

¹³C-NMR chemische Verschiebung phenylsubstituierter polycyclischer Kohlenwasserstoffe

W. Storek und J. Sauer

Zentralinstitut für physikalische Chemie der AdW der DDR, Berlin-Adlershof, DDR

und R. Stößer

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, DDR

Z. Naturforsch. **34a**, 1334—1343 (1979); eingegangen am 24. Juli 1979

¹³C-NMR Chemical Shift of Phenylsubstituted Polycyclic Hydrocarbons

¹³C-NMR spectra of tetracene, rubrene, 1,3,5-tri-, penta-, and hexaphenylbenzene are reported. The discussion also includes the already known ¹³C-NMR data for diphenyl, 9,10-diphenyl-, 9,10-dibenzyl-, and 9,10-dimethyl-anthracene [1] as well as toluene. On the basis of CNDO/2 calculations different influences (diamagnetic and paramagnetic term, anisotropic contribution, ring current effect, geometry) on the chemical shift are analyzed for diphenyl and within the row benzene through tetracene.

1. Einleitung

Die hochauflösende ¹³C-NMR-Spektroskopie läßt durch den Nachweis geringer Differenzen in der magnetischen Abschirmung von Kohlenstoffatomen detaillierte Einblicke in die Elektronenstruktur aromatischer Kohlenwasserstoffe erwarten. Das veranlaßte uns, einige methyl-, phenyl- und benzyl-substituierte Aromaten zu untersuchen. Ergänzend zu den bereits mitgeteilten ¹³C-NMR-Spektren [1] werden in dieser Arbeit die experimentellen Ergebnisse für Tetracen **T**, Rubren **R**, 1,3,5-Triphenyl-, Penta- und Hexaphenylbenzol **TPB**, **PPB** und **HPB** vorgestellt. Vertreter dieser Verbindungsklasse waren aus verschiedenen Gründen bereits mehrfach Gegenstand von NMR-Untersuchungen [2—6].

Während die Zuordnung auf Grund experimenteller Kriterien oder mittels Inkrementen analoger Verbindungen meist eindeutig ist, bedarf die Diskussion elektronischer Effekte quantenchemischer Beschreibungen. Die quantenchemischen Methoden können vom Ansatz her zu einem einheitlichen Verständnis der elektronischen Eigenschaften führen. Die Größe der interessierenden Systeme reduziert die praktikablen MO-Modelle auf die Allvalenzelektronennäherung z.B. in Form des CNDO/2-Verfahrens [7] in Verbindung mit einer entsprechend einfachen Variante der Störungsrechnung zur Ermittlung der magnetischen Parameter aus

der Wellenfunktion, wie sie z.B. von Pople [8, 9] vorgeschlagen wurde.

Daraus ergibt sich die Frage, ob das verwendete mit Näherungen behaftete Modell nun noch in der Lage ist, die für aromatische Kohlenwasserstoffe erwarteten feinen Effekte wiederzugeben. Nach Darstellung der experimentellen Resultate (Abschnitt 2) folgt deshalb im Abschnitt 3 eine Analyse der einzelnen Einflüsse auf die ¹³C-chemischen Verschiebungen der C-Atome im Diphenyl und in der Reihe der Acene Benzol **B**, Naphthalin **N**, Anthracen **A** und Tetracen **T**. Daran schließt sich eine Diskussion der Spektren der methylsubstituierten Verbindungen Toluol, 9,10-Dimethyl- und 9,10-Dibenzylanthracen **DMA** und **DBA** (Abschnitt 4) sowie der phenylsubstituierten Aromaten **TPB**, **PPB**, **HPB**, **DPA** und **R** (Abschnitt 5) an.

2. Experimentelles

2.1. Durchführung der Versuche

Die ¹³C-NMR-Spektren wurden mit der Fourier-Transform-Methode bei einer Resonanzfrequenz von 25,15 MHz sowohl mit ¹³C-{¹H}-Rauschentkopplung als auch mit der off-resonance-Technik, die zur Signalzuordnung beiträgt, aufgenommen.

Das benutzte Spektrometer JMM-PS 100/PFT 100 der Fa. JEOL Tokyo, Japan, war mit dem Datenerfassungs- und Verarbeitungssystem 1085 der Fa. NICOLET, Madison, USA, gekoppelt.

Je nach Konzentration der in Deuteriochloroform gelösten Proben wurden zwischen 200 bis 10000

Sonderdruckanforderungen an Dr. R. Stößer, Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, Bunsenstraße 1, DDR-108 Berlin, DDR.

0340-4811 / 79 / 1100-1334 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

Akkumulationen des FID (free induction decay) in 8 K Speicherplätzen des Rechners bei einer Wiederholzeit des 45° Anregungsimpulses von 3–4 s für eine Spektrenbreite von 5 kHz durchgeführt.

Das Deuteriumsignal des Lösungsmittels diene als Locksignal, während dessen ^{13}C -Signal als Sekundärstandard gegenüber dem Signal der üblichen Referenzsubstanz Tetramethylsilan [$\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_4) = 0$ ppm] mit $\delta(\text{CDCl}_3) = +76,95$ ppm festgelegt wurde.

Die Reinigung der Substanzen ist in [1, 10] beschrieben.

2.2. Resultate

Die Ergebnisse der ^{13}C -NMR-Untersuchungen sind in den Tab. 1 und 2 zusammengefaßt. Zur Zuordnung der Signale wurden deren relative Intensitäten (unter Beachtung des NOE-Einflusses), die Signalmultiplizitäten der off-resonance-Spektren, Inkrementberechnungen [11] und der Vergleich chemischer Verschiebungswerte der untersuchten Verbindungen untereinander herangezogen. Die verwendeten Inkremente wurden aus den angegebenen Verschiebungen für Diphenyl im Vergleich zu $\delta(\text{Benzol}) = 128,60$ ppm ermittelt.

Tab. 1. ^{13}C -NMR chemische Verschiebung δ [ppm] von Anthracen und Tetracen sowie Derivaten.

Atom	A	DMA ^a	DBA ^b	DPA ^c	Atom	T ^d	R
C-1	128,12	125,20	125,46	126,88	C-1	128,25	125,68
C-2	125,26	124,57	125,36	124,92	C-2	125,09	124,80
C-9	126,13	128,18	131,38	137,01	C-6	126,26	136,94
C-11	131,63	129,88	130,41	129,77	C-5	131,55	130,19
					C-7	130,28	129,07
C-1'			140,82	139,98			141,69
C-2'			128,42	131,23			132,08
C-3'			128,05	128,34			127,13
C-4'			125,87	127,38			126,50

^a $\delta(\text{CH}_3) = 14,10$; gegenüber Lit. [1] veränderte Zuordnung, vgl. [2, 3, 5].

^b $\delta(\text{CH}_2) = 33,76$; ? – Zuordnung von C-1 und C-2 könnte auch vertauscht werden.

^c Gegenüber Lit. [1] veränderte Zuordnung für die Atome C-1, C-2' und C-3' nach [5].

^d Weitere von uns nicht näher identifizierte Signale bei 129,41; 120,62; 117,43 und 116,36 ppm. Wegen der geringen Löslichkeit war eine Aufnahme von 188 000 scans bei 55°C und einer durch Zugabe von $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ verringerten Wiederholzeit des Anregungsimpulses von 1,2 s notwendig.

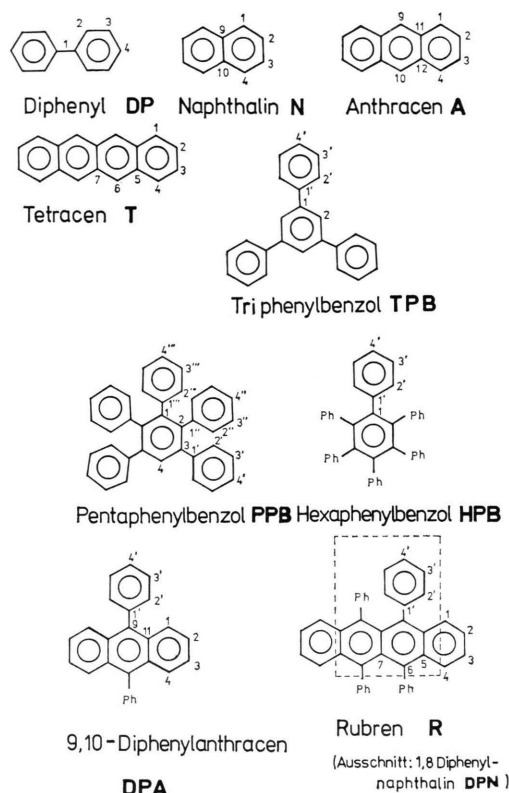
Tab. 2. ^{13}C -NMR chemische Verschiebung δ [ppm] phenylsubstituierter Benzole sowie Ergebnisse von Inkrementberechnungen^a.

Atom	DP Exp.	TPB		PPB			HPB	
		Exp.	Inkr.	Exp. ^b		Inkr.	Exp.	Inkr.
C-1	141,12	142,23	141,1	140,23		137,9	140,24	136,4
C-2	126,97	125,07	123,9	139,87		136,4	—	—
C-3	128,62	—	—	140,67		138,1	—	—
C-4	127,12	—	—	126,56 ^c		123,9	—	—
				C-X'	C-X''	C-X'''		
C-1'		141,01	141,1	139,19	141,60	141,65	141,1	140,58
C-2'		127,25	127,0	127,51	126,85	126,56 ^c	127,0	126,50
C-3'		128,76	128,6	129,86	131,43	131,28	128,6	131,36
C-4'		127,45	127,1	126,17	125,52	125,52	127,1	125,14

^a Abgeleitet von den angegebenen Werten für Diphenyl durch Vergleich mit $\delta(\text{Benzol}) = 128,6$ ppm.

^b Die drei Spalten für die Atome der Phenylsubstituenten gelten von links nach rechts für die einfach, doppelt und dreifach gestrichenen Atome im Formelbild.

^c Zuordnung wird durch die relativen Signalintensitäten gestützt.



Formel 1.

3. Diskussion elektronischer Effekte auf die chemische Verschiebung auf der Basis von CNDO/2-Berechnungen

Die am Ort eines Kernes A beobachtete chemische Verschiebung setzt sich bekanntlich [9] aus den lokalen diamagnetischen und paramagnetischen Beiträgen σ_d^A und σ_p^A vom Atom A, dem von lokalen Strömen an anderen Atomen verursachten Anisotropiebeitrag $\sum_{B \neq A} \sigma^{AB}$ und dem Ringstrombeitrag σ_{Ring}^A zusammen:

$$\sigma^A = \sigma_d^A + \sigma_p^A + \sum_{B \neq A} \sigma^{AB} + \sigma_{\text{Ring}}^A. \quad (1)$$

Die Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren auf Grundlage der ersten beiden Terme allein und unter Verwendung von Allvalenzelektronen-Wellenfunktionen, wie sie z.B. mit der CNDO/2-Methode [7] erhalten werden, hat sich für eine Vielzahl von Verbindungen als erfolgreich erwiesen [12]. Als Beispiele können die Arbeiten [13, 14] dienen. Die Berechnungen erfolgen dabei nach den Gleichungen

(z. B. [8, 13]):

$$\sigma_d^A = \frac{e^2}{12 m c^2 a_0} \sum_{\mu} P_{\mu\mu}^A Z_{\mu}, \quad (2)$$

$$\sigma_p^A = - \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2 a_0^3} (1,430 + 0,462 q_A) \cdot \sum_i^{\text{bes}} \sum_j^{\text{unb}} \frac{(C_i^A \times C_j^A)}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \sum_B (C_i^B \times C_j^B). \quad (3)$$

Z_{μ} ist die effektive Kernladungszahl und \mathbf{C} ist der Vektor der Koeffizienten der 2p-Atomorbitale:

$$\mathbf{C} = C_x \mathbf{i} + C_y \mathbf{j} + C_z \mathbf{k}. \quad (4)$$

Alle anderen Symbole haben die übliche Bedeutung.

Für die hier untersuchten reinen Kohlenwasserstoffe ist wegen der geringen Unterschiede z.B. in der Gesamtladung q_A der einzelnen Kerne nicht von vornherein klar, inwieweit die beobachteten Effekte durch derartige Berechnungen verständlich gemacht werden können.

Vergleicht man für **N**, **A** und **T** die berechneten Werte $\sigma_d^A + \sigma_p^A$ mit den experimentellen Verschiebungen (Tab. 3), so stellt man fest, daß mit Ausnahme der meso-Positionen (9 in **A** und 6 in **T**) qualitative Übereinstimmung besteht (Zuordnung für **T**). Das gleiche gilt für das Diphenyl (Tab. 4, Abbildung 1).

Um zu erfahren, inwieweit sich die Diskrepanzen durch zusätzliche Berücksichtigung bisher vernachlässigter Effekte verringern lassen, wurden die weiteren Glieder in Gl. (1) untersucht.

Die Berechnung des Anisotropiebeitrages ist mit geringem zusätzlichem Aufwand ebenfalls nach Pople [8] möglich. Die entsprechenden Werte sind in Tab. 3, Sp. 5, angegeben.

Auf Grund bestimmter Vernachlässigungen im Pople-Formalismus [8] sind Ringstromeffekte nicht enthalten, obwohl sie prinzipiell aus der berechneten Wellenfunktion zugänglich sind. Wir benutzen statt dessen für eine qualitative Abschätzung Werte aus der Literatur [16], die in π -Elektronennäherung berechnet wurden. Somit können die in Tab. 3, Sp. 6, angegebenen Zahlen lediglich als Basis für eine qualitative Diskussion dienen.

Schließlich müssen wir noch beachten, daß alle Berechnungen mit sogenannten Standardgeometrie-Modellen [7] ausgeführt wurden. Die Verwendung realistischer Strukturen könnte aber zu durchaus unterschiedlichen Änderungen der berechneten Ver-

Tab. 3. Unterschiedliche Einflüsse auf die ^{13}C -Abschirmungskonstanten (alle Werte sind auf die entsprechenden Werte für Benzol bezogen: $\sigma(\text{Benzol}) - \sigma(\text{X})$) und Vergleich mit experimentellen chemischen Verschiebungen für aromatische Kohlenwasserstoffe. Angaben in ppm.

Atom ^a	1 σ_d^b	2 σ_p^b	3 $\sigma_d + \sigma_p^b$	4 Geom. ^c	5 $\sum_{B \neq A} \sigma^{AB}{}^b$	6 σ_{Ring}^d	7 $\Delta\delta_{\text{exp}}^e$
2 N	-0,05	-0,17	-0,23	-0,29	-0,09	-0,15	-2,65
A	-0,05	-0,25	-0,30	-0,55	-0,12	-0,38	-3,34
T	-0,05	-0,28	-0,33	—	-0,13	-0,52	-3,51
1 N	-0,17	+0,41	+0,24	-0,19	+0,07	-0,63	-0,56
A	-0,17	+0,48	+0,31	-0,59	+0,07	-0,96	-0,48
T	-0,17	+0,49	+0,32	—	+0,07	-1,14	-0,35
9 N	+0,35	+1,56	+1,91	+1,47	+0,67	3,87	5,04
11 A	+0,32	+1,40	+1,72	+1,10	+0,58	4,07	3,03
5 T	+0,32	+1,30	+1,62	—	+0,56	3,91	2,95
7 T	+0,28	+1,34	+1,62	—	+0,51	4,52	1,68
9 A	-0,34	+1,17	+0,83	+0,39	+0,16	-0,80	-2,47
6 T	-0,25	+1,47	+1,02	—	+0,17	-1,03	-2,34

^a N Naphthalin, A Anthracen, T Tetracen.^b Absolutwerte für Benzol $\sigma_d = +64,82$; $\sigma_p = -90,27$; $\sigma_d + \sigma_p = 25,45$; $\sum \sigma^{AB} = 0,30$ ppm.^c $\sigma(\text{optimiert}) - \sigma(\text{Standard})$; für die optimierte Geometrie des Benzols erhält man $\sigma_d + \sigma_p = -24,95$ ppm.^d Die angegebenen Zahlen sind nicht absolut mit den Werten in Sp. 1–5 vergleichbar. Es handelt sich um π -Elektronenberechnungen aus [16].^e $\Delta\delta = -(\delta(\text{Benzol}) - \delta(\text{X}))$; $\delta(\text{Benzol}) = 128,6$ ppm.Tab. 4. Unterschiedliche Einflüsse auf die ^{13}C -Abschirmungskonstante für Diphenyl in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel im Vergleich zu Benzol und mit den experimentellen chemischen Verschiebungen^a.

Atom ^b	1 σ_d	2 σ_p	3 $\sigma_d + \sigma_p$	4 Geom.	5 $\sum_{B \neq A} \sigma^{AB}$	6 σ_{Ring}	7 $\Delta\delta_{\text{exp}}$
0° C-1	0,23	1,37	1,60	+0,54	-0,33	-0,96	12,52
C-2	-0,14	0,35	0,21	+0,11	-0,12	-0,54	-1,63
C-3	+0,02	0,30	0,32	+0,88	+0,02	-0,30	+0,02
C-4	-0,03	0,13	0,10	+0,31	+0,00	-0,26	-1,48
30° C-1	0,25	1,66	1,91	0,50	-0,41		
C-2	-0,12	0,25	0,13	-0,01	-0,11		
C-3	0,03	0,31	0,34	-0,27	+0,01		
C-4	-0,04	0,06	0,02	-0,21	0,00		
60° C-1	+0,30	2,11	2,41	+0,07	-0,33		
C-2	-0,13	0,11	-0,02	+0,21	-0,09		
C-3	+0,06	0,38	+0,44	+0,08	+0,01		
C-4	0,08	-0,08	-0,16	+0,19	+0,02		
85° C-1	+0,32	2,30	2,62	+0,52	-0,31		
C-2	-0,14	+0,03	-0,11	+0,26	-0,08		
C-3	+0,08	0,42	0,50	+0,76	0,00		
C-4	-0,10	-0,15	-0,25	+0,55	+0,02		

^a Die Art der Darstellung entspricht völlig der Tabelle 3.^b Es ist auch der Verdrillungswinkel θ angegeben.

schiebung für die einzelnen Positionen führen. Wir haben deshalb die mit einem CNDO/2-Gradientenverfahren bestimmten Gleichgewichtsstrukturen für N und A [17] sowie für Diphenyl und Toluol [18] zur Berechnung der chemischen Verschiebung herangezogen. Die entsprechenden Änderungen der chemischen Verschiebung sind ebenfalls in den Tab. 3 und 4 angegeben.

Die Tab. 3 macht deutlich:

1. Die Beiträge zur relativen Verschiebung, bezogen auf Benzol, sind alle in vergleichbarer Größenordnung. Für die quaternären C-Atome sind alle Effekte am größten und positiv, so daß die Lage bei niedrigstem Feld verständlich bleibt.

2. Die sich entgegen dem Experiment aus den berechneten Werten für $\sigma_d + \sigma_p$ ergebende Lage der Signale für die meso-Positionen (9-A, 6-T) zwischen den Signalen der Atome C-1 und denen der quater-

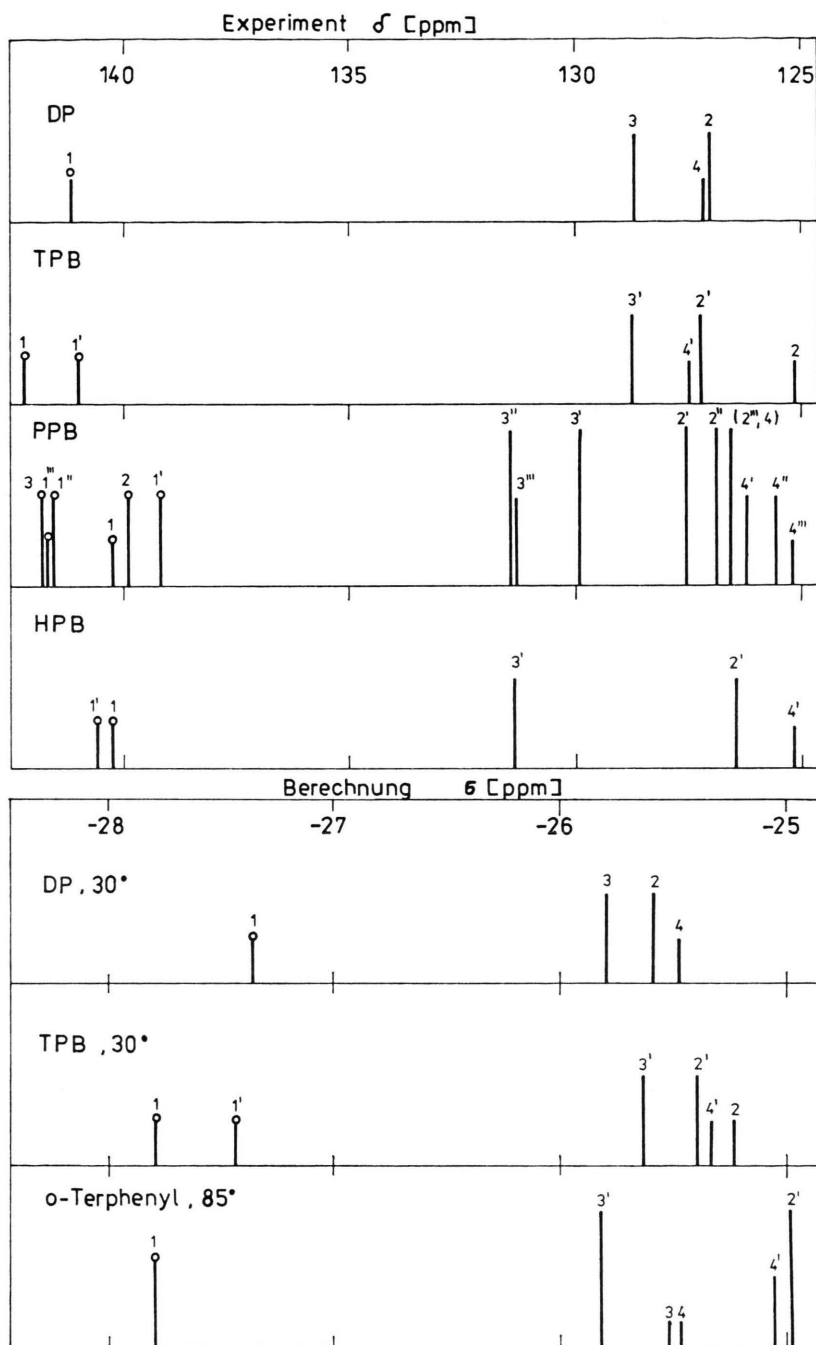


Abb. 1. Experimentelle ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen für Diphenyl, 1,3,5-Triphenylbenzol, Penta- und Hexaphenylbenzol (vgl. Tab. 2) und berechnete Abschirmungskonstanten für Diphenyl (30°), 1,3,5-Triphenylbenzol (30°) und o-Terphenyl (85°). PPB: Signal 3 liegt zwischen Signal 1' und 1 (vgl. Tabelle 2)

nären C-Atome (9-N, 11-A, 5-T, 7-T) bleibt unverändert. Der Einfluß des Ringstromes bewirkt zwar eine Verschiebung des Signals der meso-Positionen weg von dem des quaternären C-Atoms hin zum C-1, aber da dieser Einfluß auf das Signal C-1 und das der meso-Position von vergleichbarer Größe ist

($-0,96$ und $-0,80$ bzw. $-1,14$ und $-1,03$), erfolgt keine Einstellung der experimentellen Folge der Signale für diese Atome.

Dieser Effekt bleibt also im Rahmen der benutzten Modells unverständlich. Auch beim Diphenyl (Tab. 4) bewirken die zusätzlich zu $\sigma_d + \sigma_p$ berück-

sichtigten Einflußgrößen keine Verbesserung der Übereinstimmung mit dem Experiment, z.B. was die Reihenfolge der Signale für die Atome C-2 und C-4 betrifft. Generell muß festgestellt werden, daß die Unterschiede in der chemischen Verschiebung der zweifach gebundenen C-Atome in aromatischen Kohlenwasserstoffen vielen kleinen Einflußgrößen unterliegen, die teilweise entgegengesetzte Vorzeichen aufweisen und zu Gesamtdifferenzen zwischen den einzelnen Positionen in der Größenordnung von 1 ppm führen.

Jeglicher Versuch, die Diskussion der chemischen Verschiebungen konjugierter Kohlenwasserstoffe allein auf einzelne Einflußgrößen aufzubauen, erscheint deshalb bedenklich. So ist in Anbetracht der dargelegten Resultate ein Schema, das ausschließlich Ringstromeffekte beachtet, wie z.B. in [19], nur mit großer Vorsicht anzuwenden.

Mit der Frage nach der Zuordnung derart eng beieinander liegender Signale ist das Modell offensichtlich überfordert. Zu dieser Schlußfolgerung muß man auch gelangen, wenn man bedenkt, daß die vielen Berechnungsvarianten [20], die im abgesteckten Bereich noch möglich sind, zu Ergebnissen führen, deren Schwankungen in der oben diskutierten Größenordnung liegen. Wir haben deshalb bewußt auf Anpassung der berechneten Werte, z.B. durch Skalierung des paramagnetischen Beitrages verzichtet. Andererseits zeigen sich Möglichkeiten, zu Trendaussagen zu gelangen, die bei Vergleich mit analogen Systemen eine Zuordnungshilfe sein können (siehe das Beispiel des Tetracens).

4. 9-Methyl-, 9,10-Dimethyl- und 9,10-Dibenzylanthracen

Methylsubstituierte Aromaten wurden bereits eingehend mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht (Benzole und Naphthaline [4], Anthracene [2, 3]). Die vorgeschlagenen teilweise recht parameterreichen Inkrementsysteme (z.B. [3, 4]) erlauben innerhalb der Anwendungsgrenzen (Verbindungen mit peri-Wechselwirkungen werden nicht beschrieben [3]) eine relativ genaue Berechnung der chemischen Verschiebungen, tragen aber wenig zum Verständnis der elektronischen Effekte bei. Der wenig erfolgreiche Versuch der Korrelation mit Atomladungen aus Allvalenzelektronenrechnungen [3] veranlaßte uns dazu, einige weitere Einflüsse auf die Abschirmungskonstante zu untersuchen.

Betrachtet man zunächst die Resultate für Toluol (Tab. 5) bezogen auf Benzol, so ergibt sich nach den Berechnungen gegenüber den experimentellen Werten eine zu geringe chemische Verschiebung für das p-C-Atom im Vergleich zum α -C-Atom. Diese auch für das 9-Methylantracen beobachtete Erscheinung wollen wir im folgenden kurz als „para-Effekt“ bezeichnen. Das sich ergebende falsche Vorzeichen für die relative chemische Verschiebung der meta-Position wiegt weniger schwer, da sie absolut genommen viel kleiner ist. Die Verwendung optimierter Geometrien verringert die Diskrepanzen, ohne sie jedoch aufheben zu können. Auch veränderte Parametrisierungen des MO-Verfahrens in Verbindung mit einem anderen Störungsansatz [15] können die auftretenden Probleme nicht beseitigen. Tabelle 6 verdeutlicht eine weitere Unzulänglichkeit des verwendeten Modells. Die starke Verschiebung des Signals der 1-Position (in *peri*-Stellung zur Methylgruppe) zu höherem Feld spiegelt sich in keiner Weise in den Berechnungen wider, die einen sehr geringen Effekt in entgegengesetzter Richtung voraussagen. Ähnliches, wenngleich in abgeschwächter Form, ist für die 11-Position zu beobachten. Wir möchten diesen Befund kurz „peri-Effekt“ nennen. Es ist nun zu diskutieren, welche Vernachlässigungen innerhalb des verwendeten theoretischen Modells diese Effekte bewirken. Der „peri-Effekt“ wird gewöhnlich auf sterische Ursachen zurückgeführt [2, 21]. Infolge sterischer Hinderungen zwischen den Protonen in *peri*-Stellung und denen der Methylgruppe wird eine Polarisation der C-H-Bindung angenommen, die zu einer Erhöhung der Elektronendichte an den entsprechenden C-Atomen führt [21]. Gegen diese Annahme sprechen zwei Gründe. Der erste, phänomenologische, ergibt sich aus der Tatsache, daß der Effekt zwar abgeschwächt, aber deutlich auch für die protonenfreien quaternären Atome C-11 beobachtet wird. Zum zweiten sollten Polarisations-effekte infolge der Elektronenabstoßung benachbarter H-Atome („sterische“ Hinderung) durch die berechnete Wellenfunktion (CNDO/2-Verfahren) erfaßt werden und müßten sich dann auch in der berechneten Abschirmungskonstante widerspiegeln. Es bietet sich an, diesen „peri-Effekt“ mit einer ungenügenden Beschreibung von „through-space“-Effekten insbesondere bei der Berechnung der Abschirmungskonstanten aus der Wellenfunktion zu erklären, da der Poplesche Ansatz Mehrzentren-

Tab. 5. Berechnete ^{13}C -NMR-Abschirmungskonstanten σ und experimentelle chemische Verschiebungen $\Delta\delta_{\text{exp}}$ für Toluol und die Benzylgruppe in **DBA**^a bezogen auf die entsprechenden Werte für Benzol [ppm].

Atom	Standardgeometrie			Opt. Geom. ^b Lit. [15] ^c		$\Delta\delta^{\text{d}}$ Exp.	Benzylsubst. in DBA ^a	
	σ_{d}	σ_{p}	$\sigma_{\text{d}} + \sigma_{\text{p}}$	$\sigma_{\text{d}} + \sigma_{\text{p}}$			Exp. $\Delta\delta^{\text{e}}$	$\sigma_{\text{d}} + \sigma_{\text{p}}$
CH₃	−0,41	−17,58	−17,99	−16,53	−114,2	−107,18	−94,84	−17,56
C-1	+0,41	+1,85	+2,26	+2,12	+9,1	+9,20	+12,22	+3,14
C-2	−0,15	+0,34	+0,19	+0,55	+0,1	+0,70	−0,18 [?]	−0,37
C-3	+0,05	+0,31	+0,36	+0,10	+1,8	−0,08	−0,55 [?]	+0,51
C-4	−0,07	−0,11	−0,18	−0,18	−0,3	−2,95	−2,73	−0,65

^a 9,10-Dibenzylantracen. ^b Optimierte Geometrie [18].^c INDO-Verfahren mit rejustierten Parametern in Verbindung mit finiter Störungsrechnung.^d Lit. [23]. ^e Lit. [1].Tab. 6. Der Einfluß von Methyl- und Benzylsubstitution auf die ^{13}C -chemische Verschiebung der Anthracenpositionen.

Atom	Experiment ^a				Berechnung ^b			
	MA ^{c, d}		DMA	DBA	MA ^c		DMA	DBA
C-2	−0,3	(C-3: −0,7)	−0,69	+1,10	−0,04	(C-3: +0,10)	+0,06	+0,08
C-1	−3,9	(C-4: +0,5)	−2,92	−2,66	+0,20	(C-4: −0,04)	+0,16	+0,15
C-9	+3,5	(C-10: −1,9)	+2,05	+5,25	+2,19	(C-10: −0,40)	+1,78	+2,34
C-11	−1,9	(C-12: −0,6)	−1,75	−1,22	−0,15	(C-12: +0,18)	+0,06	−0,02

^a Daten aus Tabelle 1.^b Bezogen auf folgende Werte für Anthracen: C-1 25,76; C-2 25,15; C-9 26,28; C-11 27,17.^c 9-Methylantracen. ^d Lit. [3].

integrale für die magnetischen Wechselwirkungen vernachlässigt. Ein erster Schritt zur Untersuchung des Einflusses von Mehrzentrenintegralen [22] erlaubt noch keine Schlüsse auf die hier vorliegende Problematik.

Demgegenüber muß wegen des wesentlich größeren Abstandes zwischen den betroffenen C-Atomen eine andere Erklärung für den „para-Effekt“ gefunden werden. Wir führen ihn auf eine ungenügende Wiedergabe des Substituenteneinflusses auf die para-Position in der CNDO/2-Näherung zurück.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß das Verständnis der ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen methylsubstituierter Aromaten auf der Grundlage von Allvalenzelektronen-Wellenfunktionen erschwert ist durch eine ungenügende Berücksichtigung von „through-space“ Effekten und para-Substituenteneinflüssen. Weder durch die Verwendung optimierter Geometrien noch durch die bisher bekannten alternativen Varianten zur Pople'schen Theorie wird — wie das Beispiel des Toluols zeigt — eine Verbesserung der Situation erreicht.

5. Phenylsubstituierte Aromaten

5.1. Phenylsubstituierte Benzole

In Abb. 1 sind die Ergebnisse für die phenylsubstituierten Benzole veranschaulicht. Für **TPB** ist keine nennenswerte gegenseitige sterische Beeinflussung der Substituenten zu erwarten. Deshalb erscheint die Annahme gerechtfertigt, daß die Phenylgruppen etwa im gleichen Maße verdreht sind wie im Diphenyl, und die Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen für die C-Atome der Substituenten verglichen mit Diphenyl überrascht nicht. Auch die Berechnungen spiegeln die beobachteten Trends gut wider, so z.B. die Verschiebung des Signals C-1 zu niederem und des Signals C-2 zu höherem Feld, wenn man vom Diphenyl zum **TPB** übergeht. Der bei den Berechnungen für beide Verbindungen angenommene Verdrehungswinkel von 30° liegt im erwarteten Bereich für den Verdrehungswinkel des Diphenyls in Lösung [24]. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Resultaten berechtigt

somit zu der Annahme, daß zumindest in Lösung die Verdrillung im **TPB** der im Diphenyl entspricht.

Die starken sterischen Zwänge, die durch benachbarte Phenylsubstituenten entstehen, führen dazu, daß die Signale C-2' und C-3' auseinander-rücken und C-1 und C-1' ihre Reihenfolge vertauschen. Das ist besonders deutlich am Spektrum des **HPB** zu erkennen. Die große Zahl von Signalen für **PPB** ist durch drei nicht-äquivalente Phenylsubstituenten erklärbar (vgl. Formelbild). Da für **PPB** und **HPB** wegen der Limitierung des verwendeten CNDO/2-Programms [25] auf 153 Atomorbitale keine Berechnungen durchgeführt werden konnten, wurde als einfachstes Modell mit orthoständigen Phenylsubstituenten o-Terphenyl berechnet. Es wurde eine für **PPB** und **HPB** zu vermutende hohe Verdrillung von 85° angenommen. Die Berechnungen machen die genannten Effekte verständlich. Um die Auswirkung der höheren Verdrillung von direkten elektronischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Substituenten trennen zu können, wurden die Verschiebungen zusätzlich aus den für Diphenyl bei einer Verdrillung von 85° berechneten Verschiebungen nach dem Inkrementensystem ermittelt. Dabei ergeben sich qualitativ die gleichen Effekte, obgleich nicht in so starkem Maße wie bei der direkten Berechnung von o-Terphenyl. Die Erhöhung der Verdrillung und die direkten Wechselwirkungen zwischen den Substituenten beeinflussen die Elektronenstruktur also in gleicher Weise.

5.2. 9,10-Diphenylanthracen und Rubren

Direkte Strukturinformationen über diese Moleküle in Lösung sind nicht verfügbar. Die Analyse spektroskopischer Daten ergibt für den Verdrillungswinkel der Substituenten Schätzwerte von 60° für **DPA** [5, 28] und von nahe 90° für Rubren [5, 26]. Die ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen (Tab. 7) weisen beim Rubren im Vergleich zum **DPA** oder **DP** auf größere Veränderungen in der Elektronenstruktur sowohl des Grundkörpers als auch des Substituenten hin. Es gibt jedoch keine qualitativen Unterschiede zwischen Rubren und **DPA**. Auffällig in Anbetracht der Hochfeldverschiebung für das Atom C-2' beim **DP** ist die Verschiebung zu niedrigerem Feld bei **DPA** und Rubren für dieses Atom. Die für **DPA** mit einem angenommenen Verdrillungswinkel von 60° durchgeführten Berechnungen geben keinerlei Hinweis auf einen derartigen Effekt. Andererseits werden die signifikanten Verschiebungen zu niedrigerem Feld für die Atome C-9 und C-1' sowie die geringen Einflüsse für die anderen Atome vernünftig beschrieben. Bei der berechneten Verschiebung für C-2' scheint es sich um eine weitere Unzulänglichkeit des benutzten Modells, ähnlich wie für die methylsubstituierten Verbindungen beobachtet, zu handeln, für die wir die gleichen Ursachen vermuten: mangelhafte Beschreibung von „through-space“-Effekten bei der Berechnung der Verschiebung aus der Wellenfunktion. Da Rubren wegen seiner Größe nicht berechnet werden konnte, benutzen wir als Modell

Tab. 7. Einfluß der Phenylsubstitution auf die ^{13}C -chemische Verschiebung der Atome des Grundkörpers (Anthracen, Tetracen) und die Substituentenatome.

Atom	Experiment			Berechnung ^d		
	DP ^a	DPA ^b	R ^c	DP (60°) ^a	DPA (60°) ^b	DPN (85°) ^e
C-1		-1,24	-2,57		0,15	
C-2		-0,34	-0,29		0,08	
C-9		10,88	C-6 10,68		2,08	C-6 2,83
C-11		-1,86	C-5 -1,36		-0,06	C-5 —
			C-7 -1,23			C-7 -0,51; 0,53
C-1'	12,52	10,38	13,09	2,41	3,37	3,94
C-2'	-1,63	2,63	3,48	-0,02	-0,24	0,62; 1,13
C-3'	0,02	-0,26	-1,47	0,44	0,15	1,38; 1,93
C-4'	-1,48	-1,22	-2,10	-0,16	-0,33	0,93

^a Bezogen auf Benzol.

^b Bezogen auf Anthracen bzw. Benzol.

^c Bezogen auf Tetracen bzw. Benzol.

^d In Klammern ist der Verdrillungswinkel angegeben, für den die Berechnung erfolgte.

^e 1,8-Diphenylnaphthalin, bezogen auf Naphthalin bzw. Benzol.

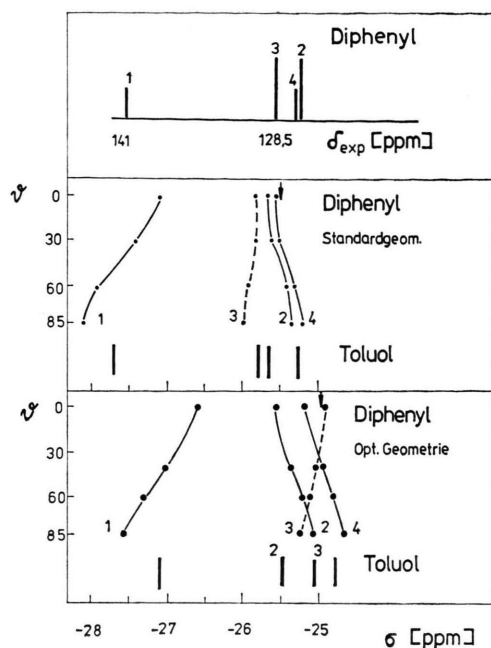


Abb. 2. CNDO/2-Berechnung der ^{13}C -Abschirmungskonstanten für Diphenyl in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel und im Vergleich zu Toluol. Der Pfeil gibt die berechnete chemische Verschiebung für Benzol an. Im oberen Teil der Abbildung sind die experimentellen Werte für Diphenyl dargestellt.

für zwei benachbarte hochverdrillte Phenylsubstituenten das 1,8-Diphenylnaphthalin **DPN**. Es wurde ein Verdrillungswinkel von 85° angenommen. Vorausgesetzt, die Verhältnisse im **DPN** sind typisch für Rubren, fällt zweierlei auf: Die Verschiebung zu niederem Feld für C-2' wird zwar in der richtigen Richtung, aber quantitativ unzureichend erfaßt. Das ordnet sich in das beim **DPA** gewonnene Bild ein. Für C-3' und C-4' werden konträr zum Experiment und zur Berechnung für **DPA** signifikante Niedrigfeldverschiebungen berechnet. Dabei könnte es sich um Folgen geometrischer Abweichungen der Anordnung der Phenylringe von den angenommenen Strukturen, z.B. nichtparallele C-1'-C-4'-Achsen, oder von Bewegungsvorgängen (s. [5] und die dort angegebene Literatur) handeln.

6. Vergleich und Schlußfolgerungen

Auf Grund spektroskopischer Parameter, die entweder das gesamte Molekül betreffen (UV [28],

PES [29]) oder die spezifisch für protonentragende C-Atome sind (EPR-Kopplungskonstanten [5, 28, 30]) ist geschlossen worden, daß die Elektronenstruktur der Grundkörper in methyl- und phenylsubstituierten Aromaten keinen signifikanten Veränderungen unterliegt. Mit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie ist es möglich, individuelle Veränderungen der Elektronenstruktur aller im Molekül vorhandenen C-Atome zu registrieren. Betrachtet man dabei zunächst den Grundkörper, so ist nur für das unmittelbar von der Substitution betroffene Atom ein deutlicher Effekt festzustellen (ca. 10 ppm). Interessanterweise ist er bei Phenylsubstitution größer, als wenn eine Methyl- oder Benzylgruppe eingeführt wird (2–5 ppm, Tab. 5), wohingegen die p-Bande im UV-Spektrum [28] und das erste Ionisierungspotential [29] in diesem Fall eine schwächere Beeinflussung der Elektronenstruktur anzeigen. Dieser Sachverhalt wird auch durch den Vergleich der Rechenergebnisse für Diphenyl mit denen für Benzol und Toluol (Abb. 2) belegt. Nur für die direkt von der Substitution betroffene Position resultiert eine deutlich vom Wert für Benzol verschiedene chemische Verschiebung; diese ist außerdem den stärksten Veränderungen bei Änderung der Verdrillung unterworfen. Für hohe Verdrillungen ab etwa 50° wird die Niedrigfeldverschiebung des Toluols übertroffen. Andererseits scheint die chemische Verschiebung der 1-Position im **DPA** und Rubren stark von der Verdrillung abhängig zu sein, und sie erreicht erst beim hochverdrillten Rubren Werte von 2–3 ppm, die für **DMA** charakteristisch sind (Tabelle 6, 7). Die Elektronenstruktur hochverdrillter Systeme (z.B. **PPB**, **HPB**) wird in qualitativ gleicher Weise von der Verdrillung und von den direkten Wechselwirkungen zwischen benachbarten (ortho-ständigen) Phenylringen beeinflusst.

Die Bedeutung der quantenchemischen Berechnungen der Abschirmungskonstante für aromatische Kohlenwasserstoffe liegt in Beiträgen zur Analyse der experimentellen Resultate und in einigen Fällen zur Zuordnung; auf eine einheitliche Berechnung dieser Größen mit den zur Verfügung stehenden Methoden ist wegen der vielen kleinen zur Verschiebung beitragenden Effekte und den aufgezeigten Unzulänglichkeiten der Verfahren nicht zu hoffen.

- [1] R. Stößer, M. Graf, H. Köppel u. W. Storek, *J. Prakt. Chem.* **317**, 591 (1975).
- [2] R. S. Ozubko, G. W. Buchanan u. I. C. P. Smith, *Can. J. Chem.* **52**, 2493 (1974).
- [3] M. L. Caspar, J. B. Stothers u. N. K. Wilson, *Can. J. Chem.* **53**, 1958 (1975).
- [4] D. K. Dalling, K. H. Ladner, D. M. Grant u. W. R. Woolfenden, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 7142 (1977).
- [5] R. Biehl, K. Hinrichs, H. Kurreck, W. Lubitz, U. Mennenga u. K. Roth, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 4278 (1977).
- [6] P. Fischer, J. W. Stadelhofer u. M. Zander, *FUEL* **57**, 345 (1978).
- [7] J. A. Pople u. D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York 1970.
- [8] J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **37**, 53, 60 (1962).
- [9] J. A. Pople, *Mol. Phys.* **7**, 301 (1963).
- [10] R. Stößer, W. Schwarze u. J. Preidel, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **255**, 895 (1974).
- [11] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl u. W. Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, Springer-Verlag, Berlin 1976.
- [12] Alternative Ansätze [15], die z. B. die finite Störungsrechnung in INDO-Näherung anzuwenden versuchen, haben bisher zu keiner deutlichen Verbesserung gegenüber der Popleschen Theorie geführt.
- [13] H. Schwind, D. Deininger u. D. Geschke, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **255**, 149 (1974).
- [14] K. A. K. Ebraheem u. G. A. Webb, *J. Magn. Resonance* **30**, 211 (1978); M. Jallali-Heravi u. G. A. Webb, *Org. Magn. Resonance* **11**, 34 (1978); G. I. Grigor u. G. A. Webb, *Org. Magn. Resonance* **9**, 477 (1977).
- [15] P. D. Ellis, G. E. Maciel u. J. W. McIver Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 4069 (1972); H. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan* **47**, 751 (1974).
- [16] V. M. Mamaev, Ju. K. Grischin u. F. M. Smirnov, *Doklady AN SSSR* **213**, 386 (1973).
- [17] J. Sauer u. P. Scharfenberg, CNDO/2-Gleichgewichts-Geometrien für Naphthalin und Anthracen, unveröffentlicht.
- [18] P. Scharfenberg, CNDO/2-Gleichgewichtsgeometrien für Diphenyl und Toluol, unveröffentlicht.
- [19] H. Günther u. H. Schmickler, *Pure and Applied Chem.* **44**, 807 (1975).
- [20] B. M. Trost u. W. H. Herdle, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 4080 (1976).
- [21] Dabei handelt es sich z. B. um Unterschiede in der Berechnung der Anregungsenergien im paramagnetischen Term, um die Verwendung unterschiedlicher Parametrisierungen (CNDO/2, CNDO/S, MINDO/2, INDO) [14] oder um andere Störungsansätze [15] (vgl. [12]).
- [22] D. M. Grant u. B. V. Cheney, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 5315 (1967).
- [23] M. Barfield u. D. M. Grant, *J. Chem. Phys.* **67**, 3322 (1977).
- [24] M. Hansen u. H. J. Jakobsen, *J. Magn. Resonance* **20**, 520 (1975).
- [25] H. Suzuki, *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*, Academic Press, New York 1967, S. 269ff. F. Birnstock, H. J. Hofmann u. H.-J. Köhler, *Theor. Chim. Acta* **42**, 311 (1976).
- [26] P. Scharfenberg, CNDO/2-Programm zur Berechnung großer Moleküle, Berlin 1975.
- [27] Die Kristallstruktur von 5,6-Dichlor-11,12-diphenyl-tetracen ergibt für die Phenylsubstituenten Verdrehungswinkel von 70° bzw. 75° [27]. Da infolge von Packungseffekten im Kristall immer kleinere Werte gefunden werden (DP ist im Kristall planar!), unterstreicht das die Angaben für Rubren.
- [28] R. L. Avoyan, A. I. Kitaigorodskij u. Yu. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* **5**, 420 (1964).
- [29] R. Stößer, P. Janietz, C. Jung, J. Sauer u. J. Preidel, *J. Prakt. Chem.* **315**, 629 (1973); R. Stößer, P. Janietz, J. Sauer u. C. Jung, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* **39**, 812 (1974).
- [30] J. Sauer, J. Bendig u. M. Siegmund, *Z. Chem.* **17**, 308 (1977).
- [31] R. Stößer u. J. Preidel, *Z. Chem.* **13**, 312 (1973).