

Zur Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen [1]

IV. Berechnung des nichtlokalen Anteils der magnetischen Suszeptibilität und der chemischen Verschiebung bei entarteten Eigenwerten. Chemische Verschiebung bei Circumpolyacenen*

Günter Ege und Helmut Vogler

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Eingegangen am 9. November 1973/13. Mai 1974

Conjugation in Macrocyclic Bonding Systems.
IV. Calculation of the Nonlocal Part of the Magnetic Susceptibility
and Chemical Shift of Systems with Degenerate Eigenvalues.
Chemical Shifts of Circumpolyacenes

A simple formula (14) has been derived for the calculation of the perturbed first order orbitals, which is applicable to systems with degenerate unperturbed eigenvalues. With formula (14) it is possible to calculate second order energy-derivatives like chemical shifts or magnetic susceptibilities for systems with degenerate eigenvalues without any extrapolations. This formula has been applied to the calculation of ^1H -chemical shifts of Circumpolyacenes, which have degenerate HMO- and SCF-eigenvalues.

Key words: Chemical shift – Magnetic susceptibility – Degenerate eigenvalues – Circumpolyacenes

1. Einleitung

Amos u. Roberts entwickelten auf der Basis der London-Pople-McWeeny Theorie [2–5] ein ungekoppeltes störungstheoretisches Verfahren (UCHF) zur Berechnung von Suszeptibilitäten [6, 7] und chemischen Verschiebungen [8–10] bei cyclisch konjugierten Molekülen. Die entsprechende gekoppelte Theorie (CHF) wurde von Hall und Hardisson formuliert [11]. Beide Methoden versagen bei entarteten Eigenwerten, deshalb wurde bisher die Entartung durch Ändern eines Integralparameters aufgehoben und auf den richtigen Wert extrapoliert [12, 13].

Im Rahmen unserer quantenmechanischen Rechnungen zur Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen [1, 14] befaßten wir uns mit der Berechnung von ^1H -chemischen Verschiebungen bei Circumpolyacenen (Doppelkronen) [15, 16]. Wegen ihrer D_{nh} -Symmetrie mit $n \geq 3$ sind stets einige Eigenwerte entartet, was zunächst eine Extrapolationsrechnung notwendig machte. Hier berichten wir über die Berechnung von chemischen Verschiebungen bei vorliegender Entartung ohne Anwendung einer Extrapolation.

* Herrn Prof. H. Plieninger zu seinem 60. Geburtstag am 17. Januar 1974 gewidmet.

2. Abriß der Hartree-Fock-Störungstheorie zur Berechnung der chemischen Verschiebung bzw. der magnetischen Suszeptibilität

F^0 sei ein Hartree-Fock-Operator in der π -Elektronenapproximation:

$$F^0 = H^0 + G^0; G^0 = \sum_i^{\text{occ}} (2 J_{i0} - K_{i0}). \quad (1)$$

Die Molekülorbitale ϕ_i^0 (oder einfach i^0) sind Eigenfunktionen von F^0 :

$$F^0 \phi_i^0 = \varepsilon_i^0 \phi_i^0. \quad (2)$$

Sie seien Linearkombinationen einer orthonormalen Basis mit reellen Koeffizienten:

$$\phi_i^0 = \sum_s c_{is}^0 \chi_s. \quad (3)$$

Bei Anwesenheit eines Magnetfeldes h (senkrecht zur Molekülebene) und eines magnetischen Momentes m , das am Ort des Protons lokalisiert ist dessen chemische Verschiebung zu berechnen ist, geht (2) über in:

$$F \phi_i = \varepsilon_i \phi_i. \quad (4)$$

Der Operator F läßt sich in der folgenden Form schreiben [6, 8, 11]

$$F = F^0 + hF(10) + mF(01) + hmF(11) + h^2F(20) + \dots \quad (5)$$

und es gilt analog zu (1)

$$F = H + G; G = \sum_i^{\text{occ}} (2 J_i - K_i) \quad (5a)$$

mit

$$H = H^0 + hH(10) + mH(01) + hmH(11) + h^2H(20) + \dots \quad (5b)$$

Alle Operatoren in (5) sind hermitesch und $H(10)$, $F(10)$ bzw. $H(01)$, $F(01)$ sind rein imaginär.

Die orthonormalen Orbitale ϕ_i sind wie die ϕ_i^0 Linearkombinationen der Basisorbitale χ_s :

$$\phi_i = \sum_s c_{is} \chi_s.$$

Die Operatoren $H(10)$, $F(10)$ bzw. $H(01)$, $F(01)$ haben bezüglich der Basis χ_s eine antisymmetrische, rein imaginäre Darstellung:

$$H(10)_{st} = -H(10)_{ts}; H(10)_{ss} = 0 \quad \text{usw.} \quad (5c)$$

Analog zu (5) lassen sich die Orbitale ϕ_i und die zugehörigen Eigenwerte ε_i nach Potenzen von h und m entwickeln:

$$\phi_i = \phi_i^0 + h\phi_i(10) + m\phi_i(01) + \dots \quad (6)$$

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^0 + h\varepsilon_i(10) + m\varepsilon_i(01) + hm\varepsilon_i(11) + h^2\varepsilon_i(20) + \dots \quad (7)$$

Wegen (6) läßt sich auch der Hartree-Fock-Elektronenwechselwirkungsoperator G entwickeln:

$$G = G^0 + hG(10) + mG(01) + hmG(11) + h^2G(20) + \dots \quad (5d)$$

mit¹

$$G(10) = - \sum_j^{\text{occ}} [(j(10) - | -j^0) + (j^0 - | -j(10))] \quad (5e)$$

und $G(01)$ analog. Aus (4) ergeben sich mit (5) unter Beachtung von (2) die Bestimmungsgleichungen für die gekoppelten Störorbitale 1. Ordnung $\phi_i(10)$ bzw. $\phi_i(01)$ [11]:

$$(F^0 - \varepsilon_i^0) \phi_i(10) = -F(10) \phi_i^0, \quad (8a)$$

$$(F^0 - \varepsilon_i^0) \phi_i(01) = -F(01) \phi_i^0. \quad (8b)$$

Approximiert man den Operator F durch $F^u = H + G^0$ so erhält man aus (4) die Bestimmungsgleichungen für die ungekoppelten Störorbitale 1. Ordnung $\phi_i^u(10)$ bzw. $\phi_i^u(01)$ [6,8]:

$$(F^0 - \varepsilon_i^0) \phi_i^u(10) = -H(10) \phi_i^0, \quad (9a)$$

$$(F^0 - \varepsilon_i^0) \phi_i^u(01) = -H(01) \phi_i^0. \quad (9b)$$

Die Gesamtenergie E ergibt sich als Erwartungswert der Slaterdeterminante $\psi = |\phi_1 \bar{\phi}_1 \dots \phi_{\text{occ}} \bar{\phi}_{\text{occ}}|$ mit dem Hamiltonoperator $\mathcal{H} = \sum_i^{\text{occ}} F(i) + \sum_{i < j} \sum 1/r_{ij} - \sum_i^{\text{occ}} G(i)$ in der CHF-Theorie bzw. $\mathcal{H} = \sum_i^{\text{occ}} F^u(i) + \sum_{i < j} \sum 1/r_{ij} - \sum_i^{\text{occ}} G^0(i)$ in der UCHF-Theorie. E läßt sich ebenfalls nach Potenzen von h und m entwickeln, wobei Terme 1. Ordnung verschwinden:

$$E = E^0 + hmE^{11} + h^2E^{20} + \dots$$

Für die Energien 2. Ordnung erhält man [6, 8, 11]:

$$E^{11} = \begin{cases} E_{11}^b + E_{011} & \text{CHF} \\ E_{11}^b + E_{011}^a + E_{111}^a & \text{UCHF} \end{cases}, \quad (10a)$$

$$E^{20} = \begin{cases} E_{02}^e + E_{02} & \text{CHF} \\ E_{02}^e + E_{02}^d + E_{12}^d & \text{UCHF} \end{cases} \quad (10b)$$

mit

$$E_{11}^b = 2 \sum_i^{\text{occ}} \langle i^0 | H(11) | i^0 \rangle; \quad E_{02}^e = 2 \sum_i^{\text{occ}} \langle i^0 | H(20) | i^0 \rangle, \quad (10c)$$

$$E_{011} = 4 \sum_i^{\text{occ}} \langle i^0 | H(01) | i(10) \rangle; \quad E_{02} = 2 \sum_i^{\text{occ}} \langle i^0 | H(10) | i(10) \rangle. \quad (10d)$$

E_{011}^a bzw. E_{02}^d entsprechen E_{011} bzw. E_{02} , wenn man die $\phi_i(10)$ durch die $\phi_i^u(10)$ ersetzt.

$$E_{111}^a = -4 \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{occ}} [(\bar{i}^u(10) j^u(01) | j^0 i^0) + (\bar{i}^u(10) j^0 | j^u(01) i^0)], \quad (10e)$$

$$E_{12}^d = -2 \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{occ}} [(\bar{i}^u(10) j^u(10) | j^0 i^0) + (\bar{i}^u(10) j^0 | j^u(10) i^0)]. \quad (10f)$$

¹ Notation nach Amos und Musher [28] mit

$$(ij|kl) = \iint i(1) \bar{i}(2) \bar{j}(1) k(2) l(2) d\tau_1 d\tau_2.$$

3. Störorbitale 1. Ordnung bei nicht entarteten ungestörten Orbitalen

Die Störorbitale 1. Ordnung $\phi_i^{(u)}(10)$ [und entsprechend $\phi_i^{(u)}(01)$]² lassen sich nach den ungestörten Orbitalen ϕ_i^0 entwickeln:

$$\phi_i^{(u)}(10) = \sum_k \lambda_{ik}^{(u)}(10) \phi_k^0; \lambda_{ik}^{(u)}(10) = \langle k^0 | i^{(u)}(10) \rangle. \quad (11)$$

Aus (8) bzw. (10) erhält man unter Beachtung von (2) für nicht entartete Molekülorbitale ϕ_i^0 für $i \neq k$

$$\lambda_{ik}(10) = \langle k^0 | F(10) | i^0 \rangle / (\varepsilon_i^0 - \varepsilon_k^0) \quad (12)$$

bzw.

$$\lambda_{ik}^u(10) = \langle k^0 | H(10) | i^0 \rangle / (\varepsilon_i^0 - \varepsilon_k^0). \quad (13)$$

In (11) läßt sich die Summation auf die unbesetzten Orbitale ϕ_k^0 beschränken (vgl. [17]),

$$\phi_i^{(u)}(10) = \sum_k^{\text{unoc}} \lambda_{ik}^{(u)}(10) \phi_k^0 \quad i \leq \text{occ} \quad (14)^3$$

denn es gilt für $E_{011}^{(a)}$ (und entsprechend für $E_{022}^{(d)}$):

$$\begin{aligned} E_{011}^{(a)} &= 4 \sum_i^{\text{occ}} \sum_k \lambda_{ik}^{(u)}(10) \langle i^0 | H(01) | k^0 \rangle \\ &= 4 \sum_i^{\text{occ}} \sum_k^{\text{unoc}} \lambda_{ik}^{(u)}(10) \langle i^0 | H(01) | k^0 \rangle \\ &\quad + 4 \sum_{i < k}^{\text{occ}} \sum_{i < k}^{\text{occ}} [\lambda_{ik}^{(u)}(10) \langle i^0 | H(01) | k^0 \rangle \\ &\quad + \lambda_{ki}^{(u)}(10) \langle k^0 | H(01) | i^0 \rangle] \\ &\quad + 4 \sum_i^{\text{occ}} \lambda_{ii}^{(u)}(10) \langle i^0 | H(01) | i^0 \rangle. \end{aligned} \quad (15)$$

Der letzte Ausdruck verschwindet, weil wegen (3) und (5c) gilt

$$\langle i^0 | H(01) | i^0 \rangle = 0.$$

Aus (12) bzw. (13) folgt sofort für die rein imaginären Koeffizienten $\lambda_{ik}^{(u)}(10)$:

$$\lambda_{ik}^{(u)}(10) = \lambda_{ki}^{(u)}(10). \quad (16)$$

Somit verschwindet auch der eckige Klammerausdruck in (15) und es gilt:

$$E_{011}^{(a)} = 4 \sum_i^{\text{occ}} \sum_k^{\text{unoc}} \lambda_{ik}^{(u)}(10) \langle i^0 | H(01) | k^0 \rangle. \quad (15a)$$

²

$$\phi_i^{(u)}(10) = \begin{cases} \phi_i(10) \\ \phi_i^u(10). \end{cases}$$

³ (14) ist natürlich nicht identisch mit (11), doch genügt es bei der Berechnung von $E_{011}^{(a)}$, E_{111}^a , usw. die Summation in (14) nur auf die unbesetzten Orbitale zu beschränken (Beweis siehe Text).

Die Formel (14) gilt auch zur Berechnung von E_{111}^a bzw. E_{12}^d . Für E_{111}^a kann man zeigen, daß

$$E_{111}^a = -4 \sum_i^{\text{occ}} \sum_k^{\text{unoc}} \sum_j^{\text{occ}} \sum_l^{\text{unoc}} \lambda_{ik}^u(10)^* \lambda_{jl}^u(01)^* [(k^0 l^0 | j^0 i^0) - (k^0 j^0 | l^0 i^0)]$$

denn die restlichen Terme lassen sich folgendermaßen zusammenfassen

$$\begin{aligned} & \sum_i^{\text{occ}} \sum_k^{\text{unoc}} \sum_{j \neq l}^{\text{occ}} \sum_{j \neq l}^{\text{occ}} [\lambda_{ik}^u(10)^* \lambda_{jl}^u(01)^* ((k^0 l^0 | j^0 i^0) - (k^0 j^0 | l^0 i^0)) \\ & + \lambda_{jl}^u(10)^* \lambda_{ik}^u(01)^* ((l^0 k^0 | i^0 j^0) - (l^0 i^0 | k^0 j^0))] \\ & + \sum_{i \neq k}^{\text{occ}} \sum_{j \neq l}^{\text{occ}} \sum_{j \neq l}^{\text{occ}} \sum_{j \neq l}^{\text{occ}} \lambda_{ik}^u(10)^* \lambda_{jl}^u(01)^* ((k^0 l^0 | j^0 i^0) - (k^0 j^0 | l^0 i^0)) \\ & = \sum_i^{\text{occ}} \sum_k^{\text{unoc}} \lambda_{ik}^u(10)^* \sum_{j < l}^{\text{occ}} \sum_{j < l}^{\text{occ}} [\lambda_{jl}^u(01)^* ((k^0 l^0 | j^0 i^0) - (k^0 j^0 | l^0 i^0)) \\ & + \lambda_{ij}^u(01)^* ((k^0 j^0 | l^0 i^0) - (k^0 l^0 | j^0 i^0))] \end{aligned}$$

+ analoger Term mit Vertauschung von (10) und (01)

$$\begin{aligned} & + \sum_{i \neq k}^{\text{occ}} \sum_{j \neq l}^{\text{occ}} \lambda_{ik}^u(10)^* \sum_{j < l}^{\text{occ}} \sum_{j < l}^{\text{occ}} [\lambda_{jl}^u(01)^* ((k^0 l^0 | j^0 i^0) - (k^0 j^0 | l^0 i^0)) \\ & + \lambda_{ij}^u(01)^* ((k^0 j^0 | l^0 i^0) - (k^0 l^0 | j^0 i^0))] \end{aligned}$$

und alle Ausdrücke sind wegen (16) gleich Null.

4. Störorbitale 1. Ordnung bei entarteten ungestörten Orbitalen

Für den Fall, daß die Orbitale $\phi_{a_i}^0$ ($i = 1, 2, \dots, g$) g -fach entartet sind⁴

$$F^0 \phi_{a_i}^0 = \varepsilon_{a_i}^0 \phi_{a_i}^0 \quad \varepsilon_{a_i}^0 = \varepsilon_a^0 \quad i = 1, 2, \dots, g \quad (17)$$

soll durch eine Störung ϱ (Ändern des μ -ten Diagonalelementes von F^0) die Entartung aufgehoben werden. Es sei $\tilde{F}^0 = F^0 + h^0$ mit dem Störoperator h^0 , der bezüglich der Basis χ_s definiert ist durch

$$h_{st}^0 = \delta_{st} \cdot \delta_{s\mu} \cdot \varrho.$$

In 1. Ordnung lauten die Orbitalenergien $\tilde{\varepsilon}_i^0 = \varepsilon_i^0 + \varepsilon_i^{0'}$ mit

$$\varepsilon_i^{0'} = \langle i^0 | h^0 | i^0 \rangle = (c_{i\mu}^0)^2 \varrho = b_i \varrho. \quad (18)$$

Das Störzentrum μ muß so gewählt werden, daß alle b_{a_i} ($i = 1, 2, \dots, g$), d. h. alle Koeffizienten der entarteten MOs an diesem Zentrum, voneinander verschieden sind.

Die Operatoren $H(10)$, $H(01)$, $H(11)$, $H(20)$ ändern sich durch diese Störung nicht, denn h^0 wurde als Diagonalmatrix definiert, während in $H(10)$, $H(01)$ usw. die Diagonalelemente Null sind.

⁴ Das höchste besetzte und das tiefste unbesetzte MO sollen nicht entartet sein.

Unter Beachtung von (11), (12) und (18) gilt nach Aufhebung der Entartung für die gekoppelten Störorbitale 1. Ordnung $\phi_i(10)$ [und analog für $\phi_i(01)$]:

$$\begin{aligned}\tilde{\phi}_i(10) &= \sum_{k \neq i} (\langle k^0 | \tilde{F}(10) | i^0 \rangle / (\tilde{\varepsilon}_i^0 - \tilde{\varepsilon}_k^0)) \phi_k^0 + \tilde{\lambda}_{ii}(10) \phi_i^0 \\ &= \sum_{\substack{k \neq i, a_m \\ m=1, \dots, g}} (\langle k^0 | \tilde{F}(10) | i^0 \rangle / (\varepsilon_i^0 - \varepsilon_k^0 + (b_i - b_k) \varrho)) \phi_k^0 \\ &\quad + \sum_{\substack{m=1 \\ a_m \neq i}}^g (\langle a_m^0 | \tilde{F}(10) | i^0 \rangle / (\varepsilon_i^0 - \varepsilon_a^0 + (b_i - b_{a_m}) \varrho)) \phi_{a_m}^0 \\ &\quad + \tilde{\lambda}_{ii}(10) \phi_i^0.\end{aligned}$$

Bei kleiner Störung lassen sich die Nenner nach ϱ entwickeln:

$$\begin{aligned}\tilde{\phi}_i(10) &= \sum_{\substack{k \neq i, a_m \\ m=1, \dots, g}} (\langle k^0 | \tilde{F}(10) | i^0 \rangle / (\varepsilon_i^0 - \varepsilon_k^0)) \phi_k^0 \\ &\quad + \begin{cases} \sum_{m=1}^g (\langle a_m^0 | \tilde{F}(10) | i^0 \rangle / (\varepsilon_i^0 - \varepsilon_a^0)) \phi_{a_m}^0 & \text{falls } i \neq a_m (m=1, 2, \dots, g) \\ \sum_{\substack{m=1 \\ a_m \neq i}}^g (\langle a_m^0 | \tilde{F}(10) | i^0 \rangle / (\varrho(b_i - b_{a_m}))) \phi_{a_m}^0 & \text{falls } i \in \{a_m | m=1, 2, \dots, g\} \end{cases} \\ &\quad + \tilde{\lambda}_{ii}(10) \phi_i^0 + \mathcal{O}(\varrho, \varrho^2, \dots).\end{aligned}\tag{19}$$

(19) läßt sich auch in folgender Form schreiben:

$$\tilde{\phi}_i(10) = \sum_{k \neq i} \tilde{\lambda}_{ik}(10) \phi_k^0 + \tilde{\lambda}_{ii}(10) \phi_i^0 + \mathcal{O}(\varrho, \varrho^2, \dots)\tag{19a}$$

mit ($i \neq k$)

$$\tilde{\lambda}_{ik}(10) = \begin{cases} \langle k^0 | \tilde{F}(10) | i^0 \rangle / (\varrho(b_i - b_k)) & \text{falls } i, k \in \{a_m | m=1, 2, \dots, g\} \\ \langle k^0 | \tilde{F}(10) | i^0 \rangle / (\varepsilon_i^0 - \varepsilon_k^0) & \text{sonst.} \end{cases}$$

Wegen (5c) folgt sofort, daß gilt:

$$\tilde{\lambda}_{ik}(10) = \tilde{\lambda}_{ki}(10).\tag{20}$$

Somit folgt analog wie im nicht entarteten Fall [vgl. (15) und (15a)]

$$E_{011} = 4 \sum_i^{\text{occ}} \sum_k^{\text{unoc}} \tilde{\lambda}_{ik}(10) \langle i^0 | H(01) | k^0 \rangle + \mathcal{O}(\varrho, \varrho^2, \dots)\tag{21}$$

wobei insbesondere alle Terme mit ϱ im Nenner identisch verschwunden sind.

Es gilt:

$$\begin{aligned}\tilde{\lambda}_{ik}(10) &= \langle k^0 | \tilde{F}(10) | i^0 \rangle / (\varepsilon_i^0 - \varepsilon_k^0) \\ &= (\langle k^0 | H(10) | i^0 \rangle + \langle k^0 | \tilde{G}(10) | i^0 \rangle) / (\varepsilon_i^0 - \varepsilon_k^0).\end{aligned}$$

Mit (5e) erhält man

$$\begin{aligned}
 \langle k^0 | \tilde{G}(10) | i^0 \rangle &= - \sum_j^{\text{occ}} [(\tilde{j}(10) k^0 | i^0 j^0) + (j^0 k^0 | i^0 \tilde{j}(10))] \\
 &= \sum_j^{\text{occ}} \sum_l^{\text{unoc}} \tilde{\lambda}_{jl}(10) [(l^0 k^0 | i^0 j^0) - (j^0 k^0 | i^0 l^0)] \\
 &\quad + \sum_{j \neq l}^{\text{occ}} \sum_l^{\text{occ}} \tilde{\lambda}_{jl}(10) [(l^0 k^0 | i^0 j^0) - (j^0 k^0 | i^0 l^0)] \\
 &\quad + \sum_j^{\text{occ}} \tilde{\lambda}_{jj}(10) \underbrace{[(j^0 k^0 | i^0 j^0) - (j^0 k^0 | i^0 j^0)]}_{=0} + \mathcal{O}(\varrho, \varrho^2, \dots).
 \end{aligned}$$

Die zweite Doppelsumme verschwindet wegen (20). Für $i \leq \text{occ}$, $k > \text{occ}$ folgt die simultane Gültigkeit der Gleichungen

$$\begin{aligned}
 \lim_{\varrho \rightarrow 0} \tilde{\lambda}_{ik}(10) &= \lambda_{ik}(10) \\
 \lim_{\varrho \rightarrow 0} \langle i^0 | \tilde{G}(10) | k^0 \rangle &= \langle i^0 | G(10) | k^0 \rangle
 \end{aligned} \tag{22}$$

und somit erhält man aus (21)

$$E_{011} = \lim_{\varrho \rightarrow 0} \tilde{E}_{011} = 4 \sum_i^{\text{occ}} \sum_k^{\text{unoc}} \lambda_{ik}(10) \langle i^0 | H(01) | k^0 \rangle.$$

Damit ist gezeigt, daß (14) auch im Entartungsfall in der CHF-Theorie gültig bleibt. In der UCHF-Theorie gilt für die Störorbitale 1. Ordnung $\phi_i^u(10)$ [und analog $\phi_i^u(01)$] formal dieselbe Formel wie (19), wenn man $\tilde{F}(10)$ durch $H(10)$ ersetzt. Somit gilt entsprechend wie für \tilde{E}_{011} , daß

$$\tilde{E}_{011}^a = 4 \sum_i^{\text{occ}} \sum_k^{\text{unoc}} \tilde{\lambda}_{ik}^u(10) \langle i^0 | H(01) | k^0 \rangle + \mathcal{O}(\varrho, \varrho^2, \dots)$$

und wegen

$$\lim_{\varrho \rightarrow 0} \tilde{\lambda}_{ik}^u(10) = \lambda_{ik}^u(10) \quad \text{für } i \leq \text{occ}, k > \text{occ} \tag{23}$$

gilt

$$E_{011}^a = \lim_{\varrho \rightarrow 0} \tilde{E}_{011}^a = 4 \sum_i^{\text{occ}} \sum_k^{\text{unoc}} \lambda_{ik}^u(10) \langle i^0 | H(01) | k^0 \rangle.$$

Für \tilde{E}_{111}^a (und entsprechend \tilde{E}_{112}^a) ergibt sich analog zum nichtentarteten Fall, daß

$$\tilde{E}_{111}^a = -4 \sum_i^{\text{occ}} \sum_k^{\text{unoc}} \sum_j^{\text{occ}} \sum_l^{\text{unoc}} \tilde{\lambda}_{ik}^u(10)^* \tilde{\lambda}_{jl}^u(01)^* [(k^0 l^0 | j^0 i^0) - (k^0 j^0 | l^0 i^0)] + \mathcal{O}(\varrho, \varrho^2, \dots).$$

Hieraus erhält man mit (23)

$$E_{111}^a = \lim_{\varrho \rightarrow 0} \tilde{E}_{111}^a = -4 \sum_i^{\text{occ}} \sum_k^{\text{unoc}} \sum_j^{\text{occ}} \sum_l^{\text{unoc}} \lambda_{ik}^u(10)^* \lambda_{jl}^u(01)^* \cdot [(k^0 l^0 | j^0 i^0) - (k^0 j^0 | l^0 i^0)].$$

Damit ist auch in der UCHF-Theorie gezeigt, daß (14) im Entartungsfall anwendbar ist.

5. ¹H-chemische Verschiebungen von Circumpolyacenen

Die ¹H-chemischen Verschiebungen berechnen sich im Rahmen der UCHF-Theorie unter Einschluß der geometrischen Approximation [8, 18] nach der Formel [8]

$$\delta' = (f/3) \cdot (E_{11}^b + E_{011}^a / (1 - k)) \quad (24)$$

wobei für SCF-Rechnungen $k = E_{111}^a / E_{011}^a$, $f = 1$ und für HMO-Rechnungen $k = 0$, $f = 1/2$ ist. Zur Berechnung der Matrixelemente von $H(10)$, $H(01)$ usw. vgl. [8]. δ' ist die chemische Verschiebung in ppm, wobei $\delta' = 0$ für ein nicht cyclisch konjugiertes olefinisches Proton und $\delta' < 0$ für Verschiebungen nach tieferem Feld. Die δ -Werte erhält man nach folgender Gleichung

$$\delta = (\delta' / \delta'_{\text{Benzol, ber.}} - 1) \cdot \delta'_{\text{Benzol, exp.}} + \delta_{\text{Benzol, exp.}}$$

und folgenden Werten: $\delta'_{\text{Benzol, ber.}} = -2,508$ (SCF) bzw. $-2,178$ (HMO), $\delta'_{\text{Benzol, exp.}} = -1,55$ [8, 19], $\delta_{\text{Benzol, exp.}} = -7,34$ [20]. Zur Berechnung der chemischen Verschiebung in nicht planaren Molekülen wird die Beziehung (24) auf die einzelnen Koordinatenebenen uv ($u, v \in x, y, z$) angewendet

$$\delta' = \frac{1}{3}(\delta'_{xy} + \delta'_{xz} + \delta'_{yz})$$

mit

$$\delta'_{uv} = f \cdot (E_{11}^b(uv) + E_{011}^a(uv) / (1 - k(uv)))$$

wobei $E_{11}^b(uv)$, $E_{011}^a(uv)$, $E_{111}^a(uv)$ aus den u, v -Koordinaten berechnet werden.

Die Resonantintegrale der PPP-SCF-Rechnung [21] bzw. der HMO-Rechnung lauten

$$H_{st}^0 = \begin{cases} k(r_{st}) \theta_{st} \beta & \text{falls } s \text{ an } t \text{ gebunden} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

$k(r_{st})$ ist eine Funktion des Abstandes r_{st} der Atome s und t [22]: $k(r_{st}) = 29,05 \cdot \exp(-2,411 \cdot r_{st}[\text{Å}])$. θ_{st} berücksichtigt ggf. die Nichtparallelität der π -AOs (vgl. [23]). β ist das Resonanzintegral: $\beta = -4,15$ eV für HMO [8], $-2,39$ eV für SCF [24]. Die γ -Integrale der SCF-Rechnung wurden nach [25] mit $\gamma_{\text{CC}} = 11,13$ eV berechnet.

Circumpolyacene sind linear annelierte Acene, die aus der Ebene heraus zu einem Ring gebogen sind,⁵ Abb. 1.

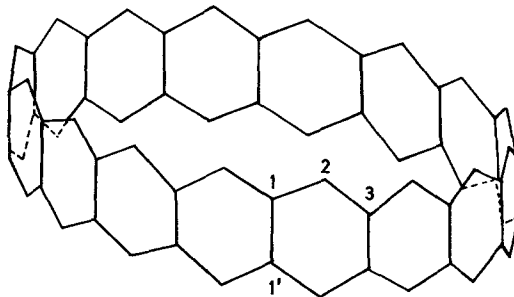
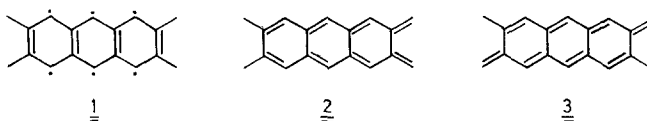


Abb. 1. Circumpolyacene (Doppelkronenmolekül) mit $k = 16$ Sechsringeinheiten

⁵ Von Derfingler und Sofer als Doppelkronenmoleküle bezeichnet [15].

Wenn k die Zahl der annelierten Benzolkerne ist, dann ist die Zahl der Kohlenstoffatome $n = 4k$. Bei diesen Verbindungen läßt sich keine Radialenstruktur 1 formulieren, sondern nur annulenoide Strukturen wie 2 und 3.



Alle Protonen eines Circumpolyacens sind symmetrieäquivalent. Die Lage des Protonenresonanzsignals sollte vergleichbar sein der eines Protons eines Perimeters mit $2k$ Atomen. Allerdings liegen die Protonen bei Circumpolyacenen nicht in der Perimeterebene sondern über dem Perimeter. Bei ungeradem k sollte somit eine Verschiebung nach hohem Feld, bei geradem k eine nach tiefem Feld eintreten [26].

Im Rahmen unserer Untersuchungen der Konjugation in makrocyclischen Ringsystemen [1] berechnen wir in dieser Arbeit die chemischen Verschiebungen von Circumpolyacenen für $k = 3$ bis $k = 18$ nach der HMO- und SCF-Theorie.

Tabelle 1. Resonanzintegrale (in Einheiten von β) der Circumpolyacene

k	H_{12}^o a)	H_{13}^o a)
3	0,419	0,021
4	0,676	0,042
5	0,792	0,055
6	0,859	0,064
7	0,897	0,069
8	0,922	0,073
9	0,938	0,075
10	0,950	0,077
11	0,959	0,078
12	0,965	0,079
13	0,971	0,080
14	0,975	0,081
15	0,978	0,081
16	0,981	0,082
17	0,983	0,082
18	0,985	0,082
∞	1,000	0,085

Tabelle 2. SCF-Bindungsordnungen von einigen Circumpolyacenen (Modus I)

k	p_{12} a)	p_{11} b)
4	0,577	0,475
5	0,603	0,404
11	0,590	0,447
12	0,592	0,438
17	0,592	0,439
18	0,592	0,438

a) Annulenoide Bindungsordnung

b) Radialenbindungsordnung

a)

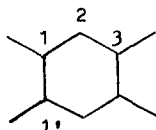


Tabelle 3. Chemische Verschiebungen von Circumpolyacenen (in ppm; bezüglich des Zusammenhangs zwischen δ' mit δ siehe Text)

k	HMO-I		HMO-II		SCF-I		SCF-II	
	δ'	δ	δ'	δ	δ'	δ	δ'	δ
3	+0,65	-5,33	-0,14	-5,89	+0,85	-5,26	-0,17	-5,90
4					-4,38	-8,50	-2,06	-7,06
5	+0,73	-5,27	+0,15	-5,68	+1,00	-5,17	+0,20	-5,67
6					-2,78	-7,51	-2,28	-7,20
7	-0,08	-5,85	-0,32	-6,02	-0,29	-5,97	-0,55	-6,13
8					-2,63	-7,42	-2,26	-7,19
9	-0,79	-6,35	-0,87	-6,41	-1,29	-6,59	-1,32	-6,61
10					-2,46	-7,31	-2,28	-7,20
11	-1,33	-6,74	-1,37	-6,76	-1,76	-6,88	-1,78	-6,89
12					-2,44	-7,30	-2,32	-7,22
13	-1,72	-7,01	-1,76	-7,04	-2,35	-7,24	-2,23	-7,17
14					-2,57	-7,38		
15	-2,05	-7,25	-2,08	-7,27	-2,56	-7,37		
16					-2,67	-7,44		
17	-2,33	-7,45	-2,33	-7,45	-2,67	-7,44		
18					-2,73	-7,48		

Alle C-C-Bindungslängen wurden bei 1,397 Å, die C-H-Bindungslängen bei 1,08 Å fixiert. Es wurden jeweils (bei HMO und SCF) zwei Rechnungen durchgeführt:

Modus I: Alle $\theta_{st} = 1$ falls s und t gebunden sind, d. h. die Nichtparallelität der π -AOs wird nicht berücksichtigt.

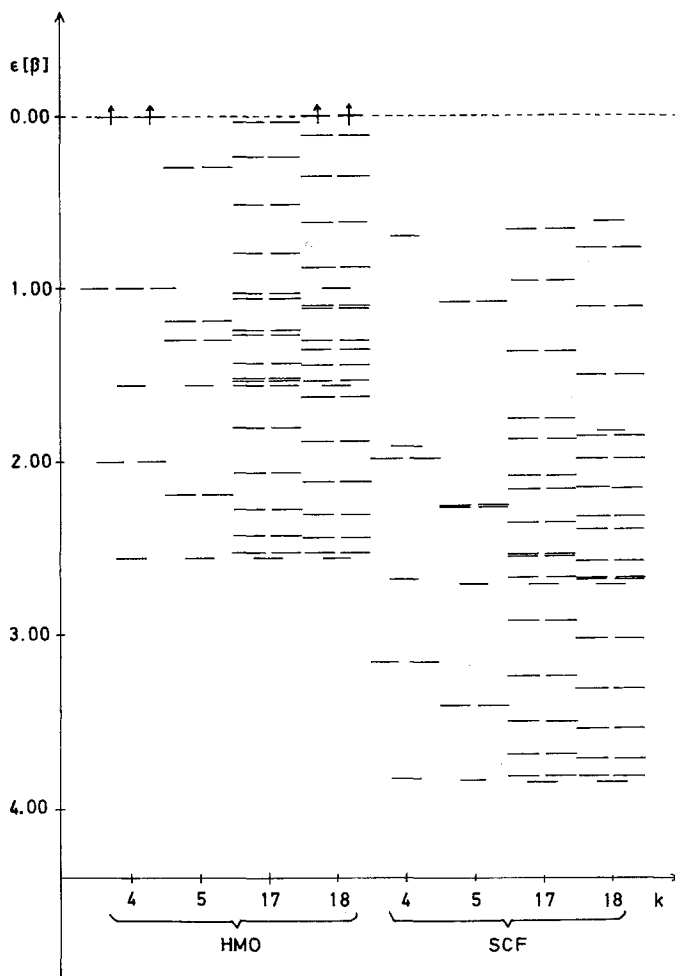


Abb. 2. HMO- und SCF-Orbitalenergien in β -Einheiten für einige Circumpolyacene in der Modus I Version

Modus II: Die θ_{st} werden berechnet, außerdem wird die π -Überlappung zwischen den Übernachbarn 1 und 3 in Form der θ_{13} und $k(r_{13})$ berücksichtigt. Die resultierenden Resonanzintegrale H_{12}^0 und H_{13}^0 stehen in Tab. 1.

Die Rechnung lieferte, daß fast alle MOs zweifach entartet sind (sowohl nach HMO als auch nach SCF, beide in Modus I und II), vgl. Abb. 2. Die Entartung wird auch von Modus II nicht aufgehoben. Die für den Entartungsfall entwickelte Formel (14) gestattet hier eine mühelose Berechnung der chemischen Verschiebung ohne mehr oder weniger im Erfolg vom Zufall abhängige Interpolationen.

Bei der HMO-Rechnung (Modus I und II) ergeben sich bei geradem k zwei nichtbindende MOs, für die aber nur zwei Elektronen zur Verfügung stehen (offene Schale). Die chemische Verschiebung konnte demnach für gerades k nur im Rahmen der SCF-Theorie gewonnen werden, da hier die beiden nicht-

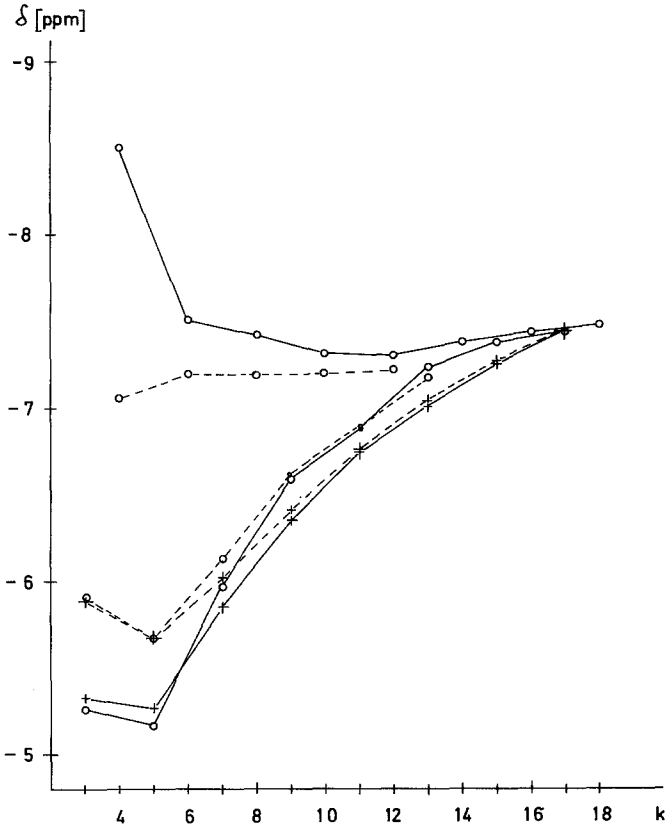


Abb. 3. Abhängigkeit der ^1H -chemischen Verschiebungen δ bei Circumpolyacenen von der Anzahl k der Sechsringeinheiten [Modus I (—), Modus II (- - -), HMO (+), SCF (O)]

bindenden MOs in ein bindendes und antibindendes MO aufgespalten werden. Als Startorbitale für die SCF-Iterationen wurden jeweils die Hückelorbitale verwendet, wobei dann im Fall von geradem k die beiden nichtbindenden Hückelorbitale je einfach besetzt werden.

Die annularen Bindungsordnungen p_{12} sind bei kleinem k für ungerades k größer als für gerades k . Mit wachsendem k verschwindet dieser Unterschied (Grenzwert $\approx 0,592$, vgl. Tab. 2). Umgekehrt ist die Radialenbindungsordnung p_{11} , bei kleinem k für gerades k größer als für ungerades k und nähert sich mit zunehmendem k dem Grenzwert $\approx 0,438$. Diese beiden Grenzwerte entsprechen bereits den Bindungsordnungen des mittleren Benzolrings in einem unendlich langen linearen Polyacens ($p_{13} = 0,592$, $p_{11} = 0,437$ [27]).

Die berechneten chemischen Verschiebungen von Circumpolyacenen sind in Tab. 3 zusammengestellt. Der Unterschied zwischen Modus I und II ist bereits für $k > 9$ minimal. Auch die Unterschiede zwischen HMO- und SCF- δ -Werten sind klein. Für kleine k -Werte berechnet man, wie erwartet, daß für gerades k die Resonanz nach tiefem Feld verschoben wird und für ungerades nach höherem.

Tabelle 4. HMO-Chemische Verschiebungen des mittelständigen^a Protons bei linearen Polyacenen mit k' Sechsringeinheiten

k'	HMO		experimentell
	δ'	δ	δ
1	-2,18	-7,34	-7,34 [20]
2	-2,84	-7,81	-7,78 [29]
3	-3,71	-8,43	-8,38 [29]
4	-3,96	-8,61	-8,63 [29]
5	-4,26	-8,82	
6	-4,34	-8,88	
7	-4,44	-8,95	
9	-4,49	-8,99	
11	-4,50	-9,00	
13	-4,51	-9,00	
15	-4,51	-9,00	
17	-4,51	-9,00	

^a Beim Naphtalin : Proton 1, Anthracen : Proton 9, Naphtacen : Proton 5, Pentacen : Proton 6 etc.

Für kleines k sind die chemischen Verschiebungen δ für gerades k stets kleiner (dem Betrag nach größer, da δ negativ ist) als für ungerades k , vgl. Abb. 3. Mit zunehmendem k werden die Unterschiede $\delta_k - \delta_{k-1}$ in den chemischen Verschiebungen immer kleiner. Um einen Hinweis zu erhalten ob für $k > 18$ die δ -Werte bereits konstant bleiben oder noch weiter nach tieferem Feld verschoben werden, haben wir die chemische Verschiebung δ des jeweils mittelständigen Protons von einigen linearen Polyacenen mit k' Sechsringeinheiten nach der HMO-Theorie berechnet (Tab. 4). Aus der Konstanz der δ -Werte ($\delta = -9,00$ ppm) für $k' \geq 9$ schließen wir, daß die δ -Werte der Circumpolyacene für $k > 18$ weiter nach tiefem Feld verschoben werden und sich dem Wert $\delta = -9,00$ ppm für sehr große k allmählich nähern.

Es ist somit gemäß Tab. 3 nur für $k \leq 12$ zu erwarten, daß signifikante Unterschiede für Circumpolyacene mit geradem bzw. ungeradem k auftreten. Ferner liegen die chemischen Verschiebungen der Circumpolyacene für $18 \geq k > 12$ noch beträchtlich bei höherem Feld als die der entsprechenden linearen Polyacene.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit und dem Rechenzentrum der Universität Heidelberg für die Gewährung von Rechenzeit auf der IBM 360/44 und IBM 360/67.

Literatur

1. Als III. Mitteilung gilt: Ege, G., Vogler, H.: Z. Naturforsch. **27b**, 918 (1972)
2. London, F.: J. Phys. Radium **8**, 397 (1937); vgl. auch Salem, L.: The molecular orbital theory of conjugated systems, S. 182 ff. New York: Benjamin 1966; Memory, J.D.: Quantum theory of magnetic resonance parameters, Kapitel 5 u. 6. New York: McGraw Hill 1968
3. Pople, J.A.: Mol. Phys. **1**, 175 (1958)
4. Pople, J.A.: J. Chem. Phys. **37**, 53 (1962)
5. McWeeny, R.: Mol. Phys. **1**, 311 (1958)
6. Amos, A. T., Roberts, H. G. Ff.: J. Chem. Phys. **50**, 2375 (1969)
7. Amos, A. T., Roberts, H. G. Ff.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **13**, 421 (1969)
8. Roberts, H. G. Ff.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **15**, 63 (1969)
9. Roberts, H. G. Ff.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **17**, 151 (1970)
10. Roberts, H. G. Ff.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **22**, 105 (1971)
11. Hall, G. G., Hardisson, A.: Proc. Roy. Soc. A **268**, 328 (1962)
12. Vgl. lc, 8, Fußnote 2
13. Lazzeretti, P., Taddei, F.: J.C.S. Faraday II, 839 (1972)
14. Ege, G., Vogler, H.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **26**, 55 (1972)
15. Derflinger, G., Sofer, H.: Mh. Chem. **99**, 1866 (1968)
16. Derartige Systeme werden z. Z. von Dr. O. Webster, E. I. Du Pont de Nemours, Wilmington, Delaware, synthetisiert. Persönliche Mitteilung am 27. 10. 1971
17. Vgl. lc, 4; Bacon, J., Santry, D.P.: J. Chem. Phys. **55**, 3743 (1971); Cowe, R.C., Santry, D.P.: Chem. Phys. **2**, 304 (1973)
18. Tuan, D.F.-T.: Chem. Phys. Letters **7**, 115 (1970)
19. Spiesecke, H., Schneider, W. G.: J. Chem. Phys. **35**, 731 (1961)
20. Limbach, H. H., Seiffert, W., Ohmes, E., Zimmermann, H.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **74**, 966 (1970)
21. Pople, J.A.: Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953)
22. Mulliken, R.S.: J. Phys. Chem. **56**, 295 (1952)
Ege, G., Fischer, H.: Tetrahedron **23**, 149 (1967)
23. Streitwieser, A., Jr.: Molecular orbital theory for organic chemists, S. 17. New York-London: Wiley 1961
24. Skancke, P. N.: Acta Chem. Scand. **18**, 1671 (1964)
Pariser, R., Parr, R. G.: J. Chem. Phys. **21**, 767 (1953)
Hush, N. S., Pople, J. A., Trans. Faraday Soc. **51**, 600 (1955)
25. Mataga, N., Nishimoto, K.: Z. Physik. Chem. **13**, 140 (1957)
26. Pople, J. A., Untch, K. G.: J. Am. Chem. Soc. **88**, 4811 (1966)
Baer, F., Kuhn, H., Regel, W.: Z. Naturforsch. **22a**, 103 (1966)
Haddon, R. C., Haddon, V. R., Jackman, L. M.: Fortschr. Chem. Forsch. **16**, 103 (1971)
27. Sofer, H., Derflinger, G., Polansky, O. E.: Mh. Chem. **99**, 1895 (1968)
28. Amos, A. T., Musher, J. I.: Mol. Phys. **13**, 509 (1967)
29. Martin, R. H., Defay, N., Geerts-Evrard, F., Delavarenne, S.: Tetrahedron **20**, 1073 (1964)

Professor Dr. G. Ege
Organisch-Chemisches Institut
der Universität Heidelberg
D-6900 Heidelberg 1
Im Neuenheimer Feld 7
Bundesrepublik Deutschland