

## HMO-Berechnungen an disubstituierten *trans*-Stilbenen

Von

L. Klasinc\* und H. Güsten

Institut für Strahlenchemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 6. September 1967)

Die Ergebnisse der HMO-Berechnungen an 10 disubstituierten *trans*-Stilbenen werden mit den experimentellen Daten der kernmagnetischen Resonanzspektren verglichen. Die  $\pi$ -Elektronendichten stehen in direktem Zusammenhang mit der chemischen Verschiebung der Protonen.

The results of HMO-calculations on 10 disubstituted *trans*-stilbenes are compared with NMR-data. A linear dependence of the proton chemical shifts with the  $\pi$ -electron density is obtained.

In einer früheren Mitteilung<sup>1</sup> konnten wir zeigen, daß eine gute Linearität zwischen der chemischen Verschiebung der Protonen monosubstituierter *trans*-Stilbene und den berechneten  $\pi$ -Elektronendichten besteht. Vorliegende Arbeit untersucht die Zusammenhänge von quantenmechani-

Tabelle 1. Benutzte Parameter für HMO-Rechnungen

X	NH <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>
$h_X$	1,5	1,0	2,0	1,9	2,0	$h_C = 0,25$ $h_N = 1,8$ $h_O = 1,5$
$k_{CX}$	0,8	0,8	0,8	0,8	0,4	$k_{CN} = 0,9$ $k_{NO} = 1,7$

\* Gast aus dem Institut „Ruder Bošković“, Zagreb, Jugoslawien.

<sup>1</sup> H. Güsten und L. Klasinc, Tetrahedron Letters **1967**, 2923.

Tabelle 2.  $\pi$ -Elektronendichte (ATOM) und Bindungsordnung (BOND) disubstituierter *trans*-Stilbene

p-Dimethylamino-p'-nitrostilben		p-Amino-p'-nitrostilben		p-Hydroxy-p'-nitrostilben		p-Chlor-p'-nitrostilben	
ATOM	(1) = 1,0133	ATOM	(1) = 1,0113	ATOM	(1) = 1,0102	ATOM	(1) = 1,0074
BOND	(1, 2) = 0,6960	BOND	(1, 2) = 0,6952	BOND	(1, 2) = 0,6948	BOND	(1, 2) = 0,6940
BOND	(1, 6) = 0,5904	BOND	(1, 6) = 0,5914	BOND	(1, 6) = 0,5919	BOND	(1, 6) = 0,5928
ATOM	(2) = 0,9409	ATOM	(2) = 0,9407	ATOM	(2) = 0,9406	ATOM	(2) = 0,9404
BOND	(2, 3) = 0,6130	BOND	(2, 3) = 0,6137	BOND	(2, 3) = 0,6141	BOND	(2, 3) = 0,6148
ATOM	(3) = 1,1084	ATOM	(3) = 1,1065	ATOM	(3) = 1,1054	ATOM	(3) = 1,1029
BOND	(3, 15) = 0,3001	BOND	(3, 15) = 0,2993	BOND	(3, 15) = 0,2988	BOND	(3, 15) = 0,2978
ATOM	(6) = 0,9593	ATOM	(6) = 0,9593	ATOM	(6) = 0,9593	ATOM	(6) = 0,9596
BOND	(6, 7) = 0,4451	BOND	(6, 7) = 0,4429	BOND	(6, 7) = 0,4418	BOND	(6, 7) = 0,4398
ATOM	(7) = 1,0362	ATOM	(7) = 1,0278	ATOM	(7) = 1,0229	ATOM	(7) = 1,0105
BOND	(7, 8) = 0,8055	BOND	(7, 8) = 0,8092	BOND	(7, 8) = 0,8109	BOND	(7, 8) = 0,8137
ATOM	(8) = 0,9639	ATOM	(8) = 0,9647	ATOM	(8) = 0,9655	ATOM	(8) = 0,9685
BOND	(8, 9) = 0,4454	BOND	(8, 9) = 0,4406	BOND	(8, 9) = 0,4382	BOND	(8, 9) = 0,4343
ATOM	(9) = 1,0406	ATOM	(9) = 1,0308	ATOM	(9) = 1,0247	ATOM	(9) = 1,0070
BOND	(9, 10) = 0,5899	BOND	(9, 10) = 0,5940	BOND	(9, 10) = 0,5961	BOND	(9, 10) = 0,5995
ATOM	(10) = 0,9870	ATOM	(10) = 0,9877	ATOM	(10) = 0,9884	ATOM	(10) = 0,9918
BOND	(10, 11) = 0,6970	BOND	(10, 11) = 0,6913	BOND	(10, 11) = 0,6883	BOND	(10, 11) = 0,6830
ATOM	(11) = 1,0561	ATOM	(11) = 1,0454	ATOM	(11) = 1,0378	ATOM	(11) = 1,0100
BOND	(11, 12) = 0,6093	BOND	(11, 12) = 0,6238	BOND	(11, 12) = 0,6326	BOND	(11, 12) = 0,6508
ATOM	(12) = 0,9417	ATOM	(12) = 0,9404	ATOM	(12) = 0,9424	ATOM	(12) = 0,9797
BOND	(12, 18) = 0,3682	BOND	(12, 18) = 0,3027	BOND	(12, 18) = 0,2563	BOND	(12, 18) = 0,1262
ATOM	(15) = 1,0743	ATOM	(15) = 1,0739	ATOM	(15) = 1,0738	ATOM	(15) = 1,0734
BOND	(15, 16) = 0,6654	BOND	(15, 16) = 0,6658	BOND	(15, 16) = 0,6660	BOND	(15, 16) = 0,6664
ATOM	(16) = 1,5088	ATOM	(16) = 1,5083	ATOM	(16) = 1,5081	ATOM	(16) = 1,5075
ATOM	(18) = 1,8634	ATOM	(18) = 1,9099	ATOM	(18) = 1,9361	ATOM	(18) = 1,9839

p-Methoxy-p'-nitro- stilben		m-Methoxy-p'-nitro- stilben		m-Methoxy-m'-nitro- stilben	
ATOM	(1) = 1,0104	ATOM	(1) = 1,0064	ATOM	(1) = 0,9328
BOND	(1, 2) = 0,6949	BOND	(1, 2) = 0,6937	BOND	(1, 2) = 0,6419
BOND	(1, 6) = 0,5918	BOND	(1, 6) = 0,5931	BOND	(1, 6) = 0,6088
ATOM	(2) = 0,9406	ATOM	(2) = 0,9404	ATOM	(2) = 1,0933
BOND	(2, 3) = 0,6140	BOND	(2, 3) = 0,6151	BOND	(2, 3) = 0,6194
ATOM	(3) = 1,1056	ATOM	(3) = 1,1020	BOND	(2, 15) = 0,2874
BOND	(3, 15) = 0,2989	BOND	(3, 15) = 0,2975	ATOM	(3) = 0,9390
ATOM	(6) = 0,9593	ATOM	(6) = 0,9598	BOND	(3, 4) = 0,6651
BOND	(6, 7) = 0,4420	BOND	(6, 7) = 0,4390	ATOM	(4) = 1,0030
ATOM	(7) = 1,0237	ATOM	(7) = 1,0058	BOND	(4, 5) = 0,6754
BOND	(7, 8) = 0,8107	BOND	(7, 8) = 0,8148	ATOM	(5) = 0,9540
ATOM	(8) = 0,9653	ATOM	(8) = 0,9701	BOND	(5, 6) = 0,5967
BOND	(8, 9) = 0,4386	BOND	(8, 9) = 0,4327	ATOM	(6) = 1,0020
ATOM	(9) = 1,0257	ATOM	(9) = 0,9994	BOND	(6, 7) = 0,4302
BOND	(9, 10) = 0,5958	BOND	(9, 10) = 0,5983	ATOM	(7) = 0,9990
ATOM	(10) = 0,9883	BOND	(9, 14) = 0,6044	BOND	(7, 8) = 0,8207
BOND	(10, 11) = 0,6887	ATOM	(10) = 1,0216	ATOM	(8) = 1,0011
ATOM	(11) = 1,0391	BOND	(10, 11) = 0,6787	BOND	(8, 9) = 0,4305
BOND	(11, 12) = 0,6311	ATOM	(11) = 0,9978	ATOM	(9) = 0,9985
ATOM	(12) = 0,9419	BOND	(11, 12) = 0,6608	BOND	(9, 10) = 0,5992
BOND	(12, 18) = 0,2645	ATOM	(12) = 1,0330	BOND	(9, 14) = 0,6054
ATOM	(15) = 1,0738	BOND	(12, 13) = 0,6341	ATOM	(10) = 1,0287
BOND	(15, 16) = 0,6659	ATOM	(13) = 0,9551	BOND	(10, 11) = 0,6784
ATOM	(16) = 1,5081	BOND	(13, 14) = 0,6580	ATOM	(11) = 0,9977
ATOM	(18) = 1,9318	BOND	(13, 18) = 0,2552	BOND	(11, 12) = 0,6611
		ATOM	(14) = 1,0372	ATOM	(12) = 1,0397
		ATOM	(15) = 1,0733	BOND	(12, 13) = 0,6343
		BOND	(15, 16) = 0,6665	ATOM	(13) = 0,9550
		ATOM	(16) = 1,5074	BOND	(13, 14) = 0,6577
		ATOM	(18) = 1,9367	BOND	(13, 18) = 0,2552
				ATOM	(14) = 1,0442
				ATOM	(15) = 1,0696
				BOND	(15, 16) = 0,6709
				ATOM	(16) = 1,5029
				ATOM	(18) = 1,9367

schen Daten mit den Ergebnissen der kernmagnetischen Resonanz von disubstituierten *trans*-Stilbenen<sup>2</sup>.

### Ergebnisse und Diskussion

Die  $\pi$ -Elektronenverteilung, die freie Valenz, die *Whelandschen*  $\pi$ -Lokalisierungsenergien und die Superdelokalisierbarkeiten für die disubstituierten *trans*-Stilbene haben wir mittels der einfachen HMO-

<sup>2</sup> H. Güsten und M. Salzwedel, *Tetrahedron* **23**, 173 (1967).

p-Dimethylamino-m'-nitrostilben		p-Nitrostilben		p,p'-Dinitrostilben	
ATOM	(1) = 0,9398	ATOM	(1) = 1,0065	ATOM	(1) = 1,0000
BOND	(1, 2) = 0,6421	BOND	(1, 2) = 0,6937	BOND	(1, 2) = 0,6924
BOND	(1, 6) = 0,6078	BOND	(1, 6) = 0,5931	BOND	(1, 6) = 0,5936
ATOM	(2) = 1,0932	ATOM	(2) = 0,9404	ATOM	(2) = 0,9403
BOND	(2, 3) = 0,6193	BOND	(2, 3) = 0,6151	BOND	(2, 3) = 0,6163
BOND	(2, 15) = 0,2874	ATOM	(3) = 1,1020	ATOM	(3) = 1,0963
ATOM	(3) = 0,9457	BOND	(3, 15) = 0,2975	BOND	(3, 15) = 0,2956
BOND	(3, 4) = 0,6648	ATOM	(6) = 0,9597	ATOM	(6) = 0,9608
ATOM	(4) = 1,0029	BOND	(6, 7) = 0,4391	BOND	(6, 7) = 0,4381
BOND	(4, 5) = 0,6757	ATOM	(7) = 1,0062	ATOM	(7) = 0,9767
ATOM	(5) = 0,9611	BOND	(7, 8) = 0,8145	BOND	(7, 8) = 0,8118
BOND	(5, 6) = 0,5959	ATOM	(8) = 0,9696	ATOM	(15) = 1,0728
ATOM	(6) = 1,0011	BOND	(8, 9) = 0,4332	BOND	(15, 16) = 0,6673
BOND	(6, 7) = 0,4324	ATOM	(9) = 1,0009	ATOM	(16) = 1,5064
ATOM	(7) = 1,0300	BOND	(9, 10) = 0,6005		
BOND	(7, 8) = 0,8148	ATOM	(10) = 0,9931		
ATOM	(8) = 0,9944	BOND	(10, 11) = 0,6815		
BOND	(8, 9) = 0,4394	ATOM	(11) = 1,0001		
ATOM	(9) = 1,0401	BOND	(11, 12) = 0,6563		
BOND	(9, 10) = 0,5926	ATOM	(12) = 0,9934		
ATOM	(10) = 0,9939	ATOM	(15) = 1,0733		
BOND	(10, 11) = 0,6947	BOND	(15, 16) = 0,6665		
ATOM	(11) = 1,0566	ATOM	(16) = 1,5074		
BOND	(11, 12) = 0,6114				
ATOM	(12) = 0,9482				
BOND	(12, 18) = 0,3631				
ATOM	(15) = 1,0696				
BOND	(15, 16) = 0,6709				
ATOM	(16) = 1,5029				
ATOM	(18) = 1,8672				

Methode berechnet<sup>3</sup>. Der Einfluß der verschiedenen Heteroatome der Substituenten X bzw. deren Coulomb-Integral  $\alpha_X$  und Austausch-Integral  $\beta_{CX}$  wurde durch die Parameter  $h_X$  und  $k_{CX}$  in den Beziehungen  $\alpha_X = \alpha_C + h_X\beta_{CC}$  und  $\beta_{CX} = k_{CX}\beta_{CC}$  berücksichtigt.

Die benutzten Parameter für die Substituenten sind zum Teil von Streitwieser<sup>4</sup>, zum Teil von Polansky<sup>5</sup> mitgeteilt worden.

Die berechneten  $\pi$ -Elektronendichten und Bindungsordnungen der 10 disubstituierten *trans*-Stilbene sind in Tab. 2 aufgeführt.

<sup>3</sup> Die Rechnungen wurden mit der IBM 7074 durchgeführt. Das Rechenprogramm wurde selbst entwickelt.

<sup>4</sup> A. Streitwieser, jr., Molecular Orbital Theory for Org. Chemists, Wiley, New York 1961.

<sup>5</sup> P. Schuster und O. E. Polansky, Mh. Chem. **96**, 396 (1965).

Die Abb. 1 zeigt anschaulich, wie bei den  $p,p'$ -disubstituierten Stilbenen die  $\pi$ -Elektronenverteilung bei Konstanthalten eines Substituenten ( $\text{NO}_2$ ) durch den anderen Substituenten (X) beeinflusst wird.

Eine stärkere Ladungsverschiebung durch den Substituenten X liegt nur an den Stellen 7, 9, 11 (13) und 12 vor. Da diese Stellen beim  $p$ -Nitrostilben keine Ladungsverschiebung zeigen, d. h. praktisch die Ladung 1,0

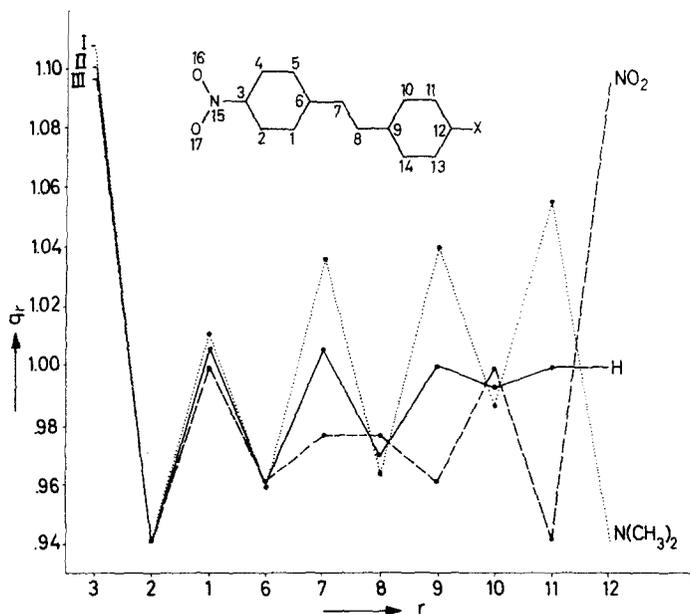


Abb. 1.  $\pi$ -Elektronenverteilung im Grundzustand des  $p$ -Nitro- $p'$ -dimethylamino-stilbens (I), des  $p$ -Nitro-stilbens (II) und  $p,p'$ -Dinitro-stilbens (III)

aufweisen, ist die durch den Substituenten X bewirkte Ladungsverschiebung so, als ob keine Nitro-Gruppe im Stilben-Molekül vorhanden wäre. Beim Konstanthalten eines anderen Substituenten statt  $\text{NO}_2$  würde sich dasselbe Bild ergeben. Diese Tatsache läßt die gleiche Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der Protonen disubstituierter Stilbene (Stellung 7 und 11) von der  $\pi$ -Elektronendichte erwarten, wie wir sie bei den mono-substituierten  $p$ -Stilbenen gefunden haben.

Ein meta-Substituent hat im Stilben-Molekül praktisch keinen Einfluß auf die  $\pi$ -Elektronen der  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung und den benachbarten Ring<sup>1</sup>. Da ein para-Substituent am benachbarten Ring wiederum nur diesen und die  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung beeinflusst, wird in  $p,p'$ -,  $m,p'$ - und  $m,m'$ -disubstituierten Stilbenen die  $\pi$ -Elektronendichte an den verschiedenen Positionen jeweils nur durch einen Substituenten bestimmt. Dies ist anschaulich aus Abb. 3 ersichtlich.

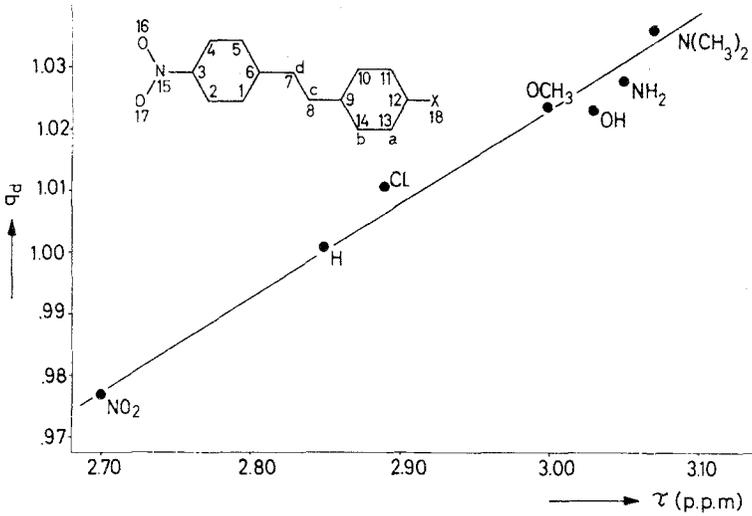


Abb. 2. Korrelation der  $\pi$ -Elektronendichte  $\rho$  mit der chemischen Verschiebung  $\tau$  der  $\text{H}_d$ -Protonen (Stellung 7) p-Nitro-p'-X-substituierter *trans*-Stilbene. Die Werte für die chemische Verschiebung stammen aus<sup>2</sup>

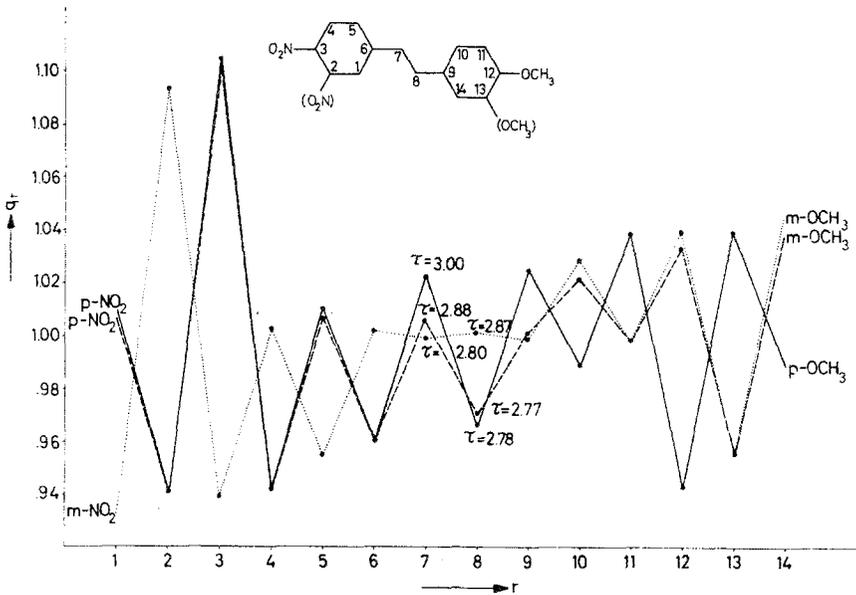


Abb. 3.  $\pi$ -Elektronenverteilung im Grundzustand des p-Nitro-p'-methoxystilbens, des p-Nitro-m'-methoxystilbens und des m-Nitro-m'-methoxystilbens. An den beiden olefinischen C-Atomen (Stellung 7 und 8) sind die chemischen Verschiebungen eingezeichnet<sup>2</sup>

Die eingezeichneten chemischen Verschiebungen der olefinischen Protonen zeigen, daß vom unsubstituierten Stilben ( $\tau = 2,89$  ppm,  $q = 1,0$ ) verschiedene Werte nur die olefinischen Protonen zeigen, die sich in  $\beta$ -Stellung zum p-substituierten Ring befinden. Nur diese Stellen weisen eine von 1,0 verschiedene  $\pi$ -Elektronendichte auf.

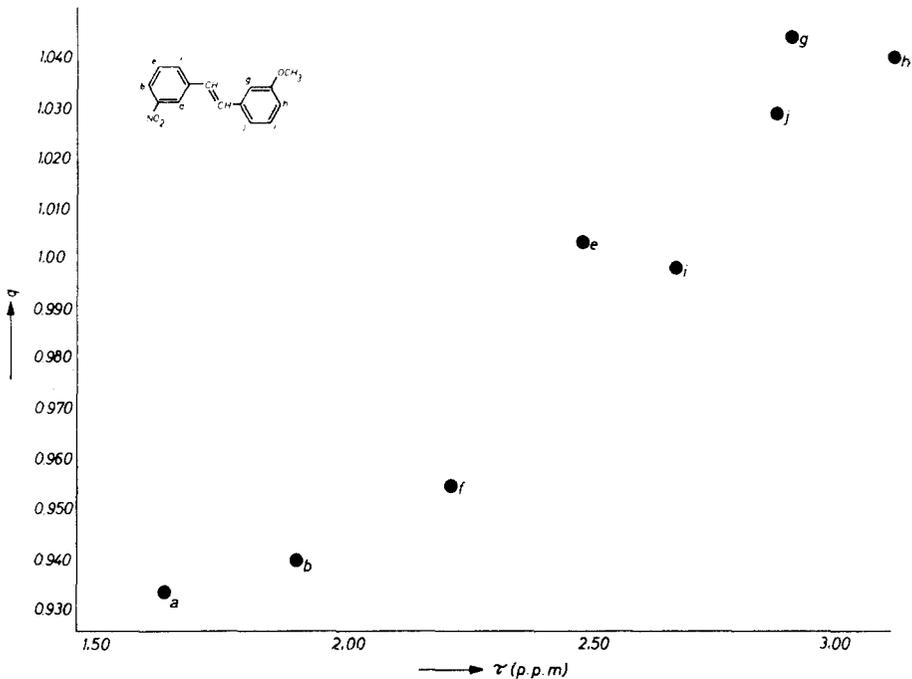


Abb. 4. Korrelation der  $\pi$ -Elektronendichte  $q$  mit der chemischen Verschiebung  $\tau$  der aromatischen Protonen des *trans*-m-Nitro-m'-methoxy-stilbens. Die  $\tau$ -Werte stammen aus<sup>2</sup>

Abb. 3 und die lineare Abhängigkeit der chemischen Verschiebung mit der  $\pi$ -Elektronendichte zeigt uns ferner, daß die früher von uns getroffene Zuordnung der olefinischen Protonen beim p-Nitro-m'-methoxy-stilben<sup>2</sup> (Stellung 7 und 8) umgetauscht werden muß. In Abb. 3 ist diese neue Zuordnung (Vertauschung der H<sub>c</sub>- und H<sub>d</sub>-Werte aus Tab. 4 in<sup>2</sup>) berücksichtigt worden.

Wir nehmen an, daß der gute Zusammenhang von  $\pi$ -Elektronendichte und chemischer Verschiebung im wesentlichen durch Ausschalten von Anisotropie-Effekten durch Vergleich topologisch gleicher Stellen von Stilben-Derivaten zustande kommt<sup>6</sup>. Deswegen untersuchten wir, in-

<sup>6</sup> J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill, New York 1959.

wieweit dieser Zusammenhang auch beim Vergleich topologisch verschiedener Stellen innerhalb eines Moleküls erfüllt ist.

Als Beispiel zeigt Abb. 4 den Zusammenhang zwischen der berechneten  $\pi$ -Elektronendichte und der gemessenen chemischen Verschiebung für die acht aromatischen Protonen des *m*-Nitro-*m'*-methoxy-stilbens.

Die Abweichung von der Linearität beträgt  $\pm 0,1$  ppm (10 Hz). Die chemische Verschiebung der Protonen disubstituierter Stilbene zeigt eine viel größere Lösungsmittelabhängigkeit als die der monosubstituierten Stilbene<sup>7</sup>. Wir haben deshalb versucht, die Abweichungen von der Linearität durch Lösungsmiteleinflüsse zu erklären. Die Idee war, durch Aufnahme der KMR-Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln für jedes Proton durch Extrapolation auf die „Gasphase“ eine chemische Verschiebung zu erhalten, die besser mit den für das nicht solvatisierte Molekül berechneten  $\pi$ -Elektronendichten übereinstimmt. Die KMR-Untersuchungen wurden nicht am *m*-Nitro-*m'*-methoxy-stilben, sondern an dem polareren *p*-Nitro-*p'*-methoxy-stilben durchgeführt. Die chemische Verschiebung der Protonen des *p*-Nitro-*p'*-methoxy-stilbens<sup>8</sup> in fünf verschiedenen Lösungsmitteln zeigt eine gute Linearität mit der Molekularpolarisation  $P_M = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}$  ( $\epsilon$  = Dielektrizitätskonstante,  $M$  = Molekulargewicht,  $d$  = Dichte). Mit dem von *Buckingham*<sup>9</sup> empfohlenen Lösungsmittel-Parameter  $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1}$  wird keine gute Korrelation mit der chemischen Verschiebung erhalten.

Tabelle 3. Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung der Protonen des *trans*-*p*-Nitro-*p'*-methoxy-stilbens in fünf verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	$P_M$	Chemische Verschiebung $\tau$ (ppm)					
		$H_a$	$H_b$	$H_c$	$H_d$	$H_e$	$H_f$
$CCl_4$	28,3	3,17	2,60	2,86	3,07	2,46	1,84
Äther	34,0	3,10	2,49	2,68	2,94	2,34	1,81
$CD_3OD$	41,8	3,06	2,53	2,63	2,85	2,28	1,81
Acetonitril	48,7	3,00	2,38	2,55	2,82	2,25	1,76
Aceton	64,1	2,93	2,19	2,41	2,68	2,09	1,69
$\tau$ extrapoliert		3,29	2,93	3,00	3,23	2,75	1,96

<sup>7</sup> H. Hüther, persönliche Mitteilung.

<sup>8</sup> Die KMR-Spektren wurden mit dem VARIAN-HA 100 bei 30° C aufgenommen.

<sup>9</sup> A. D. Buckingham, *Canad. J. Chem.* **38**, 300 (1960).

Die Werte für  $\varepsilon$  und  $d$  wurden der Literatur entnommen<sup>10</sup>.

Die für die einzelnen Protonen des p-Nitro-p'-methoxy-stilbens im  $\tau/P_M$ -Diagramm erhaltenen Geraden zeigen eine unterschiedliche Steigung, deren Ordinatenabschnitte die neuen für die „Gasphase“ extrapolierten  $\tau$ -Werte liefern. Trägt man die neuen extrapolierten chemischen Verschiebungen gegen die errechneten  $\tau$ -Elektronendichten auf, so erhält man jedoch keine Verbesserung der Linearität. Aus diesem Befund schließen wir, daß Anisotropie-Effekte für die Abweichung von der Linearität in Abb. 4 verantwortlich sind.

Ein Korrelationsversuch der chemischen Verschiebung mit quantenmechanischen Reaktivitätsindices<sup>11</sup>, wie die *Whelandschen*  $\pi$ -Lokalisierungsenergien, den freien Valenzen und den Superdelokalisierbarkeiten ergaben bei den substituierten Stilbenen weder im Einzelmolekül, noch in der substituierten Reihe einen Zusammenhang.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *O. E. Polansky* für wertvolle Anregung, Herrn Priv. Doz. Dr. *D. Schulte-Frohlinde* für die Förderung dieser Arbeit.

<sup>10</sup> *J. Timmermans*, Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Interscience, New York (1960).

<sup>11</sup> *J. Kuthan*, Z. Chem. **6**, 150 (1966).