

IR-Untersuchungen heterocyclischer Verbindungen

II. Substituentenabhängigkeit der Intensitäten der aromatischen CH-Valenzschwingungen 2-substituierter Thiophenderivate

R. JOECKLE, E. LEMPERLE und R. MECKE

Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofergesellschaft, Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **22 a**, 403–406 [1967]; eingegangen am 6. Dezember 1966)

Wie bei Benzol- und Pyridinderivaten besteht auch bei 2-substituierten Thiophenderivaten ein funktioneller Zusammenhang zwischen den Intensitäten der CH-Valenzschwingungen I_{CH} und den TAFTSchen Substituentenparametern $\sigma_{\text{I}}(X)$. Die I_{CH} -Werte nehmen mit wachsender Elektronenakzeptorwirkung des Substituenten ab. Ihre Empfindlichkeit gegenüber Substituenteneffekten haben wir durch das Verhältnis der CH-Intensitäten der Methyl- zur Chlorverbindung ausgedrückt. Sie nimmt bei den bisher untersuchten Verbindungsreihen in der Reihenfolge Benzol (3,0), Pyridin (2,5) und Thiophen (1,5) ab.

Seit geraumer Zeit wird bereits über die Substituentenabhängigkeit der Intensitäten I_{CH} der aromatischen CH-Valenzschwingungen von monosubstituierten ^{1, 2}, ortho- ³ und paradisubstituierten ⁴ Benzolderivaten sowie von 2-, 3- und 4-substituierten Pyridinderivaten ⁵ gearbeitet. Bei diesen Untersuchungen stellte sich u. a. heraus, daß bei allen Verbindungsreihen ein funktioneller Zusammenhang zwischen den Intensitäten I_{CH} und den TAFTSchen Substituentenparametern $\sigma_{\text{I}}(X)$ (Induktivanteil der HAMMETT-Konstanten σ) besteht. Mit zunehmendem elektrophilen Charakter des bzw. der Substituenten ist eine Intensitätsabnahme zu beobachten. Es war naheliegend, die Gültigkeit dieses Resultats auch bei anderen Verbindungsklassen zu prüfen. Im folgenden wird über die Substituentenabhängigkeit der CH-Intensitäten von 2-Thiophenderivaten berichtet.

Messungen

Die Messungen wurden mit dem Beckman-Gitterspektrophotometer, Modell IR 9, in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung durchgeführt. Zur Untersuchung gelangten sechs 2-substituierte Thiophenderivate, deren Substituenten die Skala der σ_{I} -Werte verhältnismäßig gut überstreichen. Die Reinheit der verwendeten Substanzen, handelsübliche Produkte von Fluka, lag über 97%. Vor jeder Einwaage wurden die Proben frisch destilliert.

In Abb. 1 sind die Extinktionskurven der 2-substituierten Thiophenderivate im Bereich von 2700 bis 3300 cm^{-1} wiedergegeben. Monosubstituierte Thiophenderivate gehören der Punktgruppe C_s an, wenn man von einigen nichtebenen mehratomigen Substituenten absieht, die die Molekülsymmetrie auf C_1 erniedrigen. Zu den in der Rasse A' auftretenden 15 Grundschiwingungen gehören auch die drei CH-Valenzschwingungen: ν_1 , ν_2 , ν_3 . Wir ordnen die Banden in Abb. 1 zwischen 3109–3117 cm^{-1} der ν_1 -, zwischen 3086–3102 cm^{-1} der ν_2 und zwischen 3075–3083 cm^{-1} der ν_3 -Grundschiwingung zu. Die relativ schwache Bande bei 3010–3060 cm^{-1} entspricht wahrscheinlich der Oberschiwingung der ν_4 -Bande bei ca. 1510 cm^{-1} ⁶. Trotzdem haben wir bei der Integration zur Bestimmung der I_{CH} -Werte diese Bande mit einbezogen, da sich bei Intensitätsmessungen an deuterierten Benzolisotopen gezeigt hat, daß auch Ober- und Kombinationsschwingungen gleicher Rasse zur Intensität der Grundschiwingungen beitragen ⁷.

Den Spektren der 2-substituierten Thiophenderivate sind folgende Absorptionsdaten entnommen und in Tab. 1 zusammengestellt:

1. die Wellenzahlen der in den Spektren auftretenden Banden:
 ν_{CH} in cm^{-1} ; Fehler: $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$;

¹ E. D. SCHMID u. J. BELLANATO, Z. Elektrochem. **65**, 362 [1961].

² E. D. SCHMID u. F. LANGENBUCHER, Spectrochim. Acta **22**, 1621 [1966].

³ E. D. SCHMID, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **67**, 39 [1963].

⁴ E. D. SCHMID u. V. HOFFMANN, Spectrochim. Acta **22**, 1633 [1966].

⁵ E. D. SCHMID u. R. JOECKLE, Spectrochim. Acta **22**, 1645 [1966].

⁶ M. HORAK, I. J. HYAMS u. E. R. LIPPINCOTT, Spectrochim. Acta **22**, 1355 [1966].

⁷ F. LANGENBUCHER u. R. MECKE, Spectrochim. Acta **21**, 1287 [1965].



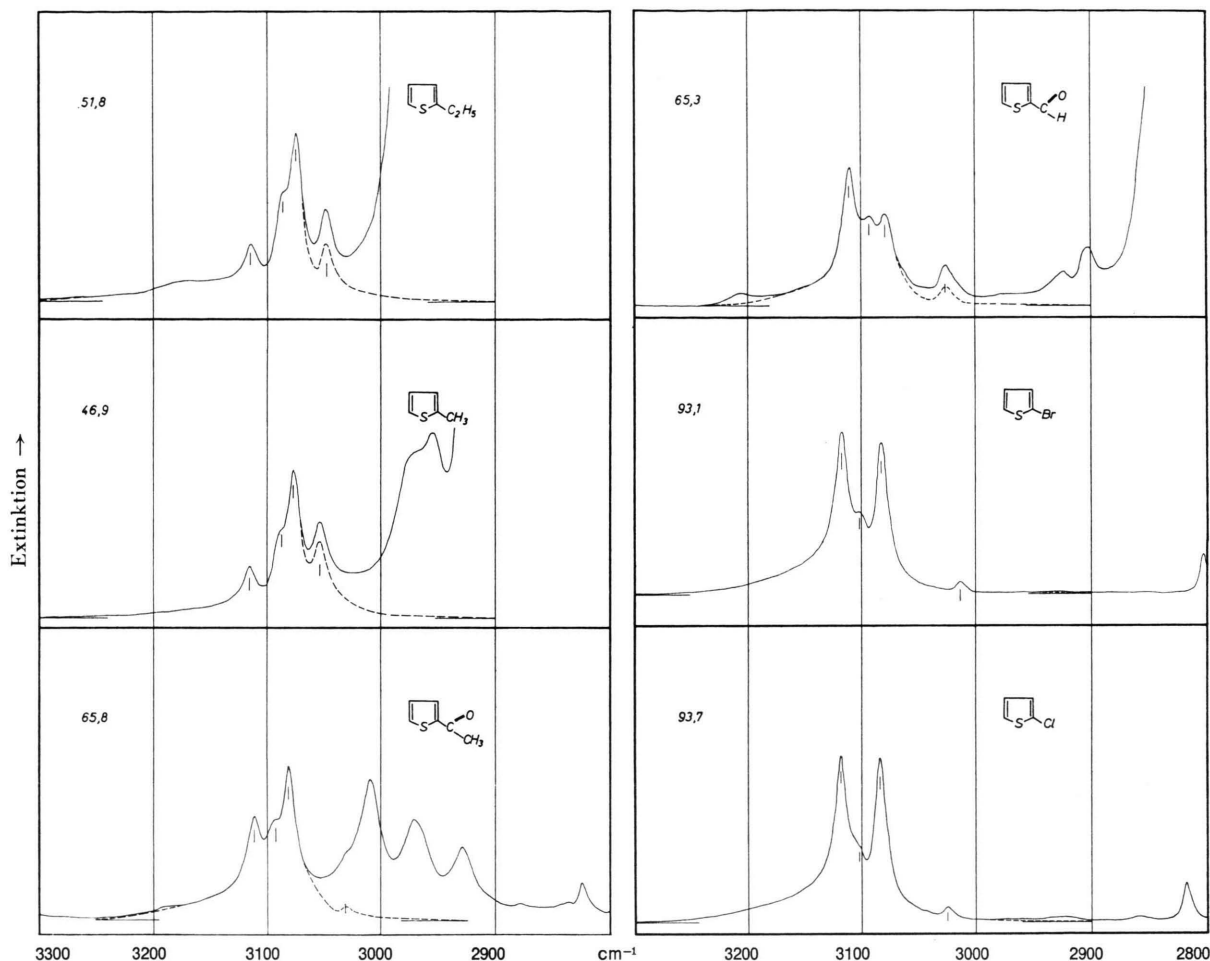


Abb. 1. Absorptionsspektren der CH-Valenzschwingungen einiger 2-substituierter Thiophenderivate. Ordinate linear in Extinktion, die Zahlen geben den Wert des Produkts aus Konzentration (N) und Schichtdicke (Z) in 10^{-6} Mol/cm³ an.

- die Maximalextinktionskoeffizienten:
 ϵ_{CH} in cm²/Mol; Fehler: 15–20%;
- die Wellenzahlen des Schwerpunkts der Bandenkomplexe:
 $\bar{\nu}_{\text{CH}} = \sum \epsilon_i \nu_i / \sum \epsilon_i$ in cm⁻¹;
- die integralen Intensitäten des gesamten Bandenkomplexes der CH_{ar}-Valenzschwingungen:
 I_{CH} in cm³/Mol; Fehler: 10–20%.

Ausführliche Darstellungen der Meßmethodik und Diskussionen der Fehlergrenzen finden sich in früheren Mitteilungen^{3, 5, 8}. Wenn in allen Fällen die gleiche Auswertetechnik angewandt wird, erniedrigt sich der relative Fehler von I_{CH} erheblich.

Diskussion

Die Abhängigkeit des Bandenschwerpunktes $\bar{\nu}_{\text{CH}}$ der CH-Valenzschwingungen 2-substituierter Thiophenderivate vom Induktivparameter $\sigma_I(X)$ wurde in Abb. 2, die der integralen Intensität I_{CH} in Abb. 3 dargestellt. Aus den beiden Abbildungen und aus Tab. 1 läßt sich folgendes entnehmen:

- In der angegebenen Reihenfolge, d. h. mit wachsendem elektrophilen Charakter der Substituenten verschiebt sich der Bandenschwerpunkt $\bar{\nu}_{\text{CH}}$ ins Kurzwellige, während die Intensitäten I_{CH} abnehmen. Für die Wellenzahlen ν_{CH} und die Maximalextinktionskoeffizienten ϵ_{CH} der Einzelbanden gilt dies nur bedingt.
- Trotz der relativ wenigen Meßpunkte ist ersichtlich, daß eine Korrelation zwischen den $\bar{\nu}_{\text{CH}}$ - bzw.

⁸ E. D. SCHMID, F. LANGENBUCHER u. H. W. WILSON, Spectrochim. Acta **19**, 835 [1963].

lfd. Nr.	Substituent X	σ_I	ν_{CH} cm^{-1}	$\bar{\nu}_{CH}$ cm^{-1}	$\epsilon_{CH} \cdot 10^{-3}$ cm^2/Mol (\log_e)	I_{CH} cm^3/Mol (\log_e)	$N \cdot Z \cdot 10^6$ Mol/cm^2	Integrations- grenzen cm^{-1}
1	C_2H_5	-0,05 ₂	(3049) * 3075 3086 sh 3115	3078	12 26 17 9	0,12 ₆	51,8	3000—3300
2	CH_3	-0,05	(3053) 3076 3086 sh 3115	3078	15 24 14 8	0,12 ₅	46,9	2975—3250
3	COCH_3	+0,27	(3030) sh 3080 3091 sh 3110	3089	2 19 12 13	0,09 ₅	65,8	2925—3250
4	COH	+0,33	(3026) 3078 3092 sh 3109	3092	2 11 11 17	0,08 ₈	65,3	2900—3250
5	Br	+0,45	(3013) 3081 3101 sh 3115	3097	1 13 7 14	0,08 ₂	93,1	2900—3325
6	Cl	+0,47	(3024) 3083 3102 sh 3117	3098	1 14 6 14	0,08 ₁	93,7	2900—3300

* Die in Klammer gesetzten Frequenzen konnten nicht eindeutig CH-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Diese Tatsache blieb bei der Integration jedoch unberücksichtigt ⁷.

Tab. 1. Absorptionsdaten der CH-Valenzschwingungen einiger 2-substituierter Thiophenderivate.

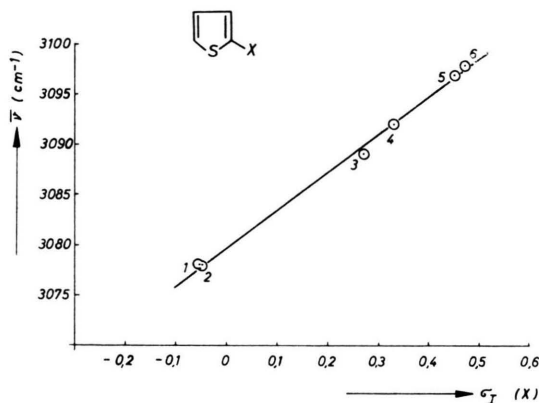


Abb. 2. Korrelation zwischen den Bandenschwerpunkten $\bar{\nu}_{CH}$ der CH_{ar} -Valenzschwingungen 2-substituierter Thiophenderivate und den Taftschen Substituentenparametern $\sigma_I(X)$.

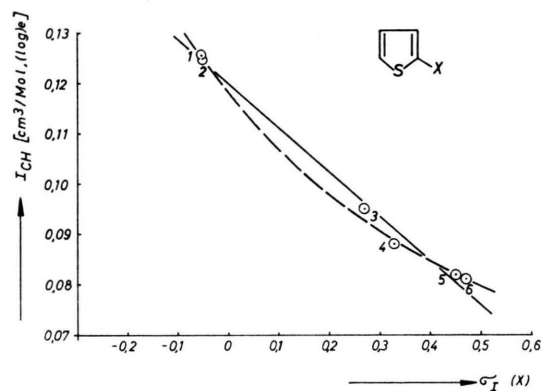


Abb. 3. Korrelation zwischen den integralen Intensitäten I_{CH} der CH_{ar} -Valenzschwingungen 2-substituierter Thiophenderivate und den Taftschen Substituentenparametern σ_I . Bezeichnungen wie in Abb. 2. Die wenigen Meßpunkte schließen nicht aus, daß der funktionelle Zusammenhang zwischen I_{CH} und $\sigma_I(X)$ wie bei den Benzol-⁴⁻⁶ und Pyridinderivaten⁸ besser durch die gestrichelte Kurve („Parabel“) dargestellt wird.

X	C_2H_5	CH_3	COCH_3	COH	Br	Cl
Nr.	1	2	3	4	5	6

Die durch die Meßpunkte gelegte Gerade wurde mit Hilfe der Ausgleichsrechnung ermittelt.

I_{CH} -Werten einerseits und den Induktivparametern $\sigma_I(X)$ der Substituenten andererseits besteht.

3. Ein funktioneller Zusammenhang mit anderen Substituentenparametern, beispielsweise der HAMMETT-Konstanten σ_{para} oder deren Resonanzanteil σ_R , konnte nicht beobachtet werden.

4. Die Absolutwerte der CH-Intensitäten 2-substituierter Thiophenderivate sind wesentlich kleiner als die der entsprechenden Benzol- und Pyridinderivate^{2, 5}, auch wenn man die unterschiedliche Anzahl der CH-Bindungen in Rechnung stellt.

Der unter Punkt 1–3 aufgeführte Sachverhalt stimmt mit den an Benzol-^{1–4} und Pyridinderivaten⁵ gefundenen Resultaten überein und läßt sich in gleicher Weise interpretieren: Mit zunehmend elektronensaugendem Charakter der Substituenten werden in den einzelnen CH-Bindungen Momente der Polarität $C^- - H^+$ induziert. Wie in früheren Arbeiten bereits ausführlich diskutiert^{9, 10}, dürften die substituentenbedingten Intensitätsänderungen ΔI_{CH} innerhalb einer Meßreihe in erster Linie auf Momentänderungen $\Delta \mu_{CH, j}$ der einzelnen CH-Bindungen zurückzuführen sein. Unter der Annahme, daß dies auch bei 2-substituierten Thiophenderivaten zutrifft, bedeutet die beobachtete Intensitätsabnahme eine Polarität der CH-Bindungen in Thiophen und seinen 2-substituierten Derivaten von $C^+ - H^-$ ¹¹.

Der Einfluß der Substituenten auf die Elektronendichteverteilung in den einzelnen CH-Bindungen läßt sich am besten durch eine rein klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung beschreiben¹².

Eine Beeinflussung der Ladungsverteilung in den CH-Orbitalen durch p_z -Elektronen, die über das π -Elektronensystem des Rings übertragen würden, sollte wegen der fehlenden Korrelation der Intensitäten mit σ_{para} nicht auftreten.

Die kurzweilige Verschiebung des Bandenschwerpunkts $\bar{\nu}_{CH}$ mit wachsendem $\sigma_I(X)$ steht in Einklang mit ähnlichen Beobachtungen an verschiedenen deuterierten Benzol-Monoderivaten². Ihr Betrag liegt zwischen den Werten, die für ortho- (ca. 40 cm^{-1}) und für meta- bzw. para- (ca. 10 cm^{-1})ständige CH-Bindungen gefunden wurden. Verschiedene Autoren^{13, 14}

konnten zeigen, daß Hybridisierungsänderungen von Bindungsorbitalen Verschiebungen von Gruppenfrequenzen zur Folge haben. Es ist durchaus vorstellbar, daß die beobachtete kurzweilige Verschiebung des Bandenschwerpunkts $\bar{\nu}_{CH}$ auf einer substituentenbedingten partiellen Zunahme des s-Charakters der CH-Orbitale beruht.

Die CH-Intensitäten 2-substituierter Thiophenderivate liegen in der gleichen Größenordnung wie die der einfachen heterocyclischen Fünfringe (Teil I)¹⁵. Wie dort bereits ausgeführt, gibt es u. E. zwei Ursachen für die gegenüber Benzolderivaten sehr kleinen CH-Intensitätswerte (Punkt 4): einmal die partielle Änderung des Hybridisierungsverhältnisses der CH-Bindungen (Zunahme des s-Charakters) beim Übergang Benzol \rightarrow Thiophen, zum anderen die spezielle Bindung der Heteroatome in diesen Fünfringen, die jeweils zwei ihrer p_z -Elektronen dem Ring zur Bildung des π -Elektronensextetts zur Verfügung stellen, dadurch selbst an Elektronen verarmen und diesen Mangel durch erhöhte Saugwirkung auf die σ -Bindungen auszugleichen suchen.

Abschließend wollen wir noch die Empfindlichkeit der CH-Intensitäten gegenüber Substituenteneffekten bei den bisher untersuchten Verbindungsreihen vergleichen. Als Maß für die Empfindlichkeit nehmen wir das Verhältnis der CH-Intensität der entsprechenden Methyl- und Chlorverbindung, zum Beispiel $I_{CH_3-\phi}/I_{Cl-\phi}$. Dieses Verhältnis beträgt bei monosubstituierten Benzolderivaten 3,0, bei monosubstituierten Pyridinderivaten im Mittel 2,5 und sinkt schließlich bei 2-substituierten Thiophenderivaten auf 1,5 ab. Es sei hier vermerkt, daß die Abnahme der Empfindlichkeit in gleicher Richtung geht wie die Zunahme des s-Charakters der CH-Orbitale.

Für die Mithilfe bei der Aufnahme der IR-Spektren haben wir Frl. H. WÄNGLER zu danken.

⁹ E. D. SCHMID, V. HOFFMANN, R. JOECKLE u. F. LANGENBUCHER, *Spectrochim. Acta* **22**, 1615 [1966].

¹⁰ E. D. SCHMID, *Spectrochim. Acta* **22**, 1659 [1966].

¹¹ Da $I_{CH} = \sum I_{CH, j} = 2 I_{ortho} + 2 I_{meta}$, läßt sich die Polarität streng genommen nur für mindestens ein äquivalentes CH-Bindungspaar ableiten.

¹² F. MATOSI u. E. D. SCHMID, *Z. Naturforsch.* **21 a**, 1300 [1966].

¹³ S. CALIFANO u. R. MOCCIA, *Gazz. Chim. Ital.* **86**, 1014 [1956].

¹⁴ P. J. KRUEGER, *Can. J. Chem.* **40**, 2300 [1962].

¹⁵ R. JOECKLE, E. LEMPERLE u. R. MECKE, *Z. Naturforsch.* **22 a**, 395 [1967].