

CHELATE VON β -DIKETONDERIVATEN—XIII

NMR-UNTERSUCHUNGEN DER β -THIOXOKETONE: ROTATION DER OH-GRUPPE UND ENERGIE DER INTRAMOLEKULAREN WASSERSTOFFBRÜCKENBINDUNG O—H...S

K. ARNOLD, G. KLOSE, P. H. THOMAS und E. UHLEMANN

Physikalisches Institut und Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

(Received in Germany 22 January 1969; Received in the UK for publication 27 January 1969)

Zusammenfassung—Die NMR-Spektren mehrerer β -Thioxoketone und ihre Temperaturabhängigkeit wurden in CS_2 als Lösungsmittel untersucht. Alle untersuchten Verbindungen existieren in der Enolform. Die chemischen Verschiebungen des OH-Protons wurden über einen Temperaturbereich von -100° bis $+80^\circ$ gemessen. Die chemische Verschiebung dieses Protons wurde benutzt, um Gleichgewichtskonstanten für das *cis-trans*-Gleichgewicht der OH-Gruppe zu bestimmen. Werte für 0H , der Bildungswärme der intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindung O—H...S, wurden erhalten.

Abstract—The NMR-spectra of several β -thioxoketones and their dependence on temperature have been studied in CS_2 solution. All compounds studied exist in the enol form. The chemical shifts for the OH-proton have been investigated over a temperature range -100 to $+80^\circ$. The chemical shift of this proton is used to determine equilibrium constants for the *cis-trans*-equilibrium of the OH group. Values of 0H , the heat of formation of the intramolecular hydrogen bond O—H...S, have been obtained.

EINLEITUNG

Die chemischen Verschiebungen, die Kopplungskonstanten und die Linienbreiten der Resonanzlinien von Protonen, die an der Bildung von intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindungen X—H...Y beteiligt sind, zeigen oft eine auffällige Temperaturabhängigkeit. Die Erklärung oder quantitative Auswertung dieser Erscheinungen kann Schwierigkeiten bereiten, weil sie oft auf die Anwesenheit mehrerer Effekte zurückgeführt werden müssen. Besonders bei schwachen Wasserstoffbrücken ist das Proton nicht so stark in der Brücke lokalisiert, so dass auch für brückenlose Lagen merkliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten auftreten.

Bisher sind folgende Bewegungsformen in ihrem Einfluss auf das hochauflöste NMR-Spektrum diskutiert worden:

- (1) Die Keto-Enol-Tautomerie.¹⁻³
- (2) Der Tunneleffekt des Protons im Doppelminimumpotential der Wasserstoff-Brückenbindung.⁴⁻¹⁰
- (3) Die X—H-Schwingung.¹¹
- (4) Die Schwingung der X—H-Gruppe gegen das Akzeptoratom Y.^{12, 13}
- (5) Die innere Rotation der X—H-Gruppe oder der mit dem Atom Y verbundenen Atomgruppe.¹⁴⁻¹⁷

Diese Arbeit beschäftigt sich speziell mit der inneren Rotation von OH-Gruppen, die bei der Bildung intramolekularer Wasserstoff-Brückenbindungen des Typs O—H...S auftritt. Insbesondere werden die Umwandlungsenthalpien der intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindung der β -Thioxoketone bestimmt.

MESSERGEBNISSE

Für sieben verschieden substituierte β -Thioxoketone ist die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren gemessen worden. Ein für die untersuchten Moleküle typisches NMR-Spektrum zeigt die Abb. 1. Die Stellung der Substituenten ist nach dem verwendeten Syntheseverfahren bekannt.^{18, 19}

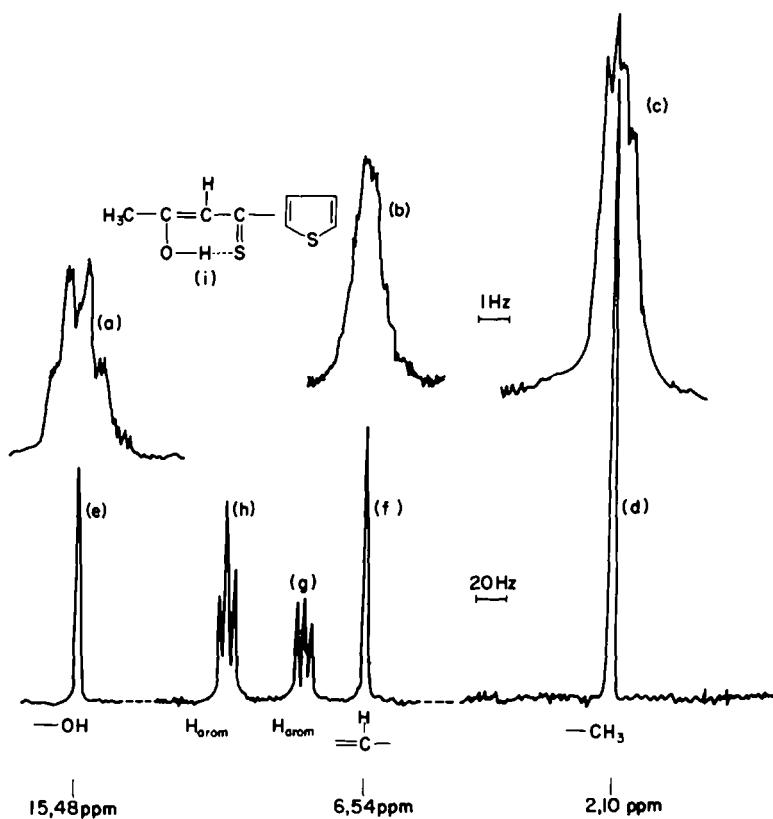


ABB. 1. NMR-Spektrum.

Alle auftretenden Linien können der enolisierten Form der β -Thioxoketone zugeordnet werden. Bei der Annahme der Thienolform müsste eine indirekte Spin-Spin-Kopplung des Chelat-H mit dem Methin-H beobachtet werden, die zu einer Dublett-Augspaltung der Chelat-H-Resonanz führen müsste.²⁰ Das Spektrum zeigt aber deutlich eine Quadruplettaufspaltung (Abb. 1), die durch die indirekte Spin-Spin-Kopplung mit der CH_3 -Gruppe bedingt wird. Die Moleküle liegen also in der OH-Form vor. Die grossen Verschiebungswerte der OH-Resonanz und ihre geringe Konzentrationsabhängigkeit (in CS_2 als Lösungsmittel) beweisen die Anwesenheit intramolekularer Wasserstoff-Brückenbindungen des Typs $\text{O}-\text{H} \dots \text{S}$.

Die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung der OH-Gruppe stimmt bei allen untersuchten Molekülen qualitativ überein (Abb. 2). Die Linienbreite bleibt im untersuchten Temperaturbereich von -100° bis $+80^\circ$ konstant.

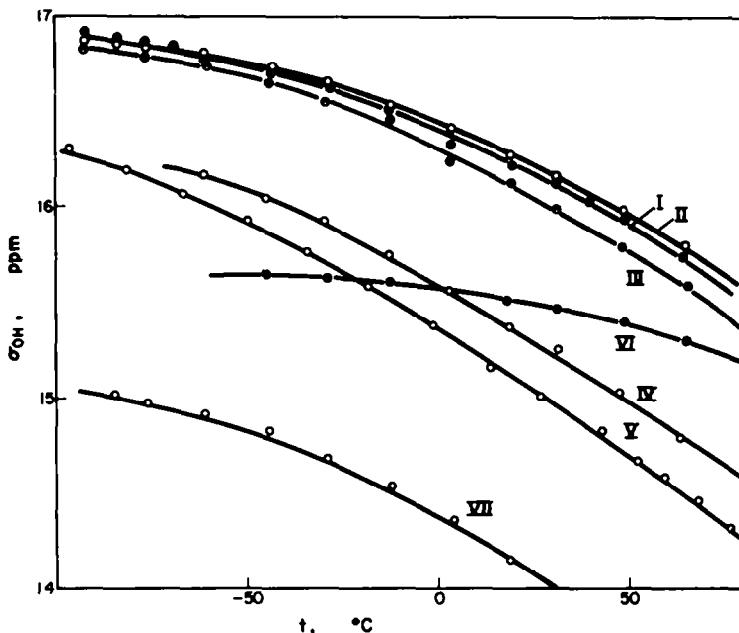
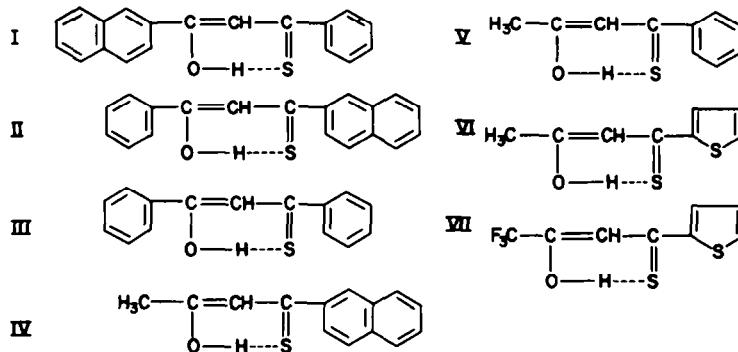


ABB. 2. Die chemische Verschiebung des Protons der OH-Gruppe in Abhängigkeit von der Temperatur.

Dieses Verhalten der chemischen Verschiebung lässt sich durch die Änderung der Aufenthaltsdauern in und ausserhalb der Brücke bei schneller Rotation der OH-Gruppe erklären. Wenn das Proton in der Wasserstoff-Brücke die chemische Verschiebung δ_a besitzt und ausserhalb der Brücke den Verschiebungswert δ_b hat, ergibt sich bei schneller Rotation die chemische Verschiebung:^{1, 2}

$$\delta = p_a \delta_a + p_b \delta_b$$

p_a und p_b sind die Gleichgewichtsbesetzungen der beiden Rotationsisomere ($p_a + p_b = 1$). Die freie Umwandlungsenthalpie der Rotation erhalten wir dann aus der folgenden Gleichung:¹⁷

$${}^\ominus G = - RT \ln \frac{\delta_a - \delta}{\delta - \delta_b}.$$

Die gemessene chemische Verschiebung konvergiert bei tiefen Temperaturen gegen den Verschiebungswert δ_a der intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindung, der somit aus dem Kurvenverlauf durch Extrapolation abgeschätzt werden kann (siehe Tabelle 1). Für die chemische Verschiebung δ_b sind drei verschiedene Werte

TABELLE 1. DIE FREIEN UMWANDLUNGSENTHALPIEN FÜR DIE ROTATION DER OH-GRUPPE
(WERTE BEI -80°)

Molekül*	σ_a [ppm]	${}^\ominus G$ [kcal/Mol]		
		$\sigma_b = 5.0$ ppm	$\sigma_b = 2.0$ ppm	$\sigma_b = -1.0$ ppm
I, II, III	16.90	1.83	1.92	1.99
IV	16.40	1.68	1.77	1.85
V	16.40	1.60	1.69	1.76
VI	15.66	2.84	2.96	3.05
VII	15.20	1.50	1.60	1.69

* Wegen der Numerierung der Moleküle siehe Abb. 2.

|| Werte bei -30° .

benutzt worden, die den Bereich der experimentell für freie OH-Gruppen gefundenen Größen überstreichen. Die dazu berechneten ${}^\ominus G$ -Werte können der Tabelle 1 entnommen werden. Sie beziehen sich auf eine Temperatur von -80° .

DISKUSSION

Alle Messungen sind in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel bei Konzentrationen von etwa 0.5 Mol% durchgeführt worden. Die Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung ist so gering, dass zwischenmolekulare Wechselwirkungen vernachlässigt werden können. Dann stellt die innere Rotation der OH-Gruppe eine Umwandlung zwischen einem brückengebundenen und einem brückenlosen Isomer dar. Die bestimmten ${}^\ominus G$ -Werte entsprechen somit den freien Umwandlungsenthalpien der intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindung. Wenn man weiterhin annimmt, dass die Umwandlungsentropie gegen die Umwandlungsenthalpie vernachlässigt werden kann, entsprechen die angegebenen ${}^\ominus G$ -Werte den Umwandlungsenthalpien der intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindungen O—H...S. Diese Näherung sollte nach tiefen Temperaturen immer besser gelten, weshalb auch nur dafür in der Tabelle 1 Werte angegeben worden sind.

Die erhaltenen Umwandlungsenthalpien (Tabelle 1) sind mit Ausnahme des Moleküls VI immer kleiner als 2.0 kcal/Mol. Damit gehören die hier untersuchten Wasserstoffbrücken des Typs O—H...S zu den schwachen Wasserstoff-Brückenbindungen.²¹ Die Verhältnisse bei dem Molekül VI (Abb. 2) konnten noch nicht aufgeklärt werden. Hier wird eine starke Temperaturabhängigkeit des Spektrums des

Thiophenringes beobachtet, so dass wahrscheinlich zusätzliche Wechselwirkungen der OH-Gruppe mit dem Substituenten auftreten. Für den Fall ist das angenommene Modell nicht mehr richtig.

Bei den hier untersuchten Molekülen ist die Rotation um die C—C-Einfachbindung durch grosse Substituenten behindert. Wenn diese Behinderung wegfällt, muss man mit weiteren Bewegungsmöglichkeiten rechnen, die das NMR-Spektrum ändern.

LITERATUR

- ¹ J. A. Pople, W. G. Schneider and H. J. Bernstein, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*. New York (1959).
- ² J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 1. Oxford (1965).
- ³ J. L. Burdett und M. T. Rogers, *J. Phys. Chem.* **70**, 939 (1966).
- ⁴ J. Brickmann und H. Zimmermann, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **70**, 521 (1966).
- ⁵ R. W. Hay, *J. Chem. Soc. (A)*, 2270 (1964).
- ⁶ M. Gorodetsky, Z. Luz und Y. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1183 (1967).
- ⁷ N. N. Shapetko, A. W. Kessenich, A. P. Skoldinow und T. W. Protopopova, *Teor. eksp. Khim.* **2**, 757 (1966).
- ⁸ W. Garbisch, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1696 (1963).
- ⁹ G. O. Dudek und E. P. Dudek, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2407 (1966).
- ¹⁰ B. L. Silver und Z. Luz, *Quart. Rev.* **21**, 458 (1967).
- ¹¹ C. G. Cannon, *Spectrochim. Acta*, **10**, 341 (1968).
- ¹² N. Muller und R. C. Reiter, *J. Chem. Phys.* **42**, 3265 (1963).
- ¹³ K. Ogawa, Shin-ichi Matsuoka und K. Senda, *J. Phys. Soc. Japan* **22**, 662 (1967).
- ¹⁴ J. U. Lowe, Jr. und L. N. Ferguson, *J. Org. Chem.* **30**, 3000 (1965).
- ¹⁵ G. O. Dudek und G. P. Volpp, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2697 (1963).
- ¹⁶ G. Klose, *Habilitationsschrift*, Leipzig (1966).
- ¹⁷ E. A. Allan und L. W. Reeves, *J. Phys. Chem.* **66**, 613 (1962).
- ¹⁸ E. Uhlemann und Ph. Thomas, *J. Prakt. Chem.* **34**, 180 (1966).
- ¹⁹ E. Uhlemann und H. Müller, *Angew. Chem.* **77**, 172 (1965).
- ²⁰ G. Klose, Ph. Thomas und E. Uhlemann, *Tetrahedron* **22**, 2695 (1966).
- ²¹ G. C. Pimentel und A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, San Francisco (1960).