

DEUTERIUM-ISOTOPIEEFFEKTE AUF DIE ^{13}C -CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN UND KOHLENSTOFF-DEUTERIUM KOPPLUNGSKONSTANTEN IN DEUTERIERTEN VERBINDUNGEN

E. BREITMAIER, G. JUNG, W. VOELTER und L. POHL*

Chemisches Institut Universität, 74 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle; *E. Merck AG, 61 Darmstadt

(Received in Germany 8 February 1973; Received in the UK for publication 30 March 1973)

Abstract—The isotope effects on the ^{13}C NMR chemical shifts and coupling constants (^{13}C - ^1H and ^{13}C - ^2H) have been determined by pulse Fourier transform ^{13}C NMR investigation at 22.63 MHz for more than 30 common deuterated and protonated solvents. The observed isotope effects correlate with hybridization and electron withdrawal at the coupling carbon within the series of comparable compounds. In agreement with MO-theoretical calculations a linear correlation between the J_{CD} values of CD_x groups and the J_{CH} values of the corresponding CH_x groups was found. The experimentally determined J_{CD} values show an average deviation from the calculated line $J_{\text{CD}} = (\gamma_{\text{D}}/\gamma_{\text{H}})J_{\text{CH}} = 0.154 \times J_{\text{CH}}$ on the order of ± 1 Hz.

Deuterierte Lösungsmittel werden in der Protonen- und Kohlenstoff-13-Resonanz in wachsendem Umfang als Lösungsmittel benutzt und zwar aus zwei Gründen. Erstens verursachen die deuterierten Lösungsmittel in der ^1H -NMR-Spektroskopie keine oder nur sehr schwache, von ^1H -Verunreinigungen herrührende Eigensignale. Bei protonen-koppelten ^{13}C -NMR-Experimenten ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) hinreichend konzentrierter Proben sind die deuterierten Kohlenstoffe des Lösungsmittels im allgemeinen als Multipletts erster Ordnung (Tripletts für CD , Quintetts für CD_2 , und Septetts für CD_3 -Gruppen wegen $I_{\text{D}} = 1$ im Gegensatz zu $I_{\text{H}} = \frac{1}{2}$) mit Kopplungskonstanten von $J_{\text{CD}} < 50$ Hz sowie aufgrund ihrer, infolge des fehlenden Kern-Overhauser-Effekts, im Vergleich zu den CH -Signalen geringeren Intensität sehr leicht zu erkennen.¹ Zweitens lassen sich die Deuteriumresonanzen zahlreicher deuterierter Verbindungen vorteilhaft als Heterolocksignale, d.h. zur Stabilisierung des Feld/Frequenzverhältnisses verwenden.¹ Zur Identifizierung der Signale deuterierter Lösungsmittel in $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Experimenten ist die Kenntnis des Deuterium-Isotopieeffekts auf die ^{13}C -chemischen Verschiebungen sowie der Kohlenstoff-Deuterium-Kopplungskonstanten J_{CD} von Vorteil.

Wie die Zusammenstellung der Daten in Tabelle 1 zeigt, beobachtet man beim Vergleich der ^{13}C -Signallagen entsprechender protonierter und deuterierter Kohlenstoffatome einen Isotopieeffekt auf die ^{13}C -chemische Verschiebung von weniger als 1.5 ppm. Den grössten Isotopieeffekt aller bisher vermessenen Verbindungen, 1.4 ppm zeigt das Cyclohexan. Meistens sind die Effekte jedoch deutlich kleiner als 1.0 ppm. Der Betrag des Isotopieeffekts scheint mit der Anzahl der substituier-

enden Deuteronen zu wachsen. Die Substitution von Protonen durch Deuteronen an einem C-Atom bewirkt in allen bisher vermessenen Verbindungen eine Verschiebung nach höherem Feld (Tabelle 1, Abb. 1). Einflüsse auf die ^{13}C -Signale benachbarter Kohlenstoffatome sind kleiner als 0.2 ppm. Im Gegensatz zu den verhältnismässig geringfügigen Isotopieeffekten des Deuteriums auf die ^{13}C -chemischen Verschiebungen sind die Kohlenstoff-Deuterium-Kopplungskonstanten J_{CD} wesentlich kleiner als die vergleichbaren Direktkopplungen J_{CH} (Tabelle 1). Für sp^3 und sp^2 hybridisierte deuterierte Kohlenstoffatome misst man J_{CD} -Werte zwischen 18 und 35 Hz (Tabelle 1, Abb. 1). Wie die Kohlenstoff-Protonen-Kopplungskonstanten [1–3] wachsen die J_{CD} -Werte mit zunehmendem s-Charakter der Kohlenstoff-Deuterium-Bindung sowie mit zunehmendem Elektronen zug an dem zur C-D-Bindung beitragenden C-Atom. So ist J_{CD} in Tetradeuteriomethanol mit sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff wesentlich kleiner (22 Hz) als in Dideuterioameisensäure (34 Hz), deren Kohlenstoff sp^2 -hybridisiert ist. Den entsprechenden Trend erkennt man beim Vergleich der C-D-Kopplungskonstanten der beiden Trideuteriomethyl-Kohlenstoffe (sp^3) und des Deuterioformylkohlenstoffs (sp^2) in Heptadeuterio-N,N-dimethylformamid (Tabelle 1). Der Einfluss zunehmenden Elektronen zugs am koppelnden C-Atom auf J_{CD} offenbart sich am besten bei polyhalogenierten Alkanen: Die Kopplungskonstanten J_{CD} von Deuteriochloroform und 1,1,2,2-Tetrabrom-1,1,2,2-dideuterioäthan sind größer als die für Dideuteriodichlormethan und 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetradeuterioäthan gemessenen Werte (Tabelle 1), wobei mit zunehmender Anzahl der Halogenatome, also beim Übergang von

Tabelle 1. ^{13}C -Chemische Verschiebungen, ^{13}C - ^1H - und ^{13}C -D-Kopplungskonstanten in protonierten und gleichen deuterierten Verbindungen

Verbindung	C-Atom	^{13}C -Chemische Verschiebungen δ [ppm]			Kopplungskonstanten J [Hz]	
		H	D	$\delta_{\text{H}} - \delta_{\text{D}}$	$^{13}\text{C}-\text{H}$	$^{13}\text{C}-\text{D}$
Bromoform		-12.52	-12.41	-0.11	205.0	31.7
Chloroform		-77.25	-76.93	-0.32	209.9	32.3
Methylbromid		-9.28	-8.85	-0.43	152.8	23.2
Methyljodid		+20.28	+20.50	-0.22	151.3	24.4
Nitromethan		-61.18	-60.55	-0.63	146.5	23.7
Methylenchlorid		-53.73	-53.08	-0.65	178.2	26.9
Äthylbromid	CH_3	-19.20	-18.67	-0.53	128.1	19.5
	CH_2	-27.40	-27.19	-0.21	152.5	24.4
1,2-Dibromäthan		-31.18	-30.32	-0.86	157.4	24.4
1,1,2,2-Tetra- chloräthan		-74.55	-74.23	-0.32	180.6	28.1
Methanol		-48.01	-47.07	-0.94	140.4	22.0
Äthanol	CH_3	-16.94	-15.75	-1.19	126.9	19.5
	CH_2	-56.32	-55.35	-0.97	140.4	22.0
Propanol-2	CH_3	-24.38	-23.20	-1.18	126.9	19.5
	CH	-62.69	-62.15	-0.54	142.8	22.0
Äthylenglycol		-63.01	-61.93	-1.08	140.4	22.0
Diäthyläther	CH_3	-14.03	-12.95	-1.08	126.9	19.5
	CH_2	-64.74	-63.66	-1.08	136.7	22.0
Tetrahydrofuran	CH_2	-26.03	-24.06	-0.97	133.0	22.0
	CH_2O	-66.89	-66.03	-0.86	148.9	22.0
Dioxan		-66.46	-65.38	-1.08	146.4	22.0
Ameisensäure		-165.72	-165.29	-0.43	222.1	34.2
Essigsäure	CH_3	-19.10	-18.25	-0.87	129.4	19.5
	COO	-177.05	-176.62	-0.43	7.3	< 5.0
Trifluoressigsäure	CF_3	-113.61	-113.50	-0.11	283.2 ⁺	283.2 ⁺
	COO	-161.41	-161.08	-0.33	43.9 ⁺	44.0 ⁺
Acetonitril	CH_3	-0.32	+0.22	-0.54	107.4	17.1
	CN	-116.84	-116.85	+0.01	9.8	< 5.0
Essigsäuremethyl- ester	CCH_3	-18.67	-17.91	-0.76	129.3	19.5
	OCH_3	-49.85	-49.09	-0.76	146.4	22.0
	COO	-169.82	-169.82	0.00	7.3	< 5.0
Aceton	CH_3	-28.92	-28.05	-0.87	125.7	19.5
	CO	-204.13	-204.35	+0.22	7.3	5.0
Hexafluoraceton- sesquihydrat	$\text{C}(\text{OH})_2$	-90.52	-90.31	-0.21	34.2 ⁺	34.2 ⁺
	CF_3	-120.41	-120.25	-0.16	286.8 ⁺	285.6 ⁺
Dimethylsulfoxid	CH_3	-40.78	-39.60	-1.18	136.7	21.0
Sulfolan	CCH_2	-22.66	-21.36	-0.30	129.4	19.5
	SCH_2	-50.93	-50.06	-0.87	142.8	22.0
Cyclohexan		-26.54	-25.14	-1.40	125.7	20.7
Dimethylformamid	CH_3	-29.83	-29.02	-0.81	137.9	22.0
	CH_3	-34.95	-34.09	-0.86	137.9	22.0
	CO	-161.78	-161.62	-0.16	188.0	29.3
Dimethylacetamid	CH_3	-20.61	-19.77	-0.87	126.9	19.5
	NCH_3	-33.66	-32.75	-0.91	136.7	20.7
	NCH_3	-36.79	-35.93	-0.86	139.1	20.7
	CO	-169.07	-169.07	0.0	7.3	5.0
Tetramethyl- harnstoff	CH_3	-37.76	-36.90	-0.86	136.7	22.0
Hexamethylphos- phorsäuretriamid	CO	-164.43	-164.54	-0.11	< 5.0	< 5.0
		-36.47	-35.39	-1.08	129.4	22.0
Cyclosilan	CD_3	—	-1.08	—	—	18.0
	CH_2	-2.27	—	—	110.0	—
Benzol		-128.53	-127.88	-0.66	161.1	25.6

Tabelle 1. (Fortsetzung)

Verbindung	C-Atom	¹³ C-Chemische Verschiebungen δ [ppm]			Kopplungskonstanten J [Hz]	
		H	D	δ _H - δ _D	¹³ C—H	¹³ C—D
Brombenzol	C-1	-122.35	-122.03	-0.32	—	—
	C-2	-131.20	-130.87	-0.33	161.1	24.4
	C-3	-129.80	-129.15	-0.65	163.6	24.4
	C-4	-126.56	-126.02	-0.54	161.1	24.4
Tohuol	C-1	-136.70	-136.38	-0.32	—	—
	C-2	-128.18	-127.85	-0.33	158.7	24.4
	C-3	-127.42	-126.77	-0.65	158.7	24.4
	C-4	-124.51	-123.86	-0.65	158.7	24.4
Nitrobenzol	CH ₃	-20.28	-19.20	-1.08	129.4	20.8
	C-1	-147.17	-147.06	-0.11	—	—
	C-2	-128.61	-127.96	-0.65	167.2	24.4
	C-3	-122.46	-121.92	-0.54	170.9	24.4
Pyridin	C-4	-133.90	-133.36	-0.54	163.6	24.4
	C-2	-149.22	-148.68	-0.54	170.0	26.8
	C-3	-123.00	-122.55	-0.45	163.0	24.4
	C-4	-134.87	-134.33	-0.54	152.0	24.4

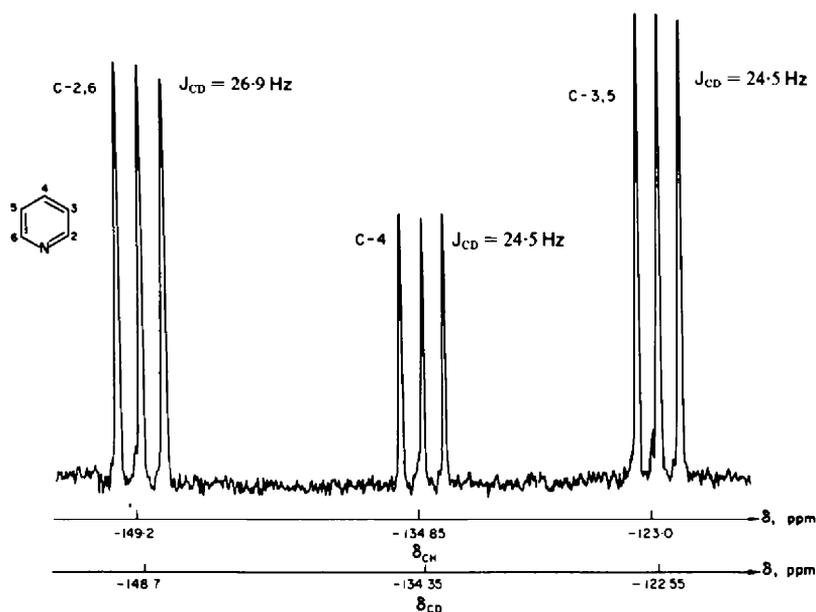


Abb 1. 22.63 MHz PFT-¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von reinem Pentadeuteropyridin (99.5%); 30°, 8192 akkumulierte Impulsinterferogramme (Impulsbreite 5 μsec; Impulsintervall 1.6 sec; phasenkorrigiert).

CD₂Cl₂ nach CCl₄ und von Br—CD₂—CD₂—Br nach Br₂CD—CDBr₂ die Kopplungskonstanten J_{CD} um etwa 4 Hz zunehmen. Induktive Effekte auf J_{CD} scheinen also annähernd additiv zu sein, wie es auch für die Kohlenstoff-Protonen-Kopplung beschrieben wurde.^{4,5} Eine MO-theoretische Behandlung der Spin-Spin-Kopplung von AX-Systemen^{6,7} ergibt eine Beziehung (Gl. 1) zwischen der Kohlenstoff-X-Kopplungskonstanten J_{CX}, der

für die Kohlenstoffhybridisierung charakteristischen Bindungsordnungsmatrix P_{S_CS_X}, den für die Bindungspolaritäten charakteristischen Kohlenstoff 2S und Protonen 1S Orbitaldichten S_C²(0) und S_H²(0), sowie der numerisch nicht exakt definierten durchschnittlichen Elektronenanregungsenergie ΔE_e der CX-Gruppierung

$$J_{CX} = (\frac{1}{2})^2 h \mu_B \gamma_C \gamma_X P_{S_C S_X}^2 S_C^2(0) S_H^2(0) (\Delta E_e)^{-1} \quad (1)$$

Die Konstanten in Gl. (1) sind das Planck'sche Wirkungsquantum h , das Bohr'sche Magneton μ_B und die gyromagnetischen Verhältnisse γ_c und γ_x von Kohlenstoff und Kern X. Unter der Voraussetzung, dass bei der Substitution von H durch D sich die Bindungsverhältnisse und somit die Ausdrücke $P_{S_c S_x}$, $S_{C(O)}$, $S_X(0)$ und ΔE_e nicht ändern, sollten sich die Kopplungskonstanten J_{CD} und J_{CH} wie die gyromagnetischen Verhältnisse von Deuterium und Wasserstoff verhalten (Gl. 2).

$$\frac{J_{CD}}{J_{CH}} = \frac{\gamma_D}{\gamma_H} = 0.154 \quad (2)$$

für $\gamma_H = 4\,257.7 \text{ Hz Gauss}^{-1}$ und $\gamma_D = 653.6 \text{ Hz Gauss}^{-1}$.

Trägt man daher die J_{CD} -Werte von CD_x Gruppen gegen die J_{CH} -Werte der isotopen CH_x Gruppen derselben Verbindungen auf, so sollte sich eine Ursprungsgerade mit Steigung γ_D/γ_H ergeben. Abb. 2 zeigt, daß die aus Tabelle 1 entnommenen Messpaare J_{CD} und J_{CH} tatsächlich auf einer solchen Geraden liegen. Die Abweichungen der gemessenen

J_{CD} -Werte von der Geraden $J_{CD} = 0.154 J_{CH}$ sind oft geringer als 1 Hz.

EXPERIMENTELLER TEIL

Beschreibung der Messungen. Die Impuls-Fourier-Transform- ^{13}C -NMR-Messungen wurden mit einem Bruker-HFX-90-NMR-Spektrometer durchgeführt (90 MHz für ^1H ; 22.628 MHz für ^{13}C ; 13 MHz für D). Als Proben wurden die im Handel erhältlichen flüssigen Reinsubstanzen verwendet, auf deren Deuteriumresonanzen das Feld/Frequenz-Verhältnis stabilisiert wurde. Zur Standardisierung wurde eine mit Tetramethylsilan gefüllte, abgeschmolzene Kapillare (Durchmesser 2 mm) im Probenrohr (Durchmesser 10 mm) coaxial zentriert. Zur Messung wurden je nach Signal: Rauschen-Verhältnis 2048 bis 8192 Impulsinterferogramme in einem Fabritek 1074 Datenspeicher akkumuliert (4096 Datenpunkte; Impulsbreite 5 μsec . Abtastzeit pro Punkt 100, 200 und 400 μsec entsprechend 100, 50 und 25 Hz/cm NMR-Spektren). Die Fourier-Transformation und Phasenkorrektur wurde mit einem Digital PDP-8-I-Rechner durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten wurden als Adressendifferenzen digital entnommen und auf ppm bzw. Hz umgerechnet. Die Genauigkeit der Messungen war $\pm 0.05 \text{ ppm}$ für δ und $\pm 0.6 \text{ Hz}$ für J.

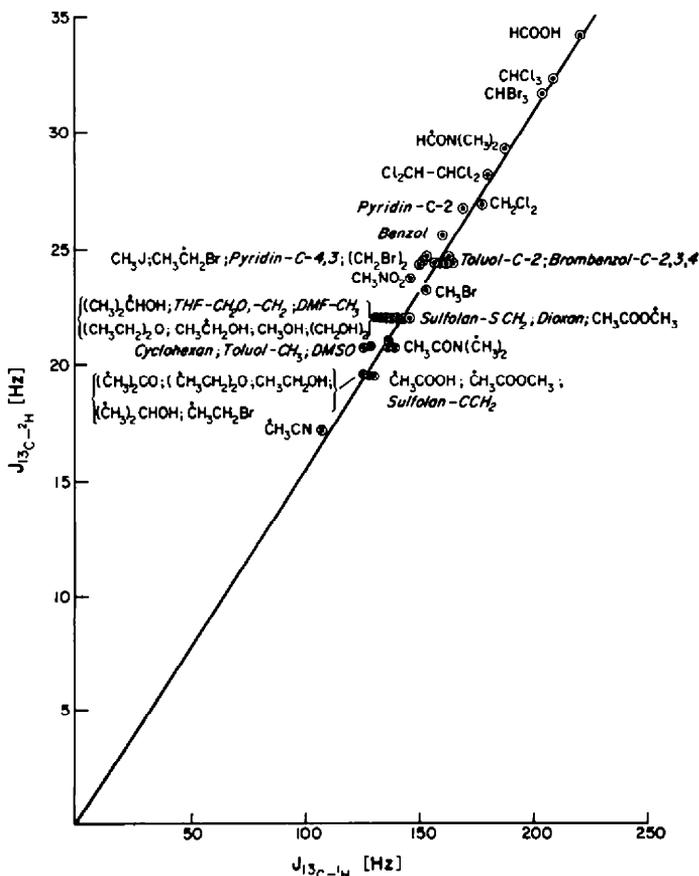


Abb 2. Lineare Korrelation von J_{CD} und J_{CH} .

LITERATUR

- ¹Siehe z.B. P. S. Pregosin und E. W. Randall, ^{13}C *Nuclear Magnetic Resonance* in F. C. Nachod und J. J. Zuckerman (Herausg.), *Determination of Organic Structures by Physical Methods* Vol. 4, Kap. 6. Academic Press, New York and London (1971)
- ²G. E. Maciel, J. W. McIver, Jr., N. S. Ostlund und J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1 (1970)
- ³G. E. Maciel, J. W. McIver, Jr., N. S. Ostlund und J. A. Pople, *Ibid.* **92**, 11 (1970)
- ⁴E. R. Malinowski, *Ibid.* **83**, 4479 (1961)
- ⁵A. W. Douglass, *J. Chem. Phys.* **40**, 2413 (1964)
- ⁶H. M. McConnell, *Ibid.* **24**, 460 (1956)
- ⁷J. A. Pople and D. Santry, *Mol. Phys.* **8**, 1 (1963)