

# KERNRESONANZUNTERSUCHUNGEN AM 1.10-PHENANTHROLIN UND SEINEN KOMPLEXVERBINDUNGEN—IV:

## <sup>13</sup>C-RESONANZEN DES FREIEN UND PROTONIERTEN 1.10-PHENANTHROLINS

H. ROSENBERGER und M. PETTIG

Fachbereich Experimentelle Physik der Friedrich-Schiller-Universität, 69 Jena, DDR

K. MADEJA

Sektion Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität, 22 Greifswald, DDR

T. PEHK und E. LIPPMAN

Institut für Kybernetik der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR, Tallinn, UdSSR

(Received 31 December 1969; accepted 17 February 1970)

**Abstract**—The <sup>13</sup>C chemical shifts of free and protonated 1,10-phenanthroline have been measured and interpreted by means of  $\pi$ - and ( $\sigma + \pi$ )-MO-electron calculations as described in Parts I<sup>1</sup> and III.<sup>2</sup> For the protonated molecule a high field <sup>13</sup>C shift of the C-atom adjacent to the N-atom is characteristic; this effect is explained in terms of a decrease of the N-C overlap population. For the mono- and diprotonated 1,10-phenanthroline the best correlation with the experimental shift values was obtained by assuming a small formal charge on the nitrogen atom ( $\Delta_{\text{NH}^{\oplus}} = 0.0$  to 0.3).

**Zusammenfassung**—Die chemischen Verschiebungen der <sup>13</sup>C-Resonanzen für freies und protoniertes 1.10-Phenanthrolin werden bestimmt und mit Hilfe der in Teil I<sup>1</sup> und Teil III<sup>2</sup> beschriebenen  $\pi$ - und ( $\sigma + \pi$ )-MO-Elektronenrechnungen interpretiert.

Bei der Protonierung ist die Verschiebung der <sup>13</sup>C-Signale der dem Stickstoff benachbarten C-Atome zu höherem Feld charakteristisch; dieser Effekt wird mit einer Verringerung der N-C-Überlappungsbesetzung gedeutet. Für das mono- und diprotonierte 1.10-Phenanthrolin wird eine relativ geringe formale Ladung am Stickstoff festgestellt ( $\Delta_{\text{NH}^{\oplus}} = 0,0$  bis 0,3).

### EINFÜHRUNG

BEI UNSEREN bisherigen Untersuchungen am unsubstituierten 1.10-Phenanthrolin konnten wir mit Hilfe der Protonenresonanzspektroskopie Aussagen über die Elektronenstruktur dieses Moleküls machen.<sup>1,2</sup> So erhielten wir einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen den  $\pi$ - bzw. ( $\sigma + \pi$ )-Elektronendichten an den C-Atomen (berechnet nach der VESCF- bzw. EHT-Näherung) und den <sup>1</sup>H-Verschiebungen der entsprechenden benachbarten Protonen für das freie 1.10-Phenanthrolin.<sup>1</sup> Ebenso konnte die Elektronendichteänderung bei der Protonenanlagerung im Zusammenhang mit EHT-Rechnungen für mono- und diprotoniertes 1.10-Phenanthrolin gedeutet werden.<sup>2</sup> Für diese Vergleiche mußten allerdings die Wirkungen der magnetischen Anisotropie und der elektrischen Dipole der Stickstoffatome sowie die Wirkungen der  $\pi$ -Elektronenringströme auf die <sup>1</sup>H-Verschiebungen berücksichtigt werden. Daneben konnte gezeigt werden, daß das Protonenresonanzspektrum auch durch intermolekulare Wechselwirkungen beeinflusst wird.<sup>2</sup>

In der Protonenresonanzspektroskopie werden die H-Atome als indirekte Indikatoren der Elektronendichte der benachbarten C-Atome verwendet.<sup>3</sup> Einen

direkteren Zusammenhang zwischen Elektronenstruktur und chemischen Verschiebungen können  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzmessungen liefern, da hier die Kerne, deren Elektronenumgebung untersucht wird, selbst das Resonanzsignal liefern.

$^{13}\text{C}$ -Verschiebungen wurden u.a. bereits für Phenanthren,<sup>4</sup> Pyridin<sup>5,6</sup> und protoniertes Pyridin<sup>7,8</sup> sowie für  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl<sup>9</sup> untersucht, und es wurden Beziehungen zur Elektronenstruktur dieser Moleküle gefunden.

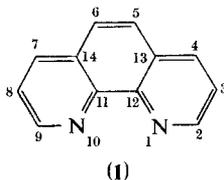
Hier werden die  $^{13}\text{C}$ -Spektren des freien und protonierten 1.10-Phenanthrolins interpretiert und die mit der Protonenanlagerung verbundenen Elektronendichteänderungen gedeutet.

#### EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG UND MEßERGEBNISSE

Die  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzuntersuchungen wurden mit Frequenzabtastung und totaler Entkopplung aller  $^1\text{H}$ -Kerne bei einer Meßfrequenz von 15,1 MHz und der Feldstärke von ca. 14,0 kG mit Hilfe des 'time-sharing'-Verfahrens ausgeführt. Die prinzipielle Arbeitsweise des Doppelresonanz-Spektrometers ist in Literature 10 beschrieben. Es wurden nichtrotierende Probenröhrchen von 15 mm Durchmesser benutzt. Für die Messungen wurden Lösungen des reinen 1.10-Phenanthrolins und des 1.10-Phenanthrolin-Hydrochlorids (der Firma Chemapol Prag) in Methanol verwendet.

Das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum des 1.10-Phenanthrolins (I) zeigt Abb. 1.

Die den Spektren entnommenen  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.



#### Relation $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen-Elektronenstruktur für freies 1.10-Phenanthrolin

Aus den  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen können Angaben über die Elektronendichten im Molekül erhalten werden, allerdings sind die Meßwerte der chemischen Verschiebungen nicht direkt proportional den Elektronendichten.

Karplus und Pople<sup>11</sup> entwickelten eine MO- $\pi$ -Elektronentheorie für  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen, wobei sie zeigten, daß den wesentlichen Beitrag zur Verschiebung der intramolekulare paramagnetische Term  $\sigma_{AA}^p$  liefert. Danach wird die chemische Verschiebung des C-Atoms (A) eines aromatischen Moleküls von der lokalen Ladungsdichte  $\rho_A$ , der freien Valenz  $F_A$  und der Polarität der C—H-Bindung  $\lambda_H$  relativ zu Benzol bestimmt. Lauterbur<sup>5</sup> berechnete die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen für eine Reihe aromatischer Stickstoffheterozyklen dagegen bei Annahme einer teilweisen Polarisation des  $\sigma$ -Gerüsts. Ähnliche  $^{13}\text{C}$ - (und  $^1\text{H}$ -) Berechnungen für Pyridin führten unter Verwendung separater Wellenfunktionen für das  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronensystem Tokuhito und Mitarbeiter<sup>6</sup> aus. Alger und Mitarbeiter<sup>4</sup> leiteten eine verfeinerte Theorie der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen für Aromaten ab, sie erhielten für die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebung eines aromatischen Moleküls relativ zu Benzol mit der Annahme einer mittleren Anregungsenergie  $\Delta E = 8 \text{ eV}$  und den Coulsonparametern  $\beta_\pi = 1,05$  und  $\beta_\sigma = 1,15$  (die die Kontraktion der Atomorbitale bei der Bildung der Bindung berücksichtigen) die Gleichung:

$$\Delta\sigma_A = 100\Delta Q_\pi + 67\Delta Q_\sigma - 76\Delta P \quad (1)$$

Hierbei bedeuten  $\Delta Q_\pi$ ,  $\Delta Q_\sigma$  und  $\Delta P$  die  $\pi$ - und  $\sigma$ -Ladungsdichte sowie die Summe der

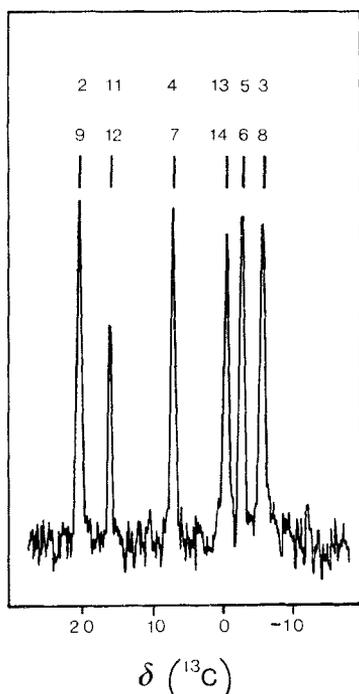


ABB. 1.  $^{13}\text{C}$ -Spektrum des 1.10-Phenanthrolins.

Überlappungsbesetzungen relativ zu Benzol. Im folgenden wird versucht, die experimentellen  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen mit Hilfe der  $\pi$ - und  $(\sigma + \pi)$ -Elektronenberechnungen zu deuten. Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen für freies 1.10-Phenanthrolin von den  $\pi$ -Elektronendichten nach unserer VESCF-Rechnung bzw. der SCF-MO-Näherung nach Perkampus und Mitarbeiter.<sup>12\*</sup>

Es wird ein genähert linearer Zusammenhang für die VESCF- und die SCF-MO-Rechnung erhalten, die HMO-Abschätzung (in der Zeichnung nicht angegeben) zeigt dagegen ebenso wie für die Relation der  $^1\text{H}$ -Verschiebungen mit den  $\pi$ -Elektronendichten starke Abweichungen von der Linearität.

Spiesecke und Schneider<sup>13</sup> erhielten aus einem Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen für die Systeme  $\text{C}_7\text{H}_7^{\oplus}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{C}_5\text{H}_5^{\ominus}$  einen linearen Zusammenhang zwischen  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen und  $\pi$ -Elektronendichten mit dem Proportionalitätskoeffizienten 160 ppm/ $\pi$ -Elektron (diese Gerade ist in Abb. 2 gestrichelt eingezeichnet). Für das 1.10-Phenanthrolin sind aus Abb. 2 für beide Rechnungen größere Koeffizienten abzulesen, daraus könnte gefolgert werden, daß sowohl die VESCF-als auch die SCF-MO-Rechnung die Elektronenpolarisation unterschätzen im Gegensatz zu den Ergebnissen für die allerdings korrigierten  $^1\text{H}$ -Verschiebungen, wo dies nur für die VESCF-Rechnung festgestellt wurde (s. Abb. 3 in Literatur 1). Um die Gründe für diese Abweichungen festzustellen, müssen die Einflüsse auf die

\* Die nach verschiedenen Methoden berechneten  $\pi$ -Elektronendichten für freies 1.10-Phenanthrolin sind in Tabelle 4 von Teil I<sup>1</sup> zusammengestellt.

TABELLE 1.  $^{13}\text{C}$ -VERSCHIEBUNGEN FÜR 1.10-PHENANTHROLIN UND PROTONIERTES 1.10-PHENANTHROLIN (IN PPM; RELATIV ZU BENZOL  $\delta_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0$ ;  $\delta_{\text{C}_6\text{H}_6} - \delta_{\text{CS}_2} = -65$  PPM)

Molenbruch $\left(\frac{\text{phen HCl}}{\text{phen} + \text{phen HCl}}\right)$	C-Atom	2	3	4	5	12	13
		0,00 (phen)	+20,4	-6,0	+7,2	-3,0	+16,0
0,05	+20,1	-5,8	+7,5	-2,7	+14,8	-0,5	
0,20	+20,0	-4,7	+9,1	-2,2	+13,5	-0,1	
0,35	+19,7	-4,4	+9,9	-2,1	+12,0	-0,2	
0,50	+19,9	-3,9	+11,8	-1,7	+10,6	+0,5	
1,00 (phen H <sup>⊕</sup> )	+18,7	-3,0	+13,0	-1,6	+7,0	+0,3	
<sup>a</sup> (phen 2H <sup>⊕</sup> )	+19,0	-2,0	+14,8	-0,4	+7,6	+1,6	

<sup>a</sup> Methanolische Lösung von 1.10-Phenanthrolin, gesättigt mit trockenem, gasförmigem HCl. Es ist anzunehmen, daß in dieser Lösung die diprotonierte Form vorliegt.

$^{13}\text{C}$ -Verschiebungen untersucht werden:

- Intermolekulare Wirkungen sind nur sehr gering.<sup>14</sup>
- Von den intramolekularen Anteilen liefert das lokale paramagnetische Glied  $\sigma_{\text{AA}}^p$  den wesentlichen Anteil zur  $^{13}\text{C}$ -Verschiebung.<sup>11</sup>

Pugmire<sup>15</sup> berechnete u.a. für Pyridin die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen nach der in Gl. (1) wiedergegebenen Formel, wobei die benötigten Ladungsdichten und Überlappungsbesetzungen entsprechenden EHT-Rechnungen entnommen wurden.

Mit Hilfe unserer EHT-Rechnung für 1.10-Phenanthrolin\* berechneten wir die zu erwartenden  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen gemäß Gl. (1) (siehe Tabelle 2). Wird als Bezug für die theoretisch berechneten  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen Benzol gewählt, so ergeben sich speziell für die brückegebundenen C-Atome sehr große absolute Werte der Verschiebungen.<sup>4,16,17</sup> Hier wurden deshalb die  $\sigma$ - und  $\pi$ -Ladungsdichten sowie die  $\sigma$ - und  $\pi$ -Überlappungsbesetzungen für 1.10-Phenanthrolin mit denen für Phenanthren nach Hoffmann<sup>18</sup> verglichen und daraus nach Gl. (1) die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen berechnet. Entsprechend wurden die experimentell erhaltenen  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen für 1.10-Phenanthrolin mit denen für Phenanthren nach Alger und Mitarbeiter<sup>4</sup> in Relation gesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind in Tabelle 2 weiterhin die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen für Pyridin nach Pugmire und Grant<sup>7</sup> sowie für  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl nach Retcofsky und Friedel<sup>9</sup> angeführt.

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß der Einbau der beiden Stickstoffatome im 1.10-Phenanthrolin gegenüber Phenanthren eine merkliche Polarisierung des Moleküls

\* Die Ladungsdichten und Überlappungsbesetzungen für freies, mono- und diprotoniertes 1.10-Phenanthrolin sind in Teil III<sup>2</sup> angegeben.

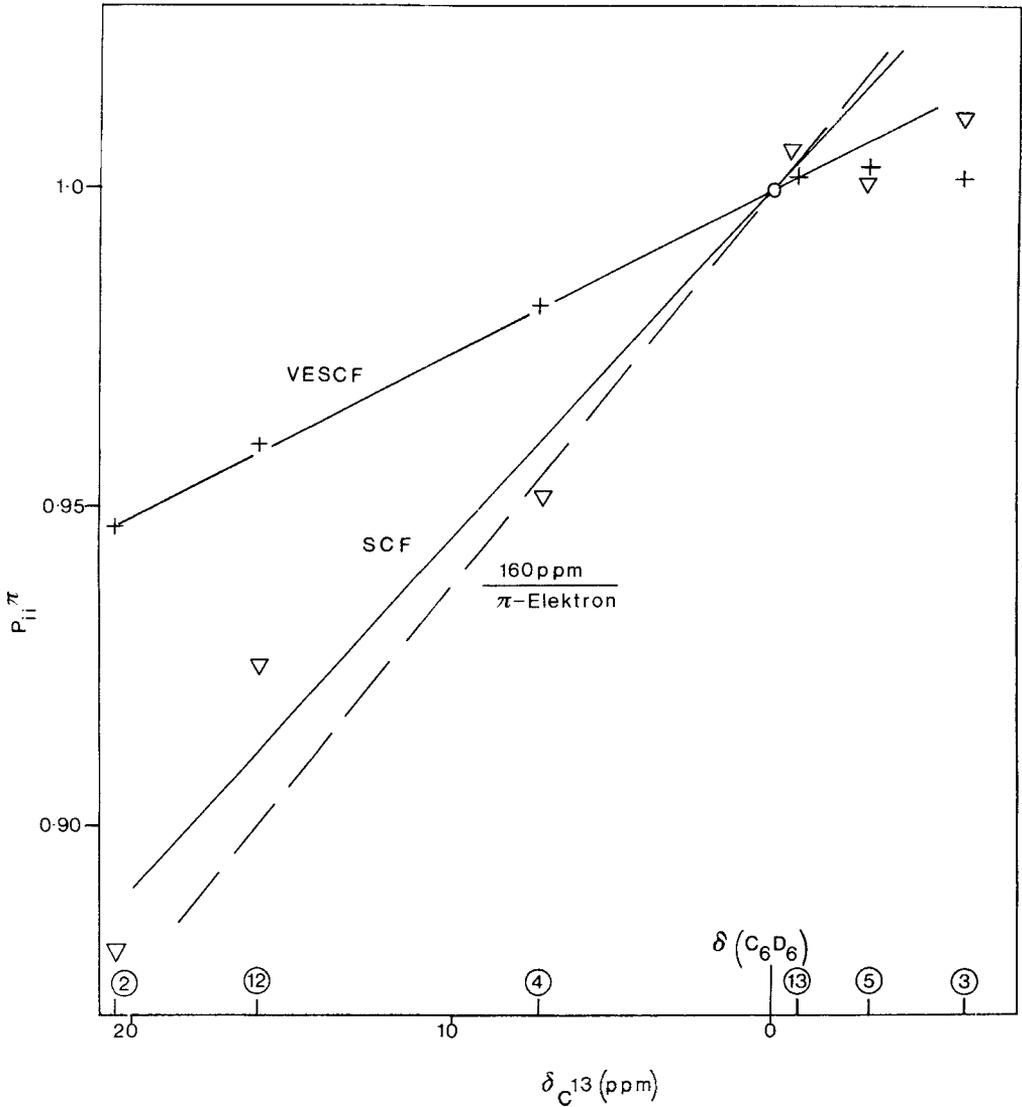


ABB. 2. Relation zwischen  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen und  $\pi$ -Elektronendichten für 1.10-Phenanthrolin.

hervorrufen. Die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen für 1.10-Phenanthrolin sind etwa gleich denen für analoge C-Atome im Pyridin sowie im  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl, außer für das C-Atom 12.

Abb. 3 zeigt den Zusammenhang zwischen den theoretisch und experimentell gewonnenen chemischen Verschiebungen. Bei Übereinstimmung müßten die ermittelten Werte auf der eingetragenen Geraden liegen. Allgemein zeigt sich jedoch die Tendenz, daß die theoretisch bestimmten Verschiebungen zu stark zu tiefen Feldern verschoben sind.

TABELLE 2.  $^{13}\text{C}$ -VERSCHIEBUNGEN FÜR FREIES 1.10-PHENANTHROLIN (IN PPM). (DIE BEZEICHNUNG DER C-ATOME ALLER MOLEKÜLE ERFOLGT ANALOG DER FÜR 1.10-PHENANTHROLIN)

C-Atom		1	2	3	4	5	12	13
$^{13}\text{C}$ -Verschiebung								
$\Delta\sigma$ theor.	<sup>a</sup>	—	+ 32,7	- 1,03	+ 14,3	+ 0,50	+ 18,8	+ 0,33
1.10-Phen.								
$\Delta\sigma$ exp.	<sup>b</sup>	—	+ 20,5	- 6,0	+ 7,2	- 3,0	+ 16,0	- 0,8
1.10-Phen.								
$\Delta\sigma$ exp.	<sup>a</sup>	—	+ 22,2	- 4,2	+ 6,8	- 1,8	+ 14,0	+ 3,0
1.10-Phen.								
$\Delta\sigma$ exp. <sup>4</sup>	<sup>b</sup>	- 5,5	- 1,8	- 1,8	+ 0,4	- 1,2	+ 2,0	- 3,8
Phenanthren								
$\Delta\sigma$ exp. <sup>7</sup>	<sup>b</sup>	—	+ 21,72	- 4,59	+ 7,42	—	—	—
Pyridin								
$\Delta\sigma$ exp. <sup>9</sup>	<sup>b</sup>	—	+ 21,7	$\begin{pmatrix} -6,7 \\ -4,0 \end{pmatrix}$	+ 8,8	—	+ 28,7	$\begin{pmatrix} -4,0 \\ -6,7 \end{pmatrix}$
$\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl								

<sup>a</sup> Relativ zu Phenanthren.<sup>b</sup> Relativ zu Benzol.**Relation  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen-Elektronenstruktur für protoniertes 1.10-Phenanthrolin**

In Literatur 2 konnten wir mit Hilfe von Protonenresonanzmessungen Aussagen über die Positionen der in saurer Lösung angelagerten Protonen sowie über Protonenaustauschprozesse und über die Änderung der Elektronenstruktur bei der Protonierung des 1.10-Phenanthrolins erhalten. Es zeigte sich, daß sowohl die  $^1\text{H}$ -Verschiebungen als auch die  $J(\text{H}-\text{H}')$ -Kopplungskonstanten bei der Protonierung in charakteristischer Weise beeinflußt werden.

Ebenso wie aus den Protonenresonanzspektren ist bei den hier beschriebenen  $^{13}\text{C}$ -Messungen aus der Symmetrie der Spektren auf einen schnellen Austausch der angelagerten Protonen zu schließen. Es werden also nur gemittelte chemische Verschiebungen gemessen. Im Gegensatz zu den chemischen Verschiebungen der Protonen (s. Literatur 2) werden nicht alle  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen bei der Protonenanlagerung an 1.10-Phenanthrolin zu tieferen Feldern verschoben. Das Signal des C-Atoms 2 erscheint bei schwach, das des C-Atoms 12 sogar bei stark höherem Feld gegen über dem unprotonierten Molekül (s. Tabelle 1). Mit  $\pi$ -Elektronenberechnungen können diese  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen bei der Protonierung nicht ausreichend beschrieben werden, da die Protonenanlagerung im wesentlichen ein  $\sigma$ -Bindungseffekt ist.<sup>8</sup> Hierfür sind deshalb Abschätzungen von Wert, die die Polarisation des  $\sigma$ -Gerüsts mit einschließen (EHT-Rechnungen).

Für das mono- und diprotonierte 1.10-Phenanthrolin wurden als formale Ladungen am Stickstoff folgende Parameter gewählt:

$$\Delta_{\text{NH}^*} = 0,0; +0,3; +1,0 \quad (\text{die Rechnungen sind in Literatur 2 angegeben}).$$

Pugmire und Grant,<sup>7</sup> die die Protonierung von Pyridin und anderen monozyklischen Stickstoffverbindungen mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz untersuchten und

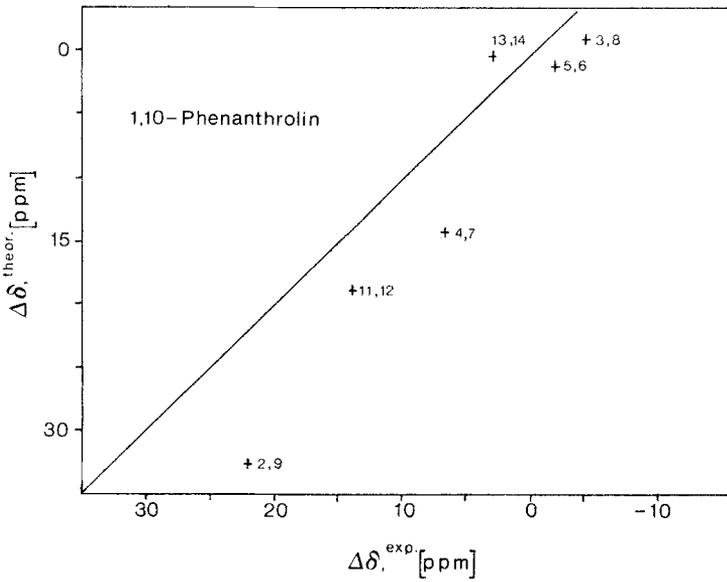


Abb. 3. Relation zwischen theoretisch und experimentell ermittelten  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen für freies 1.10-Phenanthrolin (relativ zu Phenanthren).

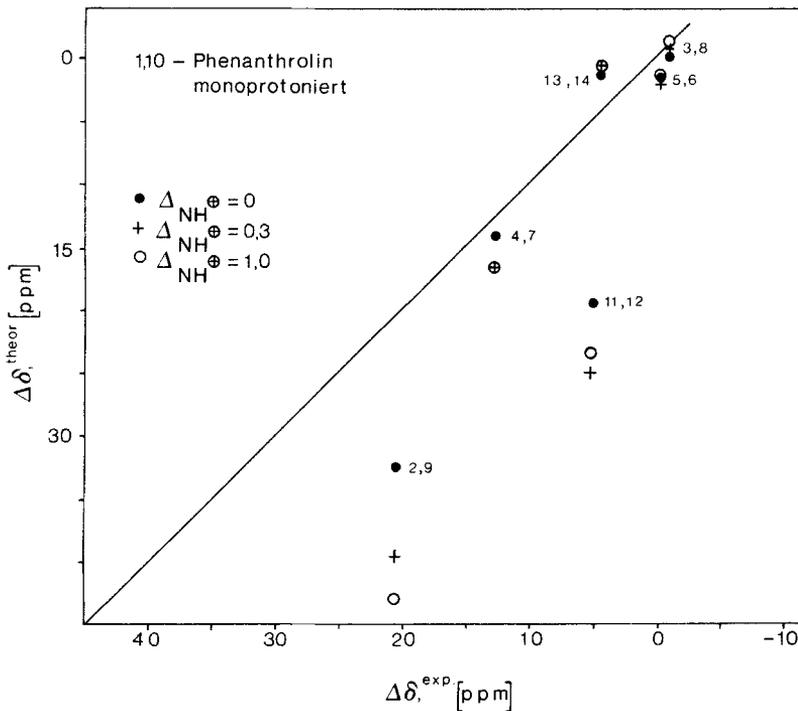


Abb. 4. Relation zwischen theoretisch und experimentell ermittelten  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen für monoprotoniertes 1.10-Phenanthrolin (relativ zu Phenanthren).

beispielsweise ebenfalls feststellten, daß die dem Stickstoff benachbarten C-Atome bei der Protonenanlagerung zu höherem Feld verschoben werden, erhielten die beste Übereinstimmung mit den Ergebnissen entsprechender EHT-Rechnungen für die protonierten Formen der Moleküle bei Wahl der formalen Ladung:

$$\Delta_{\text{NH}^{\oplus}} = +0,3.$$

Als Beispiel ist in Abb. 4 der Zusammenhang zwischen den von uns theoretisch und experimentell ermittelten  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen für das monoprotonierte 1.10-Phenanthrolin bei Wahl der Parameter  $\Delta_{\text{NH}^{\oplus}} = 0, +0,3$  und  $+1,0$  dargestellt.

Auch für die protonierten Formen des 1.10-Phenanthrolins wird wie für die freie Form des Moleküls (siehe Abb. 3) beobachtet, daß die theoretisch bestimmten  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen gegenüber den experimentellen Werten zu stark bei tiefen Feldern liegen. Die formale Ladung  $\Delta_{\text{NH}^{\oplus}} = 0$  bis  $0,3$  gibt die beste Übereinstimmung mit dem Experiment. Ähnliche Folgerungen für einen kleinen  $\Delta_{\text{NH}^{\oplus}}$ -Wert konnten auch aus den  $^1\text{H}$ -Verschiebungen für protoniertes 1.10-Phenanthrolin gezogen werden (siehe Literatur 2). Die experimentell beobachtete starke Verschiebung des C-4 Signals zu tiefen Feldern bei der Protonierung deutet darauf hin, daß an diesem C-Atom die Elektronendichte merklich abnimmt, während die C(2)- und vor allem die C(12)-Verschiebungen zu hohem Feld nicht durch eine Ladungszunahme, sondern vor allem durch die Abnahme der Werte für die N—C Überlappungsbesetzungen in der protonierten Form des Moleküls zu erklären wären.

#### LITERATURVERZEICHNIS

1. H. Rosenberger, M. Pettig, K. Madeja und G. Klose, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **72**, 847 (1968).
2. H. Rosenberger, M. Pettig, K. Madeja, G. Engelhardt und R. Radeglia, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **73**, 662 (1969).
3. S. Odiot und F. Tonnard, *Compt. Rend.* 262, Ser. B, 1181 (1966).
4. T. D. Alger, D. M. Grant und E. G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5397 (1966).
5. P. C. I. auerbur, *J. Chem. Phys.* **43**, 360 (1965).
6. T. Tokuhiro, N. K. Wilson und G. Fraenkel, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3622 (1968).
7. R. J. Pugmire und D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 697 (1968).
8. W. Adam, A. Grimison, R. Hoffmann und C. Zuazaga de Ortiz, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1509 (1968).
9. H. L. Retcofsky und R. A. Friedel, *J. Phys. Chem.* **72**, 2619 (1968).
10. E. Lippmaa, T. Pehk und J. Past, *Eesti NSV Teaduste Akad. Toimetised, Tehniliste Fuuskalis Mat. Teaduste Seeria* **16**, 345 (1967).
11. M. Karplus und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **38**, 2803 (1963).
12. H. H. Perkampus, J. V. Knop, A. Knop und G. Kassebeer, *Z. Naturforsch.* **22a**, 1419 (1967).
13. H. Spiesecke und W. G. Schneider, *Tetrahedron Letters*, 468 (1961).
14. J. B. Stothers, *Quart. Rev. (London)* 144 (1964).
15. R. J. Pugmire,  $^{13}\text{C}$ -magnetic resonance in nitrogen heterocyclic compounds' University of Utah, Thesis, 1966.
16. R. J. Pugmire und D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4232 (1968).
17. J. E. Bloor und D. L. Breen, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6835 (1967).
18. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963).