

Eichinvariante Berechnung des Diamagnetismus und der chemischen Verschiebung

5. Mitt.: Untersuchung der Abhängigkeit der C—H-Bindungsbeiträge zur diamagnetischen Suszeptibilität von Kohlenwasserstoffen von der Länge der Bindungen

Marianne Nofz^a, Jens-Rainer Lochmann^b, Hans-Georg Bartel^{*,a} und Werner Haberditzl^{a,†}

^a Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, Arbeitsgruppe Magnetochemie, DDR-108 Berlin, Deutsche Demokratische Republik

^b Sektion Physik der Karl-Marx-Universität Leipzig, Arbeitsgruppe Molekül-NMR, DDR-701 Leipzig, Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 25. August 1981. Angenommen 30. Oktober 1981)

Gauge-invariant Calculation of Diamagnetism and Chemical Shift V: Examination of the Dependence of C—H-bond Contributions to the Diamagnetic Susceptibility of Hydrocarbons from the Bond Length

The procedure described in^{1,2} was used to calculate the magnetic susceptibility contributions of C—H bonds to the diamagnetism of various hydrocarbons. It was found a correlation between these C—H-bond contributions and the bond lengths. The transferability of the evaluated C—H-bond susceptibilities from one molecule to another is discussed.

(*Keywords: Diamagnetism, theoretical calculation; Transferability of C—H-bond contributions*)

Problemstellung

Die Methode der individuellen Eichtransformation^{1,2} zur Berechnung des Diamagnetismus nutzt die Tatsache aus, daß sich die Suszeptibilität der Moleküle additiv aus den Beiträgen der einzelnen Bindungen, der freien Elektronenpaare und der Atomrümpfe zusammensetzen läßt. Damit wird eine Beschreibung des Moleküls durch

lokalisierte Bindungen — wie sie erstmals von *Hund*³ vorgestellt wurden — erforderlich. Die Molekülorbitale dürfen sich jeweils über maximal zwei Atome erstrecken. *Edmiston* und *Ruedenberg*⁴ wiesen darauf hin, daß die mit lokalisierten Molekülorbitalen erhaltenen Ergebnisse innerhalb homologer Reihen von einem Molekül auf ein anderes übertragbar sein sollten. Diese Übertragbarkeit ermöglicht die Aufstellung von Inkrementsystemen auf theoretischer Grundlage und ist bei den C—H-Bindungen — sowohl in gesättigten⁵ als auch in ungesättigten⁶ Kohlenwasserstoffen — besonders gut gewährleistet. Bei der Berechnung der diamagnetischen Suszeptibilität von C—H-Bindungen wurde von *Yoffe*⁷ eine Abhängigkeit von der Bindungslänge festgestellt. Ein Ziel der vorgelegten Arbeit besteht in der Untersuchung der Abhängigkeit der C—H-Bindungsbeiträge zur diamagnetischen Suszeptibilität von der Bindungslänge auf der Basis der Methode der individuellen Eichtransformation^{1,2} und unter Verwendung von PCILO-Wellenfunktionen. Die Parametrisierung erfolgte wie bereits in⁸ beschrieben.

Bei der störungstheoretischen Interpretation des Diamagnetismus wird eine Aufteilung in einen diamagnetischen oder *Langevin*- und einen paramagnetischen oder *Van Vleck*-Term erhalten (vgl.^{9,10}):

$$\chi = \chi^d + \chi^p \quad (1)$$

Der paramagnetische Anteil ist um so kleiner, je mehr sich die Elektronenverteilung der Kugelsymmetrie nähert, so daß eine indirekte Abhängigkeit dieses Terms von der Länge der Bindung resultiert.

Der paramagnetische Term aus Gl. (1) stellt eine unendliche, schlecht konvergierende Summe dar, so daß eine exakte Berechnung des Diamagnetismus auf diese Weise nicht möglich ist. Zur Vermeidung dieser Schwierigkeit leiteten *Sternberg* und *Haberditzl*¹ unter Anwendung der *Rebane*-Ungleichung eine Beziehung ab, welche wiederum eine Aufteilung in zwei Anteile entgegengesetzten Vorzeichens enthält, so daß man ebenfalls von einem diamagnetischen bzw. paramagnetischen Term sprechen kann. Es war nun von Interesse, ob für diese Terme die oben beschriebenen Vorstellungen von *Dorfman*¹¹ ebenfalls zutreffen.

Ergebnisse und Diskussion

Abhängigkeit des Langevin- und Van Vleck-Terms von der Bindungslänge

Aus diesem Grunde wurden jeweils die Bindungsbeiträge einiger Moleküle (Ethen, Isobuten, 1-Buten, *trans*-1,3,5-Hexatrien, 1-Hexen, *trans*-1,3-Butadien und Propen) berechnet und gegen die experimentell ermittelten Bindungslängen¹³ aufgetragen. Unabhängig vom Hybridi-

sierungszustand des an der C—H-Bindung beteiligten Kohlenstoffatoms wachsen sowohl der Betrag des diamagnetischen als auch des paramagnetischen Terms mit der Bindungslänge. Diese Ergebnisse befinden sich damit in qualitativer Übereinstimmung mit den von *Dorfman*¹¹ entwickelten Vorstellungen. Damit wird die Analogie zwischen den Termen in Gl. (1) und den entsprechenden mit Hilfe der Methode der individuellen Eichtransformation¹ erhaltenen Anteilen unterstützt.

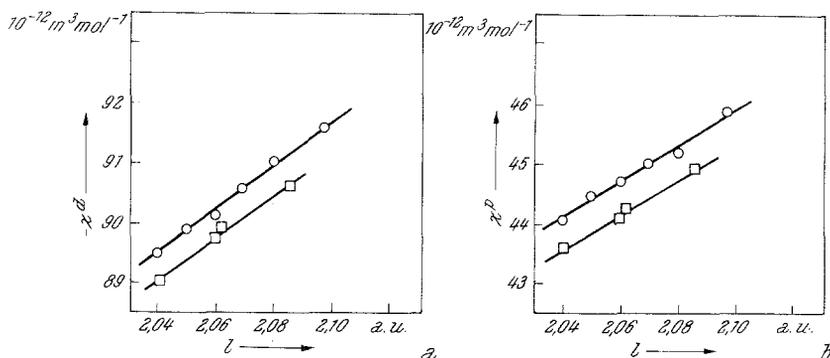


Abb. 1. Abhängigkeit des diamagnetischen (a) und paramagnetischen (b) Terms der Suszeptibilität von $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ - ($\bigcirc\text{—}\bigcirc\text{—}\bigcirc$) und $\text{C}(\text{sp}^2)\text{—H}$ - Bindungen ($\square\text{—}\square\text{—}\square$) von der Bindungslänge

Quantitative Untersuchung der Abhängigkeit von C—H-Bindungsbeiträgen zur Suszeptibilität von der Bindungslänge

Da der Betrag des diamagnetischen und des paramagnetischen Anteils mit vergleichbarem Anstieg mit der Bindungslänge wachsen, sollte die Summe beider Terme nur eine geringe Abhängigkeit von diesem Parameter zeigen.

*Yoffe*⁷ gibt für den Zusammenhang zwischen Länge und diamagnetischer Suszeptibilität von C—H-Bindungen folgende Formel an:

$$\chi(\text{C—H})' = \left(\frac{l'}{l}\right)^{1,125} \chi(\text{C—H}) \quad (2)$$

Dieses Ergebnis wurde durch Variation der Länge einer C—H-Bindung des Methanmoleküls und unter Verwendung von eichinvarianten Atomorbitalen erhalten und konnte durch Rechnungen an weiteren

Kohlenwasserstoffen (Ethan, Ethen, Ethin, Cyclopropan, *trans*-1,3-Butadien, Benzen) im Rahmen der Methode von ihm bestätigt werden.

Die Auswertung der in Abb. 2 dargestellten Geraden — hier fanden C—H-Bindungsbeiträge der Moleküle Ethen, Isobuten, 1-Buten, *trans*-1,3,5-Hexatrien, Propen und Cyclohexen Eingang — ergibt unabhängig vom Hybridisierungszustand des an der C—H-Bindung beteiligten Kohlenstoffatoms folgenden Zusammenhang:

$$\chi(\text{C—H})' = \left(\frac{l'}{l}\right)^{0,44} \chi(\text{C—H}) \quad (3)$$

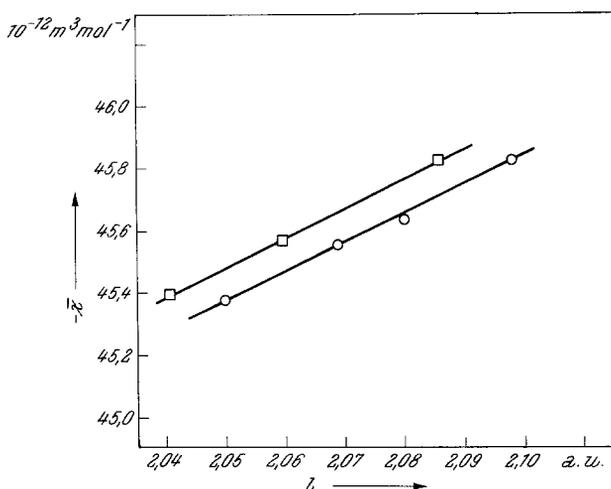


Abb. 2. Abhängigkeit der Suszeptibilität von C(sp³)-H- (○—○—○) und C(sp²)-H-Bindungen (□—□—□) von der Bindungslänge

Um die Anwendbarkeit dieser Beziehung zur Beschreibung der Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Bindungslänge im Rahmen der Methode der individuellen Eichtransformation¹ zu überprüfen, wurde die Suszeptibilität von C—H-Bindungen unter Verwendung von Gl. (3) ermittelt und mit den quantenchemisch berechneten Bindungsbeiträgen verglichen. Aus diesen in Tabelle 1 dargestellten Ergebnissen lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

a) Die Abhängigkeit der C—H-Bindungsbeiträge zur Suszeptibilität von der Bindungslänge wird nicht vom Hybridisierungszustand des an der Bindung beteiligten Kohlenstoffatoms beeinflusst;

b) Die Ermittlung der C—H-Bindungsbeiträge kann vereinfacht werden, indem unter Berücksichtigung der Beziehung zwischen Bin-

bindungslänge und Suszeptibilität der entsprechende Bindungsbeitrag berechnet wird.

Es wurde damit der Nachweis erbracht, daß die C—H-Bindungsbeiträge zur Suszeptibilität weitestgehend von der Umgebung unabhängig sind und sich auf Differenzen in der Bindungslänge zurückführen lassen. Die Übertragbarkeit der mit Hilfe der Methode der

Tabelle 1. Vergleich der gemäß Gleichung (3) ($-\chi_{GI}$) mit quantenchemisch ($-\chi_{QC}$) berechneten Bindungsbeiträgen zur Suszeptibilität

Molekül	Bindung ^a	Bindungs- länge (a. u.)	$-\chi_{GI}^b$ ($10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$)	$-\chi_{QC}$ ($10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$)
<i>trans</i> -1,3- Butadien	C ₁ —H	2,060	45,56	45,55
	C ₂ —H	2,060	45,56	45,54
1-Hexen	C ₁ (sp ²)—H	2,041	45,38	45,38
	C ₂ (sp ²)—H	2,041	45,38	45,38
	C ₁ (sp ³)—H	2,041	45,28	45,28
	C ₂ (sp ³)—H	2,041	45,28	45,28
<i>n</i> -Hexan	C _{1,2} —H	2,060	45,46	45,47

^a Der Index des Kohlenstoffatoms gibt die Anzahl der weiteren an dieses Atom gebundenen C-Atome an.

^b Als Bezugswerte χ' bzw. l' gelten:

C(sp³)—H: $\chi' = -45,56 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$; $l' = 2,060$ a. u.

C(sp²)—H: $\chi' = -45,83 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$; $l' = 2,098$ u. a.

individuellen Eichtransformation¹ und unter Verwendung von PCILO-Wellenfunktionen erhaltenen C—H-Bindungsbeiträge zur Suszeptibilität von einem Molekül auf ein anderes läßt sich somit bestätigen.

Literatur

- ¹ Sternberg U., Haberditzl W., Mh. Chem. **106**, 701 (1975).
- ² Sternberg U., Haberditzl W., Mh. Chem. **109**, 735 (1978).
- ³ Hund F., Z. f. Physik **73**, 565 (1932).
- ⁴ Edminston C., Ruedenberg K., J. Chem. Phys. **43**, 97 (1965).
- ⁵ Rothenberg S., J. Chem. Phys. **51**, 3389 (1969).
- ⁶ Rothenberg S., J. Amer. Chem. Soc. **93**, 68 (1971).
- ⁷ Yoffe J. A., Theor. Chim. Acta **51**, 121 (1979).
- ⁸ Nofz M., Bartel H.-G., Lochmann J.-R., Haberditzl W., Mh. Chem. (4. Mitteilung).
- ⁹ Van Vleck J. H., The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities. Oxford: Oxford University Press. 1932.

- ¹⁰ *Davies D. W.*, The Theory of the Electric and Magnetic Properties of Molecules. London-New York-Sydney: John Wiley. 1967.
- ¹¹ *Dorfman J. G.*, Diamagnetismus und chemische Bindung. Leipzig: B. G. Teubner. 1964.
- ¹² *Rebane T. K.*, Soviet. Phys. **11**, 694 (1960).
- ¹³ *Landolt-Börnstein*, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, Neue Serie II/7. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1976.