Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 14 (1961)
Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Über die Berechnung einiger C13-H Kopplungskonstantwn
Autor: Ranft, J.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739658

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Über die Berechnung einiger C^{13}-H Kopplungskonstanten

J. Ranft

Physikalisches Institut der Karl-Marx, Universität, Leipzig

Es wurden $C^{13} - H$ Kopplungskonstanten über zwei oder drei Bindungen berechnet. Dabei wurde nur der Kontaktterm im Hamiltonoperator berücksichtigt. Die Berechnung des Teils der Kopplungskonstanten, der durch die σ Elektronen vermittelt wird, verlief ähnlich wie die Berechnung der $H - H$ Kopplungskonstanten nach Karplus [4]. Dies erschien erfolgversprechend, da 1) Karplus mit Hilfe dieser Methode gute Übereinstimmung mit den experimentellen $H - H$ Kopplungskonstanten erzielte, und 2) auch die Berechnung der direkten $C^{13} - H$ Kopplungskonstanten bei Verwendung der Wellenfunktion nach Morse Young und Haurwitz für C genügend genaue Werte liefert [8].

Zur Berechnung der $C^{13} - H$ Kopplungskonstanten über 2 Bindungen wurden VB-Funktionen für Systeme der Art $H_A - Ca_1 \;\; Ca_2 - Cb_2 \;\; Cb_1 - H_B$ ähnlich wie bei Karplus [4] verwendet. Es ergibt sich bei sp^{nb} — Hybridisierung von Cb $J_{H_A - Cb13} = J_{H_A - Cb_2} + nb\, J_{H_A - Cb_1}$. Die $J_{H_A - Cb_i}$ werden dabei nach der Formel von Karplus und Anderson [6] oder nach der Formel von Hiroike [2] berechnet. Für die Fälle $nb = na = 3$ und 2 wurden die von Karplus [4] angegebenen Wellenfunktionen verwendet. Die von ihm angegebenen Koeffizienten sind allerdings mit einigen Druckfehlern behaftet und wurden neu berechnet [9]. Weiter wurden die Koeffizienten für die Fälle $na = 3$, $nb = 2$ und $nb = 3$, $na = 2$ berechnet. Für Kopplungen über 3 Bindungen wurde eine VB-Funktion für das System $H_A - Ca_1 \;\; Ca_2 - Cc_2 \;\; Cc_1 - Cb_2 \;\; Cb_1 - H_B$ verwendet. Dabei wurden allerdings neben der Normalstruktur nur Strukturen mit direkter Bindung $H_A - Cb_i$ berücksichtigt. Es wurde der Fall $na = nc = nb = 3$ berechnet.

Eine weitere Untersuchung ergab, dass die Formel für $J_{HH'}(\pi)$ nach Karplus [5] ebenfalls für $C^{13} - H$ Kopplungen anwendbar ist. Das schwierigste Problem besteht dabei in der Auswahl eines geeigneten a_{C13}. In den Arbeiten [1, 7, 10, 12] sind dafür im wesentlichen zwei Möglichkeiten

offengelassen. $a_{C13} = Q_1 \rho_0^\pi + Q_2 (\rho_1^\pi + \rho_2^\pi + \rho_3^\pi)$ mit (I) $Q_1 = 41$ G, $Q_2 = -17$ G; (II) $Q_1 = 41$ G, $Q_2 = -6{,}5$ G. ρ_0^π ist dabei die Dichte der π Elektronen am betrachteten C^{13} — Kern, die ρ_i^π sind die π Elektronendichten an den benachbarten C — Kernen. Von Fraenkel stammt eine andere Formel für a_{C13} [13].

Vergleich mit experimentellen Werten:

1) in gesättigten Verbindungen erhielt Karabatsos [3] $J_{H-C-C13} = 4{,}1 \ldots 5{,}6$ Hz. Die Rechnung ergibt (nur σ Beiträge) dafür mit Hilfe der Formel von Karplus und Anderson [6] $-6{,}8 \ldots -7{,}5$ Hz und mit Hilfe der Formel von Hiroike [2] $-4{,}5 \ldots -5{,}0$ Hz.
2) über 3 Bindungen erhielt Karabatsos [3] $J_{H-C-C-C^{13}} = 3{,}8 \ldots 5{,}8$ Hz. Mit der Formel von Hiroike [2] ergibt sich dafür 4,2 Hz in gesättigten Verbindungen.

Eine ausführliche Veröffentlichung wird vorbereitet.

Ich danke Herrn Prof. Dr. A. Lösche für helfende Hinweise und das der Arbeit entgegengebrachte Interesse.

1. Cole, T., H. O. Prichard, N. R. Davidson, H. M. McConnell, *Mol. Phys.*, *1*, 406 (1958).
2. Hiroike, E., *J. Phys. Soc. Japan*, *15*, 270 (1960).
3. Karabatsos, G., *J. Am. Chem. Soc.*, *83*, 1230 (1961).
4. Karplus, M., *J. Chem. Phys.*, *30*, 11 (1959).
5. —— *J. Chem. Phys.*, *33*, 1842 (1960).
6. —— D. H. Anderson, *J. Chem. Phys.*, *30*, 6 (1959).
7. McLachlan, A. D., H. H. Dearman, R. Lefebvre, *J. Chem. Phys.*, *33*, 65 (1960).
8. Ranft, J., Arbeitstagung Hochfrequenzspektroskopie, Leipzig 1960.
9. Ranft, J., *Ann. d. Phys.* (im Druck).
10. Reitz, D. C., F. Dravnieks, J. E. Wertz, *J. Chem. Phys.*, *33*, 1842 (1960).
11. Shoolery, J. N., L. F. Johnson, W. A. Anderson, *J. Mol. Spectr.*, *5*, 110 (1960).
12. Tuttle, T. R. jr., *J. Chem. Phys.*, *32*, 1579 (1960).
13. Fraenkel, G. K. 5. Europäischer Kongress der Molekülspektroskopie, Amsterdam, 1961.