

Untersuchungen an Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Pyrrol und verschiedenen Elektronendonatoren. Korrelation zwischen NMR-, IR-Spektren und pK_a -Werten

Von Frank STROHBUSCH und Herbert ZIMMERMANN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 20. März 1967)

Es wurden die chemischen Verschiebungen der NH-Protonen τ_{NH} und Wellenzahlen der NH-Valenzschwingungen $\bar{\nu}_{\text{NH}}$ bei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Pyrrol und 19 Elektronendonatoren gemessen. Zwischen τ_{NH} und $\bar{\nu}_{\text{NH}}$ wurde eine lineare Korrelation gefunden. Desgleichen ließen sich lineare Beziehungen zwischen τ_{NH} bzw. $\bar{\nu}_{\text{NH}}$ und den pK_a -Werten der Elektronendonatoren nachweisen. Die Korrelationen und die Abweichungen von den linearen Beziehungen, die bei einigen Systemen auftraten, werden diskutiert.

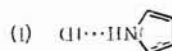
The chemical shifts of the NH protons τ_{NH} and the wave numbers of the NH-valence vibrations $\bar{\nu}_{\text{NH}}$ for hydrogen bonds between pyrrole and 19 electron donors have been measured. A linear correlation has been found between τ_{NH} and $\bar{\nu}_{\text{NH}}$. Further a linear relation between τ_{NH} or $\bar{\nu}_{\text{NH}}$ and the pK_a values of the electron donors has been demonstrated. The correlation and the deviations from linearity which occur with some systems are discussed.

Einleitung

In früheren Arbeiten wurde die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung des Imidazols und 4(5)-Methyl-imidazols untersucht [1, 2]. Dabei hatte sich ergeben, daß die NH-Signale der Wasserstoffbrücken

im NMR-Spektrum bei ungewöhnlich niedrigen Feldstärken zu beobachten sind. Das Protonensignal zeigt im Gegensatz zu den NMR-Spektren anderer NH-Gruppen nur geringfügige Verbreiterung. Daraus wurde geschlossen, daß in der Wasserstoffbrückenbindung rascher intermolekularer Protonenplatzwechsel zwischen

Protonen- und Elektronendonator stattfindet. Proton und Stickstoffkern werden dadurch entkoppelt. Dieser ungewöhnliche Befund veranlaßt uns, allgemein Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einer Iminogruppe einerseits und verschiedenen Elektronendonatoren D andererseits zu untersuchen. Als Protonendonator wurde Pyrrol gewählt, das dem Imidazolmolekül ähnlich ist. Die Eigenschaften der Moleküle D wurden in weiten Grenzen variiert. Pyrrol geht mit Elektronendonatoren im allgemeinen Assoziate der Form



ein.

NMR- und IR-Spektren der Assoziate (I) wurden gemessen. Die Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung des NH-Signals τ_{NH} im NMR-Spektrum und der Lage der NH-Valenzschwingung ν_{NH} im IR-Spektrum wurde untersucht. Die spektroskopischen Befunde wurden außerdem in Beziehung zu den pK_a -Werten der Elektronendonatoren gesetzt.

NMR-Spektren

Die Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung des NH-Signals von Pyrrol wurde in verschiedenen Elektronendonatoren als Lösungsmittel gemessen. Die verwendeten Donatoren D sind in Tab. 1 aufgeführt. In allen untersuchten Systemen wurde nur ein NH-Signal gefunden. Die Lage des Signals ist konzentrationsabhängig. Sie wird durch das Mittel der chemischen Verschiebungen der verschiedenen möglichen Assoziate des Pyrrols bestimmt. Bei Lösungen mit kleinen Pyrrolkonzentrationen ist das NH-Signal vorzugsweise den Mischassoziaten (I) zuzuordnen. Demgegenüber macht sich mit steigender Konzentration die Eigenassoziation

Table 1
 τ_{NH} -, ν_{NH} - und pK_a -Werte für Mischassoziate zwischen Pyrrol und Elektronendonatoren D

Nummer des Donators D in den Abb. 1-3	Elektronendonator D		τ_{NH} (ppm)	ν_{NH} [cm ⁻¹]	pK_a
	exp.	korrt.			
1	Nitromethan	1,03		3460 [20]	-10,82*
2	Acetonitril	0,87		3410	-10,13 [17]
3	Butyronitril	0,8		3405	
4	Acetophenon	0	0,8	3405 [19]	-6,17 [17]
5	Diäthylketon	-0,05	0,75	3390	
6	Aceton	0,05	0,85	3390 [19]	-6,8*
7	Cyclohexanon	0	0,8	3380	-6,8 [17]
8	Dioxan	0,5		3353 [20]	-3,22 [17]
9	Diäthyläther	0,4		3352 [20]	
10	Diisopropyläther	0,33		3344 [20]	-4,3 [17]
11	Tetrahydrofuran	0,17		3330	-2,08 [17]
12	N,N,N',N'-Tetraamethyläthylendiamin	-1,13		3207	
13	Triäthylamin	-0,95		3125	
14	Tributylamin	-0,43		3205	10,65 [21]
15	Pyridin	-1,56	-0,53	3219 [19]	10,89 [21]
16	α,γ -Lutidin	-1,83		3167	6,79 [22]
17	α,α' -Lutidin	-1,77	-0,73	3167	6,75 [21]
18	symm.-Kollidin	-1,87	-0,83	3170	7,59 [22]
19	1-Methyl-imidazol	-2,33	-1,45	3220	7,25 [3]

* Mittelwert aus den Daten der Literaturstelle [17].

heterozyklischen Rings zu 1,8 Å. Unter der Voraussetzung, daß sich das Proton in der Ringebene aufhält und daß der Ringstrom in den Heterozyklen durch die Heteroatome nicht gestört wird, läßt sich bei Kenntnis der Struktur des Pyridin- [5] und des Imidazolrings [6] die Korrektur der chemischen Verschiebung des NH-Signals annäherungsweise berechnen [7]. Das NH-Signal wird in den Assoziaten mit heterozyklischen Donatoren durch den Ringstrom um etwa 1 ppm nach niederem Feld verschoben.

Auch bei den Ketonen als Donatoren läßt sich die Korrektur mit Hilfe einiger plausibler Annahmen über die Struktur der Assoziante durchführen [8]. Es wurde angenommen, daß die Brückenbindung in derselben Ebene wie der trigonal hybridisierte Kohlenstoff der Carbonylgruppe liegt und daß der Winkel am Sauerstoffatom zwischen C=O und O...H-N-Bindung 120° beträgt. Der Abstand des assoziierten Protons vom Carbonylsauerstoff wurde zu 1,9 Å angenommen. Die Verschiebung des NH-Signals nach niederem Feld durch die Anisotropie der Carbonylgruppe ergibt sich dann zu etwa 0,8 ppm.

Die korrigierten Werte für τ_{NH} sind in Tab. 1 aufgeführt.

Die von uns untersuchten Systeme zeigen im Protonenresonanzspektrum NH-Signale, die durch die Kopplung mit dem Stickstoffkern und durch dessen Quadrupolrelaxation stark verbreitert sind. Im allgemeinen beobachtet man bei den Lösungen kleiner Pyrrolkonzentrationen extrem verbreiterte Triplets. Ausnahmen bilden die Mischungen von Pyrrol mit Acetophenon, Cyclohexanon, Tributylamin, Symm.-Kollidin, α,γ -, α,α' -Lutidin, 1-Methyl-imidazol, bei denen auch in verdünnten Lösungen NH-Signale beobachtet werden, die nur andeutungsweise eine Triplettstruktur erkennen lassen.

Aus der Form des Kernresonanzsignals können Rückschlüsse auf das Potential gezogen werden, in dem sich das Proton in der Brückenbindung bewegt. Im allgemeinen besitzt das Potential ein Doppelminimum und die Protonenzustände des Systems lassen sich durch die protomeren Grenzstrukturen (I) und (II) beschreiben [9]



Liegen beide Minima auf vergleichbarer Höhe, so erfolgt rascher Protonenplatzwechsel zwischen den Potentialmulden. Wie Untersuchungen an anderen Systemen ergeben haben, werden dann Proton und Stickstoffkerne entkoppelt [1, 2]. Man beobachtet in diesem Fall ein scharfes NH-Signal an Stelle des verbreiterten Triplets. Bei keinem der von uns untersuchten Mischassoziate konnte eine derartige Signalverchärfung nachgewiesen werden. Daraus muß man schließen, daß sich die Protonen in den Wasserstoffbrückenbindungen dieser Assoziante in unsymmetrischen Potentialen mit Doppelminimum bewegen.

IR-Spektren

Die Wellenzahlen der NH-Valenzschwingungen $\bar{\nu}_{\text{NH}}$ des Pyrrols in den Mischassoziaten (I) sind in Tab. 1 zusammengestellt. Soweit die Daten nicht der Literatur entnommen werden konnten, wurden sie von uns IR-spektroskopisch neu bestimmt. Dazu wurden die Spektren des Pyrrols bei verschiedenen Konzentrationen untersucht. Der Fehler von $\bar{\nu}_{\text{NH}}$ beträgt etwa $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$.

Korrelation zwischen τ_{NH} und $\bar{\nu}_{\text{NH}}$

In Abb. 1 sind die chemischen Verschiebungen τ_{NH} und die Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\text{NH}}$ der Valenzschwingungen der Mischassoziate (I) gegeneinander aufgetragen. Bei den

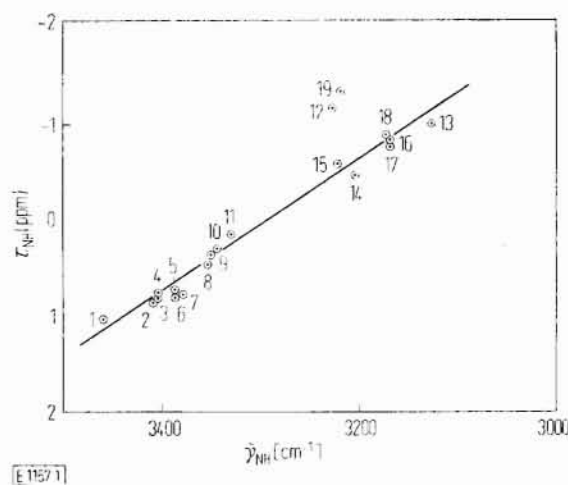
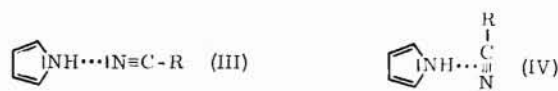


Abb. 1
Korrelation zwischen chemischen Verschiebungen τ_{NH} und Wellenzahlen der NH-Valenzschwingungen $\bar{\nu}_{\text{NH}}$ bei Mischassoziaten (I). (Numerierung der Elektronendonatoren siehe Tab. 1)

heterozyklischen Donatoren und den Ketonen wurden die auf diamagnetische Anisotropie korrigierten Werte der chemischen Verschiebung verwendet. Wie man der Abbildung entnehmen kann, liegen im Diagramm die Punkte für chemisch ähnliche Donatormoleküle dicht beieinander. Die Korrelation zwischen τ_{NH} und $\bar{\nu}_{\text{NH}}$ läßt sich annäherungsweise durch eine Gerade beschreiben. Das NH-Signal liegt bei um so tieferen Feldern, je stärker die NH-Valenzschwingung nach langen Wellen verschoben ist. Ähnliche Befunde wurden auch an andern Systemen beobachtet [10-12].

Auffallend ist, daß bei den Nitrilen als Donatormolekülen die Meßwerte auf der Geraden liegen. Für Assoziante der Struktur (III) hätte man in Analogie zu



den Befunden an Acetylen eine Verschiebung von τ_{NH} nach hohem Feld erwarten sollen. Da diese Verschiebung experimentell nicht beobachtet wurde, muß man

annehmen, daß in Lösung neben (III) auch Assoziat der Struktur (IV) vorliegen, bei denen τ_{NH} im Gegensatz zu (III) nach niederem Feld verschoben sein sollte. Im Mittel kompensieren sich dann die entgegengesetzten Verschiebungen der beiden Assoziat, die in Lösung miteinander im Gleichgewicht stehen und der Meßpunkt liegt zufällig auf der Geraden. Im IR-Spektrum beobachtet man nur eine, jedoch verbreiterte NH-Bande. Die Frequenzen der NH-Valenzschwingungen von (III) und (IV) sind offenbar dicht benachbart. In Tab. 1 wurde das Maximum der Bande aufgeführt.

Die Assoziat (IV) sind als π -Assoziat aufzufassen, bei denen die NH-Gruppen der Pyrrolmoleküle mit den π -Elektronen der CN-Gruppen in Wechselwirkung stehen. Zu ähnlichen Vorstellungen über die Assoziation des Pyrrols mit Propionitril gelangten bereits andere Autoren auf Grund einer Diskussion von Dipolmomentmessungen [13].

Überraschend sind die großen Abweichungen von der linearen Beziehung bei N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin (12) und bei 1-Methylimidazol (19) als Donatoren. Während sich die übrigen Abweichungen der gemessenen chemischen Verschiebungen auf Anisotropieeffekte in den Mischassoziaten (I) zurückführen und korrigieren lassen, reicht diese Erklärung bei den beiden Donatormolekülen (12) und (19) nicht aus. Dieser Befund weist darauf hin, daß bei (12) und (19) die chemische Verschiebung τ_{NH} nicht allein durch die Nahordnung der Mischassoziate (I) bestimmt wird, sondern durch größere Molekülkomplexe, über deren Strukturen zur Zeit noch keine Aussagen möglich sind.

Korrelation zwischen τ_{NH} , ν_{NH} und pK_a

Die Elektronendonatoren D können durchweg als Protonenacceptoren wirken und sind demnach Basen. Man kann erwarten, daß zwischen der Wechselwirkung der Iminogruppe des Pyrrols mit dem Donator D in der Wasserstoffbrückenbindung und der Basenstärke

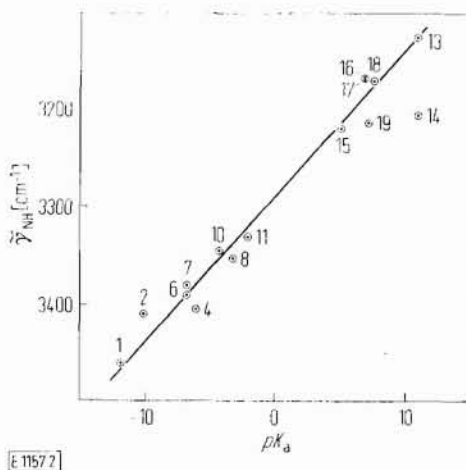


Abb. 2

Korrelation zwischen Wellenzahlen der NH-Valenzschwingungen ν_{NH} und pK_a -Werten der Elektronendonatoren. (Numerierung der Elektronendonatoren siehe Tab. 1)

von D eine Beziehung besteht. Als Maß für die Wechselwirkung kann die Verschiebung von τ_{NH} nach niederem Feld bzw. ν_{NH} nach kleinen Wellenzahlen angesehen werden. Als Maß für die Basenstärke der Donatoren D wurde in üblicher Weise der pK_a -Wert gewählt. Die der Literatur entnommenen pK_a -Werte sind in Tab. 1 aufgeführt.

In Abb. 2 sind über den pK_a -Werten die Wellenzahlen der Valenzschwingungen ν_{NH} aufgetragen. Die Daten lassen sich wieder näherungsweise durch eine lineare Korrelation beschreiben. Die Wechselwirkung und damit die Verschiebung der NH-Valenzschwingung nach langen Wellen ist um so größer, je stärker die Basizität des Elektronendonators ist. Eine ähnliche Beziehung konnte bereits früher bei andern Systemen gefunden werden [14-17].

Eine Abweichung von der Korrelationsgeraden beobachtet man beim Mischassoziat zwischen Pyrrol und Tributylamin. Diese Anomalie ist unschwer auf eine sterische Hinderung in den Assoziaten zurückzuführen. Das Pyrrolmolekül kann sich im Wasserstoffbrückenkomplex nicht in dem Maße dem Elektronendonator nähern, wie ein Proton bei einer Säure-Base-Reaktion. Die langwellige Verschiebung der NH-Valenzschwingung des Pyrrols ist dann kleiner als nach dem pK_a -Wert der Base zu erwarten wäre.

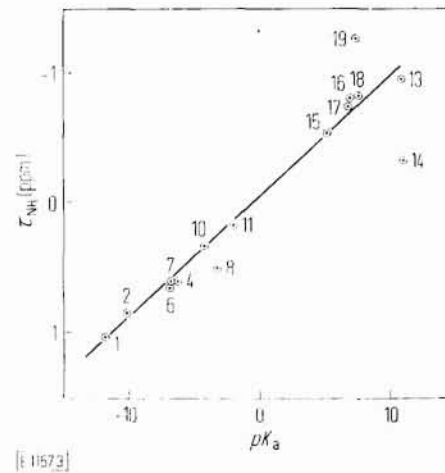


Abb. 3

Korrelation zwischen chemischen Verschiebungen τ_{NH} und pK_a -Werten der Elektronendonatoren. (Numerierung der Elektronendonatoren siehe Tab. 1)

Schließlich ergibt sich entsprechend Abb. 3 auch eine lineare Beziehung zwischen den chemischen Verschiebungen τ_{NH} und den pK_a -Werten der Elektronendonatoren. Die Abweichungen von der Korrelationsgeraden, die bei 1-Methylimidazol und bei Tributylamin als Donatormoleküle beobachtet werden, sind auf die schon früher diskutierten Ursachen zurückzuführen.

Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer Varian A 60 bei 32 °C Proben temperatur gemessen.

