

in the case when the twisting angle Θ is kept constant. On the other hand, however, it deals with a one-electronic Hamiltonian. For this reason the method considers triplet and singlet excited states on the same basis. Besides, in the case of the excited state, one should better introduce a slightly different value of the resonance integral β_0 .

It is a straightforward matter, in principle, to combine the method with the SCF CI method, without all these limitations. However, it would require a computer with a larger memory than that we could use.

Already after completing this work we have found that for large twistings ($\Theta \sim 90^\circ$) an asymmetric conformation of the excited state and the ionic state is more stable, with the excitation or charge, for example, being localized on one phenyl ring only. However, this effect requires still investigation. It does not seem to change the conclusions drawn in the present work.

The program was written in Odra-ALGOL and can be sent on request.

Berechnung der Elektronendichte von Alkanen nach dem S-DIAG-Verfahren zur Interpretation chemischer Verschiebungen

R. JANOSCHEK

Institut für Theoretische Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1716—1720 [1970]; eingegangen am 7. August 1970)

Mit dem nichtempirischen Verfahren S-DIAG werden unter Verwendung sphärischer Gauß-Funktionen die Elektronendichten an den Kohlenstoffkernen und an den Protonen einiger Alkane berechnet. Im Gegensatz zu semiempirischen Verfahren liefern die hier berechneten Elektronendichten im Gang vollkommene Übereinstimmung mit den gemessenen chemischen Verschiebungen.

Das Verfahren S-DIAG¹ unterscheidet sich von allen anderen quantenchemischen Verfahren zur Berechnung von Molekülen dadurch, daß es bei der Berechnung der Wellenfunktion auf keine Energievariation angewiesen ist. Diese vorteilhafte Eigenschaft gilt dann, wenn die nichtlinearen Parameter des Basissatzes bereits einmal an kleineren Teilsystemen des Moleküls durch Energievariation, die ebenfalls innerhalb des S-DIAG-Verfahrens vorgenommen werden kann, bestimmt worden sind.

Eine Gegenüberstellung verschiedener Verfahren soll dieses Vorgehen noch deutlicher machen. Bei der Berechnung eines Alkanmoleküls etwa nach der CNDO- oder EHMO-Methode werden die nichtlinearen Parameter der Kohlenstoff-Funktionen vom freien C-Atom übernommen, während die linearen Parameter durch Variation der Gesamtenergie des Moleküls berechnet werden. Bei der S-DIAG-Methode dagegen werden die nichtlinearen Parameter für Alkane am Äthan einmal durch Minimisierung der Gesamtenergie berechnet, so daß die Wellenfunktion für ein beliebiges Alkanmolekül dann nur noch von seiner vorgegebenen Geometrie abhängt,

ohne daß die Gesamtenergie berechnet werden muß. Dadurch ist dieses Verfahren unter allen anderen das schnellste und bezüglich der Molekülgröße das geeignetste, wenn es darum geht, Elektronendichten oder Populationen zu berechnen.

Das Konzept der hier verwendeten Basisfunktionen, der reinen Gauß-Funktionen, ist schon seit langem bekannt². Trotzdem sollen hier noch einmal einige wesentliche Merkmale, die die Darstellung der Elektronendichte betreffen, herausgestellt werden. Für diejenigen Verfahren, die als Basisfunktionen Slater-Funktionen verwenden, wie etwa CNDO- oder EHMO-Verfahren, bestehen Moleküle qualitativ gesagt aus einzelnen Atomen (LCAO-Bild). Bei der Verwendung reiner Gauß-Funktionen zeigt sich aber, daß es ein aus energetischen Gründen besseres Bild gibt. Mit Hilfe der FSGO-Darstellung (floating spherical Gaussian orbitals) erhält man nämlich das Ergebnis, daß ein Molekül hinsichtlich seiner Elektronenverteilung besser als aus Atomrümpfen und Bindungen bestehend aufgefaßt wird³.

¹ R. JANOSCHEK, Z. Naturforsch. **25 a**, 598 [1970].

² H. PREUSS, Z. Naturforsch. **11 a**, 823 [1956].

³ A. A. FROST, J. Chem. Phys. **47**, 3707, 3714 [1967].



Ergebnisse

Zuerst wurden die Moleküle Methan, Äthan, Propan, Isobutan und Tetramethylmethan berechnet. In diesen fünf Alkanmolekülen sind C-Atome enthalten, an die vier, drei, zwei, ein oder kein H-Atom gebunden ist. Demnach können mit diesen Rechnungen wesentliche Eigenschaften beliebiger Alkane vorhergesagt werden, wie z. B. chemische Verschiebungen. Dies soll später am Beispiel des äquatorialen Methylcyclohexans gezeigt werden.

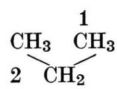
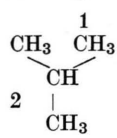
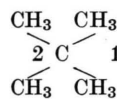
Für die Molekülgeometrie wurden folgende Meßdaten verwendet: C–C-Abstand: 1,534 Å, C–H-Abstand: 1,093 Å, alle Winkel: 109° 28'. Der Basissatz zur Darstellung der Elektronen-Wellenfunktion sei durch die exponentiellen Parameter η und durch die Zentren der sphärischen Gauß-Funktionen charakterisiert.

$\eta_{\text{C}} = 9,295$	am C-Atom,
$\eta_{\text{C-C}} = 0,4$	auf der Mitte einer C–C-Bindung,
$\eta_{\text{C-H}} = 0,371$	auf der C–H-Bindung, 0,665 Å vom C-Atom entfernt.

Als Ergebnis seien in den folgenden Tab. 1 und 2 die „net atomic charges“ zur Approximation der

Elektronendichte angegeben. Ebenso sind in den Tabellen Literaturwerte und die gemessenen chemischen Verschiebungen enthalten. Es sei noch erwähnt, daß die Populationszahlen bei verschiedenen Methoden nur in ihrem Gang, nicht aber in ihren Absolutwerten verglichen werden dürfen. Tabelle 1 zeigt, daß alle drei angeführten Methoden den Gang der Elektronendichten an den C-Atomen mit 4, 3, 2, 1 und keinem H-Atom richtig liefern, wenn man sich auf die gemessenen chemischen Verschiebungen bezieht. Die Abhängigkeit der Elektronendichte an den C-Atomen von der Anzahl der benachbarten H-Atome ist offenbar ein deutlicher Effekt. Fragt man aber in Tab. 1 nach der Elektronendichte am C-Atom einer Methylgruppe in Abhängigkeit der benachbarten Alkangruppe, etwa in der Reihenfolge $\text{CH}_3\text{–H}$, $\text{CH}_3\text{–CH}_3$, $\text{CH}_3\text{–CH}_2\text{–}$, $\text{CH}_3\text{–CH}<$, $\text{CH}_3\text{–C}<$, so stellt man fest, daß nur bei den nach dem S-DIAG-Verfahren berechneten Werten ein richtiger Gang zu erkennen ist.

Für die Elektronendichten an den Protonen lagen bis jetzt nur CNDO-Rechnungen vor und diese liefern eine falsche Sequenz bezüglich der chemischen Verschiebung. Tabelle 2 zeigt, daß dagegen die nach

Molekül	S-DIAG (net atomic charges)	Elektronendichte CNDO (Dichte bezügl. der fr. Atome 10^3 el. u.) siehe Anm. ⁴	EHMO (net atom. charges be- zügl. fr. Atome) siehe Anm. ⁵	Chemische Verschiebung (in ppm, auf Benzol bezogen) siehe Anm. ⁶
CH_4	2,06401	– 50,3	– 0,532	130,8
$\text{CH}_3\text{–CH}_3$	2,06373	– 7,7	– 0,356	122,8
	1) 2,06367 2) 2,06341	– 8,8 23,6	– 0,373 – 0,183	112,1 (*) 111,76
	1) 2,06360 2) 2,06297	– 9,1 46,0	– 0,368 – 0,019	104,35 (*) 103,52
	1) 2,06349 2) 2,06231	– 8,7 61,5	– 0,403 0,137	— 92

Tab. 1. Berechnete Elektronendichten und gemessene chemische Verschiebungen an den C-Atomen. (*) Die gemessenen chemischen Verschiebungen an den C-Atomen der Methylgruppen von Propan und Isobutan bedürfen noch einer Korrektur, weil neuere Messungen an anderen Alkanen gezeigt haben, daß die chemischen Verschiebungen für alle Methyl-C-Atome etwa dem Wert bei Äthan gleichen, was auch die berechneten Elektronendichten in Tab. 1 aussagen ⁷.

⁴ N. S. ISAACS, Tetrahedron **25**, 3555 [1969].

⁵ R. HOFFMANN, J. Chem. Phys. **39**, 1397 [1963].

⁶ D. M. GRANT u. E. G. PAUL, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2984 [1964].

⁷ Persönl. Mitteilung von Herrn Dr. G. A. HOYER, Schering AG, Berlin.

Molekül	Elektronendichte S-DIAG (net atomic charges)	CNDO (Dichte bezüglich der freien Atome 10 ³ el. u.) siehe Anm. 4	Chemische Verschiebung	
			(in ppm, auf Benzol bezogen) siehe Anm. 6,8 σ	$\sigma - \sigma$ anisotr.
CH ₄	2,98679	12,5	6,97	6,97
CH ₃ —CH ₃	2,95430	2,5	6,27	6,67
$\begin{array}{c} 1 \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ 2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$	1) 2,95456 2,95069 2,95327 2) 2,91849	(gemittelt) 0,9 — 5,0	6,27 5,84	6,67 6,64
$\begin{array}{c} 1 \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \\ \\ 2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1) 2,95503 2,95127 2,95252 2) 2,87571	(gemittelt) — 0,8 — 11,0	6,27 5,43	6,67 6,63
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,95156	— 2,2	—	—

Tab. 2. Berechnete Elektronendichten und gemessene chemische Verschiebungen an den Protonen.

dem S-DIAG-Verfahren berechneten Ladungsdichten den richtigen Gang zeigen, wenn man die Reihe $\text{H}-\text{CH}_3$, $\text{H}-\text{CH}_2-$, $\text{H}-\text{CH}<$, $\text{H}-\text{C}\leq$ betrachtet. Für die Elektronendichte an den Protonen in Methylgruppen sind bei Propan und Isobutan zwei Werte angegeben, die der gestörten Symmetrie der CH_3 -Gruppe entsprechen. Bei einer Dichtemittelung über die drei H-Atome zählt bei Propan der erste Wert doppelt, während bei Isobutan der zweite Wert doppelt genommen werden muß. Nach dieser Mittelung ergibt sich für die Ladungsdichte an den H-Atomen der Methylgruppen, bei Äthan beginnend, in Tab. 2 ein leichter gleichmäßiger Abfall im Gegensatz zu CNDO-Ergebnissen. Dieser feine Effekt liegt unterhalb der Meßgenauigkeit, so daß die chemischen Verschiebungen an den Methyl-Protonen alle als gleich gemessen werden.

Die chemische Verschiebung an den Protonen setzt sich aus einem von der Elektronendichte am Proton abhängigen Glied und einem durch die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität der benachbarten Bindungen bedingten Glied zusammen. In der letzten Spalte von Tab. 2 sind die von der

Dichte abhängigen Anteile der chemischen Verschiebungen angeführt, wobei zur Berechnung des anisotropen Anteils die Formel von POPLÉ⁹ und McCONNELL¹⁰ verwendet wurde.

Methylcyclohexan

Auf Grund der Tatsache, daß die Elektronendichte an einem C-Atom eines gesättigten Kohlenwasserstoffs im wesentlichen nur von der Anzahl der an dieses Atom gebundenen H-Atome abhängt, kann man mit Hilfe der in Tab. 1 aufgeführten errechneten Elektronendichten und den gemessenen chemischen Verschiebungen eine Eichgerade definieren, die die Berechnung chemischer Verschiebungen in beliebigen gesättigten Kohlenwasserstoffen gestattet. Diese Eichgerade ist eine Ausgleichsgerade, die den linearen Zusammenhang zwischen berechneter Elektronendichte, die durch die *net atomic charges* P_c approximiert wird, und gemessener chemischer Verschiebung σ_c beschreibt. Aus Tab. 3 erhält man

$$\sigma = a P_c + b \quad (1)$$

mit $a = 20983,24022$, $b = -43182,42579$.

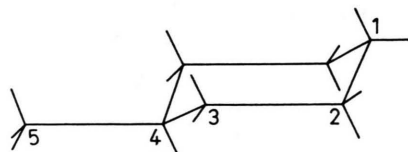
⁸ J. W. EMSLEY, J. FEENEY u. L. H. SUTCLIFFE, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. I, Pergamon Press, London 1965.

⁹ J. A. POPLÉ, *Proc. Roy. Soc. London A* **239**, 550 [1957].

¹⁰ H. M. McCONNELL, *J. Chem. Phys.* **27**, 226 [1957].

	CH ₄	CH ₃ —	CH ₂ <	CH<	>C<
P_c	2,06401	2,06373	2,06341	2,06297	2,06231
σ_c (gemessen)	131	121	112	104	92
σ (geeicht)	127,2	121,3	114,6	105,4	91,5

Tab. 3. Linearer Zusammenhang zwischen Elektronendichte und chemischer Verschiebung an den C-Atomen.



	1	2	3	4	5
S-DIAG (P_c)	2,06330	2,06329	2,06322	2,06284	2,06358
S-DIAG (El.-Dichte ρ_c in at.E.)	29,15542	29,15536	29,15497	29,15335	29,15651
EHMO ⁵	— 0,217	— 0,215	— 0,232	— 0,052	— 0,386
Chemische Verschiebungen (gemessen, ppm, Benzol) ¹¹	102,10	101,95	92,73	95,44	105,78
Chemische Verschiebungen (gemessen, korrigierte Werte) ⁷	112,91	112,76	112,44	106,25	119,60
Chemische Verschiebungen (berechnet nach (1) und P_c)	112,29	112,08	110,61	102,64	118,17
Chemische Verschiebungen (berechnet nach (2) und El.-Dichte)	113,99	113,75	112,18	105,65	118,79

Tab. 4. Berechnete Elektronendichten und chemische Verschiebungen an den C-Atomen des äquatorialen Methylcyclohexans.

Die Ergebnisse am äquatorialen Methylcyclohexan sind in den Tab. 4 und 5 enthalten.

Die berechneten chemischen Verschiebungen an den C-Atomen des Methylcyclohexans stimmen mit den gemessenen Werten durchweg gut überein. Die nach dem EHMO-Verfahren berechneten Elektronendichten zeigen dagegen einen falschen Gang. Dabei ist zu bemerken, daß im EHMO-Verfahren die Elektronen der innersten Schalen vernachlässigt werden,

die gerade den größten Beitrag zur Elektronendichte an den Kernen liefern. In die Tab. 4 wurden neben den *net atomic charges* P_c auch die mit der vorliegenden Wellenfunktion exakt berechneten Elektronendichten aufgenommen. Die Elektronendichten ρ_c und die gemessenen Werte⁷ σ_c liefern die Ausgleichsgerade

$$\sigma = A \rho_c + B \quad (2)$$

mit $A = 4031,10305$, $B = -117414,50932$.

		1	2	3	4	5
S-DIAG (P_H)	ax)	2,91914	2,91914	2,91962	2,87772	2,95470
	äq)	2,91173	2,91150	2,91229		2,95062
S-DIAG (ρ_H , at. E.)	ax)	0,18940	0,18940	0,18943	0,18896	0,18972
	äq)	0,18902	0,18901	0,18906		0,18951
Chemische Verschiebungen (gemessen, ppm, TMS) ¹¹	ax)	1,16	1,16	1,16	1,48	0,89
	äq)	1,70	1,70	1,70		
$\sigma - \sigma_{\text{anisotr}}^{9,10}$	ax)	1,96	1,96	1,96	2,68	1,29
	äq)	2,50	2,50	2,50		

Tab. 5. Berechnete Elektronendichten und chemische Verschiebungen an den Protonen des äquatorialen Methylcyclohexans.

¹¹ D. K. DALLING u. D. M. GRANT, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 6612 [1967].

Die berechneten Elektronendichten ρ_c zeigen, daß die P_c im Gang die Dichten ρ_c gut approximieren. Dies ist auch schon analytisch leicht zu sehen, denn es gilt annähernd

$$\rho_c = (2 \eta_c / \pi)^{1/2} P_c.$$

Die Ergebnisse an den Protonen des äquatorialen Methylcyclohexans stehen in Tab. 5.

Auch an den Protonen sind die P_H und die Elektronendichten ρ_H im Gang gleich, doch liefern die ρ_H mit den Werten $\sigma - \sigma_{\text{anisotr.}}$ eine bessere lineare Beziehung als die P_H . Der berechnete Dichteunterschied zwischen axialen und äquatorialen H-Atomen macht die bisherige Hypothese, daß die verschiedenen gemessenen chemischen Verschiebungen an axialen und äquatorialen Protonen allein durch die Anisotropie der fernerer Nachbarschaft bedingt ist, zweifelhaft⁸. Zum Schluß sei noch auf die Empfindlichkeit der berechneten Elektronendichten hingewiesen. Beim Übergang vom Cyclohexan zum äquato-

rialen Methylcyclohexan durch Substitution einer Methylgruppe bei C₄ ändern sich die Elektronendichten und die gemessenen chemischen Verschiebungen an den Protonen bei C₁ wie folgt:

		Cyclohexan	äqu. Methylcyclohexan
P_H	ax)	2,91913	2,91914
	äq)	2,91177	2,91173
σ_H	ax)	1,20	1,16
	äq)	1,68	1,70

Dieser eben noch meßbare Effekt ist auch mit Hilfe der berechneten Elektronendichte noch erkennbar.

Sämtliche Rechnungen wurden auf der Maschine CDC 6600 ausgeführt. Die gesamte Rechenzeit betrug 16 Sekunden.

Herrn Prof. Dr. H. PREUSS danke ich für viele wertvolle Diskussionen.

Quantenchemische und spektroskopische Untersuchungen an Porphyrinen

I. Freie Base Porphin und Metallo-Porphin

J. V. KNOP* und A. KNOP

Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf

(Z. Naturforsch. 25 a, 1720—1725 [1970]; eingegangen am 29. Januar 1970)

Zur Deutung der Elektronenanregungsspektren der freien Base Porphin und des Zn-Porphins wurden SCF-CI-Berechnungen mit Berücksichtigung aller 143 einfach angeregten Konfigurationen durchgeführt.

Es konnten neue Gesichtspunkte zur Zuordnung der Elektronenübergänge im Absorptionsspektrum gewonnen werden. Ihre Lage, Intensität und Polarisation stehen in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Ferner konnten die von Woodward auf experimentellem Wege gemachten, sehr präzisen Voraussetzungen über die Ladungsverteilung im Porphin voll bestätigt werden.

In den ersten Folgen dieser Arbeit werden spektroskopische Untersuchungen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich an einer Reihe von Porphinen, Chlorinen und Bacteriochlorinen durchgeführt, die mit quantenchemischen Berechnungen verglichen und interpretiert werden. Es werden auch Untersuchungen über andere physikalische Eigenschaften durchgeführt, wie Elektronenstruktur in Grund- und angeregten Elektronenzuständen, rela-

tive Reaktivitäten, Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptionsspektren und Bildung von Donor- und Acceptor-Komplexen.

Um eine möglichst hohe Zuverlässigkeit der quantenchemischen Berechnungen der Elektronenanregungsspektren zu erreichen, wurde dafür das von PARISER, PARR und POPLER modifizierte Self-Consistent-Field-Verfahren¹ mit Konfigurationswechselwirkung verwendet, welches sich bereits wiederholt in

* Derzeitige Anschrift und Sonderdruckanforderungen an Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, 23 Rue du Maroc, Paris 19^e, France.

¹ M. KLESSINGER, Fortschritte der chemischen Forschung 9, 354 [1968].