzahl Ober- und Kombinationsschwingungen mitintegriert werden, deren Intensitäten sicher nicht isotopeninvariant sind.

Die Intensität der einzelnen CH- bzw. CD-Schwingungen an den verschiedenen Positionen des Azulens wurde nun durch Differenzbildung aus den korrigierten

Tab. 2. Gemessene und korrigierte Intensitäten der deuterierten Azulene im CH- und CD-Bereich (in dark).

Nr.	Substanz	A_{CH}^{gem}	$\sigma(\%)$	A_{CH}^{100}	A_{CD}^{gem}	$\sigma(\%)$	A_{CD}^{100}	$1,8 \cdot A_{CD}^{100}$	Σ
I	Azulen-d0	7380	0,25	7380	290	0,80	290	520	7900
II	Azulen-d1 (2)	6580	0,50	6180	770	0,95	1005	1810	7990
III	Azulen-d1 (6)	6290	0,35	6290	1130	0,60	1130	2030	8320
IV	Azulen-d2 (1, 3)	6500	0,75	6460	730	0,90	750	1350	7810
V	Azulen-d2 (5, 7)	5770	0,70	5550	1010	1,00	1110	2000	7550
VI	Azulen-d3 (4, 6, 8)	4190	0,40	4080	2350	0,50	2415	4350	8430
VII	Azulen-d5 (4, 5, 6, 7, 8)	2940	0,85	2510	2930	0,30	3140	5640	8150
VIII	Azulen-d5 (1, 3, 4, 6, 8)	3600	0,70	3350	2715	0,95	2870	5160	8510
IX	Azulen-d7 (1, 3, 4, 5, 6, 7, 8)	2180	0,60	1640	3265	0,60	2480	6260	7900
IX	Azulen-d7 (1, 3, 4, 5, 6, 7, 8)	1420	0,60						
X	2-Chlorazulen	4760	0,25	4760	~ 200	—	~ 200	~ 360	~ 5120
XI	2-Chlorazulen-d2 (1, 3)	4575	0,50	4570	~ 330	—	~ 335	~ 660	~ 5230

Gesamtintensitäten A_{CH}^{100} bzw. A_{CD}^{100} ermittelt. So ergibt sich z. B. die Einzelintensität der CH-Schwingung in der 2-Stellung aus dem Unterschied der Gesamtintensitäten von Azulen und Azulen-d1 (2).

Tab. 3. Einzelintensitäten der CH- bzw. CD-Schwingungen an den verschiedenen Positionen im Azulen und 2-Chlorazulen (in dark).

Position	aus Differenz	A_{CH}	A_{CD}
2	I—II	1200 ± 40	1290 ± 20
1, 3	I—IV	460 ± 30	415 ± 10
1, 3	VI—VIII	365 ± 15	405 ± 30
1, 3	VII—IX	435 ± 15	310 ± 25
4, 8	III—VI	1105 ± 20	1160 ± 15
5, 7	I—V	915 ± 25	740 ± 10
5, 7	VI—VII	785 ± 15	645 ± 15
5, 7	VIII—IX	855 ± 15	555 ± 35
6	I—III	1090 ± 30	1510 ± 15
1, 3 in 2-Chlor- azulen	X—XI	85 ± 15	150
Benzol		960 ± 35^{21}	

Die so bestimmten Einzelintensitäten sind in Tab. 3 aufgeführt, jeweils mitangegeben sind die beiden Derivate, aus deren Intensitätsdifferenz sie gewonnen wurden. In der 1,3- und 5,7-Stellung gab es dazu jeweils drei Möglichkeiten, die jedoch deutlich verschiedene Ergebnisse liefern. Auch stimmen die aus den CH- und CD-Spektren gewonnenen Einzelintensitäten in den meisten Fällen nicht sehr gut überein.

Diese Diskrepanzen können nicht allein durch die Ungenauigkeit der Messung erklärt werden, wie die in Tab. 3 mitaufgeführten Standardabweichungen zeigen. Selbst wenn man den durch die Unsicherheit des Deuterierungsgrades hereingebrachten Fehler mitberücksichtigt, ergibt sich höchstens eine Verdoppelung dieser Werte. Die Hauptursache für diese Abweichungen liegt vielmehr darin, daß der Intensitätsbeitrag von Ober- und Kombinationsschwingungen bei den verschiedenen deuterierten Azulenderivaten nicht gleich ist, sondern von Derivat zu Derivat schwankt. Trotz dieser Schwankungen, die eine Angabe exakter Zahlenwerte

unmöglich machen, ergibt sich qualitativ ein klarer Trend.

Die Einzelintensitäten der verschiedenen Positionen im Azulen alternieren um den Standardwert von Benzol, in den geradzahlgigen Positionen 2, 4, 8 und 6 sind sie größer, in den ungeradzahlgigen 1, 3 und 5, 7 geringer als im Benzol, wobei die Abnahme in der 1,3-Stellung besonders stark ausgeprägt ist. In der 1,3-Stellung des 2-Chlorazulens nimmt die Intensität noch weiter ab und geht fast auf Null zurück.

Um dennoch numerische Richtwerte für die folgende Diskussion zu haben, soll in Zukunft nur auf die aus den CH-Intensitäten bestimmten Einzelintensitäten Bezug genommen werden, die aus einigen Gründen genauer zu sein scheinen als die aus den CD-Intensitäten bestimmten.

1. Die Schwankungen der drei Werte für die 1,3- und 5,7-Stellung untereinander sind im CH-Bereich geringer als im CD-Bereich.
2. Summiert man die Einzelintensitäten des CH-Bereichs auf (Mittelwerte für die 1,3- und 5,7-Stellung), so bleibt ein Rest von ca. 300 dark zur Gesamtintensität des undeuterierten Azulens, den man als Intensität der in diesem Bereich vorkommenden Ober- und Kombinationsschwingungen interpretieren kann. Die durch diese Schwingungen beim undeuterierten Azulen im CD-Bereich erzeugte Intensität beträgt 520 dark, ihr Anteil im CH-Bereich ist also deutlich geringer.
3. Bisher war immer nur pauschal von Ober- und Kombinationsschwingungen die Rede. Nach genauen Analysen des IR-Spektrums des Azulens^{3,20} handelt es sich im CH-Bereich aber vor allem um Oberschwingungen der CC-Valenzschwingungen der aromatischen Ringe, im CD-Bereich dagegen um Kombinationen von CH-in-plane-Deformationsschwingungen. Als Deformationsschwingungen sollten sie empfindlicher auf die durch die Deuterierung bewirkte Massenänderung reagieren, zumal an ihnen ja das H- bzw. D-Atom unmittelbar beteiligt ist.

Man erhält also folgende Richtwerte für die Einzelintensitäten der CH-Valenzschwingungen an den ver-

schiedenen Positionen des Azulens:

- in 2 -Stellung: ca. 1200 dark,
- in 1,3-Stellung: ca. 420 dark,
- in 4,8-Stellung: ca. 1100 dark,
- in 5,7-Stellung: ca. 850 dark,
- in 6 -Stellung: ca. 1100 dark.

Die hohe Intensität in der 2-Stellung wird noch durch die Intensität des Azulens-d7 (1, 3, 4, 5, 6, 7, 8) von 1420 dark bestätigt, die ja, bis auf den Anteil der Oberschwingungen, allein durch die CH-Valenzschwingung dieser Position hervorgerufen wird.

Zum Schluß dieses Abschnitts sei noch kurz die Frage nach der Zuordnung der Banden im CH-Bereich zu bestimmten Valenzschwingungen erörtert. Wenn man die aromatische CH-Valenzschwingung als mechanisch lokalisiert ansieht, sollte man erwarten, daß bei Deuterierung einer bestimmten Position des Azulens, nur eine, dieser Stellung zugehörige Bande im Spektrum des deuterierten Azulens fehlt, und man auf diese Weise aus den Spektren der dargestellten Deuteroazulene eine eindeutige Zuordnung sämtlicher Banden im CH-Valenzbereich erhalten kann.

Es hat sich jedoch schon in früheren Arbeiten²¹ gezeigt, daß die aromatischen CH-Valenzschwingungen mit Ober- und Kombinationsschwingungen des Moleküls, die derselben Symmetrieklasse angehören, in Fermi-Resonanz treten. Diese Fermi-Resonanz verändert zwar die Gesamtintensität des CH-Bandenkomplexes nicht, macht aber eine exakte Zuordnung bestimmter Peaks zu bestimmten CH-Valenzschwingungen unmöglich. Dies zeigt sich auch wieder beim Azulen, wie man der Abb. 2 entnehmen kann; Deuterierung einer bestimmten Position bringt nicht eine bestimmte Bande zum Verschwinden, sondern verändert mehr oder weniger die gesamte Struktur des CH-Bandenkomplexes.

Man kann nur qualitativ aus den Banden der deuterierten Azulene schließen, daß die Frequenzen der Fünfring-CH-Bindungen am kurzwelligen Ende des Spektrums um 3080 cm^{-1} , die der 5,7-Stellung in der Mitte, etwa bei 3050 cm^{-1} , und die der 4,8 und 6-Stellung am langwelligen Ende bei ca. 3020 cm^{-1} liegen. Diese

Deutung wird durch die Spektren der deuterierten Azulene im CD-Valenzbereich (s. Abb. 3) und die des 2-Chlorazulens und seines Dideutero-derivats (s. Abb. 4) bestätigt. Nur die Lage der CH-Valenzschwingung der 2-Position läßt sich aus dem Spektrum des Azulens-d7 (1, 3, 4, 5, 6, 7, 8) exakt zu 3079 cm^{-1} angeben.

Schließlich wurden noch die $\text{C}^{13}\text{-H}$ -Kopplungskonstanten aus den Satelliten des Protonenresonanzspektrums bestimmt. Abbildung 5 zeigt die mit dem Spektrenspeicher C 1024 der Firma Varian gewonnenen Satellitenspektren des Azulens.

Leider konnte für jedes Signal nur jeweils ein Satellit aufgezeichnet werden, der bei tieferem Feld für die Protonen 4, 8 und 2, und der bei höherem Feld für die restlichen Protonen.

Der andere liegt jeweils unter oder doch zu nahe an einer Hauptbande, um auf diese Weise gemessen werden zu können. Die Spektren in Abb. 5 sind das Ergebnis von je 50 Durchläufen bei einer Konzentration von 15 Mol-% in CS_2 .

Bei den schraffierten Peaks links handelt es sich wahrscheinlich um Seitenbänder, da sie in einem zweiten Lauf bei anderer Spinfrequenz des Proberöhrchens ihre Lage veränderten. Der kleine schraffierte Peak rechts im Triplet des 6-Protons ist möglicherweise einem intensitätsschwachen Kombinationsübergang des Hauptspektrums zuzuordnen.

Der Abstand zweier einander entsprechender Peaks im Haupt- und Satellitenspektrum ist gleich der Hälfte der gesuchten $\text{C}^{13}\text{-H}$ -Kopplungskonstanten. Das Ergebnis der Auswertung ist in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. $\text{C}^{13}\text{-H}$ -Kopplungskonstanten im Azulen.

Position	$\text{C}^{13}\text{-H}$ -Kopplungskonstanten (cps)	
	diese Arbeit	SPIESECKE, SCHNEIDER ²²
2	162	183
1, 3	169	165
4, 8	151	158
5, 7	157	161
6	151	158
Benzol	159 ⁴¹ , 158,4 ⁴²	

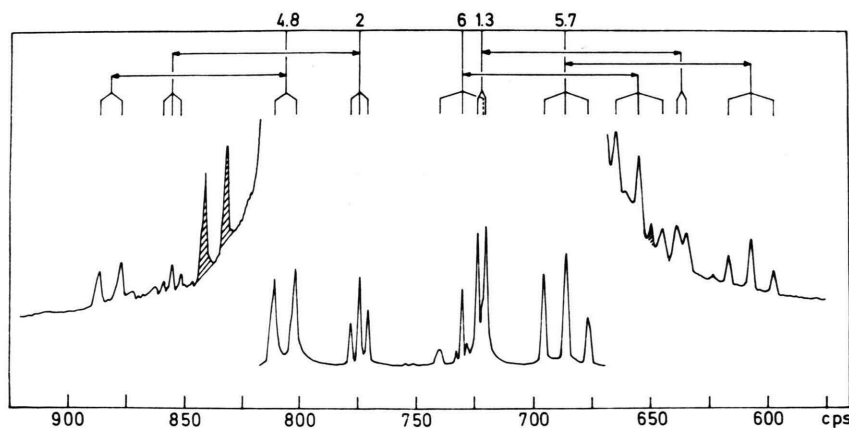


Abb. 5.
100 MHz-Protonenresonanzspektrum (Hauptspektrum) des Azulens und die durch Time-Averaging gewonnenen C^{13} -Satellitenspektren (Frequenzwerte bezogen auf TMS).

Die Kopplungskonstanten sind auf etwa ± 2 cps genau. Der Hauptfehler entsteht bei der Ausgabe der gespeicherten Satellitenspektren, deren Startpunkt nur auf ca. $\pm 0,3$ cps zu reproduzieren ist. In der Literatur finden sich für das Azulen bisher nur die aus C^{13} -NMR-Spektren gewonnenen C^{13} -H-Kopplungskonstanten von SPIESECKE und SCHNEIDER²², die von den hier gemessenen z. Tl. erheblich abweichen (s. Tab. 4). Doch sind die in dieser Arbeit gemessenen Werte sicher zuverlässiger, da die Werte von Spiesecke und Schneider wahrscheinlich auf einer falschen Zuordnung beruhen und die Autoren selbst auf Grund der großen experimentellen Schwierigkeiten den Fehler ihrer Messung auf $\pm 15\%$ schätzen.

Diskussion

Die CH-Intensitäten in der 2-Position und im Siebenring des Azulens weichen nur bis zu maximal 20% von der CH-Intensität des Benzols ab. Man kann daher wohl ohne weiteres davon ausgehen, daß das Vorzeichen von $(\partial\mu/\partial R)_0$ in diesen Positionen noch das gleiche ist wie im Benzol, nämlich negativ.

Nur in der 1,3-Position ist die CH-Intensität soweit abgesunken, daß $(\partial\mu/\partial R)_0$ möglicherweise das Vorzeichen gewechselt haben könnte.

Diese Frage läßt sich aber auf Grund der Darlegungen im ersten Abschnitt leicht entscheiden, indem man einen elektronensaugenden Substituenten in der 2-Stellung des Azulens einführt. Ein solcher Substituent erhöht die Ionizität und damit den Wert von $(\partial\mu/\partial R)_0$ in den benachbarten 1,3-CH-Bindungen. Ist der Gradient des CH-Moments also im unsubstituierten Azulen schon positiv, muß die CH-Intensität nach Substitution ansteigen, ist er noch negativ, muß die Intensität absinken. Wie die experimentellen Ergebnisse am 2-Chlorazulen zeigen, ist das zweite der Fall. Also ist auch in der 1,3-Stellung, wie im Benzol und an den anderen Positionen des Azulens, $(\partial\mu/\partial R)_0$ noch negativ.

Wir kommen nun zu der Frage, inwieweit der von der Hybridisation abhängige Term $B(s_0)$ in Gl. (20) die CH-Bindungsmomentableitung und damit die CH-Intensität beeinflusst.

Geht man davon aus, daß die Bindungswinkel im Fünfring des Azulens in der Größenordnung von 110° , die im Siebenring bei etwa $127-130^\circ$ liegen (s. Tab. 5), so sollten die CH-Bindungen im Fünfring mehr und im Siebenring weniger s-Charakter haben als im Benzol. Wenn der Term $B(s_0)$ also sehr stark mit der Hybridisation variiert, sollte man

erwarten, daß die CH-Intensitäten des einen Ringes größer und die des anderen geringer sind als die Standardintensität des Benzols.

Nun lassen aber die experimentellen Ergebnisse keine derartige Abhängigkeit von der Hybridisation erkennen, in beiden Ringen finden sich Intensitätswerte sowohl oberhalb als auch unterhalb des Standardwerts. Die CH-Intensitäten der beiden Fünfringpositionen, deren Bindungswinkel nur um wenige Grade voneinander abweichen, zeigen die höchste und niedrigste im Azulen vorkommende CH-Intensität.

Man kann daraus nur schließen, daß auch beim Azulen, wie bei den bisher untersuchten benzoiden Aromaten, die Unterschiede in den CH-Intensitäten auf unterschiedliche Ionizitäten der CH-Bindungen beruhen und die Variation von $B(s_0)$ mit der Hybridisation allenfalls die Rolle einer Korrekturgröße spielt.

Um festzustellen, wie groß dieser sekundäre Effekt der Hybridisation tatsächlich ist, müßte man aber die CH-Ionizitäten auf eine von den CH-Intensitätsmessungen unabhängige Methode erhalten, z. B. indem man sie theoretisch berechnet.

Nimmt man andererseits versuchsweise an, der Term $B(s_0)$ sei für alle in Frage kommenden Hybridisationsgrade konstant, so ist nach Gl. (20) die CH-Bindungsmomentableitung eine lineare Funktion von i mit einer Steigung von ca. 7,2. Findet man also eine lineare Beziehung mit einer vergleichbaren Steigung zwischen den experimentellen $(\partial\mu/\partial R)_0$ -Werten und den berechneten Ionizitäten, wäre das eine indirekte Bestätigung der Hypothese $B(s_0) = \text{const.}$

Wir wollen im folgenden die Ionizitäten der CH- und CC-Bindungen des Azulens nach dem CNDO/2-Verfahren berechnen^{**} und prüfen, ob sich eine Korrelation mit den experimentellen Werten ergibt.

Ein solcher Vergleich ist nicht ohne weiteres möglich, denn unsere Interpretation geht von der Vorstellung vollständig lokalisierter CH-Bindungen aus, während die CNDO-Rechnung delokalisierte Molekülorbitale liefert.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, haben wir nach dem von TRINDLE und SINANOGLU²³ vorgeschlagenen Bond-Index-Verfahren aus den Elementen der CNDO/2-Bond-Order-Matrix die Hybridisa-

^{**} Wir benutzten das QCPE-Programm Nr. 91 auf der IBM 7040-Rechenanlage des Rechenzentrums der Universität Freiburg.

tionsparameter berechnet, die sich aus einer nachträglichen Lokalisierung der CNDO/2-Molekülorbitale ergeben.

Mit Hilfe dieser Hybridisationsparameter und der von POPLE² angegebenen Beziehung:

$$P_{kl} = \sum_{\mu, \nu} O_{k\mu} O_{l\nu} P_{\mu\nu} \quad (21)$$

lassen sich aus den Ladungsdichten $P_{\mu\mu}^A$ und Bindungsordnungen $P_{\mu\nu}^A$ eines C-Atoms in der CNDO/2-Bond-Order-Matrix mit der üblichen Basis von $2s$, $2p_{x,y,z}$ -Orbitalen die entsprechenden Elemente P_{kk}^A und P_{kl}^A dieses C-Atoms in einer Basis hybridisierter Kohlenstoff-Atomorbitale, die aus ersteren durch die Transformation $\chi_k = \sum_{\mu} O_{k\mu} \chi_{\mu}$ hervorgegangen sind, erhalten.

Die so gewonnenen Ladungsdichten gehören zu weitgehend lokalisierten Molekülorbitalen und sind den Koeffizientenquadraten $2c_i^2$ unseres einfachen Modells vergleichbar. In beiden Fällen tragen die Atome die gesamte Elektronenladung, da bei beiden die Überlappung vernachlässigt wurde.

Die Summe der Ladungsdichten zweier miteinander eine σ -Bindung bildende Orbitale

$$\sum_{kl}^{AB} = P_{kk}^A + P_{ll}^B,$$

die man bei diesem Vorgehen erhält, ist nur geringfügig von 2 verschieden, maximal $\pm 1\%$ in den CH- und den peripheren CC-Bindungen und ca. $-2,5\%$ in der transannularen CC-Bindung (vgl. Abb. 8).

Die Annahme lokalisierter Bindungen für das σ -Elektronengerüst des Azulens (und natürlich auch anderer planarer aromatischer Kohlenwasserstoffe) ist also auf Grund der Ergebnisse der CNDO/2-Rechnung weitgehend gerechtfertigt.

Die geringfügige Abweichung von der vollständigen Lokalisation der σ -Bindungen berücksichtigen wir bei der Berechnung der Ionizität, indem wir die

Differenz der Ladungsdichten der beiden beteiligten Atomorbitale $\Delta_{kl}^{AB} = P_{kk}^A - P_{ll}^B$ nicht durch 2, sondern durch ihre Summe dividieren:

$$i_{kl}^{AB} = (P_{kk}^A - P_{ll}^B) / (P_{kk}^A + P_{ll}^B) = \Delta_{kl}^{AB} / \sum_{kl}^{AB}. \quad (22)$$

Über die genaue geometrische Struktur des Azulens liegen bisher in der Literatur ziemlich divergierende Angaben vor, besonders was die Bindungswinkel betrifft (s. Tab 5).

Während alle Untersuchungen darin übereinstimmen, daß im Fünfring der Bindungswinkel an C1 und C3 kleiner ist als an C2 und nur über Größe des Unterschieds Divergenzen bestehen, ist für den Siebenring selbst die Reihenfolge der Bindungswinkel strittig. Nach der Elektronenbeugungsuntersuchung von BASTIANSEN u. a.²⁴ sind die Winkel an C1, 3 und C2 nur um $1,2^\circ$ verschieden und die Abfolge im Siebenring ist $\angle C6 > \angle C5, 7 > \angle C4, 8$ mit einer Spannweite von $2,9^\circ$. Dagegen beträgt der Unterschied der beiden Fünfringwinkel nach der Röntgen-Strukturanalyse des Azuleneinkristalls von ROBERTSON u. a.²⁵ $11,6^\circ$ und die Reihenfolge im Siebenring ist $\angle C5, 7 > \angle C4, 8 > \angle C6$ mit einer Spannweite von $8,5^\circ$. PAWLEY²⁶ erhielt, ebenfalls durch Röntgen-Strukturanalyse des Azuleneinkristalls, völlig andere Werte.

Die Röntgen-Strukturuntersuchungen haben den Nachteil, daß das Azulenmolekül im Kristall offensichtlich sehr stark aus der C_{2v} -Symmetrie verzerrt ist, die es im Gaszustand besitzt²⁷ (in Tab. 5 sind daher die Mittelwerte einander bei C_{2v} -Symmetrie entsprechender Winkel aufgeführt).

Weit geringer scheint diese Verzerrung in Kristallen zu sein, in denen die einzelnen Azulenmoleküle weiter voneinander entfernt sind, wie im Charge-Transfer-Komplex mit s-Trinitrobenzol (HANSON²⁸) oder im Kristall der 1,3-Azulen-dipropionsäure (AMMON und SUNDARALINGAM²⁹).

Tab. 5. Nach verschiedenen Methoden erhaltene Bindungswinkel im Azulen (E =Elektronenbeugung, R =Röntgen-Strukturanalyse, CT=Charge-Transfer-Komplex Azulen/s-Trinitrobenzol, ADP=Azulen-1,3-dipropionsäure).

Bindungswinkel (in Grad)	E^{24}	R^{25}	R^{26}	R von CT ²⁸	R von ADP ²⁹
an C 2	110,0	115,6	120,0	110,2	111,5
an C 1, 3	108,8	104,05	106,5	108,6	107,05
an C 9, 10 (Fünfring)	106,2	108,0	108,5	106,3	107,2
an C 9, 10 (Siebenring)	128,6	127,75	128,0	127,4	126,7
an C 4, 8	127,3	126,8	126,5	128,8	130,05
an C 5, 7	129,0	133,0	130,0	129,05	127,95
an C 6	130,2	124,5	130,0	129,5	130,2

Position	CH-Int. (dark)	$(\partial\mu/\partial R)_0$ (D/Å)	i_{ber} mit Struktur: B. R. A.S.
2	1200	-0,513	-0,0116 -0,0257 -0,0183
1, 3	420	-0,304	-0,0039 +0,0077 +0,0043
4, 8	1100	-0,491	+0,0029 +0,0028 -0,0024
5, 7	850	-0,432	-0,0003 -0,0118 +0,0034
6	1100	-0,491	-0,0014 +0,0032 -0,0032
Benzol	960	-0,46	-0,0031
Bn. 2, 6	120	-0,160	+0,0108
Bn. 3, 5	420	-0,304	+0,0018
Bn. 4	420	-0,304	+0,0026
Py. 2, 6	1750	-0,620	-0,0095
Py. 3, 5	350	-0,277	+0,0057
Py. 4	600	-0,363	-0,0004

Tab. 6. Gegenüberstellung der aus den CH-Intensitäten bestimmten und den berechneten CH-Ionizitäten des Azulens (für verschiedene geometrische Strukturen), Benzols, Benzonitrils (Bn.) und Pyridins (Py).

Die Bindungswinkel des Azulens im Charge-Transfer-Komplex stimmen im wesentlichen mit denen der Elektronenbeugungsuntersuchung überein, während bei der Azulen-1,3-dipropionsäure die Reihenfolge der Bindungswinkel im Siebenring $\angle C6 \approx \angle C4, 8 > \angle C5, 7$ ist und der Unterschied der Fünfringwinkel $4,5^\circ$ beträgt.

Der Berechnung der Ionizitäten der CH-Bindungen nach dem CNDO/2-Verfahren haben wir nun die drei Strukturen von Bastiansen, Robertson und Ammon und Sundaralingam, abgekürzt, B., R. und A. S., zugrunde gelegt.

Auf Grund der berechneten Energien konnte nicht entschieden werden, welche Struktur bevorzugt ist,

da sich das Azulen nach der CNDO/2-Rechnung bezüglich einer Variation der Ringwinkel in einer sehr flachen Potentialmulde bewegt. Die Unterschiede der berechneten Gesamtenergien lagen in der Größenordnung von $10^{-4}\%$. Die berechneten Ionizitäten sind in Tab. 6 zusammengestellt. Wie man sieht, besteht zwischen den berechneten CH-Ionizitäten für die ersten beiden Strukturen und dem CH-Bindungsmomentgradienten keine vernünftige Korrelation. Dagegen erhält man, wie Abb. 6 zeigt, mit der Struktur A. S. zwei Geraden gleicher Steigung für den Fünf- und Siebenring. Diese liegen oberhalb und unterhalb einer Geraden gleicher Steigung durch den Punkt für Benzol.

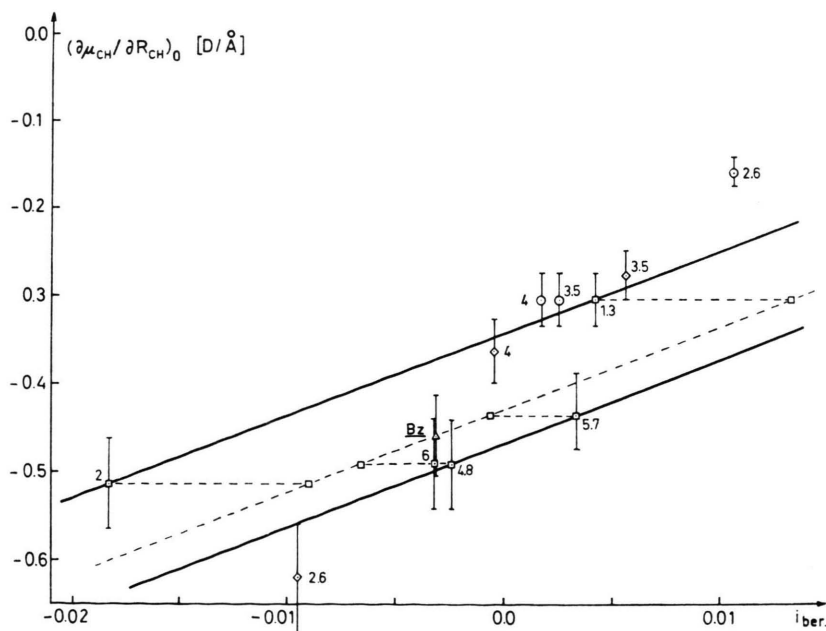


Abb. 6. Auftragung der aus den CH-Intensitäten nach Gl. (4) berechneten CH-Bindungsmomentgradienten gegen die mit dem CNDO/2-Verfahren berechneten CH-Ionizitäten (\square : Azulen mit Struktur A.S., \triangle : Benzol, \circ : Benzonitril, \diamond : Pyridin).

Die Struktur von Ammon und Sundaralingam scheint demnach die wirkliche Struktur des freien Azulenmoleküls am besten wiederzugeben, in der also die Winkel an C1, 3 deutlich kleiner als der an C2 und die Winkel an C4, 8 und C6 untereinander etwa gleich und größer als der an C5, 7 sein sollten.

Dieser Befund wird durch die C^{13} -H-Kopplungskonstanten des Azulens bestätigt (s. u.).

In Tab. 6 und Abb. 6 sind außerdem die unter Zugrundelegung der von BAK u. a. angegebenen Strukturen^{30, 31} nach dem CNDO/2-Verfahren berechneten CH-Ionizitäten des Benzonitrils und Pyridins und deren von uns gemessenen CH-Intensitäten aufgeführt.

Die Steigung der beiden Geraden für das Azulen in Abb. 6 beträgt 9,2, in recht guter Übereinstimmung mit dem aus unserem Modell erhaltenen Wert von 7,2.

Diese gute Übereinstimmung ist jedoch mehr oder weniger Zufall. Zum Beispiel ergeben sich aus den Wertepaaren für Benzol und o-Benzonitril bzw. o-Pyridin Steigungen von 21,6 bzw. 25,0.

Die Korrelation zwischen den aus den CH-Intensitäten erhaltenen CH-Bindungsmomentgradienten und den nach dem CNDO/2-Verfahren berechneten CH-Ionizitäten ist also a) ziemlich schlecht, hat aber b) das richtige Vorzeichen und ist c) bis zu einem Faktor vier größer als nach der Theorie zu erwarten, d. h. die Variation der CNDO-Ionizitäten ist zu gering.

Diese Diskrepanz kann zwei Ursachen haben: Entweder das CNDO/2-Verfahren ist noch zu unvollkommen, um die Ionizität von σ -Bindungen quantitativ richtig wiederzugeben, oder es ist dazu in der Lage, aber unser Modell ist falsch und es besteht gar keine einfache Beziehung zwischen Bindungsmomentgradient und Ionizität. In diesem Fall sollte man aber vernünftige Werte für $(\Delta\mu_{\text{ges}}/\Delta R)_0$ aus der CNDO-Rechnung erhalten, wenn man den Abstand einer bestimmten CH-Bindung schrittweise verändert. Wir haben daher für Benzol, die drei verschiedenen Positionen des Benzonitrils und Pyridins und die fünf verschiedenen Positionen des Azulens (mit der Struktur von Bastiansen) je zwei Rechnungen durchgeführt, bei denen der Abstand der betreffenden CH-Bindung um 0,05 Å aufgeweitet bzw. verkürzt war.

Von diesen insgesamt 12 Positionen ergaben sechs den gleichen Wert von $-1,0 \text{ D/Å}$ für $(\Delta\mu_{\text{ges}}/\Delta R)_0$.

nämlich Benzol, 3- und 4-Benzonitril, 4-Pyridin und 4,8- und 6-Azulen, die restlichen wichen nur geringfügig von diesem Wert ab: $-0,83 \text{ D/Å}$ für 2-Benzonitril, $-1,16 \text{ D/Å}$ für 2-Pyridin, $-0,9 \text{ D/Å}$ für 3-Pyridin, $-1,2 \text{ D/Å}$ für 2-Azulen, $-1,12 \text{ D/Å}$ für 1,3-Azulen und $-0,85 \text{ D/Å}$ für 5,7-Azulen.

Da sich bei den kleinen Variationen des CH-Abstandes das berechnete Gesamtmoment nur in der letzten ausgegebenen Stelle ändert, sind diese Dipolmomentableitungen zudem noch mit einem Fehler von $\pm 20\%$ behaftet, die Unterschiede sind also im Grunde gar nicht signifikant.

Das CNDO/2-Verfahren ist also weit davon entfernt, die experimentell gefundenen Unterschiede in den CH-Intensitäten quantitativ beschreiben zu können. Die schlechte Korrelation zwischen experimentellen Bindungsmomentgradienten und berechneten Ionizitäten rührt demnach nicht von einer Unzulänglichkeit unserer Interpretation der CH-Intensität, sondern vielmehr von der des Näherungsverfahrens her.

Es ist ganz aufschlußreich, den Grund für das schlechte Ergebnis des CNDO/2-Verfahrens einmal näher zu betrachten.

Zunächst ergeben sich die genannten Zahlen sowohl aus der Änderung des totalen Dipolmoments als auch aus der Änderung des nur aus den atomaren Ladungsdichten berechneten Dipolmoments, d. h. die atomaren Bindungsmomente ändern sich bei Variation des CH-Abstandes nach der CNDO/2-Rechnung nicht merklich, $B(s_0)$ entspricht also in diesem Verfahren nur dem Ausdruck

$$R_0[(U_C^{2s} - U_C^{2p})/2\beta_{\text{CH}}(0)](\partial s/\partial R)_0.$$

Δs ist nun in allen Fällen $+0,0080 \pm 0,0002$ bei Verkürzung und $-0,0074 \pm 0,0002$ bei Aufweitung des CH-Abstandes um 0,05 Å. $(\partial s/\partial R)_0$ und damit auch $B(s_0)$ ist also im CNDO/2-Verfahren eine konstante, von der Hybridisation unabhängige Größe, deren numerischer Wert so hoch ist, daß der zweite Term Ai in Gl. (20) bei Ionizitäten in der Größenordnung von 0,01 nur andeutungsweise zum Tragen kommt.

Anschaulich bedeutet das: Der s-Charakter des Kohlenstoffhybridorbitals nimmt bei Aufweitung des CH-Abstands um einen konstanten Betrag ab, die Elektronegativität des Kohlenstoffs wird entsprechend geringer und die Bindungselektronen fließen zum Wasserstoff. Bei genauerer Prüfung stellt man fest, daß die Ladungsdichte des H-Atoms um

ca. 50% stärker zunimmt als die des C-Hybridorbitals abnimmt, d. h. die Gesamtladung im CH-Bereich [Σ^{CH} in Gl. (22)] wird größer. Dieser im Rahmen eines Modells mit lokalisierten Bindungen gar nicht zu erfassende Term trägt wesentlich zu dem großen negativen Wert von $B(s_0)$ im CNDO/2-Verfahren bei.

Außerdem zeigen diese Rechnungen, daß die Gleichsetzung der Änderung des gesamten Dipolmoments mit der des CH-Bindungsmoments in der CNDO/2-Näherung jedenfalls weitgehend gerechtfertigt ist. Die Änderung der Ladungsdichten des H-Atoms und des an der CH-Bindung beteiligten C-Hybridorbitals macht etwa 105% der Änderung des gesamten Dipolmoments aus, die der restlichen σ -Ladungsdichten ist gleichgerichtet und trägt weitere 10% bei, während die Änderung der π -Ladungsdichten entgegengesetzt ist und ca. 15% ausmacht.

Kehren wir zur Abb. 6 zurück. Nach dem Gesagten ist klar, daß die Tatsache, daß die Punkte für den Fünf- und den Siebenring des Azulens auf verschiedenen Geraden liegen, keinen Hinweis auf einen unterschiedlich großen Term $B(s_0)$ bildet.

Dies kommt vielmehr daher, daß das CNDO/2-Verfahren die Hybridisation nicht richtig beschreibt.

In Abb. 7 sind die nach diesem Verfahren erhaltenen Hybridisationsgrade gegen den zugehörigen Bindungswinkel aufgetragen, außerdem die Kurve der Hybridisationsgrade, die theoretisch zu erwarten ist, wenn man Valenzwinkel (interorbital angle) und Strukturwinkel (interbond angle) gleichsetzt.

Wie die Abbildung zeigt, liegen die s-Charaktere der CH-Bindungsortbitale im Fünfring weit und im Sechsring leicht unterhalb der Erwartungskurve, während sie im Siebenring etwas zu groß ausfallen. Der s-Charakter ist also im CNDO-Verfahren keine eindeutige Funktion des Ringwinkels mehr, sondern hängt nur noch in untergeordnetem Maße von ihm ab.

Der Grund dafür liegt in der Behandlung der Resonanzintegrale ($\beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu}$), denn dies sind die einzigen Terme, über die sich eine Hybridisationsänderung — über $S_{\mu\nu}$ — direkt auf die Energie auswirken kann.

Da S_{CC} etwas stärker mit dem s-Charakter des betreffenden σ -Orbitals anwächst als S_{CH} , und vor allem β_{CC}^0 mit 21 eV deutlich größer ist als β_{CH}^0 (15 eV), bedeutet eine Verlagerung des s-Charakters in die CC-Bindungen zunächst eine starke Absenkung der Energie. Dieser Prozeß wird schließ-

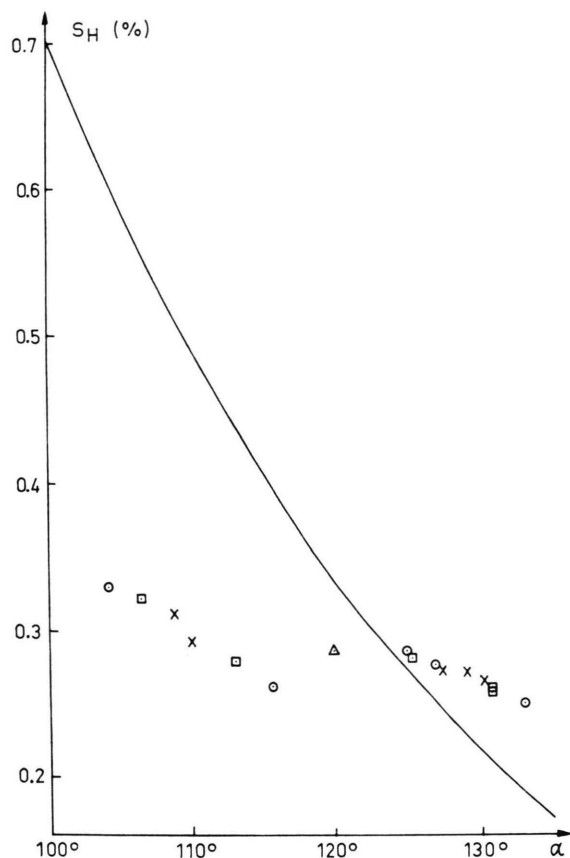


Abb. 7. Theoretisch zu erwartende und nach dem CNDO/2-Verfahren berechnete s-Charaktere des zum Wasserstoff gerichteten Kohlenstoffhybridorbitals als Funktion des Ringwinkels α (X: Azulene mit Struktur B., O: mit Struktur R., □: mit Struktur A.S., △: Benzol).

lich durch die mit der Elektronenverarmung des Ringes verbundenen Energieerhöhung gebremst, in kleinen Ringen etwas eher als in größeren. Doch wird die experimentell beobachtete starke Zunahme des s-Charakters der CH-Bindungsortbitale mit abnehmender Ringgröße durch diese Parametrisierung der Resonanzintegrale im CNDO/2-Verfahren praktisch vollkommen überspielt.

Diese mangelnde Fähigkeit des CNDO-Verfahrens, Eigenschaften, die mit der Hybridisation zusammenhängen, richtig wiederzugeben, ist auch schon von anderen Autoren beobachtet worden³².

Geht man davon aus, daß die s-Charaktere im Fünfring des Azulens wesentlich höher und im Siebenring etwas niedriger sein sollten, und ordnet man den CH-Bindungen entsprechend höhere bzw. niedrigere Ionizitäten zu (wie es mit den dünn ausgezogenen Linien in Abb. 6 angedeutet ist), so er-

scheint eine lineare Beziehung mit einer Steigung von der theoretisch zu erwartenden Größenordnung zwischen den experimentellen Gradienten des CH-Bindungsmoments und den nach einem verbesserten Verfahren berechneten CH-Ionizitäten durchaus möglich.

Die tatsächliche Reihenfolge der CH-Ionizitäten dürfte also der der CH-Intensitäten entsprechen:

$i(2) < i(6) \cong i(4,8) < i(\text{Bzl}) < i(5,7) \ll i(1,3) < i = 0$, d. h. im Vergleich zu Benzol sind die CH-Bindungselektronen des Azulens an den geradzahligen Positionen mehr zum H-Atom, an den ungeradzahligen Positionen mehr zum C-Atom hin verschoben. Wir wollen im folgenden noch versuchen, die physikalischen Ursachen für diesen Sachverhalt zu verstehen.

Dazu betrachten wir zunächst die gesamte Elektronenverteilung des Azulens, wie sie sich aus einer CNDO/2-Rechnung mit der Struktur A. S. ergibt (s. Abb. 8).

In der oberen Hälfte dieser Abbildung sind innen (unterstrichen) die π -Elektronendichten und außen die Ladungsdichten der drei σ -Orbitale jedes C-führt, in der unteren Hälfte die Ionizitäten und die

Atome und die der 1s-Orbitale der H-Atome aufgesummen der Ladungsdichten der beiden an einer σ -Bindung beteiligten Orbitale. Die Pfeile sollen die Richtung der Ladungsverschiebung in den einzelnen σ -Bindungen verdeutlichen.

Die π -Elektronenverteilung stimmt in ihren wesentlichen Zügen [$q_\pi(1,3) > q_\pi(5,7) > 1 \cong q_\pi(9,10) > q_\pi(2) > q_\pi(6) > q_\pi(4,8)$] mit der reinen π -Elektronen-SCF-Rechnungen³³⁻³⁵ überein.

Die σ -Bindungen sind alle derart polarisiert, daß die Bindungselektronen an Zentren mit einer π -Elektronendichte größer als Eins in den CC-Bindungen abgestoßen und in den CH-Bindungen angezogen werden, während es an Zentren mit einer π -Elektronendichte kleiner als Eins gerade umgekehrt ist.

Diese Aussage der Rechnung wird, wie wir gesehen haben, in bezug auf die CH-Bindungen zumindest qualitativ durch die experimentellen CH-Intensitäten bestätigt.

Man wird nicht umhin können, diese Polarisation des σ -Elektronengerüsts als eine Folge der alternierenden π -Elektronenverteilung anzusehen. Erstaunlich daran ist nur das unterschiedliche Verhalten

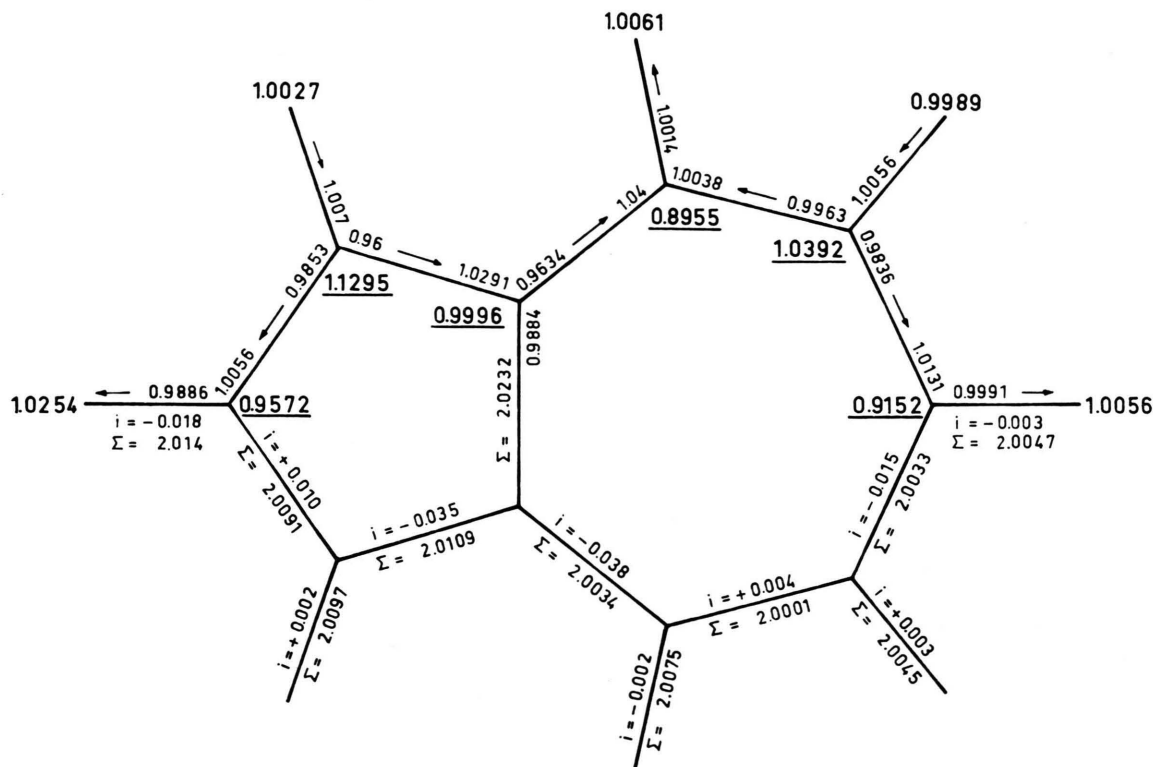


Abb. 8. Orbitalladungsdichten, Ionizitäten und Gesamtladungen der σ -Bindungen im Azulen nach CNDO/2 (Struktur nach A. S.).

der Bindungselektronen in den CC- und CH-Bindungen eines Kohlenstoffatoms; man sollte erwarten, daß die Bindungselektronen der drei σ -Bindungen eines Zentrums von der dort herrschenden π -Elektronendichte alle in gleicher Richtung, wenn auch in unterschiedlichem Ausmaß beeinflusst werden.

Dieses Phänomen läßt sich verstehen, wenn man den Einfluß der π -Elektronen auf die Hybridisation mitberücksichtigt. Eine exakte sp^2 -Hybridisierung ist nur zu erwarten, wenn auch das die Hybridisation hervorrufoende Störfeld symmetrisch trigonal ist. Im Azulen sind jedoch alle Nachbarn jedes C-Atoms mehr oder weniger verschieden, mit Ausnahme der C-Atome 2 und 6, bei denen wegen der C_{2v} -Symmetrie des Moleküls die beiden Kohlenstoffnachbarn äquivalent sind.

Nach der empirischen Regel von BENT³⁶ wird sich in einem unsymmetrischen Feld der s-Charakter in dem Orbital, das zum elektropositiven Nachbarn gerichtet ist, konzentrieren.

Im Benzol (π -Elektronendichte an allen C-Atomen gleich Eins) ist die Elektronegativität der C- und H-Atome ungefähr gleich.

Wird nun die π -Elektronendichte an einem C-Atom A größer und an den beiden Nachbar-C-Atomen B und B' kleiner als Eins, so wird die Elektronegativität von B und B' in erster Näherung um einen Betrag $(P_{BB} \text{ bzw. } P_{B'B'} - 1) \gamma_{CC} + (P_{AA} - 1) \gamma_{CC'}$ erhöht, während die des an C_A gebundenen H-Atoms um $(P_{AA} - 1) \gamma_{CH}$ erniedrigt wird. H_A ist dann der elektropositivste Nachbar von C_A und in das zu ihm gerichtete Orbital wird in verstärktem Maße s-Charakter verlagert, während die beiden anderen Orbitale entsprechend mehr p-Charakter erhalten. Umgekehrt ist an C_B das H-Atom der elektronegativste Partner und das zu ihm gerichtete Orbital erhält mehr p-Charakter und das zu C_A gerichtete mehr s-Charakter.

Durch diese Umhybridisation wird also in den CC-Bindungen der durch direkte Abstoßung der σ - und π -Elektronen bestimmte Fluß der σ -Elektronen noch verstärkt, während in den CH-Bindungen die Abstoßung der Bindungselektronen durch erhöhte π -Elektronendichte und die Anziehung durch erhöhten s-Charakter des C-Orbitals bzw. vice versa einander entgegengerichtet sind.

Sowohl aus der Interpretation der CH-Intensitäten als auch aus den nach dem CNDO-Verfahren berechneten Ionizitäten geht nun hervor, daß es ener-

getisch günstig ist, diesen Prozeß der Umhybridisation soweit fortschreiten zu lassen, daß er den Effekt der direkten elektrostatischen σ - π -Wechselwirkung in den CH-Bindungen überwiegt.

Man kann also die durch die Pfeile in Abb. 8 veranschaulichte Polarisation der σ -Bindungen des Azulens nur aus einem Zusammenspiel von π -Elektronenverteilung und Hybridisation verstehen. Dies wirkt sich im Endeffekt so aus, daß die Elektronegativität eines C-Atoms gegenüber den CH-Bindungselektronen und den π -Elektronen parallel verläuft. Dieses Ergebnis sollte sich auf alle nichtalterierenden Kohlenwasserstoffe verallgemeinern lassen, da dort ähnliche Verhältnisse vorliegen.

Die hier entwickelten Vorstellungen über die Hybridisation im Azulen werden auch durch die von uns gemessenen C^{13} -H-Kopplungskonstanten (s. Tab. 4), die ja, zumindest bei reinen Kohlenwasserstoffen, ein Maß für den s-Charakter einer CH-Bindung sind³⁷, in vollem Umfang gestützt. In beiden Ringen haben die Positionen mit der höheren π -Elektronendichte eine um ca. 6–7 cps höhere C^{13} -H-Kopplungskonstante.

Diese Werte widersprechen allen Strukturbestimmungen, in denen die Ringwinkel an C2 und C1,3 nahezu gleich sind (Bastiansen/Hanson) und/oder in denen der Winkel an C5,7 nicht der kleinste im Siebenring ist (Bastiansen, Robertson, Pawley und Hanson).

Auffallend ist der hohe Wert der Kopplungskonstanten in der Position 5,7, der fast dem des Benzols entspricht. Das deutet darauf hin, daß der Ringwinkel an dieser Position eventuell noch kleiner sein könnte als nach der Struktur von Ammon und Sundaralingam. Eine weitere Stütze der hier entwickelten Vorstellungen über die Hybridisation im Azulen kann man in der Länge der C4–C10- bzw. C8–C9-Bindung sehen. Diese Bindungen sind in allen fünf erwähnten Strukturbestimmungen übereinstimmend die kürzesten im Azulen, während sie in allen bekannten π -Rechnungen stets die kleinste π -Bindungsordnung (abgesehen von der Brückenbindung) aufwiesen (vgl. z. B. ^{33–35, 38, 39}), nach der üblichen Bond-Order-Bond-Length-Relation also am längsten sein sollten.

Dieser Widerspruch läßt sich durch Berücksichtigung der Hybridisation der σ -Orbitale leicht erklären. Auf Grund ihrer extrem niedrigen π -Elektronendichte verlagern die C-Atome 4 und 8 verstärkt s-Charakter in die CC-Bindungen. Dabei treffen die

zu den Brückenatomen 9 und 10 gerichteten Hybridorbitale auf Hybridorbitale, die ebenfalls erhöhten s-Charakter haben (auf Grund des Strukturwinkels müßten es etwa 50% sein). Da eine Erhöhung des s-Charakters bindungsverkürzend wirkt, sollte sich dieser Effekt in den C4–C10- bzw. C8–C9-Bindungen besonders stark bemerkbar machen, weil beide an der Bindung beteiligten Hybridorbitale erhöhten s-Charakter haben, während in allen anderen Bindungen des Azulens der erhöhte s-Charakter eines Hybridorbitals stets durch den erhöhten p-Charakter seines Bindungspartners ungefähr kompensiert wird. Schließlich lassen sich auch noch die Frequenzen der CH-Valenzschwingungen in unser hier entwickeltes Bild der σ -Elektronenverteilung des Azulens einfügen, obwohl dies nur sehr grob geschehen kann, da, wie oben gesagt, eine exakte Frequenzbestimmung wegen der Fermi-Resonanz nicht möglich ist.

Wir gehen davon aus, daß sowohl eine Erhöhung des s-Charakters als auch eine Erhöhung des Absolutbetrags der Ionizität gegenüber dem Standard Benzol eine Vergrößerung der Kraftkonstante bewirken⁴⁰. Die beiden Fünfringpositionen haben einen höheren s-Charakter als Benzol, die 1,3-Position jedoch erheblich mehr. Dieser Unterschied wird durch die weitaus größere negative Ionizität der 2-Stellung ausgeglichen, so daß beide Frequenzen ungefähr an der gleichen Stelle etwa 20 cm^{-1} oberhalb von Benzol zu liegen kommen.

Die 5,7-Position besitzt etwa den gleichen s-Charakter wie Benzol (vgl. die $\text{C}^{13}\text{-H}$ -Kopplungskonstante), die Ionizität ist dem Betrage nach geringer, so daß die Frequenz dieser Position nur leicht (ca. 5 cm^{-1}) gegenüber Benzol erniedrigt ist. Die Positionen 4, 8 und 6 haben dagegen deutlich weniger s-Charakter, die kleine Erhöhung des Ionizitätsbetrages kann das nicht kompensieren und ihre Frequenzen sind demgemäß deutlich (ca. 40 cm^{-1}) niedriger als die des Benzols.

Zusammenfassend können wir konstatieren:

Unsere Interpretation der CH-Intensität als einer linearen Funktion der Ionizität der CH-Bindung beim Gleichgewichtsabstand mit einem konstanten, von der Hybridisation unabhängigen, negativen Achsenabschnitt wird durch die CNDO/2-Rechnung qualitativ bestätigt; das Scheitern einer quantitativen Übereinstimmung ist höchstwahrscheinlich auf Unzulänglichkeiten im CNDO-Verfahren selbst zurückzuführen. Beide, CNDO/2-Rechnung und CH-

Intensitäten, ergeben ein ähnliches Bild der Polarisation der σ -Bindungen im Azulen, in das sich auch andere Beobachtungen, $\text{C}^{13}\text{-H}$ -Kopplungskonstanten, CH-Frequenzen sowie Bindungswinkel und -abstände widerspruchsfrei einfügen lassen.

Die σ -Bindungselektronen eines C-Atoms werden in den CH- und CC-Ringbindungen in entgegengesetzter Richtung verschoben; an Zentren hoher π -Elektronendichte werden sie in den CH-Bindungen angezogen und in den CC-Bindungen abgestoßen und umgekehrt.

Anhang

Wir fassen die Änderung des CH-Abstandes als Störung auf. Das ungestörte System ist die vom Molekülrest isoliert gedachte CH-Bindung beim Gleichgewichtsabstand mit dem effektiven Eielektronen-Hamilton-Operator

$$H^0 = H_{\text{eff}}(R_0) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - Z_{\text{C}}^{\text{eff}}/r_{\text{C}} - Z_{\text{H}}^{\text{eff}}/r_{\text{H}}.$$

Die Elektronenwechselwirkung ist hier nur ganz grob in Form der effektiven Kernladungszahlen berücksichtigt.

Bei Verwendung eines Minimalbasissatzes erhält man als Eigenfunktionen des ungestörten Systems:

$$\begin{aligned}\varphi_1^0 &= c_1 \chi_{\text{C}}(\text{hyb}) + c_2^0 \chi_{\text{H}}(1s), \\ \varphi_2^0 &= c_2 \chi_{\text{C}}(\text{hyb}) + c_1^0 \chi_{\text{H}}(1s)\end{aligned}$$

mit den zugehörigen Energieeigenwerten E_1^0 und E_2^0 .

Der Störoperator H' für eine kleine Auslenkung aus der Gleichgewichtslage ist dann:

$$\begin{aligned}H'(R) &= H_{\text{eff}}(R) - H_{\text{eff}}(R_0) \\ &= \int_{R_0}^R \frac{\partial H_{\text{eff}}}{\partial R} dR \cong (R - R_0) \left(\frac{\partial H_{\text{eff}}}{\partial R} \right)_0.\end{aligned}$$

Damit ergibt sich für die Eigenfunktion des Grundzustandes in Abhängigkeit vom CH-Abstand nach einer Störungsrechnung 1. Ordnung:

$$\begin{aligned}\varphi_1(R) &= \varphi_1^0 + \frac{\int \varphi_1^0 H'(R) \varphi_2^0 d\tau}{E_1^0 - E_2^0} \varphi_2^0 \\ &= \varphi_1^0 + \lambda(R) \varphi_2^0 \\ &= [c_1^0 + \lambda(R)] \chi_{\text{C}} + [c_2^0 - \lambda(R) c_1^0] \chi_{\text{H}}\end{aligned}$$

mit $\lambda(R_0) = 0$.

Daraus folgt für die Ionizität als Funktion des CH-Abstandes:

$$i(R) = i_0 + 2 \lambda(R) (1 - i_0^2)^{1/2} - \lambda^2(R) i_0$$

und $(\partial i / \partial R)_0 = 2(1 - i_0^2)^{1/2} (\partial \lambda / \partial R)_0$.

$(\partial \lambda / \partial R)_0$ lautet ausgeschrieben:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial R} \right)_0 &= \frac{1}{E_1^0 - E_2^0} \cdot \left(\frac{\partial \int \varphi_1^0(R - R_0) (\partial H_{\text{eff}} / \partial R)_0 \varphi_2^0 d\tau}{\partial R} \right)_0 \\ &= \frac{1}{\Delta E^0} \int \varphi_1^0 \left(\frac{\partial H_{\text{eff}}}{\partial R} \right)_0 \varphi_2^0 d\tau, \end{aligned}$$

oder nach Vertauschen der Reihenfolge von Integration und Differentiation:

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial R} \right)_0 = \frac{1}{\Delta E^0} \left(\frac{\partial \int \varphi_1^0 H_{\text{eff}} \varphi_2^0 d\tau}{\partial R} \right)_0.$$

Einsetzen der expliziten Ausdrücke für φ_1^0 und φ_2^0 und Einführung der Coulomb-Integrale a_C und a_H

sowie des Resonanzintegrals β_{CH} ergibt schließlich:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial R} \right)_0 &= \frac{1}{\Delta E^0} \left[c_1^0 c_2^0 \left\{ \left(\frac{\partial a_C}{\partial R} \right)_0 - \left(\frac{\partial a_H}{\partial R} \right)_0 \right\} \right. \\ &\quad \left. - (c_1^{0^2} - c_2^{0^2}) \left(\frac{\partial \beta_{CH}}{\partial R} \right)_0 \right]. \end{aligned}$$

Berücksichtigt man, daß $c_1^0 c_2^0 = (1 - i_0^2)^{1/2}/2$ ist, und vernachlässigt man noch c_2^0 gegen 1, was angesichts der Größenordnung von i sicherlich keinen nennenswerten Fehler verursacht, so erhält man den in Gl. (13) angegebenen Ausdruck für $(\partial i / \partial R)_0$.

Wir danken dem Rechenzentrum der Universität Freiburg für die Vergabe von Rechenzeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- ¹ a) E. D. SCHMID u. J. BELLANATO, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **65**, 362 [1961]. b) E. D. SCHMID, ibid. **67**, 39 [1963]. c) E. D. SCHMID, V. HOFFMANN, R. JÖCKLE u. F. LANGENBUCHER, Spectrochim. Acta **22**, 1615 [1966]. — E. D. SCHMID u. F. LANGENBUCHER, ibid. **22**, 1621 [1966]. — E. D. SCHMID u. V. HOFFMANN, ibid. **22**, 1633 [1966]. — E. D. SCHMID u. R. JÖCKLE, ibid. **22**, 1645 [1966]. — E. D. SCHMID, ibid. **22**, 1659 [1966]. d) V. HOFFMANN u. E. D. SCHMID, Z. Naturforsch. **22a**, 2044 [1967]; V. HOFFMANN u. E. D. SCHMID, ibid. **22a**, 2048 [1967]. e) E. D. SCHMID u. H. H. SEYDEWITZ, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **75**, 141 [1971].
- ² J. A. POPE, D. P. SANTRY u. G. A. SEGAL, J. Chem. Phys. **43**, 129 [1965]. — J. A. POPE u. G. A. SEGAL, ibid. **44**, 3289 [1966].
- ³ D. STEELE, Spectrochim. Acta **22**, 1275 [1966].
- ⁴ H. J. BERNSTEIN, Spectrochim. Acta **18**, 161 [1962].
- ⁵ D. F. HORNIG u. D. C. MCKEAN, J. Phys. Chem. **59**, 1133 [1955].
- ⁶ L. A. GRIBOV, Intensity Theory for Infrared Spectra of Polyatomic Molecules, Consultants Bureau, New York 1964.
- ⁷ C. A. COULSON, Spectrochim. Acta **14**, 161 [1959].
- ⁸ T. YOSHINO u. H. J. BERNSTEIN, Spectrochim. Acta **14**, 127 [1959]. — J. MARCKMANN, Dissertation, Freiburg 1961. — M. WAHL, Spectrochim. Acta **26A**, 1963 [1970].
- ⁹ C. A. COULSON, Valence, Oxford University Press, Sec. Ed. 1961, p. 107.
- ¹⁰ H. BAUDER u. H. H. GÜNTARD, Helv. Chim. Acta **41**, 889 [1958]. — P. C. LAUTERBUR, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1838 [1961]. — J. A. SCHULZE u. F. A. LONG, ibid. **86**, 322 [1964].
- ¹¹ K. HAFNER, Angew. Chem. **70**, 419 [1958].
- ¹² B. BAK, L. HANSEN u. J. RASTRUP-ANDERSEN, J. Chem. Phys. **22**, 2013 [1954].
- ¹³ A. I. SHATENSTEIN, Isotopic Exchange and the Replacement of Hydrogen in Organic Compounds, Consultants Bureau, New York 1962, p. 94.
- ¹⁴ G. SCHEIBE, C. JUTZ, W. SEIFFERT u. D. GROSSE, Angew. Chem. **76**, 270 [1964].
- ¹⁵ H. E. KRAMER, Z. Phys. Chem. NF **44**, 82 [1965].
- ¹⁶ T. NOZOE, S. SETO, S. MATSUMARA u. Y. MURASE, Bull. Chem. Soc. Japan **35**, 1179 [1962]. — T. NOZOE, S. SETO u. S. MATSUMARA, ibid. **35**, 1990 [1962].
- ¹⁷ D. A. RAMSAY, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 72 [1952].
- ¹⁸ J. OVEREND, in: M. DAVIES, Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1963.
- ¹⁹ B. CRAWFORD JR., J. Chem. Phys. **20**, 977 [1952].
- ²⁰ A. VAN TETS u. H. H. GÜNTARD, Spectrochim. Acta **19**, 1495 [1963].
- ²¹ F. LANGENBUCHER u. R. MECKE, Spectrochim. Acta **21**, 1287 [1965].
- ²² H. SPIESECKE u. W. G. SCHNEIDER, Tetrahedron Letters **14**, 468 [1961].
- ²³ C. TRINDLE u. O. SINANOGLU, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 853, 4054 [1969].
- ²⁴ O. BASTIANSEN u. J. L. DERISSEN, Acta Chem. Scand. **20**, 1319 [1966].
- ²⁵ J. M. ROBERTSON, H. M. SHEARER, G. A. SIM u. D. G. WATSON, Acta Cryst. **15**, 1 [1962].
- ²⁶ G. PAWLEY, Acta Cryst. **18**, 560 [1965].
- ²⁷ H. J. TOBLER, A. BAUDER u. H. H. GÜNTARD, J. Mol. Spectry. **18**, 239 [1965].
- ²⁸ A. W. HANSON, Acta Cryst. **19**, 19 [1965].
- ²⁹ H. L. AMMON u. M. SUNDARALINGAM, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 4794 [1966].
- ³⁰ B. BAK, L. HANSEN-NYGAARD u. J. RASTRUP-ANDERSEN, J. Mol. Spectry. **2**, 361 [1958].
- ³¹ B. BAK, D. CHRISTENSEN, W. DIXON, L. HANSEN-NYGAARD u. J. RASTRUP-ANDERSEN, J. Chem. Phys. **37**, 2027 [1962].
- ³² R. G. JESAITIS u. A. STREITWIESER JR., Theor. Chim. Acta **17**, 165 [1970].
- ³³ R. PARISER, J. Chem. Phys. **25**, 1112 [1956].
- ³⁴ R. D. BROWN u. M. L. HEFFERNAN, Austr. J. Chem. **13**, 38 [1960].
- ³⁵ A. JULG u. P. FRANCOIS, Theor. Chim. Acta **8**, 249 [1967]. — P. FRANCOIS u. A. JULG, ibid. **11**, 128 [1968].
- ³⁶ H. A. BENT, Chem. Rev. **61**, 275 [1961].
- ³⁷ G. E. MACIEL, J. M. MCIVER, N. S. OSTLUND u. J. A. POPE, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 1 [1970].
- ³⁸ M. J. S. DEWAR u. G. J. GLEICHER, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 685 [1965].
- ³⁹ N. S. HAM u. K. RUEDENBERG, J. Chem. Phys. **29**, 1199 [1958].
- ⁴⁰ W. J. ORVILLE-THOMAS, J. Chem. Phys. **43**, S 244 [1965].
- ⁴¹ C. JUAN u. H. S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys. **37**, 2198 [1962].
- ⁴² V. M. S. GIL u. A. J. L. PINTO, Mol. Phys. **19**, 573 [1970].