Eine theoretische Interpretation der gegenseitigen Wechselwirkungsparameter in den ^{29}Si–NMR-Verschiebungen

A Theoretical Interpretation of Mutual Interaction Parameters for ^{29}Si NMR Chemical Shifts

R. Radeglia
Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin-Adlershof

(Z. Naturforsch. **32 b**, 1091–1092 [1977]; eingegangen am 25. März 1977)

Pairwise Interaction Parameters, ^{29}Si NMR, Chemical Shift, Quantum Chemical Interpretation

The description of substituent dependence of ^{29}Si NMR chemical shifts by means of pairwise interaction parameters is interpreted with a simple quantumchemical model theoretically.

Die ^{29}Si–NMR-chemischen Verschiebungen können nicht durch ein Schema additiver Substituenteninkremente dargestellt werden[1]. Auf der Grundlage einfacher quantenchemischer Modellvorstellungen[2–4], die auch durch halbempirische Allvalenzelektronenberechnungen bestätigt werden konnten[5–6], ist es dagegen möglich, die Substituentenabhängigkeit der ^{29}Si-chemischen Verschiebungen halbquantitativ zu beschreiben.

Vongehr und Marsmann[7] haben kürzlich ein empirisches Schema vorgeschlagen, das die Beschreibung der ^{29}Si-chemischen Verschiebung durch Parameter η_{ij} gestattet, welche die Wechselwirkung zwischen den Substituenten i und j am Siliciumatom symbolisieren. Es gilt:

$$\delta = \sum_{i>j}\sum \eta_{ij} \qquad (1)$$

wobei die Doppelsumme über die sechs Tetraederkanten läuft. Im folgenden soll gezeigt werden, daß dieses Schema der Wechselwirkungsparameter[7] und die quantenchemischen Modellvorstellungen[2–4] einander äquivalent sind, womit sich zugleich die Möglichkeit der theoretischen Interpretation der η_{ij}-Parameter ergibt.

Wenn die Polarität der Bindung zwischen dem Siliciumatom und dem Substituent i durch

$$h_i = 1{,}0 - 0{,}16\,(EN_i - EN_{Si}) + 0{,}035\,(EN_i - EN_{Si})^2 \qquad (2)$$

charakterisiert wird[8] (EN ist die Elektronegativität), kann eine reduzierte Abschirmungskonstante σ^* berechnet werden[2,3], die der chemischen Verschiebung δ proportional ist. Es gilt $\sigma^* = R^* P^*$ mit [3]:

$$P^* = \frac{1}{2}\sum_i h_i - \frac{1}{6}\sum_{i>j}\sum h_i h_j \qquad (3)$$

$$R^* = \left[1 + \frac{0{,}35\,f}{Z}\,(4 - \sum_i h_i)\right]^3 \qquad (4)$$

wobei die Bedeutung des Reduktionsfaktors f und der effektiven Kernladungszahl Z des Siliciums in Lit.[2–4,6] erläutert wurde. Einfache Umformungen der Gln. (3) und (4) ergeben

$$P^* = 1 - \frac{1}{6}\sum_{i>j}\sum (1 - h_i)(1 - h_j) \qquad (5)$$

$$R^* = \left\{1 + \frac{0{,}35\,f}{3\,Z}\sum_{i>j}\sum [(1 - h_i) + (1 - h_j)]\right\}^3 \qquad (6)$$

Näherungsweise folgt wegen $|1 - h_i| \ll 1$ aus Gl. (6):

$$R^* \cong 1 + \frac{0{,}35\,f}{Z}\sum_{i>j}\sum [(1 - h_i) + (1 - h_j)] \qquad (7)$$

Wenn Gl. (5) mit (7) multipliziert wird und wieder Glieder höherer Ordnung vernachlässigt werden, erhält man:

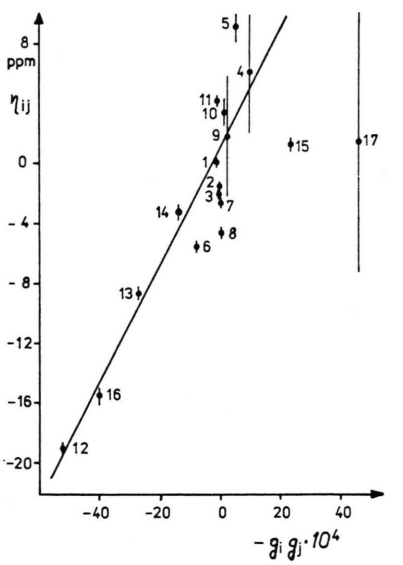

Abbildung. Die Wechselwirkungsparameter η_{ij} nach Lit.[7] als Funktion der berechneten Produkte der Bindungsparameter $-g_i g_j$.

Substituenten i und j:

1: CH_3, CH_3	10: C_6H_5, Cl
2: CH_3, C_6H_5	11: C_6H_5, H
3: CH_3, $CH{=}CH_2$	12: F, F
4: CH_3, F	13: F, Cl
5: CH_3, Cl	14: Cl, Cl
6: CH_3, H	15: Cl, H
7: C_6H_5, C_6H_5	16: H, H
8: $CH{=}CH_2$, $CH{=}CH_2$	17: F, H
9: C_6H_5, F	

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

$$\sigma^* \cong 1 - \frac{1}{6} \sum_{i>j} \sum \left\{ (1 - h_i)(1 - h_j) - \frac{2{,}1\,f}{Z} [(1 - h_i) + (1 - h_j)] \right\} \quad (8)$$

Nach einigen Umformungen ergibt sich aus Gl. (8) eine Größe, die ebenfalls der chemischen Verschiebung δ proportional ist:

$$6\,(\sigma^* - 1) - \left(\frac{2{,}1\,f}{Z}\right)^2 = - \sum_{i>j} \sum g_i\, g_j \quad (9)$$

mit

$$g_i = h_i + \frac{2{,}1\,f}{Z} - 1 \quad (10)$$

Der Vergleich der Beziehungen (1) und (9) zeigt, daß die in Lit.[7] empirisch bestimmten Parameter der paarweisen Wechselwirkung η_{ij} den Produkten $-g_i g_j$ bis auf eine additive Konstante proportional sein sollten. Wir haben für die in Lit.[7] angegebenen Substituenten (außer für Br und I, da für diese elektronenreichen Atome das einfache quantenchemische Modell versagt[2,3]) mit den Werten $f = 0{,}2135$, $Z = 4{,}15$ und den üblichen Elektronegativitätswerten ($EN_{Si} = 1{,}90$)[2] die in der Tab. angegebenen Bindungsparameter h_i und g_j berechnet. In der Abb. ist der Vergleich zwischen dem empirischen η_{ij}[7] (unter Angabe der Fehlerbreite) und den berechneten $-g_i g_j$-Werten dargestellt. Es zeigt sich eine lineare Korrelation. Nur für $i = H$ und $j = F$ bzw. Cl werden starke Abweichungen beobachtet, die vielleicht auf die bei diesen Substituentenkombinationen zu erwartenden Abweichungen von der Tetraedersymmetrie der Si-Hybridorbitale zurückzuführen sind[4]. Damit ist prinzipiell die theoretische Bedeutung der Wechselwirkungsparameter gezeigt und zugleich die Möglichkeit gegeben, diese für andere Substituentenkombinationen näherungsweise zu berechnen.

Tabelle. Bindungsparameter für Si-i.

i	EN_i	h_i	g_i
CH_3	2,6	0,905	0,0132
C_6H_5, $CH=CH_2$	2,7	0,894	0,0024
F	3,93	0,819	−0,0725
Cl	3,15	0,855	−0,0373
H	2,2	0,955	0,0632

Die Beobachtung, daß bei F- und O-Substituenten das einfache Wechselwirkungsschema schlechter zur Beschreibung der ^{29}Si-chemischen Verschiebungen geeignet ist[7], kann im Rahmen der hier abgeleiteten theoretischen Interpretation verstanden werden. Näherungen, die bei der Ableitung der Gln. (7) und (8) unumgänglich waren, führen bei stark elektronegativen Substituenten zu größeren Abweichungen (höhere Potenzen von $(1 - h_i)$ dürfen nicht mehr vernachlässigt werden).

[1] K. B. Hunter u. L. W. Reeves, Can. J. Chem. **45**, 1399 [1968].
[2] G. Engelhardt, R. Radeglia, H. Jancke, E. Lippmaa u. M. Mägi, Org. Magn. Resonance **5**, 561 [1973].
[3] R. Radeglia, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **256**, 453 [1975].
[4] R. Wolff u. R. Radeglia, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **257**, 181 [1976].
[5] F. F. Roelandt, D. F. van de Vondel, E. V. van den Berghe, J. Organomet. Chem. **94**, 377 [1975].
[6] R. Wolff u. R. Radeglia, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **258**, 145 [1977]; Org. Magn. Resonance **9**, 64 [1977].
[7] M. Vongehr u. H. C. Marsmann, Z. Naturforsch. **31b**, 1423 [1976].
[8] C. A. Coulson, Die chemische Bindung, S. 133, S. Hirzel-Verlag, Stuttgart 1969.