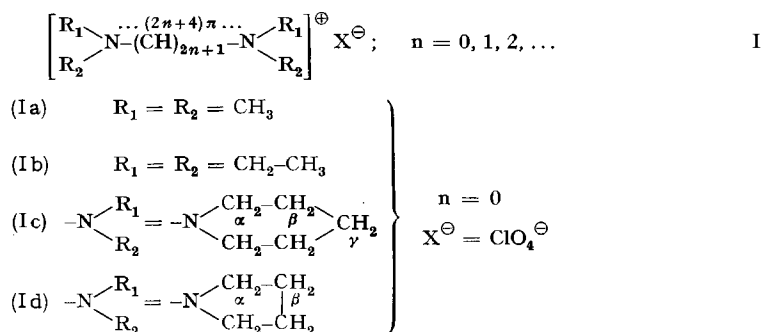


126. Innere Rotation von Formamidiniumsalzen

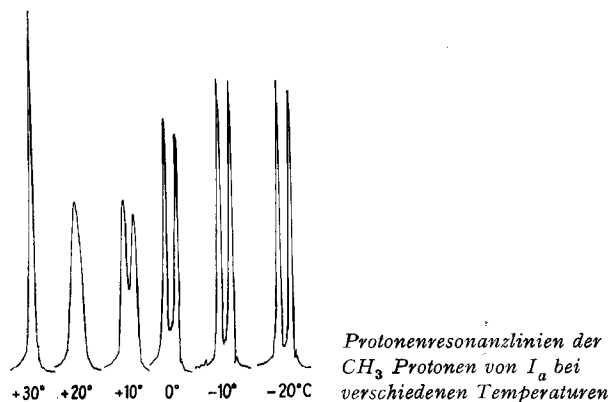
von Johannes Ranft¹⁾ und Siegfried Dähne²⁾

(18. IV. 64)

Die Formamidiniumsalze I ($n = 0$) kann man als die Anfangsglieder von homologen Reihen der bekannten Polymethinfarbstoffe I ($n = 1, 2, 3, \dots$) auffassen.



Bei den mehrgliedrigen Derivaten (I; $n = 1$ oder 2) sind im Temperaturbereich zwischen $+20$ und $+110^\circ$ alle Anderthalbfachbindungen der Polymethinkette in einer Ebene fixiert. Infolge des unterschiedlichen «long-range-Beitrages» der Polymethinkette zur chemischen Verschiebung der Alkylprotonen sind daher die Protonenresonanzlinien der Alkylgruppen R_1 und R_2 in Dublette aufgespalten [1]³⁾. Die entsprechenden Protonen H_α und H_β der Monomethine (Ia, b, c, d; $n = 0$) zeigen dagegen bei Raumtemperatur diese Aufspaltung nicht. Das deutet auf eine innere Rotation um die $C=N$ -Bindungen hin [1].



¹⁾ Aufenthalt am Institut de Physique de l'Université de Genève im Jahre 1963–1964, vom Physikalischen Institut der KARL-MARX-Universität in Leipzig.

²⁾ Institut für Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

³⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1162.

Diese Vermutung konnte nun durch Protonenresonanzmessungen bei tieferen Temperaturen bestätigt werden. In der Figur sind die CH_3 -Linien des N, N, N', N' Tetramethylformamidinium-perchlorats Ia in Deuteriochloroform als Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen angegeben. Die auf Tetramethylsilan ($\tau = 10,0$) als Referenzsubstanz bezogenen chemischen Verschiebungen sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tabelle 1. *Chemische Verschiebungen (τ), Kopplungskonstanten (J) und langwelligste UV.-Absorptionsmaxima (λ_{max}) von einfachen Monomethinfarbstoffen*

Farbstoff	Bezeichnung	α -Methyl- bzw. Methylen-Protonen τ (ppm)	J (Hz)	β, γ -Methyl- bzw. Methylen-Protonen τ (ppm)	Methin-proton τ (ppm)	λ_{max} in H_2O (nm)
Ia	Bis-dimethylamino-mono-methin-perchlorat	6,65	—	—	2,36	224,0
Ib	Bis-diäthylamino-mono-methin-perchlorat	6,38	7,3	8,64	2,28	223,0
Ic	Dipiperidylmonomethin-perchlorat	6,33	*)	8,24	2,30	230,5
Id	Dipyrrolidylmonomethin-perchlorat	6,11	6,6	7,98	2,02	235,0

*) Die Aufspaltung geht infolge der inneren Beweglichkeit des Piperidinringes verloren [1].

Unter Verwendung der einfachen Theorie von GUTOWSKY & HOLM [2] [3] wurden aus den Spektren die Verweilzeiten in den beiden Stellungen A und B berechnet:

$$\tau = \tau_A/2 = \tau_B/2.$$

Aus der Linienbreite $\Delta\omega_{1/2}$ in den Grenzfällen langsamen und schnellen Austausches ergibt sich nach

$$T_2 = 2/\Delta\omega_{1/2}$$

die Relaxationszeit $T_2 = [0,168 \pm 0,025]$ s.

Der Abstand beider Linien im Grenzfall verschwindenden Austausches ist

$$\delta\nu_\infty = [6,3 \pm 0,2] \text{ Hz, (60 MHz Messfrequenz).}$$

Für $\tau \cdot \delta\omega_\infty > \sqrt{2}$ wurde τ aus dem beobachteten Abstand beider Linien $\delta\omega$ bestimmt. Für $\tau \cdot \delta\omega_\infty \leq \sqrt{2}$ wurde τ aus der gemessenen Linienbreite $\delta\omega_{1/2}$ ermittelt. In Tab. 2 sind die gemessenen Werte $\delta\omega/\delta\omega_\infty$ und $\delta\omega_{1/2}/\delta\omega_\infty$ und die daraus bestimmten τ -Werte angegeben.

Tabelle 2. *Gemessene Werte $\delta\omega/\delta\omega_\infty$ und $\delta\omega_{1/2}/\delta\omega_\infty$, und daraus bestimmte τ -Werte*

T (°K)	$\delta\omega/\delta\omega_\infty$	$\delta\omega_{1/2}/\delta\omega_\infty$	$\tau \cdot \delta\omega_\infty$	τ (s)
273	0,97		9,80	0,248 ● 0,025
283	0,826		3,24	0,082 ± 0,005
293		0,95	1,11	0,028 ± 0,002

Unter der Annahme, dass für die innere Rotation folgende Beziehung gilt [2]:

$$1/2 \tau = k = v_0 \exp(-E_A/RT)$$

lässt sich aus den gemessenen τ -Werten der Frequenzfaktor ν_0 und das die Rotation behindernde Potential E_A berechnen. Es ergibt sich:

$$E_A = 17,5 \pm 1,5 \text{ (kcal/mol)}$$

$$\nu_0 \approx 3 \cdot 10^{13} - 3 \cdot 10^{14} .$$

Die chemischen Verschiebungen der Verbindungen Ib–Id sind ebenfalls in Tab. 1 angegeben. Mit Deuteriochloroform als Lösungsmittel tritt bei diesen Verbindungen erst bei -45° , der untersten Grenze des uns zugänglichen Temperaturbereiches, eine deutliche Linienverbreiterung auf. Man kann annehmen, dass sich die relative chemische Verschiebung der α -Methylenprotonen bei diesen Verbindungen im Grenzfall langsamer Rotation nicht sehr stark von der bei Ia unterscheidet. Dies wird durch die Spektren der mehrgliedrigen Derivate bestätigt [1]. Daraus folgt, dass die Verweilzeit τ bei -45° noch kleiner als 0,05 s ist.

Die Messungen bei Normaltemperatur (Tab. 1) bestätigen darüber hinaus weitgehend die bei den entsprechenden Pentamethinen (I; $n = 2$) und an isologen Carbo-cyaninfarbstoffen aufgefundene Regel [1] [4], dass mit zunehmender Rotverschiebung der langwelligsten Elektronenanregungsbande λ_{max} die diamagnetische Abschirmung an den Protonen der Alkylgruppen R und R' vermindert wird.

Wir danken herzlich Herrn Dr. A. MELERA und Fräulein V. KLOPFSTEIN vom Forschungslaboratorium der VARIAN A.G. in Zürich für die Aufnahme der Spektren mit einem A-60-Kernresonanzspektrometer. Wir danken weiterhin dem SCHWEIZER NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN, durch dessen finanzielle Unterstützung die Arbeit am Physikalischen Institut der Universität Genf möglich wurde.

SUMMARY

The temperature dependent NMR. spectra of formamidinium salts in deuteriochloroform show that the rotation about the C–N partial double bond in these compounds is hindered. The barrier to rotation in N,N,N',N'-tetramethylformamidinium perchlorate is evaluated.

Institut de Physique de l'Université de Genève

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. DÄHNE & J. RANFT, Z. physik. Chem. 224, 65 (1963).
- [2] H. S. GUTOSKY & C. H. HOLM, J. chem. Physics 25, 1228 (1956).
- [3] J. RANFT, Fortsch. Physik 9, 255 (1961).
- [4] S. DÄHNE & J. RANFT, Angew. Chem. 75, 1175 (1963); *ibid.* internat. Edit. 2, 740 (1963).