

Über den Zusammenhang zwischen Substituentenparametern und charakteristischen Gruppenfrequenzen

Gerd Morawietz und Claus Bliefert *

Fachbereich Chemie der Fachhochschule Münster, Abteilung Steinfurt

(Z. Naturforsch. **30 a**, 1181–1184 [1975]; eingegangen am 23. Mai 1975)

On the Relation between Parameters of Substituents and Characteristic Vibrational Frequencies

The ability of simple relationships to approximate the characteristic group vibration frequencies using as parameters the mass, the Taft σ^* values, the Seth-Paul $X(R)$ constants, and the generalized Kagarise X_{eff} values has been examined for molecules of the general formula $R\text{-XY}$ ($\text{XY}=\text{NO}$, OH , CN , SH , SF , SCI). It has not been possible to obtain linear relationships of sufficient generality and accuracy by applying the four parameters separately or by using parameter combinations.

Einleitung

Seit Flett¹ zeigte, daß Substituenten das Schwingungsverhalten von Molekülen weitgehend bestimmen, ist der Einfluß bestimmter Gruppen auf charakteristische Schwingungen bisher an vielen Verbindungsklassen diskutiert worden^{2–19}. So ist mehrfach versucht worden, Schwingungsfrequenzen durch lineare Beziehungen in Abhängigkeit von bestimmten Gruppeneigenschaften wie zum Beispiel der Elektronegativität^{2, 11–14} oder der Taftschen σ^* -Werte^{4, 5, 15, 17} darzustellen. Es ist jedoch bisher nur für sehr spezielle kleine Verbindungsklassen gelungen, die beobachteten Frequenzverschiebungen mit der einen oder der anderen Substituenteneigenschaft zu beschreiben.

In dieser Arbeit sollen nun die Möglichkeiten, mit Hilfe verschiedener Gruppenkonstanten für R die Abhängigkeit der Valenzschwingungen ν_{XY} von Verbindungen $R\text{-XY}$ von der Beschaffenheit des Restes R zu beschreiben, untersucht und miteinander verglichen werden. Darüber hinaus soll durch Kombination mehrerer Gruppenparameter und durch deren geeignete Potenzierung versucht werden, Beziehungen für einen über spezielle Verbindungsklassen hinausgehenden Gültigkeitsbereich aufzustellen. Dazu wurde für Moleküle der Form $R\text{-XY}$ untersucht, inwiefern die Valenzschwingungen ν_{XY} (in cm^{-1}) durch Gleichungen der Form

$$\nu_{\text{XY}} = A + B x^p, \quad (1)$$

$$\nu_{\text{XY}} = A + B x^p + C y^q \quad (2)$$

oder

$$\nu_{\text{XY}} = A + B x^p + C y^q + D z^r \quad (3)$$

dargestellt werden können, wobei A , B , C und D charakteristische Parameter für verschiedene Verbindungsklassen sind; die Exponenten p , q und r gehören zu den jeweiligen Substituentenparametern x , y und z .

Ergebnisse und Diskussion

Bei den Berechnungen sind anstelle von x , y und z in den Gln. (1) bis (3) folgende Konstanten eingesetzt worden:

- die Masse m der Substituenten R ;
- die Substituentenkonstanten $X(R)$ von Seth-Paul und van Duyse³ (aus Messungen von CO-Valenzschwingungen einfacher Carbonylverbindungen empirisch abgeleitete Größen);
- die Taftschen σ^* -Werte²⁰; da die Hammettschen σ -Werte²¹ für Aliphaten nicht definiert sind und ferner zwischen den induktiven σ_I - und den polaren σ^* -Werten eine lineare Abhängigkeit festgestellt werden konnte²², wurden lediglich die σ^* -Werte für die Berechnung verwendet;
- die verallgemeinerten Kagariseschen Gruppenelektronegativitäten X_{eff} ²; die von Kagarise nur für halogensubstituierte Methylgruppen gegebene Elektronegativitätsdefinition wird in dieser Arbeit auf beliebige aliphatische und aromatische Reste erweitert, indem die Gruppenelektronegativität definiert wird als

$$X_{\text{eff}} = \frac{1}{2} x_Z + \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n x_{Y_i}, \quad (4)$$

wobei n die Anzahl der an das Zentralatom Z gebundenen Atome oder Atomgruppen Y_i darstellt;

* Sonderdruckanforderungen an Dr. C. Bliefert, Fachbereich Chemie der Fachhochschule Münster, D-4430 Steinfurt, Stegerwaldstraße 13.



x_{Y_i} ist die Elektronegativität der Substituenten Y_i , die sich für Atomgruppen wiederum nach Gl. (4) berechnen läßt; mit dieser für aliphatische Gruppen erklärten Definition lassen sich auch aromatische Reste berechnen, wenn man den Ring als aus zwei „Ketten“ bestehend auffaßt und jede Gruppe als halb zu jedem Kettenarm gehörig ansieht.

Als Maß für die Güte einer Näherung durch eine der Gln. (1), (2) oder (3) wurde die Standardabweichung gewählt; die Konstanten A , B , C bzw. D ließen sich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermitteln, die Exponenten p und q wurden im Fall der NO-Verbindungen so lange variiert, bis die Abweichungen einen minimalen Wert annahmen. [Für Gl. (3) wurde auf eine Optimierung verzichtet und $p = q = r = 1$ gesetzt.] Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, fanden bei allen Rechnungen nur Frequenzen reiner Verbindungen Verwendung, für die sämtliche vier Konstanten zugänglich waren.

Am Beispiel von Molekülen der Form R—NO sollen die Ergebnisse ausführlicher erläutert werden. Diese Verbindungsklasse ist für unsere Untersuchungen besonders gut geeignet, da für diese einfachen quasi dreiatomigen Moleküle von einer ausreichend großen Anzahl von Verbindungen mit verschiedenartigen Resten alle interessierenden Substituentenparameter und Frequenzen bekannt sind. Ähnliche Rechnungen wurden für die Verbindungsklassen R—OH, R—CN, R—SH, R—SF und R—SCl durchgeführt, deren Ergebnisse sich nicht wesentlich von den hier für die Klasse R—NO wiedergegebenen Resultaten unterscheiden. Allerdings sind die Abschätzungen mit den Verbindungen R—SY ($Y = H, F, Cl$) dabei weniger aussagekräftig, da nur sehr

wenige Moleküle dieser Struktur mit allen notwendigen Konstanten bekannt sind. In Tab. 1 sind die zur Berechnung verwendeten Moleküle R—NO nebst Frequenzen und Substituentenparametern aufgeführt. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse für die NO-Verbindungen.

Aus allen Rechnungen ergibt sich unmittelbar, daß keiner der vier Parameter m , σ^* , X_{eff} und $X(R)$ es erlaubt, Gleichungen der Art (1) mit dem Exponenten $p = 1$ aufzustellen, die eine sinnvolle Vorhersage der Frequenzverschiebungen erlauben. Zwar lassen sich durch geeignete Potenzierungen die Näherungen stets noch verbessern, die Standardabweichungen ändern sich jedoch nur um wenige cm^{-1} . Auch ergeben sich oft Verbesserungen, wenn die Näherungsgleichungen Kombinationen von zwei Molekülparametern enthalten. Doch werden die Abweichungen nicht in allen Fällen kleiner, wenn man nicht nur zwei [Gl. (2)], sondern drei Molekülparameter [Gl. (3)] benutzt. Immer jedoch führt eine geeignete Potenzierung zu einer kleinen Verbesserung der Abschätzung im Vergleich zu den Ergebnissen mit $p = q = 1$.

Bei Berechnungen, die mit allen in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen durchgeführt wurden, zeigte sich, daß die Seth-Paulschen und auch noch die Kagariseschen Werte, allein oder in Verbindung mit anderen, jeweils die „besten“ Resultate lieferten. Zwar läßt die begrenzte Zahl der zur Berechnung benutzten Verbindungen keine allgemeinen Schlüsse zu; jedoch zeigen die Ergebnisse, daß gerade bei der Auswahl stark unterschiedlicher Reste alle vier Konstanten zur Beschreibung des Einflusses dieser Substituenten auf das Schwingungsverhalten versagen.

Verbindung X—NO	ν_{NO}	m	X_{eff}^a	$X(R)^b$	σ^*
p—J—C ₆ H ₄ —NO	1488 ²⁵	203,003	2,441	1,125	0,70 ²²
p—Br—C ₆ H ₄ —NO	1497 ²⁵	156,008	2,443	1,116	0,66 ²²
p—CH ₃ O—C ₆ H ₄ —NO	1497 ²⁵	107,133	2,442	0,920	0,54 ²²
C ₆ H ₅ —NO	1506 ²⁵	77,107	2,436	1,070	0,60 ²²
p—CH ₃ —C ₆ H ₄ —NO	1508 ²⁵	91,134	2,438	0,990	0,58 ²²
p—F—C ₆ H ₄ —NO	1511 ²⁵	95,097	2,451	1,080	0,59 ²²
p—NO ₂ —C ₆ H ₄ —NO	1513 ²⁵	122,105	2,445	1,320	0,86 ²²
H—NO	1570 ²⁶	1,008	2,100	2,130	0,49 ²⁰
CF ₃ —NO	1595 ²⁷	69,006	3,265	2,930	2,58 ¹⁷
CCl ₃ —NO	1621 ²⁷	118,370	2,855	2,440	2,65 ²⁰
C ₂ H ₅ O—NO	1676 ⁴	45,061	2,901	2,570	1,35 ¹⁵
CH ₃ O—NO	1681 ²⁷	31,034	2,883	2,770	1,45 ¹⁵
HO—NO	1700 ²⁶	17,007	2,770	3,100	1,55 ²⁰
Cl—NO	1800 ²⁶	35,453	3,160	3,150	2,94 ¹⁵
Br—NO	1801 ²⁶	79,909	2,960	2,800	2,80 ¹⁵
F—NO	1844 ²⁶	18,998	3,980	3,750	3,08 ¹⁵

Tab. 1. Substituentenparameter und NO-Valenzschwingungen ausgewählter Nitrosylverbindungen.

^a Berechnet nach Gl. (4), zugrunde gelegt wurden die Pauling-Elektronegativitäten²⁴.

^b Alle Werte³ entnommen.

Tab. 2. Ergebnisse zu den Berechnungen mit den Gln. (1), (2) und (3). (Die erste Zeile jeder Dreiergruppe gibt die Ergebnisse für alle Substituentenparameter aus Tab. 1 wieder, die beiden folgenden Zeilen repräsentieren die Ergebnisse für Aromaten bzw. Aliphaten; s ist die Standardabweichung in cm^{-1} .)

			$p=q=r=1$				optimierte Werte							
x	y	z	A	B	C	D	s	p	q	A	B	C	s	
$\nu_{XY}=A+B_{xp}$			m	$\begin{cases} 1725,05 \\ 1522,04 \\ 1713,55 \end{cases}$	$\begin{cases} -1,414 \\ -0,158 \\ -0,322 \end{cases}$		$\begin{cases} 99,165 \\ 6,416 \\ 103,440 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,067 \\ 3,342 \\ -8,000 \end{cases}$		$\begin{cases} 1719,81 \\ 1508,56 \\ 1714,75 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,988 \\ -4,08 \cdot 10^{-7} \\ -154,278 \end{cases}$		$\begin{cases} 99,105 \\ 5,999 \\ 90,553 \end{cases}$	
			X_{eff}	$\begin{cases} 1017,78 \\ 254,96 \\ 1306,09 \end{cases}$	$\begin{cases} 216,591 \\ 510,956 \\ 131,471 \end{cases}$		$\begin{cases} 75,954 \\ 9,565 \\ 77,539 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,217 \\ 25 \\ 0,738 \end{cases}$		$\begin{cases} -1280,61 \\ 1451,26 \\ 1167,12 \end{cases}$	$\begin{cases} 2328,372 \\ -1,04 \cdot 10^{-8} \\ 237,661 \end{cases}$		$\begin{cases} 75,329 \\ 9,527 \\ 77,509 \end{cases}$	
			$X(R)$	$\begin{cases} 1370,19 \\ 1479,77 \\ 1240,33 \end{cases}$	$\begin{cases} 116,803 \\ 21,209 \\ 160,882 \end{cases}$		$\begin{cases} 50,705 \\ 9,513 \\ 66,460 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,887 \\ 25 \\ 0,595 \end{cases}$		$\begin{cases} 1464,71 \\ 1501,11 \\ 925,52 \end{cases}$	$\begin{cases} 31,854 \\ 0,011 \\ 415,881 \end{cases}$		$\begin{cases} 47,922 \\ 8,716 \\ 66,389 \end{cases}$	
			σ^*	$\begin{cases} 1459,89 \\ 1493,88 \\ 1557,43 \end{cases}$	$\begin{cases} 104,584 \\ 13,867 \\ 67,277 \end{cases}$		$\begin{cases} 67,668 \\ 9,813 \\ 81,340 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,430 \\ 25 \\ 11,611 \end{cases}$		$\begin{cases} 1270,40 \\ 1501,17 \\ 1643,86 \end{cases}$	$\begin{cases} 307,297 \\ 593,955 \\ 4,73 \cdot 10^{-4} \end{cases}$		$\begin{cases} 66,703 \\ 8,676 \\ 64,336 \end{cases}$	
			X_{eff}	$\begin{cases} 1083,67 \\ -16,39 \\ 1226,22 \end{cases}$	$\begin{cases} 226,033 \\ 630,178 \\ 180,857 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,981 \\ -0,163 \\ -1,028 \end{cases}$		$\begin{cases} 70,322 \\ 6,109 \\ 93,123 \end{cases}$	$\begin{cases} -5,295 \\ 25 \\ -25 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,308 \\ 2,099 \\ -2,470 \end{cases}$	$\begin{cases} 1640,87 \\ 1460,19 \\ 1724,28 \end{cases}$	$\begin{cases} -2,86 \cdot 10^4 \\ 1,04 \cdot 10^{-8} \\ -2,28 \cdot 10^{13} \end{cases}$	$\begin{cases} 494,035 \\ -3,34 \cdot 10^{-4} \\ 2,04 \cdot 10^5 \end{cases}$	$\begin{cases} 53,405 \\ 6,026 \\ 74,065 \end{cases}$
			$X(R)$	$\begin{cases} 1370,85 \\ 1479,77 \\ 1227,36 \end{cases}$	$\begin{cases} 116,642 \\ 43,182 \\ 163,240 \end{cases}$	$\begin{cases} -4,15 \cdot 10^{-3} \\ -0,197 \\ 0,135 \end{cases}$		$\begin{cases} 52,619 \\ 3,462 \\ 71,565 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,750 \\ -0,872 \\ 1,930 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,636 \\ 1,962 \\ -0,290 \end{cases}$	$\begin{cases} 1460,18 \\ 1568,45 \\ 1501,99 \end{cases}$	$\begin{cases} 38,649 \\ -57,341 \\ 28,574 \end{cases}$	$\begin{cases} -36,407 \\ -8,71 \cdot 10^{-4} \\ -56,388 \end{cases}$	$\begin{cases} 48,975 \\ 3,239 \\ 71,143 \end{cases}$
			m	$\begin{cases} 1551,79 \\ 1495,93 \\ 1560,78 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,861 \\ -0,210 \\ -1,608 \end{cases}$	$\begin{cases} 88,373 \\ 50,114 \\ 101,063 \end{cases}$		$\begin{cases} 51,731 \\ 3,940 \\ 65,547 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,621 \\ 2,000 \\ 1,253 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,320 \\ -4,310 \\ 0,445 \end{cases}$	$\begin{cases} 1308,95 \\ 1527,49 \\ 1361,17 \end{cases}$	$\begin{cases} -6,861 \\ -8,19 \cdot 10^{-4} \\ -0,493 \end{cases}$	$\begin{cases} 372,498 \\ -1,394 \\ 297,735 \end{cases}$	$\begin{cases} 49,614 \\ 3,420 \\ 62,917 \end{cases}$
			X_{eff}	$\begin{cases} 1302,11 \\ 352,68 \\ 1665,07 \end{cases}$	$\begin{cases} 72,872 \\ 468,213 \\ -48,902 \end{cases}$	$\begin{cases} 75,563 \\ 9,673 \\ 83,367 \end{cases}$		$\begin{cases} 67,980 \\ 10,635 \\ 85,773 \end{cases}$	$\begin{cases} 25 \\ 25 \\ -25 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,500 \\ 25 \\ 12,500 \end{cases}$	$\begin{cases} 1338,31 \\ 1468,52 \\ 1662,21 \end{cases}$	$\begin{cases} 9,33 \cdot 10^{-14} \\ 6,61 \cdot 10^{-9} \\ -1,04 \cdot 10^{10} \end{cases}$	$\begin{cases} 234,971 \\ 465,184 \\ 1,58 \cdot 10^{-4} \end{cases}$	$\begin{cases} 65,393 \\ 9,501 \\ 58,753 \end{cases}$
			$X(R)$	$\begin{cases} 1380,94 \\ 1450,75 \\ 1275,00 \end{cases}$	$\begin{cases} 90,800 \\ 116,953 \\ 131,583 \end{cases}$	$\begin{cases} 29,580 \\ -116,234 \\ 23,244 \end{cases}$		$\begin{cases} 49,934 \\ 9,665 \\ 69,363 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,746 \\ 1,810 \\ -6,970 \end{cases}$	$\begin{cases} 10,100 \\ -2,000 \\ 12,780 \end{cases}$	$\begin{cases} 1352,15 \\ 1280,97 \\ 1688,19 \end{cases}$	$\begin{cases} 142,006 \\ 109,576 \\ -2,41 \cdot 10^4 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,61 \cdot 10^{-3} \\ 36,757 \\ 1,01 \cdot 10^{-4} \end{cases}$	$\begin{cases} 43,633 \\ 5,974 \\ 57,464 \end{cases}$
			X_{eff}	$\begin{cases} 1335,80 \\ 552,45 \\ 1258,73 \end{cases}$	$\begin{cases} 16,128 \\ 381,302 \\ -11,035 \end{cases}$	$\begin{cases} 112,507 \\ 16,300 \\ 165,561 \end{cases}$		$\begin{cases} 52,504 \\ 10,578 \\ 71,707 \end{cases}$	$\begin{cases} -11,220 \\ 25 \\ 25 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,784 \\ 25 \\ -0,860 \end{cases}$	$\begin{cases} 1468,38 \\ 1468,40 \\ 2328,88 \end{cases}$	$\begin{cases} -1,50 \cdot 10^5 \\ 6,63 \cdot 10^{-9} \\ -1,68 \cdot 10^{-11} \end{cases}$	$\begin{cases} 35,636 \\ 0,010 \\ -1465,411 \end{cases}$	$\begin{cases} 48,991 \\ 9,541 \\ 58,532 \end{cases}$
$\nu_{XY}=A+B_{xp}+C_{yq}+D_{zr}$			m	$\begin{cases} 1471,81 \\ 374,83 \\ 1579,97 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,830 \\ -0,217 \\ -1,659 \end{cases}$	$\begin{cases} 35,427 \\ 461,541 \\ -9,185 \end{cases}$	$\begin{cases} 74,841 \\ 42,134 \\ 106,118 \end{cases}$	$\begin{cases} 53,130 \\ 3,434 \\ 71,746 \end{cases}$						
			X_{eff}	$\begin{cases} 1291,08 \\ 614,89 \\ 1222,33 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,142 \\ -0,110 \\ 0,345 \end{cases}$	$\begin{cases} 52,240 \\ 355,463 \\ -49,584 \end{cases}$	$\begin{cases} 91,193 \\ 26,074 \\ 213,569 \end{cases}$	$\begin{cases} 52,915 \\ 9,493 \\ 77,656 \end{cases}$						
			$X(R)$	$\begin{cases} 1452,66 \\ 1479,22 \\ 1484,38 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,405 \\ -0,196 \\ -1,268 \end{cases}$	$\begin{cases} 48,971 \\ -2,269 \\ 82,121 \end{cases}$	$\begin{cases} 58,083 \\ 44,958 \\ 35,266 \end{cases}$	$\begin{cases} 50,024 \\ 3,996 \\ 71,334 \end{cases}$						
			m	$\begin{cases} 1350,58 \\ 1798,97 \\ 1329,71 \end{cases}$	$\begin{cases} 14,787 \\ 7,476 \\ -89,953 \end{cases}$	$\begin{cases} 25,267 \\ -464,475 \\ 41,536 \end{cases}$	$\begin{cases} 88,892 \\ 113,779 \\ 193,184 \end{cases}$	$\begin{cases} 51,852 \\ 217,303 \\ 73,129 \end{cases}$						
			X_{eff}	$\begin{cases} 1471,81 \\ 374,83 \\ 1579,97 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,830 \\ -0,217 \\ -1,659 \end{cases}$	$\begin{cases} 35,427 \\ 461,541 \\ -9,185 \end{cases}$	$\begin{cases} 74,841 \\ 42,134 \\ 106,118 \end{cases}$	$\begin{cases} 53,130 \\ 3,434 \\ 71,746 \end{cases}$						
			X_{eff}	$\begin{cases} 1291,08 \\ 614,89 \\ 1222,33 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,142 \\ -0,110 \\ 0,345 \end{cases}$	$\begin{cases} 52,240 \\ 355,463 \\ -49,584 \end{cases}$	$\begin{cases} 91,193 \\ 26,074 \\ 213,569 \end{cases}$	$\begin{cases} 52,915 \\ 9,493 \\ 77,656 \end{cases}$						
			$X(R)$	$\begin{cases} 1452,66 \\ 1479,22 \\ 1484,38 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,405 \\ -0,196 \\ -1,268 \end{cases}$	$\begin{cases} 48,971 \\ -2,269 \\ 82,121 \end{cases}$	$\begin{cases} 58,083 \\ 44,958 \\ 35,266 \end{cases}$	$\begin{cases} 50,024 \\ 3,996 \\ 71,334 \end{cases}$						
			σ^*	$\begin{cases} 1350,58 \\ 1798,97 \\ 1329,71 \end{cases}$	$\begin{cases} 14,787 \\ 7,476 \\ -89,953 \end{cases}$	$\begin{cases} 25,267 \\ -464,475 \\ 41,536 \end{cases}$	$\begin{cases} 88,892 \\ 113,779 \\ 193,184 \end{cases}$	$\begin{cases} 51,852 \\ 217,303 \\ 73,129 \end{cases}$						
			X_{eff}	$\begin{cases} 1471,81 \\ 374,83 \\ 1579,97 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,830 \\ -0,217 \\ -1,659 \end{cases}$	$\begin{cases} 35,427 \\ 461,541 \\ -9,185 \end{cases}$	$\begin{cases} 74,841 \\ 42,134 \\ 106,118 \end{cases}$	$\begin{cases} 53,130 \\ 3,434 \\ 71,746 \end{cases}$						
			X_{eff}	$\begin{cases} 1291,08 \\ 614,89 \\ 1222,33 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,142 \\ -0,110 \\ 0,345 \end{cases}$	$\begin{cases} 52,240 \\ 355,463 \\ -49,584 \end{cases}$	$\begin{cases} 91,193 \\ 26,074 \\ 213,569 \end{cases}$	$\begin{cases} 52,915 \\ 9,493 \\ 77,656 \end{cases}$						

Eine grobe Unterteilung in Aliphaten und Aromaten verringert nur für die aromatischen Verbindungen die Abweichungen wesentlich (vgl. Tabelle 2). Oft bilden die Reste CF_3 und Br, manchmal auch Cl und CCl_3 , Verbindungen, deren Schwingungsfrequenzen ν_{XY} sich besonders unbefriedigend durch die Näherungsgleichungen beschreiben lassen, was auch schon O'Sullivan und Sadler⁴ über die Abhängigkeit der NO-Valenzschwingungen von den Taftschen σ^* -Werten berichtet haben. So erniedrigt sich die Standardabweichung für aliphatische Verbindungen, berechnet mit Gl. (2) für $x = X(\text{R})$ und $y = \sigma^*$, von 57,5 auf 23,4 cm^{-1} , wenn man CF_3NO und BrNO bei den Betrachtungen ausschließt.

$X(\text{R})$ und X_{eff} sind bei allen untersuchten Verbindungsklassen am besten zum Beschreiben der Frequenzverschiebungen geeignet. Bei den Werten von Seth-Paul kann dies leicht damit erklärt werden, daß diese Konstanten aus Schwingungsfrequenzen gewonnen worden sind. Auch die Kagarise-Werte haben mit den Seth-Paulschen eine gewisse Ähnlichkeit: Während die letzteren die Summe der Elektronegativitäten benachbarter Gruppen in der zweiten Potenz bei der Berechnung substituierter Methyl-

derivate benutzen, ist bei den erstgenannten nur das arithmetische Mittel der Summe der einfachen Elektronegativitäten der jeweils benachbarten Atome bzw. Gruppen berücksichtigt [vgl. Gleichung (4)]. Die verallgemeinerte Kagarise-Konstante hat den Vorteil, daß man mit Hilfe etwa der üblichen Pauling-Elektronegativitäten^{23, 24} für jede beliebige Gruppe deren Elektronegativität rechnerisch bestimmen kann. Bei den Werten von Seth-Paul ist man auf Messungen von Frequenzen entsprechender CO-Verbindungen angewiesen. Die Taftschen σ^* -Werte berücksichtigen nur polare Effekte der Substituenten und stellen damit eine ebenso einseitige Beschreibung der Reste dar wie die Masse. Sämtliche Näherungen sind im allgemeinen so wenig ausreichend, daß man von einer „universellen Substituentenkonstante“ in keinem Fall sprechen kann. Es wird weiter eine Aufteilung in kleinere spezielle Molekülklassen notwendig sein, um Frequenzverschiebungen erklären und vorhersagen zu können.

Wir danken den Herren Dr. W. Gombler, Prof. Dr. E. Krahé und Dr. K.-P. Wanczek für Diskussionsbeiträge.

- ¹ M. St. C. Flett, Trans. Faraday Soc. **44**, 767 [1948].
- ² R. E. Kagarise, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1377 [1955].
- ³ W. A. Seth-Paul u. A. van Duyse, Spectrochim. Acta **28 A**, 211 [1972].
- ⁴ D. G. O'Sullivan u. P. W. Sadler, J. Chem. Soc. **1957**, 4144.
- ⁵ H. W. Thompson u. D. A. Jameson, Spectrochim. Acta **13**, 236 [1958].
- ⁶ N. Fuson, M. L. Josien u. E. M. Shelton, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2526 [1954].
- ⁷ A. M. de Roos, Rec. Trav. Chim. **87**, 1359 [1968].
- ⁸ L. L. Ingraham, J. Corse, G. F. Bailey u. F. Stitt, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2297 [1952].
- ⁹ N. A. Puttnam, J. Chem. Soc. **1960**, 5100.
- ¹⁰ A. W. Baker, J. Phys. Chem. **62**, 744 [1958].
- ¹¹ J. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum u. J. Goldenson, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5185 [1954].
- ¹² J. K. Wilmshurst, J. Chem. Phys. **26**, 426 [1957].
- ¹³ J. K. Wilmshurst, Can. J. Chem. **35**, 937 [1957].
- ¹⁴ R. G. Jones u. W. J. Orville-Thomas, Spectrochim. Acta **20**, 291 [1964].
- ¹⁵ H. W. Thompson, Spectrochim. Acta **16**, 238 [1960].
- ¹⁶ A. L. Smith u. N. C. Angelotti, Spectrochim. Acta **15**, 412 [1959].
- ¹⁷ W. H. Lunn, Spectrochim. Acta **16**, 1088 [1960].
- ¹⁸ H. W. Thompson u. G. Steel, Trans. Faraday Soc. **52**, 1451 [1956].
- ¹⁹ R. J. Gillespie u. E. A. Robinson, Spectrochim. Acta **19**, 741 [1963].
- ²⁰ R. W. Taft, Jr., Separation of Polar, Steric, and Resonance Effects in Reactivity, in "Steric Effects in Organic Chemistry" (Hrsg. M. S. Newman), Verlag John Wiley, New York 1956.
- ²¹ L. P. Hammett, Physikalische Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstraße) 1970.
- ²² W. A. Seth-Paul, A. de Meyer-van Duyse u. J. P. Tolenaere, J. Mol. Struct. **19**, 811 [1973].
- ²³ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstraße) 1973.
- ²⁴ F. A. Cotton u. G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstraße) 1970.
- ²⁵ W. Lüttke, Z. Elektrochem. **61**, 302 [1957].
- ²⁶ H. Siebert, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Verlag Springer, Berlin 1966.
- ²⁷ M. Avram u. G. D. Mateescu, Infrared Spectroscopy — Application in Organic Chemistry, Verlag John Wiley, New York 1972.