

# Semiempirische SCF-LCAO-MO-Rechnungen als Zuordnungshilfe für $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen

H. Sterk und H. W. Schmidt

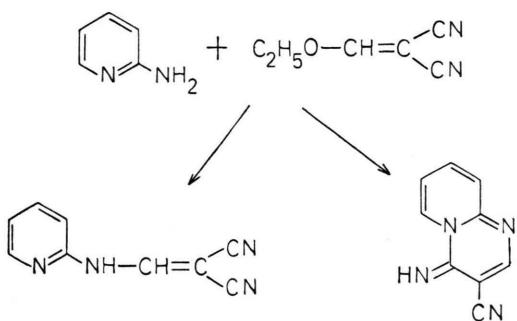
Institut für Organische Chemie, Universität Graz, Österreich

(Z. Naturforsch. **30 a**, 1185–1187 [1975]; eingegangen am 25. Juni 1975)

*Semiempirical SCF-LCAO-MO-calculations as an Aid for the  $^{13}\text{C}$ -shift Determination*

It has been shown that charge density- and bondorder values in different linear relationships can build up a basis for the calculation of  $^{13}\text{C}$ -chemical shifts. This could be an aid for the assignment of different  $^{13}\text{C}$  signals.

Die Reaktion von 2-Aminopyridin mit Äthoxy-methylenmalonsäuredinitril führt zu einer Substanz\*, für die zwei Strukturen formulierbar wären.



Die spektroskopische Festlegung der entsprechenden Formel erfolgt am günstigsten durch  $^{13}\text{C}$  NMR-Untersuchungen. Vermessung und Interpretation ergibt dabei zunächst, daß das Produkt die Struktur eines N-(pyridil)-aminomethylenmalonsäuredinitrils aufweist (2 Cyanogruppen durch  $^{13}\text{C}$ -Signale bei 115,0 und 112,2 ppm charakterisieren den Unterschied). Des weiteren findet man einen bemerkenswert hohen Shift für ein  $\text{sp}_2$  hybridisiertes C-Atom. Eine zweifelsfreie Zuordnung der beiden olefinischen C-Atome zu den beobachteten Frequenzen ( $\nu_1 = 53,6$ ,  $\nu_2 = 152,1$ ) ist dabei auf Grund der derzeitigen empirischen Kenntnisse über die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebung nicht möglich.

Untersuchungen über Korrelationen von chemischen Verschiebungen mit MO-Daten haben bis-

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

\* Darstellungsverfahren sowie Beschreibung von Homologen siehe H. Junek und H. W. Schmidt in Vorbereitung.

lang – problemabhängig – eine Reihe von linear funktionalen Zusammenhängen ergeben<sup>1–3</sup>. Obiges Zuordnungsproblem sollte als praktischer Testfall für die analytisch spektroskopische Verwendbarkeit solcher Ansätze diagnostische Bedeutung haben. Da die Vergleichsmessung von dimerem Malonsäuredinitril die C-Atome in derselben NMR-Region  $\nu_1 = 50,3$ ,  $\nu_2 = 162,0$  zeigt, wurde die Zuordnung der zwei charakteristischen olefinischen  $^{13}\text{C}$ -Atome an diesem System getestet \*\*. Die Grundlage für die Zuordnung der olefinischen C-Atome stellt die Ladungsdichte (berechnet nach dem MINDO<sup>4</sup>-, INDO<sup>5</sup>- und CNDO<sup>5</sup>-Verfahren) dar.

## Rechenansätze:

Ansatz 1<sup>3</sup>:  $\Delta\delta = 210,2 \Delta Q$ .

Eine Serie von 50 unterschiedlichen  $^{13}\text{C}$ -Atomen führt zu dieser korrelativen Verknüpfung zwischen den Ladungsdifferenzen  $\Delta Q$  und den Shiftunterschieden  $\Delta\delta$  (Bezugspunkt Benzol  $q_c = 4,0$ ).

Ansatz 2<sup>6</sup>:  $\delta_c = 244,1 - 46,4 q_c + 11,83 \sum_{i \neq j} R_{ij}^{-3} q_i$

Aus einer Reihe von 30 ungesättigten Verbindungen resultiert obige Regression, die direkt zu einem Wert für die chemische Verschiebung  $\delta_c$  führt. ( $R_{ij}$ : Abstand zwischen dem  $i$ -ten und  $j$ -ten Zentrum).

Ansatz 3:  $\sigma^{13}\text{C} = \sigma^{13}\text{C Dia} + \sigma^{13}\text{C Para}$ .

Durchrechnung von  $\sigma_{\text{Dia}}$  und  $\sigma_{\text{Para}}$  entsprechend der Pople'schen<sup>7</sup> Auf trennung der Ramsay-Formel für die gesamte chemische Verschiebung. Die Ladungs-

\*\* Die Wahl des Systems ist sachlich auch durch die Zahl der Atome bestimmt, da für dimeres Malodinitril ein minimaler aber kompletter Basissatz mit verschiedenen semiempirischen Verfahren leicht zugänglich ist.



und Bindeordnungswerte entstammen den semiempirischen Verfahren.  $\Delta E$  ist mit 10 eV,  $(1/r)^3_{2pz}$  mit 0,3 Å angesetzt.

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

$$\sigma_{\text{Para}} = - \frac{e^2 \hbar^2}{2 m^2 c^2} \langle r^{-3} \rangle_{2pz} \cdot \frac{1}{\Delta E} \sum_B Q^*_{AB}$$

$$* \sum_B Q_{AB} = \sum_B (P_{x_{AB}} P_{y_{AB}} + P_{x_{AB}} P_{z_{AB}} \dots)$$

### Ergebnis:

Ansatz	Zuordnung	Shiftdifferenz ber.	Shiftdifferenz gem.
1	richtig	60 ppm	112 ppm
2	richtig	22 ppm	112 ppm
3	richtig	20 ppm	112 ppm

### Diskussion

Sämtliche Ansätze geben die richtige Reihenfolge wieder. Der absolute Betrag der Differenz ist im empirischen Ansatz (1) am besten. Hier ist durch die Verwendung der Korrelation ein Fit des Ergebnisses vorweggenommen. Der allgemeine Ansatz (3) führt aber gleichfalls zu einer nennenswerten Differenz der Verschiebung, die – und dies stellt den Vorteil dar – völlig frei von korrelierenden Annahmen spektroskopischer Natur ist. Gleichzeitig ermöglicht letzterer Weg auch die Erfassung von Atomen, für die keine – im Sinne struktureller Ähnlichkeit – brauchbare Korrelation existiert, sofern die Bindungsverhältnisse der zu vergleichenden Atome nur einigermaßen ähnlich sind und die Bindungsordnungswerte mit den Nachbarn eine ausreichende Beschreibung des Bindungszustandes\* darstellen.

### Verifikation

Die Zuordnung der zwei C-Atome ist in der Folge durch Vermessen von Dimethyl-2-amino-1-cyano-1-propen-1,3-dicarbonsäureester – durch Variation des Substituenten – (konstante Lage des einen olefinischen C-Atoms während das zweite Atom seine

\* Vernachlässigung  $\sum_B Q_{AB}$ , wenn B kein Nachbar.

Frequenz um 20 ppm ändert; vgl. Tab. 1) bestätigt worden. Die Vermessung von 2-Amino-3-cyclohexyliden-1,1,3-tricyano-propen-1 zeigt die Konstanz der chemischen Verschiebung in ähnlich gebauten Systemen.

Tab. 1.  $^{13}\text{C}$  – Chemische Verschiebungen

				ppm
	1	53,6		
	2, 3	{ 112,2		
		{ 115,0		
	4	112,0		
	5	120,0		
	6	138,6		
	7	147,5		
	8	149,2		
	9	152,1		
	1	22,6		
	2	50,3		
	3, 4, 5	{ 112,3		
		{ 112,5		
		{ 113,5		
	6	162,0		
	1	39,3		
	2, 3	{ 49,8		
		{ 50,7		
	4	70,4		
	5	115,9		
	6	162,5		
	7, 8	{ 164,3		
		{ 164,5		
	1	23,3		
	2, 3	{ 25,4		
		{ 25,9		
	4, 5	{ 30,1		
		{ 32,7		
	6	50,1		
	7	98,4		
	8, 9, 10	{ 112,2		
		{ 112,7		
		{ 113,5		
	11	162,6		
	12	168,6		

Die Numerierung der C-Atome erfolgt ausschließlich nach steigender chemischer Verschiebung.

Die Berechnung der Ladungsdichte und Bindungsordnungswerte erfolgte auf einer UNIVAC 494 des Grazer Rechenzentrums. Zur Vermessung der  $^{13}\text{C}$ -

Spektren diente ein HA 100D-Kernresonanzspektrometer, modifiziert von der Firma Digilab. Proben-temperatur: 27°. C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> als externen Standard, die

<sup>13</sup>C-Verschiebungen sind auf TMS bezogen. Für die Bereitstellung der Geräte wird dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gedankt.

- <sup>1</sup> H. Sterk u. H. Holzer, Org. Magn. Res. **6**, 133 [1974].
- <sup>2</sup> H. Sterk u. H. Steininger, Z. Naturforsch. **29a**, 1685 [1974].
- <sup>3</sup> H. Günther u. G. Jikeli, Chem. Ber. **106**, 1863 [1973].
- <sup>4</sup> M. J. S. Dewar u. E. Haselbach, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 590 [1970].

<sup>5</sup> QCPE 141 et J. A. Pople u. G. A. Segal, J. Chem. Phys. **37**, 53 [1962].

<sup>6</sup> H. Sterk u. W. Fabian, OMR im Druck.

<sup>7</sup> J. A. Pople, J. Chem. Phys. **37**, 35 [1962] et ibid **37**, 60 [1962].