

## Beziehungen zwischen chemischer Verschiebung und Ladungsdichte. II

H. Sterk und H. Holzer

Institut für Organische Chemie  
der Karl Franzens Universität Graz

(Z. Naturforsch. **29 a**, 974–975 [1974];  
eingegangen am 26. April 1974)

### Relations between chemical shift and charge density. II

It has been shown that the chemical shift of protons in aryl-ortho-diketo compounds is not better represented by adding the electric field effect, proposed by Buckingham, to the charge density calculated by CNDO II.

Diskutiert man die Theorie der chemischen Verschiebung, so kann, um die zur Zeit für größere Moleküle unmögliche Absolutberechnung<sup>1–3</sup> zu umgehen, die Verhaltensweise von Protonen als Summe dreier Terme dargestellt werden<sup>4</sup>.

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} + \sigma' \quad *$$

Letzterer Term stellt dabei eine Größe dar, welche Anomalien in der chemischen Verschiebung von Molekülen beschreibbar macht. In der vorliegenden Arbeit – vergleiche auch<sup>5</sup> – wird der Versuch unternommen, diesen Term durch eine Reihe von makroskopischen magnetischen Beiträgen zu ersetzen.

$$\sigma' = \sigma_1 + \sigma_w + \sigma_r + \sigma_e \quad \dagger \text{ 5–8.}$$

Versucht man nun eine möglichst eindeutige NMR-spektroskopische Zuordnung der H-Atomlagen aus gerechneten MO-Daten ( $P_{\mu\mu}$ -Werten)\*\*\*, entsprechend der Zielsetzung<sup>9</sup>, zu formulieren, so erhält man aus den  $P_{\mu\mu}$ -Werten (der Ladungsdichte) eine Beschreibung von  $\sigma_{\text{dia}}$ <sup>9</sup>.  $\sigma_{\text{para}}$  kann nach Pople für Atome mit reiner s-Schale  $\Phi$  gesetzt werden.

Für strukturell ähnliche Verbindungen, die noch dazu alle im selben Lösungsmittel vermessen werden, ist zusätzlich die Vernachlässigung von  $\sigma_1$ ,  $\sigma_w$  und  $\sigma_r$  erlaubt, so daß sich vor allem der intramolekulare Nachbargruppen-Dipoleffekt  $\sigma_e$  als ein – die

Tab. 1. Aryl-ortho-Diketoverbindungen – gemessene und berechnete chemische Verschiebungen.

	$\delta_{\text{gemessen}}$	$\sigma_{\text{dia}} + \sigma_e$	$\sigma_{\text{dia}}$	$\sigma_e \dagger$
1. Phthaldialdehyd	7,93	7,91	7,97	0,28
	7,81	7,90	7,88	0,04
2. Ninhydrin	7,99	7,85	7,89	0,16
	7,94	7,92	7,89	0,03
3. 1,3-Indandion	7,96	7,90	7,91	0,16
	7,84	7,87	7,85	0,03
4. Phthalsäure-anhydrid	8,09	8,07	8,00	0,10
	8,03	8,00	7,93	0,02
5. Dicyanmethylen-indandion-1,3	8,07	7,86	7,88	0,12
	8,05	7,91	7,88	0,02
6. Phthalimid	7,75	7,87	7,89	0,12
	7,75	7,93	7,89	0,02
7. Naphthochinon	8,01	7,93	7,97	0,30
	7,70	7,81	7,83	0,04
8. Phthalsäure	7,70	7,92	7,95	0,28
	7,58	7,58	7,57	0,04

† Die  $\sigma_e$ -Werte sind auf Naphthalin bezogen.

aus den  $P_{\mu\mu}$ -Werten erhaltenen  $\sigma$ -Werte – korrigierender Faktor anbietet.

Für die in der vorliegenden Arbeit interessierende MO-theoretische Beschreibung der chemischen Verschiebung von verschiedenen symmetrischen Aryl-ortho-Diketoverbindungen (siehe Tab. 1) ist demnach versuchsweise zusätzlich zu  $\sigma_{\text{dia}}$  ein elektrischer Feldeffekt\*\*\* der Carbonylgruppe<sup>12</sup> als Abschirmmechanismus formuliert worden. Der magnetische Anisotropieeffekt ist entsprechend dem allgemeinen Ansatz  $\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_e$  in  $\sigma_e$  berücksichtigt.

Die chemischen Verschiebungen der Arylprotonen wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$\sigma = 36,33 - 28,25 q_H - 0,05 q_C - 0,47 \sigma_E \quad *$$

Die Rechenergebnisse sind in Tab. 1 zusammenge stellt. In Abb. 1 werden die beobachteten  $\delta$ -Werte mit den berechneten verglichen. Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, stellt die Einbeziehung von  $\sigma_E$  aus dem elektrischen Feldeffekt keine wesentliche Verbesserung in der Beschreibung der chemischen Verschie-

Sonderdruckanforderungen an UD. Dr. Heinz Sterk, Institut für Organische Chemie der Universität Graz, A-8010 Graz, Heinrichstraße 28.

\*  $\sigma_{\text{dia}}$  Beitrag des Diamagnetismus (Lamb-Term).

$\sigma_{\text{para}}$  Paramagnetischer Term (für  $H=\Phi$ ).

$\sigma'$  Effekt der Elektronenbewegung an den anderen Atomen und alle nicht lokalisierbaren Ringströme.

$\sigma_1$  Beitrag an Lösungsmittelleffekten.

$\sigma_w$  Einfluß von der Waalscher Wechselwirkung; fluktuierender Dipol in Zusammenhang mit polarem Lösungsmittel.

$\sigma_r$  Beitrag des Ringstromeffektes.

$\sigma_e$  Beitrag intramolekularer elektrischer Feldeffekte als Folge von vorhandenen Nachbargruppen-Dipolen.

\*\*  $P_{\mu\mu}$  Diagonalelement der Dichtematrix, dessen Wert  $q$  die Ladungsdichte im  $\mu$ -ten Atomorbital.

\*\*\* Mit Hilfe des elektrischen Feldstärkevektors  $E_z$  in Richtung der CH-Bindung und der elektrischen Feldstärke  $E^2$  setzt man nach der Theorie von Buckingham<sup>5</sup>  $\Delta\delta$  wie folgt an:

$$\Delta\delta = \sigma_e = -k_2 \cdot E_z - k_3 E^2 \quad (\text{ppm}).$$

Zur Berechnung wurden die Buckingham-Konstanten ( $k_2 = 2,0$  und  $k_3 = 1,0$ ) verwendet. Das C=O-Gruppenmoment entstammt dem Tabellenwerk von Landolt Börnstein<sup>10</sup>. Die Buckingham-Konstanten erweisen sich für die hier vermessenen Aryl-substituierten Carbonylverbindungen wesentlich günstiger als die von Zürcher<sup>11</sup> vorgeschlagenen Werte.

\* Die Ladungsdichtewerte  $q$  sind nach der CNDO-Methode berechnet. Die Gleichung stellt eine Ausgleichsgerade zur Vorhersage von  $\delta$ -Werten aus  $q$ -Werten dar.

$q_H$  = Ladungsdichte am beobachteten H-Atom;

$q_C$  = Ladungsdichte am – zum H-Atom benachbarten – C-Atom.

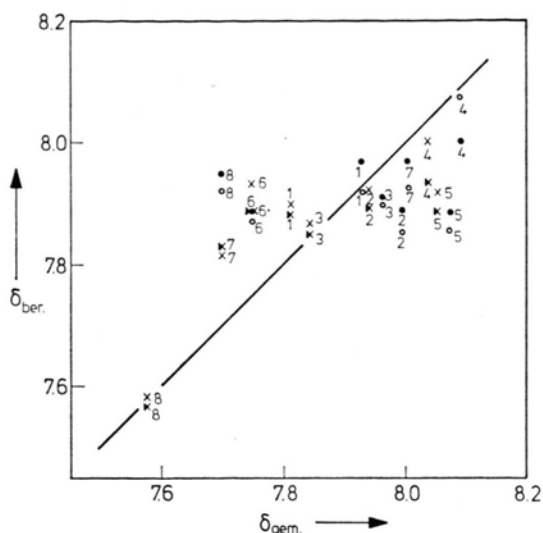


Abb. 1 Graphische Darstellung der gemessenen chemischen Verschiebungen  $\delta$  gegen die aus der Gleichung gerechneten. Für die Position der Arylprotonen o, m zum Substituenten steht symbolisch o, x. Die Zahlen neben den Punkten im Diagramm entsprechen der Numerierung der in Tab. 1 angeführten Verbindungen. Die vollen Symbole  $\bullet$ ,  $\blacktriangleright$  stehen für die entsprechenden Punkte, die ohne Berücksichtigung von  $\sigma_E$  berechnet wurden.

bung dar. Der Standardfehler beträgt im obigen Fall 0,1345, während bei Nichtberücksichtigung von

$\sigma_E$  eine Ausgleichsgerade der Form

$$\sigma = 25,28 - 17,23 q_H - 0,05 q_C$$

mit einem Standardfehler von 0,1353 resultiert. Zur exakteren Voraussage der chemischen Verschiebung von H-Atomen ist somit eine Korrektur durch Addition des Beitrages aus dem intramolekularen Carbonylgruppen-Dipoleffekt nicht von Bedeutung. Gleichzeitig erscheint durch dieses Ergebnis die zusätzliche Verwendung molekularer magnetischer Größen wie  $\sigma_E$  – zumindest was den Einfluß von Carbonylgruppen betrifft – zur Beschreibung von  $\sigma$  in Frage gestellt.

Die NMR-Messungen erfolgten auf einem HA-100 D Kernresonanzgerät, für dessen Bereitstellung dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 1259) herzlich gedankt wird.

Die Werte der chemischen Verschiebungen ( $\delta$ -Werte in ppm) sind auf TMS als innerer Standard bezogen. Wegen der teils vorhandenen Schwerlöslichkeit wurde DMSO- $D_6$  als Lösungsmittel verwendet. Die Bestimmung der  $\delta$ -Werte der einzelnen Protonen aus den NMR-Spektren ist mit Hilfe des iterativen Verfahrens LAOCN (QCPE 111) vorgenommen worden, wobei der RMS-Fehler der jeweils letzten Iteration stets kleiner als 0,10, die Fehler der Parametersätze stets kleiner als 0,07 waren.

<sup>1</sup> N. F. Ramsey, Phys. Rev. **78**, 699 [1950] et ibid **86**, 243 [1952].

<sup>2</sup> J. A. Pople, J. Chem. Phys. **37**, 53 [1962] et ibid **37**, 60 [1962].

<sup>3</sup> A. Saika u. C. P. Slichter, J. Chem. Phys. **22**, 26 [1954].

<sup>4</sup> M. Karplus u. J. A. Pople, J. Chem. Phys. **38**, 2803 [1963].

<sup>5</sup> A. D. Buckingham, Canad. J. Chem. **38**, 300 [1960].

<sup>6</sup> L. Onsager, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1486 [1936].

<sup>7</sup> A. A. Both-By u. R. E. Glick, J. Chem. Phys. **26**, 1647 [1951].

<sup>8</sup> G. G. Hall, H. Hardisson u. L. M. Jackmann, Tetrahedron **19**, Suppl. 2, 101 [1963].

<sup>9</sup> H. Sterk u. H. Holzer, Org. Mag. Res. im Druck.

<sup>10</sup> Landolt Börnstein, 1. Band Atom- und Molekularphysik, 3. Teil, Molekeln II, S. 507 [1951].

<sup>11</sup> R. F. Zürcher in Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 2, S. 205.

<sup>12</sup> A. P. Simon, Tetrahedron **26**, 119 [1968].