

Normalschwingungen substituierter Harnstoffderivate**

Ekkehard Geidel*, Heinz Böhlig, Reiner Salzer und Gerhard Geiseler

Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität,
DDR-7010 Leipzig, Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 12. Februar 1987. Angenommen 12. Mai 1987)

Normal Vibrations of Substituted Urea Derivatives

The ir spectra of solid N-acetyl- (*MAH*), N,N'-diacetyl- (*DAH*) and bis[N-methyl-N-acetyl]urea (*BMAH*) were recorded in the range 4000–400 cm⁻¹ and of N,N'-dimethylurea (*DMH*) in the range 4000–100 cm⁻¹. The vibrational assignments of these compounds and of N-methylurea (*MMH*) are given by normal coordinate analysis on the basis of the GF matrix method. The force field adopted in the calculation is the local symmetry force field (LSFF). The force constants were adjusted by a least-squares method to get a better agreement between the observed and calculated wavenumbers for the well known monosubstituted derivatives. The same force constants without further adjustment were used to calculate the wavenumbers and potential energy distributions of *DMH*, *DAH* and *BMAH*. One of the main interests in these studies lies in the examination of the amide and imide characteristic vibrations because of their importance in the field of biochemistry.

(*Keywords: Amide and imide bands; Normal coordinate analysis; Urea derivatives*)

Einführung

Im Falle von Harnstoffderivaten bietet die Zuordnung der experimentell gewonnenen Schwingungsfrequenzen zu den individuellen Molekülschwingungen nach wie vor einige Schwierigkeiten. Ursache hierfür sind die für diese Moleküle typischen Amid- bzw. Imidbanden, die sich durch charakteristische Kopplungsverhältnisse auszeichnen ([1–4], [14]). Harnstoffderivate waren daher Gegenstand vielfältiger schwingungsanalytischer Berechnungen [5–11]. Die bisherigen Ergebnisse hinsichtlich der Reproduktion der Schwingungsfrequenzen substituierter Harnstoffderivate haben sich als sehr nützlich zur Interpretation der Schwingungsspek-

** Prof. Dr. Rolf Lacmann, Braunschweig, zum 65. Geburtstag gewidmet.

tren erwiesen, ohne jedoch die Natur der Amid- und Imidbanden erschöpfend erklären zu können.

Unlängst wurde von *Mido et al.* [12] ein übertragbares Kraftfeld zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen dialkylierter Harnstoffderivate mit variabler Länge der Alkylsubstituenten entwickelt. Das Harnstoffgerüst und damit die strukturelle Basis der Amidbanden blieben dabei unverändert. Die vorliegende Studie befaßt sich mit der Ermittlung übertragbarer Kraftkonstanten für *MMH*, *MAH*, *DMH*, *DAH* und *BMAH*, also für Moleküle, deren Harnstoffgerüst einer systematischen Veränderung unterliegt. Aufgrund seiner Vorteile wurde zur Definition der Kraftkonstanten das von *Matsuura* und *Tasumi* [13] beschriebene LSFF als Kraftfeldmodell gewählt.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Substanzen — zur Verfügung gestellt vom VEB Leuna-Werk — wurden durch mehrmalige Umkristallisation gereinigt und anschließend im Vakuum getrocknet. Die Bestimmung der Schmelzpunkte ergab für *MAH*, *DMH* und *DAH* Übereinstimmung mit Literaturdaten, für *BMAH* Fp. = 56 °C. Mit Hilfe des *Fourier*-Transform-IR-Spektrometers IRF 180 (hergestellt vom Zentralinstitut für wissenschaftlichen Gerätebau der Akademie der Wissenschaften der DDR) wurden die Infrarotspektren von KBr-Preßlingen der genannten Verbindungen im Bereich 4000–400 cm⁻¹ (für *DMH* bis 100 cm⁻¹ in Polyethylen einschließlich des *Raman*-Spektrums) mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ gewonnen.

Normalkoordinatenanalyse

Die Normalkoordinatenanalysen für die substituierten Harnstoffderivate wurden auf der Basis der GF-Matrix-Methode vorgenommen. Zur Lösung des inversen und der direkten Eigenwertprobleme stand das von *Jones* [15] entwickelte Computerprogramm FPERT zur Verfügung.

Die zur Konstruktion der G-Matrizen erforderlichen Strukturparameter sind für das Harnstoffgerüst aus den von *Worsham et al.* [16] gemessenen Neutronenbeugungsdaten des Harnstoffmoleküls, für die CH₃N-Gruppen von *MMH*, *DMH* und *BMAH* aus den von *Katz* und *Dost* [17] mitgeteilten Daten des N-Methylacetamids und für die CH₃CON-Gruppen von *MAH*, *DAH* und *BMAH* aus den von *Hamilton* [18] berichteten Daten des Acetamids zusammengestellt worden. In Übereinstimmung mit in der Literatur vertretenen Auffassungen (*MMH* [5], *MAH* [7], *DMH* [9]) wurde eine koplanare Anordnung aller Atome des Harnstoffgerüsts angenommen.

Die konformative Struktur und die Verteilung der Normalschwingungen auf die Schwingungsrassen für die untersuchten Harnstoffderivate sind aus den Abb. 1 und 2 ersichtlich. Während die Konformationen der methylierten Harnstoffderivate nach Angaben von *Mido et al.* [9, 12, 19], die des *MAH* nach Ergebnissen von *Uno et al.* [20] und *Saito* und *Machida* [7] gewählt wurden, konnte die Konformation des *DAH* nur an Hand der Existenz einer intramolekularen N—H...O-Wasserstoffbrückenbindung [21] festgelegt werden. Das Molekülmodell des *BMAH* wurde aufgrund sterischer (*Van-der-Waals*-Radien) und elektronischer (Dipolwechselwirkungen) Gesichtspunkte gewählt.

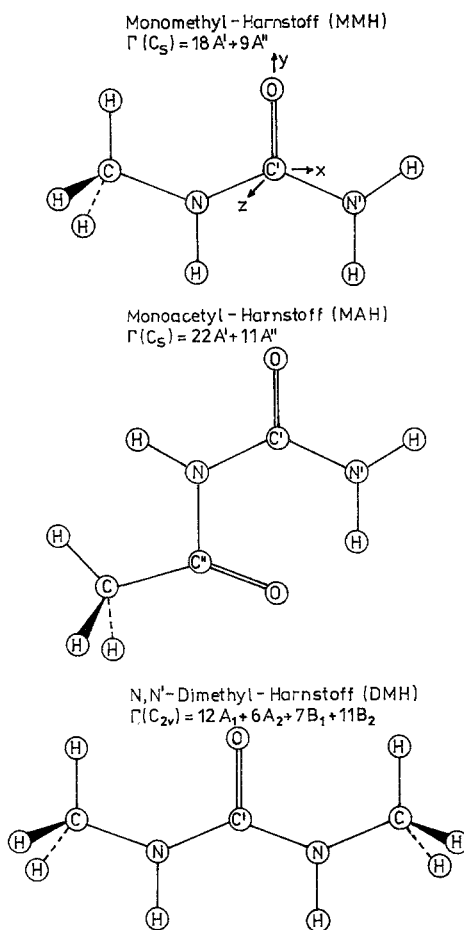


Abb. 1. Molekülmodell und Verteilung der Normalschwingungen auf die Schwingungsassen für *MMH*, *MAH* und *DMH*

Die Berechnung der G- und F-Matrizen erfolgte auf der Grundlage lokaler Symmetriekoordinaten. Für die Out-of-plane-Schwingungen sind die Koordinatendefinitionen von *Saito* et al. [5], für alle anderen Schwingungen die Koordinatendefinitionen von *Matsuura* und *Tasumi* [13] herangezogen worden. Zur Gewinnung einer Ausgangslösung für die Kraftkonstanten des *MMH* (Struktur der F-Matrix in [22]) dienten die von *Saito* et al. [5] angegebenen *Urey-Bradley*-Kraftkonstanten, die nach Transformation in den Valenzkraftraum gemäß der lokalen Symmetrieeigenschaften symmetrisiert wurden. Die Kraftkonstanten der Out-of-plane-Schwingungen konnten direkt übernommen werden. Die Einbeziehung symmetrieerlaubter Wechselwirkungskraftkonstanten ist nach der Größe der *Jacobi*-Matrixelemente vorgenommen worden. In ähnlicher Weise wurde eine

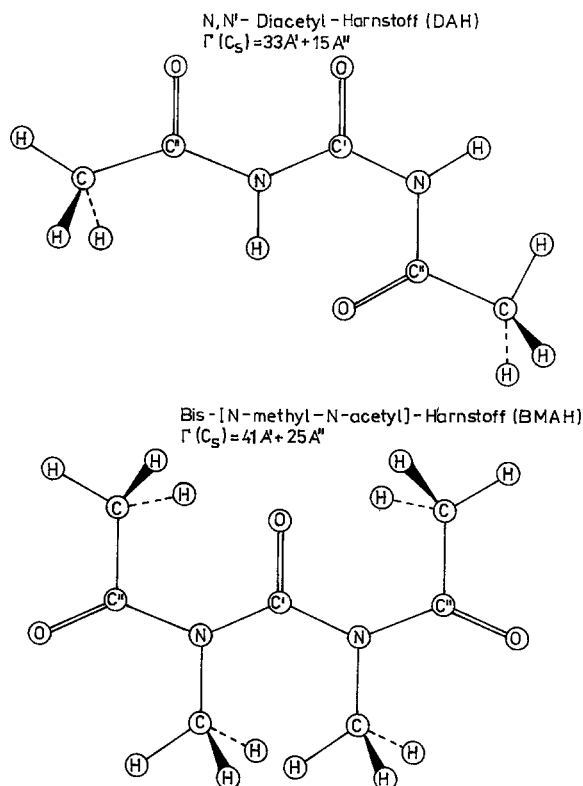


Abb. 2. Molekülmodell und Verteilung der Normalschwingungen auf die Schwingungsrassen für *DAH* und *BMAH*

Ausgangslösung für die Kraftkonstanten des *MAH* gewonnen. Nach der iterativen Anpassung der Kraftkonstanten an die experimentellen Schwingungsfrequenzen erfolgte ihre blockweise Übertragung auf die F-Matrizen des *DMH*, *DAH* und *BMAH*. Mit Hilfe der berechneten Schwingungsfrequenzen und der Potentialenergieverteilungen konnte hernach die Zuordnung der Grundschiebungen für *DMH*, *DAH* und *BMAH* vorgenommen werden. Die iterativ gewonnenen Kraftkonstanten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Die berechneten und beobachteten Schwingungsfrequenzen für *MMH*, *MAH*, *DAH* und *BMAH* vermitteln die Abb. 3 und 4; für *DMH* sind sie in Tabelle 2 explizit angegeben. Mit Hilfe der in Tabelle 1 aufgeführten Kraftkonstanten gelang es, die Schwingungsfrequenzen des *MMH* mit einer mittleren Frequenzabweichung von 8.7 cm^{-1} (0.7%), die

Tabelle 1. *LSFF-Konstanten des MMH und MAH*

Kraftkonstante ^a	<i>MMH</i> ^b	<i>MAH</i> ^b	Kraftkonstante ^a	<i>MMH</i> ^b	<i>MAH</i> ^b
f(ν sCH ₃)	4.79	4.97	f(ν CN)	5.45	/
f(ν aCH ₃) A'	4.67	4.87	f(ν C'N)	5.90	5.60
f(ν aCH ₃) A''	4.68	4.85	f(ν C''N')	6.08	6.10
f(ν NH)	6.01	6.12	f(ν C''N)	/	5.20
f(ν sN'H ₂)	6.01	5.90	f(ν CC'')	/	4.40
f(ν aN'H ₂)	6.38	6.12	f(ν C'O)	7.30	7.10
			f(ν C''O)	/	7.80
f(δ sCH ₃)	0.58	0.53	f(δ N'H ₂)	0.40	0.54
f(δ aCH ₃) A'	0.53	0.49	f(β N'H ₂)	0.75	0.66
f(δ aCH ₃) A''	0.53	0.49	f(π NH)	0.06	0.05
f(β CH ₃) A'	0.78	0.73	f(π C'O)	0.23	0.21
f(β CH ₃) A''	0.78	0.64	f(π C''O)	/	0.34
f(δ NH)	0.52	0.51	f(ω N'H ₂)	0.05	0.10
f(δ CNC')	1.23	/	f(τ CN)	0.01	/
f(δ NC'N')	1.46	1.68	f(τ C'N)	0.09	0.09
f(δ CC''N)	/	1.50	f(τ C''N')	0.11	0.13
f(δ C''NC')	/	0.92	f(τ C''N)	/	0.08
f(δ C'O)	1.42	1.20	f(τ CC'')	/	0.02
f(δ C''O)	/	1.40			
f(ν CN/ ν C'N)	0.35	/	f(ν C'N/ δ NH)	-0.20	/
f(ν C'O/ ν C'N)	0.98	/	f(ν C'O/ δ N'H ₂)	0.04	/
f(ν C'N'/ ν C'N)	0.41	/	f(ν C'N'/ δ NC'N')	0.35	/
f(ν C'O/ ν C'N')	0.96	/	f(ν C'O/ δ NC'N')	/	-0.41
f(ν CN/ δ sCH ₃)	-0.3	/	f(π NH/ τ C'N)	-0.01	-0.04
f(ν CC''/ δ sCH ₃)	/	-0.17	f(π NH/ τ C''N)	/	-0.02
f(ν CN/ β CH ₃ A')	-0.07	/	f(π C'O/ ω N'H ₂)	/	-0.01

^a ν stretching; δ bending; β rocking; ω wagging; π out-of-plane bending; τ torsion; *s* symmetrisch; *a* antisymmetrisch. Die Bedeutung der Indizes ' und '' ist aus Abb. 1 ersichtlich

^b [Ncm⁻¹] für Valenz- und Valenz-/Valenzkraftkonstanten; [aJrad⁻²] für Deformations- und Deformations-/Deformationskraftkonstanten; $\times 10$ [nNrad⁻¹] für Valenz-/Deformationskraftkonstanten

des *MAH* mit einer mittleren Frequenzabweichung von 15.4 cm⁻¹ (1.6%) zu berechnen. Die Abweichungen für deuterierte Derivate des *MMH* und *MAH* sind größer (CH₃NDCOND₂, CD₃NHCONH₂, CD₃NDCOND₂ 15.4 cm⁻¹ (1.6%); CH₃CONDCOND₂, CD₃CONHCONH₂, CD₃CONDCOND₂ 21.0 cm⁻¹ (2.5%)). Die Zuordnungen stimmen mit denen der Literatur [5, 7] überein.

Werden die Kraftkonstanten der Tabelle 1 sinngemäß zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen der nicht in den Iterationsprozeß einbezoge-

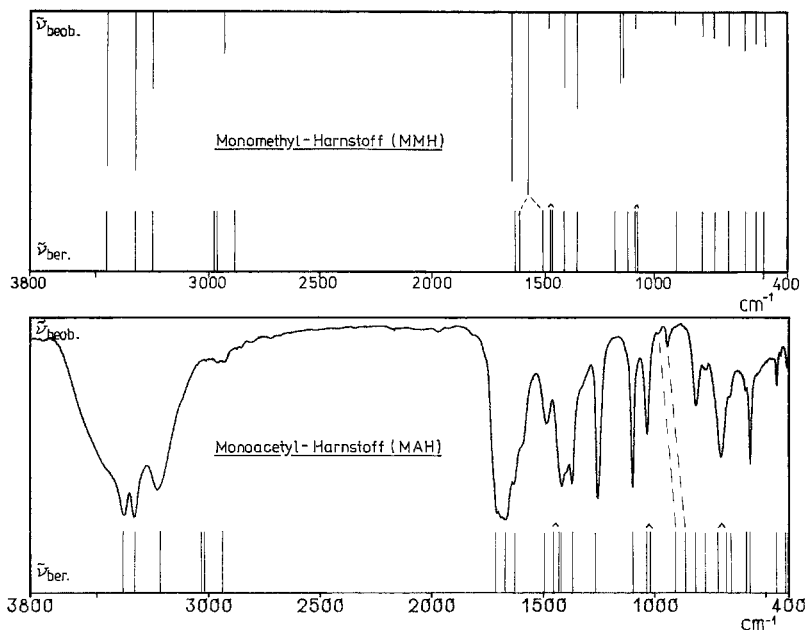


Abb. 3. Berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen des *MMH* und *MAH* ($\tilde{\nu}_{\text{beob.}}$ für *MMH* von Saito *et al.* [5] übernommen und als Strichspektrum dargestellt)

nen Moleküle *DMH*, *DAH* und *BMAH* genutzt, so ergeben sich folgende durchschnittliche Frequenzabweichungen: *DMH* 22.8 cm^{-1} (2.0%), *DAH* 30 cm^{-1} (2.4%), *BMAH* 25 cm^{-1} (1.8%). Die größten Frequenzabweichungen treten im Falle des *DMH* bei den CH_3 -Valenzschwingungen auf; beim *DAH* sind es aufgrund verschiedenartiger inter- und intramolekularer $\text{N-H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen die NH -Valenzschwingungen. Beim *BMAH* kann die Frequenzposition der C'O -Valenzschwingung durch das angegebene (an Schwingungsspektren mit Amidbandenkopplung angepaßte) Kraftfeld nicht reproduziert werden. Die Ursache dafür ist das Fehlen der Amidgruppierung in diesem Molekül.

Während die Existenz und die Ursachen der Amidbanden für $-\text{CO}-\text{NH}-$ bzw. der Imidbanden für $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ Anordnungen seit langem bekannt sind [14, 20, 21, 23, 24], wird ihre Natur bis heute unterschiedlich interpretiert. In Tabelle 3 sind die Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen für die Amid-(Imid-)I-III-Banden, die im Hinblick auf die Konformation der *trans*-Amidanordnung von strukturanalytischer Bedeutung sind, zusammengestellt.

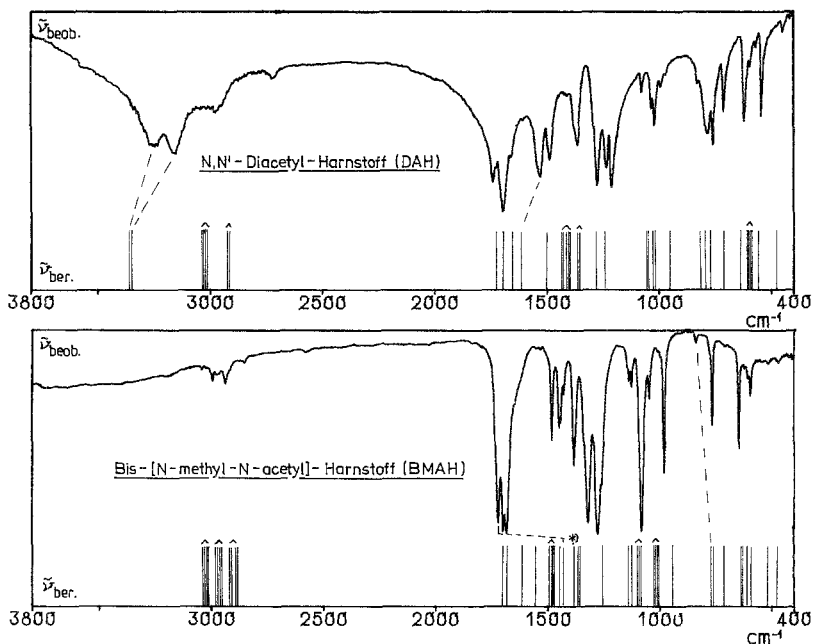


Abb. 4. Berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen des *DAH* und *BMAH* (an der mit * gekennzeichneten Stelle werden insgesamt 6 Normalschwingungen berechnet)

Bei den Amid-I- bzw. Imid-I-Banden handelt es sich um hauptsächlich mit CN-Valenzschwingungen gekoppelte CO-Valenzschwingungen von Carbonylgruppen in *trans*-Position zur NH-Bindung. Diese Banden werden von den Substituenten nur wenig beeinflusst. Infolge dessen sind die Kopplungsverhältnisse in den verschiedenen Molekülen sehr ähnlich. Die relativ hochfrequente CO-Valenzschwingung des *DAH* [$\tilde{\nu}(\text{C}'\text{O}) = 1740 \text{ cm}^{-1}$] kann infolge ihrer Lage nicht als Imid-I-Bande bezeichnet werden.

Unter Amid-II- bzw. Imid-II-Banden werden stark gekoppelte CN-Valenzschwingungen der —CO—NH- und der —CO—NH—CO-Anordnung verstanden. Die Existenz zweier CN-Bindungen in den Harnstoffen äußert sich in einer bemerkenswert großen Frequenzaufspaltung zwischen antisymmetrischer ($1600\text{—}1500 \text{ cm}^{-1}$) und symmetrischer CN-Valenzschwingung ($1000\text{—}900 \text{ cm}^{-1}$). Beide Schwingungen sind darüber hinaus stark mit anderen Bewegungsformen gekoppelt. In Anlehnung an die bei den Amid-Verbindungen bekannten Bandenpositionen und Kopplungseigenschaften sind die antisymmetrischen CN-Valenzschwingungen der methylierten

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen und Verteilung der potentiellen Energie (PED[%]) für DMH

$\tilde{\nu}_{\text{beob.}}^a$ [cm ⁻¹] IR	Raman	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$ [cm ⁻¹]	Zuordnung (PED) ^b
3 345 vs		3 326	$\nu\text{NH}(99)$ Amid A
		3 324	$\nu\text{NH}(99)$
3 175 m		—	$2 \times 1 596 = 3 192$ in FERMI-Res. Amid B
3 050 w		—	
2 990 w		2 968	$\nu\text{aCH}_3(99)$
		2 968	$\nu\text{aCH}_3(99)$
		2 966	$\nu\text{aCH}_3(99)$
		2 966 ^c	$\nu\text{aCH}_3(99)$
2 945 m	2 944 s	2 894	$\nu\text{sCH}_3(99)$
2 902 w	2 896 s	2 894	$\nu\text{sCH}_3(99)$
2 812 w	2 806 m	—	
1 628 vs	1 628 w	1 645	$\nu\text{C}'\text{O}(45)$, $\delta\text{NC}'\text{N}(22)$, $\nu\text{C}'\text{N}(13)$, $\delta\text{CNC}'(13)$ Amid I
1 596 vs	1 550 vw	1 551	$\nu\text{C}'\text{N}(67)$, $\delta\text{C}'\text{O}(21)$, $\nu\text{CN}(10)$ Amid II
1 475 vw	1 480 sh	1 480	$\delta\text{aCH}_3(85)$, $\beta\text{CH}_3(12)$
		1 478	$\delta\text{aCH}_3(88)$, $\beta\text{CH}_3(12)$
1 442 vw		1 478	$\delta\text{aCH}_3(88)$, $\beta\text{CH}_3(12)$
		1 473 ^c	$\delta\text{aCH}_3(84)$
1 419 s	1 417 m	1 422	$\delta\text{sCH}_3(89)$
		1 420	$\delta\text{sCH}_3(95)$
1 330 sh		1 334	$\delta\text{NH}(52)$, $\nu\text{C}'\text{N}(20)$, $\nu\text{CN}(12)$ Amid III
1 270 s		1 305	$\delta\text{NH}(74)$, $\delta\text{sCH}_3(10)$ Amid III
1 176 m	1 191 sh	1 158	$\beta\text{CH}_3(56)$, $\nu\text{CN}(15)$, $\delta\text{CNC}'(14)$
	1 171 s		
1 132 ^d		1 136	$\beta\text{CH}_3(46)$, $\nu\text{CN}(23)$, $\delta\text{C}'\text{O}(19)$
		1 109	$\beta\text{CH}_3(85)$, $\delta\text{aCH}_3(12)$
		1 105 ^c	$\beta\text{CH}_3(87)$, $\delta\text{aCH}_3(12)$
		1 082	$\delta\text{NH}(40)$, $\nu\text{CN}(29)$, $\beta\text{CH}_3(12)$
1 040 w		1 019	$\nu\text{CN}(50)$, $\delta\text{NH}(20)$, $\beta\text{CH}_3(14)$
931 w	929 vs	900	$\nu\text{C}'\text{N}(27)$, $\nu\text{C}'\text{O}(27)$, $\beta\text{CH}_3(20)$
775 vw		773	$\pi\text{C}'\text{O}(81)$, $\pi\text{NH}(15)$ Amid VI
		723	$\delta\text{C}'\text{O}(34)$, $\delta\text{CNC}'(34)$, $\nu\text{C}'\text{N}(13)$, $\beta\text{CH}_3(11)$ Amid IV
675 s		638	$\tau\text{C}'\text{N}(52)$, $\pi\text{NH}(27)$, $\pi\text{C}'\text{O}(13)$ Amid V
		618 ^c	$\tau\text{C}'\text{N}(47)$, $\pi\text{NH}(44)$
509 s	508 vs	459	$\nu\text{C}'\text{N}(36)$, $\delta\text{NC}'\text{N}(28)$, $\delta\text{CNC}'(16)$, $\nu\text{CN}(16)$
351 s		363	$\delta\text{CNC}'(49)$, $\delta\text{C}'\text{O}(43)$
242 m	236 vw	258	$\delta\text{CNC}'(54)$, $\delta\text{NC}'\text{N}(42)$
		227 ^c	$\pi\text{NH}(55)$, $\tau\text{C}'\text{N}(41)$ Amid VII
		171	$\tau\text{CN}(91)$
		161 ^c	$\tau\text{CN}(88)$, $\tau\text{C}'\text{N}(12)$
136 m		113	$\pi\text{NH}(56)$, $\tau\text{C}'\text{N}(39)$

^a vs Very strong; s strong; m medium; w weak; vw very weak; sh shoulder

^b Normalschwingungen mit PED-Anteilen kleiner als 10% wurden vernachlässigt, Abkürzungen analog Tabelle 1, Atomindizes analog Abb. 1

^c Im IR-Spektrum nicht beobachtbare Schwingungen der Rasse A₂

^d In CHCl₃ gemessene Frequenz, entnommen aus [9]

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Verteilung der potentiellen Energie (PED [%]) der Amid-(Imid-)I-III-Banden ($\Delta\bar{\nu}_i = 18 \text{ cm}^{-1}$)

	$\bar{\nu}_{\text{beob.}}^{-1}$ [cm^{-1}]	$\bar{\nu}_{\text{ber.}}^{-1}$ [cm^{-1}]	PED ^a
<i>Amid I</i>			
<i>MMH</i>	1 650	1 638	$\nu\text{C}'\text{O}(41)$, $\nu\text{C}'\text{N}(19)$, $\delta\text{NC}'\text{N}'(19)$, $\beta\text{N}'\text{H}_2(13)$
<i>DMH</i>	1 628	1 645	$\nu\text{C}'\text{O}(45)$, $\delta\text{NC}'\text{N}'(22)$, $\nu\text{C}'\text{N}(13)$, $\delta\text{CNC}'(13)$
<i>Imid I</i>			
<i>MAH</i>	1 670	1 681	$\nu\text{C}''\text{O}(26)$, $\nu\text{C}'\text{N}(18)$, $\delta\text{NH}(13)$, $\delta\text{CC}''\text{N}(11)$
<i>DAH</i>	1 695	1 689	$\nu\text{C}''\text{O}(31)$, $\nu\text{C}'\text{N}(20)$, $\delta\text{CC}''\text{N}(12)$, $\delta\text{NH}(11)$
	1 665	1 660	$\nu\text{C}''\text{O}(43)$, $\delta\text{NH}(12)$, $\delta\text{CC}''\text{N}(12)$
<i>Amid II</i>			
<i>MMH</i>	1 577	1 611	$\nu\text{C}'\text{N}'(31)$, $\delta\text{N}'\text{H}_2(25)$, $\nu\text{C}'\text{N}(17)$, $\delta\text{C}'\text{O}(13)$
<i>DMH</i>	1 596	1 551	$\nu\text{C}'\text{N}(67)$, $\delta\text{C}'\text{O}(21)$, $\nu\text{CN}(10)$
<i>Imid II</i>			
<i>MAH</i>	1 485	1 500	$\delta\text{N}'\text{H}_2(27)$, $\nu\text{C}'\text{O}(20)$, $\nu\text{C}''\text{N}(13)$
<i>DAH</i>	1 489	1 503	$\nu\text{C}'\text{O}(21)$, $\nu\text{C}''\text{N}(20)$, $\delta\text{NH}(14)$, $\nu\text{CC}''(12)$, $\delta\text{C}'\text{O}(10)$
<i>Amid III</i>			
<i>MMH</i>	1 354	1 365	$\delta\text{NH}(42)$, $\nu\text{C}'\text{N}'(18)$, $\delta\text{N}'\text{H}_2(12)$, $\delta\text{C}'\text{O}(10)$
<i>DMH</i>	1 330	1 334	$\delta\text{NH}(52)$, $\nu\text{C}'\text{N}(20)$, $\nu\text{CN}(12)$
	1 270	1 305	$\delta\text{NH}(74)$, $\delta\text{sCH}_3(10)$
<i>Imid III</i>			
<i>MAH</i>	1 258	1 267	$\delta\text{NH}(40)$, $\delta\text{C}''\text{O}(12)$, $\nu\text{CC}''(12)$
<i>DAH</i>	1 277	1 268	$\delta\text{NH}(38)$, $\delta\text{sCH}_3(17)$, $\delta\text{C}''\text{O}(13)$, $\nu\text{CC}''(12)$
	1 236	1 257	$\delta\text{NH}(51)$, $\delta\text{sCH}_3(10)$

^a Normalschwingungen mit PED-Anteilen kleiner als 10% wurden vernachlässigt, Abkürzungen analog Tabelle 1, Atomindizes analog Abb. 1 bzw. 2

Harnstoffderivate als Amid-II-Banden bezeichnet worden. Die Imid-II-Banden der acetylierten Harnstoffe werden durch die CN-Valenzschwingungen der $\text{CH}_3\text{C}''\text{ONH}$ -Anordnungen ausgewiesen, allerdings stark gekoppelt mit dem Molekülrest. Darüber hinaus treten die antisymmetrischen CN-Valenzschwingungen des Harnstoffgerüsts [$\nu_a(\text{C}'\text{N})$] im Falle des *MAH* bei 1420 cm^{-1} und im Falle des *DAH* bei 1530 cm^{-1} auf. Zusätzliche Kopplungen im *MMH* und *MAH* sind durch die NH_2 -

Deformationsschwingungen $[\delta(\text{NH}_2)]$ bedingt (vergleichbar mit den Kopplungseigenschaften im unsubstituierten Harnstoffmolekül [25]).

Die Amid-III- bzw. Imid-III-Banden sind gekoppelten NH-Deformationsschwingungen $[\delta(\text{NH})]$ zuzuordnen, deren konkrete Position im Schwingungsspektrum von der gegebenen Konformation bestimmt wird. Im Falle von *MMH* und *MAH* gelingt ihre eindeutige Zuordnung. Dabei sind die Imid-III-Banden gegenüber den Amid-III-Banden um 50—100 cm^{-1} nach niederen Frequenzen verschoben. Die Amid-III-Bande des *DMH* schreiben *Mido et al.* [12] der Absorption bei 1 270 cm^{-1} zu. Ein Vergleich mit der Amid-III-Bande des *MMH* läßt aber auch die Bezeichnung der Bande bei 1 330 cm^{-1} im *DMH* als Amid-III-Bande als sinnvoll und wünschenswert erscheinen. Auch im *DAH* können zwei Absorptionen (1 277 und 1 236 cm^{-1}) als Imid-III-Banden angesehen werden.

Im Hinblick auf eine möglichst verlässliche Vorausberechnung der Schwingungsfrequenzen stark gekoppelter Normalschwingungen, insbesondere der als Amid-I-III- und Imid-I-III-Banden bezeichneten Absorptionen, sind die gegenwärtig bekannt gewordenen Kraftfelder für substituierte Harnstoffderivate offensichtlich noch nicht genügend ausgearbeitet, um die Natur der Amid- und Imidbanden im einzelnen aufzuhellen. Hierzu werden vor allem vertiefte Kenntnisse über die dominanten Wechselwirkungskraftkonstanten durch Hinzuziehung weiteren experimentellen Materials und die Nutzung quantenchemischer Ergebnisse zu erbringen sein. Demgegenüber gelingt die Vorausberechnung der Frequenzpositionen für die Amid-IV- $[\delta(\text{C}'\text{O})]$, Amid-V- $[\pi(\text{NH}), \tau(\text{C}'\text{N})]$, Amid-VI- $[\pi(\text{C}'\text{O}), \pi(\text{NH})]$ und Amid-VII-Banden $[\tau(\text{C}'\text{N}), \pi(\text{NH})]$ schon heute befriedigend genau.

Dank

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. *H. G. Hauthal* (VEB Leuna-Werke) für die Bereitstellung der untersuchten Substanzen und Herrn Dr. sc. *P. Reich* (Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR) für die Aufnahme der *Raman*-Spektren.

Literatur

- [1] *Bellamy LJ* (1966) *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, 2. Aufl. Steinkopff-Verlag, Darmstadt, S 154ff
- [2] *Thomas GJ Jr, Kyogoku Y* (1977) In: *Brame EG Jr, Grasselli JG* (eds) *Infrared and Raman spectroscopy*. Marcel Dekker, New York [Practical spectroscopy, part C, p 717]
- [3] *Koenig JA* (1973) In: *Mathieu JP* (ed) *Advances in Raman spectroscopy*, voll 1. Heyden, London, p 265
- [4] *Miyazawa T, Shimanouchi T, Mizushima S* (1956) *J Chem Phys* 24: 408
- [5] *Saito Y, Machida K, Uno T* (1975) *Spectrochim Acta* 31A: 1237

- [6] *Ravindranath K, Ramiah KV* (1977) *Indian J Pure Appl Phys* 15: 182
- [7] *Saito Y, Machida K* (1979) *Spectrochim Acta* 35A: 369
- [8] *Saito Y, Machida K* (1977) *Bull Chem Soc Jap* 50: 359
- [9] *Mido Y, Murata H* (1969) *Bull Chem Soc Jap* 42: 3372
- [10] *Fukushima K, Kawai T* (1984) *J Mol Struct* 112: 51
- [11] *Rao CNR, Chaturvedi GC, Gosavi RK* (1968) *J Mol Spectr* 28: 526
- [12] *Mido Y, Fujita F, Matsuura H, Machida K* (1981) *Spectrochim Acta* 37A: 103
- [13] *Matsuura H, Tasumi M* (1983) In: *Durig JR* (ed) *Vibrational spectra and structure*, vol 12. Elsevier, Amsterdam, p 69
- [14] *Cannon CG* (1976) *J Phys Chem* 80: 1247
- [15] *Jones RN* (1976) *Computer programs for infrared spectrophotometry*. NRCC Bull no 15, vol 5. Canada
- [16] *Worsham JE Jr, Levy HA, Peterson SW* (1957) *Acta Cryst* 10: 319
- [17] *Katz JL, Dost B* (1960) *Acta Cryst* 13: 624
- [18] *Hamilton WC* (1965) *Acta Cryst* 18: 866
- [19] *Mido Y* (1972) *Spectrochim Acta* 28A: 1503; (1973) *Spectrochim Acta* 29A: 1; (1973) *Spectrochim Acta* 29A: 431; *Mido Y, Mizuno H, Suzuki T, Okuno T* (1986) *Spectrochim Acta* 42A: 807
- [20] *Uno T, Machida K, Hanai K, Saito Y* (1969) *Bull Chem Soc Jap* 42: 619
- [21] *Jose CI, Pabrai PR* (1967) *Spectrochim Acta* 23A: 734; (1969) *Indian J Chem* 7: 594
- [22] *Böhlig H, Geidel E, Geiseler G* (1986) *Z Chem* 26: 389
- [23] *Miyazawa T, Shimanouchi T, Mizushima S* (1958) *J Chem Phys* 29: 611
- [24] *Cannon CG* (1960) *Spectrochim Acta* 16A: 303
- [25] *Duncan JL* (1971) *Spectrochim Acta* 27A: 1197; *Hadži D, Kidrič J, Knežević ŽV, Barlič B* (1976) *Spectrochim Acta* 32A: 693