

90. Über den Einfluss des Kontaktterms auf die Lanthaniden-Verschiebung der NMR.-Signale aromatischer Stickstoffheterocyclen

von **H. Huber** und **G. Pascual**

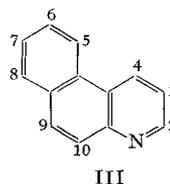
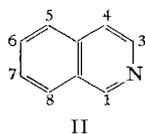
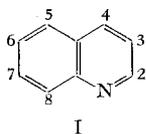
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

(18. III. 71)

Summary. The inclusion of a contact term in the calculation of the paramagnetic shifts induced by $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$ does not improve the predicted values.

Nachdem bereits *Hinckley* [1] darauf hingewiesen hatte, dass die durch Lanthanidenkomplexe (z. B. $\text{Eu}(\text{tmhd})_3 = \text{Tris-(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dionato)-europium}$) hervorgerufene paramagnetische Verschiebung vom Abstand $\text{Eu}\dots\text{H}$ abhängt, wurde das Vorherrschen einer solchen Pseudokontaktwechselwirkung in verschiedenen Arbeiten über gesättigte Verbindungen bestätigt. Dabei wurde der Vorbehalt gemacht [2], dass bei den Protonen, die vom Europium nur durch wenige Bindungen getrennt sind, auch eine Kontaktwechselwirkung auftreten kann. *Hinckley* [3] schliesst eine Kontaktwechselwirkung bei gesättigten Systemen nicht aus. Hingegen haben *Cockerill & Rackham* [4] angenommen, dass solche Wechselwirkungen überhaupt keine Rolle spielen.

Die Frage, ob die Kontaktwechselwirkung einen signifikanten Anteil an die Verschiebung liefert, haben wir nun an den aromatischen Stickstoffheterocyclen Chinolin (I), Isochinolin (II) und Benzo[*f*]chinolin (III) untersucht. Falls in den entspre-



chenden Europiumkomplexen eine signifikante Delokalisation von Spindichte auftritt, erwartet man, dass an räumlich vom Europium weit entfernten Zentren, wo der Pseudokontaktanteil an der Verschiebung klein ist, der Kontaktterm relativ wichtig wird.

Von den Verbindungen I–III wurden die Europium-Verschiebungs-Parameter S [4] für alle Protonen bestimmt. Um die Reproduzierbarkeit zu verbessern, wurde der Standard (Tetramethylsilan) in einer Kapillare beigefügt. Dadurch erhält man allerdings nicht direkt die S -Werte, sondern Werte S' , die sich aus den eigentlichen S -Werten und einer Verschiebungsänderung S'' zusammensetzen. Die Verschiebungsänderung S'' entsteht durch die Änderung der Volumenssuszeptibilität und durch weitere Lösungsmittelleffekte bei Zugabe des $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$. Bei Verwendung eines internen Standards wird die Änderung der Volumenssuszeptibilität ausgemittelt, so dass nur die für jedes Proton verschiedenen grossen Lösungsmittelleffekte übrigbleiben, die

Tabelle 1. *Europium-Verschiebungsparameter für Chinolin, Isochinolin und Benzo[f]chinolin*

Verbindung	Proton	$S'_{\text{exp}, \mu}$	$S'_{\text{ber}, \mu}(1)$	$S'_{\text{ber}, \mu}(2)$	$A(1)$	$A(2)$	$R_{\mu} \cdot 10^2$	ϱ_{μ}
Chinolin	2	22,06	21,89	21,93	,17	,13	1,5963	,1247
	3	4,63	5,09	5,34	,46	,71	,5152	,0557
	4	4,45	4,16	3,66	,29	,79	,4057	,2280
	5	1,99	2,45	2,28	,46	,29	,3152	,1511
	6	1,31	,50	,75	,81	,56	,2160	,0486
	7	,38	,63	,78	,25	,40	,2178	,0743
	8	18,45	18,54	18,53	,09	,08	1,3750	,1326
	Isochinolin	1	23,36	23,36	23,47	,00	,11	2,0454
3		24,10	24,04	23,91	,06	,19	2,0798	,0225
4		6,48	6,81	6,85	,33	,37	,7449	,1610
5		3,15	2,47	2,50	,68	,65	,4050	,1505
6		,55	,67	,63	,12	,08	,2589	,0927
7		,55	,64	,56	,09	,01	,2530	,0452
8		3,15	3,35	3,41	,20	,26	,4762	,1823
Benzo[f]chinolin		2	22,90	22,83	22,88	,07	,02	1,6745
	3	4,73	5,79	5,79	1,06	1,06	,5514	,0790
	4	4,77	4,11	4,06	,66	,71	,4380	,1297
	5	2,20	1,81	1,87	,39	,33	,2940	,0190
	6	–,57	–,31	–,32	,26	,25	,1502	,0803
	7	–1,00	–1,06	–,99	,06	,01	,1062	,0002
	8	–,69	–,84	–,84	,15	,15	,1161	,0761
	9	,32	,39	,31	,07	,01	,1913	,1591
	10	19,51	19,45	19,40	,06	,11	1,4455	,1410

$$A(1) = |S'_{\text{exp}, \mu} - S'_{\text{ber}, \mu}(1)|; \quad A(2) = |S'_{\text{exp}, \mu} - S'_{\text{ber}, \mu}(2)|$$

vielleicht für den mit Pseudokontakt- und Kontaktwechselwirkung nicht erklärbaren Fehler verantwortlich sind. Tab. 1 zeigt die gemessenen Werte $S'_{\text{exp}, \mu}$.

$$S'_{\text{ber}, \mu} = A \cdot R_{\mu} + B \cdot \varrho_{\mu} + S''_{\text{ber}} \quad (1)$$

Zur Auswertung wurde zunächst der Ansatz (1) verwendet, in welchem R_{μ} ein Mass für die Pseudokontaktwechselwirkung an der Stelle des Protons μ und ϱ_{μ} die HMO.-Spindichte an dem zum Proton μ benachbarten Kohlenstoffatom darstellen. S''_{ber} bedeutet physikalisch den Mittelwert der S''_{μ} aller Protonen. Die Geometrie des Komplexes jeder einzelnen Verbindung wurde so gewählt, dass die Reststreuung bezüglich (1) jeweils ein Minimum ist. Die $R_{\mu}^{(1)}$ für die optimale Geometrie sind in Tabelle 1, die geometrischen Werte in Tabelle 2 angeführt. Es ergibt sich in allen Fällen, dass das

Tabelle 2. *Optimierte Geometrie der Komplexe*

α : Winkel zwischen den Geraden Ringzentrum-Stickstoff bzw. Stickstoff-Europium

Verbindung	Chinolin	Isochinolin	Benzo[f]chinolin
Abstand N...Eu	4,0 Å	3,0 Å	3,8 Å
α	8°	1°	6°

1) $R_{\mu} = (3 \cos^2 \Theta) / r^3$; r = Abstand Eu...H in Å; Θ = Winkel zwischen den Geraden Stickstoff-Europium bzw. Europium-Proton.

Europiumatom in der Ringebene liegt. Die HMO.-Spindichten $\varrho_\mu = c_{\text{LUMO}, \mu}^2$ (Parameter nach *Streitwieser* [5]: $\alpha_N = \alpha_C + 0,5 \beta \beta_{\text{NC}} = \beta_{\text{CC}}$) sind ebenfalls in Tab. 1 zusammengestellt.

Wird nur die Pseudokontaktwechselwirkung berücksichtigt, so erhält man mit (2)

$$S'_{\text{ber}, \mu} = A \cdot R_\mu + S''_{\text{ber}} \quad (2)$$

die Werte « $S'_{\text{ber}, \mu}(2)$ » in Tab. 1 (R_μ wie in (1)).

Tabelle 3. *Regressionsparameter*

Verbindung	A (1)	B (1)	$S''_{\text{ber}}(1)$	A (2)	$S''_{\text{ber}}(2)$	V (1)	V (2)
Chinolin	1525,9	4,2804	- 3,0059	1533,8	- 2,5604	,316	,342
Isochinolin	1279,4	- 1,1290	- 2,5411	1278,3	- 2,6750	,400	,369
Benzo[f]chinolin	1520,7	1,0141	- 2,6780	1521,8	- 2,6022	,303	,262

In Tab. 3 sind die Regressionsparameter sowie die Varianzen $V(1)$ und $V(2)$ der Regressionen (1) und (2) dargestellt. Der Vergleich der Varianzen (Varianzverhältnis $F \approx 1$) zeigt sogleich, dass die Berücksichtigung des Kontaktterms überhaupt keine Verbesserung ergibt.

Die Wechselwirkung zwischen dem Europium und dem Amin führt somit zu keiner messbaren Kontaktwechselwirkung, die auf dem Weg über das π -System weitergeleitet wird. Da die Verschiebung der Protonen, die vom Europium nur durch wenige Bindungen getrennt sind, durch den Pseudokontaktterm gut wiedergegeben werden (s. Tab. 1), ist auch hier die Annahme einer « σ -Kontaktwechselwirkung» unnötig. Die in bisherigen Arbeiten gefundenen Abweichungen können mit der Verwendung einer nicht exakten Formel für den Raumanteil und/oder einer Übertragung von Spindichte direkt durch den Raum [6] erklärt werden.

Experimentelles. – Alle Messungen wurden auf einem *Varian* HA. 100 D NMR.-Spektrographen gemacht. Als Lösungsmittel diente Deuteriochloroform, als Verschiebungsreagens $\text{Eu}(\text{tmd})_3$ von der Firma *Alfa Inorganic*. Die Lösungen waren 0.33 M an Substrat.

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projekts Nr. SR. 2.120.69 des *Schweizerischen Nationalfonds*. Ferner danken wir der Firma *CIBA-GEIGY AG* in Basel für ihre Unterstützung. – Die Aufnahmen wurden gemeinsam mit Herrn *W. Bär* gemacht, dem wir für seine Hilfe unseren besten Dank aussprechen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *C. C. Hinckley*, J. Amer. chem. Soc. *91*, 5160 (1969).
- [2] *P. V. Demarco*, *Th. K. Elzey*, *R. B. Lewis* & *E. Wenkert*, J. Amer. chem. Soc. *92*, 5734 (1970); *J. Briggs*, *F. A. Hart* & *G. P. Moss*, Chem. Commun. *1970*, 1506; *I. H. Keith*, Tetrahedron Letters *1971*, 3.
- [3] *C. C. Hinckley*, J. org. Chemistry *35*, 2834 (1970).
- [4] *A. F. Cockerill* & *D. M. Rackham*, Tetrahedron Letters *1970*, 5149.
- [5] *A. Streitwieser*, «Molecular Orbital Theory for Organic Chemists», John Wiley & Sons, Inc., New York 1961.
- [6] *H. J. Keller* & *K. E. Schwarzshans*, Angew. Chem. *82*, 227 (1970).