

## SCF-MO-UNTERSUCHUNGEN DER ROTATIONSKONFORMEREN UND DIPOLMOMENTE AROMATISCHER ALDEHYDE

B. KLABUHN, E. CLAUSEN und H. GOETZ

Inst. Für Organ. Chem., Lehrgebiet Für Theor. Organ. Chem., der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 4 December 1972; Received in the UK for publication 19 December 1972)

**Abstract**—The conformations of rotation about the C—CHO-bond of some aromatic aldehydes have been studied by use of a semiempirical  $\pi$ -SCF-MO calculation. We have treated the resonance integrals and the dipole moment of the  $\sigma$  core as empirical parameters, adjusted so as to make the calculated dipole moments of some test substances agree with the experimental values. The results show that the relative stabilities of the conformations are mainly influenced by the repulsion between the  $\pi$  electronic charges at the aldehyde O atom and the nearest C atoms of the aromatic system.

Da bei aromatischen Aldehyden die Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Systemen nur dann maximal ist, wenn beide Reste in einer Ebene liegen, existiert Benzaldehyd (1) in zwei energetisch bevorzugten Konformationen, die miteinander über eine Rotationsbarriere von 8 Kcal/Mol in thermischem Gleichgewicht stehen.<sup>1</sup> Wenn anders als bei 1 die Konformerer unterschiedliche Energieinhalte haben, erhebt sich die Frage nach den prozentualen Anteilen der Konformerer, z.B. bei Terephthalaldehyd (2), 2-Naphthalinaldehyd (3), iso-Phthalaldehyd (4) und 2,6-Naphthalindialdehyd (5). (siehe auch Abb 1) Wenn nur zwei bevorzugte Konformationen möglich sind (2, 3), kann man aus den experimentellen Dipolmomenten  $\mu_1$  und den durch Addition von Gruppenmomenten berechneten Dipolmomentbeträgen der Konformerer  $\mu_{1j}$  den Anteil  $x_{1j}$  der Konformerer aus Gleichung (1) abschätzen.<sup>2</sup>

$$x_{11} = \frac{\mu_1^2 - \mu_{12}^2}{\mu_{11}^2 - \mu_{12}^2} \quad (1)$$

$$x_{12} = 1 - x_{11}$$

Wir haben durch ein an Dipolmomenten parametrisiertes SCF-MO-Verfahren auch die Konformererhältnisse von 4 und 5 bestimmt, bei denen je drei unterscheidbare Konformationen energetisch begünstigt sind.

### Bestimmung der Konformererhältnisse und Berechnung der Energien

Wenn man vereinfachend annimmt, dass die Aldehydgruppen ausschliesslich die beiden Extrempositionen koplanar zum Aromaten einnehmen können, ist der Anteil der einzelnen Konformerer nach dem Boltzmann'schen Energieverteilungssatz durch Gleichung (2) gegeben,

wenn Z die Anzahl der unterscheidbaren Konformerer ist.

$$x_{1j} = \frac{1}{\sum_k \exp(-\Delta E_{kj}/RT)} \quad k = 1, \dots, Z \quad (2)$$

$$\Delta E_{kj} = E_{1k} - E_{1j}$$

Zur Berechnung der  $x_{1j}$  benötigt man daher die Energiedifferenzen  $\Delta E_{kj}$ .

Da wir unsere Untersuchungen auf planare Verbindungen beschränken wollen, ist es gerechtfertigt, zur Berechnung der Energien das Modell der  $\sigma$ - $\pi$ -Trennung zu verwenden. Die Energiedifferenzen zwischen den aus lokalisierten Bindungen aufgebaut gedachten  $\sigma$ -Gerüsten der Konformerer sind dann vernachlässigbar klein, sodaß nur die  $\pi$ -Energien berechnet werden müssen. Wir haben dazu die SCF-MO-Methode nach Pople<sup>3</sup> gewählt unter Verwendung von Slater-Orbitalen als Basisfunktionen.

Die Valenzzustandsionisationspotentiale  $I_p$  und die Zweielektroneneinzentrenintegrale  $\gamma$  haben wir nach Anno,<sup>4</sup> die effektiven Kernladungszahlen  $Z_{eff}$  nach Burns<sup>5</sup> berechnet, die erhaltenen Werte wurden durch  $\sigma$ -Polarisation<sup>6</sup> modifiziert. (siehe Tab. 1) Die Zweielektronenzweizentrenintegrale sind nach dem "point charge model"<sup>7</sup> ermittelt worden.

Die Resonanzintegrale  $\beta_{ab}$  wurden proportional den Überlappungsintegralen angesetzt, wobei die Proportionalitätskonstante  $K_{ab}$  eine für die Bindung zwischen den Atomsorten a und b charakteristische Grösse sein sollte. Für die Berechnung der  $\pi$ -Energien  $E_{1j}$  und  $\pi$ -Dipolmomente  $m_j^{\pi}$  der Konformerer  $i, j$  war lediglich der Parameter  $K_{CO}$  zu ermitteln,  $K_{CC}$  wurde so gewählt, dass die nach einem Verfahren von Dewar<sup>8</sup> berechneten Bildungswärmen von Benzol und

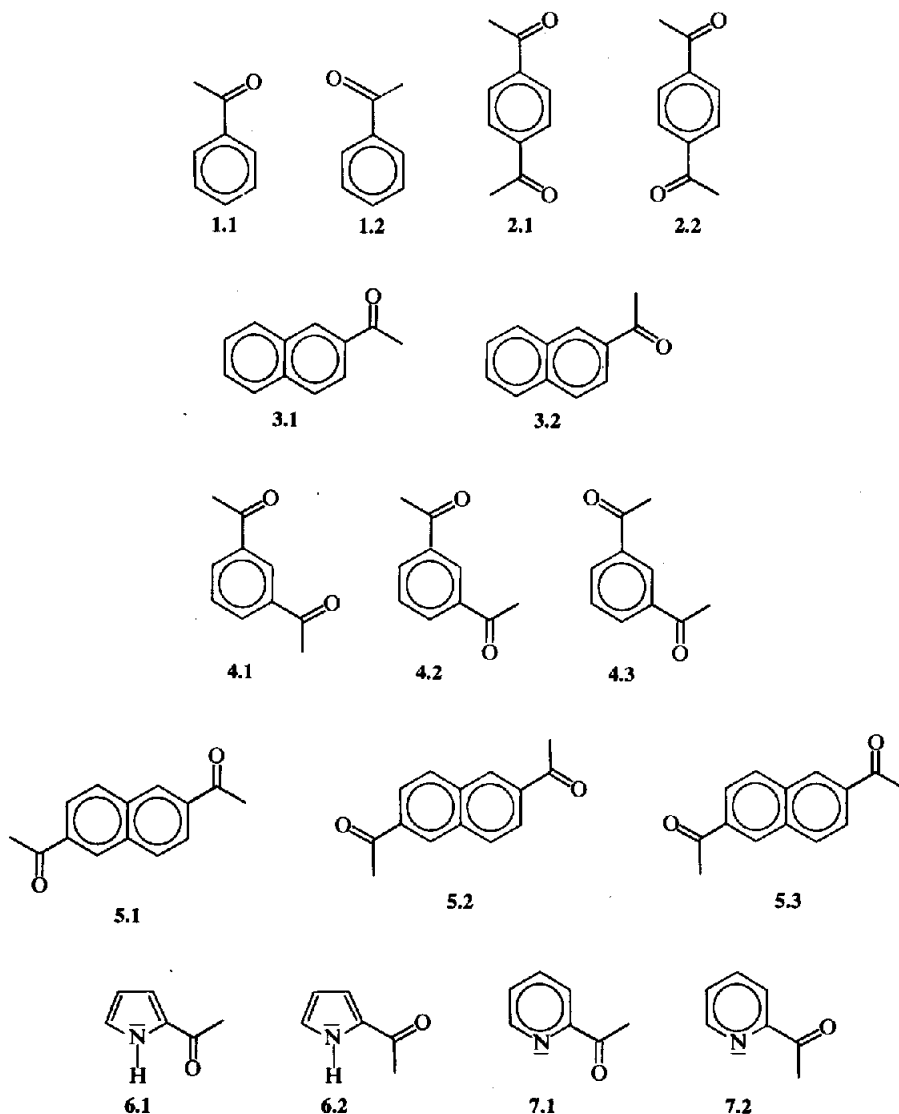


Abb 1. Konformationen der untersuchten Verbindungen. Benzaldehyd (1), Terephthalaldehyd (2), 2-Naphthalinaldehyd (3), Isophthalaldehyd (4), 2,6-Naphthalindialdehyd (5), 2-Pyrrolaldehyd (6), 2-Pyridinaldehyd (7).

Äthylen mit den experimentellen Werten übereinstimmen. ( $K_{CC} = 5.2 \text{ eV}$ ) die Bestimmung von  $K_{CO}$  sollte durch Vergleich von experimentellen

Tabelle 1. Parameter der SCF-MO-Berechnung. Bindungslängen [Å]:  $r(\text{C}-\text{CHO}) = 1.46$ ,  $r(\text{C}-\text{O}) = 1.22$ ,  $r(\text{C}-\text{C}) = 1.40$ . (Alle Bindungswinkel  $120^\circ$ , planare Anordnungen der Atome.)

Atom	$I_p$ [eV]	$\gamma$ [eV]	$Z_{\text{eff}}$
C(Aromat)	10.62	10.39	1.40
C(Aldehyd)	11.63	10.87	1.46
O	14.49	13.59	1.90

Dipolmomenten  $\mu_i$  der Testverbindungen mit deren berechneten Gesamtdipolmomenten  $m_i$  erfolgen, die sich aus Gleichung (3) und (4) ergeben.

$$m_i = \sum_j x_{ij} m_{ij}^\sigma \quad j = 1, \dots, Z \quad (3)$$

$$\vec{m}_{ij} = \vec{m}_{ij}^\pi + \vec{m}_{ij}^\sigma \quad (4)$$

Da zur Berechnung der  $m_i$  nicht nur die  $m_{ij}^\pi$ , die sich aus der SCF-MO-Rechnung ergeben, benötigt werden, sondern nach (4) auch die  $\sigma$ -Momente  $m_{ij}^\sigma$ , mussten noch folgende zwei Parameter eingeführt werden: 1) der Betrag des  $\sigma$ -Momentes

der Aldehydgruppe  $M^\sigma$  und 2) dessen Winkel  $\omega$  zur C—CHO-Bindung. Die  $m_i$  werden damit über die  $\pi$ -Momente von  $K_{CO}$  und über die  $\sigma$ -Momente von  $M^\sigma$  und  $\omega$  abhängig. Zur Festlegung dieser Parameter sollte die Bedingung (5) erfüllt sein.

$$\sum_i (m_i - \mu_i)^2 \rightarrow \text{Minimum} \quad (5)$$

$$i = 1, 2, 3$$

Problematisch ist, dass man zur Berechnung der in (5) verwendeten  $m_i$  nach (3) die Konformer-Verhältnisse  $x_{ij}$  schon kennen muss. Um diesen Vorgriff auf die Ergebnisse der SCF-MO-Berechnung bei der Eichung der Parameter zu vermeiden, haben wir auf Grund der folgenden Überlegungen 1, 2 und 3 als Testverbindungen gewählt: 1) Bei 1 ergibt sich ohne Rechnung wegen der identischen Energien der Konformeren  $x_{11} = x_{12} = 0.5$ . 2) Wie wir durch eine Testberechnung feststellten, haben auch die Konformeren 2.1 und 2.2 fast gleiche Energie,  $x_{21} \approx x_{22} \approx 0.5$ . 3) Bei 3 sind die Momente  $m_{31}$  und  $m_{32}$  nur so wenig verschieden, daß das Konformer-Verhältnis kaum Einfluß auf  $m_3$  hat,  $m_3 \approx m_{31} \approx m_{32}$ .

#### ERGEBNISSE

Der Parametersatz, der die Bedingung (5) erfüllte, ergab sich zu  $K_{CO} = 4.4 \text{ eV}$ ,  $M^\sigma = 1.08 \text{ D}$  und  $\omega = 34.4^\circ$ . Die Anwendung des Rechenverfahrens erlaubte die Berechnung der Konformer-Verhältnisse bei den Verbindungen 1–5. (Tabelle 2)

Tabelle 2. Konformationsverhältnisse und Dipolmomente der untersuchten Verbindungen ( $x_{ij}$  = Konformeranteil,  $m_{ij}$  = Gesamtdipolmoment der Konformation  $i,j$ ,  $m_i$  = berechnetes Gesamtdipolmoment,  $\mu_i$  = experimentelles Dipolmoment der Verbindung  $i$ .)

Verbindung	$m_i$ [D]	$\mu_i$ [D]	Konformation	$x_{ij}$	$m_{ij}$ [D]
1	2.98	2.99	1.1	0.50	2.98
			1.2	0.50	2.98
2	2.32	2.37	2.1	0.48	3.33
			2.2	0.52	0.00
3	3.11	3.14	3.1	0.69	3.07
			3.2	0.31	3.21
4	3.12	2.89	4.1	0.17	5.22
			4.2	0.57	2.91
			4.3	0.26	0.59
5	2.20	2.19	5.1	0.47	0.00
			5.2	0.10	0.00
			5.3	0.43	3.36

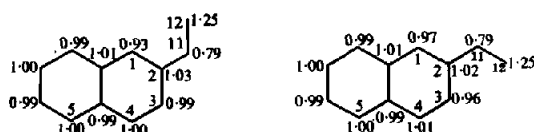


Abb. 2.  $\pi$ -Molekülorbitaldiagramme der Konformeren des 2-Naphthalinaldehyds (3). (oben 3.1, unten 3.2).

Bemerkenswert ist dabei, dass bei den Naphthalinaldehyden jeweils die Konformationen am stabilsten sind, bei denen der Aldehydsauerstoff den Kohlenstoffatomen 1 bzw. 5 des Naphthalingerüsts am nächsten ist. Aus den MO-Diagrammen der Konformeren von 3 (Abb. 2) ist zu erkennen, daß bei 3.1 die Summe der  $\pi$ -Elektronenabstoßung zwischen den Zentren 1 und 12 bzw. 3 und 12 wesentlich kleiner ist als bei 3.2 und somit die relative Stabilität der Konformeren bestimmt. Rein qualitative Abschätzungen dieser Art wurden bei heteroaromatischen Aldehyden vorgenommen,<sup>9</sup> um zu erklären, warum bei 6 die Konformation 6.1, bei 7 aber die Konformation 7.2 die stabilere ist.

Als Test für die Brauchbarkeit unseres Rechenverfahrens haben wir noch aus den nach (2) bestimmten Konformer-Verhältnissen und den Dipolmomenten der Konformeren  $m_{ij}$  (aus 3 und 4) für die Verbindungen 4 und 5 die Gesamtdipolmomente ermittelt und mit den experimentellen Werten verglichen. Die Übereinstimmung ist gut (siehe Tab. 2), die bei 4 auftretende geringe Abweichung zeigt, dass möglicherweise noch induktive Wechselwirkungen zwischen den relativ nahe benachbarten Aldehydgruppen auftreten, die in unseren Voraussetzungen nicht enthalten waren.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die experimentellen Dipolmomente der Verbindungen 1–3<sup>10</sup> und 4<sup>11</sup> haben wir aus der Literatur übernommen. 5 wurde nach Literaturvorschriften<sup>12</sup> dargestellt. Das Dipolmoment dieser Verbindung ergab sich nach dem Le-Fèvre-Verfahren aus DK Messungen mit dem Dipolmeter 01 nach Dr. K. Slevogt und Brechungsindizes verschieden konzentrierter Lösungen von 5 in Benzol. Die SCF-MO-Berechnungen haben wir mit einem von uns geschriebenen ALGOL-Programm auf dem CD 6400 Computer des Recheninstitutes der TU Berlin durchgeführt.

*Danksagung*—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Gesellschaft von Freunden der TU Berlin für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### LITERATUR

- F. A. L. Anet and M. Ahmad, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 119 (1964)
- V. I. Minkin, O. A. Osipov and Y. A. Zhadanov, *Dipole Moments in Organic Chemistry*, S. 107. Plenum Press, New York–London (1970)

- <sup>3</sup>J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953)  
<sup>4</sup>T. Anno, *Theoret. Chim. Acta* **18**, 223 (1970)  
<sup>5</sup>D. M. Burns, *J. Chem. Phys.* **41**, 1521 (1963)  
<sup>6</sup>M. J. S. Dewar and T. Morita: *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 796 (1969)  
<sup>7</sup>M. J. Bielefeld and D. D. Fitts, *Ibid.* **88**, 4804 (1966)  
<sup>8</sup>M. J. S. Dewar and G. J. Gleicher, *Ibid.* **87**, 685 (1965)  
<sup>9</sup>J. Barassin, *Ann. Chim. Paris* **8**, 637 (1963)  
<sup>10</sup>H. Lumbroso et P. Pastour, *C.R. Acad. Sci., Paris* **261**, 1279 (1965)  
<sup>11</sup>R. J. W. Le-Fèvre and A. Sundaram, *J. Chem. Soc.* 4756 (1962)  
<sup>12</sup>P. W. Storms and P. R. Taussig, *J. Chem. Eng. Data* **11**, 272 (1966)  
<sup>13</sup>R. J. W. Le-Fèvre, *Trans. Faraday Soc.* **46**, 1 (1950)