

# $\pi$ -Elektronendichte und Lage der Protonensignale in den NMR-Spektren der Phenanthroline

H.-H. PERKAMPUS

Abteilung für Molekülspektroskopie am Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1430—1433 [1967]; eingegangen am 13. Mai 1967)

Die Lage der Protonensignale in den NMR-Spektren der 10 isomeren Phenanthroline wird mit den  $\pi$ -Elektronendichten der C-Atome, an die die Wasserstoffe gebunden sind, verglichen. Für die ungestörten Protonen ergibt sich zwischen beiden Größen eine lineare Abhängigkeit. Abweichungen können durch den Störeffekt des freien Elektronenpaares am Ringstickstoff und Überlagerungseffekte für die 4- und 5-Stellung erklärt werden.

Die Phenanthroline stellen eine Gruppe von Diazaphenanthrenen dar, bei denen der Einfluß der Stellung der Ringstickstoffe auf verschiedene physikalisch-chemische Eigenschaften studiert werden kann. Die 10 isomeren Phenanthroline sind durch photochemische Cyclisierung der 1,2-Dipyridyl-äthene zugänglich<sup>1</sup>. Zur Identifizierung der teilweise unbekannten Phenanthroline wurden neben den Elektronenanregungsspektren die NMR-Spektren dieser Verbindungen herangezogen<sup>2</sup>. Diese Spektren lassen einige Regelmäßigkeiten erkennen, die von der Stellung der N-Atome in den beiden äußeren Ringen abhängen. Da durch die Einführung der N-Atome die  $\pi$ -Elektronenverteilung sehr stark beeinflußt wird, ist es naheliegend, die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der Protonensignale von den  $\pi$ -Elektronendichten am Ort der C-Atome zu untersuchen.

## 1. Die NMR-Spektren

Da die NMR-Spektren der Phenanthroline im Zusammenhang mit der präparativen photochemischen Darstellung dieser Verbindungen bereits mitgeteilt worden sind<sup>2</sup>, sollen hier nur die wichtigsten Merkmale kurz herausgestellt werden.

Der Einbau der Stickstoffatome in das Grundgerüst des Phenanthrens, Abb. 1, verändert die Elektronendichte an den C-Atomen. In der Nachbarschaft der Ringstickstoffe wird die Elektronendichte stark verringert, wie aus Abb. 1 am Beispiel des 3,5-Phenanthrolins zu erkennen ist. Die Signale der Pro-

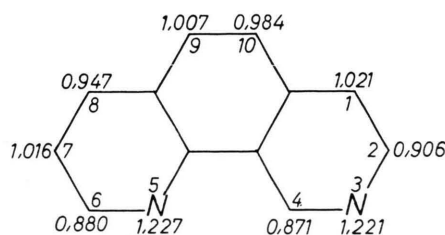


Abb. 1. Numerierung der C-Atome und  $\pi$ -Elektronendichten für das 3,5-Phenanthrolin.

tonen, die an diese C-Atome gebunden sind, werden deshalb zu niederen Feldern verschoben.

Protonen, die in unmittelbarer Nachbarschaft eines N-Atoms stehen, unterliegen ferner dem Einfluß des paramagnetischen Feldes, das durch das freie Elektronenpaar am N-Atom erzeugt wird. Dies hat eine nochmalige Verschiebung zu niederen Feldern zur Folge. Dieser Effekt ist vom Abstand des Protons zum Ringstickstoff abhängig und klingt mit der Entfernung schnell ab<sup>3</sup>. Am stärksten ist dieser Effekt beim 3,5-Phenanthrolin ausgeprägt, da hier das Proton in 4-Stellung von den Ringstickstoffen 3 und 5 umgeben ist, wie aus Abb. 1 zu ersehen ist. Das zugehörige Protonensignal liegt bei 10,47 ppm und ist gegenüber der mittleren Lage der ungestörten Protonensignale um fast 3 ppm zu niederen Feldern verschoben (s. Tab. 1).

Für die Protonen in 4- und 5-Stellung kommt ein weiterer Effekt hinzu. In dieser Stellung überlagern sich einmal die Felder, die durch die Ringströme hervorgerufen werden<sup>4</sup> und zum anderen tritt ein

<sup>1</sup> H.-H. PERKAMPUS u. P. SENER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **67**, 876 [1963].

<sup>2</sup> H.-H. PERKAMPUS u. G. KASSEBEER, Liebigs Ann. Chem. **696**, 1 [1966].

<sup>3</sup> H.-H. PERKAMPUS u. U. KRÜGER, Chem. Ber. **100**, 1165 [1967].

<sup>4</sup> J. A. POPE, W. G. SCHNEIDER u. H. J. BERNSTEIN, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York-London-Toronto 1959, S. 250 ff.



sterischer Effekt auf<sup>5</sup>, so daß diese Protonen insgesamt stärker zu niederen Feldern verschoben erscheinen, wie aus den Spektren des Phenanthrens und anderer angularer Aromaten zu ersehen ist<sup>6</sup>. In Tabelle 1 sind die chemischen Verschiebungen der verschiedenen Protonensignale zusammengestellt. Gegenüber den früher mitgeteilten Werten<sup>2</sup> sind in einigen Fällen bei den Protonen in 9- und 10-Stellung die Zuordnungen korrigiert worden.

Die NMR-Spektren wurden mit dem Kernresonanzspektrometer Typ HA 100 der Fa. Varian gemessen und sind auf TMS gleich 0 ppm bezogen worden.

## 2. $\pi$ -Elektronendichte und chemische Verschiebung

Nach den kurzen Ausführungen zu den NMR-Spektren der Phenanthroline ist zu erwarten, daß eine Korrelation zwischen chemischer Verschiebung und  $\pi$ -Elektronendichte nur für die Protonen zu erwarten ist, die nicht durch einen der beiden Effekte oder beide zusammen gestört sind.

In Tab. 1 sind die  $\pi$ -Elektronendichten der Ringatome, an die die Protonen gebunden sind, mit den zugehörigen chemischen Verschiebungen zusammengestellt. Die  $\pi$ -Elektronendichten wurden aus einer SCF-CI-Rechnung erhalten, die zur Deutung der Elektronenanregungsspektren der Phenanthroline durchgeführt worden war<sup>7</sup>. Man erkennt aus dieser Tabelle, daß die Elektronendichte an den Nachbaratomen des Stickstoffs um durchschnittlich 10% abgenommen hat. Die zugehörigen Protonensignale liegen zwischen 8,8 und 9,2 ppm. Der Vergleich der  $\pi$ -Elektronendichten mit den zugeordneten Werten der chemischen Verschiebungen läßt eine Korrelation zwischen beiden Werten erkennen. Um dies anschaulich darzustellen, sind in Abb. 2 die chemischen Verschiebungen gegen die  $\pi$ -Elektronendichten aufgetragen (zur Numerierung vgl. Tab. 1).

Protonensignale, die durch den Nachbareffekt des freien Elektronenpaares am Ringstickstoff gestört sind, sind durch einen waagerechten Strich gekennzeichnet. Die Störung durch die Überlagerung der Ringströme und den sterischen Effekt in den Protonen 4 und 5 wird durch einen senkrechten Strich

Atom						Phenanthrolin					
		1,8-	1,7-	1,6-	1,5-	2,7-	2,6-	2,5-	3,6-	3,5-	4,5-
1	$q_\pi$	1,223	1,226	1,223	1,228	0,884	0,881	0,887	1,015	1,021	0,952
	$\delta$	—	—	—	—	9,17	9,13	9,20	7,57	7,43	8,15
2	$q_\pi$	0,885	0,879	0,884	0,879	1,214	1,218	1,214	0,910	0,906	1,012
	$\delta$	8,75	9,03	8,94	9,02	—	—	—	8,68	8,71	7,53
3	$q_\pi$	1,014	1,017	1,012	1,019	0,910	0,906	0,912	1,215	1,221	0,886
	$\delta$	7,50	7,53	7,50	7,43	8,80	8,73	8,83	—	—	9,15
4	$q_\pi$	0,953	0,945	0,952	0,935	1,012	1,019	1,002	0,887	0,871	1,212
	$\delta$	8,73	8,80	8,88	9,47	8,25	8,27	8,83	9,92	10,47	—
5	$q_\pi$	0,953	1,020	0,888	1,227	1,012	0,881	1,221	0,887	1,227	1,212
	$\delta$	8,73	8,22	9,82	—	8,25	9,80	—	9,92	—	—
6	$q_\pi$	1,014	0,908	1,217	0,883	0,910	1,219	0,885	1,215	0,880	0,886
	$\delta$	7,50	8,76	—	9,10	8,80	—	8,93	—	8,93	9,15
7	$q_\pi$	0,885	1,219	0,911	1,017	1,214	0,906	1,012	0,910	1,016	1,012
	$\delta$	8,75	—	8,70	7,57	—	8,73	7,47	8,68	7,56	7,53
8	$q_\pi$	1,223	0,880	1,014	0,947	0,884	1,019	0,959	1,015	0,947	0,952
	$\delta$	—	9,23	7,52	8,08	9,17	7,58	8,05	7,57	8,04	8,15
9	$q_\pi$	0,987	1,004	0,986	1,004	0,996	0,978	0,996	0,988	1,007	1,002
	$\delta$	8,18	8,00	8,05	8,03	7,82	7,82	7,72	7,65	7,56	7,68
10	$q_\pi$	0,987	0,978	0,989	0,984	0,996	1,006	1,002	0,988	0,984	1,002
	$\delta$	8,18	8,00	7,72	7,78	7,82	7,57	7,55	7,65	7,72	7,68

Tab. 1.  $\pi$ -Elektronendichten und chemische Verschiebung der Protonensignale für die 10 isomeren Phenanthroline.  $\delta$  in ppm bezogen auf TMS=0 ppm.

<sup>5</sup> C. REID, J. Mol. Spectr. **1**, 18 [1957].

<sup>6</sup> H. J. BERNSTEIN u. W. G. SCHNEIDER, J. Chem. Phys. **24**, 468 [1956]; s. a. H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1959, S. 510 ff.

<sup>7</sup> H.-H. PERKAMPUS, J. V. KNOP, A. KNOP u. G. KASSEBEER, Z. Naturforschg. **22 a**, 1419 [1967].

gekennzeichnet. Bei Vorliegen beider Störungen ist ein Kreuz in das das Proton kennzeichnende Symbol eingezeichnet.

Aus der Abb. 2 ist zu ersehen, daß sich durch die Meßpunkte angenähert drei gegeneinander parallel verschobene Geraden legen lassen. Um die Gerade 1 streuen die Meßwerte, die den ungestörten Protonensignalen zugehören. Für diese Protonen kann man die Korrelation zwischen chemischer Verschiebung und  $\pi$ -Elektronendichte als gut erfüllt ansehen, wenn man berücksichtigt, daß die maximale Abweichung von der Geraden nur einem relativen Fehler von  $\pm 2\%$  entspricht.

Im Bereich kleiner Elektronendichten (0,91 – 0,87) liegen alle chemischen Verschiebungen oberhalb der Geraden. In dieser Abweichung macht sich der Einfluß des freien Elektronenpaares am Ringstickstoff bemerkbar. Alle Protonensignale in diesem Bereich sind deshalb derart gestörten Protonen zuzuordnen. Eine weitere Abweichung von dieser Geraden tritt für einige Protonen in 9- bzw. 10-Stellung auf. Die Meßwerte liegen im Bereich von 8 – 8,2 ppm und  $q_\pi = 0,98 – 1,00$ . Sie sind den Phenanthrolinen 1,8, 1,7, 1,6 und 1,5 zuzuordnen. Im Fall des 1,8-Phenanthrolins kann man auch hier den Einfluß des Stickstoffstöreffektes annehmen.

Die Gerade 2 verbindet die Meßpunkte für die Signale der Protonen in 4- bzw. 5-Stellung. Die

Störung wird hier durch die Überlagerung der Ringströme und den sterischen Effekt hervorgerufen. Die Gerade zeigt, daß diese Effekte konstant sind. Die Verschiebung der Geraden 2 gegen die Gerade 1 beträgt 0,75 ppm und entspricht dem Betrag, den wir in einer empirischen Formel zur Berechnung der chemischen Verschiebung der Protonensignale in einer früheren Arbeit angenommen hatten<sup>2</sup>.

Die dritte Gerade verbindet die Meßpunkte für die Protonen, bei denen sich beide Störeffekte in der chemischen Verschiebung der Protonen in 4- bzw. 5-Stellung bemerkbar machen.

Für die Elektronendichte 1,00 geht die Gerade 1 durch den Punkt 7,62 ppm. Dieser Wert entspricht mit Ausnahme der Protonen 4 und 5 der Lage der Protonensignale im Phenanthren<sup>6</sup>. Das Signal der Protonen 4 und 5 des Phenanthrens liegt bei 8,58 ppm und damit um 0,2 ppm oberhalb der Geraden für die Phenanthroline. Die Verschiebung der Geraden zu kleineren ppm-Werten (höheren Feldern) kann z. T. auf eine Verringerung des Ringstromes durch den Einbau der beiden Stickstoffe zurückgeführt werden. Obwohl dieser Effekt, wie Berechnungen am Pyridin zeigten, nicht sehr groß ist<sup>8</sup>, kann er sich infolge der Überlagerung in der 4- und 5-Stellung durchaus störend bemerkbar machen.

Aus der Geraden 1 ermittelt man eine Steigung von 9,8:1. Das bedeutet, daß der Änderung der

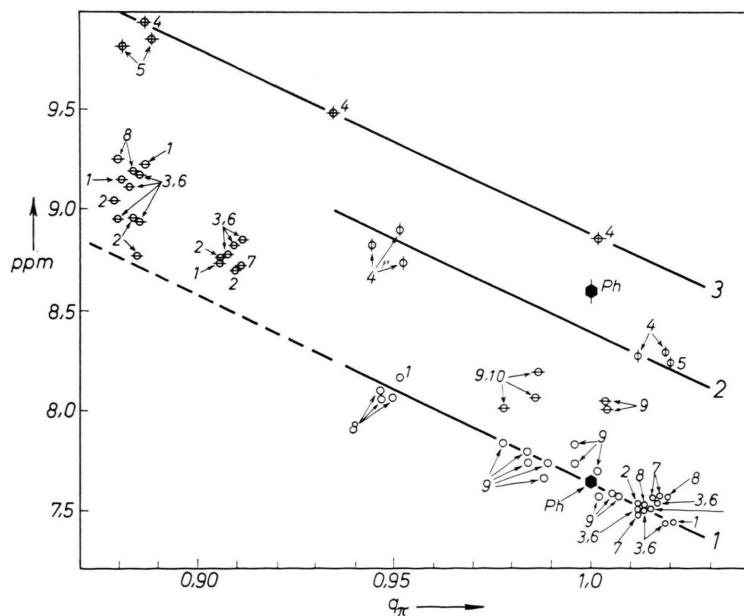


Abb. 2. Lage der Protonensignale der 10 isomeren Phenanthroline und des Phenanthrens als Funktion der berechneten  $\pi$ -Elektronendichten. Zur Zuordnung der Punkte s. Tab. 1.

- ⊗ : Störung durch Stickstoff,
- ⊙ : Störung in 4- bzw. 5-Stellung,
- ⊕ : Überlagerung beider Störeffekte,
- Ph: Phenanthren-Signale<sup>6</sup>.

<sup>8</sup> H.-H. PERKAMPUS u. U. KRÜGER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **71**, 447 [1967].

Elektronendichte um eine Ladungseinheit eine chemische Verschiebung des Protonensignals von 9,8 ppm entspricht. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den Ergebnissen analoger Betrachtungen an Pyridinderivaten<sup>8</sup> und mit verschiedenen Literaturwerten<sup>9-11</sup> überein.

Die Durchführung dieser Untersuchungen wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie unterstützt, wofür an dieser Stelle herzlich gedankt wird.

<sup>9</sup> B. P. DAILY, A. GAWER u. W. C. NEIKAM, *Discussions Faraday Soc.* **34**, 18 [1962].

<sup>10</sup> J. I. MUSER, *J. Chem. Phys.* **37**, 34 [1962].

<sup>11</sup> T. SCHÄFER u. W. G. SCHNEIDER, *Can. J. Chem.* **41**, 966 [1963].

## Dynamics of Water in Crystal Hydrates

### I. The <sup>1</sup>H-NMR Spectra of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O and Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O Single Crystals

INGO BERTHOLD and ALARICH WEISS

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Lehrstuhl für Physikalische Chemie

(*Z. Naturforsch.* **22 a**, 1433—1440 [1967]; received 24 May 1967)

The <sup>1</sup>H-NMR spectra of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O and Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O single crystals have been investigated at room temperature. The influence on the NMR spectra by the dynamical behaviour of the water molecules is discussed. The direction cosines of the different p-p lines were determined with a modified PAKE formula given by PEDERSEN. The parameters of the librational motions of the water molecules were calculated by the help of infrared data. The equilibrium H-H-distance in the water molecules was found to be 1.52 Å.

The investigation of the nuclear magnetic resonance spectra of protons in crystal hydrates is quite a valuable tool in studying the geometrical arrangement of water molecules in solids. As PAKE<sup>1</sup> has shown in his investigation on gypsum, CaSO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O, the informations directly available by this method are the number of crystallographically different positions of water molecules in the unit cell and the lengths and direction cosines of the intramolecular p-p lines of the different water molecules. The equilibrium configuration and the intramolecular distance of the protons are influenced by the vibrational motion of the water molecules. Therefore PAKES theory has to be modified by introducing the dynamical effects of the water molecules. This was shown by DAS<sup>2</sup>. The theory of the influence of the dynamical behaviour of water on the <sup>1</sup>H-NMR spectra in crystals was given by PEDERSEN<sup>3</sup>. Unfortunately the determination of the equilibrium lengths and direction cosines of the p-p lines with PEDERSEN'S theory is not possible without theoretical assumptions or some further experimental informations.

In this paper we wish to discuss the application of PEDERSEN'S theory in interpreting the results of an experimental investigation of <sup>1</sup>H-NMR spectra in crystal hydrates. The proton magnetic resonance spectra of sodium dithionate dihydrate, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O, and lithium dithionate dihydrate, Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O, have been studied at room temperature to prove the theoretical arguments. In connection with infrared data the equilibrium distance of the p-p lines could be determined.

### Theory

The <sup>1</sup>H-NMR spectrum arising from the two protons of one water molecule in a single crystal is characterized by a doublet, whose splitting  $\Delta H$  (conveniently measured in Gauss) depends on the orientation of the single crystal in the external magnetic field  $H_0$ , on the magnetic moment of the proton  $\mu$  and on the intramolecular distance  $R_e$  of the two protons. The magnetic dipolar splitting  $\Delta H$  due to the magnetic dipolar interaction of the water

<sup>1</sup> G. E. PAKE, *J. Chem. Phys.* **16**, 327 [1948].

<sup>2</sup> T. P. DAS, *J. Chem. Phys.* **27**, 763 [1957].

<sup>3</sup> B. PEDERSEN, *J. Chem. Phys.* **41**, 122 [1964].