

Zur theoretischen Interpretation der Anisotropie der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen des Ethylens und Benzens auf halbempirischer Grundlage

R. Radeglia

Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DDR

Z. Naturforsch. **36a**, 763–767 (1981); eingegangen am 12. Februar 1981

On the Semiempirical Theoretical Interpretation of the Anisotropy of ^{13}C n.m.r. Chemical Shifts of Ethylene and Benzene

The paramagnetic contribution of the ^{13}C screening constants and their anisotropies are calculated by using localized orbitals and the CNDO/2 method in the molecular orbital description. A comparison of the average energy method for calculating of shielding tensors with the sum-over-states method is performed. It is concluded that the average excitation energy is higher for the screening perpendicular to the molecular plane.

Bedingt durch die Entwicklung der Kreuzpolarisationsmethode in Verbindung mit der ^1H -Breitbandentkopplung sind hochaufgelöste ^{13}C -NMR-Spektren fester Substanzen der direkten experimentellen Messung zugänglich geworden [1]. Aus den so gemessenen Spektren von Pulvern können direkt die Diagonalelemente des Abschirmungstensors der ^{13}C -Kerne entnommen werden, wenn schnelle Umorientierungsvorgänge der Moleküle ausgeschlossen werden können. In den letzten Jahren ist es gelungen, durch Matrixisolationstechnik den ^{13}C -NMR-Abschirmungstensor des Ethylens (eingefroren in einer Ethan-Methan- bzw. einer Argonmatrix) [2] und bei der Temperatur des flüssigen Heliums auch den des festen Benzens (bei eingefrorener Rotation der Moleküle um die sechszählige Achse) [3] mit einem Fehler von nur 2 bis 3 ppm zu bestimmen. Umgerechnet auf den TMS-Standard wurden die Diagonalelemente (in ppm, zu höherer Resonanzfrequenz negativ definiert) $\sigma_{11} = -236$, $\sigma_{22} = -124$ und $\sigma_{33} = -27$ für Ethylen und $\sigma_{11} = -217$, $\sigma_{22} = -140$ und $\sigma_{33} = -1$ für Benzen gefunden [2, 3].

Obwohl bereits aus früherer Zeit ab initio-Berechnungen mit relativ großem Basissatz vorliegen [4], die eine befriedigende Beschreibung der experimentell bestimmten Anisotropie der ^{13}C -Kerne des Ethylens gestatten, soll in der vorliegenden Arbeit der Versuch unternommen werden, auf halbempirischer

Grundlage die relativ großen Unterschiede der Hauptachsenwerte des Abschirmungstensors halbquantitativ zu beschreiben, um damit die physikalischen Ursachen durchschaubarer zu machen.

Theoretische Grundlagen

Die Anisotropie der Abschirmungskonstanten schwerer Kerne kann näherungsweise ebenso wie der isotrope Mittelwert allein auf den lokalen paramagnetischen Abschirmungsterm zurückgeführt werden. Nach Karplus und Pople ergibt sich für die z -Komponente (und entsprechend für die anderen Raumrichtungen) der Abschirmung des betrachteten ^{13}C -Kernes A [5]:

$$\sigma_{zz}^{\text{AA}} = -\frac{2e^2\hbar^2}{m^2c^2} \langle r^{-3} \rangle_{2p} \sum_i^{\text{bes.}} \sum_j^{\text{unbes.}} (E_j - E_i)^{-1} \cdot (c_{ix_A}c_{jy_A} - c_{iy_A}c_{jx_A}) \cdot \sum_B (c_{ix_B}c_{jy_B} - c_{iy_B}c_{jx_B}). \quad (1)$$

Dabei haben die Naturkonstanten e , m , c und \hbar ($=h/2\pi$) die übliche Bedeutung. Der Erwartungswert $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ kann bei bekannten Radialfunktionen der $2p$ -Atomorbitale berechnet werden, wobei r der Abstand zwischen den Elektronen, die das $2p$ -Orbital besetzen, und dem Kern A ist.

Die Koeffizienten $c_{i\mu_N}$ eines LCAO-MO-Ansatzes

$$\Psi_i = \sum_{\mu_N} c_{i\mu_N} \psi_{\mu_N} \quad (2)$$

beschreiben den Beitrag der am Atom N zentrierten Atomorbitale ψ_{μ_N} eines Valenzbasissatzes zum i -ten

Sonderdruckerfordernungen an Dr. R. Radeglia, Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für physikal. Chemie, Rudower Chaussee 5, DDR-1199 Berlin-Adlershof.

0340-4811 / 81 / 0700-0763 \$ 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.

Molekülorbital Ψ_i . Die Singulett-Anregungsenergie $E_j - E_i$ kann mittels

$$E_j - E_i = e_j - e_i - J_{ij} + 2K_{ij} \quad (3)$$

auf die Differenz der MO-Energien des besetzten i und des unbesetzten j Molekülorbitals $e_j - e_i$ zurückgeführt werden (J_{ij} und K_{ij} sind die entsprechenden Coulomb- und Austauschintegrale). Summiert wird über alle besetzten i und unbesetzten Molekülorbitale j sowie über alle Atome B (einschließlich A) des Moleküls, an denen 2p-Atomorbitalfunktionen zentriert sind.

Gleichung (1) ist von verschiedenen Autoren erfolgreich zur Beschreibung des isotropen Wertes der ^{13}C -chemischen Verschiebungen aber auch von Verschiebungsanisotropien angewendet worden [6–8], wobei verschiedene halbempirische Valenzelektronenverfahren (INDO, CNDO/S, MINDO) verwendet worden sind (vgl. [4, 9]).

Zur qualitativen bzw. halbquantitativen Abschätzung der isotropen ^{13}C -chemischen Verschiebungen hat sich aber auch die sogenannte ΔE -Näherung bewährt. Dabei werden die Anregungsenergien $E_j - E_i$ durch eine mittlere Anregungsenergie ΔE ersetzt [10] und der Abschirmungsbeitrag kann ausschließlich durch den elektronischen Grundzustand des Moleküls beschrieben werden [5, 11] (vgl. auch [9]):

$$\sigma_{zz}^{AA} = - \frac{e^2 \hbar^2}{2 m^2 c^2 \Delta E} \langle r^{-3} \rangle_{2p} \cdot \left[(Q_{AA})_{zz} + \sum_{B \neq A} (Q_{AB})_{zz} \right] \quad (4)$$

mit

$$(Q_{AA})_{zz} = 2 - 2(p_{x_A x_A} - 1)(p_{y_A y_A} - 1) + 2p_{x_A y_A}^2, \quad (5)$$

$$(Q_{AB})_{zz} = -2p_{x_A x_B} p_{y_A y_B} + 2p_{x_A y_B} p_{y_A x_B}. \quad (6)$$

Dabei sind die Elemente der Ladungsdichte-Bindungsordnungs-Matrix definiert als:

$$p_{\mu_M \nu_N} = 2 \sum_i^{\text{bes.}} c_{i\mu_M} c_{i\nu_N}. \quad (7)$$

Pople [11] hat auf der Grundlage der Beziehungen (4) bis (6) in elementarer Weise die isotropen ^{13}C -chemischen Verschiebungen einfacher gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe gedeutet. Im folgenden soll untersucht werden, inwieweit auf dieser Grundlage auch die Anisotropie der ^{13}C -chemischen Verschiebungen des Ethylens und Benzens erklärt werden kann.

Ethylen

Zur Festlegung der Hauptachsenlage des Abschirmungstensors eines ^{13}C -Kernes im Ethylenmolekül wird die molekulare Symmetrie ausgenutzt. Die x -Achse soll in die Verlängerung der C–C-Bindung weisen, die y -Achse soll dazu senkrecht in der Molekülebene liegen und die z -Achse steht auf der Molekülebene senkrecht. Zur Beschreibung der Elektronenverteilung im Molekül wird angenommen, daß alle Bindungen durch streng lokalisierte Molekülorbitale beschrieben werden können, wobei diese (soweit sie den Kohlenstoff betreffen) aus Hybridorbitalen aufgebaut werden, die in üblicher Weise aus den Atomorbitalen 2s, 2p_x, 2p_y und 2p_z des Kohlenstoffs gebildet werden. Wenn alle vier Bindungen ($i=1\dots 4$), die vom Kohlenstoffatom A ausgehen, als unpolar angesehen werden und wenn die Überlappung vernachlässigt wird (ZDO-Näherung), gilt für die vier besetzten Molekülorbitale:

$$\Psi_i = \sqrt{\frac{1}{2}} (\chi_i^A + \chi_i^{\text{Partneratom}}). \quad (8)$$

Die vier Hybridorbitale des Kohlenstoffatoms A sind:

$$\chi_1^A = \sqrt{\frac{1}{3}} (2s)_A + \sqrt{\frac{1}{6}} (2p_x)_A + \sqrt{\frac{1}{2}} (2p_y)_A, \quad (9)$$

$$\chi_2^A = \sqrt{\frac{1}{3}} (2s)_A + \sqrt{\frac{1}{6}} (2p_x)_A - \sqrt{\frac{1}{2}} (2p_y)_A, \quad (10)$$

$$\chi_3^A = \sqrt{\frac{1}{3}} (2s)_A - \sqrt{\frac{2}{3}} (2p_x)_A, \quad (11)$$

$$\chi_4^A = (2p_z)_A. \quad (12)$$

Die entsprechenden an der σ - bzw. π -Bindung zum Kohlenstoffatom A beteiligten Hybridorbitale des Kohlenstoffatoms B sind:

$$\chi_3^B = \sqrt{\frac{1}{3}} (2s)_B + \sqrt{\frac{2}{3}} (2p_x)_B, \quad (13)$$

$$\chi_4^B = (2p_z)_B. \quad (14)$$

Einsetzen der Beziehungen (9) bis (14) in Gl. (8) und Berechnung der Dichtematrixelemente entsprechend Gl. (7) ergibt:

$$p_{x_A x_A} = p_{y_A y_A} = p_{z_A z_A} = 1,$$

$$p_{x_A x_B} = -2/3, \quad p_{z_A z_B} = 1$$

und alle anderen Elemente werden gleich Null.

Die mit diesen Matrixelementen berechneten Q_{AA} - und Q_{AB} -Werte (entsprechend den Gln. (5) und (6)) enthält Tabelle 1.

Die Werte stimmen gut mit den Ergebnissen einer CNDO/2-Berechnung in Originalparametrisierung [12] überein, wie ebenfalls aus Tab. 1 zu er-

Tab. 1. Berechnete Größen Q_{AA} und Q_{AB} für die drei Raumrichtungen mittels vereinfachter lokalisierter Molekülorbitale bzw. CNDO/2 Wellenfunktionen des Ethylens.

μ	$(Q_{AA})_{\mu\mu}$	$(Q_{AB})_{\mu\mu}$	$(Q_{AA})_{\mu\mu} + (Q_{AB})_{\mu\mu}$
x	2 2,000	0 -0,461	2 1,539
y	2 2,000	4/3 1,185	10/3 3,185
z	2 2,003	0 0,273	2 2,276

sehen ist. Die $(Q_{AA})_{\mu\mu}$ -Werte sind für die angenommenen unpolaren Bindungen in allen drei Raumrichtungen μ gleich groß (vgl. die CNDO/2-Ergebnisse). Nur in y -Richtung resultiert ein Beitrag $(Q_{AB})_{yy} = 4/3$, der nach Pople [11] verantwortlich für die geringere mittlere Abschirmung eines ^{13}C -Kernes im Ethylen im Vergleich zum Ethan ist. Die im CNDO/2-Formalismus berechneten Unterschiede zwischen $(Q_{AB})_{xx}$ und $(Q_{AB})_{zz}$ können die große Differenz zwischen den experimentell bestimmten σ_{xx} und σ_{zz} nicht erklären. (In z -Richtung sollte in Übereinstimmung mit dem Experiment die größte Abschirmung beobachtet werden, worauf bei der Besprechung der am Benzen erhaltenen Ergebnisse noch eingegangen wird.)

Pople hat zur Erklärung des Unterschiedes zwischen den isotropen Abschirmungskonstanten der ^{13}C -Kerne im Ethan und Ethin angenommen, daß für ungesättigte Kohlenstoffatome eine geringere mittlere Anregungsenergie von etwa 8 eV gegenüber 10 eV bei gesättigten Kohlenstoffatomen angenommen werden muß [11]. Im folgenden soll untersucht werden, inwieweit eine solche Annahme für alle drei Raumrichtungen in gleicher Weise gerechtfertigt ist.

Mit dem Konzept der lokalisierten unpolaren Bindungen ergibt sich nach Gl. (1) für die Komponenten der Abschirmungskonstante der ^{13}C -Kerne des Ethylens in den drei Raumrichtungen:

$$\sigma_{xx}^{AA} = k[(\Delta E_{\sigma_{\text{CH}} \rightarrow \pi^*})^{-1} + (\Delta E_{\pi \rightarrow \sigma_{\text{CH}}^*})^{-1}], \quad (15)$$

$$\sigma_{yy}^{AA} = k \frac{1}{3} [(\Delta E_{\sigma_{\text{CH}} \rightarrow \pi^*})^{-1} + 4(\Delta E_{\sigma_{\text{CC}} \rightarrow \pi^*})^{-1} + (\Delta E_{\pi \rightarrow \sigma_{\text{CH}}^*})^{-1} + 4(\Delta E_{\pi \rightarrow \sigma_{\text{CC}}^*})^{-1}], \quad (16)$$

$$\sigma_{zz}^{AA} = k \frac{2}{3} [(\Delta E_{\sigma_{\text{CH}} \rightarrow \sigma_{\text{CH}}^*})^{-1} + (\Delta E_{\sigma_{\text{CH}} \rightarrow \sigma_{\text{CC}}^*})^{-1} + (\Delta E_{\sigma_{\text{CC}} \rightarrow \sigma_{\text{CH}}^*})^{-1}] \quad (17)$$

mit

$$k = -\frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \langle r^{-3} \rangle_{2p}. \quad (18)$$

Während nur $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Anregungsenergien den Wert der z -Komponente des Abschirmungstensors bestimmen, hängen die x - und die y -Komponente von $\sigma \rightarrow \pi^*$ - bzw. $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Anregungsenergien ab. Damit wird verständlich, daß der Betrag der Abschirmungskonstanten in z -Richtung wegen der größeren $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Anregungsenergien kleiner ist als die der anderen Komponenten. Somit ist wegen des negativen Vorzeichens in Gl. (18) die Abschirmung in z -Richtung besonders groß und vergleichbar mit den isotropen Werten, die für gesättigte Kohlenstoffatome gefunden worden sind.

Den gleichen Unterschied für die Anregungsenergien in den drei Raumrichtungen liefert quantitativ auch die entsprechende Auswertung der CNDO/2-Berechnung. Abbildung 1 zeigt das Term-schemata des Ethylens, wobei die für die Abschirmung relevanten Übergänge zwischen den besetzten und den unbesetzten Molekülorbitalen eingezeichnet

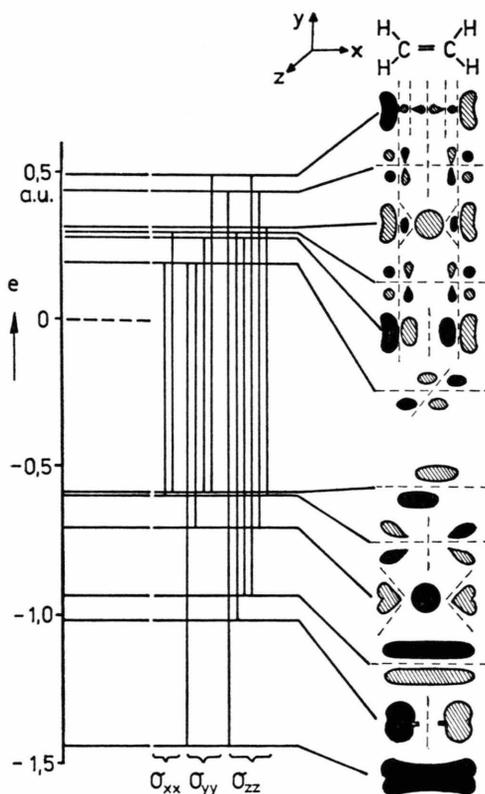


Abb. 1. Darstellung der MO-Energien des Ethylens in CNDO/2-Näherung und der für die Abschirmung des ^{13}C -Kernes relevanten Übergänge zwischen besetzten und unbesetzten Molekülorbitalen.

μ	$\sigma_{\mu\mu}^{\text{AA}}/k$ (in a. u.)	$\Delta E_{\mu\mu}$ (in eV)
x	1,85	22,6
y	3,21	27,0
z	1,82	34,0

Tab. 2. Abschirmungskonstanten der ^{13}C -Kerne des Ethylens und mittlere Anregungsenergien in den drei Raumrichtungen berechnet auf CNDO/2-Grundlage.

sind. Eine quantitative Auswertung, wobei näherungsweise $E_j - E_i = e_j - e_i$ gesetzt wurde (vgl. Gl. (3)), liefert die richtige Reihenfolge der Abschirmungskomponenten (vgl. Tabelle 2). Durch Gleichsetzung der Beziehungen für die Abschirmungskonstanten (1) und (4) kann direkt nach den richtungsabhängigen mittleren Anregungsenergien aufgelöst werden (vgl. hierzu auch [6]), die ebenfalls in Tab. 2 angegeben sind.

Bekanntlich werden im CNDO/2-Formalismus die Anregungsenergien um etwa den Faktor drei zu groß berechnet. Qualitativ werden die Abschirmungsverhältnisse aber in Übereinstimmung mit den MINDO-, INDO- und ab initio-Berechnungen anderer Autoren [4, 6, 7] richtig wiedergegeben.

Benzen

Nach dem gleichen Konzept wurde auch die Anisotropie der Abschirmungskonstante der ^{13}C -Kerne des Benzenmoleküls berechnet. Die x -Achse wurde in die C—H-Bindungsrichtung gelegt und die z -Achse stand wieder senkrecht auf der Molekülebene. Es wurden nur die beiden Kohlenstoffatome B_1 und B_2 , die an das betrachtete Kohlenstoffatom A direkt gebunden sind, bei der Auswertung berücksichtigt. Für die Betrachtung der lokalisierten σ -Orbitale wurden für die Berechnung der π -Beiträge $p_{z_A z_A} = 1$ und $p_{z_A z_{B_1}} = p_{z_A z_{B_2}} = 2/3$ verwendet.

Im Rahmen der ΔE -Näherung wurde wieder in guter Übereinstimmung mit parallel durchgeführten CNDO/2-Berechnungen eine besonders kleine Abschirmung in x -Richtung gefunden (großer Beitrag von Q_{AB_1} und Q_{AB_2}), während die Abschirmung in y - und z -Richtung nicht richtig beschrieben

Tab. 3. Berechnete Abschirmungsgrößen für Benzen (vgl. Tabelle 1).

μ	$(Q_{AA})_{\mu\mu}$	$(Q_{AB_1})_{\mu\mu}$	$(Q_{AB_2})_{\mu\mu}$	Summe
x	2 2,000	2/3 0,547	2/3 0,547	10/3 3,094
y	2 2,000	-2/9 0,023	2/9 0,023	2 2,046
z	2 2,002	0 0,217	0 0,217	2 2,435

μ	$\sigma_{\mu\mu}^{\text{AA}}/k$ (in a. u.)	$\Delta E_{\mu\mu}$ (in eV)
x	3,07	27,4
y	2,28	24,4
z	1,83	36,1

Tab. 4. Abschirmungskonstanten der ^{13}C -Kerne des Benzens und mittlere Anregungsenergien in den drei Raumrichtungen berechnet auf CNDO/2-Grundlage.

wird (vgl. Tab. 3), wenn ΔE als richtungsunabhängig angenommen wird.

Die richtige Abstufung wird erst wieder erhalten, wenn berücksichtigt wird, daß die Anregungsenergie für die Abschirmung in z -Richtung (die wieder nur durch $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge bestimmt wird) wesentlich größer als die für die x - bzw. y -Richtung sein wird ($\sigma \rightarrow \pi^*$ - bzw. $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge). Nach Gl. (1) wurden die in Tab. 4 zusammengestellten Komponenten des Abschirmungstensors berechnet. Das Ergebnis befindet sich in völliger Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen Abschirmung und ihrer Zuordnung zu den drei Raumrichtungen [3]. Die ebenfalls in Tab. 4 angegebenen mittleren Anregungsenergien für die drei Raumrichtungen entsprechen den beim Ethylen gefundenen.

Die Ergebnisse der Berechnungen bestätigen erneut die Brauchbarkeit der ΔE -Näherung, wie sie für die isotropen Werte der chemischen Verschiebungen wiederholt gefunden worden ist (vgl. z.B. [6]), auch für die Beschreibung der Anisotropie ^{13}C -chemischer Verschiebungen, wenn nur berücksichtigt wird, daß die gemittelte Anregungsenergie selbst anisotrop ist.

Frau Dr. R. Wolff danke ich für die Unterstützung bei den Berechnungen auf CNDO/2-Basis.

- [1] A. Pines, M. G. Gibby u. J. S. Waugh, J. Chem. Phys. **59**, 569 (1973).
 [2] K. W. Zilm, R. T. Conlin, D. M. Grant u. J. Michl, J. Amer. Chem. Soc. **100**, 8038 (1978).
 [3] M. Linder, A. Höhener u. R. R. Ernst, J. Magn. Reson. **35**, 379 (1979).

- [4] R. Ditchfield u. P. D. Ellis, Top. Carbon-13 NMR Spectrosc. **1**, 1 (1974).
 [5] M. Karplus u. J. A. Pople, J. Chem. Phys. **38**, 2803 (1963); s. auch: J. A. Pople, Disc. Faraday Soc. **34**, 7 (1962).

- [6] A. B. Strong, D. Ikenberry u. D. M. Grant, *J. Magn. Reson.* **9**, 145 (1973).
- [7] M. Kondo, I. Ando, R. Chûjô u. A. Nishioka, *J. Magn. Reson.* **24**, 315 (1976).
- [8] K. A. K. Ebraheem u. G. A. Webb, *Org. Magn. Reson.* **9**, 241 (1977).
- [9] G. J. Martin, M. L. Martin u. S. Odier, *Org. Magn. Reson.* **7**, 2 (1975).
- [10] M. Karplus u. T. P. Das, *J. Chem. Phys.* **34**, 1683 (1961); J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **37**, 53 und 60 (1962).
- [11] J. A. Pople, *Mol. Phys.* **7**, 301 (1964).
- [12] J. A. Pople u. D. L. Beveridge, *Approximate MO Theory*, McGraw-Hill, New York 1969.