

# Bestimmung der Parameter der Nitrilgruppe in der LCAO—MO-Methode und UV-Spektren der Phthalonitrile\*

Von

O. E. Polansky und M. A. Grassberger

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 9. April 1963)

Die Energie-Eigenwerte der Mono- und Dinitrile des Benzols werden als Funktionen der Parameter der Nitrilgruppe berechnet. Während die Parameter  $\omega_N$  bzw.  $\omega_C$ , welche die *Coulomb*-integrale des Stickstoff- bzw. des Kohlenstoffatoms der Nitrilgruppe charakterisieren, durch Vergleich mit anderen Parametern abgeschätzt werden müssen, läßt sich der Parameter  $\rho_{C-N}$ , welcher das Resonanzintegral der C—N-Bindung der Nitrilgruppe beschreibt, aus den UV-Spektren der Mono- und Dinitrile des Benzols bestimmen. Auf diesem Wege werden für  $\omega_N = 0,3$ , für  $\omega_C = 0,01$  bis  $0,1$  und für  $\rho_{C-N} = 1,5$  erhalten.

Die UV-Spektren der drei isomeren Phthalonitrile werden mitgeteilt und kurz diskutiert.

Im Zusammenhang mit der Berechnung der Energie-Eigenwerte und der  $\pi$ -Elektronenstrukturen einiger Nitrile des Pyridins und des Pyrimidins<sup>1</sup> mittels der LCAO—MO-Methode schien es wünschenswert, den Einfluß der Parameter, welche die Nitrilgruppe charakterisieren, auf die Energie-eigenwerte und  $\pi$ -Elektronen-Übergangsenergien einfacher aromatischer Nitrile zu untersuchen. Diese Untersuchung sollte einerseits zeigen, wie weit eine kürzlich von einem von uns (O. E. P.) mitgeteilte Methode zur Bestimmung solcher Parameter für vorzugsweise induktiv wirksame Gruppen aus den UV-Spektren entsprechend substituierter Benzolderivate<sup>2, 3</sup> sinngemäß angewandt werden kann, andererseits sollte sie

\* Herrn Prof. Dr. *Friedrich Hecht* zum 60. Geburtstag gewidmet. (O. E. P.)

<sup>1</sup> O. E. Polansky und M. A. Grassberger, *Mh. Chem.* **94**, 662 (1963).

<sup>2</sup> O. E. Polansky, *Mh. Chem.* **94**, 39 (1963).

<sup>3</sup> O. E. Polansky, *Mh. Chem.* **94**, 43 (1963).

einen Parametersatz für die Durchführung der beabsichtigten Rechnungen liefern.

Zur vollständigen Beschreibung der speziellen Eigenschaften der Nitrilgruppe sind fünf Parameter notwendig. Zwei von ihnen,  $\omega_N$  und  $\omega_C$ , berücksichtigen die Elektronegativitäten des N- und des C-Atoms der Nitrilgruppe und charakterisieren die *Coulomb*integrale der  $2p_\pi$ -Elektronen an diesen Atomen

$$\alpha_N = \alpha + \omega_N \beta \quad (1a)$$

$$\text{bzw.} \quad \alpha_C = \alpha + \omega_C \beta \quad (1b)$$

Ein weiterer, mit der Energie der  $2p_\pi$ -Elektronen in der C—N-Dreifachbindung verknüpfter Parameter  $\rho_{C-N}$  beschreibt das Resonanzintegral dieser Bindung bei dem (für Nitrilgruppen charakteristischen) Abstand von durchschnittlich  $d = 1,158 \text{ \AA}$  durch

$$\beta_{C-N} = \rho_{C-N} \cdot \beta = \rho \cdot \beta \quad (1c)$$

Von den beiden noch fehlenden Parametern beschreibt der eine ( $\omega_X$ ) den induktiven Effekt der Nitrilgruppe an demjenigen Atom X des aromatischen Systems, an welchem sie substituiert ist, und der andere ( $\rho_{X-C}$ ) die Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen dieser beiden Atome. Aus Gründen, die weiter unten diskutiert werden sollen, sind die Effekte, welche diese beiden letzten Parameter berücksichtigen würden, vernachlässigbar, so daß man  $\omega_X = 0$  und  $\rho_{X-C} = 1,0$  setzen kann. Wir beschäftigen uns daher in der Folge nur mit den durch die Gl.n. (1a), (1b) und (1c) definierten Parametern  $\omega_N$ ,  $\omega_C$  und  $\rho_{C-N}$  — den letzteren können wir durch  $\rho$  abkürzen; in diesen Gleichungen bedeutet  $\alpha$  den Wert des *Coulomb*integrals eines  $\pi$ -Elektrons an einem C-Atom des Benzols und  $\beta$  den Wert des Resonanzintegrals einer C—C- $\pi$ -Bindung im Benzol.

Da der Stickstoff elektronegativer als der Kohlenstoff ist und unter Berücksichtigung des Umstandes, daß  $\beta$  eine negative Größe ist, folgt, daß  $\omega_N$  positiv und größer als  $\omega_C$  sein muß. Für  $\omega_C$  ergibt sich ein positiver Wert auf Grund der folgenden Überlegungen: Faßt man Gl. (1b) allgemein als Beschreibung des *Coulomb*integrals eines  $\pi$ -Elektrons an einem C-Atom auf, folgt aus der Festsetzung, daß  $\alpha$  das *Coulomb*integral eines  $\pi$ -Elektrons an einem C-Atom des Benzols sei, für die *Coulomb*integrale von  $\pi$ -Elektronen an Kohlenstoffatomen im  $sp^2$ -Zustand allgemein der Parameterwert  $\omega_C(sp^2) = 0$ . Das Kohlenstoffatom der Nitrilgruppe befindet sich aber im  $sp$ -Zustand, ist also elektronegativer als ein C-Atom im  $sp^2$ -Zustand<sup>4</sup>; die Potentialmulde an diesem C-Atom ist daher tiefer als an den C-Atomen des Aromaten und  $\omega_C$  in Gl. (1b) daher positiv. In gleicher Richtung wirkt der —I-Effekt des N-Atoms an diesem C-Atom. Entsprechend den relativ geringen Elektronegativitätsunterschieden kann  $\omega_C$  nur klein sein. Alle diese Überlegungen können zu  $\omega_N > \omega_C > 0$  zusammengefaßt werden, doch läßt sich diese Ungleichung durch einen oberen Grenzwert für  $\omega_N$  ergänzen. B. Pullman und A. Pullman<sup>5</sup> beschreiben das *Coulomb*integral  $\alpha_{=N-}$  des N-Atoms in aromatischen N-Heterocyclen, wie z. B. Pyridin, in einer Gl. (1a) entsprechenden Weise mit einem Parameter von  $\omega_{=N-} = 0,4$ . Das *Coulomb*-

<sup>4</sup> C. A. Coulson, „Valence“, Pergamon Press, Oxford 1952, p. 206f.

<sup>5</sup> B. Pullman und A. Pullman, Results of Quantum Mechanical Calculations of the Electronic Structure of Biochemicals, Vol. I, p. VI (Vervielfältigungsdruck, Institut de biologie physicochimique, Universität Paris).

integral  $\alpha_N$  des N-Atoms der Nitrilgruppe ist mit  $\alpha_{-\bar{N}}$  vergleichbar, doch wird der das Stickstoffatom der Nitrilgruppe charakterisierende Parameter  $\omega_N$  aus den folgenden Gründen kleiner als 0,4 sein: 1. steht das N-Atom der Nitrilgruppe endständig, sein einsames Elektronenpaar besitzt mehr s-Charakter als das einsame Elektronenpaar eines N-Atoms in einem N-Heterocyclus; es schirmt daher den Kern stärker ab; 2. tragen außer dem N-Atom selbst zu dessen Potentialmulde in der Nitrilgruppe nur ein benachbartes C-Atom, in den N-Heterocyclen aber zwei Nachbaratome bei und 3. enthält die Nitrilgruppe zwei zueinander orthogonale  $\pi$ -Elektronensysteme, welche — jedes für sich — zum Stickstoffatom hin polarisiert sind. Die Abstoßung zwischen diesen beiden  $\pi$ -Elektronensystemen wirkt in den Nitrilen der erwähnten Polarisierung entgegen und vermindert sie im Vergleich zu der Polarisierung der C—N- $\pi$ -Bindung in N-Heterocyclen, in welchen derartige Abstoßungsterme fehlen. Man kann diesem Effekt, der an sich außerhalb der durch die *Hückel*-methode erfaßbaren Erscheinungen liegt, durch eine Verkleinerung von  $\omega_N$  qualitativ Rechnung tragen. Es folgt somit für den das Stickstoffatom der Nitrilgruppe charakterisierenden Parameter  $\omega_N$  die Bedingung  $\omega_N < 0,4$ , so daß die oben angeführte Bedingung für die Parameter  $\omega_N$  und  $\omega_C$  ergänzt werden kann zu

$$0,4 > \omega_N > \omega_C > 0. \quad (2)$$

#### Bestimmung von $\rho_{C-N}$ aus den UV-Spektren

Von den für die Bestimmung der Parameter notwendigen UV-Spektren der Nitrile des Benzols stand nur das UV-Spektrum des Benzonitrils (I) aus der Literatur<sup>6</sup> zur Verfügung. Die UV-Spektren der Dinitrile des Benzols — Phthalonitril (II), Isophthalonitril (III) und Terephthalonitril (IV) — haben wir selbst aufgenommen; sie sind in Abb. 5 dargestellt.

Faktoriert man die Säkulardeterminante der Verbindungen I bis IV in der ihren Symmetrieeigenschaften entsprechenden Weise<sup>7</sup> und ordnet man in den auf diesem Wege erhaltenen „Faktorendeterminanten“ die Spalten und Zeilen in der Art, daß die Determinanten symmetrisch bleiben und ferner das Diagonalelement der ersten Zeile  $\alpha_N$ , das der zweiten Zeile  $\alpha_C$  und das der dritten Zeile das *Coulomb*integral desjenigen C-Atoms enthält, an welchem die Nitrilgruppe substituiert ist, so lassen sich nach Einführung der Gln. (1 a), (1 b), (1 c) diese Determinanten als Funktionen des Typs

$$x + \omega_N - \rho^2 \cdot \frac{D_{12}}{(x + \omega_C) D_{12} - D_{123}} = 0 \quad (3)$$

entwickeln, in welchen  $x = (\alpha - E)/\beta$ ,  $D_{12}$  bzw.  $D_{123}$  diejenigen Unterdeterminanten der „Faktorendeterminante“ sind, welche durch Aus-

<sup>6</sup> K. L. Wolf und O. Strasser, Z. physik. Chem. **21 B**, 405 (1933); R. C. Hirt und F. T. King, J. Chem. Phys. **20**, 1821 (1952).

<sup>7</sup> H. Eyring, J. Walter und G. E. Kimball, „Quantum Chemistry“, 5. Aufl., Wiley, New York 1949, Kap. X.

streichen der ersten zwei bzw. der ersten drei Zeilen und Spalten erhalten werden, und  $E$  die Energie der  $\pi$ -Elektronen-MO darstellt. Die Unterdeterminanten  $D_{12}$  und  $D_{123}$  lassen sich als Polynome in  $x$  von der allgemeinen Form

$$\sum_0^n a_\nu x^\nu = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots$$

entwickeln; die Koeffizienten der Polynome, welche für die verschiedenen Symmetrierepräsentationen der Verbindungen I bis IV erhalten wurden, sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Koeffizienten der Polynome

Verbindung	*	$D_{12}$					$D_{123}$			
		$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$
I	$a$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	$s$	+ 4	0	— 5	0	+ 1	0	— 3	0	+ 1
II	$a$	+ 2	— 1	— 2	+ 1	—	— 1	— 1	+ 1	—
	$s$	— 2	— 1	+ 2	+ 1	—	— 1	+ 1	+ 1	—
III	$a$	— 1	0	+ 1	—	—	0	+ 1	—	—
	$s$	+ 4	0	— 5	0	+ 1	0	— 2	0	+ 1
IV	$aa$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	$as$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	$sa$	— 2	— 1	+ 1	—	—	— 1	+ 1	—	—
	$ss$	— 2	+ 1	+ 1	—	—	+ 1	+ 1	—	—

\* Symmetrie bezüglich der auf die Molekülebene senkrecht stehenden Symmetrieebenen:  $a$  antisymmetrisch,  $s$  symmetrisch. Beim Terephthalonitril (IV) geht die erste Symmetrieebene durch die Nitrilgruppen, die zweite steht senkrecht auf sie.

Soll die eingangs erwähnte Methode<sup>2</sup> zur Bestimmung von  $\omega_N$  aus den UV-Spektren der Verbindungen I bis IV angewandt werden, muß Gl. (3) umgeformt werden zu

$$\omega_N = -x + \rho^2 \cdot \frac{D_{12}}{(x + \omega_C) D_{12} - D_{123}} \quad (4)$$

Abb. 1 gibt diese Funktion im Bereich  $-2 < x < +2$  wieder, wobei  $\rho = 1,0$  und  $\omega_C = 0,1$  konstant gehalten wurden. Die Gerade  $\omega_N = -x$  ist in Abb. 1 gestrichelt eingetragen. Die einzelnen Äste in Abb. 1 entstehen dadurch, daß das Produkt  $\rho^2 \cdot \{D_{12}/[(x + \omega_C) D_{12} - D_{123}]\}$  gemäß Gl. (4) zu dieser Geraden addiert wird. Wie man aus dieser Vorgangsweise und aus Abb. 1 unschwer erkennt, bewirkt eine Änderung von  $\rho^2$  nur eine Änderung der Steilheit der Anstiege, nicht aber eine Änderung des Charakters der Funktionen  $\omega_N(x)$ . Da überdies die dem höchsten besetzten und dem tiefsten unbesetzten Energieniveau ent-

sprechenden Äste der Funktionen  $\omega_N(x)$  in dem für  $\omega_N$  gemäß Gl. (2) in Frage kommenden Bereich nahezu parallel, d. h. die UV-Anregungsenergien weitgehend unabhängig von  $\omega_N$  sind, kann  $\omega_N$  nicht auf diesem Wege bestimmt werden. Wie leicht einzusehen ist, gilt gleiches für  $\omega_C$ . Wir müssen uns daher mit einer den Forderungen der Ungleichung (2)

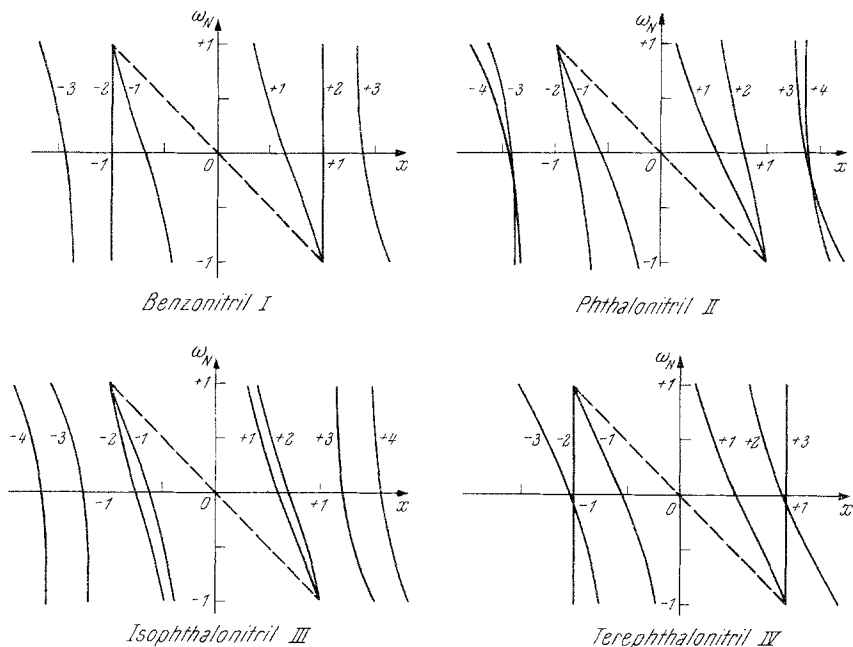


Abb. 1. Abhängigkeit der Energie-Eigenwerte von  $\omega_N$

genügenden Abschätzung der Parameter  $\omega_N$  und  $\omega_C$  begnügen und wählen diese zu

$$\omega_N = 0,3 \quad (5)$$

$$\omega_C = 0,01 \text{ bis } 0,1 \quad (6)$$

Da aber, wie oben bemerkt, die Steilheiten der Anstiege sich mit  $\rho^2$  ändern, während die Punkte der Kurvenäste, welche auf der Geraden  $\omega_N = -x$  liegen, von dieser Änderung unbeeinflusst bleiben, rücken der dem höchsten besetzten und der dem tiefsten unbesetzten Energieniveau entsprechende Kurvenast für die in Frage kommenden  $\omega_N$  mit steigendem  $\rho^2$  immer mehr und mehr auseinander. Die UV-Anregungsenergie, welche der Entfernung dieser beiden Äste entspricht, variiert daher relativ stark mit  $\rho^2$ . Es muß daher möglich sein,  $\rho_{C-N}$  aus den UV-Spektren der Verbindungen I bis IV zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke wird Gl. (3) umgeformt zu

$$\rho^2 = (x + \omega_N) \cdot [(x + \omega_C) - D_{123}/D_{12}] \quad (7)$$

Die Funktion  $\rho^2(x)$  der Gl. (7) ist in Abb. 2 im Bereich  $-2 < x < 2$  dargestellt, wobei die Parameter  $\omega_N = 0,3$  und  $\omega_C = 0,01$  konstant gehalten wurden. Die Kurvenäste sind so bezeichnet, daß derjenige Kurvenast, der dem höchsten besetzten Energieniveau entspricht, die Nummer  $-1$  erhält und die darunter liegenden  $-2, -3$  usw., während diejenigen Äste, welche mit unbesetzten Energieniveaus korrespon-

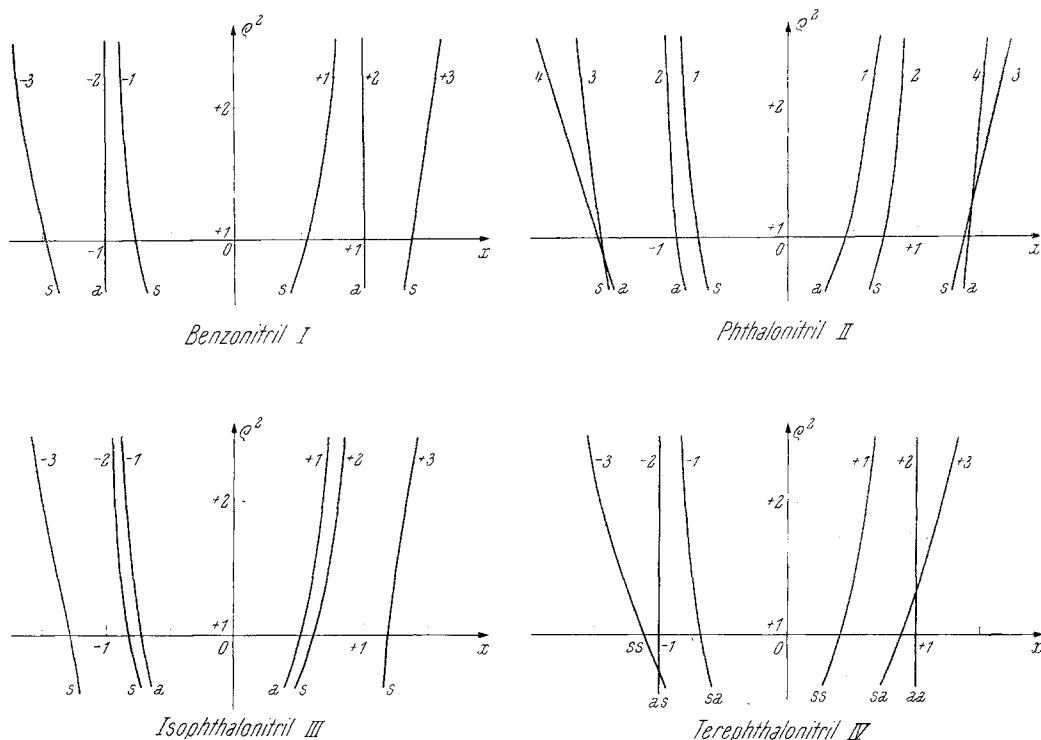


Abb. 2. Abhängigkeit der Energie-Eigenwerte von  $\rho^2 C-N$

dieren, mit positiven Nummern von unten her der Reihe nach bezeichnet wurden. Die Buchstaben  $s$  und  $a$  deuten an, welche Symmetrieeigenschaften die MO besitzen, welche den Eigenwerten der betreffenden Kurvenäste entsprechen. Bei den Verbindungen I, II und III sind die Übergänge von einem ( $s$ )-Niveau zu einem ( $s$ )-Niveau bzw. von einem ( $a$ )-Niveau zu einem ( $a$ )-Niveau, also allgemein die Übergänge zwischen Niveaus mit gleichen Symmetrie-Eigenschaften in Richtung der Symmetrale, die anderen senkrecht zu dieser polarisiert. Bei Verbindung IV sind die Übergänge zwischen ( $ss$ )- und ( $sa$ )- bzw. zwischen ( $as$ )- und ( $aa$ )-Niveaus in Richtung der ersten Symmetrale, die Übergänge zwischen ( $ss$ )- und ( $as$ )- bzw. zwischen ( $sa$ )- und ( $aa$ )-Niveaus in Richtung der zweiten Symmetrale polarisiert; alle anderen Übergänge sind verboten.

In Abb. 3 sind die niedrigsten Anregungsenergien der Verbindungen I bis IV als Funktionen von  $\rho^2$  aufgetragen. Für die Bestimmung des  $\rho_{C-N}$  bedienen wir uns dieser Übergänge. Den Spektren entnehmen wir die in Tab. 2 eingetragenen Wellenzahlen  $\nu'_{\text{exp.}}$ . Diese Zahlen und die Kurven der Abb. 3 werden in Verbindung gebracht, indem gleichzeitig ein plausibler aktueller Wert<sup>2</sup> für  $\beta$  abgeschätzt und  $\rho^2$  für diesen  $\beta$ -Wert bestimmt wird.

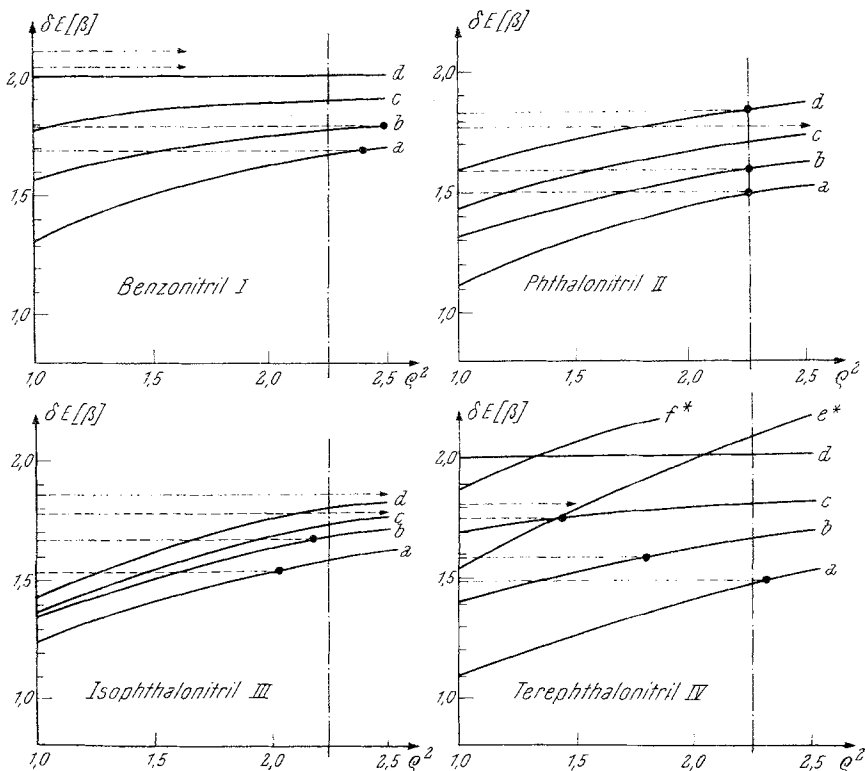


Abb. 3. Berechnete Anregungsenergien  $\Delta E$  als Funktionen von  $\rho^2$  und Vergleich mit den experimentellen Anregungsenergien der Tab. 2

Zur Abschätzung des aktuellen Wertes der  $\beta$ -Einheiten gingen wir wie folgt vor: Beim Benzol besitzt  $\beta$  den aktuellen Wert von nicht ganz  $20000 \text{ cm}^{-1}$ . Da  $\beta$  einen Durchschnittswert für das Molekül darstellt und daher in gewisser Weise von dessen Größe und der Tiefe der einzelnen Potentialmulden abhängt, muß man bei den Nitrilen des Benzols einen höheren Wert für  $\beta$  erwarten. In erster Näherung wird jede Nitrilgruppe etwa den gleichen Beitrag, sagen wir  $b$ , zur Erhöhung des aktuellen Wertes von  $\beta$  leisten: Bei der Verbindung I wird  $\beta$  also etwa  $(20000 + b) \text{ cm}^{-1}$ , bei den Verbindungen II, III und IV aber etwa  $(20000 + 2b) \text{ cm}^{-1}$  betragen. Wir haben, wie Tab. 2 zeigt, eine Reihe von Werten für den Beitrag  $b$  je Nitrilgruppe, nämlich  $b = 1000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $b = 2500 \text{ cm}^{-1}$ , erprobt. Aus diesen verschiedenen Werten für  $b$  ergaben sich verschiedene aktuelle Werte für  $\beta$ . Unter Benützung dieser erhielten wir die in Tab. 2 eingetragenen Anregungsenergien  $\Delta E$  (in  $\beta$ -Einheiten). In

Tabelle 2. Abschätzung des aktuellen

Verbdg.:	$\nu_{\text{exp.}}$	$b = 1000 \text{ cm}^{-1}$		$1500 \text{ cm}^{-1}$		$1750 \text{ cm}^{-1}$	
		$\delta E$	$\rho^2$	$\delta E$	$\rho^2$	$\delta E$	$\rho^2$
I* <sup>6</sup>	36900	1,757	>	1,716	2,80	1,697	2,40
	39000	1,875	>	1,814	2,80	1,793	2,50
	44500	2,119	>	2,070	>	2,046	>
	46000	2,190	>	2,140	>	2,115	>
II**	35350	1,607	>	1,537	2,60	1,504	2,25
	37450	1,702	>	1,628	2,50	1,594	2,22
	41700	1,895	>	1,813	>	1,774	>
	43100	1,959	>	1,874	2,70	1,834	2,20
III**	35800	1,627	2,78	1,557	2,18	1,523	2,04
	38250	1,739	>	1,663	2,48	1,628	2,18
	42000	1,909	>	1,826	>	1,787	>
	43700	1,986	>	1,900	>	1,856	>
IV**	34950	1,589	>	1,520	2,52	1,487	2,32
	37200	1,691	2,48	1,617	2,04	1,583	1,80
	41000	1,864	>	1,783	1,76	1,745	1,44
	42500	1,932	>	1,848	>	1,809	>
Mittelwert für $\rho^2$					2,438		2,135

\* Der aktuelle Wert von  $\beta$  beträgt  $(20000 + b) \text{ cm}^{-1}$ .\*\* Der aktuelle Wert von  $\beta$  beträgt  $(20000 + 2b) \text{ cm}^{-1}$ .

Abb. 3 korrespondieren diese  $\delta E$  mit den in Tab. 2 angegebenen Werten für  $\rho^2$ . Das Zeichen  $>$  bedeutet, daß sich  $\rho^2 > 3,0$  ergab, was ausgeschlossen werden kann.

Gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten erhält man, wie Tab. 2 zeigt, wenn je Nitrilgruppe ein Beitrag zum aktuellen Wert von  $\beta$  von etwa  $b = 1750 \text{ cm}^{-1}$  angenommen wird, d. h. der aktuelle Wert für  $\beta = 21750 \text{ cm}^{-1}$  beim Benzonitril (I) bzw.  $\beta = 23500 \text{ cm}^{-1}$  bei den Dinitrilen (II), (III) und (IV) beträgt. Der Mittelwert für  $\rho^2$  liegt dann um 2,25, so daß wir für  $\rho_{\text{C-N}}$  den runden Wert von

$$\rho_{\text{C-N}} = 1,5 \quad (8)$$

benutzen können. Dieser Wert steht mit den beiden niedrigeren Übergängen ( $-1 \rightarrow +1$  bzw.  $-2 \rightarrow +1$ ) in besserer Übereinstimmung als mit den beiden nächstfolgenden ( $-1 \rightarrow +2$  bzw.  $-2 \rightarrow +2$ ); bei der Diskussion der Spektren werden wir nochmals darauf zurückkommen. In ausgezeichneter Übereinstimmung steht der so gefundene Wert mit einigen Berechnungen, welche G. Derflinger<sup>8</sup> mit Hilfe von

<sup>8</sup> G. Derflinger, Dissertation, Universität Wien 1963 (in Vorbereitung).



Wertes von  $\beta$  und Bestimmung des  $\rho^2$ 

2000 $\text{cm}^{-1}$		2500 $\text{cm}^{-1}$		Abweichung von $\rho^2 = 2,25$ ( $b = 1750 \text{ cm}^{-1}$ )		Übergang
$\delta E$	$\rho^2$	$\delta E$	$\rho^2$	$\Delta\rho^2$	rel. %	
1,677	2,25	1,640	2,04	0,15	+ 6,7	— 1 $\rightarrow$ + 1
1,773	2,20	1,733	1,70	0,25	+ 11,1	— 2 $\rightarrow$ + 1
2,023	>	1,978	>	.	.	— 1 $\rightarrow$ + 2
2,091	>	2,044	>	.	.	— 2 $\rightarrow$ + 2
1,473	2,10	1,414	1,84	0,00	0,0	— 1 $\rightarrow$ + 1
1,560	2,00	1,498	1,60	0,03	— 1,3	— 2 $\rightarrow$ + 1
1,738	2,65	1,668	1,96	.	.	— 1 $\rightarrow$ + 2
1,796	1,94	1,724	1,50	0,05	— 2,2	— 2 $\rightarrow$ + 2
1,492	1,76	1,432	1,50	0,21	— 9,3	— 1 $\rightarrow$ + 1
1,594	1,82	1,530	1,56	0,07	— 3,1	— 2 $\rightarrow$ + 1
1,750	2,62	1,680	2,18	.	.	— 1 $\rightarrow$ + 2
1,821	2,54	1,748	2,04	.	.	— 2 $\rightarrow$ + 2
1,456	2,14	1,398	1,91	0,07	+ 3,1	— 1 $\rightarrow$ + 1
1,550	1,62	1,488	1,28	0,45	— 20,0	— 2 $\rightarrow$ + 1
1,708	1,08	1,640	0,86	0,81	— 36,0	— 1 $\rightarrow$ + 2
1,771	>	1,700	>	.	.	— 2 $\rightarrow$ + 2

2,055

Slater-AO durchgeführt hat und welchen zufolge das C—N-Resonanzintegral bei einer dem C—N-Abstand in der Nitrilgruppe entsprechenden Bindungslänge von 1,158 Å rund 1,5mal so groß ist als das C—C-Resonanzintegral für den C—C-Bindungsabstand im Benzol.

## Moleküldiagramme des Mononitrils und der Dinitrile des Benzols

Mit den Parametern der Gln. (5), (6) und (8) wurden die  $\pi$ -Elektronenstrukturen der Verbindungen I bis IV berechnet. Die Ergebnisse sind in den Moleküldiagrammen der Abb. 4 wiedergegeben.

Das Moleküldiagramm des Benzonitrils spiegelt die beobachteten Reaktivitäten wider: Bei  $S_E$ -Reaktionen wird es hauptsächlich in der meta-Stellung substituiert<sup>9</sup>. Die Bevorzugung der ortho-Stellung gegenüber der para-Stellung, welche mit dem Moleküldiagramm nicht gut übereinstimmt, dürfte auf sekundäre Effekte, vermutlich auf eine bessere

<sup>9</sup> J. P. Wibaut und R. van Strik, Rec. trav. chim. Pays-Bas **77**, 316 (1958); G. S. Hammond und K. J. Douglas, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1184 (1959); G. Baddeley, J. Chem. Soc. [London] **1949**, 229.

Stabilisierung des Übergangszustandes bei der ortho-Substitution zurückzuführen sein.

Für die Dinitrile fehlen die entsprechenden Daten, um die Moleküldiagramme in ähnlicher Weise zu überprüfen. Auf Grund der Diagramme

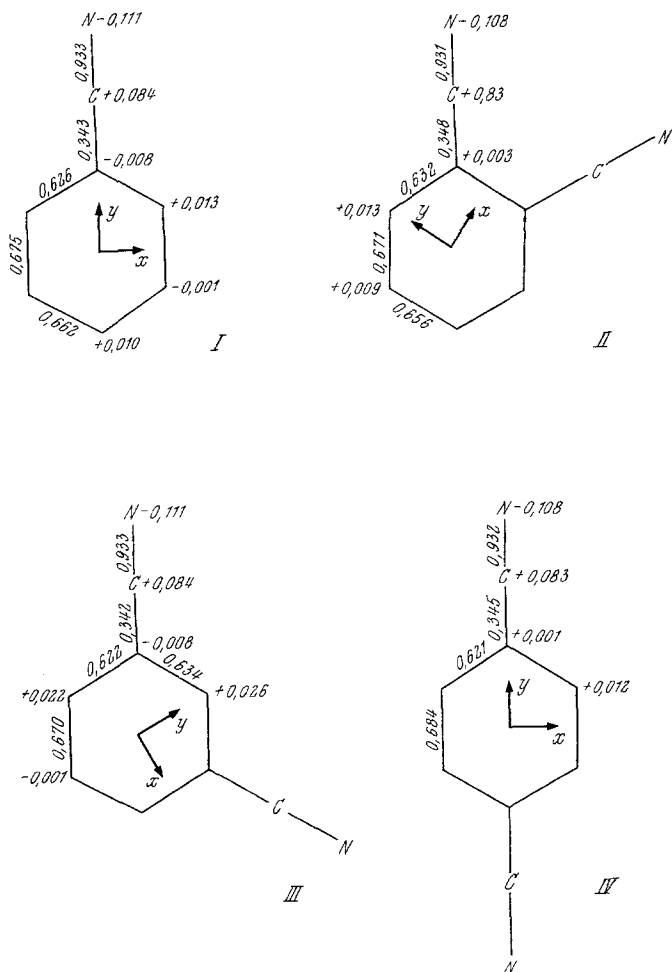


Abb. 4. Moleküldiagramme der Verbindungen I, II, III und IV

müßte man erwarten, daß das Isophthalonitril der elektrophilen Substitution leichter zugänglich ist als das Benzonitril, während das Phthalo- und das Terephthalonitril einige Resistenz gegenüber elektrophilen Reagentien zeigen sollten.

Die Moleküldiagramme klären auch, aus welchen Gründen die Parameter vernachlässigt werden durften, welche das Coulombintegral desjenigen C-Atoms

des Ringes, an dem die Nitrilgruppe substituiert ist, und das Resonanzintegral zwischen diesem C-Atom und dem C-Atom der Nitrilgruppe beschreiben sollen: Die Ladung an dem aromatischen C-Atom beträgt einige Tausendstel, ist also so klein, daß eine Variation des *Coulomb*integrals durch  $\omega_X \neq 0$  sich nicht mehr bemerkbar machen könnte; auch die Bindungsordnung dieser  $C_{\text{Nitril}}-C_{\text{Aromat}}$ -Bindung variiert nur um 0,006 in den Verbindungen I bis IV, ihre Variationsbreite ist also ebenfalls zu klein, um durch  $\rho_{C-X}$  bewirkte Änderungen signifikant werden zu lassen.

### UV-Spektren der Dinitrile des Benzols

Die in Abb. 5 dargestellten UV-Spektren der Verbindungen II, III und IV zeigen große Ähnlichkeit mit dem UV-Spektrum des Benzonitrils<sup>6</sup>: Sie bestehen aus zwei Gruppen mehr oder minder gut ausgeprägter Maxima bzw. Inflexionen, deren genaue Lagen in Tab. 3 angegeben sind. Mittelt man über die Feinstrukturbanden in der in Tab. 3 angedeuteten Weise, dann erhält man in jeder der beiden erwähnten Gruppen zwei knapp beieinander liegende Übergänge. Offensichtlich ist der die deutliche Feinstruktur zeigende Übergang der intensivere von beiden.

Von der Feinstruktur also abgesehen, besteht jedes der drei UV-Spektren aus je vier, definierten Elektronenübergängen entsprechenden Banden. Auf Grund der Bandenlage, Intensität und

Feinstruktur entsprechen die beiden intensiveren dieser vier Banden der aromatischen  $\alpha$ - bzw. p-Bande. Die verbleibenden Banden geringer Intensität bezeichnen wir mit  $\alpha'$  bzw. p'; wie ein Vergleich mit den berechneten Spektren zeigt, könnten sie durch eine Aufspaltung der  $\alpha$ - bzw. der p-Bande des Benzols unter dem Einfluß der Nitrilgruppen entstehen.

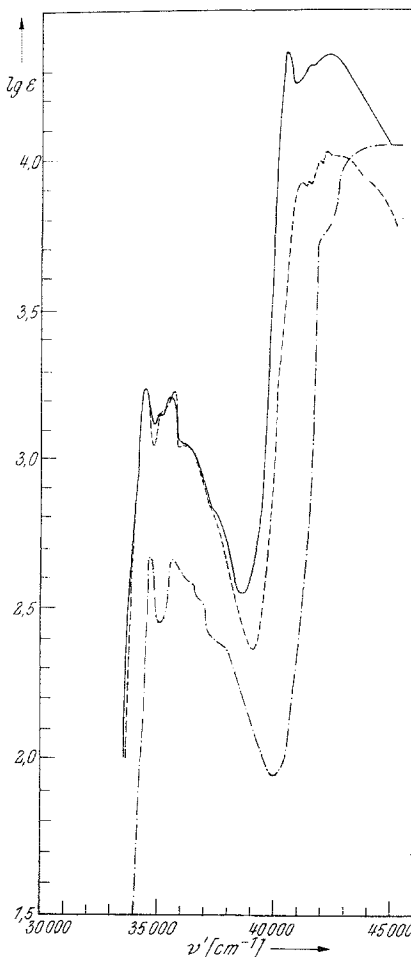


Abb. 5. UV-Spektren von Phthalonitril (—), Isophthalonitril (---) und Terephthalonitril (— · —); Lösungsmittel: Methanol

Tabelle 3. UV-Spektren der Dinitrile des Benzols

	$\lambda_{\max}$ [m $\mu$ ]	$\lg \varepsilon_{\max}$	$\nu'$ [cm $^{-1}$ ]	Feinstruktur		Elektronenübergang	
				$\Delta \nu'$ [cm $^{-1}$ ]	$\overline{\Delta \nu'}$ [cm $^{-1}$ ]	$\nu'_{\max}$ [cm $^{-1}$ ]	$\lg \varepsilon_{\max}$
Phthalonitril (II)	290,0	3,23	34500	600	600	35350	3,1
	(285,2)	3,13	35100	600			
	280,5	3,22	35700	500			
	276,0	3,05	36200	—			
	(267,0)	2,77	37450	—	250	41700	4,0
	242,5	3,92	41200	300			
	241,0	3,93	41500	200			
	(240,0)	3,95	41700	200			
	238,5	3,98	41900	300			
	237,0	4,02	42200	—	43100	43100	w
Isophthalonitril (III)	232,0	4,01	43100	—			
	288,0	2,57	34700	[550]	500	35800	2,4
	*		[35250]*	[550]			
	279,5	2,56	35800	500			
	(275,5)	2,48	36300	500			
	(271,5)	2,45	36800	—	700	43700	3,9
	(265,0)	2,30	37700	—			
	(258,0)	2,06	38800	—			
	(238,0)	3,50	42000	—			
	(232,0)	3,89	43100	800			
Terephthalonitril (IV)	228,0	3,94	43900	700	350	34950	3,1
	224,5	3,96	44500	700			
	221,0	3,95	45200	—			
	290,3	3,22	34400	400	850	41000	4,3
	(287,5)	3,13	34800	300			
	284,7	3,15	35100	400			
	282,0	3,21	35500	—		42500	w
	(272,5)	3,00	36700	—			
	(265,0)	2,74	37700	—			
	246,0	4,35	40650	850			
	(241,0)	4,30	41500	—			
	235,0	4,35	42500	—			

\* Diese Wellenzahl  $\nu' = 35\,250\text{ cm}^{-1}$  ist versuchsweise interpoliert; bei ihr wurde weder ein Maximum noch eine Inflexion beobachtet. *w* geringe Intensität.

Sieht man von der Feinstruktur ab, so erhält man für die einzelnen  $\pi$ -Elektronenübergänge die in Tab. 3 angegebenen  $\nu'_{\max}$ , welche bereits weiter oben — dort als  $\nu'_{\text{exp}}$  bezeichnet — der in der Tab. 2 durchgeführten Abschätzung des aktuellen Wertes von  $\beta$  und der Bestimmung des  $\rho_{C-N}$  zugrundegelegt worden waren. Die durch  $\nu'_{\max}$  charakterisierten Elektronenübergänge sind in den Strichspektren der Abb. 6 den zweidimensional berechneten Elektronenübergängen gegenübergestellt. Die Wahrscheinlichkeit des Überganges eines  $\pi$ -Elektrons vom  $m$ -ten zum  $n$ -ten  $\pi$ -MO haben wir durch das Quadrat des Übergangsmomentes  $\mu^2_{mn}$  in willkürlichen Einheiten ausgedrückt.  $\mu^2_{mn}$  selbst berechneten wir aus den Komponenten nach

$$\mu^2_{mn} = (\mu_x)^2_{mn} + (\mu_y)^2_{mn} \quad (9)$$

wobei berücksichtigt ist, daß — wie für alle  $\pi-\pi^*$ -Übergänge in ebenen Molekülen — die Komponente des Übergangsmomentes senkrecht zur Molekülebene  $\mu_z = 0$  verschwindet. In Gl. (9) bedeuten

$$(\mu_x)_{mn} = \sum_j c_{jm} x_j c_{jn} \quad (10a)$$

und

$$(\mu_y)_{mn} = \sum_j c_{jm} y_j c_{jn} \quad (10b)$$

worin  $x$  und  $y$  die Richtungen in der Molekülebene bedeuten, wie in Abb. 4 bei den einzelnen Verbindungen angedeutet,  $\mu_x$  und  $\mu_y$  die Komponenten des Übergangsmomentes in diesen Richtungen,  $j$  die Nummern der Atome,

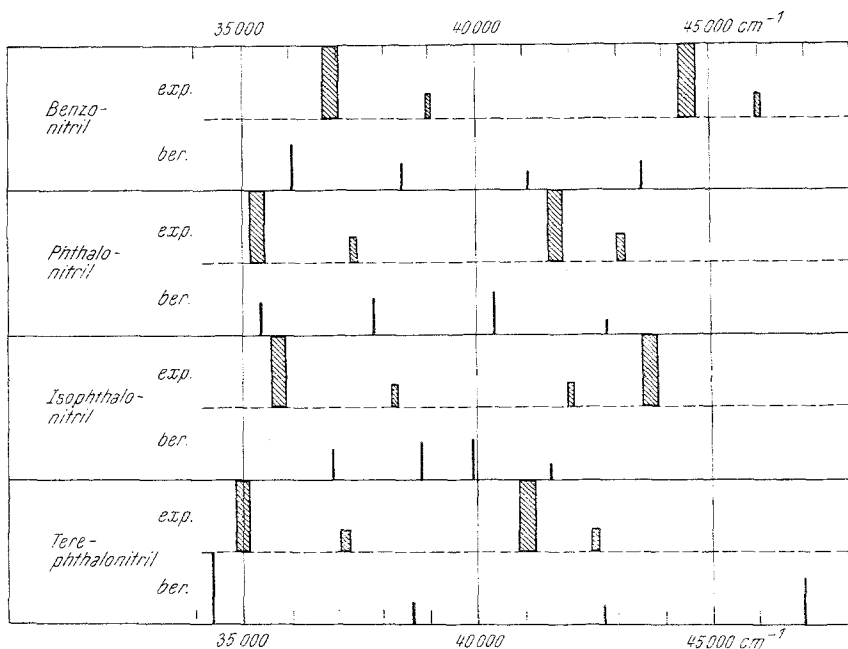


Abb. 6. Strichspektren (Vergleich experimenteller und berechneter Bandenlagen)

$x_j$  und  $y_j$  deren Koordinaten und schließlich  $c_{jm}$  und  $c_{jn}$  die Koeffizienten des AO des  $j$ -ten Atoms in der Linearkombination des  $m$ -ten bzw.  $n$ -ten MO sind. Die Summierung in den Gln. (10) erstreckt sich über alle  $j$ . In Tab. 4 sind die auf diesem Wege berechneten Größen zusammengestellt.

Wie schon weiter oben erwähnt, stimmen für die beiden ersten Übergänge ( $\alpha$  und  $\alpha'$ ) die experimentellen und berechneten Daten besser überein als für die beiden folgenden Übergänge ( $p$  und  $p'$ ). Wie Abb. 6 zeigt, liegen die berechneten Übergänge gegenüber den experimentellen Werten im allgemeinen zu tief. Dies geht offenbar darauf zurück, daß die Rechnung das Niveau  $+2$  zu tief liefert. Berücksichtigt man die Überlappungsintegrale zwischen benachbarten AO, so wird dieses Niveau

Tabelle 4. Berechnete Übergangsmomente der Dinitrile des Benzols

Verbindung	Übergang:		$\mu_x/\sqrt{3}$	$\mu_y$	$\mu^2$
I	— 1	+ 1	0	1,407	1,981
	— 2	+ 1	0,553	0	0,918
	— 1	+ 2	0,529	0	0,841
	— 2	+ 2	0	1,000	1,000
II	— 1	+ 1	0	1,181	1,395
	— 2	+ 1	— 0,719	0	1,552
	— 1	+ 2	— 0,735	0	1,622
	— 2	+ 2	0	— 0,749	0,562
III	— 1	+ 1	0	1,167	1,363
	— 2	+ 1	0,738	0	1,635
	— 1	+ 2	— 0,761	0	1,738
	— 2	+ 2	0	0,604	0,365
IV	— 1	+ 1	0	1,723	2,968
	— 2	+ 1	0,504	0	0,763
	— 1	+ 2	0,507	0	0,771
	— 2	+ 2	0	1,000	1,000

stärker angehoben als die Niveaus — 1 und — 2 und somit die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten verbessert. Vermutlich ließen sich durch die *Pariser—Parr*-Methode noch bessere Ergebnisse erzielen; wir haben aber keine derartige Rechnung ausgeführt.

### Experimentelles

Isophthalonitril und Terephthalonitril wurden aus den entsprechenden Phenylendiaminen nach *Hodgson* und *Heyworth*<sup>10</sup> hergestellt\*. Isophthalonitril wurde durch zweimalige Wasserdampfdestillation und Sublimation, Terephthalonitril durch Umkristallisieren und Sublimation gereinigt. Das verwendete Phthalonitril war ein Flukappräparat, das durch Umkristallisieren aus Wasser und Sublimation gereinigt wurde.

Alle UV-Aufnahmen wurden mit einem Beckman-DU-Gerät an methanol. Lösungen (Konzentration  $10^{-1}$  bis  $10^{-4}$  molar) vorgenommen.

### Rechentechnische Details

Die durch die Gln. (4) und (7) gegebenen Funktionen und die  $\pi$ -Elektronenstrukturen der Verbindungen I bis IV wurden mit Hilfe der elektronischen Rechenanlage „Burroughs 205“ der Universität Wien berechnet, die  $\pi$ -Elektronenstrukturen mittels eines von *G. Derflinger*<sup>8</sup> verfaßten Programms. Die Ab-

\* Wir danken den Herren *P. Schilling* und *K. Mazzucco*, die je eine dieser Verbindungen hergestellt haben.

<sup>10</sup> *H.H. Hodgson* und *F. Heyworth*, J. Chem. Soc. [London] **1949**, 1131.

stimmung experimenteller und berechneter Übergangsenergien sowie die Übergangsmomente wurden von Hand aus auf Grund der mittels des Elektronencomputers errechneten Zahlenmaterials ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. *S. Sagoroff*, Vorstand des Statistischen Instituts der Universität Wien, danken wir für die Möglichkeit, die Rechenanlage benützen zu können, Herrn *G. Derflinger* (Statistisches Institut) für die Überlassung des Computerprogramms. Den Vorständen des Organisch-chemischen und des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Wien, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* und Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny*, danken wir, daß sie die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht haben. Herrn Doz. Dr. *J. Derkosch* (Organisch-Chemisches Institut) danken wir für die Diskussion der UV-Spektren.