

# Versuche zur Berechnung der $^{13}\text{C}$ chemischen Verschiebung in mesoionischen Verbindungen

H. Sterk, J. J. Suschnigg und K. Thonhofer

Institut für Organische Chemie der Universität Graz

Attempts Concerning Calculations of  $^{13}\text{C}$ -chemical Shifts in Mesoionic Compounds

(Z. Naturforsch. 31 a, 793–795 [1976]; eingegangen am 30. April 1976)

The existence of a linear relationship the form  $Y = a x_1 + b x_2 + c$  between the charge density — calculated by semiempirical SCF—LCAO—MO—methods — and the  $^{13}\text{C}$ —chemical shifts of mesoionic compounds has been shown. An influence of substituents in pyridinium betaines on the chemical shift is not observable.

In früheren Arbeiten<sup>1, 2</sup> wurde an Hand linearfunktionaler Beziehungen zwischen semiempirisch berechneten Elektronendichten und der chemischen Verschiebung die Möglichkeit der Zuordnung von Resonanzlagen an  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  und  $^{13}\text{C}$  untersucht und festgestellt, daß, unter Berücksichtigung der dabei getroffenen Vereinfachungen, ein linearer Zusammenhang zwischen den berechneten und den gemessenen  $\delta$ -Werten besteht. Von einem Interesse ist nun die Frage, ob es möglich ist, diese linearen Zusammenhänge, insbesondere die Präferenz der Elektronendichte für die chemische Verschiebung, auch an mesoionischen Verbindungen zu formulieren.

Tab. 1.

$R_1$	$R_2$	$R_3$	$R_4$
iso-Propyl	Phenyl	Phenyl	Phenyl
H	Phenyl	Phenyl	Phenyl
Benzyl	Phenyl	Phenyl	Phenyl
Benzyl	Methyl	Phenyl	Phenyl
Äthyl	Phenyl	Phenyl	Phenyl
Methyl	Phenyl	Methyl	Phenyl
Methyl	Phenyl	Phenyl	Phenyl

Abb. 1.

Bei den in Abb. 1 (vergleiche auch Tab. 2) angeführten mesoionischen Verbindungen ist daher versucht worden, an Hand von simulierten Elektronendichteberechnungen (MINDO) eine Aussage über das Verhalten der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen an den verschieden substituierten Zentren 1, 2, 4 und 6 zu bekommen.

Um für die obigen Systeme eine geeignete Ausgleichsgerade zu erhalten, wurde zunächst für die in Tab. 3 angeführten geladenen Substanzen eine Re-

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

gressionsrechnung durchgeführt. Dabei zeigt eine eingehende Betrachtung dieser Moleküle, daß bei den Verbindungen h), i) und j) eine Bindung vollständig abgegeben wird. Da jedoch die Bindungsordnung eine entscheidende Rolle in der Berechnung des paramagnetischen Anteils  $\sigma_p$  der chemischen Verschiebung spielt, muß der Effekt des Verlustes einer Bindung hier ausführlicher diskutiert werden\*.

Wie aus der Theorie der Berechnung von chemischen Verschiebungen bekannt ist, hängt die gesamte Verschiebung  $\sigma = \sigma_{\text{Dia}} + \sigma_{\text{para}} + \sigma'$  von zwei Hauptkomponenten, dem dia- und dem paramagnetischen Term der Abschirmungskonstante, ab. In semiempirischen Berechnungen werden nun die beiden Erwartungswerte  $\langle r^{-1} \rangle$  und  $\langle r^{-3} \rangle$ , die signifikant sind für  $\sigma_{\text{Dia}}^{\text{AA}}$  und  $\sigma_{\text{para}}^{\text{AA}}$ , recht gut durch die Elektronendichte und die Bindungsordnung erfaßt. Die Erfassung von  $\sigma_{\text{para}}^{\text{AA}}$  durch die Elektronendichte muß aber an Systemen, bei denen ein Formalübergang von  $\text{sp}_3$  zu  $\text{sp}_2$  stattfindet (Verlust einer Bindung), fehlschlagen. Eine grobe Abschätzung für das Propyliumkation zeigt dies eindeutig.

Karplus und Pople gaben in einer ihrer Arbeiten<sup>3</sup> für die Berechnung von  $\sigma_p^{\text{AA}}$  nachstehende Näherungsformel an:

$$\sigma_p^{\text{AA}} = \text{const} \cdot \langle r^{-3} \rangle_{2p} [2 + 4/9(P_{ZAZB} + P_{ZAZC} + P_{ZAZD})].$$

Die Berechnung von  $\sigma_p^{\text{AA}}$  für die in Abb. 2 dargestellte Verbindung erfolgte daher mit nachfolgenden, das Problem vereinfachenden Annahmen. Für die Ermittlung von  $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$  wurde für die  $\pi$ -Elektronendichte der Wert 2 eingesetzt, während die Größen

\* Die Verbindung i) kann ausgeklammert werden, da der Verlust einer Bindung sicher durch den Sauerstoff zum Großteil aufgehoben wird und es sich auch nicht um einen formalen  $\text{sp}_3$ – $\text{sp}_2$ -Übergang handelt.



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 digitized 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.

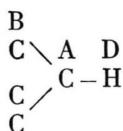


Abb. 2.

$P_{\text{ZAZB}}$  und  $P_{\text{ZAZC}}$  mit 1 im Gegensatz zu  $P_{\text{ZAZD}} = 0$  angenommen wurde<sup>4</sup>. Der damit errechnete Wert für  $|\sigma_p^{\text{AA}}|$  ergab sich zu  $232 \cdot 10^{-6}$ . Es zeigt sich damit, daß diese Größe nicht mehr durch eine semi-empirisch berechnete Elektronendichte erfaßt werden kann, sondern dieser Term additiv der aus der Elektronendichte berechneten Verschiebung hinzuzufügen ist. Das heißt, daß beim Propylkation der ganze Betrag addiert werden muß, während beim Tropyliumion nur 1/7 des Wertes addiert zu werden braucht, da sich bei letzterem der Effekt durch Delokalisation über das ganze Molekül ausbreitet.

Die Erfassung dieses Korrekturterms erfolgte in Form einer Ausgleichsrechnung mit zwei unabhängigen Variablen. Die mit dem Ansatz  $Y = a x_1 +$

Tab. 2. Experimentelle und berechnete  $\delta_{\text{C}}$ -Werte von mesomeren Pyrimidinbetainen (Abbildung 1).

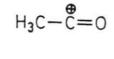
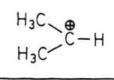
		Atom	$\delta_{\text{C}}^{\text{exp}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{ber}}$
1	$R_1 = \text{iso-Propyl}$	1	96,5	108,6
	$R_2 = \text{Phenyl}$	2	154,2	164,0
	$R_3 = \text{Phenyl}$	4	154,2	156,0
	$R_4 = \text{Phenyl}$	6	154,2	164,0
2	$R_1 = \text{H}$	1	81,0	103,8
	$R_2 = \text{Phenyl}$	2	156,0	163,4
	$R_3 = \text{Phenyl}$	4	157,0	155,4
	$R_4 = \text{Phenyl}$	6	156,0	163,4
3	$R_1 = \text{Benzyl}$	1	95,0	109,2
	$R_2 = \text{Phenyl}$	2	156,3	164,0
	$R_3 = \text{Phenyl}$	4	156,3	156,0
	$R_4 = \text{Phenyl}$	6	156,3	164,0
4	$R_1 = \text{Benzyl}$	1	92,7	108,6
	$R_2 = \text{Methyl}$	2	154,5	161,3
	$R_3 = \text{Phenyl}$	4	155,5	156,0
	$R_4 = \text{Phenyl}$	6	155,0	164,0
5	$R_1 = \text{Äthyl}$	1	95,1	109,7
	$R_2 = \text{Phenyl}$	2	156,3	162,8
	$R_3 = \text{Phenyl}$	4	155,5	155,5
	$R_4 = \text{Phenyl}$	6	156,3	162,8
6	$R_1 = \text{Methyl}$	1	88,0	108,6
	$R_2 = \text{Phenyl}$	2	157,0	162,9
	$R_3 = \text{Methyl}$	4	156,0	156,4
	$R_4 = \text{Phenyl}$	6	157,0	162,9
7	$R_1 = \text{Methyl}$	1	89,5	109,2
	$R_2 = \text{Phenyl}$	2	157,2	163,4
	$R_3 = \text{Phenyl}$	4	156,0	155,4
	$R_4 = \text{Phenyl}$	6	157,2	163,4

$b x_2 + c^{**}$  berechneten Koeffizienten ergaben sich zu:

$$\begin{aligned}
 a &= -53,21, \quad b = 0,847, \\
 c &= 337,96, \quad \text{SA}(Y) = 8,86 \text{ [ppm].}
 \end{aligned}$$

Berechnet man nun mit diesen Koeffizienten und den aus der Rechnung erhaltenen Elektronendichten für die in Tab. 2 angeführten mesoionischen Verbindungen die chemische Verschiebung und trägt sie in einem Diagramm gegen die gemessenen Verschiebung und trägt sie in einem Diagramm gegen die gemessenen Verschiebungen auf, so sieht man, daß ein linearer Zusammenhang gegeben ist. Wegen der geringen Differenzen ist jedoch eine Voraussage der durch verschiedene Substituenten unterschiedlichen Verschiebungen nur mit einer Abweichung von 8,86 [ppm] möglich. Daraus läßt sich aber — als weite-

Tab. 3. Experimentelle und berechnete  $\delta_{\text{C}}$ -Werte der für die Erstellung der Ausgleichsgeraden verwendeten Substanzen.

		Atom	$\delta_{\text{C}}^{\text{exp}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{ber}}$
Pyridin (a)		2	150,0	140,0
		3	124,5	119,9
		4	136,4	129,8
Pyridinkation (b)		2	142,0	141,1
		3	129,0	122,1
		4	148,3	134,5
Pyrazol (c)		2	134,0	137,9
		3	105,0	111,5
Pyrazolkation (d)		2	135,0	142,1
		3	109,0	118,6
Cyclopentadien (e)		2	132,2	123,5
		3	132,8	125,6
Cyclopenta-dienylanion (f)			102,0	119,9
Cycloheptatrien (g)		2	123,3	124,1
		3	129,8	125,4
		4	134,1	125,3
Tropyliumion (h)			155,4	154,7
Acetylcarbonium-ion (i)			150,3	162,6
Isopropylkation (j)			319,4	319,5

\*\*  $x_1$ : berechnete Elektronendichte am betrachteten Atom,  
 $x_2$ : paramagnetischer Korrekturterm.

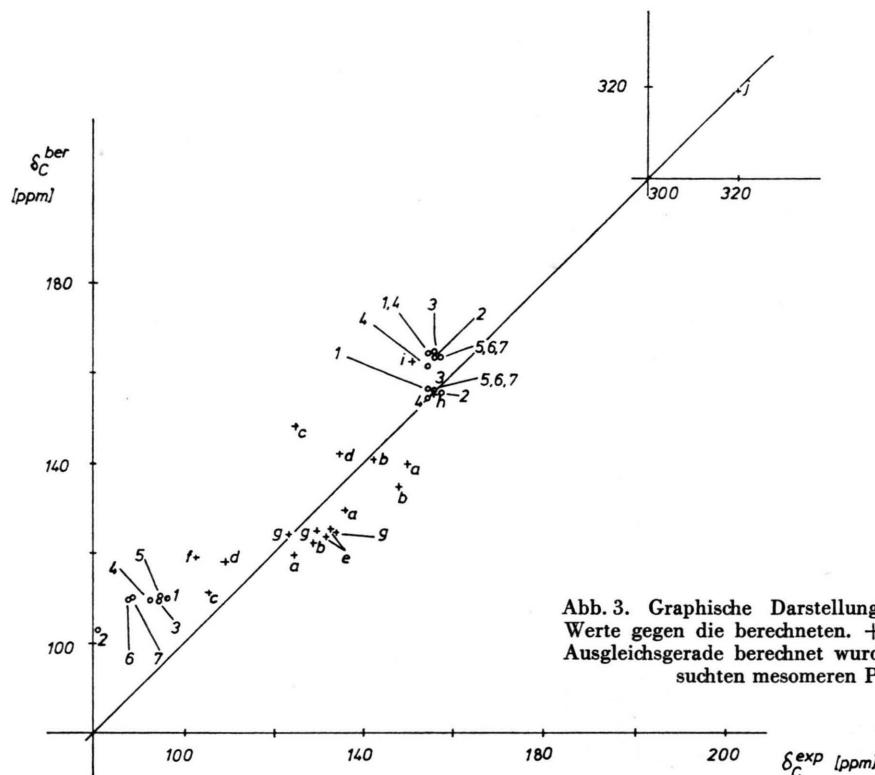


Abb. 3. Graphische Darstellung der experimentellen  $\delta_C$ -Werte gegen die berechneten. +:  $\delta_C$ -Werte, mit denen die Ausgleichsgerade berechnet wurde. ○:  $\delta_C$ -Werte der untersuchten mesomeren Pyrimidinbetaine.

res wesentliches Ergebnis — auch ableiten, daß der Grundkörper des mesoionischen Systems nur unwesentlich durch das Auswechseln von Substituenten beeinflußt wird. Dies bedeutet, daß ein Delokalisieren der Ladungsschwerpunkte in die entsprechenden Substituenten (z. B. Phenylrest) oder eine Erhöhung der Elektronendichte an den Ladungsschwerpunkten durch induktive Effekte (z. B. Methylgruppe usw.) nicht festgestellt werden kann. Experimentelle Messungen geeigneter Substanzen beweisen dieses Ergebnis.

### Experimenteller Teil

Die NMR-Messungen erfolgten auf einem HA-100 D-Kernresonanzgerät. Die Werte für die chemische Verschiebung sind auf TMS als innerer Standard bezogen. Die Meßtemperatur betrug 45 °C, die Konzentration der Lösung 0,1 bis 0,2 mol/l. Alle Rechnungen wurden am Rechenzentrum Graz auf einer UNIVAC 494 durchgeführt. Die Darstellung der in Tab. 2 angegebenen Pyrimidinbetaine wird gesondert veröffentlicht. — Für die Bereitstellung des HA-100 D wird dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gedankt.

<sup>1</sup> H. Sterk u. H. Holzer, Org. Magn. Resonance **6**, 133 [1974].

<sup>2</sup> H. Sterk u. W. Fabian, Org. Magn. Resonance **7**, 274 [1975].

<sup>3</sup> M. Karplus u. J. A. Pople, J. Chem. Phys. **38**, 2803 [1963].

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