

Calculation of ^{14}N Hyperfine Coupling Constants by the INDO-MO Method

D. M. HIRST

School of Molecular Sciences, University of Warwick, Coventry CV 4 7AL, England

Received November 6, 1970

The proportionality constant between the hyperfine splitting constant for ^{14}N and the spin density calculated by the INDO-MO method has been redetermined using a larger sample of results. A revised value of 332 Gauss is suggested.

Recently Pople *et al.* [1] have used the intermediate neglect of differential overlap molecular orbital method [2] (INDO-MO) to calculate spin densities in free radicals. They derived hyperfine coupling constants from the spin densities in the following manner. The hyperfine coupling constant for atom i is related to the unpaired spin density $\rho_{s_i s_i}$ in the valence s orbital φ_{s_i} on that atom by the relation

$$a_i = (4\pi/3) g \beta \gamma_i \hbar \langle s_z \rangle^{-1} |\varphi_{s_i}(\mathbf{r}_i)|^2 \rho_{s_i s_i},$$

where g is the electronic g -factor, β the Bohr magneton, γ_i the gyromagnetic ratio of the nucleus i and \mathbf{r}_i the position vector of nucleus i . In view of the difficulty in obtaining a value for $|\varphi_{s_i}(\mathbf{r}_i)|^2$ Pople *et al.* recognized the linear relation between a_i and $\rho_{s_i s_i}$ and determined the constant of proportionality to give the best least squares fit (constrained to go through the origin) between the calculated spin densities $\rho_{s_i s_i}$ and the experimental coupling constants a_i .

We have recently completed a set of INDO-MO calculations on pyridine anions [3] using the method of Pople *et al.* and observed that in general the calculated splitting constants for ^{14}N are too high. We noted that for aromatic systems containing nitrogen, the values obtained by Pople *et al.* [1] were generally larger than the experimental values. Since our work significantly increased the total number of nitrogen compounds to which the INDO-MO method has been applied, we thought it would be worthwhile to redetermine the proportionality constant with the larger sample now available. The calculated coupling constants of Pople *et al.* were converted to spin densities using their proportionality constant. The new constant K was calculated using the expression

$$K = \frac{\sum_i a_i \rho_{s_i s_i}}{\sum_i \rho_{s_i s_i}^2}.$$

The Table contains the experimental coupling constants, the theoretical values obtained using the proportionality constant of Pople *et al.* and the recalculated values. The recalculated proportionality constant is 332 Gauss. With this value the standard deviation for the sample of 43 coupling constants is 2.30 and the

Table. *Experimental and calculated hyperfine coupling constants for ^{14}N*

Radical	a_i (Gauss)			Reference
	Experimental	Calculated using People method	Recalculated value	
Benzonitrile ⁻	2.15	2.4	2.10	a
Phthalonitrile ⁻	1.80	1.9	1.66	a
Isophthalonitrile ⁻	1.02	1.3	1.14	a
Terephthalonitrile ⁻	1.81	2.0	1.75	a
1,2,4,5-Tetracyanobenzene ⁻	1.51	1.4	1.23	a
p-Nitrobenzonitrile ⁻ (CN)	0.76	1.1	0.96	a
(NO ₂)	7.15	4.7	4.11	a
Nitrobenzene ⁻	10.32	7.1	6.21	a
m-Dinitrobenzene ⁻	4.68	0.5	0.44	a
p-Dinitrobenzene ⁻	- 1.74	0.0	0.0	a
m-Fluoronitrobenzene ⁻	12.60	6.6	5.78	a
p-Fluoronitrobenzene ⁻	9.95	7.1	6.21	a
3,5-Difluoronitrobenzene ⁻	8.09	6.1	5.34	a
Pyrazine ⁻	7.21	8.3	7.26	a
N,N-Dihydropyrazine ⁺	7.60	7.8	6.83	a
Pyridazine ⁻	5.90	7.7	6.74	a
s-Tetrazine ⁻	5.28	5.8	5.08	a
1,5-Diazanaphthalene ⁻	3.37	5.9	5.16	a
Phthalazine ⁻	0.88	0.3	0.26	a
Quinoxaline ⁻	5.64	7.3	6.39	a
Dihydroquinoxaline ⁺	6.65	7.7	6.74	a
Phenazine ⁻	5.14	7.2	6.30	a
1,4,5,8-Tetraazaanthracene ⁻	2.41	3.3	2.89	a
p-Dicyanotetrazine ⁻ (Ring)	5.88	5.9	5.16	a
(CN)	- 0.16	-0.9	-0.79	a
p-Nitrobenzaldehyde ⁻	5.83	-0.5	-0.44	a
p-Cyanobenzaldehyde ⁻	1.40	1.0	0.88	a
4-Cyanopyridine ⁻ (Ring)	5.67	8.3	7.26	a
(CN)	2.33	2.7	2.36	a
Pyridine ⁻	6.31	8.02	7.02	b
2-Fluoropyridine ⁻	4.82	7.17	6.28	b
2-Methylpyridine ⁻	5.64	8.07	7.06	b
4-Methylpyridine ⁻	5.67	7.67	6.71	b
3-Methylpyridine ⁻	6.34	7.79	6.82	b
3,5-Dimethylpyridine ⁻	6.40	7.71	6.75	b
2,6-Dimethylpyridine ⁻	4.86	8.23	7.20	b
2,3-Dimethylpyridine ⁻	5.78	8.04	7.04	b
Pyridine-3-carboxylic acid ²⁻	1.64	7.78	6.81	b
Pyridine-4-carboxylic acid ²⁻	5.51	8.07	7.07	b
3-Nitropyridine (Ring)	- 1.31	-1.54	-1.34	b
(NO ₂)	9.04	8.87	7.76	b
4-Nitropyridine (Ring)	2.55	3.89	3.40	b
(NO ₂)	8.72	6.10	5.34	b

* Ref. [1]. — ^b Ref. [3].

correlation coefficient is 0.7212. Pople *et al.* reported a standard deviation of 2.34 and a correlation coefficient of 0.7561. The standard deviation for the 43 coupling constants calculated using their proportionality constant is 2.42. Thus the revised value presented here does improve the correlation. The constant is presented to only three significant figures as it is somewhat approximate because the theoretical spin densities for the radicals considered by Pople *et al.* were calculated from coupling constants reported to two significant figures.

References

1. Pople, J. A., Beveridge, D. L., Dobosh, P. A.: J. Amer. chem. Soc. **90**, 4201 (1968).
2. — — — J. chem. Physics **47**, 2026 (1967).
3. Hirst, D. M.: Theoret. chim. Acta (Berl.), **20**, 292 (1971).

Dr. D. M. Hirst
School of Molecular Sciences
University of Warwick
Coventry CV 4 7 AL, England

Theoret. chim. Acta (Berl.) **20**, 411 (1971)
© by Springer-Verlag 1971

Recensiones

R. B. Woodward, R. Hoffmann: **The Conservation of Orbital Symmetry**. Weinheim: Verlag Chemie; und New York/London: Academic Press 1970. 178 S., 18,— DM.

Das vorliegende Bändchen ist der Abdruck eines Artikels, der ein Jahr vorher in der „Angewandten Chemie“ erschienen ist. Es ist in deutscher und englischer Sprache erhältlich. Der Artikel gibt eine zusammenfassende Darstellung der unter dem Namen „Woodward-Hoffmann-Regeln“ bekannten Orbitalsymmetriehaltungssätze bei chemischen Reaktionen. In den ersten Kapiteln werden die Grundsätze und Prämissen der Theorie beschrieben, die übrigen Kapitel beschäftigen sich — für einen Einführungsartikel vielleicht zu ausführlich — mit Anwendungsbeispielen aus der organischen Chemie. Dabei gelingt es den Autoren, nahezu vollständig ohne einen mathematischen Formalismus auszukommen. Alle Orbitale und Energieschemata werden durch reichliche, teilweise farbige, Bebilderung dargestellt. Dieses Verfahren kommt zwar durch seine Anschaulichkeit dem Chemiker, besonders wenn er theoretisch weniger geübt ist, sehr entgegen, es ist jedoch nicht in allen Fällen für das Verständnis der Phänomene förderlich. So kommt es zu merkwürdigen Konstruktionen wie das „Hinzuwachsen“ von Orbitalen, deren Ursprung für den theoretischen Laien unverständlich bleibt, im Rahmen einer formalistischen Theorie aber ein ganz universelles Phänomen darstellt.

Im Anwendungsteil werden besonders Synchronreaktionen behandelt, die bei Cycloadditionen häufig auftreten. Bei diesen Reaktionen kommen die Erhaltungssätze in augenfälliger Weise zur Geltung. Sie eignen sich deshalb besonders für eine Demonstration des Verfahrens. Trotzdem hält der Rezensent den Ausruf „Es gibt keine Verletzung der Regel!“ ein wenig für zu optimistisch. Eine *a priori*-Anwendung der Regeln kann durchaus auf Irrwege führen, die nur durch zusätzliche Prämissen vermieden werden, durch die die Theorie auf Grund energetischer Überlegungen zu erweitern ist. Aposteriorisch weiß man schließlich: keine Regel ohne Ausnahme!

Der Band sei dem Praktiker und Theoretiker gleichermaßen zur Lektüre empfohlen.

Eingegangen am 21. Oktober 1970

H.-H. Schmidtke