

Mo-theoretische Versuche zur Vorhersage der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von E- und Z-Oximen

H. Sterk und H. Steininger

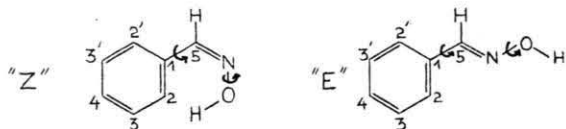
Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1685–1687 [1974]; eingegangen am 30. August 1974)

MO Theoretical Attempt for the Calculation of the Different ^{13}C Shifts of E- and Z-oximes

An attempt is made calculate the ^{13}C -shifts of E- and Z-Oximes from their σ_{Dia} and σ_{para} -shift term. The charge densities used in the shift terms are calculated by the CNDO/II-method. The theoretical assignment is verified by measuring the pseudocontact-shift of the E- and Z-Oxime with $\text{Pr}(\text{fod})_3\text{-d}_{27}$.

Bei der Betrachtung der ^{13}C -NMR-Spektren von Oximen, insbesondere dem E-Benzaldoxim und Z-Benzaldoxim* sowie dem 2-Brom-5-nitro-azetophennoxim in der E- und Z-Form fällt auf, daß sich die Lagen der chemischen Verschiebung der Kohlenstoffatome – sowohl derjenigen Kohlenstoffatome, an welchem die Oximgruppierung sitzt, als auch die Lage sämtlicher übriger vorhandenen C-Atome – in Abhängigkeit von der jeweiligen Form der geometrischen Isomeren charakteristisch unterscheiden¹. Die Unterschiedlichkeit, die hier zutage tritt, könnte am ehesten durch die Annahme erklärt werden, daß die verschiedenen Lagen im ^{13}C -NMR dadurch entstehen, daß im Falle der Z-Konfiguration das Oxim in der Art eines „Kondensierten Aromatensystems“ vorliegt und dadurch eine Struktur einnimmt, die dem Oxim eine dem Naphthalingerüst ähnliche Gestalt verleiht. Die E-Konfiguration stellt hingegen ein „linear substituiertes Aromatensystem“ dar.



Unter der Voraussetzung, daß diese Annahme zu Recht besteht, müßte man nun folgern, daß insbesondere die Ladungsdichte an den Kohlenstoff-

atomen 1, 5 durch die „quasi kondensierte Konfiguration“ erhöht wird und daß die erhöhte Ladungsdichte die Ursache für die unterschiedliche chemische Verschiebung darstellt. Rechnungen**, die über die Ladungsverteilung Informationen liefern sollen, haben nun tatsächlich erwiesen, daß sich die Ladungsdichte q der beiden C-Atome 1 und 5 in charakteristischer Weise in Abhängigkeit von der einzelnen Struktur verändern, wobei die Veränderung mit den spektralen Befunden konform geht (siehe Tab. 1, Spalten 1 und 5 sowie 4 und 8). Neben der Ladungsdichte könnte aber auch die Unterschiedlichkeit in der Bindungsordnung eine maßgebliche Rolle für die Verschiedenheit in der chemischen Verschiebung spielen. Um die Unterschiedlichkeit, die aus der Bindungsordnung resultiert, zu testen – sie müßte sich im σ_{para} -Glieder² niederschlagen –, ist eine getrennte Darstellung von $\sigma_{\text{para}} \equiv \sum_B Q_{AB}$ (Tab. 1) durchgeführt worden. Dabei zeigt sich keinerlei drastische Unterschiedlichkeit, so daß zur Erklärung ausschließlich der Ladungsdichteunterschied verbleibt. Eine Möglichkeit, obige Argumentation experimentell zu untermauern, besteht darin, die Oxime mit einem Shiftreagenz – es ist im vorliegenden Fall $\text{Pr}(\text{fod})_3\text{-d}_{27}$ *** verwendet worden – zu vermessen. Dabei sollten, den Modellen entsprechend,

Sonderdruckanforderungen an Dozent Dr. H. Sterk, Institut für Organische Chemie der Universität Graz, A-8010 Graz/Österreich.

* Die Nomenklatur entspricht dem IUPAC-Vorschlag (siehe dazu J. Org. Chem. **35**, 2849 [1970]).

** Zur Berechnung der Ladungsdichte $q \equiv \sum_{\mu=1}^4 (P_{\mu\mu})$ und der Bindungsordnungen ($P_{\mu\nu}$) ist die CNDO/II-Methode³ herangezogen worden. Die zur Berechnung verwendeten Geometrien stammen aus den „Interatomic Distances“⁴.

Die Rotationsmöglichkeit um die N–O-Bindung ist durch Berechnung der Oxime unter Vorgabe verschiedener Winkel und anschließender Mittelwertbildung simuliert worden.

*** $\text{Pr}(\text{fod})_3\text{-d}_{27}$: [tris-(1,1,1,2,2,3,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyl-4,6-octanedione- d_3 -7-praseodymium-6III)] kann, insbesondere wenn es nicht vor Feuchtigkeitszutritt bewahrt wird, die Isomerisierung von Z-Benzaldoxim zu E-Benzaldoxim hervorrufen, wie eigene Versuche gezeigt haben.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition „no derivative works“). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1.

Z-Benzaldoxim					E-Benzaldoxim			
Atom	q	$\sum_B Q_{AB}$	$\delta_{\text{ber.}}$	$\delta_{\text{gem.}}$	q	$\sum_B Q_{AB}$	$\delta_{\text{ber.}}$	$\delta_{\text{gem.}}$
1	3,933	2,66	135,6	130,7	3,921	2,66	135,7	131,6
2	4,035	2,52	125,8	130,7	4,035	2,52	125,8	128,4
3	3,963	2,51	124,9	128,3	3,972	2,51	125,9	125,8
4	4,010	2,52	126,5	129,8	4,010	2,52	126,5	129,8
5	4,350	2,53	123,1 *	146,3	4,313	2,53	123,5	150,2

Die Abschätzung der chemischen Verschiebung δ erfolgte nach:

$$\Delta\delta = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}}$$

$$\sigma_{\text{dia}} = \frac{e^2}{3 m c^2} \langle r^{-1} \rangle \equiv \frac{e^2}{3 m c^2} q \equiv \frac{e^2}{3 m c^2} \sum_{\mu=1}^4 P_{\mu\mu},$$

$$\sigma_{\text{para}} = - \frac{e^2 h^2}{2 m^2 c^2} \frac{1}{\Delta E} \sum_B Q_{AB} \equiv \frac{k e^2 h^2}{3 m^2 c^2} \frac{1}{\Delta E} \left(\frac{Z a}{a} \right)^3 \sum_B Q_{AB},$$

$$\sum_B Q_{AB}^2 = \frac{4}{3} (P_{x_{AA}}^\dagger + P_{y_{AA}} + P_{z_{AA}}) - \frac{2}{3} \sum_B (P_{x_{AB}} P_{y_{AB}} + P_{z_{AB}} P_{x_{AB}} + P_{y_{AB}} P_{z_{AB}})$$

$$+ \frac{2}{3} \sum_B (P_{z_A y_B} P_{y_A z_B} + P_{z_A x_B} P_{x_A z_B} + P_{x_A y_B} P_{y_A x_B}).$$

* Der relativ hohe Fehler resultiert aus der Nichtberücksichtigung von σ' (Doppelbindung) ca. $-10 \cdot 10^{-6}$ ppm.

$$\dagger P_{x_{AA}} \equiv P_{x_A x_A}.$$

die einzelnen C-Atome unterschiedliche Verschiebungen erfahren.

Wie aus Tab. 2 ersichtlich, lassen sich nur im Falle der Z-Struktur durch Zugabe des Praseodymkomplexes Shiftunterschiede erzeugen, während E-Oxime keinerlei Verschiebung beobachten lassen. Daneben fällt als charakteristische Verhaltensweise der einzelnen C-Atome auf, daß sich die Shiftänderungen für die Kohlenstoffe 1, 2, 5 im gleichen Rahmen bewegen. Das bedeutet, daß unter der Voraussetzung, daß der Pseudokontaktshift⁵ von einem Glied $(3 \cos^2 \Theta - 1/r^3)^5$ abhängig ist, der Metallkomplex über dem fiktiven CNO-Ring lokalisiert sein muß, nachdem sämtliche C-Atome, die diesen Ring formal umschließen, ungefähr denselben Shift erfahren. Im Falle des E-Oxims findet keinerlei chemische Verschiebung statt. Eine Erklärung könnte darin bestehen, daß hier nicht die über der gesamten Verbindung befindliche Elektronenwolke als komplexbildender Partner in Erscheinung tritt. Die Komplexbildung an der NO-Bindung scheint so geartet zu sein, daß Entfernung und Winkel nicht einmal am Oximkohlenstoff eine nennenswerte Verschiebung beobachten lassen.

Die diagnostische Seite dieses Ergebnisses ist durch die Unterscheidungsmöglichkeit für die isomeren Oxime geprägt. Drastische Verschiebungen beim Vermessen mit dem Lanthanidenkomplex zeigen an, daß es sich um ein Z-Oxim handelt. Drastische Verschiebungen sind dabei solche, bei denen sich die Lage der C-Atome um 3–5 ppm verschiebt. Da die üblichen spektroskopischen Bestimmungsmethoden^{6,7} immer mit einem relativen Unsicherheitsfaktor behaftet sind, sollte diese neue Methode einen deutlichen spektroskopischen Vorzug gegenüber den bislang bekannten Bestimmungsmethoden besitzen.

Die Messungen erfolgten auf einem HA-100D Varian-Kernresonanzspektrometer, welches von der Firma Digilab für die Aufnahme von ¹³C-NMR-Spektren modifiziert worden ist. Innerer Standard TMS. Die CNDO/II-Rechnungen sind auf der UNIVAC 494 des Grazer Rechenzentrums durchgeführt worden. Das Kernresonanzspektrometer samt ¹³C-Zusatz wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung Projekt Nr. 1259,1798 zur Verfügung gestellt. Die Oxime sind nach den literaturbekannten Vorschriften dargestellt worden.

Tab. 2. Messungen in CDCl_3 ; 2-Brom-5-nitroazetophenonoxim in $\text{DMSO}-d_6$. Die ^{13}C -Spektren von E- und Z-Benzaldoxim sind erstmalig von Levy¹ vermessen worden, unsere Werte stimmen mit obiger Arbeit überein. Sämtliche anderen Oxime sind erstmalig vermessen worden.

		^{13}C -Verschiebungen		^{13}C -Verschiebungen mit $\text{Pr}(\text{fod})_3\text{-}d_{27}$				^{13}C -Verschiebungen		^{13}C -Verschiebungen mit $\text{Pr}(\text{fod})_3\text{-}d_{27}$	
Z-Benzaldoxim ¹	1	130,7		1	129,6	4-Methylpropio-phenonoxim	1	127,8		1	127,8
	2	130,7		2	129,6		2	124,3		2	124,2
	3	128,3		3	128,2		3	121,2		3	121,1
	4	129,8		4	128,0		4	134,2		4	134,1
	5	146,3		5	142,1		5	155,5		5	154,4
E-Benzaldoxim ¹	1	131,6		1	130,5	Propiophenon-oxim	1	135,1		1	134,6
	2	128,4		2	128,3		2	128,2		2	128,2
	3	126,8		3	126,4		3			3	
	4	129,8		4	129,7		4			4	
	5	150,2		5	149,7		5	160,3		5	160,3
2-Methoxy-benzaldoxim	1	120,7		1	120,7	2-Brom-5-nitro-azetophenon-oxim	1	141,2			
	2	157,7		2	157,6		2	129,5			
	3	111,2		3	111,		3	135,1			
	4	131,1		4	131,0		4, 6	125,4	125,0		
	5	120,7		5	120,6		5	147,5			
	6	127,6		6	127,4		6				
	7	146,6		7	146,4		7	154,2			
2-Methoxyazeto-phenonoxim	1	126,6		1	125,3	2-Brom-5-nitro-azetophenon-oxim	1	138,3		1	135,1 133,1
	2	156,2		2	153,7		2	126,1		2	125,4 123,4
	3	111,0		3	110,8		3	132,4		3	132,2 130,2
	4, 6	129,8 128,9		4, 6	130,1 128,2		4, 6	122,8		4, 6	123,4 121,4
	5	120,3		5	120,8		5	141,2		5	138,5 136,5
	6			6			6			6	
	7	157,3		7	154,5		7	149,1		7	145,1 143,4
2-Hydroxyazeto-phenonoxim	1	130,8		1	132,5	2-Chlor-benzaldoxim	1	127,7		1	127,5
	2	159,1		2	159,2		2	133,7		2	133,6
	3, 5	119,0 116,9		3, 5	119,1 117,0		3, 5	126,9 126,8		3, 5	126,8 126,8
	4, 6	130,2 127,2		4, 6	130,6 127,3		4, 6	130,8 129,1		4, 6	130,9 129,7
	5			5			5			5	
	6			6			6			6	
	7	157,2		7	157,2		7	147,3		7	146,9
Azetophenon-oxim	1	136,2		1	136,2	2-Nitro-benzaldoxim	1	127,1		1	127,1
	2	127,0		2	126,9		2	137,1		2	137,1
	3	125,8		3	125,8		3	124,5		3	124,5
	4	128,1		4	128,0		4	130,0		4	130,0
	5	155,7		5	155,6		5	133,2		5	133,1
4-Methylazeto-phenonoxim	1	139,0		1	139,0		6	128,5		6	128,5
	2	128,9		2	128,9		7	146,7		7	146,7
	3	125,6		3	125,6						
	4	133,5		4	133,1						
	5	155,5		5	155,1						
4-Chlorazeto-phenonoxim	1	135,1		1	134,9						
	2	128,9		2	128,9						
	3	126,9		3	126,8						
	4	134,5		4	133,9						
	5	154,9		5	154,6						

¹ G. C. Levy u. G. L. Nelson, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, S. 131, John Wiley Inc., New York 1972.

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

³ J. A. Pople u. G. A. Segal, J. Chem. Phys. **44**, 3289 [1966].

⁴ Interatomic Distances, Special Publication 137s, 138s, Chemical Society, London 1958 und 1965.

⁵ H. Hart u. G. M. Love, Tetrahedron Letters **1971**, 625.

⁶ A. Palm u. H. Werbin, Can. J. Chem. **31**, 1004 [1953].

⁷ G. Slomp u. W. J. Wechter, Chem. and Ind. **1962**, 41.