^{15}N -NMR-Spektroskopie bei Stickstoffwasserstoffsäure und Chlorazid

^{15}N NMR Spectroscopy at Hydrazoic Acid and Chlorine Azide

Joachim Müller

Fachbereich Chemie der Philipps Universität Marburg

Z. Naturforsch. **33b**, 993–996 (1978); eingegangen am 26. Juni 1978

^{15}N NMR, Hydrazoic Acid, Chlorine Azide

The ^{15}N NMR spectra of HN_3 and ClN_3 solutions were recorded under triply labelled conditions. The chemical shifts and coupling constants are discussed with respect to the structure and in relation to other isoelectronic compounds.

Wenn es auch zur Zeit noch unmöglich erscheint, chemische Verschiebungen [1, 2] und Kopplungskonstanten [3] in der Stickstoff-NMR-Spektroskopie zu berechnen – die Hauptursache dürfte die Anwesenheit des freien Elektronenpaares bei vielen Stickstoffverbindungen sein –, so gehört die NMR-Spektroskopie und die Schwingungsspektroskopie mit zu den empfindlichsten Methoden, mit denen Änderungen im elektronischen System der Moleküle beobachtet werden können. Mit Hilfe der Veränderungen der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten lassen sich zumindest qualitativ Schlüsse auf die Struktur ziehen.

Im Rahmen von spektroskopischen Untersuchungen an Aziden, die 95-proz. ^{15}N -markiert sind, war es nützlich, zuerst die Syntheseausgangsverbindungen zu registrieren. Neben dem Natriumazid, das bei den Arbeiten mit Phosphoraziden [4] erwähnt wird, sind für die Darstellung von Aziden die etherische Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure und das Chlorazid zu nennen.

Ergebnisse

Abb. 1 zeigt das ^{15}N -NMR-Spektrum einer 10-proz. ethyletherischen HN_3 -Lösung, wobei die Stickstoffwasserstoffsäure an allen drei N-Atomen 95-proz. ^{15}N -markiert war. Die Spektren wurden bei Normaltemperatur mit und ohne ^1H -Rauschentkopplung aufgenommen.

Abb. 2 zeigt das ^{15}N -NMR-Spektrum einer 15-proz. Lösung von Chlorazid in Deuteriomethylenchlorid und Methylenchlorid bei -80°C . Das mittlere β -N-Atom war ca. 50-proz., die beiden anderen Stickstoffatome ca. 90-proz. ^{15}N -markiert. In Tab. I sind die ^{15}N - und ^1H -chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten beider Verbindungen aufgetragen.

Abb. 1. ^{15}N -NMR-Spektrum von Stickstoffwasserstoffsäure in etherischer Lösung.

Abb. 2. ^{15}N -NMR-Spektrum von Chlorazid in einer Lösung von Methylenchlorid; der eingerahmte Teil zeigt das gespreizte Signal des β -N-Atoms.

Diskussion

Stickstoffwasserstoffsäure verhält sich verschieden, je nachdem, welches Lösungsmittel verwendet wird [5, 6]. So stellten Beck *et al.* fest, daß in wasserhaltigen Lösungen ein rascher Austausch der Protonen an den Azidogruppen stattfindet: im ^{14}N -NMR-Spektrum sind nur zwei Signale bei -129 ppm (Halbwertsbreite 30 Hz) bzw. bei -240 ppm (100 Hz) zu beobachten. In wasserfreier etherischer Lösung werden dagegen drei Signale bei -129 ppm, -165 ppm bzw. -300 ppm gefunden. Beim Übergang vom System A zu B muß also eine

Tab. I. ^{15}N - und ^1H -NMR-Spektrum von HN_3 und ClN_3 .

	N_α	N_β	H- N_γ	N_α	N_β	Cl- N_γ	
^{15}N	δ	—321,005 —321,085	—130,565 —130,557	—175,054 —174,816	—269,556	—120,207*	—110,582 ppm ppm
	$^1J_{\text{N-N}}$	13,95	7,20		24,0	7,8	Hz
	$J_{\text{H-N}}$	70,18	2,26	2,25			Hz
^1H	δ	6,45 ppm					
	$^1J_{\text{H-N}}$	69 Hz	2J und 3J nicht aufgelöst				
	δ	5,97 ppm bei 5-proz. H^{14}N_3					

* Der Isotopieshift beträgt für das β -N-Atom +0,12 ppm ($\alpha^{14}\text{N}$, $\gamma^{14}\text{N}$), +0,07 ppm ($\gamma^{14}\text{N}$) und +0,02 ppm ($\alpha^{14}\text{N}$). Der Standard ist bei ^{15}N : 1 m $^{15}\text{NO}_3^-$ in D_2O , extern und bei ^1H : TMS, intern.

deutlich verlangsamte Protonenwanderung angenommen werden. Änderungen in der Konzentration

und in der Eigenschaft des Lösungsmittels, mit HN_3 Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, äußern sich in einer starken Verschiebung des Protonenresonanzsignals von HN_3 [5], Tab. I.

Die Aufnahme der ^{15}N -NMR-Spektren mit nahezu vollständiger ^{15}N -Markierung aller drei Stickstoffatome erlaubt nun nicht nur eine eindeutige Zuordnung der drei Resonanzlinien an Hand des

aufgetretenen Kopplungsmusters und bestätigt die von Beck *et al.* [6] vorgeschlagene Zuordnung, man erhält vielmehr genauere chemische Verschiebungen, da keine Quadrupolverbreiterung möglich ist, und die ^1H - ^{15}N - bzw. ^{15}N - ^{15}N -Kopplungskonstanten.

Kovalente Azide wie HN_3 und ClN_3 bilden sich formal durch Anlagerung eines positiven Teilchens an das Azidion und können in den beiden Grenzstrukturen I und II geschrieben werden. Aus dieser Elektronenverteilung folgerte man die bisher allgemein gültige Zuordnung der drei Stickstoffsignale bei Aziden: das α -N-Atom erscheint als frequenz-tiefstes und das β -N-Atom als frequenzhöchstes Signal [6, 11].

[7]

[8]

[9]

[10]

Mit steigender Elektronegativität des Substituenten werden immer mehr Elektronen in dessen Richtung gezogen, so daß der Anteil der Grenzstruktur II überwiegt. Es kommt beim Chlorazid sogar zu einer Vertauschung der Signale des β - und des γ -ständigen Stickstoffatoms. Das endständige Atom in der Kette eines konjugierten Systems hat den Elektronensog aufzufangen. Die sehr starke Verschiebung des Signals des γ -N-Atoms beweist die schon früher entdeckte Mobilität der Elektronen in der Azidogruppe [6, 11].

Wie unempfindlich die auf Grund von Strukturbestimmungsmethoden ermittelten Abstände auf diese großen Änderungen ansprechen, zeigt der oben angeführte Vergleich der Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 [7] mit Chlorazid ClN_3 [8], der durch die Daten der isoelektronischen Verbindungen Isocyansäure HNCO [9] und Chlorisocyanat ClNCO [10] erweitert wurde. Die Abstände und Winkel stammen alle aus Mikrowellenspektren. Bei beiden Paaren bleiben die Abstände nahezu unverändert, lediglich der Winkel X-N-N zeigt einen Übergang von der sp^2 - zur sp^3 -Hybridisierung an.

Diese Veränderung der Hybridisierung ist mehrfach im NMR-Spektrum zu sehen. Einerseits in der schon erwähnten Bevorzugung der Grenzformel II auf Grund der höheren Elektronegativität des Chloratoms, andererseits durch den Trend, dem die Kopplungskonstanten folgen.

Ausgehend vom Azidion, bei dem zwei identische N-N-Abstände gefunden werden (117 pm) [12] und zwei gleiche N-N-Kopplungskonstanten $^1J_{^{15}\text{N}-^{15}\text{N}} = 11,3 \text{ Hz}$ [4] zu beobachten sind, laufen die beiden Kopplungskonstanten $^1J_{\text{N}\alpha-\text{N}\beta}$ und $^1J_{\text{N}\beta-\text{N}\gamma}$ mit zunehmender Differenzierung der beiden N-N-Bindungen in eine Einfach- und eine Dreifachbindung auseinander. Beim Chlorazid ist die bisher größte N-N-Kopplungskonstante aller untersuchten Stickstoffverbindungen gemessen worden. Bemerkenswert ist jedoch nicht nur der Betrag, sondern auch ihre Zugehörigkeit zur N-N-Einfachbindung. Somit ist der von Bulusu *et al.* [13] vorgeschlagene Analogieschluß zu den ^{13}C - ^{13}C - oder ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten, die sehr gut dem jeweiligen Hybridisierungsgrad folgen, nicht zulässig. Dieses entgegengesetzte Verhalten ließen auch Fluck *et al.* [3] trotz Kenntnis von 30 N-N-Kopplungskonstanten an der theoretischen Berechnung scheitern.

Eine sinnvolle Übereinstimmung mit berechneten Kopplungskonstanten ergibt sich dagegen für die

$^1J_{^{15}\text{N}-^1\text{H}}$ -Kopplung. Hier wurde für das isoelektronische HNCO eine Kopplungskonstante von $^1J_{^{14}\text{N}-^1\text{H}} = 64 \text{ Hz}$ [5] gemessen, die mit dem Faktor $\gamma_{^{15}\text{N}}/\gamma_{^{14}\text{N}} = 1,403$ multipliziert $^1J_{^{15}\text{N}-^1\text{H}} = 90 \text{ Hz}$ entsprechen würde. Nach der von Binsch *et al.* [14] gefundenen Beziehung $^1J_{^{15}\text{N}-^1\text{H}} = 2,326 \cdot (\text{s-Anteil } [\%] + 6) \text{ Hz}$ entspricht dieser Wert einer sp^2 -Hybridisierung am Stickstoffatom, während die bei der Stickstoffwasserstoffsäure gemessene Kopplungskonstante von 70,14 Hz auf eine sp^3 -Hybridisierung am α -N-Atom schließen läßt. Aus der obigen Diskussion der N-N-Kopplungskonstanten und des Winkels am α -N-Atom geht hervor, daß die sp^3 -Hybridisierung noch nicht ganz erreicht sein sollte. Der dann zu kleine Wert von $^1J_{\text{N-H}}$ ist jedoch mit der Anwesenheit von Wasserstoffbrücken zu erklären, da diese die N-H-Kopplungskonstanten immer verkleinern. Als Beispiele sollen Ammoniak (61,2 Hz), Methylamin (64,5 Hz) oder Diphenylketimin (51,2 Hz) dienen [15, 16].

Die gefundenen, über mehrere Bindungen reichenden ^{15}N - ^1H -Kopplungen sind in ihrer Art die ersten, sie stimmen aber in der Größenordnung mit solchen $^xJ_{^{15}\text{N}-^1\text{H}}$ überein, bei denen Kohlenstoff-Atome die Brücke bilden [16–18].

Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten konnten nicht bestimmt werden, da die Signale im Protonenresonanzspektrum nicht aufgelöst waren, jedoch kann in Analogie zu einigen bisher bestimmten $^1J_{\text{N-H}}$ -Vorzeichen [18] angenommen werden, daß $^1J_{^{15}\text{N}-^1\text{H}}$ bei HN_3 ebenfalls negativ ist.

Von den beiden im protonenentkoppelten ^{15}N -NMR-Spektrum invertierten Signalen (Abb. 1) ist die Linie des α -N-Atoms durch einen negativen Overhausereffekt zweifelsfrei zu erklären. Die Relaxation findet hier hauptsächlich durch das direkt gebundene Proton über eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung statt. Je weiter entfernt das Proton ist, desto geringer sollte dieser Effekt sein, was für das Signal des β -ständigen Stickstoffatoms auch zutrifft. Da das γ -N-Atom ebenfalls diesen starken negativen Overhausereffekt zeigt, muß ein Austausch angenommen werden, der langsamer als die übliche NMR-Zeitskala (1 sec), aber rascher als den ^{15}N -Relaxationszeiten entspricht, vonstatten geht – also schnell genug, um durch die Protonenwanderung auch an diesem Stickstoffatom eine vergleichbare Dipol-Dipol-Relaxation zu erzeugen. Weitere Untersuchungen mit verschiedenen Lösungsmitteln

und Konzentrationen werden zeigen, ob dieser Protonenaustausch nur über die Sauerstoffatome des Lösungsmittels oder auch direkt über eine Assoziation zweier Stickstoffwasserstoffsäuremoleküle erfolgt.

Experimentelles

Eine Aufschlammung von 123 mg NaN_3 (alle drei Stickstoffatome 95% ^{15}N -markiert) [4] in 1 ml Diethylether wird mit 0,5 ml konz. H_2SO_4 unter Rühren umgesetzt und die entstandene Stickstoffwasserstoffsäure mit dem Ether in das NMR-Rohr überkondensiert.

Chlorazid bildet sich beim Einleiten eines mit Stickstoff verdünnten Chlorstroms in eine auf 0 °C gekühlte, wäßrige NaN_3 -Lösung (460 mg NaN_3 , ^{15}N -markiert) [20]. Nach der Trocknung über P_4O_{10} wird es in -70 °C kaltes Deuteromethylenchlorid/Methylenchlorid eingeleitet. Nach ca. 15 min war

ein vollständiger Umsatz und somit eine 15-proz. Lösung erreicht.

Die Aufnahme der ^1H - und ^{15}N -NMR-Spektren erfolgte mit einem PFT-NMR-Spektrometer XL 100 der Fa. Varian mit der Meßfrequenz 100,1 bzw. 10,14 MHz. Die HN_3 -Lösung war in einem „cylindrical small volume sample bulb“ untergebracht, außerhalb befand sich in einem 12 mm NMR-Rohr die Standard- und Lock-Substanz $\text{Na}^{15}\text{NO}_3/\text{D}_2\text{O}$. Die Chlorazidlösung gelangte direkt in einem 12-mm-Rohr zur Messung. Die Lage des Standardsignals wurde bei Raumtemperatur ermittelt, wiederum auf CD_2Cl_2 bezogen. Die Zahl der Pulse betrug 10000 bzw. 3000. Alle chemischen Verschiebungen sind positiv mit steigender Frequenz (abnehmender Magnetfeldstärke) angegeben.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre großzügige Unterstützung im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 127 „Kristallstruktur und chemische Bindung“.

- [1] M. Witanowski und G. A. Webb, Nitrogen NMR, Plenum Press, London 1973.
- [2] K. A. K. Ebraheem und G. A. Webb, Org. Magn. Reson. **9**, 248 (1977).
- [3] H. Schultheiss und E. Fluck, Z. Naturforsch. **32b**, 257 (1977).
- [4] J. Müller und H. Fr. Schröder, unveröffentlicht.
- [5] J. Nelson, R. Spratt und S. M. Nelson, J. Chem. Soc. (A) **1970**, 583.
- [6] W. Beck, W. Becker, K. F. Chew, W. Derbyshire, N. Logan, D. M. Revitt und D. B. Sowerby, J. Chem. Soc. Dalton **1972**, 245.
- [7] M. Winnewisser und R. L. Cook, J. Chem. Phys. **41**, 999 (1964).
- [8] R. L. Cook und M. C. L. Gerry, J. Chem. Phys. **53**, 2525 (1970).
- [9] L. H. Jones, J. N. Shoolery, R. G. Shulman und D. M. Yost, J. Chem. Phys. **18**, 990 (1950).
- [10] W. H. Hocking und M. C. L. Gerry, J. Mol. Spectrosc. **42**, 547 (1972).
- [11] J. Müller, J. Organomet. Chem. **51**, 119 (1973).
- [12] U. Müller, Struct. Bonding (Berlin) **14**, 141 (1973).
- [13] S. Bulusu, J. R. Autera und T. Axenrod, in T. Axenrod und G. A. Webb (Herausg.): Nucl. Magn. Res. Spec. of Nuclei other than Protons, S. 99, J. Wiley, New York 1974.
- [14] G. Binsch, J. B. Lambert, B. W. Roberts und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **86**, 5564 (1964).
- [15] M. Alei, A. E. Florin, W. Litchman und J. F. O'Brien, J. Phys. Chem. **75**, 932 (1971).
- [16] J. B. Lambert, B. W. Roberts, G. Binsch und J. D. Roberts, in B. Pesce (Herausg.): Nucl. Magn. Res. in Chemistry, S. 269, Academic Press, New York 1965.
- [17] R. Wasylishen, in T. Axenrod und G. A. Webb (Herausg.): Nucl. Magn. Res. Spec. of Nuclei other than Protons, S. 105, J. Wiley, New York 1974.
- [18] T. Axenrod, in M. Witanowski und G. A. Webb (Herausg.): Nitrogen NMR, S. 261, Plenum Press, London 1973.
- [19] N. Naulet, M. Beljeau und G. J. Martin, Tetrahedron Lett. **40**, 3597 (1976).
- [20] K. Dehnicke, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 809 (1965).