

¹³C-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON POLYMETHINEN. ELEKTRONENSTRUKTUR UND LÖSUNGSMITTELEINFLUSS*

R. RADEGLIA und G. ENGELHARDT

Zentralinstitut für physikalische Chemie der Deutschen Akademie der
Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, DDR

E. LIPPMAA und T. PEHK

Institut für Kybernetik der Estnischen Akademie der Wissenschaften,
Tallinn, Estnische SSR, USSR

K.-D. NOLTE und S. DÄHNE

Zentralinstitut für Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie der
Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, DDR

(Received 18 March 1972; accepted 17 April 1972)

Abstract—The ¹³C chemical shifts of simple polymethines (cyanines and merocyanines) show the very pronounced charge alternation in these compounds. The ¹³C shifts of polar merocyanines are also susceptible to solvent polarity, which in this case has a strong influence upon the electron structure.

Zusammenfassung—Die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen von einfachsten Polymethinen bestätigen die alternierende Elektronendichteverteilung bei diesen Verbindungen. Die Verschiebungen polarer Merocyanine sind von der Polarität des Lösungsmittels abhängig und beweisen damit eine lösungsmittelinduzierte Veränderung der Elektronenstruktur.

EINFÜHRUNG

DIE ¹³C-chemische Verschiebung δ hängt bei konjugierten π -Elektronensystemen in vielen Fällen linear von der π -Elektronendichte q am entsprechenden Zentrum ab.² Wir haben die ¹³C-chemische Verschiebung zur Indikation der π -Elektronenstruktur von linearen Polymethinketten—einfachen Cyaninen und Merocyaninen—herangezogen, weil die ¹H-chemische Verschiebung wesentlich weniger empfindlich auf Änderungen der Elektronendichte am Kohlenstoffatom eines C—H-Fragmentes reagiert und somit Anisotropieeffekte eine wesentlich grössere Rolle spielen können.

MESSERGEBNISSE

Die gemessenen ¹³C-chemischen Verschiebungen der Cyanine

$$\dots (n + 3)\pi \dots$$
$$[(\text{CH}_3)_2\text{N} - (\text{CH})_n - \text{N}(\text{CH}_3)_2]^{\oplus} \text{ClO}_4^{\ominus} \quad (1)$$

und Merocyanine (vinyloge Formamide)

$$\delta^{\oplus} \dots (n + 3)\pi \dots \delta^{\ominus}$$
$$(\text{CH}_3)_2\text{N} - (\text{CH})_n - \text{O}: \quad (2)$$

mit $n = 3$ bzw. 5 sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Zur Positionsbezeichnung wurden die Kohlenstoffatome vom Kettenende (bei den Merocyaninen vom Sauerstoffende) beginnend durchgehend nummeriert (bei den Cyaninen bis zur Kettenmitte).

* 6. Mitteilung über Solvatochromieprobleme. 7. Mitt. vergl.¹

TABELLE 1. ^{13}C -NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (IN PPM; STANDARD: TETRAMETHYLSILAN) DER CYANINE (1) UND MEROCYANINE (2)

Substanz	<i>n</i>	Konz. (Gew.-%)	Lösungsmittel	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
(1)	3	30	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	38,5/46,3	163,7	90,8			
	5	30	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	38,6/46,1	162,1	103,7	162,6		
(2)	3	100	—	37,5/44,8	188,2	101,3	161,2		
		40	H_2O	37,7/45,7	190,5	100,3	164,4		
		53	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	37,6/45,0	188,5	101,5	161,6		
		20	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	37,5/45,0	188,4	101,3	161,6		
		16	CCl_4	37,6 bis 44,2	187,6	101,2	160,1		
	5	14	H_2O	41,4	192,3	115,3	158,7	99,5	163,4
		28	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	41,3	191,1	118,6	154,6	97,3	157,7
		19	CCl_4	40,9	190,7	119,7	152,9	97,3	156,2

Das starke Alternieren der π -Elektronendichten der Ketten-C-atome, das charakteristisch für den Polymethinzustand ist,³ wird in den ^{13}C -chemischen Verschiebungen deutlich wiedergespiegelt. Der gleiche Effekt wurde schon an den ^1H -chemischen

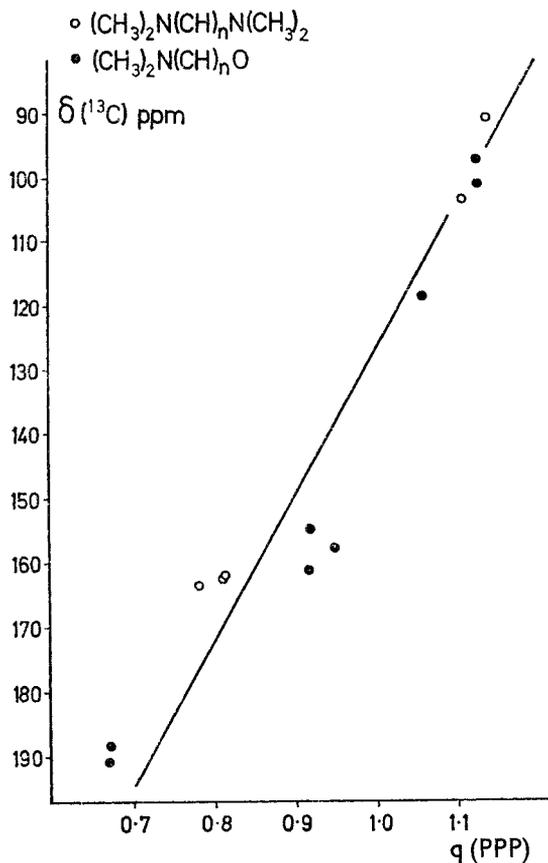


ABB. 1. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Methin-C-atome von 1 und 2 ($n = 3$ und 5) (Lösungsmittel: $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$) in Abhängigkeit von der PPP-Elektronendichte.

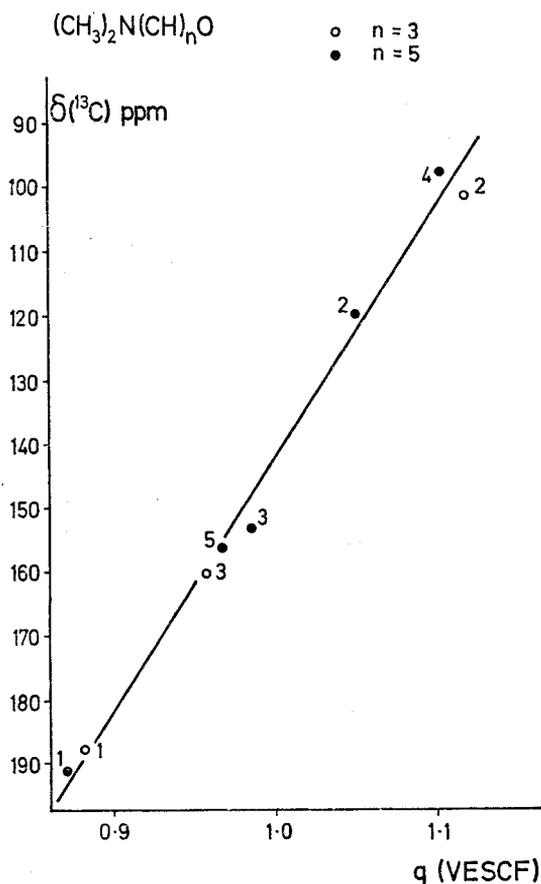


ABB. 2. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Methin-C-atome von **2** ($n = 3$ und 5) (Lösungsmittel: CCl_4) in Abhängigkeit von der VESCF-Elektronendichte.

Verschiebungen beobachtet,^{4bis7} die eine lineare Korrelation zu den in Pariser-Parr-Pople-Näherung berechneten π -Elektronendichten $q(\text{PPP})$ ^{7,8} zeigen.^{5,7} Eine analoge lineare Korrelation lässt sich zwischen den ^{13}C -chemischen Verschiebungen und $q(\text{PPP})$ herstellen, wie Abb. 1 ausweist. Für beide Verbindungsklassen **1** und **2** gilt für die Methin-C-atome:

$$\delta(\text{ppm}) = 347 - 220 q(\text{PPP}) \quad (1)$$

Die ^{13}C -Verschiebungen der stark solvatochromen Merocyanine hängen von der Polarität des Lösungsmittels ab. Wir haben die Verschiebungswerte daher auch mit π -Elektronendichten korreliert, die nach einem modifizierten VESCF-Konzept (unter Berücksichtigung des in CNDO/2-Näherung berechneten σ -Gerüsts) erhalten wurden.⁹ Das benutzte Verfahren hat den Vorteil, dass über einen empirischen Polaritätsparameter λ der Einfluss des aus der Ladungsverteilung der Merocyanine resultierenden Lösungsmittel-Reaktionsfeldes auf die π -Elektronenverteilung berücksichtigt werden kann. (Dieses Modell gestattete eine quantitative Beschreibung der Lösungsmittelabhängigkeit des UV-spektroskopischen Verhaltens, der Dipolmomente und Polarisierbarkeiten der Merocyanine.⁹ Abbildung 2 gibt graphisch die sehr gute lineare

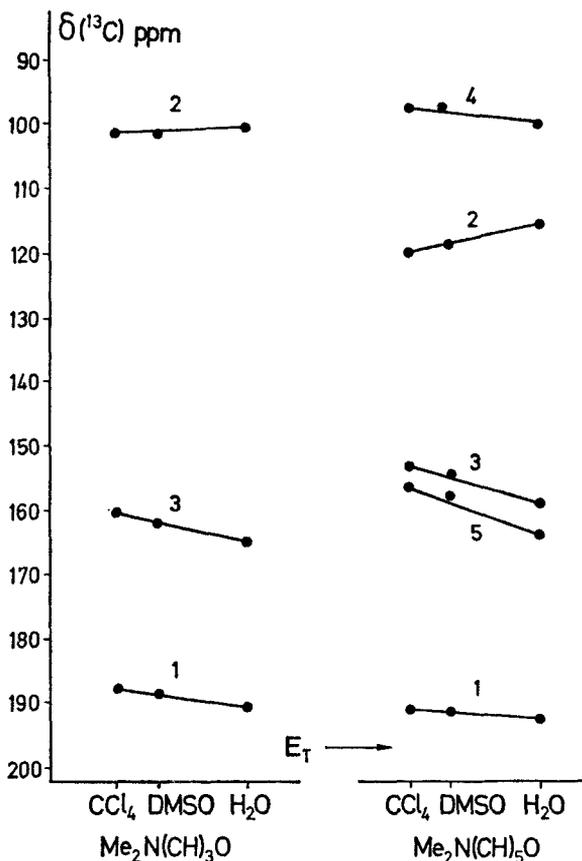


ABB. 3. Die Abhängigkeit der experimentellen ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Methin-C-atome der Merocyanine (2) vom E_T -Wert des Lösungsmittels.

Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ von der Elektronendichte $q(\text{VESCF})$ für den Grenzfall des unpolaren Lösungsmittels wieder (Lösungsmittel: CCl_4 , $\lambda = 0$). Es ergibt sich die lineare Beziehung:

$$\delta(\text{ppm}) = 532 - 390 q(\text{VESCF}) \quad (2)$$

Aus dem hohen Anstieg der Funktion folgt, dass die Ladungs-alternierung von der benutzten Näherung unterbewertet wird.

In Abb. 3 ist die Abhängigkeit der experimentellen ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Methin-C-atome der beiden Merocyanine als Funktion der Lösungsmittelpolarität (E_T -Werte¹⁰) dargestellt. (Lösungsmittel: CCl_4 , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ und H_2O). Die aus den berechneten π -Elektronendichten nach Gleichung (2) bestimmten ^{13}C -chemischen Verschiebungen sind in Abb. 4 in Abhängigkeit vom Polaritätsparameter λ wiedergegeben, der im Bereich von 0,0 bis 0,1 variiert wurde. Ein qualitativer Vergleich der Abb. 3 mit Abb. 4 zeigt, dass die Lösungsmittelabhängigkeit der ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Merocyanine durch das oben genannte Modell richtig beschrieben wird. Der Übergang der elektronischen Struktur der Merocyanine von einem mehr polyenähnlichen Zustand (ausgeglichene π -Elektronendichten) zum

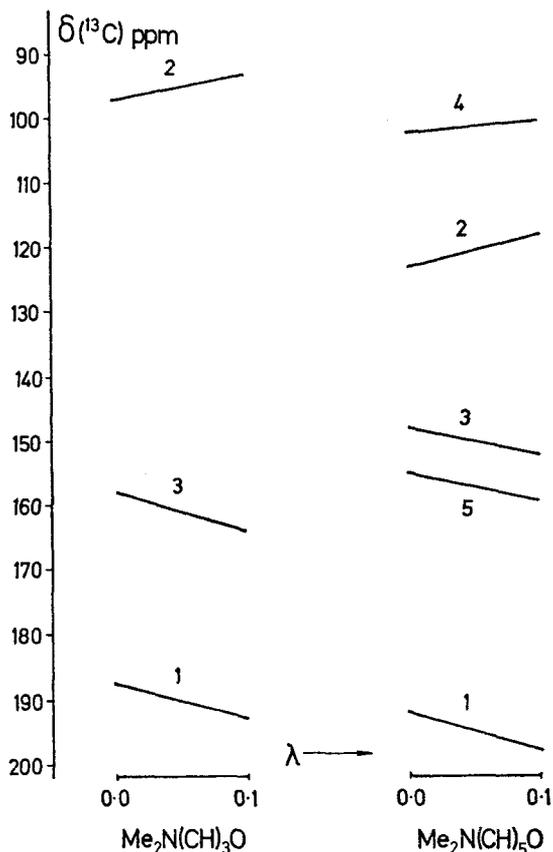


ABB. 4. Die Abhängigkeit der nach Gleichung (1) berechneten ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Methin-C-atome der Merocyanine (2) vom Polaritätsparameter.

Polymethinzustand (stark alternierende π -Elektronendichten) mit wachsender Polarität des Lösungsmittels ist deutlich zu beobachten. Dieses Ergebnis befindet sich in voller Übereinstimmung mit unseren früheren ^1H -NMR- und UV-spektroskopischen Untersuchungen.^{1,5,11}

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Universal-NMR-Spektrometer¹² bei einer Grundfrequenz von 15,1 MHz unter Anwendung des time-sharing-Verfahrens, Frequenzsweep und ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -Doppelresonanz aufgenommen. Alle δ -Werte beziehen sich auf den Standard Tetramethylsilan, sie sind nach tieferen Feldern positiv definiert. Der Fehler beträgt ca. $\pm 0,3$ ppm.

LITERATURVERZEICHNIS

1. S. Dähne und R. Radeaglia, *Tetrahedron* **27**, 3673 (1971).
2. P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1838 (1961) und *Tetrahedron Letters* 274 (1961); H. Spiessicke und W. G. Schneider, *Tetrahedron Letters* 468 (1961).
3. S. Dähne und D. Leupold, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **70**, 618 (1966).
4. S. Dähne und J. Ranft, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **224**, 65 (1963) und **232**, 259 (1966).
5. R. Radeaglia und S. Dähne, *J. Mol. Structure* **5**, 399 (1970).
6. G. Scheibe, W. Seiffert, H. Wengenmayr und C. Jutz, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **67**, 560 (1963).

7. R. Radeglia, E. Gey, K.-D. Nolte und S. Dähne, *J. Prakt. Chem.* **312**, 877 (1970).
8. M. Klessinger, *Theoret. Chim. Acta* **5**, 251 (1966).
9. K.-D. Nolte, Dissertation, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1972.
10. C. Reicherdt und K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.* **11**, 1 (1968).
11. S. Dähne, D. Leupold, H.-E. Nikolajewski und R. Radeglia, *Z. Naturforsch.* **20b**, 1006 (1965).
12. E. Lippmaa, T. Pehk und J. Past, *Eesti NSV Teaduste Akad. Toimetised Füüs.-Matem.* **16**, 345 (1967).