

Eichinvariante Berechnung des Diamagnetismus und der chemischen Verschiebung

4. Mitt.: Inkrementäre Berechnung des Diamagnetismus ungesättigter Kohlenwasserstoffe **

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

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

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

(Eingegangen 6. August 1981. Angenommen 30. Oktober 1981)

Gauge-invariant Calculation of Diamagnetism and Chemical Shift IV: Incrementary Calculation of the Diamagnetism of Unsaturated Hydrocarbons

The procedure derived in¹⁻⁴ was used to calculate the magnetic susceptibilities of a series of unsaturated hydrocarbons (propene, isobutene, 1-butene, cyclohexene, butadiene, *trans*-1,3,5-hexatriene). The difference $\delta\chi$ between the measured and computed susceptibilities of these molecules is discussed. The discussion shows, that there is no correlation existing between the difference $\delta\chi$ and the presumed delocalisation effects.

(*Keywords: Delocalisation effects; Diamagnetic susceptibility, theoretical calculation; Unsaturated hydrocarbons*)

Problemstellung

Die Methode der individuellen Eichtransformation¹ ermöglicht mit der von Sternberg vorgelegten Variante²⁻⁴ eine rechentechnisch gün-

** Die Ergebnisse sind Bestandteil einer der letzten Arbeiten, die von dem von uns hochverehrten, leider zu früh verstorbenen, Prof. Dr. W. Haberditzl betreut wurden.

stige Möglichkeit zur Berechnung der diamagnetischen Suszeptibilität kleiner Moleküle (H_2 , N_2 , LiH , CH_4 , C_2H_6 u. ä.). Es war von Interesse, ob die so erhaltenen guten Ergebnisse auch auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe und insbesondere auf Aromaten ausdehnbar sind. Die dabei zunächst auftretenden großen Abweichungen zwischen der quantenchemisch berechneten und experimentell ermittelten Suszeptibilität konnten durch die Beschreibung der Doppelbindungen im Molekül mittels $p-sp^2-\tau$ -Bindungen anstelle des $\sigma\pi$ -Modells verringert werden⁵. Die noch verbleibende Differenz zum experimentellen Wert wurde auf Delokalisierungseffekte zurückgeführt, welche in folgender Reihenfolge wachsen sollten: Moleküle mit isolierter Doppelbindung < mit konjugierter Doppelbindung < Aromaten⁵.

Zur Überprüfung der Vermutung, daß eine Korrelation zwischen der Delokalisierung der Elektronen und der Abweichung des berechneten Diamagnetismus vom experimentellen besteht, ist die diamagnetische Suszeptibilität einiger weiterer Kohlenwasserstoffe berechnet worden. Die Ergebnisse dieser Berechnungen werden in der vorliegenden Arbeit vorgestellt und diskutiert.

Die Grundlagen der quantenchemischen Methode zur eichinvarianten Berechnung des Diamagnetismus erfuhren in den vorangegangenen Arbeiten²⁻⁴ eine ausführliche Darstellung.

Allen Berechnungen wurden PCILO-Wellenfunktionen zugrunde gelegt. Als Basisorbitale dienen *Slater*-Typ-Orbitale mit einem Orbital-exponenten von 1,2 für die 1 s-Wasserstofforbitale und 1,625 für die 2 s- und 2 p-Kohlenstofforbitale.

Die Doppelbindungen werden jeweils einmal aus einer σ - und einer π -Bindung und zum anderen aus zwei Bananen- oder τ -Bindungen — wie in⁵ vorgestellt — gebildet angenommen.

Ergebnisse und Diskussion

Berechnungen an Olefinen

Die mit Hilfe der verschiedenen Doppelbindungsmodelle erhaltenen Ergebnisse werden in Tabelle 1 den experimentellen Daten gegenübergestellt.

Die für Aromaten erhaltene Feststellung, daß die Beschreibung von Doppelbindungen durch τ -Bindungen im Rahmen der Methode der individuellen Eichtransformation zu einer Annäherung des quantenchemisch berechneten Mittelwertes der Suszeptibilität an den experimentellen Wert führt⁵, kann damit auch auf Olefine übertragen werden.

Tabelle 1. Vergleich der berechneten (χ_{ber}) mit den experimentellen Suszeptibilitäten (χ_{exp}) verschiedener Kohlenwasserstoffe

Molekül	$-\chi_{\text{exp}}$ [$10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$]	$-\chi_{\text{ber}, \sigma\pi}$ [$10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$]	$-\chi_{\text{ber}, \tau}$ [$10^{-1} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$]
Propen	395,83 ⁶	428,75	407,45
Isobuten	512,69 ⁶	567,71	546,62
1-Buten	515,21 ⁶	565,18	544,18
Cyclohexen	722,54 ⁶	791,19	770,12
<i>trans</i> -1,3-Butadien	447,35 ⁷	539,14	497,52
<i>trans</i> -1,3,5-Hexatrien	688,51 ⁶	784,70	721,37

Überprüfung des vermuteten Zusammenhangs zwischen der Lokalisierbarkeit der Elektronen und der Abweichung des quantenchemisch berechneten vom experimentellen Diamagnetismus

Diner et al.⁸ untersuchten mit Hilfe des PCILO-Verfahrens Moleküle mit verschiedenen Typen chemischer Bindungen und freier Elektronenpaare auf die Lokalisierbarkeit der Elektronen. Sie nahmen in Abhängigkeit vom Grad der Delokalisierung folgende Einteilung vor:

- σ -Bindung, Delokalisierung $\leq 1\%$,
- linear konjugierte π -Bindungen, Delokalisierung $\leq 2\%$,
- σ -lone pairs, Delokalisierung 2—5%,
- π -lone pairs, cyclisch konjugierte π -Bindungen, Delokalisierung 10—20%.

In Anlehnung an diese Einteilung wurden in Tabelle 2 die Moleküle in vier Gruppen unterteilt:

- Moleküle, welche ausschließlich aus σ -Bindungen aufgebaut sind (Alkane),
- Moleküle mit einer isolierten Doppelbindung,
- Moleküle mit linear konjugierten Doppelbindungen,
- Moleküle mit cyclisch konjugierten Doppelbindungen (Aromaten).

In Tabelle 2 wird die prozentuale Abweichung des quantenchemisch berechneten (χ_{ber}) vom experimentell erhaltenen Wert (χ_{exp}) für die Suszeptibilität wiedergegeben, wobei für ungesättigte Moleküle nur die mit Hilfe des τ -Bindungsmodells erhaltenen Ergebnisse Berücksichtigung finden. Die prozentuale Abweichung $\delta\chi$ berechnet sich gemäß

$$\delta\chi [\%] = \frac{\chi_{\text{exp}} - \chi_{\text{ber}}}{\chi_{\text{exp}}} \cdot 100.$$

Die vier in der Tabelle aufgeführten Gruppierungen lassen sich nach dem Vorzeichen von $\delta\chi$ einteilen. So zeigen die beiden Alken-Spalten eine berechnete Suszeptibilität deren Betrag größer als der experimentell gefundene ist, während bei den Alkanen und Aromaten die Verhältnisse umgekehrt liegen. Ebenso wie die Richtung der Abweichung läßt auch ihr Betrag keine Korrelation mit der Delokalisierungsmöglichkeit zu. So ist bei den Alkanen, bei denen Delokalierungseffekte nicht ursächlich auftreten können, die Abweichung $\delta\chi$ am größten.

Tabelle 2. Prozentuale Abweichung der berechneten von der experimentell bestimmten Suszeptibilität verschiedener Gruppen von Kohlenwasserstoffen

Alkane		Moleküle mit isolierter Doppelbindung		Moleküle mit konjugierter Doppelbindung		Aromaten*	
Molekül	$\delta\chi$	Molekül	$\delta\chi$	Molekül	$\delta\chi$	Molekül	$\delta\chi$
Cyclohexan	-1,0	Propen	+2,9	<i>trans</i> -1,3-Butadien	+10,2	Benzen	-0,8
<i>n</i> -Hexan	-7,2	Isobuten	+6,6	<i>trans</i> -1,3,5-Hexatrien	+7,9	Naphthalen	-7,0
		1-Buten	+5,6				
		Cyclohexen	+6,6				

* Die berechneten Molekülsuszeptibilitäten wurden⁵ entnommen.

Bemerkenswert ist, daß *Yoffe*⁹ bei der Berechnung der Suszeptibilität von Alkanen, Alkenen und Aromaten unter Verwendung von eichinvarianten Atomorbitalen ebenfalls das Ergebnis erhielt, daß die Abweichung des berechneten vom experimentellen Wert für Alkane und Aromaten negativ, für Alkene dagegen positiv ist.

Bei den Aromaten scheinen andere oder zusätzliche Fehlerquellen in der Berechnung der diamagnetischen Suszeptibilität aufzutreten als bei allen anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Die dargestellten Ergebnisse deuten somit an, daß bei zukünftigen Untersuchungen und Überlegungen zur Verbesserung der Resultate im Sinne kleinerer Abweichung von den experimentellen Werten unter Verwendung der genannten Rechenmethode und von PCILO-Funktionen in erster Linie nicht von Delokalisierungs- oder Ringstrombeiträgen ausgegangen werden muß.

Literatur

- ¹ *Stammeler V.*, Berechnung von diamagnetischen Suszeptibilitäten und chemischen Verschiebungen kleiner Moleküle mit Hilfe einer Umeichung des Vektorpotentials für das äußere Magnetfeld. Dissertation, Göttingen, 1969.
- ² *Sternberg U., Haberditzl W.*, Mh. Chem. **106**, 701 (1975).
- ³ *Sternberg U., Haberditzl W.*, Mh. Chem. **109**, 735 (1978).
- ⁴ *Sternberg U., Salzer K., Pfeifer H., Haberditzl W.*, Mh. Chem. **111**, 505 (1980).
- ⁵ *Sternberg U., Bleiber A., Haberditzl W., Lochmann J.-R.*, Int. J. Quant. Chem., in Vorbereitung.
- ⁶ Constantes Selectionnées, Diamagnetisme et Paramagnetisme. Paris: Masson & Cie. 1957.
- ⁷ *Barter C., Meisenheimer R. G., Stevenson D. P.*, J. Phys. Chem. **64**, 1312 (1960).
- ⁸ *Diner S., Malrieu J.-P., Claverie P.*, Theor. chim. Acta **18**, 86 (1970).
- ⁹ *Yoffe J. A.*, Chem. Phys. Letters **62**, 547 (1979).