

EINFLUSS INTRAMOLEKULARER WASSERSTOFFBRÜCKEN AUF DIE CARBONYLBANDENLAGE VON SUBSTITUIERTEN THIOPHEN-CARBONSÄUREESTERN

G. CLEVE, E. C. HERRMANN und G.-A. HOYER*

Aus den Forschungslaboratorien der Schering AG, Berlin und Bergkamen, 1000 Berlin 65, Müllerstr. 170-178, Germany

(Received in Germany 4 September 1975; Received in the UK for publication 8 April 1976)

Zusammenfassung—In dieser Serie von Molekülen kann auch bei grossen Verschiebungen die Wellenzahl der Carbonylschwingung $\nu_{C=O}^*$ durch die mit HMO berechnete π -Bindungsordnung $p_{C=O}$ beschrieben werden, wenn man in den Parametern die intramolekulare H-Bindung berücksichtigt. Diese Parameterwahl wird durch PPP-Rechnungen gerechtfertigt. Der unterschiedliche Einfluss der intramolekularen H-Bindung auf das π - und auf das σ -System, für die die Wellenzahlen $\nu_{C=O}^*$ bzw. ν_{NH} eine Art Messsonde darstellen, wird anhand von PCILO-Rechnungen diskutiert.

Abstract—In this series of molecules it is possible to describe the carbonyl wave number $\nu_{C=O}^*$ by the bond order $p_{C=O}$, calculated with HMO, also in case of great shifts, when considering the intramolecular H-bonding within the parameters. This choice of parameters is justified by PPP-calculations. The different effects of the intramolecular H-bonding on the π - as well as on the σ -system for which the wave numbers $\nu_{C=O}^*$ or ν_{NH} respectively are a kind of probe will be discussed on the basis of PCILO-calculations.

In der IR-Spektroskopie ist die Frequenzverminderung einer Carbonylbande durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke allgemein bekannt. Bei Benzoaten (Tabelle 2: 19–22) beträgt die Verschiebung durch nachbarständige NH-Gruppen 37 cm^{-1} , aber bei den 3-Thiophencarbonsäureestern (Tabelle 1: 1–12) verursachen nachbarständige OH- oder NH-Gruppen eine Verschiebung bis zu 69 cm^{-1} . Dieser ungewöhnlich grosse Effekt lässt zunächst erhebliche Zweifel an der Richtigkeit der Strukturzuordnung aufkommen.

Da in einer Molekülserie ein linearer Zusammenhang zwischen den charakteristischen IR-Gruppenfrequenzen und den entsprechenden theoretischen Bindungsordnungen p besteht,¹ falls die chemische Umgebung ähnlich ist, soll eine Berechnung nach dem Hückel-Modell¹ (HMO) hier Klarheit schaffen.

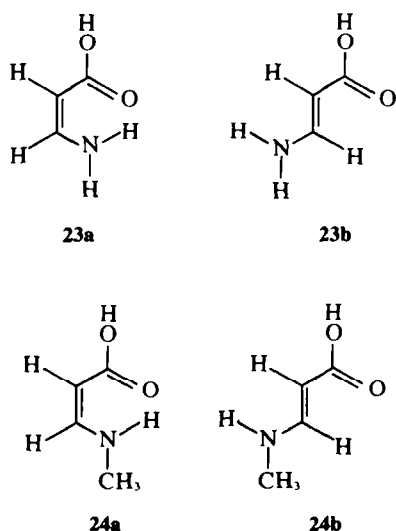
Folgende HMO-Parameter (h_X ; k_{CX}) wurden benutzt: $\dot{C}(0; 1.0)$, $\dot{CH}_3(2.0; 0.7)$, $\dot{NH}_2(1.5; 0.8) = \dot{NH}$, $\dot{O}(1.2; 1.6)$, $\dot{OH}(2.0; 0.8)$, $\dot{OR}(1.8; 0.8)$, $\dot{S}(1.0; 0.7)$, $\dot{C}-NO_2[\dot{C}(0.25; 1.0)$, $N(1.8; 0.9)$, $O(1.5; 1.7)]$. Damit lassen sich die Verbindungen, deren experimentell gefundene C=O-Bande oberhalb 1700 cm^{-1} liegt, befriedigend beschreiben. Die übrigen Verbindungen, die alle eine wasserstoffbrückenbildende β -ständige OH- oder NH-Gruppe haben, weichen dagegen stark von dieser Korrelation ab.

Berücksichtigt man jedoch bei diesen die Wasserstoffbrücke explizit in der Rechnung² ($\alpha_{XH} = \alpha_X - 0.2\beta$, $\alpha_Y = \alpha_Y + 0.2\beta$, $\beta_{XY} = 0.2\beta$), so ergibt sich für alle 23 Carbonylschwingungen der 22 untersuchten Moleküle der Tab. 1 und 2 eine befriedigende Korrelation: $\nu_{C=O}^* = 1145.2 \times p_{C=O} + 789.2\text{ cm}^{-1}$, $N = 23$, $r = 0.96$. Dieses Ergebnis ist sehr gut angesichts der Einfachheit des Modells und der Ableseungenauigkeit von circa $\pm 5\text{ cm}^{-1}$.

Die Carbonylfrequenzen der fraglichen Moleküle (1–9) fügen sich gut in diese Korrelation ein, so dass eine solch starke Verschiebung sehr wohl eine Eigenart dieser

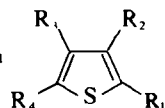
Moleküle ist. Die quantenchemische Berechnung stützt somit die Strukturzuordnung dieser Verbindungen.

Diese Ergebnisse stehen offenbar im Widerspruch zu den Untersuchungen von Dürbeck *et al.*,^{5,6} die bei analogen Verbindungen bei β -ständiger NH_2 -Gruppe keine Veränderung der NH-Frequenz im Vergleich zu freien Aminen finden und daher die Existenz einer intramolekularen Wasserstoffbrücke verneinen. Eine von uns vorgenommene Analyse der Ladungsverteilung und der Energien klärt jedoch diesen Widerspruch zugunsten einer intramolekularen H-Brücke. Als Modellverbindungen dienen β -Aminoacrylsäure (23) und β -Methylaminoacrylsäure (24):



PCILO⁷-Rechnungen ergeben, dass die pseudocyclischen Z-Formen 23a und 24a jeweils um 3 kcal/mol

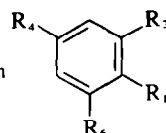
Tabelle 1. Experimentelle und theoretische Daten von substituierten Thiophencarbonsäureestern



Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	$\nu_{C=O}^a$		
					Exp.	Theor.	$\rho_{C=O}$
1	-NH ₂	-CO-OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		1661 ^a 1648 ^c	1669	0.7679
2	-NH ₂	-CO-OC ₂ H ₅	-CH ₃	-CO-OC ₂ H ₅	1664 ^b 1694 ^b 1663 ^c 1682 ^c	1673 1695	0.7721 0.7914
3	-NH ₂	-CO-OC(CH ₃) ₃	-H	-H	1672 ^b 1675 ^a	1671	0.7700
4	-NH ₂	-CO-OC ₂ H ₅	-H	-C ₂ H ₅	1671 ^b 1663 ^c	1669	0.7683
5	-NH-CO-CH ₃	-CO-OC ₂ H ₅	-H	-H	1670 ^b 1678 ^c	1670	0.7694
6	-NH-CO-CH ₃	-CO-OC ₂ H ₅	-H	-CH ₃	1674 ^c	1668	0.7676
7	-NH-CO-CH ₂ -CO-CH ₃	-CO-OC ₂ H ₅	-H	-C ₂ H ₅	1663 ^c	1668	0.7678
8	-H	-CO-OC ₂ H ₅	-OH	-H	1700 ^{d,f}	1688	0.7851
9	-CH ₃	-CO-OC ₂ H ₅	-OH	-H	1690 ^{d,f}	1680	0.7783
10	-CH ₃	-CO-OC ₂ H ₅	-C ₆ H ₅	-H	1717 ^e	1714	0.8076
11	-H	-CO-OCH ₃	-CH ₃	-H	1730 ^{d,f}	1720	0.8125
12	-CH ₃	-CO-OC ₂ H ₅	-CH ₃	-H	1715 ^{d,f}	1712	0.8055
13	-CO-OCH ₃	-H	-H	-NO ₂	1723 ^b 1720 ^c	1725	0.8168
14	-CO-OCH ₃	-H	-H	-H	1707 ^{b,f}	1712	0.8060
15	-CO-OC ₂ H ₅	-H	-H	-H	1704 ^{b,f}	1712	0.8060
16	-CO-OCH ₃	-H	-H	-CO-OCH ₃	1725 ^{d,f}	1719	0.8118
17	-CO-OC ₂ H ₅	-H	-H	-CO-OC ₂ H ₅	1715 ^{c,f}	1719	0.8118
18	-CO-OCH ₃	-H	-H	-CH ₃	1715 ^{d,f}	1705	0.8001

^a in cm⁻¹; ^b in CHCl₃; ^c in KBr; ^d in CCl₄; ^e als Flüssigkeit; ^f Ref. 3.

Tabelle 2. Experimentelle und theoretische Daten von substituierten Benzoesäureestern



Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	$\nu_{C=O}^a$		$\rho_{C=O}$
						Exp.	Theor.	
19	-CO-OC ₂ H ₅	-H	-H	-H	-H	1727 ^a	1734	0.8249
20	-N(CH ₃) ₂	-CO-OCH ₃	-H	-H	-H	1715 ^{a,*}	1719	0.8124
21	-NH ₂	-CO-OCH ₃	-H	-H	-H	1685 ^{a,*}	1692	0.7888
22	-NH-CO-CH ₃	-CO-OCH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	1690 ^d	1691	0.7877

^a in cm⁻¹; ^c in KBr; ^e als Flüssigkeit; ^f Ref. 3; ^{*} Ref. 4.

stabiler sind als die offenen E-Formen **23b** und **24b**. Wir haben anhand der ausgedruckten Unterenergien analysiert, welche Terme für die Differenz massgebend sind. Dabei zeigte sich, dass nur die Energie der Form mit lokalisierten Einfach- und Doppelbindungen und die Delokalisationsenergie wesentliche Bedeutung haben. Bei der ersteren Unterenergie ist die E-Form **b** um 9 kcal/mol stabiler als die Z-Form **a** wegen der stärkeren "non bonded" Wechselwirkungen in der Z-form **a**. Bei der Delokalisationsenergie ist die Z-Form **a** um 12 kcal/mol stabiler als die E-Form **b** wegen der Möglichkeit der cyclischen Delokalisierung der π -Elektronen über das Proton hinweg.—Drehungen um die C-N-Achse aus der Ebene heraus führen stets zu ungünstigeren Energien.

Der Stabilisierungseffekt beruht im wesentlichen auf den Eigenschaften der π -Elektronen und setzt nicht voraus, dass das σ -System und damit die NH-Schwingung stark beeinflusst werden. Tatsächlich ist für die NH₂-Gruppe wegen der fast gleichwertigen Nettoladungen am N(-0.16) und am O(-0.25) nur eine sehr geringfügige Beeinflussung⁸ der NH-Schwingung zu erwarten, im Gegensatz zur N-Methylverbindung, deren NH-Frequenz wegen der veränderten, positiveren Nettoladung am N(-0.09) [O(-0.25)] abnehmen sollte,⁸ was ja auch von Dürbeck *et al.*⁶ gefunden wurde.

Die Unterschiede im π -System der Z- und E-Formen **23a** und **23b** lassen sich gut an den π -Bindungsordnungen, berechnet nach der PPP-Methode,⁹ ablesen [**23a** (**23b**):

C=C: 0.84(0.87); C=O: 0.70(0.73); C-N: 0.47(0.42); C-C: 0.38(0.35)]. Beim Übergang von **23b** → **23a** nehmen die Bindungsordnungen der Einfachbindungen zu, die der Doppelbindungen ab. Da aber die IR-Frequenz der C=O-Schwingung proportional der Bindungsordnung ist, wird die C=O-Frequenz von **23a** gegenüber **23b** vermindert. Diese schwache Kopplung des π -Systems zwischen Protonendonator und -acceptor haben wir durch unsere Parameter in der HMO-Rechnung berücksichtigt—wie auch Kruszewski¹⁰ bei seiner Diskussion der Reaktivität "quasiaromatischer" Benzolderivate—und für die gesamte untersuchte Serie eine gute korrelative Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt.

Danksagung—Die Autoren danken Herrn Dr. P. Blaszkiewicz, Schering AG, für die zur Verfügung gestellten Verbindungen.

LITERATUR

¹E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim (1970).

²B. Pullman und A. Pullman, *Quantum Biochemistry*, p. 110, Interscience, New York (1963).

³DMS, *Dokumentation der Molekülspektroskopie*, Verlag Chemie und Butterworth, Nr. 13701, 13703, 13700, 13702, 8209, 8210, 13181, 18200, 13182, 4395.

⁴*Sadtler Standard Spectra*, Grating Spectra Nr. 7963 und 28519.

⁵H. Wamhoff, H. W. Dürbeck und P. Sohár, *Tetrahedron* **27**, (1971).

⁶H. W. Dürbeck und L. L. Duttka, *Ibid.* **29**, 4285 (1973).

^{7a}P. Claverie, J. P. Daudey, S. Diner, Cl. Giessner-Prettre, M. Gilbert, J. Langlet, J. P. Malrieu, U. Pincelli und B. Pullman, *Quantum Chemistry Program Exchange*, Program No. 220; ^bS. Diner, J. P. Malrieu, P. Claverie und F. Jordan, *Chem. Phys. Letters* **2**, 319 (1968); ^cS. Diner, J. P. Malrieu und P. Claverie, *Theoret. Chim. Acta* (Berl.) **13**, 1, 18 (1969).

⁸A. Igawa und H. Fukutome, *Bull. Chem. Soc. Japan* **47**, 34 (1974).

⁹M. Sundbom, University of Stockholm, Institute of Theoretical Physics, Programm OPSZDO.

¹⁰J. Kruszewski, *Soc. Sci. Lodz., Acta Chimica* **17**, 157 (1972); *C.A.* **78**, 42647 g (1973).