

Zur quantenchemischen Berechnung der Spindichtevertelung in parasubstituierten Benzylradikalen in PPP- und INDO-UHF-Näherung mit und ohne Spinprojektion

E. Gey und J. Tino*

Zentralinstitut für physikalische Chemie der AdW der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5, und *Institut für Polymere der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, CSSR 80934 Bratislava, Dubravska cesta

Received May 18, 1977

Die Spindichten der parasubstituierten Benzylradikale $X - Ph - CH_2$ ($X = H, CH_3, F, Cl, OCH_3, CN$) werden in UHF-Näherung vor und nach der Projektion der Wellenfunktion sowohl nach dem PPP- als auch nach dem INDO-Verfahren berechnet. Die aus den Spindichten an der CH_2 -Gruppe erhaltenen EPR-Hyperfein-Kopplungskonstanten a_H werden mit dem Experiment verglichen.

1. EINLEITUNG

In einer vorangegangenen Mitteilung¹ wurden die Ergebnisse der in HMO-, PPP- und INDO-Näherung durchgeführten Berechnungen der Spindichtevertelung für die parasubstituierten Benzylradikale $X-Ph-CH_2$ (mit $X=H, CH_3, F, Cl, OCH_3, CN$) diskutiert. Die PPP- und INDO-Rechnungen erfolgten in der Unrestricted-Hartree-Fock-(UHF-) Näherung; die mittels dieser Methode erhaltenen Wellenfunktionen sind im allgemeinen keine Eigenfunktionen des Operators \hat{S}^2 und beschreiben somit keinen Spinzustand. Die Werte für die Spindichten sind in dieser Näherung infolge Überbewertung des Spinpolarisationseffektes^{2,3} zu hoch, wie z. B. ein Vergleich der nach dem PPP-UHF-Verfahren für das Benzylradikal berechneten Verhältnisse der Spindichten in verschiedenen Positionen mit den entsprechenden Quotienten der EPR-Hyperfein-Kopplungskonstanten der Protonen α_H zeigt^{1,4}.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es zu untersuchen, welchen Einfluß eine im Anschluß an die UHF-Rechnung vorgenommene Projektion, d. h. Eliminierung der Beiträge höherer Multipletts, auf die Spindichtevertelung in dieser Substanzklasse hat*. Weiterhin interessieren der Einfluß der Projektion auf die Beiträge der Spindelokalisierung (SD) und der Spinpolarisierung (SP) sowie die Substituenteneinflüsse auf das Benzylradikal in PPP- und INDO-Näherung mittels projektierter Wellenfunktionen.

* Sehr oft wird ausschließlich eine Projektion der Beiträge des nächsthöheren Multiplettzustandes zur UHF-Wellenfunktion nach dem Verfahren der Spinannahilierung vorgenommen^{5,6}. Da dieses Verfahren in zahlreichen Fällen, u. a. auch für das Benzylradikal in PPP-Näherung bei bestimmten Parametrisierungen versagt^{7,8} erscheint eine vollständige Projektion sämtlicher höheren Multiplettzustände erforderlich⁹⁻¹². Das hier angewandte Verfahren nach Harris¹¹ wurde bereits in einer früheren Arbeit von einem der Autoren¹² ausführlich beschrieben.

2. ERGEBNISSE DER QUANTENCHEMISCHEN BERECHNUNG UND DISKUSSION

Die Berechnungen der Spindichten wurden in PPP-UHF- sowie INDO-UHF-Näherung mit anschließender vollständiger Projektion der Wellenfunktion¹⁰⁻¹² mit den gleichen Parametern durchgeführt wie bei früheren Berechnungen der entsprechenden Styrole bzw. Benzylradikale^{1,13-18}.

2.1. PPP-Berechnungen

2.1.1. *Das Benzylradikal.* — In PPP-Näherung wurden sowohl Berechnungen mit einem bereits in früheren Arbeiten verwendeten Parametersatz I^{1,13,14} als auch mit einem Parametersatz II, der sich von Satz I in den Werten der Valenzzustands-Ionisierungspotentiale und Elektronenaffinitäten und somit der Elektronenabstoßungsintegrale $\gamma_{\mu\nu}$ unterscheidet durchgeführt¹⁸. Die für die hier untersuchten Systeme erforderlichen Parameter des Satzes II, die sich bei der Berechnung von Ionisierungspotentialen und Spektralübergängen aromatischer Systeme bewährt haben, sind in Tabelle I zusammengestellt.

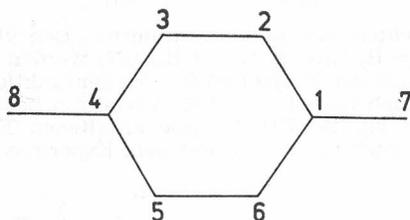


Abbildung 1. Numerierung der Positionen in Benzylradikalen.

Da die mit dem PPP-UHF-Verfahren berechneten Spindichten für das Benzylradikal sehr stark davon abhängen^{4,12}, nach welchem Verfahren die Elektronenabstoßungsintegrale $\gamma_{\mu\nu}$ abgeschätzt werden, wurde bei Verwendung beider Parametersätze eine Approximation dieser Integrale sowohl nach der Mataga-Nishimoto-(MN)¹⁹ als auch nach der Pariser-Parr (PP-)Näherung²⁰ vorgenommen.

TABELLE I
PPP-Parameter*

Atom bzw. Substituent	Bindung	$-u_x$	$-\beta_{CX}^{\text{core}}$	γ_{XX}
C (sp ²)	C—C	9.84	2.318	10.53
CH ₃	C—CH ₃	28.43	1.8	15.44
F	C—F	33.10	2.318	17.33
Cl	C—Cl	24.01	1.275	11.27
OCH ₃	C—OCH ₃	29.63	2.55	18.78
CN	C—C	10.40	2.318	10.56
	C≡N	13.10	3.98	13.26

* Satz II (in eV); 1 eV = 1,602 19 × 10⁻¹⁹ J

Die für das Benzylradikal erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt. Diese Werte zeigen, daß sich die Unterschiede in den Parametersätzen I und II nur geringfügig auf die Spindichtevertelung auswirken, während der Übergang von der MN- zur PP-Integralapproximation bei gleicher Parametrisierung beträchtliche Änderungen der Werte ρ und $\langle \hat{S}^2 \rangle$ zur Folge hat. Bei Benutzung der MN-Näherung weicht $\langle \hat{S}^2 \rangle$ stark von dem Wert 0.75 ab, da die Beiträge der höheren Multipletts zur UHF-Wellenfunktion beträchtlich größer sind als nach der PP-Näherung; infolgedessen werden die Spindichten durch die Projektion stärker verändert. Das Verhältnis ρ_2/ρ_4 (Bezeichnung der Positionen s. Abbildung 1) ist in Übereinstimmung mit den früheren Rechnungen^{14,16} und im Gegensatz zum Experiment stets größer als 1.

TABELLE II

PPP-UHF- und INDO-Spindichten vor (a) und nach der Projektion (b) und EPR-Hyperfein-Kopplungskonstanten der Protonen a_H des Benzylradikals

Methode	Parametersatz	Näherung für $\gamma_{\mu\nu}$	Position				$\langle S^2 \rangle$	Q	
			2	3	4	7			
PPP	I	MN	a	0,4603	-0,3953	0,4268	0,7999	1,2177	20,43
			b	0,2420	-0,1212	0,2163	0,6520		25,06
		PP	a	0,2247	-0,1221	0,1966	0,7612	0,8128	21,47
			b	0,1477	-0,0392	0,1166	0,7179		22,76
	II	MN	a	0,4219	-0,3509	0,3881	0,7952	1,1261	20,55
			b	0,2246	-0,1079	0,1987	0,6665		24,52
		PP	a	0,2248	-0,1227	0,1988	0,7589	0,8125	21,53
			b	0,1476	-0,0393	0,1190	0,7157		22,83
INDO		a	-0,0119	0,0067	-0,0104	-0,0310	0,8352	527,1	
		b	-0,0040	0,0022	-0,0035	-0,0102		1602,0	
	experimentelle a_H — Werte (in G)		5,13	1,77	6,17	16,34			

Die Ergebnisse einer Analyse der Beiträge der Spinpolarisation (SP) als Maß für den Anteil von α - und β -Elektronen-Spinsystem an der Spindichte der einzelnen Positionen und der Spindelokalisierung (SD) nach Nakatsuji und Mitarbeiter,²¹ enthält Tabelle III. Die Berechnung beider Komponenten aus den Werten für die Spindichten vor und nach der Projektion erfolgt unter der Voraussetzung, daß der SD-Beitrag konstant sei, während der SP-Anteil durch die Projektion auf 1/3 seines ursprünglichen Wertes vermindert wird. Die Zahlenwerte für beide Größen ändern sich beträchtlich beim Übergang von der MN- zur PP-Näherung für $\gamma_{\mu\nu}$, dagegen unterscheiden sie sich für die Parametersätze I und II nur sehr wenig. Während für Position 2 und 4 in UHF-Näherung die SP- und nach der Projektion die SD-Komponente überwiegt, ist für Position 3 stets der SP- und für Position 7 der SD-Beitrag am größten.

2.1.2. *Substituierte Benzylradikale.* — Die sich für die parasubstituierten Benzylradikale ergebenden Spindichten sind in Tabelle II zusammengestellt. Diese Tabelle zeigt, daß die Projektion nicht in jedem Falle zu einer Verbesserung der Werte für die Spindichte führt, sondern nur dann, wenn wie

TABELLE III

Beiträge der Spinpolarisation (SP) und der Spindelokalisierung (SD) zu den in PPP-Näherung berechneten Spindichten des Benzylradikals

Position		Parametersatz I				Parametersatz II			
		MN		PP		MN		PP	
		UHF	PUHF	UHF	PUHF	UHF	PUHF	UHF	PUHF
2	SP	0,3275	0,1092	0,1158	0,0386	0,2960	0,0987	0,1158	0,0386
	SD	0,1328		0,1091		0,1259		0,1090	
3	SP	-0,4112	-0,1371	-0,1247	-0,0416	-0,3645	-0,1215	-0,1251	-0,0417
	SD	0,0159		0,0024		0,0136		0,0024	
4	SP	0,3158	0,1053	0,1203	0,0401	0,2841	0,0947	0,1197	0,0399
	SD	0,1110		0,0765		0,1040		0,0791	
7	SP	0,2219	0,0740	0,0648	0,0216	0,1931	0,0644	0,0648	0,0216
	SD	0,5780		0,6963		0,6021		0,6941	

im Falle der MN-Näherung für $\gamma_{uv} \langle \hat{S}^2 \rangle$ wesentlich zu hoch ist. Mit der PP-Näherung erhält man grundsätzlich schlechtere Ergebnisse¹². Die Ursache hierfür besteht darin, daß entsprechend der Beziehung⁶

$$\varrho_{\text{PUHF}} \approx \frac{S}{S+1} \varrho_{\text{UHF}} = \frac{1}{3} \varrho_{\text{UHF}} \quad (1)$$

der SP-Betrag durch Projektion auf 1/3 seines Wertes vermindert wird wobei der SP-Anteil vor der Projektion für die PP-Approximation von etwa gleicher Größe ist, wie der Wert für die MN-Approximation nach der Projektion. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Berechnungen¹ und dem Experiment²² zeigt sich, daß einerseits die Einführung eines Substituenten in *p*-Stellung am Phenylring nur relativ geringe Änderungen der Spindichteverteilung bedingt und daß andererseits die berechneten Spindichten ϱ_7 vom Substituenten qualitativ in gleicher Weise abhängen wie die experimentellen Werte der Hyperfeinkopplungskonstanten a_{H_7} .

Mit den Parametersätzen I und II wurden in PPP-UHF-Näherung — bei Approximation der Integrale γ_{uv} nach dem MN- und dem PP-Verfahren vor und nach der Projektion Berechnungen durchgeführt. In Abbildung 2 sind die aus den ϱ_7 -Werten der parasubstituierten Benzylradikale mittels der Beziehung von McConnell²³

$$a_{H_7} = Q \varrho_7$$

erhaltenen Kopplungskonstanten a_{H_7} graphisch dargestellt. Der Proportionalitätsfaktor Q wurde in allen Fällen aus dem Quotienten $\alpha_{H_7}^{\text{exp}} / \varrho_{H_7}^{\text{exp}}$ für das unsubstituierte Benzyl bestimmt.

Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß die berechneten Änderungen der a_{H_7} -Werte generell wesentlich kleiner sind als im Experiment. Ursache hierfür dürfte sein, daß für die Heteroatome keine speziell an Spindichtemessungen geeichten Parameter verwendet wurden. Die UHF-Näherung ergibt für alle vier Varianten eine Verminderung der Werte von ϱ_7 im Vergleich zum Benzyl-

radikal; dies entspricht außer für F dem experimentellen Trend für a_{H_7} . Das gleiche gilt für die nach der Spinprojektion mit dem PP-Verfahren mit beiden Parametersätzen erhaltenen Werte. Dagegen führt die Projektion bei Benutzung der MN-Approximation im Falle der Substituenten CH_3 , F, Cl und OCH_3 zu einer Erhöhung gegenüber dem Wert für das Benzylradikal. Die Sonderstellung des Substituenten F läßt sich mit keinem der Berechnungsverfahren wiedergeben. Bei Berechnung mit Parametersatz I in MN-Näherung unterscheiden sich die Ergebnisse der UHF-Rechnung für *p*-Cyan- und *p*-Methoxy-benzylradikal kaum, entsprechende Berechnungen mit der PP-Approximation liefern sowohl vor als auch nach der Projektion eine gegenüber dem Experiment vertauschte Reihenfolge für beide Substituenten, dagegen erhält man mit Parametersatz II die richtige Abstufung.

2.2. INDO-Berechnungen

Die INDO-UHF-Berechnungen wurden mit den von Pople und Mitarb.²⁴ vorgeschlagenen Parametern durchgeführt. Über eine von diesen Autoren angegebene, der McConnell-Gleichung (1) analoge Beziehung wurden die Hyperfeinkopplungskonstanten aus den Spindichten an den Protonen berechnet. Bereits in einer früheren Arbeit eines der Autoren¹² wurde festgestellt, daß die Projektion die INDO-Spindichten an den Protonen auf 1/3 ihres ursprünglichen Wertes vermindert⁶; d. h. man braucht nur den Proportionalitätsfaktor

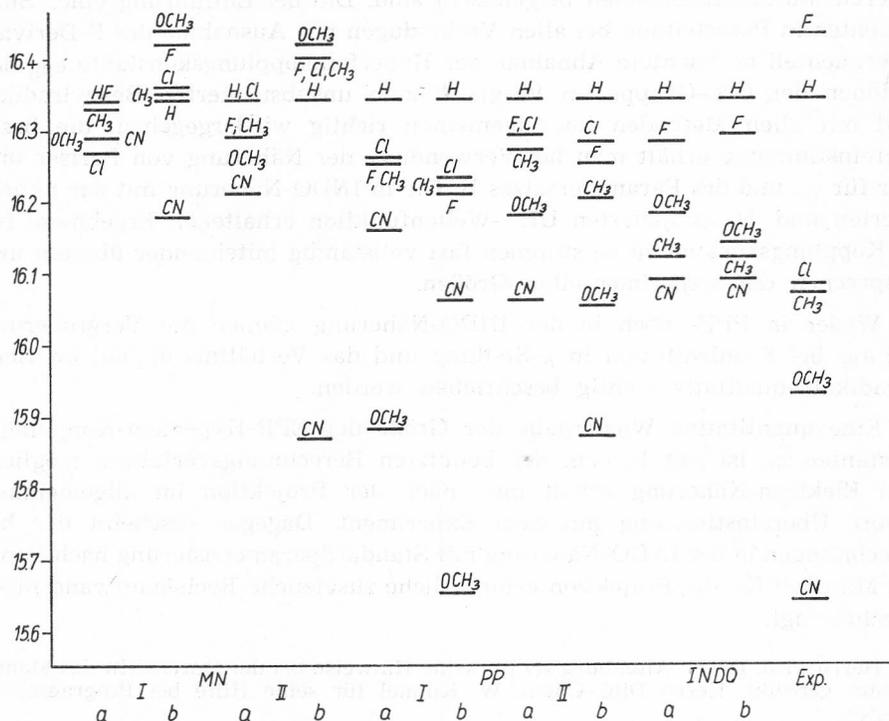


Abbildung 2. Graphische Darstellung der Substituentenabhängigkeit der aus UHF-Wellenfunktionen vor (a) und nach (b) der Projektion berechneten a_{H_7} -Werte im Benzylradikal (MN: Approximation der Integrale $\gamma_{\mu\nu}$ nach Mataga-Nishimoto, PP: Approximation der Integrale $\gamma_{\mu\nu}$ nach Pariser-Parr, I: Parametersatz I, II: Parametersatz II).

entsprechend zu wählen, um mit und ohne Projektion zu den gleichen Aussagen bezüglich der Spindichteverteilung zu gelangen. Dies ist allerdings nicht mehr der Fall, wenn man eine andere Parametrisierung wählt, z. B. die nach Kaufman²⁵.

Tabelle II enthält die mit den bereits früher benutzten Geometrien^{1,19} berechneten Spindichten an den Protonen des Benzylradikals vor und nach der Projektion.

Die a_{H_r} -Werte der substituierten Benzylradikale sind ebenfalls in Abbildung 2 dargestellt. Sie nehmen in der Reihenfolge $H > F > OCH_3 > CH_3 > CN$ ab, in Einklang mit dem Experiment¹⁸, sieht man von den Abweichungen bei F und OCH_3 ab. Die Unterschiede sind ebenfalls wesentlich kleiner als die der experimentellen Werte; durch die Projektion werden sie nur unwesentlich verändert.

3. SCHLUBFOLGERUNGEN

Die nach dem PPP-Verfahren ohne und mit Projektion der UHF-Wellenfunktion berechneten Spindichten stimmen bei Approximation der Integrale $\gamma_{\mu\nu}$ nach Pariser und Parr²⁰ nahezu überein, dagegen treten bei ihrer Berechnung nach Mataga und Nishimoto¹⁹ erhebliche Abweichungen auf, da der UHF-Wellenfunktion für den Dublettzustand beträchtliche Beiträge von Quartett- und höheren Multipllettzuständen beigemischt sind. Die bei Einführung eines Substituenten in Parastellung bei allen Verbindungen mit Ausnahme des F-Derivats experimentell beobachtete Abnahme der Hyperfeinkopplungskonstante a_{H_r} der Protonen der CH_2 -Gruppe im Vergleich zum unsubstituierten Benzylradikal wird mit allen Methoden im allgemeinen richtig wiedergegeben; die beste Übereinstimmung erhält man bei Verwendung der Näherung von Pariser und Parr für $\gamma_{\mu\nu}$ und des Parametersatzes II. Die in INDO-Näherung mit der unprojizierten und der projizierten UHF-Wellenfunktion erhaltenen Ergebnisse für die Kopplungskonstanten a_H stimmen fast vollständig miteinander überein und entsprechen den experimentellen Größen.

Weder in PPP- noch in der INDO-Näherung können die Vergrößerung von a_{H_r} bei F-Substitution in *p*-Stellung und das Verhältnis a_{H_2}/a_{H_4} im Benzylradikal* qualitativ richtig beschrieben werden.

Eine quantitative Wiedergabe der Größe der EPR-Hyperfein-Kopplungskonstanten a_H ist mit keinem der benutzten Berechnungsverfahren möglich; in π Elektron-Näherung erhält man nach der Projektion im allgemeinen bessere Übereinstimmung mit dem Experiment. Dagegen erscheint der bei Berechnungen in der INDO-Näherung mit Standardparametrisierung nach Pople und Mitarb.²⁴ für die Projektion erforderliche zusätzliche Rechenaufwand nicht gerechtfertigt.

Herrn Prof. Dr. K. Altenburg sei für seine Hinweise bei der Durchsicht des Manuskriptes gedankt, Herrn Dipl.-Chem. W. Kühnel für seine Hilfe bei Programmierarbeiten.

* Auch die von einer Reihe von Autoren²⁶⁻²⁸ vorgenommenen relativ aufwendigen Geometrieoptimierungen in INDO-Näherung führen nicht zu besseren Resultaten.

SCHRIFTTUM

1. E. Gey, *Z. Chem.* **14** (1974) 279.
2. W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 5149.
3. R. D. Brown und G. R. Williams, *Chem. Physics (Amsterdam)* **3** (1974) 19.
4. J. Tino, *Theor. Chim. Acta (Berlin)* **18** (1970) 119; J. Tino und V. Klimo, *Chem. Phys. Lett. (Amsterdam)* **25** (1974) 427.
5. A. T. Amos und G. G. Hall, *Proc. Royal Soc. (London)* **A263** (1961) 483.
6. D. L. Beveridge und P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 5532.
7. A. T. Amos und L. C. Snyder, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 1773.
8. D. R. Burnham, *Theor. Chim. Acta (Berlin)* **13** (1969) 428.
9. J. C. Schug und D. H. Phillips, *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 1616.
10. J. E. Harriman, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 2827.
11. F. E. Harris, *Mol. Phys.* **11** (1966) 243.
12. J. Tino und V. Klimo, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **41** (1976) 960.
13. E. Gey, *J. Prakt. Chem.* **312** (1970) 823; *ibid.* **313** (1971) 1155.
14. E. Gey und N. E. Kruglyak, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **255** (1974) 915.
15. E. Gey, *Z. Chem.* **11** (1971) 392.
16. E. Gey, H. Hennig und R. Stösser, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **255** (1974) 395.
17. N. E. Kruglyak, E. Gey und Yu. A. Kruglyak, *Präprint ITP-73-131P*.
18. Ch. Jung und J. Sauer, *Dissertation*, Humboldt-Universität Berlin, 1974.
19. N. Mataga und K. Nishimoto, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt/M.)* **13**. (1957) 140.
20. R. Pariser und R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 466, 767.
21. H. Nakatsuji, M. Kato und T. Yonezawa, *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 3175.
22. P. Neta und R. M. Schuler, *J. Phys. Chem.* **77** (1973) 1368.
23. H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **28** (1958) 1188.
24. J. A. Pople und D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw Hill Book Company, New York 1969.
25. J. J. Kaufman und R. Predney, *Int. J. Quantum Chem.* **S6** (1972) 231.
26. D. L. Beveridge und E. Guth, *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 458.
27. R. V. Lloyd und D. E. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.* **96** (1974) 659.
28. Yu. I. Gorlov und I. I. Ukrainski, *Präprint ITP-75-1P*, Kiew 1975.

SAŽETAK

Izračunavanje spinske raspodjele u para supstituiranim benzilradikalima pomoću PPP i INDO-UHF metoda, sa i bez projekcije spina

E. Gey i J. Tino

Izračunana je raspodjela spina u para supstituiranim benzil radikalima X—Ph—CH₂ (X = H, CH₃, F, Cl, OCH₃, CN) pomoću PPP i INDO-UHF metoda. Molekularno-orbitalni računi provedeni su sa i bez spinske projekcije.

SREDIŠNJI INSTITUT ZA FIZIČKU KEMIJU
 AKADEMIJE ZNANOSTI DDR-a, BERLIN-ALDERSHOF,
 DDR-1199 I INSTITUT ZA POLIMERE SLOVAČKE
 AKADEMIJE ZNANOSTI, 80934 BRATISLAVA, ČSSR

Prispjelo 18. svibnja 1977.