

# Zur Berechnung der chemischen Verschiebung unter besonderer Berücksichtigung des paramagnetischen Terms

H. Sterk und J. J. Suschnigg

Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Z. Naturforsch. **32 a**, 1541–1543 [1977]; eingegangen am 11. Oktober 1977)

*Attempts to the Calculation of the Chemical Shift with Especial Consideration of the Paramagnetic Term*

The calculation of the paramagnetic term according to the Pople formalism of the chemical shift is expanded. The hitherto constant value of the energy gap between the ground state and the excited states is replaced by the value of the lowest lying excitation. This leads to a remarkably better differentiation of the paramagnetic terms of different compounds. The influence is shown on ethane, ethene and ethine.

Die Berechnung der chemischen Verschiebung basiert in der Regel auf der von Ramsay<sup>1</sup> aufgezeigten Formulierung der quantenmechanischen Erfassung des Feldeinflusses unter Verwendung der Störungstheorie. Die meisten durchgerechneten Beispiele<sup>2–5</sup> mit realistischen Molekülen verwenden aus Gründen der Rechenökonomie die von Pople<sup>6</sup> vorgeschlagene Formulierung der Ramsay-Formel oder zumindest Teile davon. Die Poplesche Formulierung im LCAO-Formalismus zerfällt durch Umformung in mehrere Teile, die ihrerseits plausiblen Effekten des Magnetfeldes auf die jeweilige Substanz zugeordnet werden und bei den verschiedenen Versuchen der Berechnung chemischer Verschiebungen teils unberücksichtigt teils bislang über Regressionen gewichtet verwendet worden sind.

## Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, für die Verbindungen Äthan, Äthen und Äthin eine im Sinne der Popleschen Formel komplette Berechnung ohne Verwendung eines regressiven Ausgleichs für die einzelnen Terme zu geben. Die Berechnung der einzelnen Terme soll dabei, soweit möglich und im Hinblick auf den nötigen numerischen Aufwand vertretbar, exakt durchgeführt werden.

## Durchführung der Rechnung

Die Berechnungen der einzelnen Terme erfolgte in verschiedenen energieoptimierten LCGO-Basen ([4s, 1p]C; 2sH) sowie ([7s, 3p]C; 3sH), sie ist für  $\langle 1/R \rangle$ , Nachbaratomeffekte und Ringstrom im

Detail bereits dargestellt worden und wird nur kurz angeschrieben:

- 1)  $\langle 1/R \rangle$  exakt<sup>7</sup>:  $\sigma_D^{AA} = e^2/3 m c^2 \sum P_{\mu\mu} \langle 1/R \rangle$ ,
- 2) Nachbargruppe<sup>7</sup>:  $\sigma^{AB} = + \sum_{\mu} \chi_{a\beta} (3 R_{Ba} R_{B\beta} - S_{a\beta} R_B^2) / 3 N R_B^5$ ,
- 3) Ringstrom<sup>8</sup>:  $- 3 e^2 a^2 H / 2 M c^2 R^3 \equiv - \mu / R^3$ .

Besondere Bedeutung liegt dem paramagnetischen Anteil zugrunde. Der Term dafür setzt sich aus mehreren schwierig bestimmbarer Größen zusammen.

$$\sigma_{AA}^P = - 2 e^2 h^2 / m^2 c^2 (1/\Delta E) \langle 1/R^3 \rangle \sum Q_{AB}.$$

Die Numerik zur Berechnung von  $\langle 1/R^3 \rangle$  und  $\sum Q_{AB}$  ist bekannt<sup>7</sup>. Dieser paramagnetische Term umfaßt aber auch – wie ersichtlich – das Glied „ $\Delta E$ “ \* als eine Folge der Störungstheorie. „ $\Delta E$ “ ist bislang, einem Vorschlag Poples<sup>6</sup> entsprechend, mit 10 eV angenommen und konstant gesetzt worden. Diese Vorgangsweise hat jedoch vor allem beim Vergleich unterschiedlich ungesättigter mit gesättigten Systemen entscheidende Nachteile. Es wird nämlich – wie aus den Formeln ersichtlich – durch keine der anderen Größen die Verschiedenheit der Systeme gravierend bewertet. Dadurch mangelt es jedoch beim Vergleich mehrerer unterschiedlicher Moleküle an einem Gegengewicht zur relativ starren molekularen Beschreibung des Ringstroms, der gleichfalls aber nicht immer gleichsinnig (Äthin) den Effekt der Ungesättigtheit beschreibt. Obige Schwierigkeit kann durch die Berechnung von „ $\Delta E$ “ umgangen werden. Ein günstiger Weg, wenigstens die untere

\* „ $\Delta E$ “ entspricht dabei dem aus der Störungstheorie stammenden Ausdruck  $\sum E_n - E_0$  und ist von Pople<sup>6</sup> der mittleren Energiedifferenz gleich gesetzt worden.



Grenze von „ $\Delta E$ “ zu erhalten, wird durch die IVO-Methode<sup>9</sup> aufgezeigt. Danach erhält man ohne Konfigurationswechselwirkung für den längstwelligen Übergang nachstehende Werte (zur Berechnung sind zusätzlich zur 7sC-, 3pC-, 3sH-Basis zwei 2p $\pi$ -Funktionen für die unbesetzten Orbitale verwendet worden).

Tab. 1.

Äthan (eV)	Äthen (eV)	Äthin (eV)	
8,63	10,3	7,45	längstwellige Anregung ber.
7,60	—	5,23–5,90 <sup>10</sup>	längstwellige Anregung gem.

Obzwar die Heranziehung nur der unteren Energieschranke zur Festlegung von „ $\Delta E$ “ kritisch erscheint — man würde sämtliche Konfigurationen benötigen —, ist der Weg, den „ $\Delta E$ “-Wert durch den Wert der jeweilig kleinsten Energie zu ersetzen, vernünftiger als für sämtliche Verbindungen — unabhängig vom Grad ihrer Ungesättigtheit\*\* — denselben Wert anzunehmen. Wie Versuche mit mehreren Energiedifferenzen — entsprechend IVO-Anregungen aus tieferen Niveaus — zeigen, werden durch die größeren Energiebeträge die paramagnetischen Verschiebungen nicht besser bestimmt.

Subsummierung aller berechneten Terme führt nunmehr zum nachstehenden Ergebnis (vergleiche auch die Abbildung). Die Werte der chemischen Verschiebung ohne „ $\Delta E$ “-Berücksichtigung sind zu Vergleichszwecken gleichfalls aufgeführt.

### Diskussion der Ergebnisse

Betrachtet man die Darstellung, so ist erkenntlich, daß die Rechnungen eine ausgezeichnete Vorhersage der chemischen Verschiebung der <sup>13</sup>C-Kerne

\*\* Pople<sup>11</sup> hat bei einer Abschätzung der chemischen Verschiebung von Äthan und Äthin 8 eV zur Beschreibung der Ungesättigtheit angenommen.

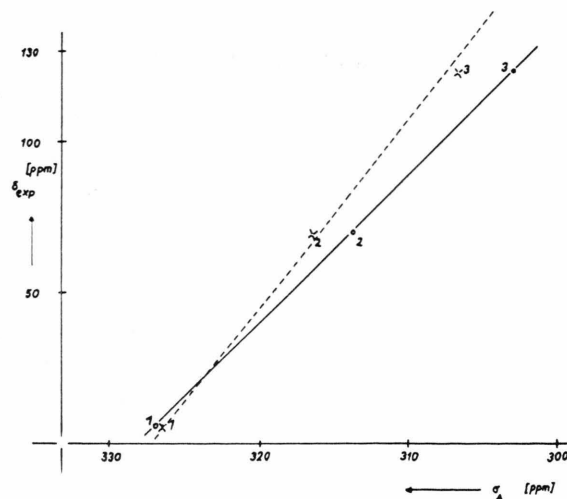


Abb. 1. Die berechnete chemische Verschiebung ist gegen die gemessene Verschiebung aufgetragen (O nach der IVO Methode berechnetes  $\Delta E$ , X mit 10 eV berechnete Shift-Werte). 1 = Äthan; 2 = Äthin; 3 = Äthen.

ermöglichen. Nach der Gaußschen Methode der Abweichungsquadrate kommt man zu einem Wert von 10 bei „ $\Delta E$ “-Berechnung, vergleichsweise ohne „ $\Delta E$ “-Korrektur zu 290. Da der numerische Aufwand, eingeschlossen die IVO-Methode, sich im vertretbaren Rahmen bewegen, kann der gesamten Vorgangsweise durchaus Verwendbarkeit im Rahmen der Spektroskopie zugebilligt werden. Gleichzeitig ist aber auch im Versuch den „ $\Delta E$ “-Wert zu erfassen, die Bedeutung dieser Größe (vergleiche auch Wolff und Radeaglia<sup>12</sup>) und ein brauchbares Verfahren für seine Näherung aufgezeigt worden.

### Experimentelles

Die Berechnungen (SCF-LCGO-ab initio-Verfahren sowie IVO-Methode) sind an der CYBER 74 des Wiener Rechenzentrums durchgeführt worden. Für die Bereitstellung des IVO-Programms sei Herrn Dozent Dr. R. Janoschek, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart, herzlich gedankt.

Tab. 2. Berechnung der chemischen Verschiebung, [(7s, 3p) C] [(3s) H] (2p) IVO LCGO Basis.

		$\sigma_D^{AA}$	$\Delta E = 10 \text{ eV}$	$\sigma_P^{AA}$ $\Delta E = \text{IVO min}$	$\sigma^{AB}$	Ring- strom	$\Sigma$ $\Delta E = 10 \text{ eV}$	$\Sigma$ $\Delta E = \text{IVO min}$
I	Äthan	323,17	−19,00	−18,45	22,42	—	326,59	327,14
II	Äthin	308,06	−22,96	−30,82	28,93	+ 7·6	321,62	313,99
III	Äthen	316,25	−24,97	−28,92	25,06	−10,0	306,34	302,39

- <sup>1</sup> N. F. Ramsay, Phys. Rev. **78**, 699 [1950].
- <sup>2</sup> H. Sterk u. H. Holzer, Org. Magn. Res. **6**, 133 [1974].
- <sup>3</sup> R. Janoschek, Z. Naturforsch. **25 a**, 1716 [1970].
- <sup>4</sup> J. B. Stothers, Carbon-13-NMR Spectroscopy, Academic Press, New York 1972.
- <sup>5</sup> M. J. S. Dewar u. J. Kelemen, J. Chem. Phys. **49**, 503 [1968].
- <sup>6</sup> J. A. Pople, J. Chem. Phys. **37**, 53 [1962]; J. Chem. Phys. **37**, 60 [1962] et M. Karplus u. J. A. Pople, J. Chem. Phys. **38**, 2803 [1963].
- <sup>7</sup> H. Sterk, W. Fabian, J. J. Suschnigg u. R. Janoschek, Org. Magn. Res. **9**, 389 [1977].
- <sup>8</sup> J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill Book Co., New York 1959.
- <sup>9</sup> S. Huzinaga u. C. Arnau, J. Chem. Phys. **54**, 1948 [1971].
- <sup>10</sup> G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules, D. Van Nostrand Company Inc., Princeton 1957.
- <sup>11</sup> J. A. Pople, Mol. Phys. **7**, 301 [1964].
- <sup>12</sup> R. Wolff u. R. Radeglia, Org. Magn. Res. **9**, 64 [1977].