

Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 4. Mitt.¹:

Die N—H-Tautomerie von substituierten Pyrromethenen:
Zur Dynamik des Protonentransfers aus der Sicht eines
quantenchemischen Verfahrens (CNDO/2)

Von

H. Falk und **O. Hofer**

Aus der Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Juni 1974)

On the Chemistry of Pyrrole Pigments, IV.: N—H-Tautomerism of Substituted Pyrromethenes: The Proton-transfer from a Quantum Mechanical Point of View (CNDO/2)

Minimum energy geometries for several possible forms of the unsubstituted pyrromethene were obtained using the CNDO/2-approximation. The *Z-syn* conformer proved to be the most stable one. The energies along the complicated path from one *Z-syn*-tautomeric form to the other (identical) one via a symmetrical form were computed. The conversion path from *Z-anti* to *Z-syn* form was studied as well.

Einleitung

Es hat sich in den letzten Jahren immer deutlicher gezeigt, daß in Fällen, die einer experimentellen Aufklärung nur schwierig zugänglich sind, die Anwendung eines semiempirischen, quantenchemischen Verfahrens oft die einzige Möglichkeit ist, sich eine Vorstellung über strukturelle und dynamische Gegebenheiten zu bilden. Dies trifft in erster Linie für Systeme zu, die einem sehr raschen Austauschvorgang unterliegen, wie dies bei Molekülen mit starken intramolekularen Wasserstoffbrücken der Fall ist².

In zwei vorangegangenen Mitteilungen^{1, 3} haben wir gezeigt, daß bei symmetrisch substituierten Pyrromethenen die beiden (identen) tautomeren Formen (die Wasserstoffbrückenbindung konnte als unsymmetrisch erkannt werden) in einem Zeitbereich ineinander übergehen, der zwischen den Grenzwerten der Diffusionskontrolle (Lösung!) und der Kernresonanzmethodik liegt (d. h. also mittlere Lebensdauern zwischen 10^{-10} und $5 \cdot 10^{-8}$ Sekunden aufweisen).

Wir haben uns nun einer quantenchemischen Methode bedient, um eine Abschätzung der Größenordnung für die Aktivierungsenergie des Protontransfers und für die damit zusammenhängenden geometrischen Änderungen zu bekommen. Ebenso war zu erwarten, daß damit auch Details über die relative Energie von Konformeren des Pyrromethens zugänglich würden. Über die Anwendung eines semiempirischen, quantenchemischen Verfahrens (*CNDO/2*) auf die Geometrie und die Energiehyperfläche des unsubstituierten Pyrromethens soll in der vorliegenden Mitteilung berichtet werden.

Methodik und Ausführung der Rechnungen

Die Berechnungen wurden im Rahmen der *CNDO/2*-Näherung (*QCPE*-Programm Nr. 141, „*CNINDO*“) mit den in der Originalarbeit von *Pople* und *Segal* angegebenen, semiempirischen Parametern⁴ ausgeführt.

Dazu haben wir zunächst das unsubstituierte Pyrromethen in einer (aus der Röntgenstrukturanalyse von Porphinen⁵ abgeleiteten) „vernünftigen“ kanonischen Struktur der *Z-anti*-Konformation hinsichtlich der Bindungsalternanz des σ -Systems und der Länge der N—H-Bindung sowie der Winkel zwischen den Ringen und der Methinbrücke (vgl. Abb. 1) optimiert. Dabei stellte sich heraus, daß Änderungen in der Bindungsalternanz und der Bindungswinkel nur geringe Gesamtenergieänderungen zur Folge haben (Alternanzänderungen im gesamten Bindungssystem von $\pm 0,01$ Å ergeben etwa $\pm 0,2$ kcal/Mol). Sodann wurde (an der Bindung zwischen Pyrrolring und Methinbrücke) in die *Z-syn*-Konformation gedreht und der Vorgang der Optimierung wiederholt. Das weitere Vorgehen konzentrierte sich auf die Aufnahme von ausgewählten Schnitten durch die Energiehyperfläche des Systems, wie die Bewegung des Protons bei starrem Skelett mit optimal alternierenden Bindungen, die Variation des N—N-Abstandes und die Bewegung (Verdrehung) aus der Ebene des Methensystems.

Dies führte dann zwangsläufig zur Optimierung der symmetrischen Pyrromethenstruktur (symmetrische Wasserstoffbrückenbindung, keine Bindungsalternanz, Punktgruppe C_{2v}) und weiter zur Abschätzung des Übergangspfades für das Proton zwischen den optimierten Formen der unsymmetrischen Tautomeren über dieses symmetrische „Zwischenprodukt“.

Ergebnisse und Diskussion

a) Die optimale Geometrie des *Z-anti*-Konformeren

Abb. 1 zeigt die optimierte Geometrie der *Z-anti*-Konformation, die eine Gesamtenergie von $-58\,413,4$ kcal/Mol aufweist. Der Potentialverlauf für die Bewegung des Protons unterstreicht die große

optimale Länge der N—H-Bindung (1,060 Å) ist, wie auch für O—H-Bindungen im Rahmen dieser Näherung beobachtet wurde^{2, 6}, gegenüber der bei Pyrrolen gemessenen^{7, 8} (0,99 Å) etwas zu lang. Gegenüber der Änderung des Abstandes zwischen =N— und C³ (den Winkeln an der Methinbrücke) ist die Gesamtenergie ($\pm 0,2$ Å) unempfindlich.

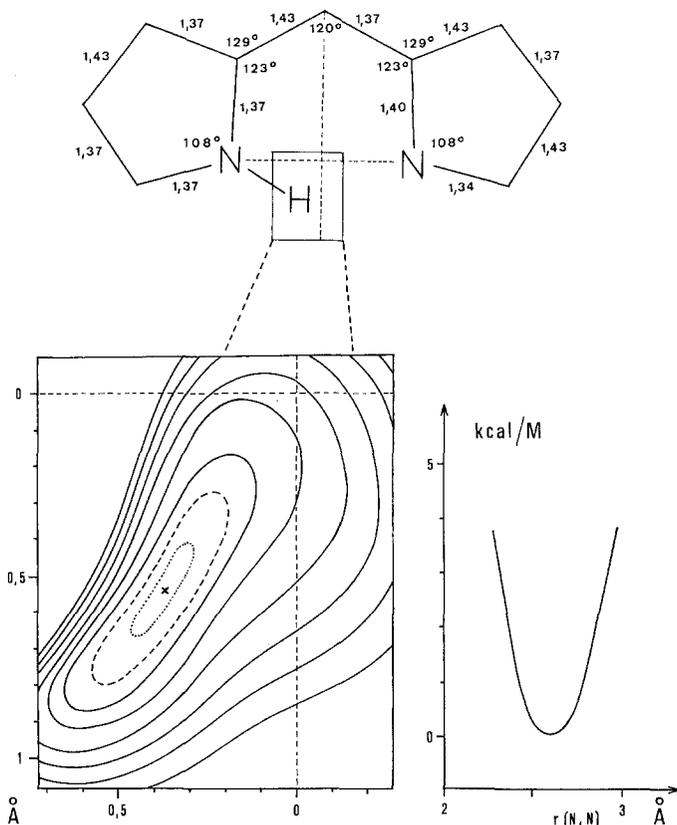


Abb. 2. Z-syn-Konformation des Pyrromethens

b) Die optimale Geometrie des Z-syn-Konformeren

Abb. 2 gibt einen Eindruck von der Veränderung der Geometrie, welche durch die Möglichkeit zur Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung zum Pyrrolen-Stickstoff hervorgerufen wird. Sie liegt vor allem in der geringen Deformation der N—H-Bindung (Änderung des N—H-Bindungswinkels um 8° und Vergrößerung des N—H-Abstandes um 0,015 Å).

Die Energie für dieses Konformere liegt um einen (auch bezüglich

der Stabilisierung des *Z-syn*-Konformeren durch die Wasserstoffbrückenbindung) „vernünftigen“ Betrag günstiger (vgl. die Abb. 3), als die für das *Z-anti*-Konformere erhaltene. Die Abb. 2 enthält auch die Energiefläche, die man durch die Bewegung des Protons bei sonst starrem Pyrromethensystem erhält: Ohne die Relaxation des Gerüsts ist der Übergang des Protons nicht möglich. Für die Änderung des N—N-Abstandes wird ein mäßig steiler Energieverlauf erhalten.

Das Energieprofil, das die Drehung um die Pyrrolring—Methin-Bindung hervorbringt, gibt Abb. 3 wieder; das *Z-anti*-Konformere wird dabei in die *Z-syn*-Form übergeführt.

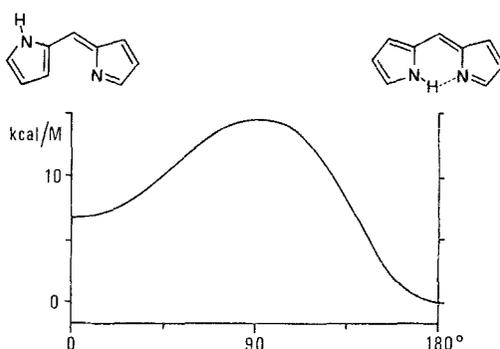


Abb. 3. Energieprofil für die Konversion *Z-anti* → *Z-syn*

Es zeigt sich, daß wohl im unsubstituierten Modellfall des Pyrromethens die koplanare Anordnung der beiden „Hälften“ die energetisch stabilste ist, daß jedoch sterische Wechselwirkungen, wie sie bei 3,3'-disubstituierten Derivaten auftreten können, leicht durch eine Verdrehung um die Ring—Methin-Bindung abzufangen sind. Eine Verdrehung um etwa 20° kann eine Relaxation von etwa 3 kcal/Mol herbeiführen.

c) Die optimale Geometrie des „symmetrischen“ (C_{2v}) *Z-syn*-Konformeren

In der Abb. 4 ist die optimale Geometrie des C_{2v} -Pyrromethenzustandes zusammen mit den Energieprofilen skizziert, die man bei der Bewegung des Skeletts und des H-Atoms beschreibt.

Gegenüber der unsymmetrischen *Z-syn*-Konformation (Abb. 2) fällt vor allem auf, daß das H-Atom zwischen die beiden Stickstoffatome „eingezogen“ wird (der Winkel zwischen den Verbindungslinien N—N und N—H beträgt 15° gegenüber 27° in der unsymmetrischen Konformation). Weiters ist die N—H-Bindungslänge auf Grund des energetischen Wechselspiels mit der Annäherung der beiden Stick-

stoffatome („Zusammenbiegen“ der beiden Ringe um die Ring—Methin-Winkel) auf einen Wert von $1,230 \text{ \AA}$ gedehnt. Die Gesamtenergie dieser C_{2v} -Konformation beträgt $-58\,415,1 \text{ kcal/Mol}$, d. h. sie ist um $5,3 \text{ kcal/Mol}$ instabiler als die unsymmetrische Struktur. Man beachte auch den sehr steilen Energieanstieg für die Änderung

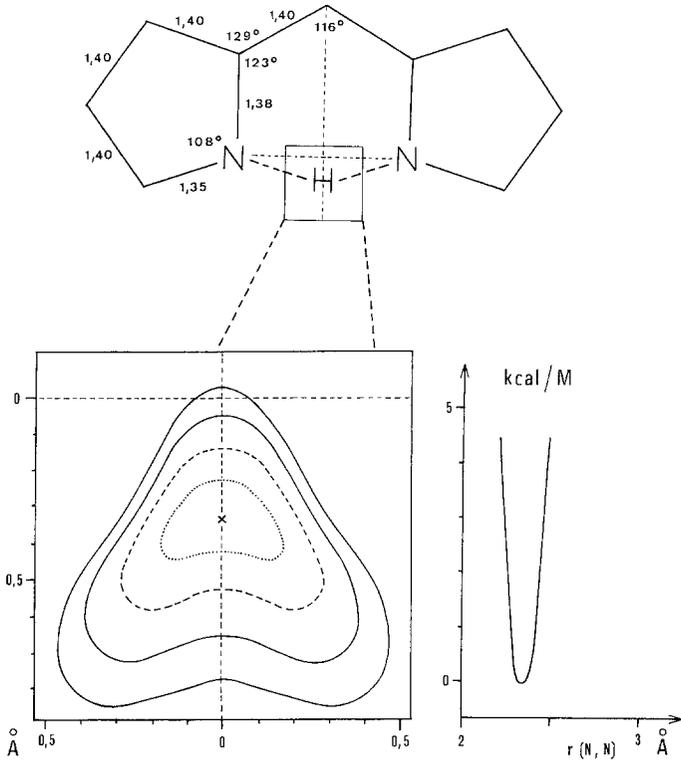


Abb. 4. Die symmetrische (C_{2v}) Konformation des Pyromethens

des N—N-Abstandes in dieser Form — vor allem gegenüber der analogen Änderung in der unsymmetrischen Form (Abb. 2); diese Steilheit wird durch die dabei zwangsläufige Änderung der N—H-Bindungslänge verursacht (das H-Atom bleibt bei diesem Prozeß ja ortsfest).

Da jede geometrische Variation (Abb. 2 und 4) jeweils einen Anstieg der Energie bei beiden *Z-syn*-Formen zur Folge hat, ist es naheliegend, die C_{2v} -Form als „Zwischenprodukt“ des intramolekularen Protontransfers anzusehen. Dies führt unmittelbar weiter zur Untersuchung des Konversionsweges:

d) Das Energieprofil des intramolekularen Protonentransfer-Prozesses

Wie in den Abschnitten b) und c) gezeigt wurde, ist für den Protonentransfer vom unsymmetrischen Methin-Tautomeren über das C_{2v} -„Zwischenprodukt“ die Änderung folgender unabhängiger Größen in den durch die Optimalgeometrien vorgegebenen Grenzen zu berücksichtigen:

1. Die Relaxation der Bindungsalternanz von den in Abb. 2 angegebenen Werten bis zum vollständigen Ausgleich in der C_{2v} -Species (Abb. 4).

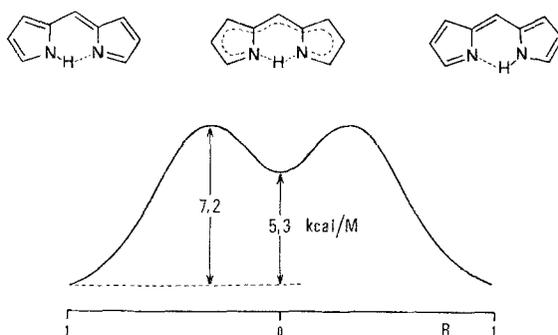


Abb. 5. Der intramolekulare Protonentransfer in Pyrromethenen

2. Die Bindungswinkel der Ring—Methin-Verknüpfung müssen verringert werden, so daß sich der Abstand der beiden Stickstoffatome von 2,61 auf 2,42 Å ändert.

3. Die N—H-Bindung wird von 1,075 auf 1,230 Å verlängert.

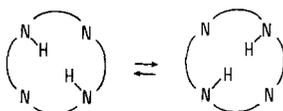
4. Der Winkel, den die N—H-Bindung mit der N—C²-Bindung einschließt, wird von 118 auf 105° reduziert.

Da wir keinen Grund dafür sehen, warum die Bewegung des Protons rascher als alle anderen nötigen Bewegungen erfolgen sollte (abgesehen von einer Tunnelung), nehmen wir an, daß sämtliche oben angeführten Parameter synchron und in linearer Abhängigkeit entlang einer „Reaktionskoordinate“ (R) variiert werden. Die Abb. 5 zeigt das Ergebnis einer solchen Modellrechnung für den Übergang des Protons entlang dieses Reaktionsweges.

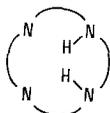
Für die Aktivierungsenergie dieses Prozesses ergibt sich 7,2 kcal/Mol — ein Wert, der die bisherigen experimentellen Ergebnisse^{1, 3} optimal ergänzt. Der in Abb. 5 dargestellte Weg für den Protonentransfer liegt hinsichtlich der vier Variablen immer in einem „Energietal“, wie wir uns durch unabhängige Variation an einzelnen Punkten dieses Weges überzeugen haben; d. h. die Annahme einer linearen Abhängigkeit der

einzelnen Parameter ist von diesem Ergebnis her gerechtfertigt. Der Protonentransfer verläuft also im Rahmen einer ziemlich komplizierten Gesamtbewegung des Systems ab.

Das mit Hilfe der *CNDO/2*-Methode gewonnene Resultat für den Protonentransfer bei Pyrromethenen ist darüber hinaus auch in Hinblick auf den Mechanismus und die Aktivierungsenergie des Protonentransfers in Porphinsystemen interessant. Dort wurde am Beispiel des *meso*-Tetraphenylporphins für den Prozeß der Art



ein $\Delta H^\ddagger = 9,2$ kcal/Mol und $\Delta S^\ddagger = -10$ Cl gefunden⁹. Die Angabe dieser Daten ist natürlich nur sinnvoll, wenn für das dazwischenliegende Tautomere der Art



der Energieinhalt nur wenig kleiner ist, als dem Zuwachs der Energie des Grundzustandes um ΔH^\ddagger entspricht (es bildet dann eine „Mulde“ im „Aktivierungsberg“); in Anbetracht des Umstandes, daß diese Species mit Hilfe der *NMR*-Methodik nicht nachweisbar ist, eine durchaus berechnete Voraussetzung. Es wäre dann zunächst zu erwarten, daß für dieses Tautomeriegleichgewicht beim Porphin die Aktivierungsenergie von derselben Größe ist wie beim Pyrromethen.

Die für diesen Vorgang am Pyrromethen gefundene Bewegungsabfolge ist durch die geometrischen Beschränkungen, die das makrocyclische System des Porphins mit sich bringt, sicherlich erschwert. Ein weiterer Aspekt besteht darin, daß im makrocyclischen System — wiederum aus geometrischen Gründen — die beim Pyrromethen aufgefundenene optimale Lage hinsichtlich der N—N-Abstände ungünstig wird (der N—N-Abstand im Oktamethylporphin beträgt $2,91 \text{ \AA}$, der (*CNDO/2*)-optimale Abstand im Pyrromethen $2,61 \text{ \AA}$).

Es ist deshalb aus den oben diskutierten, quantenchemischen Untersuchungen mit Hilfe des *CNDO/2*-Verfahrens plausibel, daß für Porphinsysteme ein mit der *NMR*-Spektroskopie zugänglicher Geschwindigkeitsbereich des Protonentransfers vorliegt⁹; solche Messungen am Pyrromethensystem haben jedoch nur eine Eingrenzung dieses

Geschwindigkeitsbereichs nach längeren Zeiten hin erlaubt¹. Als weitere Komplikation beim Pyromethensystem kommt noch der beim Porphin unwahrscheinliche intermolekulare Austauschprozeß hinzu.

Dank

Wir sind vor allem Herrn Prof. Dr. *P. Schuster* (Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien) für die Überlassung von Programmdecks und zahlreiche anregende Diskussionen dankbar. Herrn Doz. Dr. *O. F. Olaj* (Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien) verdanken wir eine klärende Diskussion über Folgereaktionen. Das interfakultäre Rechenzentrum der Universität Wien hat in großzügiger Weise Rechenzeit zur Verfügung gestellt; das Projekt wird durch die Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien finanziell unterstützt.

Literatur

- ¹ 3. Mitt.: *H. Falk, S. Gergely* und *O. Hofer*, Mh. Chem. **105**, 853 (1974).
- ² Z. B.: *P. A. Kollman* und *L. C. Allen*, Chem. Rev. **72**, 283 (1972).
- ³ *H. Falk, O. Hofer* und *H. Lehner*, Mh. Chem. **105**, 366 (1974).
- ⁴ *J. A. Pople* und *G. A. Segal*, J. Chem. Phys. **43**, 136 (1965).
- ⁵ *J. W. Lauher* und *J. A. Ibers*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 5148 (1973).
- ⁶ Vgl. z. B.: *P. Schuster*, Mh. Chem. **100**, 2084 (1969).
- ⁷ *B. Bak, D. Christensen, L. Hansen* und *J. Rastrup-Andersen*, J. Chem. Phys. **24**, 720 (1956).
- ⁸ *R. Bonnett, M. B. Hursthouse* und *S. Neidle*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. **1972**, 902.
- ⁹ *R. J. Abraham, G. E. Hawkes* und *K. M. Smith*, Tetrahedron Lett. **1974**, 1483.

*Doz. Dr. H. Falk
und Dr. O. Hofer
Lehrkanzel für Organische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 38
A-1090 Wien
Österreich*