

Zur Anwendbarkeit von Ringstrommodellen in der Konformationsanalyse

Gezielte Konformationsänderungen an cyclischen Systemen,
9. Mitt.¹

Von

Hildegard Keller, Elisabeth Langer und Harald Lehner

Organisch-Chemisches Institut, Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 22. März 1977)

Concerning the Applicability of Ring Current Models in Conformational Analysis

The classical (*Johnson—Bovey*) and quantum mechanical (*Haigh—Mallion*) approach accounting for the shielding contribution to protons in the proximity of aromatic nuclei are compared with respect to their applicability in conformational analysis. This is accomplished by means of the ¹H-NMR spectra of various cyclophanes their geometries being fairly well known from X-ray data or other independent methods. The chemical shifts of the monitor protons (all of them being situated above or below the plane of the benzene ring considered) are consistent with shielding effects predicted by the classical theory notwithstanding the fact that the benzene hexagons are not strictly planar in any of these systems. In contrast, the quantum mechanical treatment considerably underestimates the shielding of protons in those regions.

1. Einleitung und Rückblick

Die Exaltation der diamagnetischen Suszeptibilität ist eine hervorragende Eigenschaft der $(4n + 2)\pi$ -Anulene und mithin aller „aromatischen“ Verbindungen²⁻⁴. Eine Folge davon ist die charakteristische Resonanzlage aromatischer Protonen in ¹H-NMR-Spektren^{4, 5}, die einen bequemen experimentellen Zugang zur Ermittlung der Diatropie ermöglicht. Wenn dieses Aromatizitätskriterium auch nicht erschöpfend ist, so hat es doch eine Klassifizierung auf der Basis experimentell beobachtbarer Eigenschaften ermöglicht.

Zur Deutung des diatropen Verhaltens von Protonen in der Ringebene — bzw. des paratropen senkrecht dazu — wurden mehrere Modellvorstellungen entwickelt⁶⁻¹². Besonders sind hier „Ringstromtheorien“ zu erwähnen, die im Laufe der Zeit immer mehr verfeinert wurden.

Die Bezeichnung „Ringstromtheorie“ basiert auf der Vorstellung klassisch elektrodynamischer Konzepte, wonach das äußere Magnetfeld im $(4n + 2)\pi$ -System einen Elektronenkreisstrom induziert, dessen Sekundärfeld sich dem Primärfeld überlagert. Trotz des grundsätzlich verschiedenen Formalismus der quantenmechanischen Ansätze scheint es angebracht, diesen Ausdruck beizubehalten.

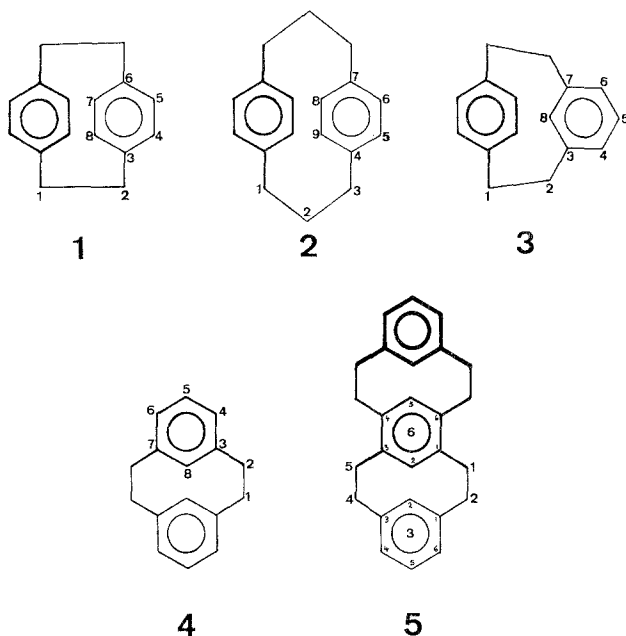
Abgesehen von molekültheoretischen Aspekten bietet eine quantitative Beschreibung der chemischen Verschiebungsbeiträge von Protonen in der Nachbarschaft aromatischer Ringe eine Möglichkeit zur Konformationsanalyse von Molekülen, denen ein aromatischer Rest inkorporiert ist — oder inkorporiert werden kann. Die Ergebnisse zweier Ansätze zur quantitativen Erfassung des Phänomens stehen in tabellierter Form zur Verfügung^{5, 13}. Es sind dies die klassische Ringstromtheorie von *Waugh* und *Fessenden*⁸ — überarbeitet und tabelliert von *Johnson* und *Bovey*^{5, 9} — sowie eine quantenmechanische Behandlung; sie wurde von *McWeeny*¹¹ basierend auf dem Ansatz von *London*¹⁰ entwickelt und war ursprünglich auf Protonen in der Ringebene beschränkt. *Haigh* und *Mallion*^{12, 13} erweiterten den Gültigkeitsbereich der quantenmechanischen Rechnung auf alle Raumrichtungen.

Die beiden Behandlungen sind hinsichtlich ihrer Ergebnisse wohl qualitativ, jedoch nicht generell quantitativ äquivalent: Beide tragen dem Umstand Rechnung, daß sich für Protonen in der Ringebene eine Verschiebung nach tieferem Felde und senkrecht dazu eine nach höherem Felde ergibt; das Ausmaß dieser Verschiebungsbeiträge variiert fallweise jedoch erheblich. Daher ist die quantitative, experimentelle Prüfung der Verlässlichkeit bzw. des Gültigkeitsbereiches beider Ansätze Voraussetzung für ihre Anwendbarkeit zur Bestimmung von Molekülgeometrien. Sie ist bisher auf wenige und enge Bereiche der Protonenlagen beschränkt geblieben. Nur für Wasserstoffatome koplanar zum aromatischen Ring liegt aus kondensierten, benzenoiden Aromaten umfangreiches Vergleichsmaterial vor¹⁴⁻¹⁸. Hier ergeben sich fallweise große Diskrepanzen zwischen experimentell gefundenen Zusatzverschiebungen ($\Delta\delta$) und dem *Johnson—Bovey*-Ergebnis*, wogegen die *McWeeny—Haigh—Mallion*-Tabellen im Verein mit Ringstromdichterechnungen ausgezeichnete Verschiebungswerte ergeben. Für Protonen außerhalb der Ringebene liegen (außer bei¹⁹) keine relevanten Testfälle vor, weil die Geometrie derartiger Moleküle

* Bezüglich einer empirischen Korrelation vgl. jedoch¹⁵.

entweder nicht mit einer verlässlichen Methode bestimmt oder aber die Lage der Monitorprotonen zu ungenau angenommen wurde. Ungeachtet dieses Mangels und ihrer Nichtäquivalenz haben beide Theorien in die Konformationsanalyse Eingang gefunden (vgl. z. B. ¹⁸, ²⁰, ²¹)*.

Das Ziel der vorliegenden Mitteilung ist es nun, zu klären, ob bzw. in welchem Bereich die bei Lit. ⁵ und ¹³ angegebenen Tabellen zur Konformationsanalyse herangezogen werden dürfen. Die physikalische



Relevanz einzelner Modellvorstellungen und Ansätze soll dabei nicht diskutiert werden. Die Untersuchung beschränkt sich auf die experi-

* Anmerkung während der Korrektur:

Bei ²¹ wurde auch 2-Methyl-2-isopropyl-1,3-dioxan in Betracht gezogen, jedoch auf Grund seiner konformativen Inhomogenität von den weiteren Untersuchungen ausgeschlossen. Dennoch wurde mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Daten eine — ausdrücklich als grobe Abschätzung deklarierte und für die Ergebnisse nicht relevante — Bestimmung der Gleichgewichtslage angestrebt und ein Überwiegen des Konformeren mit axialer Isopropylgruppe postuliert. Dieser Vorschlag erscheint jedoch auf Grund anderer, detaillierterer Untersuchungen unwahrscheinlich [vgl. *W. F. Bailey*, Publikation in Vorbereitung; *K. Pihlaja* und *P. Ayras*, Suomen Kemistilehti **B 43**, 171 (1970); *K. Pihlaja*, Publikation in Vorbereitung]. Herrn Prof. *E. L. Eliel* und Prof. *K. Pihlaja* danken wir für freundliche Korrespondenz.

mentelle Prüfung der genannten Theorien für den Benzolring als [6]-Anulen ober- (bzw. unterhalb) der Ringebene. Geeignete Testverbindungen, deren Molekülgeometrien aus anderen Untersuchungen bekannt sind, finden sich in der Verbindungsklasse der Cyclophane.

2. Methodik und Ergebnisse

2.1. Verwendete Molekülgeometrien

Die externen Koordinaten für die Atome der Cyclophane **1**, **2** und **4** wurden aus röntgenographischen Daten²²⁻²⁴, die des Cyclophans **3** aus

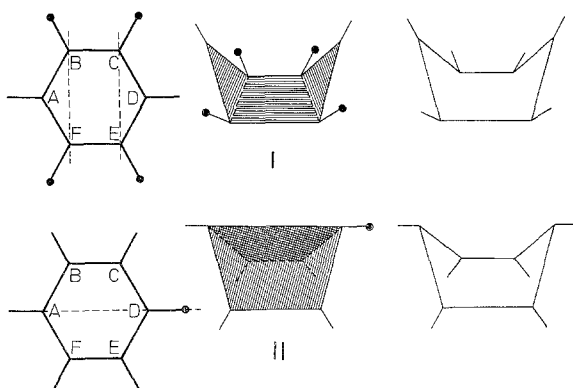


Abb. 1. Bootkonformere **I** und **II** des Benzolringes

den Ergebnissen einer Force-field-Rechnung²⁵ zusammen mit einer partiellen Röntgenstrukturanalyse²⁶ mit Hilfe des Computerprogrammes CURLS²⁷ ermittelt. Da die Brückentorsionswinkel von **5** weitgehend mit denen von **4** übereinstimmen^{1, 28}, läßt sich die Gesamtgeometrie — mit Ausnahme der Konformation der Benzolringe — aus **4** herleiten. Wegen der mehr oder weniger starken Deformation der Benzolringe in allen untersuchten Cyclophanen haben wir über die Lage der interessierenden H-Atome nach²⁸ wie folgt verfügt: Die Protonen an C-4 bzw. C-5 der Benzolringe von **1** bzw. **2** (Wanne **I** durch Doppelfaltung entlang B—F und C—E) liegen nahezu in der von den Sechseckpunkten B—C—E—F aufgespannten Fläche (siehe Abb. 1 und 2, vgl. ²⁸). Die Protonen an C-8 von **5** sind an Benzolringe gebunden, die durch formale A—D-Faltung (Wanne **II**) entstehen. Die C—H-Bindung liegt daher parallel zur mittleren B—C—E—F-Ebene des Benzolringes (siehe Abb. 1 und 2, vgl. ²⁸). Die gleiche Annahme wurde bei **3** für den meta-Ring getroffen. Der mittlere Ring von **5** weist eine Sesselkonformation auf²⁸; das Ausmaß der Abweichung von der planaren Geometrie wurde wie bei **4** angenommen. Die C-6²—H-Bindung liegt parallel zur mittleren C-6¹—C-6³—C-6⁴—C-6⁶-Ebene.

Den C—H-Abstand haben wir generell mit 1,08 Å angenommen.

Die Ermittlung der $\Delta \delta$ -Werte für die betrachteten Protonen führten wir mit Hilfe der Zylinderkoordinaten ρ und z sowie des Winkels φ durch. (Zur Bedeutung dieser Koordinaten vgl. ^{5, 9} und ¹³.)

2.2. Wahl der Bezugsverschiebung

Die aus den Tabellen erhaltenen Verschiebungsbeiträge ($\Delta \delta_{\text{ber}}$) ergeben erst im Verein mit einer — fiktiven — Bezugsverschiebung die mit dem Experiment vergleichbare Resonanzlage des betrachteten Protons. Andererseits erhält man den experimentellen Verschiebungsbeitrag durch

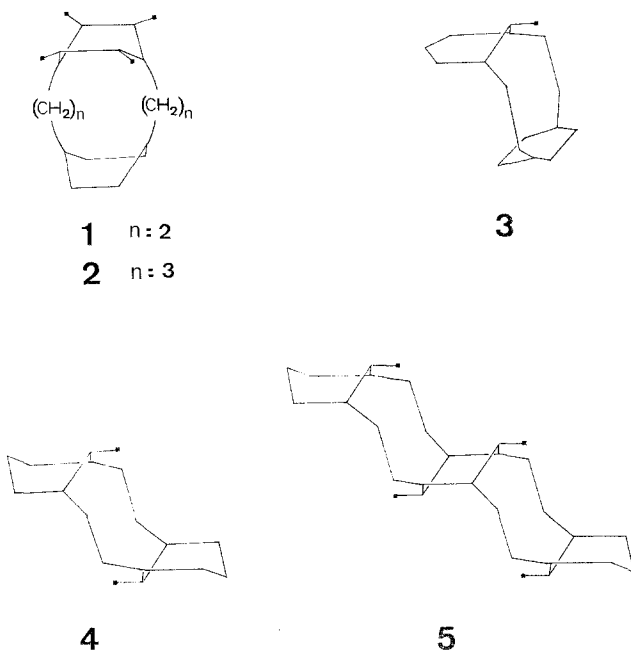


Abb. 2. Geometrie der Phane **1** bis **5** (nicht maßstäblich) und Lage der hier interessierenden aromatischen Protonen (schwarze Kästchen)

Subtraktion der fiktiven Bezugsverschiebung vom aktuellen δ -Wert. Die Prüfung der Ringstrom-Modelle ist daher an die Auffindung einer plausiblen Bezugsverschiebung geknüpft.

Für **1** und **2** haben wir die Resonanzlage des p-Xylols ($\delta = 6,97$ ppm) gewählt. Die Bezugsverschiebungen der betrachteten Protonen von **3** (H an C-8), **4** (H an C-8) bzw. **5** (H an C-3²) wurden dem Spektrum des 1,3-Di-äthylbenzols (chemische Verschiebung des Protons an C-2; $\delta = 7,10$ ppm) entnommen. Dem Proton an C-6² von **5** wurde das ¹H-NMR-Spektrum des Durols ($\delta = 6,85$ ppm) zugrundegelegt.

3. Diskussion der Ergebnisse

Unter Beachtung auf die oben angegebenen Bezugsverschiebungen sind in der Tabelle die nach *Johnson* und *Bovey* (*JB*) bzw. *Haigh* und *Mallion* (*HM*) ermittelten chemischen Verschiebungen den

experimentellen Werten (δ_{gefunden} bzw. $\Delta \delta_{\text{gefunden}}$) gegenübergestellt. In allen hier behandelten Fällen erweist sich die semiklassische *JB*-Rechnung der *HM*-Methode weit überlegen: Liegen die Abweichungen zwischen gefundenen und nach *JB* ermittelten chemischen Verschiebungen bzw. Zusatzverschiebungen innerhalb der Fehlergrenze ($\Delta \Delta \delta = 10\text{--}20\%$), so zeigen die *HM*-Berechnungen eine Unterbewertung der Abschirmungseffekte ($\Delta \delta$) um den Faktor 2—4!

Tabelle: Prüfung der Ringstromtheorien von Johnson und Bovey (*JB*) bzw. Haigh und Mallion (*HM*) mit Hilfe der Cyclophane 1—5

| | Monitor- proton an | Bezugs- versch. ^a [ppm] | ρ [rad] | z [rad] | φ [°] | <i>JB</i> | | <i>HM</i> | | gef. ^a | |
|---|--------------------------|--|-----------------|--------------|------------------|-----------|-----------------|-----------|-------------------|-------------------|-----------------|
| | | | | | | δ | $\Delta \delta$ | δ | $\Delta \delta^b$ | δ | $\Delta \delta$ |
| 1 | C-4 | 6,97 | 1,78 | 2,22 | 0 | 6,59 | —0,38 | 6,82 | —0,15 | 6,46 | —0,51 |
| 2 | C-5 | 6,97 | 1,78 | 2,37 | 0 | 6,60 | —0,37 | 6,82 | —0,15 | 6,60 ^c | —0,37 |
| 3 | C-8 | 7,10 | 0,99 | 1,67 | 30 | 5,32 | —1,78 | 6,49 | —0,61 | 5,35 | —1,75 |
| 4 | C-8 | 7,10 | 0,57 | 1,79 | 0 | 4,71 | —2,39 | 6,34 | —0,76 | 4,23 | —2,87 |
| 5 | C-3 ² | 7,10 | 0,57 | 1,79 | 0 | 4,71 | —2,39 | 6,34 | —0,76 | 4,40 | —2,70 |
| | C-6 ² | 6,85 | 0,57 | 1,79 | 0 | 4,46 | —2,39 | 6,09 | —0,76 | 4,03 | —2,82 |

^a Die Spektren wurden mit dem Gerät Varian XL-100 aufgenommen (5proz. Lösungen in CDCl_3).

^b Die Vorzeichen entsprechen der bei *JB* verwendeten Konvention.

^c Vgl. Lit.³².

Eine spezielle Berücksichtigung der Nichtplanarität der Benzolringe in 1—5, wie sie bei ¹² vorgeschlagen wurde, ändert die aus den entsprechenden Tabellen erhaltenen Werte nur unwesentlich.

Die Wahl ungenauer Koordinaten bei 4 führte zu einer falschen Beurteilung der Aussagekraft der beiden Tabellen. Während bei ²⁹ und ³⁰ dennoch eine befriedigende (wenngleich irrelevante) Übereinstimmung mit den *JB*-Tabellen gefunden wurde ($\Delta \delta = -2,82$ bzw. $-3,15$ ppm), ergaben sich bei ¹² — gleichfalls auf Grund der ungenauen Geometrie — Diskrepanzen mit *beiden* (*HM* und *JB*) Ansätzen ($\delta_{\text{HM}} = 6,10$ ppm, $\delta_{\text{JB}} = 5,2$ ppm, $\delta_{\text{gefunden}} = 4,25$ ppm¹²).

Eine Übereinstimmung von beobachteter und berechneter Zusatzverschiebung bei fehlerhafter Geometrie ist prinzipiell möglich, weil $\Delta \delta$ eine Funktion zweier Variabler (ρ, z) ist: Einem einzigen $\Delta \delta$ -Wert sind somit unendlich viele ρ/z -Paare (und damit Protonenlagen) zugeordnet („Isoshielding“-Kurven!). Der Schluß von einem beobachteten $\Delta \delta$ -Wert auf die Geometrie ist daher auch nicht eindeutig und nur innerhalb eines vorgegebenen Bereiches möglich.

Auf der Basis der experimentellen Daten von 1—5 ergibt sich ein Versagen der *HM*-Tabellen und gute Übereinstimmung mit den *JB*-Berechnungen im Rahmen des erfaßten $\rho/z, (\varphi)$ -Bereichs. Dies kann

durch weiteres Material ergänzt werden: Es betrifft Konformationsanalysen von Molekülen mit Phenylliganden, die mittels der *JB*-Ringstromtheorie durchgeführt wurden und deren Aussagen a posteriori mit Hilfe anderer Methoden bestätigt werden konnten. Beispiele dafür sind Studien über das rotamere Verhalten des Phenylliganden in 2-,²¹ 4- bzw. 5-^{20, 31}phenylsubstituierten 1,3-Dioxanen ($z < \rho$!) und Arylmethyliden-pyrrolinonen³³ sowie Untersuchungen an Bis-pyridylphenanthrenen¹⁹.

Ausblick

Das *Johnson—Bovey*-Ringstrom-Modell erlaubt eine verlässliche Prognose der chemischen Zusatzverschiebung für Protonen mit $z > \rho$ in der Nähe eines *Benzol*ringes. Eine ähnlich gute Übereinstimmung bei *kondensierten Aromaten* ist damit nicht impliziert. Ebenso sollte das Versagen der klassischen Theorie und die Eignung des quantenmechanischen Ansatzes für Protonen in der Ebene *kondensierter Aromaten* ($z < \rho$) nicht auf das *Benzol* ausgedehnt werden.

Während im *Johnson—Bovey*-Modell die Übertragung klassisch-elektrodynamischer Vorstellungen auf π -Elektronensysteme problematisch erscheinen mag, verursachen die im quantenmechanischen Konzept zur Verringerung des Rechenaufwandes getroffenen Näherungen einen — möglicherweise erheblichen — Fehler. Deshalb wäre eine kritische theoretische Prüfung der Ringstrom-Modelle wünschenswert.

Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. *K. Schlögl* in großzügiger Weise gefördert. Herrn Dr. *W. Silhan* sei für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren, dem „Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung“ für die Bereitstellung des Spektrometers (Projekt 1010) gedankt.

Literatur

- ¹ 8. Mitt.: *H. Keller, Ch. Krieger, E. Langer* und *H. Lehner*, *Mh. Chem.* **107**, 1281 (1976).
- ² *L. Pauling*, *J. Chem. Phys.* **4**, 673 (1936).
- ³ *H. J. Dauben, jr., J. D. Wilson* und *J. L. Laity*, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 811 (1968).
- ⁴ *P. Garrat* und *P. Vollhard*, *Aromatizität*. Stuttgart: Thieme. 1973.
- ⁵ *J. W. Emsley, J. Feeney* und *L. H. Sutcliffe*, *High Resolution NMR-Spectroscopy*, Bd. 1 und 2. Pergamon Press. 1966; Tabelle: *ibid.*, Bd. 1, Appendix B.
- ⁶ *J. A. Pople*, *J. Chem. Phys.* **24**, 1111 (1956); *Mol. Phys.* **1**, 175 (1958).
- ⁷ *J. I. Musher*, *J. Chem. Phys.* **11**, 4081 (1965).
- ⁸ *J. S. Waugh* und *R. W. Fessenden*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 846 (1957); *J. S. Waugh*, *ibid.* **80**, 6697 (1958).

- ⁹ *C. E. Johnson* und *F. A. Bovey*, *J. Chem. Phys.* **29**, 1012 (1958).
¹⁰ *F. London*, *J. Phys. Radium* **8**, 397 (1937).
¹¹ *R. McWeeny*, *Mol. Phys.* **1**, 311 (1958).
¹² *C. W. Haigh* und *R. B. Mallion*, *Mol. Phys.* **22**, 955 (1971).
¹³ *C. W. Haigh* und *R. B. Mallion*, *Org. Magn. Reson.* **4**, 203 (1972).
¹⁴ *C. W. Haigh*, *R. B. Mallion* und *E. A. G. Armour*, *Mol. Phys.* **18**, 751 (1970).
¹⁵ *R. B. Mallion*, *J. Chem. Soc.* **B 1971**, 681.
¹⁶ *N. Johnatan*, *S. Gordon* und *B. P. Daily*, *J. Chem. Phys.* **36**, 2443 (1962).
¹⁷ *B. P. Daily*, *J. Chem. Phys.* **41**, 2304 (1964).
¹⁸ *W. H. Laarhoven* und *R. J. F. Nivard*, *Tetrahedron* **32**, 2445 (1976).
¹⁹ *P. I. Rose*, *Org. Magn. Reson.* **5**, 187 (1972).
²⁰ *E. Bernaert*, *M. Anteunis* und *D. Tavernier*, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **83**, 357 (1974).
²¹ *E. Langer* und *H. Lehner*, *Mh. Chem.* **107**, 1 (1976).
²² *K. Lonsdale*, *H. J. Milledge* und *K. V. K. Rao*, *Proc. Roy. Soc. A* **255**, 82 (1960).
²³ *P. K. Gantzel* und *K. N. Trueblood*, *Acta Cryst. A* **18**, 958 (1965).
²⁴ *C. J. Brown*, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3278.
²⁵ *R. H. Boyd*, *J. Chem. Phys.* **49**, 2574 (1968).
²⁶ *D. T. Hefelfinger* und *D. J. Cram*, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 4754 (1971).
²⁷ *H. Keller*, Dissertation, Wien 1977.
²⁸ *H. Lehner*, *Mh. Chem.* **107**, 565 (1976).
²⁹ *D. J. Wilson*, *V. Boekelheide* und *R. W. Griffin*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 6302 (1960).
³⁰ *C. Glotzmann*, *E. Langer* und *H. Lehner*, *Mh. Chem.* **105**, 354 (1974).
³¹ *V. E. Kataev*, *S. G. Vul'fson*, *A. N. Vereshchagin*, *M. Anteunis*, *D. Tavernier* und *N. Hosten*, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **85**, 103 (1976).
³² *D. J. Cram* und *R. C. Helgeson*, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3515 (1966).
³³ *H. Falk*, *K. Grubmayr*, *O. Hofer* und *F. Neufingerl*, *Mh. Chem.* **106**, 991 (1975).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. H. Lehner
Organisch-Chemisches Institut
Universität Wien
Währinger Straße 38
A-1090 Wien
Österreich