

## LCAO-MO-Beschreibung intramolekularer Wasserstoffbrücken

(LCAO—MO-Untersuchungen von Molekülstrukturen,  
4. Mitt.\*)

Von

**Peter Schuster\*\***

Aus dem Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 8. August 1969)

Energieflächen, welche die Bewegung des Protons in intramolekularen Wasserstoffbrücken beschreiben, wurden mittels der CNDO/2-Methode für zwei Molekülbeispiele —  $\beta$ -Hydroxypropionaldehyd und die Enolform von Malondialdehyd — berechnet. Intramolekulare Wasserstoffbrücken in Systemen ohne Konjugation von Donator- und Akzeptorgruppen unterscheiden sich hinsichtlich Stabilität und Elektronenstruktur nur wenig von intermolekularen Wasserstoffbrücken. Die Wasserstoffbrücke wird erheblich stärker, wenn ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem die beiden an der Brücke beteiligten funktionellen Gruppen verbindet. In diesem Fall hat die Frequenz des Protontransfers innerhalb der Brücke entscheidenden Einfluß auf Elektronenstruktur und Stabilität der Wasserstoffbrücke.

### *LCAO—MO-Studies on Intramolecular Hydrogen Bonding*

CNDO/2-calculations on energy surfaces, which describe the motion of the proton in intramolecular hydrogen bonds, were performed for two examples —  $\beta$ -hydroxypropionaldehyde and the enol of malondialdehyde. Intramolecular hydrogen bonds in systems without conjugation of acceptor and donator group and intermolecular hydrogen bonds don't differ very much in stability and electronic structure. On the other hand hydrogen bonds become much stronger, if there is a conjugated  $\pi$ -electron system

---

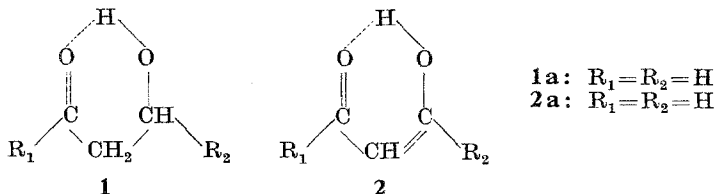
\* 3. Mitt.: Chem. Physics Letters **3**, 433 (1969).

\*\* Ständige Adresse: Institut für Theoretische Chemie, Universität Wien.

connecting both functional groups. In this case the frequency of the proton transfer along the hydrogen bond has a distinct influence on the electronic structure and the stability of the hydrogen bond.

## 1. Einleitung

In den vorhergehenden Arbeiten dieser Reihe<sup>1-3</sup> wurden CNDO/2-Rechnungen<sup>4-6</sup> für alle Valenzelektronen an Wasserstoffbrücken zwischen Carbonyl- und Hydroxylgruppen sowie an Metallkomplexen mit ähnlicher Struktur beschrieben. Die vorliegende Arbeit behandelt die Struktur intramolekularer Wasserstoffbrücken. Von besonderem Interesse erscheint die Frage, wie sich die Anordnung von Donator und Akzeptor der Wasserstoffbrücke in einem einzigen Molekül auf die elektronische Struktur und Energie der Brückenbindung auswirkt. Wir untersuchten deshalb ringförmige Strukturen mit Wasserstoffbrücken mit oder ohne konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem, welches den „Charge-Transfer“ innerhalb der Brückenbindung ausgleichen kann. Wie in den vorhergehenden Arbeiten wurde als Akzeptor eine Carbonyl- und als Donator eine Hydroxylgruppe gewählt. Die günstige Geometrie von sechsgliedrigen Ringen läßt in den Strukturen **1** und **2** sehr stabile Wasserstoffbrücken erwarten:



Aus Gründen der Rechenzeiterparnis wurden Wasserstoffatome als Substituenten  $R_1$  und  $R_2$  angesetzt.  $\beta$ -Hydroxypropionaldehyd (**1a**) und die Enolform von Malondialdehyd (**2a**) stellen die kleinsten Molekülbeispiele mit den gewünschten strukturellen Eigenschaften dar.

Die Berechnung des gesättigten Systems,  $\beta$ -Hydroxypropionaldehyd (**1a**), gestaltet sich weniger kompliziert, da mit Recht angenommen werden kann, daß die Bindungslängen jener Bindungen, welche nicht unmittelbar an der Wasserstoffbrücke beteiligt sind, durch Knüpfen

<sup>1</sup> P. Schuster und Th. Funck, Chem. Phys. Letters **2**, 587 (1968).

<sup>2</sup> P. Schuster, Internat. J. Quantum Chem. **3**, im Druck (1969).

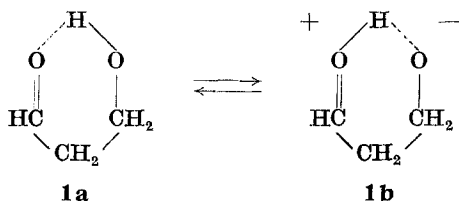
<sup>3</sup> P. Schuster, Chem. Phys. Letters **3**, 433 (1969).

<sup>4</sup> J. A. Pople, D. P. Santry und G. A. Segal, J. Chem. Physics **43**, S 129 (1965).

<sup>5</sup> J. A. Pople und G. A. Segal, J. Chem. Phys. **43**, S 136 (1965).

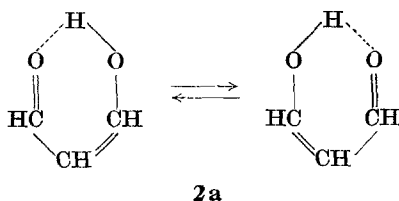
<sup>6</sup> J. A. Pople und G. A. Segal, J. Chem. Phys. **44**, 3289 (1966).

der Brückenbindung kaum verändert werden. Ein Protonenübergang innerhalb des Moleküls führt zur Struktur **1b**, welche sehr hohe Energie aufweist.



Ein Ladungsausgleich ist in diesem Fall nicht möglich, da die Struktur keine beweglichen  $\pi$ -Elektronen besitzt.

Zum Unterschied vom gesättigten System führt der Protontransfer bei dem Molekül mit  $\pi$ -Elektronensystem (**2a**) zu einer mit dem Ausgangszustand identischen Struktur.



Bei diesen Verbindungen finden wir einen entscheidenden Zusammenhang zwischen der Frequenz des Protonenüberganges bzw. deren Kopplung mit den Schwingungen des Molekülrestes und der Stabilität der Wasserstoffbrücke.

## 2. Durchführung der CNDO/2-Rechnungen

Bei den einzelnen Berechnungen wurde eine bestimmte Anordnung sämtlicher Atome mit Ausnahme des Wasserstoffatoms in der Brücke festgelegt und in allen Rechnungen unverändert belassen. Auf diese Weise wurde die Gesamtenergie als Funktion der Koordinaten des Brückenwasserstoffs erhalten. Vorbereitende Rechnungen zeigten, daß die Gesamtenergie am geringsten ist, wenn das Wasserstoffatom in der Ebene des restlichen Moleküls ( $xy$ -Ebene) liegt (Abb. 1). Aus diesem Grund beschränkten wir uns auf eine Variation von nur zwei Koordinaten des Brückenwasserstoffs ( $x_H$ ,  $y_H$ ). Von drei verschiedenen Strukturen wurden derartige zweidimensionale Energieflächen punktweise berechnet; die geometrischen Anordnungen — Bindungsabstände und Valenzwinkel — sind in Abb. 2 zusammengestellt. Von Berechnungen am cycli-

schen Dimeren der Ameisensäure<sup>2, 7</sup> ist bekannt, daß die gewählten O—O-Abstände in bestimmten Bereichen starken Einfluß auf die Gestalt der Potentialkurven nehmen. Um besser vergleichen zu können, wurden die O—O-Abstände durch geringe Deformation der Valenzwinkel (vgl. Abb. 2) in den drei Strukturen auf gleiche Werte gebracht.

Alle semiempirischen Parameter der CNDO/2-Methode entnahmen wir ohne jede Modifikation der Originalarbeit von Pople und Segal<sup>6</sup>. Die numerischen Rechnungen wurden mit Hilfe des Computerprogramms QCPE 91\*\* an der IBM 7040 Rechenanlage der Aerodynamischen Versuchsanstalt, Göttingen, durchgeführt.

Energieflächen für die drei berechneten Strukturen sind in den Abb. 3, 4 und 5 in Form von Schichtenliniendiagrammen gezeigt.

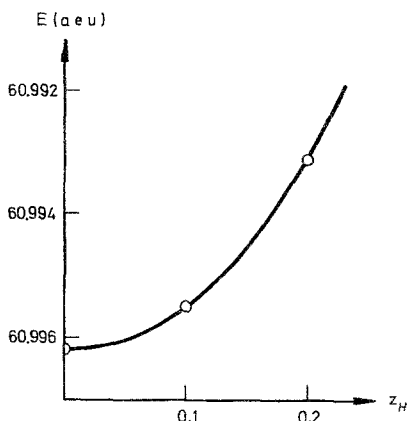


Abb. 1. Änderung der Gesamtenergie von **3a** bei einer „out of plane“-Bewegung des Protons in der Wasserstoffbrücke ( $x_H = 0,122$ ,  $y_H = 0,200$ )\*

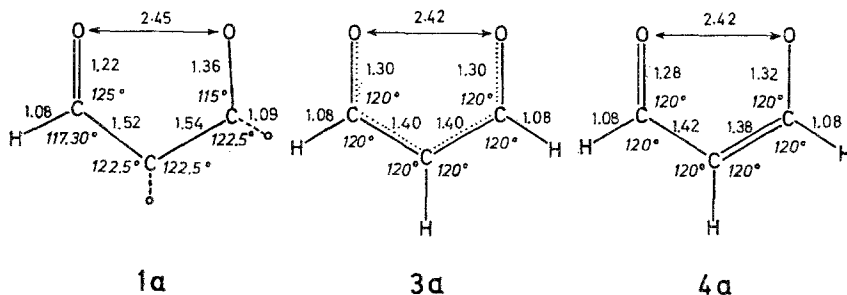


Abb. 2. Kernlagen in den Grundgerüsten von  $\beta$ -Hydroxypropionaldehyd (**1a**) und der Enolform von Malondialdehyd (**3a** bzw. **4a**)

Für intermolekulare Wasserstoffbrücken stellen die isolierten Moleküle einen eindeutigen Vergleichszustand zur Definition der Brückenbindungs-

\* Mit freundlicher Genehmigung der North-Holland-Publishing Company aus Chem. Phys. Letters<sup>3</sup> übernommen.

\*\* Quantum Chemistry Program Exchange, Bloomington (Ind.), USA.

<sup>7</sup> A. S. N. Murthy, R. E. Davies und C. N. R. Rao, Theoret. chim. Acta [Berl.] **13**, 81 (1969).

energie dar. Bei den intramolekularen Wasserstoffbrücken kann hingegen kein derartiger eindeutiger Vergleichszustand angegeben werden. Als Nullpunkte für die Berechnung der Stabilisierungsenergien wählten wir die Strukturen **1c**, **3c** und **4c**, in denen die Protonen der HO-Bindungen

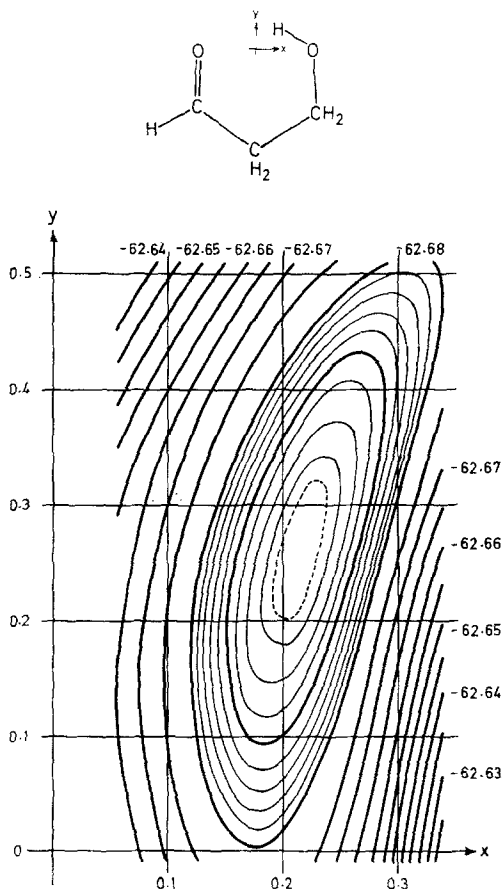


Abb. 3. Energiefläche für die Bewegung des aciden Protons in  $\beta$ -Hydroxypropionaldehyd (**1a**)

am weitesten von den Akzeptoratomen der Wasserstoffbrücken entfernt sind. Für den HO-Bindungsabstand und den COH-Valenzwinkel wurden die Werte  $r_{\text{OH}} = 1,03 \text{ \AA}$  und  $\angle \text{COH} = 107^\circ$  angenommen, wie sie in Molekülen ohne Wasserstoffbrücken mittels der CNDO/2-Methode durch Energieminimalisierung erhalten werden. Die mit diesen Werten berechneten Brückenbindungsenergien sind in Tab. 1 mit dem Wert für eine intermolekulare Wasserstoffbrücke verglichen.

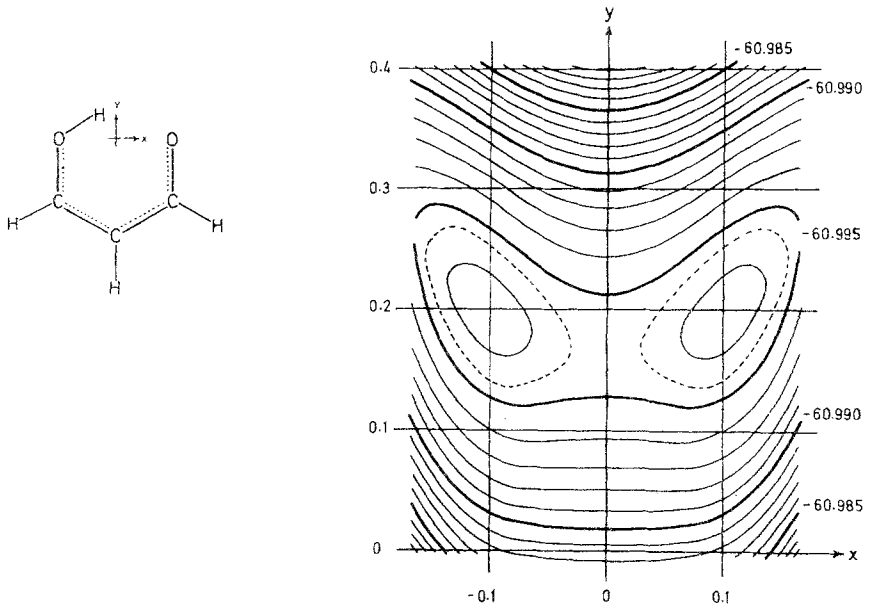


Abb. 4. Energiefläche für die Bewegung des acidic Protons in der Enolform von Malondialdehyd — symmetrisches Kerngerüst (**3a**)\*

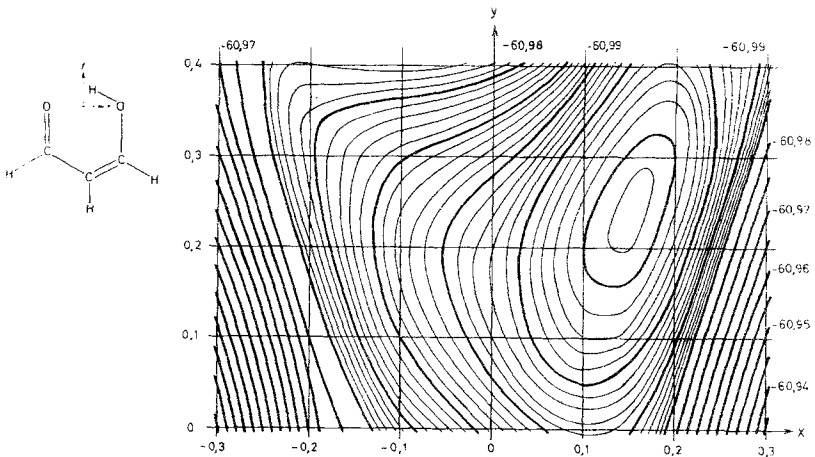


Abb. 5. Energiefläche für die Bewegung des acidic Protons in der Enolform von Malondialdehyd — Kerngerüst mit alternierenden Bindungslängen (**4a**)

\* Mit freundlicher Genehmigung der North-Holland-Publishing Company aus Chem. Phys. Letters<sup>3</sup> übernommen.

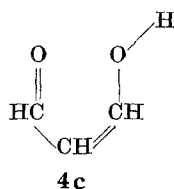
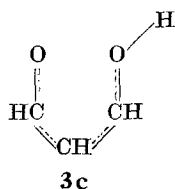
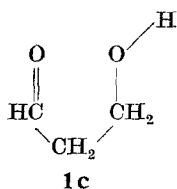


Tabelle 1. Geometrien und Stabilisierungsenergien einiger Wasserstoffbrückensysteme

Struktur	Geometrie			Stabilisierungsenergie (kcal/Mol)	
	$r_{\text{O-H}}$	$r_{\text{O}'\text{H}}$ (Å)	$\angle \text{COH}$ ( $\angle \text{HOH}$ )		
$\text{H}_2\text{O}$	1,03	—	107°	—	
* $\text{H}_2\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{OH}$	1,04	1,51	—	7,2	
<b>1a</b>		1,05	1,47	105° 10'	5,1
<b>4a</b>		1,09	1,39	102° 20'	14,7
<b>3a</b>		1,13	1,33	100° 10'	19,0

\* Diese Werte stammen aus <sup>2</sup>.

### 3. Intramolekulare Wasserstoffbrücke im gesättigten System

Das Schichtenliniendiagramm der Energiefläche in  $\beta$ -Hydroxypropionaldehyd (Abb. 3) läßt gut erkennen, daß eine Deformation des COH-Valenzwinkels viel weniger Energie erfordert als eine Änderung des HO-Bindungsabstandes. Die Winkeldeformation entspricht einer Bewegung im „Talgrund“ der Energiefläche, während eine Verkürzung oder Verlängerung des Bindungsabstandes durch eine Bewegung über die steilen Flanken dargestellt wird.

Die in Tab. 1 angeführten Resultate zeigen, daß durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke der HO-Bindungsabstand etwas aufgeweitet und der COH-Valenzwinkel verringert wurde. Dies entspricht gut der Vorstellung, daß das Wasserstoffatom in der Brücke zu dem Akzeptoratom „hingezogen“ wird. Die Brückenbindungsenergie ist deutlich kleiner als im intermolekularen Fall ( $\text{CH}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$  in Tab. 1). Durch die Ausbildung der intramolekularen Brücke wird ein mehr oder minder starres Ringsystem festgelegt, in welchem ein Kompromiß zwischen der günstigsten Struktur für die Wasserstoffbrücke und den optimalen Valenzwinkeln und Bindungslängen geschlossen werden muß. Zur Konkurrenz zwischen der Ausbildung intra- oder intermolekularer Wasserstoffbrücken trägt allerdings ganz entscheidend die unterschiedliche Entropieänderung bei, welche den Ringschluß innerhalb eines Moleküls im Gaszustand oder in verdünnten Lösungen sehr stark bevorzugt.

Die Elektronenverteilung in den Strukturen **1a** und **1c** ist in Tab. 2 mit den entsprechenden Daten für eine intermolekulare Wasserstoffbrücke zwischen Formaldehyd und Wasser verglichen. Die Ladungsverschiebungen, welche als Folge der Wasserstoffbrücke auftreten, sind bei intramolekularen Wasserstoffbrücken ohne konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem etwas größer als bei intermolekularen Brücken.

#### 4. Intramolekulare Wasserstoffbrücken in Molekülen mit konjugiertem $\pi$ -Elektronensystem

Bei intramolekularen Wasserstoffbrücken in Strukturen, bei welchen durch die Wasserstoffbrücke ein cyclisches  $\pi$ -Elektronensystem gebildet wird, ergeben sich, wie eingangs erwähnt, zusätzliche Schwierigkeiten. Während bei gesättigtem Ringsystem der Protontransfer innerhalb der Wasserstoffbrücke zu einem Zustand sehr hoher Energie führt und deshalb für Strukturfragen keine Rolle spielt, erfolgt im ungesättigten Ring sofortiger Ladungsausgleich durch Vermittlung der  $\pi$ -Elektronen. Die Struktur des Gesamtsystems hängt entscheidend von der Geschwindigkeit des Protontransfers ab. Wir betrachten zwei extreme Grenzfälle.

Wenn der Protontransfer wesentlich schneller erfolgt als die Bewegung der anderen Ringatome, wirkt auf die einzelnen Atomkerne das zeitlich gemittelte Potential des Protons. Als Folge davon erhält unser Molekülbeispiel  $C_{2v}$ -Symmetrie und zwischen den beiden CO-Bindungen und den beiden CC-Bindungen findet vollständiger Valenzausgleich statt. Die Berechnung der Energiefläche in Abb. 4 erfolgte dementsprechend mit dem vollkommen symmetrischen Grundgerüst des Moleküls (**3a**). Trotz der symmetrischen Umgebung nimmt das Proton in den Punkten geringster Energie eine Position außerhalb der Symmetrieebene des Molekülrestes



Tabelle 2. Vergleich der Ladungsdichten in inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken

Atom*	CH <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O***		β-Hydroxypropionaldehyd			Enolform von Malondialdehyd						
	A	C	Δ	Ia	Ic	Δ	3a	3c	Δ	4a	4c	Δ
O <sub>1</sub>	6,323	6,267	+ 0,056	6,308	6,228	+ 0,080	6,313	6,165	+ 0,148	6,300	6,180	+ 0,120
C <sub>2</sub>	—	—	—	3,819	3,814	+ 0,005	3,702	3,762	- 0,060	3,728	3,776	- 0,048
C <sub>3</sub>	—	—	—	4,068	4,053	+ 0,015	4,217	4,139	+ 0,078	4,196	4,126	+ 0,070
C <sub>4</sub>	3,766	3,781	- 0,015	3,729	3,758	- 0,029	3,697	3,762	- 0,065	3,704	3,750	- 0,046
O <sub>5</sub>	6,183	6,188	- 0,004	6,242	6,217	+ 0,025	6,371	6,293	+ 0,078	6,344	6,288	+ 0,056
H**	0,828	0,866	- 0,038	0,801	0,871	- 0,070	0,689	0,846	- 0,157	0,717	0,849	- 0,132

\* Bei der Numerierung erhielt das Hydroxylsauerstoffatom die Nr. 1; weiter wurden im Ring fortlaufende Nummern gegeben, so daß auf das Carbonylkohlenstoffatom Nr. 4 und auf das Carbonsauerstoffatom Nr. 5 entfallen.

\*\* Wasserstoffatom in der Brückenbindung.

\*\*\* Die Zahlenwerte stammen aus<sup>2</sup>; A bezeichnet die Struktur mit der Wasserstoffbrücke, C die isolierten Moleküle. O<sub>1</sub> ist das Sauerstoffatom des Wassermoleküls, C<sub>4</sub> und O<sub>5</sub> stammen vom Formaldehyd.

ein (Abb. 4). Der Energieunterschied zwischen dem Minimum und dem Sattelpunkt der Potentialfläche ist jedoch sehr gering — 0,5 kcal/Mol\*.

Der andere Extremfall tritt ein, wenn die Bewegung des Protons zwischen beiden Sauerstoffatomen wesentlich langsamer erfolgt als die Relaxation des Molekülrestes. Zur exakten Beschreibung der Potentialfunktion für den Protontransfer benötigt man in diesem Fall Variationen aller geometrischen Parameter des Systems. Derartig umfangreiche Variationen würden jedoch die zur Verfügung stehenden Rechenzeiten um ein Vielfaches überschreiten. Man kann aber mit Recht annehmen, daß die CH-Bindungslängen und die Valenzwinkel an den Kohlenstoffatomen die Potentialfunktion des Protontransfers weit weniger beeinflussen als die Bindungslängen im Ring. Wenn ein starker Energieanstieg vermieden werden soll, muß bei Verlängerung einer CO-Bindung eine Verkürzung der benachbarten CC-Bindung angesetzt werden; die Kurve kleinster Gesamtenergien führt von der Struktur mit vollständigem Bindungsausgleich zu alternierenden Bindungslängen. Um eine Vorstellung von den auftretenden Veränderungen zu bekommen, wurde die Energiefläche auch für ein Grundgerüst mit alternierenden Bindungslängen im Ring berechnet. Sämtliche Bindungen wurden gegenüber der symmetrischen Struktur **3a** um 0,02 Å verlängert bzw. verkürzt (**4a** in Abb. 2)\*\*. In dem hier betrachteten mittleren Bereich tritt nur mehr ein einziges Minimum auf; das zweite Minimum geht in der steilen Flanke verloren. Dieses eine Minimum liegt jedoch tiefer als die beiden Minima der Potentialfläche des symmetrischen Molekülrestes (Abb. 4).

Unter der Annahme, daß die gewählte Atomanordnung (**4a**) der energetisch günstigsten Struktur recht nahekommt, erhalten wir für den Protontransfer eine Energiebarriere von 3,8 kcal/Mol, welche um fast eine Zehnerpotenz höher liegt als im symmetrischen Fall. Das tatsächliche Energieminimum kann nur tiefer liegen als die Gesamtenergie von Struktur **4a** und der Wert von 3,8 kcal/Mol stellt somit eine untere Schranke für die Höhe der Energiebarriere dar.

Um die oberhalb erwähnten Schwierigkeiten bei der Abschätzung der Stabilität intramolekularer Wasserstoffbrücken zu umgehen, betrachten wir die Brückenstärke auf zweierlei Art. Einerseits wurde die Gesamtenergie analog definierter Vergleichsstrukturen **3c** und **4c** berechnet; andererseits betrachten wir die Unterschiede in den HO-Bindungs-

---

\* Die Nullpunktsenergie einer Schwingung der Wellenzahl 2000 cm<sup>-1</sup> beträgt 2,9 kcal/mol und würde dazu führen, daß nur Schwingungsniveaus in der gemeinsamen Mulde beider Minima oberhalb der Energiebarriere auftreten.

\*\* Dieser Zahlenwert entspricht den Ergebnissen einer Strukturanalyse der Enolform von Acetylaceton mittels der IR-Spektren partiell <sup>13</sup>C-markierter Moleküle, welche von *Musso* und *Junge*<sup>8</sup> durchgeführt wurde.

längen und den COH-Valenzwinkeln als Maß für die Stärke der Wasserstoffbrücke. Die Reihung der einzelnen Strukturen nach steigender Stärke der Brückenbindungen ist in beiden Fällen identisch (Tab. 1); die energetisch begünstigte Struktur mit den alternierenden Bindungslängen weist stets die wesentlich schwächere Wasserstoffbrücke auf.

Dem Zahlenwert für die Energiebarriere des Protontransfers kann wegen der Unsicherheit der stabilsten Struktur nicht viel Vertrauen geschenkt werden. Zwei Aussagen erscheinen jedoch im Rahmen des CNDO/2-Verfahrens gesichert: Intramolekulare Wasserstoffbrücken in Molekülen mit konjugiertem  $\pi$ -Elektronensystem sind um so stabiler, je mehr die Struktur der symmetrischen Anordnung näherkommt, welche durch raschen Protontransfer entsteht. Bei der Enolform von Malondialdehyd (**2a**) ist die symmetrische Struktur trotz stärkerer Wasserstoffbrücke weniger stabil als die Anordnung mit alternierenden Bindungslängen; wir haben es mit einem Gleichgewicht zwischen identischen Tautomeren mit unsymmetrischen Wasserstoffbrücken zu tun. Dieses Ergebnis steht mit den spektroskopischen Ergebnissen von *Musso* und *Junge*<sup>8</sup> gut im Einklang, die die IR-Spektren von partiell <sup>13</sup>C-markiertem Acetylaceton untersuchten.

Auch die Elektronenstruktur (Tab. 2) zeigt deutlich die Stärke der Wasserstoffbrücke an. Je stärker die Brückenbindung, um so höher ist die positive Ladung am Wasserstoffatom in der Brücke. Die Unterschiede in den Elektronendichten an den einzelnen Zentren, welche bei der Ausbildung der Wasserstoffbrücke auftreten, nehmen beim Übergang von der Verbindung ohne CC-Doppelbindung (**1a**) zu den Strukturen mit konjugiertem  $\pi$ -Elektronensystem stark zu. Erwartungsgemäß sind sie am größten, wenn im Kerngerüst vollständiger Ausgleich der CO- und CC-Bindungslängen angesetzt wurde (**4a**).

## 5. Schlußbemerkung

Die Energieflächen verschiedener Systeme mit intramolekularen Wasserstoffbrücken wurden berechnet und entscheidende Unterschiede zwischen Strukturen mit und ohne konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem festgestellt. Besondere Bedeutung für die Stabilität der Wasserstoffbrücke besitzt der Protonenübergang innerhalb der Brückenbindung in Molekülen mit  $\pi$ -Elektronensystem. Der Einfluß des Protontransfers kommt auf indirekte Art zustande, durch Ausgleich alternierender Bindungslängen, welche die Stärke der Wasserstoffbrücke herabsetzen. Wir beschränkten uns hier auf eine Diskussion der beiden Extremfälle

<sup>8</sup> *H. Musso* und *H. Junge*, Chem. Ber. **101**, 801 (1968).

— die Frequenz des Protonenüberganges ist viel größer oder viel kleiner als die Frequenzen entsprechender Molekülschwingungen. Die Frage, ob die gegenseitige Umwandlung der Tautomeren auf „klassischem“ Wege oder durch Tunneffekt des Protons erfolgt, kann mit dem vorliegenden Material noch nicht beantwortet werden; sie ist Gegenstand weiterer Rechnungen, welche zur Zeit durchgeführt werden.

Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. *M. Eigen* und Herrn Dr. *Th. Funck* für zahlreiche wertvolle Diskussionen. Herrn Prof. *Eigen* ist er auch für ein Stipendium zu Dank verpflichtet.