

# ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

78. JAHRGANG

NR. 5 · SEITE 277–312

7. MÄRZ 1966

## Neues über den Moleküldiamagnetismus

von prof. dr. w. haberditzl

PHYSIKALISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER HUMBOLDT-UNIVERSITÄT BERLIN

*Untersuchungen des Diamagnetismus können nach dem Stand der Meßtechnik und der quantenchemischen Näherungsverfahren heute strukturchemische Informationen liefern, welche die Ergebnisse anderer Methoden (z. B. IR- und Kernresonanz-Spektroskopie) ergänzen. Die Vorteile liegen in der universellen Anwendbarkeit und im verhältnismäßig bescheidenen experimentellen Aufwand. – Steigendes Interesse gewinnen die Zusammenhänge zwischen Diamagnetismus und chemischer Verschiebung der Kernresonanz sowie die Möglichkeit, mit Hilfe des Diamagnetismus die Güte quantenchemischer Näherungen zu kontrollieren.*

### I. Einleitung

In den letzten Jahren ist das stofflich universelle Phänomen des Diamagnetismus stärker in das Blickfeld des Strukturchemikers gerückt, besonders durch die Entwicklung der Kernresonanzspektroskopie, die methodischen Fortschritte auf dem Gebiet der Suszeptibilitätsmessung und nicht zuletzt durch die Erarbeitung leistungsfähiger quantenmechanischer Näherungsverfahren zur Berechnung des Diamagnetismus lokalisierte und delokalisierte Elektronen in Atomen, Molekülen und Gitterverbänden. Der enge Zusammenhang zwischen Diamagnetismus und chemischer Verschiebung der Kernresonanz hat besonders zu dieser Entwicklung beigetragen. Die Bedeutung zuverlässiger Diamagnetismus-Parameter wird noch dadurch erhöht, daß diese häufig zur Prüfung der Güte quantenmechanischer Näherungen dienen. Daher spielt der Diamagnetismus auch beim Ausbau der Quantenchemie, insbesondere der die Elektronen-Korrelationen einschließenden Methoden eine Rolle.

Im folgenden wird versucht, unsere gegenwärtigen Kenntnisse über die innermolekularen Magnetfelder und die sich daraus ergebenden strukturchemischen Aufschlüsse zusammenzufassen. Dabei sollen die Erscheinungen des Gitterelektronen-Diamagnetismus ausgeklammert werden, die in einem Spezialgebiet der Festkörperphysik mit einer eigenen geschlossenen Theorie (*Landau, Peierls*) behandelt werden. Da die Magnetochemie bezüglich des Diamagnetismus lange im Zeichen

des Pascalschen Inkrementensystems stand, seien dessen Leistungen und Grenzen kurz aufgezeigt.

Das von *Pascal* [1] begründete und von *Pacault* [2] verbesserte Atominkrementensystem beruht auf der Aufteilung molekularer Größen gemäß Gl. (1) auf die ein Molekül aufbauenden Atome ( $\chi_M$  ≡ Molsuszeptibilität;  $x_i$  ≡ Atomzahl im Molekül;  $\chi_i$  ≡ Atomsuszeptibilität).

$$\chi_M = x_1 \chi_1 + x_2 \chi_2 + x_3 \chi_3 + \dots \quad (1)$$

Um zu den H- und C-Atomsuszeptibilitäten zu gelangen, benutzte *Pascal* die Meßergebnisse an Monochlorderivaten von Kohlenwasserstoffen und flüssigem Chlor. Ähnlich wie bei der Molrefraktion war es notwendig, Abweichungen („Exaltationen“) durch besondere Strukturinkremente  $\lambda$  nach Gl. (2) zu kennzeichnen.

$$\chi_M = \sum_i \chi_{A_i} + \sum_i \lambda_i \quad (2)$$

Die Bedeutung dieses Inkrementensystems (vgl. Tabelle 1) zeigte sich auf folgenden Gebieten:

1. Mit Hilfe Pascalscher Inkremente konnte man bei paramagnetischen Stoffen die durch den Diamagnetismus erforderliche Korrektur berechnen.
2. Durch Vergleich gemessener und berechneter Suszeptibilitäten konnte man in einer Substanz paramagnetische Verunreinigungen feststellen.

[1] *P. Pascal*, Ann. Chim. Physique 19, 5 (1910).

[2] *A. Pacault*, Rev. sci. 86, 38 (1948).

3. Strukturchemische Untersuchungen auf Grund des Inkrementensystems erwiesen sich besonders für die organische Chemie als interessant, wenngleich sie wegen der hohen Anforderungen an die Meßgenauigkeit keine weite Verbreitung fanden.

Mit fortschreitender Genauigkeit der magnetischen Daten vermehrten sich die für das Pascalsche System benötigten molekularspezifischen Strukturinkremente so sehr, daß schließlich fast für jeden Molekültyp ein eigenes Strukturinkrement eingeführt werden mußte. Entmutigend wirkte dabei die Tatsache, daß die meisten Strukturinkremente nicht befriedigend erklärt werden konnten. Als Beispiel sei die positive Exaltation der Doppelbindung erwähnt (siehe Tabelle 1, untere Hälfte). Man glaubte, sie auf paramagnetische Anteile infolge eines Gleichgewichts



zurückführen zu können. E. Müller [3] konnte diese Annahme durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Diamagnetismus von Verbindungen mit Doppelbindungen widerlegen. Die Quantenmechanik hat dieses Problem gelöst.

Tabelle 1. Diamagnetismus-Inkremente nach Pascal [1] und Pacault [2].

| Atome und Gruppen  | $\chi$ [*] |
|--|------------|
| CH <sub>2</sub>  | 11,36      |
| H  | 2          |
| C  | 7,36       |
| O (Alkohole)   | 5,3        |
| C=O (Aldehyde; Ketone)   | 6,4        |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$ (Säuren) | 15,15      |
| S  | 16,9       |
| N  | 9          |
| Cl   | 18,5       |
| Br   | 27,8       |
| J  | 42,2       |
| Strukturinkremente   | $\lambda$  |
| C=C  | + 5,5      |
| CH <sub>3</sub>  | - 0,85     |
| C≡C  | + 0,8      |
| C=C-C=C  | + 10,6     |
| N=N  | + 0,8      |
| Benzolring   | - 15,1     |
| Furanring  | - 10,92    |
| Thiophenring   | - 14,22    |

[\*] Alle  $\chi$ - und  $\lambda$ -Angaben hier und im folgenden sind in  $[-10^{-6}\text{cgs}]$ -Einheiten gemacht.

Es war eine der größten Leistungen auf dem Gebiet der Theorie des Magnetismus, als van Vleck [4] nachwies, daß die klassische Langevinsche Theorie des Moleküldiamagnetismus unzureichend ist. Bekanntlich liefert diese für die Suszeptibilität neben einem temperatur-abhängigen „paramagnetischen“ Glied (das nur auftritt, wenn das Molekül ein permanentes magnetisches Moment besitzt) einen universellen temperaturunabhängigen Ausdruck (3) für den Diamagnetismus.

[3] E. Müller, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., 45, 593 (1939).

[4] J. H. van Vleck: The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities. University Press, Oxford 1932.

$$\chi_M = -\frac{e^2 \cdot N_L}{6mc^2} \sum_i \frac{1}{r_i^2} \quad (3)$$

( $\chi_M$  = Molsuszeptibilität;  $e$  = Elementarladung;  $m$  = Elektronenmasse;  $c$  = Lichtgeschwindigkeit;  $N_L$  = Loschmidtsche Zahl;  $r_i^2$  = mittleres Abstandsquadrat des i-ten Elektrons vom Atomkern)

Van Vleck konnte quantenmechanisch zeigen, daß es neben diesem temperaturunabhängigen Diamagnetismus  $\chi_d$  noch einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus  $\chi_p$  geben muß. Beide treten immer zusammen auf und lassen sich durch Suszeptibilitätsmessungen nicht unmittelbar trennen bestimmen.

Die Schwierigkeiten bei der Anwendung des Pascalschen Inkrementensystems röhren wenigstens zum Teil von diesem  $\chi_p$ -Glied her, das im wesentlichen von der Symmetrie eines Elektronensystems abhängt. Es ist einleuchtend, daß damit die Additivität der Atomsuszeptibilitäten stark eingeschränkt wird, worauf Guy und Tillieu [5] sowie Dorfman [6] zuerst hingewiesen haben.

Wie man heute außerdem weiß, ist ein Atominkrementensystem der wirklichen Zuordnung des Diamagnetismus in einem Molekül nicht angepaßt. So tragen beispielsweise im CH<sub>4</sub> die zwei Rumpfelektronen des Kohlenstoffs mit ca. 1 %, die vier Bindungselektronenpaare mit ca. 99 % zur Molekülsuszeptibilität bei. Deshalb wurden für den Diamagnetismus auch empirische Bindungsinkremente vorgeschlagen [7, 8] (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2. Empirische Bindungsinkremente nach Pascal [1] und Pacault [2] sowie Pascal, Gallais und Labarre [8].

| Bindungen | $\chi_M$ | Bindungen | $\chi_M$ |
|-----------|----------|-----------|----------|
| C=C       | 3,7      | C-Cl      | 20,35    |
| C-H       | 3,85     | C-Br      | 29,65    |
| C-O       | 4,5      | C-J       | 44,05    |
| O-H       | 4,65     | C=C       | 1,9      |
| C-S       | 10,3     | C=O       | 2,7      |
| S-H       | 10,45    | C-C       | 2,9 [8]  |
| C-N       | 4,85     | C-H       | 4,2 [8]  |
| N-H       | 5,00     |           |          |

Für den weiteren Ausbau der Inkrementensystematik wurde die Entwicklung der quantenmechanischen Theorie des Diamagnetismus von grundlegender Bedeutung.

## II. Theoretische Grundlagen

### 1. Quantenmechanische Näherungsverfahren, van Vleck-Paramagnetismus und Eichinvarianz

Die ersten quantenmechanischen Näherungsverfahren zur Berechnung des Moleküldiamagnetismus wurden für lokalisierte Elektronen von van Vleck [4] (Störungsrechnung) und Gans und Mrowka [9] (Variationsverfahren) sowie für delokalisierte Elektronen (molekulare

[5] J. Tillieu, Ann. Physics 2, 631 (1957).

[6] J. G. Dorfman: Diamagnetismus und chemische Struktur. Teubner, Leipzig 1964.

[7] A. Pacault, J. Hoarau u. A. Marchand: Advances in Chemical Physics. Interscience Publishers, New York 1961, Bd. 3, S. 171.

[8] P. Pascal, F. Gallais u. S. F. Labarre, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 252, 2644 (1961).

[9] R. Gans u. B. Mrowka, Königsberger gelehrte Ges. Nachr. 12, 1 (1935).

Kreisströme bei Aromaten) von London [10] (Hückel-sches MO-Verfahren) angegeben.

Die Bewegung von Elektronen mit dem Impuls  $\mathbf{p}$  wird bei Anwesenheit eines äußeren elektromagnetischen Feldes mit dem Vektorpotential  $\mathfrak{A}$  ( $\mathfrak{H} = \text{rot } \mathfrak{A}$ ) und dem „gemittelten“ elektrostatischen Potential  $V$  klassisch durch die Hamilton-Funktion (4) beschrieben

$$H = \sum_i \frac{1}{2m} \left( p_i - \frac{e}{c} \mathfrak{A}_i \right)^2 + V \quad (4)$$

Ordnet man nach  $H_0$  (Hamilton-Funktion ohne äußeres Feld) und  $H_1$  (Störungsglied) und nimmt ein konstantes Magnetfeld  $\mathfrak{H}$  in z-Richtung an ( $x, y$  und  $z$  sind die Achsen eines rechtwinkligen Koordinatensystems), so erhält man Gl. (5),

$$H = H_0 - \sum_i \left[ \frac{e \mathfrak{H}}{2mc} (x_i p_{y_i} - y_i p_{x_i}) - \frac{e^2 \mathfrak{H}^2}{8mc^2} (x_i^2 + y_i^2) \right] \quad (5)$$

und, da für das magnetische Moment  $M_z$  in Feldrichtung die Beziehung (6) gilt,

$$M_z = -\partial H / \partial \mathfrak{H} \quad (6)$$

folgt Formel (7):

$$M_z = \sum_i \left[ \frac{e}{2mc} (x_i p_{y_i} - y_i p_{x_i}) - \frac{e^2 \mathfrak{H}}{4mc^2} (x_i^2 + y_i^2) \right]. \quad (7)$$

$M_z$  wird also mit einem Term, der auch bei  $\mathfrak{H} = 0$  erhalten bleibt (sofern der Bahnmoment der Elektronen nicht gleich Null ist) und einem  $\mathfrak{H}$ -abhängigen Term ausgedrückt. Das erste Glied berücksichtigt den Paramagnetismus, das zweite den Diamagnetismus. Das zweite Glied führt (da  $\chi = M/\mathfrak{H}$  und  $(x^2 + y^2)/r^2 = 2/3$ ) zu dem von Langevin abgeleiteten Ausdruck (3). Quantenmechanisch erhält man aus Gl. (5) die Beziehung (8).

$$H = H_0 - \sum_i \left[ \frac{e h}{4\pi mc} \left( X_i \frac{\partial}{\partial y_i} - Y_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \mathfrak{H} - \frac{e^2}{8mc^2} (X_i^2 + Y_i^2) \mathfrak{H}^2 \right] \quad (8)$$

Es scheint, als ob der Ausdruck (8) ebenso wie die klassische Beziehung (7) bei Abwesenheit eines magnetischen Bahnmoments eine Beziehung für das Moment  $M_z$  im Magnetfeld  $\mathfrak{H}$  liefert, die nur noch den klassischen Landau-Lifshitschen Diamagnetismus  $\mu_i$  gemäß Gleichung (9) enthält.

$$\mu_i = -\frac{e^2 \mathfrak{H}}{4mc^2} (x_i^2 + y_i^2) \quad (9)$$

Der Fortschritt der quantenmechanischen Theorie besteht gerade darin, daß sie ein anderes Ergebnis liefert. Die Störungsrechnung führt für den Fall, daß das Elektronensystem nicht kugelsymmetrisch ist, auch bei fehlendem Bahnmoment auf einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus, der klassisch unverständlich ist, aber für die Praxis der Magnetochemie größte Bedeutung erlangt. Unter Berücksichtigung der Glieder zweiter Ordnung erhält man für die Energie  $E_M$  eines Systems im Magnetfeld nach Gl. 10 [n und m kennzeichnen verschiedene Eigenzustände; der Index „0“ bedeutet „ohne äußeres Feld“;  $E_0 \equiv$  Energie ohne Feld]:

[10] F. London, J. Physique Radium 8, 397 (1937).

$$E_M = E_n^0 - \mathfrak{H} (n | M_z^0 | n) - \mathfrak{H}^2 \sum_{n \neq m} \frac{(n | M_z^0 | m)^2}{E_n^0 - E_m^0} + \quad (10)$$

$$\mathfrak{H}^2 \frac{e^2}{8mc^2} \sum (n | X^2 + Y^2 | n) = E_0 - \frac{1}{2} \mathfrak{H}^2 \chi$$

Damit folgt Gleichung (11) für den quantenmechanischen Erwartungswert des magnetischen Moments  $m_z$ .

$$m_z = (n | M_z^0 | n) + 2 \mathfrak{H} \sum_{n \neq m} \frac{(n | M_z^0 | m)^2}{E_m^0 - E_n^0} - 2 \mathfrak{H} \frac{e^2}{8mc^2} \sum (n | X^2 + Y^2 | n) \quad (11)$$

Der Ausdruck (11) soll mit dem klassischen Ergebnis (7) verglichen werden: Der erste Term ist das diagonale Matrixelement des magnetischen Moments in z-Richtung, also dessen quantenmechanischer Mittelwert, und entspricht dem klassischen Bahnparamagnetismus. Der dritte Term ist das diagonale Matrixelement eines Koordinatenoperators ( $X^2 + Y^2$ ), also der quantenmechanische Mittelwert von  $(x^2 + y^2)$  und entspricht dem klassischen Diamagnetismus  $\chi_d$ . Nichtklassisch ist der zweite Term, der positiv ist, also einen paramagnetischen Anteil darstellt. Eine eingehendere Betrachtung unter Anwendung der Boltzmann-Statistik zeigt, daß dieser Paramagnetismus  $\chi_p$  temperaturunabhängig ist, also nicht durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen vom Diamagnetismus getrennt werden kann. Seine quantenmechanische Berechnung ist sehr schwierig, verlangt sie doch die Kenntnis der nicht-diagonalen Matrixelemente (im Zähler) und die Energien der angeregten Zustände (im Nenner).

Bei Molekülen treten bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator nach Gl. (8) neben den bekannten Problemen der Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung noch Schwierigkeiten auf, die mit der

$$\mathfrak{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{r} \times \mathfrak{H} \quad (12)$$

Eichung des Vektorpotentials nach Gl. (12) der Gleichung (4) zusammenhängen ( $\mathfrak{H} \equiv$  magnet. Feldstärke).

Diese Schwierigkeiten versuchte erstmals London [10] bei der Anwendung des MO-Verfahrens zu beheben. London führte eichinvariante Eigenfunktionen ein (dem Verständnis dient Abbildung 1 [\*]). Die Gleichungen (10) und (11) hängen im

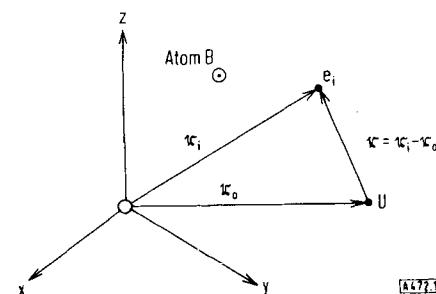


Abb. 1. Koordinaten- und Vektoren-Übersicht zur Konstruktion eichinvarianter Atomorbitale. (U = Ursprung des Vektorpotentials;  $r_0$  = Vektor, der Ursprung des Koordinatensystems und Ursprung des Vektorpotentials verbindet;  $r_i$  = Positionsvektor des Elektrons  $e_i$ ). Zu eichinvarianten Eigenfunktionen kommt man nach London folgendermaßen: Das Elektron  $i$  mit dem Vektorpotential  $\mathfrak{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathfrak{H}$  gehöre dem Atom B an, dessen Kern mit  $\odot$  symbolisiert ist. Wählt man diesen Punkt (B) als neuen Ursprung des Vektorpotentials, so wird das Vektorpotential von  $i$  durch  $\mathfrak{A}' = \mathfrak{A} - \mathfrak{A}_B = -\frac{1}{2}(r_i - r_B) \times \mathfrak{H}$  ausgedrückt, hängt also nicht von der Wahl von  $r_0$  ab.

[\*] Eine physikalische Beziehung wird eichinvariant genannt, wenn sie sich bei einer Eichtransformation nicht ändert. Bei einer Eichtransformation wird das Vektorpotential  $\mathfrak{A}_i$  des elektromagnetischen Feldes der Transformation  $\mathfrak{A}'_i = \mathfrak{A}_i + \frac{\partial \sigma}{\partial x_i}$  ( $\sigma$  eine

Endergebnis (Summe von  $\chi_d$  und  $\chi_p$ ) nicht von der Eichung des Vektorpotentials ab („eichinvariant“), wohl aber die absoluten Werte von  $\chi_d$  und  $\chi_p$ . Abbildung 2 zeigt, wie stark  $\chi_d$  und  $\chi_p$  einzeln von der Wahl des Vektorpotentialursprungs abhängen.  $\chi_p$  wird minimal, wenn Vektorpotential-

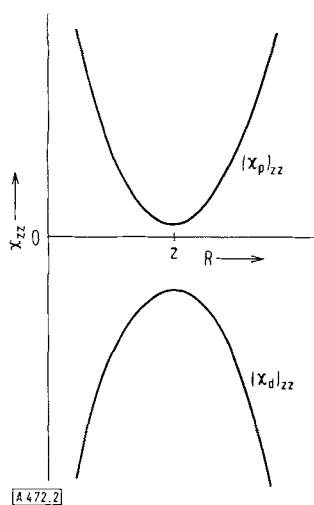


Abb. 2. Abhängigkeit der z-Komponenten von  $\chi_d$  und  $\chi_p$  von der Lage des Vektorpotential-Ursprungs entlang der x-Achse. Z ist der Schwerpunkt der Elektronenladungsverteilung (nach Chan und Das [119]). Abzisse und Ordinate sind in willkürlichen  $z$ - und R-Einheiten dargestellt. Die Länge R bezeichnet den Abstand zwischen Ursprung des Vektorpotentials und Schwerpunkt der Elektronenladung.

ursprung und Schwerpunkt der Ladungsverteilung der Elektronen zusammenfallen. Da besonders die Reihenentwicklung des  $\chi_p$ -Terms meist nicht vollständig durchgeführt werden kann, hängt die Güte der  $\chi_p$ -Näherungen erheblich von der Eichung ab und wird um so besser, je mehr die Beziehung (13) gilt.

$$|\chi_d| \gg |\chi_p| \quad (13)$$

Beim Aufbau von Molekülfunktionen ist zu beachten, daß die Güte der Linearkombinationen von Atomorbitalen von der Eichung des Vektorpotentials beeinflußt wird. London [10] führte deshalb folgende von Magnetfeld und Eichung abhängige Atomorbitale  $\Psi_B$  ein:

$$\Psi_B = \Psi_B^0 \exp\left(-\frac{2\pi i e}{\hbar c} \mathfrak{U}_B \cdot r\right) \quad (14)$$

( $\mathfrak{U}_B$  ist das Vektorpotential im Zentrum des Atoms B;  $\Psi_B^0$  ist die ungestörte B-Eigenfunktion.)

$$\Psi_i = \sum_i c_i \Phi_i \quad (15)$$

Die Koeffizienten der Linearkombination (15) werden wie üblich mit Hilfe eines Variationsverfahrens bestimmt. Die Eichschwierigkeiten werden beseitigt, weil Gleichung (16)

$$\left(\mathbf{p} + \frac{e \mathfrak{U}}{c}\right)^2 \Psi_B = \exp\left(-\frac{2\pi i e}{\hbar c} \mathfrak{U}_B \cdot r\right) \left[\mathbf{p} + \frac{e}{c} (\mathfrak{U} - \mathfrak{U}_B)\right]^2 \Psi_B \quad (16)$$

zutrifft und damit die Schrödinger-Gleichung eichinvariant ist. (In der geschweiften Klammer steht ein Skalar und in der eckigen Klammer ein von  $r_0$  – der „Eichung“ – unabhängiger Vektor, wie Abb. 1 zeigt).

beliebige Funktion von Ort und Zeit) unterworfen. Die Feldstärken bleiben dabei ungeändert. So wie man die elektrische Feldstärke aus einem skalaren Potential durch Gradientenbildung erhält, so läßt sich die magnetische Feldstärke als Rotation eines Vektorpotentials darstellen:  $\mathfrak{H} = \text{rot } \mathfrak{U}$ . Da die Maxwell'schen Gleichungen eichinvariant sind, kann der Vektorpotential-Ursprung frei gewählt werden. Zur Maxwell'schen Theorie siehe A. Sommerfeld: Theoretische Physik, Bd. III, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1961.

Einelektronen-Variationsverfahren haben sich für die Berechnung des Diamagnetismus lokalisierbarer Bindungselektronenpaare als besonders zweckmäßig erwiesen [5]. Bei diesen Verfahren, die zuerst von Gans und Mrowka [9] entwickelt wurden, wird der Ansatz (17)

$$\Psi = \Psi_0 e^\Phi \quad (17)$$

für die durch das magnetische Feld gestörte Eigenfunktion  $\Psi$  verwendet, der bereits von Slater und Kirkwood [11] in der Form (18)

$$\Psi = \Psi_0 (1 + \Phi) \quad (18)$$

als erste Näherung benutzt wurde. Die sich damit ergebende Variationsaufgabe wird nach dem Ritzschen Verfahren gelöst. Tillieu verwendet die feldstärkeabhängige Wellenfunktion (19)

$$\Psi = \Psi_0 (1 + iG_z \tilde{\Phi}) \quad (19)$$

und erhält mit Gl. (10) die Beziehung (20).

$$\begin{aligned} E = E_0 + & \frac{e^2 \tilde{\Phi}^2}{8mc^2} (\Psi_0 | \mathbf{X}^2 + \mathbf{Y}^2 | \Psi_0) - 4i \tilde{\Phi}^2 (\Psi_0 | G_z \mathbf{M}_z^0 | \Psi_0) \\ & - \frac{\hbar^2 \tilde{\Phi}^2}{4\pi^2} (\Psi_0 | \text{grad } G_z | \Psi_0) \end{aligned} \quad (20)$$

Wenn bei einer Elektronenpaarbindung zwischen den Atomen A und B die Valenzachse A–B senkrecht zur z-Achse steht, so hat  $G_z$  die einfache Form (21).  $G_z$  ist die Korrekturfunktion der ungestörten Wellenfunktion, die für den Fall des Energieminimums berechnet wird.

$$G_z \approx ax + bxy \quad (21)$$

Die Variationsaufgabe führt dann zu den Minimumsbedingungen

$$\frac{\partial E}{\partial a} = 0 \text{ und } \frac{\partial E}{\partial b} = 0, \quad (22)$$

aus denen  $a = 0$  und

$$b = \frac{\pi e}{\hbar c} \cdot \frac{(\Psi_0 | \mathbf{X}^2 - \mathbf{Y}^2 | \Psi_0)}{(\Psi_0 | \mathbf{X}^2 + \mathbf{Y}^2 | \Psi_0)} \quad (23)$$

resultieren. Damit erhält man aus Gl. (20) und (23) für die Suszeptibilitäten in den Richtungen der drei Hauptachsen die Gleichungen (24) und (25). (Die quantenmechanischen Mittelwerte sind durch einen Querstrich bezeichnet).

$$\begin{aligned} \chi_x &= C \left[ y^2 + z^2 - \frac{(y^2 - z^2)^2}{y^2 + z^2} \right] \\ \chi_y &= C \left[ z^2 + x^2 - \frac{(z^2 - x^2)^2}{z^2 + x^2} \right] \\ \chi_z &= C \left[ x^2 + y^2 - \frac{(x^2 - y^2)^2}{x^2 + y^2} \right] \end{aligned} \quad (24)$$

$$C = -\frac{N_L e^2}{4mc^2} \quad (25)$$

Gleichung (24) zeigt anschaulich den Zusammenhang zwischen  $\chi_p$  (dem 3. Glied in der Klammer) und der Asymmetrie der ElektronendichteVerteilung.

Die Zusammenhänge zwischen den Tillieuschen Wellenfunktionen (17) und den eichinvarianten Atomfunktionen

[11] J. C. Slater u. J. G. Kirkwood, Physic. Rev. 37, 682 (1931).

(GIAO ≡ gauge invariant atom orbitals) (15) vom Londonischen Typ wurden von Raychaudhuri und Sinha [12] diskutiert. Inzwischen wurden auch SCF-GIAO-Methoden von Hameka [13] und Karplus [14] entwickelt, die zur Zeit die genauesten Näherungsverfahren für den Diamagnetismus darstellen.

Im Fall der Edelgase (siehe Tabelle 3), bei denen wegen der Kugelsymmetrie die  $\chi_p$  betreffenden Schwierigkeiten wegfallen, dürfte heute die theoretische Berechnung genauer sein

Tabelle 3. Experimentelle und berechnete  $\chi_M$ -Werte der Edelgase.

|                                  | He              | Ne              | Ar     | Kr             | Xe             |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|--------|----------------|----------------|
| experimentell:<br>[5]            | $2,02 \pm 0,08$ | $6,96 \pm 0,14$ | 19,32  | $29,0 \pm 0,4$ | $45,5 \pm 0,7$ |
| rechnet nach:<br>tree u.<br>[16] | 1,90            | 8,6             | 24,8   | —              | —              |
| us [17]                          | 1,68            | 5,07            | 16,65  | 29,3           | 44,8           |
| wood [18]                        | 1,92            | 6,15            | 17,0   | 29,3           | 45,7           |
| try [19]                         | 1,913           | 7,167           | 20,218 | 30,005         | 44,600         |

als die besten experimentellen Werte. Glick [20] berechnete mit Hilfe einer 20 Glieder enthaltenden Hylleraas-Wellenfunktion für Helium  $\chi = 1,8914 \pm 0,0002$  und schlug vor, diesen Wert bei Eichungen für Suszeptibilitätsmessungen an Gasen zugrunde zu legen.

Für H<sub>2</sub> – der zur Zeit genaueste experimentelle Wert beträgt  $\chi = 4,0051$  [21] – wurden Ansätze mit verschiedenen Wellenfunktionen von Wick [22], Hirschfelder [23], Steensholt [24] und Witmer [25] angegeben. Die besten Näherungen erhielten Ishiguro und Koide [26] sowie Hameka [27] mit 4,0689 bzw. 4,045. Weitere sehr gute Näherungen veröffentlichten Karplus und Kolker [27a] sowie Hoyland [27b].

Berechnungen für folgende weitere Moleküle seien genannt: N<sub>2</sub> (Bonet und Bushkovitch [28]; NH<sub>4</sub> (Hartmann [29] und Venkatachalam und Kabadi [30]). Tabelle 4 faßt die Berechnungen für CH<sub>4</sub> zusammen; aus ihr ist zu entnehmen, daß nach der großen Diskrepanz zwischen experimentellem und theoretischem Wert  $\chi_p$  keineswegs nur ein Korrekturfaktor ist. Neuerdings wurden von Eshbach und Strandberg [33b]

- [12] A. K. Raychaudhuri u. S. K. Sinha, Molecular Physics 7, 473 (1964).
- [13] H. F. Hameka, Physica 25, 626 (1959).
- [14] N. Karplus u. H. J. Kolker, J. chem. Physics 38, 1263 (1963).
- [15] C. Barter, R. G. Meisenheimer u. D. P. Stevenson, J. physic. Chem. 64, 1312 (1960).
- [16] E. C. Stoner, Proc. Leeds philos. lit. Soc., sci. Sect. I, 484 (1929).
- [17] W. R. Angus u. W. H. Hill, Trans. Faraday Soc. 31, 1491 (1935).
- [18] J. G. Kirkwood, Physik. Z. 33, 57 (1931).
- [19] C. Courty, J. Physique Radium 21, 233 (1960).
- [20] R. E. Glick, J. physical. Chem. 65, 1552 (1961).
- [21] G. G. Havens, Physic. Rev. 31, 579 (1928).
- [22] G. C. Wick, Z. Physik 85, 25 (1933).
- [23] J. O. Hirschfelder, J. chem. Physics 3, 555 (1935).
- [24] G. Steensholt, Philos. Mag. 38, 748 (1947).
- [25] E. E. Witmer, Physic. Rev. 50, 1094 (1936).
- [26] E. Ishiguro u. S. Koide, Physic. Rev. 94, 350 (1954).
- [27] H. F. Hameka, Rev. mod. Physics 34, 87 (1962).
- [27a] H. S. Kolker u. M. Karplus, J. chem. Physics 39, 2011 (1963).
- [27b] J. R. Hoyland, J. chem. Physics 41, 3153 (1964).
- [28] J. V. Bonet u. A. V. Bushkovitch, Physic. Rev. 85, 707 (1952).
- [29] H. Hartmann, Z. Naturforsch. 2a, 489 (1947).
- [30] K. A. Venkatachalam u. M. Kabadi, J. physic. Chem. 59, 740 (1955).
- [31] K. E. Banyard, J. chem. Physics 33, 832 (1960).
- [32] C. A. Coulson, Proc. physic. Soc. Sect. A 54, 51 (1942).
- [33] R. A. Buckingham, H. S. Massey u. S. T. Tibbs, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 178, 119 (1941).
- [33a] I. M. Mills, Molecular Physics 1, 99 (1958).

Tabelle 4. Theoretische  $\chi_d$ -Werte für den Diamagnetismus und experimenteller  $\chi_M$ -Wert für den gesamten Magnetismus von CH<sub>4</sub>.

| Autor  | Methode   | $\chi_d$       |
|--|---|----------------|
| Banyard [31]                                   | Zentralfeld-Wellenfunktion mit Austausch                            | 26,3           |
| Coulson [32]                                   | MO-Näherung   | 26,6           |
| Coulson [32]                                   | Heitler-London-Näherung   | 27,7           |
| Buckingham,<br>Massey u.<br>Tibbs [33]         | Hartree-self-consistent-field-<br>Näherung                          | 33,2           |
| Venkatachalam<br>u. Kabadi [30]                | Heitler-London-Näherung mit Be-<br>rücksichtigung ionischer Anteile | 21,11          |
| Mills [33a]                                    | Hartree-Fock-Zentralfeld-Elektronendichte                           | 28,4           |
| Mills [33a]                                    | Modifizierte Hartree-Fock-Verteilung                                | 29,0           |
|  |   | $\chi_M$       |
| Barter, Meisen-<br>heimer u.<br>Stevenson [15] | Experiment  | $17,4 \pm 0,8$ |

sowie Wick [22] und Ramsay [33c] für zweiatomige  $\Sigma$ -Moleküle experimentelle Methoden zur Ermittlung von  $\chi_p$  angegeben, die auf der Bestimmung des magnetischen Molekül-Rotationsmoments (z. B. mit Hilfe des Mikrowellen-Zeeman-Effekts) beruhen. Weltner [34] berechnete für CH<sub>4</sub>  $\chi_p = 9,3$ , was ungefähr der Differenz zwischen berechnetem und experimentellem  $\chi_M$  entspricht.

Von Dorfman [6] wurde eine andere empirische Methode angegeben: Wäre es theoretisch richtig, daß  $\chi_d$  mit der nach der Kirkwoodschen Formel (26) aus dem Brechungsexponenten

$$\alpha = -\frac{4}{9} \frac{a_0^3}{N_e} (\Sigma r^2)^2 \quad (26)$$

( $\alpha$  = elektrische Polarisierbarkeit;  $N_e$  = Elektronenzahl;  $r$  in  $a_0$ -Einheiten;  $a_0 = h/2\pi me^2$ , wobei  $m$  und  $e$  die Masse bzw. Ladung des Elektrons bedeuten).

ermittelten Suszeptibilität übereinstimmt [\*], so stellte die Differenz zwischen dieser und der direkt bestimmten Suszeptibilität  $\chi_M$  den Betrag  $\chi_p$  dar. Unter dieser Voraussetzung gibt die Dorfmansche Methode Aufschlüsse über die relativen Größen von  $\chi_p$  für verschiedene Moleküle.

## 2. Diamagnetismus-Inkrementale lokalisierbarer Elektronenpaare

Die ersten umfangreichen und in einer Inkrementensystematik resultierenden Berechnungen von atom- und bindungslokalisierten Elektronen führte Baudet [35] auf der Grundlage des Guy-Tillieuschen Verfahrens durch. Die Eigenfunktionen einer Elektronenpaarbindung A–B erhält Baudet aus den Atomfunktionen der Atome A und B mit Hilfe von Gl. (27).

$$\Psi_o = N (\Psi_{oA} + \lambda \Psi_{oB}) \quad (27)$$

(N = Normierungsfaktor;  $\lambda$  = ein die Elektronegativitätsdifferenz zwischen A und B angebender Koeffizient).

[33b] J. R. Eshbach u. M. W. P. Strandberg, Physic. Rev. 85, 24 (1952).

[33c] U. F. Ramsay, Physic. Rev. 58, 226 (1940).

[34] W. Weltner, J. chem. Physics 28, 478 (1958).

[\*]  $\alpha$  und  $\chi_d$  würden dann über Gl. (3) und (26) wie folgt zusammenhängen:

$$\chi_d = -\frac{e^2 N_L \cdot a_0^{3/2}}{4mc^2} \sqrt{N_e \cdot \alpha}$$

[35] J. Baudet, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 58, 228 (1961).

Mit Hilfe guter Atomnäherungsfunktionen (z. B. nach *Slater*, *Coulson*) und experimenteller Koordinatenwerte lassen sich die Integrale in Gl. (24) verhältnismäßig leicht berechnen. Tabelle 5 zeigt die Suszeptibilitäten der

Tabelle 5. Gesamtsuszeptibilitäten der Rumpfelektronen abgeschlossener s-, p- und d-Schalen einiger Atome [35].

| Atom | $\chi = \chi_d + \chi_p$ |                  |                  |                  |                  |                   | $\Sigma \chi$ |
|------|--------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|---------------|
|      | 1 s <sup>2</sup>         | 2 s <sup>2</sup> | 2 p <sup>6</sup> | 3 s <sup>2</sup> | 3 p <sup>6</sup> | 3 d <sup>10</sup> |               |
| C    | 0,15                     |                  |                  |                  |                  |                   | 0,15          |
| N    | 0,105                    |                  |                  |                  |                  |                   | 0,105         |
| O    | 0,08                     |                  |                  |                  |                  |                   | 0,08          |
| Cl   | 0,017                    | 0,29             | 0,46             | 0,36             | 0,54             | 3,07              | 0,77          |
| Br   | 0,004                    | 0,05             | 0,08             | 0,36             | 0,54             | 3,07              | 4,10          |

Tabelle 6. Suszeptibilitäten freier Elektronenpaare einiger Atome bei verschiedenen Hybridisierungszuständen [35] ( $\mu$  gibt den Hybridisierungsgrad an).

| Atome | $\mu$ | $\chi = \chi_d + \chi_p$ |
|-------|-------|--------------------------|
| N     | 1     | 2,22                     |
|       | 1,732 | 2,43                     |
| O     | 1,414 | 1,73                     |
|       | 1,732 | 1,78                     |
| Cl    | 0     | 5,37                     |
|       | 1,732 | 4,13                     |
| Br    |       | 2,58                     |
|       | 0     | 8,45                     |
| Br    | 1,732 | 7,46                     |

Tabelle 7. Gesamtsuszeptibilitäten eines bindenden Elektronenpaares in der Bindung A-B [35] ( $\mu_A$  und  $\mu_B$  geben den Hybridisierungsgrad der Atome A bzw. B an).

| A-B | $\mu_A$ | $\mu_B$ | $\chi = \chi_d + \chi_p$ |
|-----|---------|---------|--------------------------|
| C-H | 1       | 0       | 3,33                     |
|     | 1,414   | 0       | 3,74                     |
|     | 1,732   | 0       | 4,05                     |
| C-C | 1       | 1       | 2,38                     |
|     | 1,414   | 1       | 2,47                     |
|     | 1,732   | 1       | 2,91                     |
|     | 1,414   | 1,414   | 2,60                     |
|     | 1,732   | 1,414   | 3,01                     |
| C-N | 1       | 1       | 2,37                     |
|     | 1,732   | 1,732   | 3,15                     |
|     |         |         |                          |
| C-O | 1,414   | 1,414   | 2,55                     |
|     | 1,414   | 1,732   | 2,51                     |
|     | 1,732   | 1,732   | 2,73                     |
| N-H | 1,732   | 0       | 3,63                     |
| O-H | 1,732   | 0       | 3,34                     |

Tabelle 8. Suszeptibilitätsanteil der  $\pi$ -Elektronenpaare in Mehrfachbindungen [35].

| Bindung | $\chi = \chi_d + \chi_p$ |
|---------|--------------------------|
| C=C     | 3,42                     |
| C≡C     | 4,94                     |
| C=N     | 3,44                     |
| N=N     | 2,35                     |
| C=O     | 3,05                     |

Atomrumpf-Elektronen abgeschlossener s-, p- und d-Orbitale einiger Atome. Tabelle 6 zeigt die Suszeptibilitäten der nicht an Bindungen beteiligten Elektronenpaare für verschiedene Hybridisierungszustände und Tabelle 7 die Suszeptibilitäten eines Bindungselektronenpaares zwischen den Atomen A und B. Die bei Mehrfachbindungen auftretenden Suszeptibilitäten eines  $\pi$ -Elektronenpaares sind in Tabelle 8 angegeben; Tabelle 9 orientiert über die Leistungsfähigkeit der Baudetschen Berechnungen für verschiedene Verbindungsklassen.

Tabelle 9. Molsuszeptibilitäten nichtcyclischer organischer Verbindungen [35].

|                        | ( $\chi_M$ ) exp. | ( $\chi_M$ ) ber. |
|------------------------|-------------------|-------------------|
| Kohlenwasserstoffe     |                   |                   |
| n-Hexan                | 74,3              | 73,10             |
| n-Heptan               | 85,2              | 84,35             |
| Hexen                  | 65,7              | 66,90             |
| 2,4-Dimethylhexan      | 88,5              | 89,6              |
| 1-Heptin               | 77,6              | 76,50             |
| 2-Heptin               | 76,3              | 77,05             |
| n-Butylallen           | 73,5              | 71,86             |
| Amine                  |                   |                   |
| n-Butylamin            | 58,9              | 59,09             |
| n-Amylamin             | 69,4              | 70,44             |
| Alkohole               |                   |                   |
| Methanol               | 21,9              | 22,01             |
| Äthanol                | 33,7              | 33,36             |
| Äther                  |                   |                   |
| Diäthyläther           | 55,05             | 56,40             |
| Di-isoamyläther        | 128,6             | 124,5             |
| Nitrile                |                   |                   |
| Acetonitril            | 27,6              | 26,94             |
| Propionitril           | 38,8              | 38,29             |
| Halogen-Derivate       |                   |                   |
| n-Butylchlorid         | 66,4              | 63,79             |
| Isoamylchlorid         | 78,7              | 75,14             |
| Äthylbromid            | 53,3              | 51,79             |
| n-Propylbromid         | 64,9              | 63,14             |
| n-Butylbromid          | 75,5              | 74,49             |
| Isoamylbromid          | 88,6              | 85,84             |
| Äthyljodid             | 68,2              | 68,04             |
| n-Propyljodid          | 80,45             | 79,39             |
| n-Butyljodid           | 91,8              | 90,74             |
| Silane                 |                   |                   |
| Diäthoxy-methylsilan   | 92,99             | 96,73             |
| Diäthoxy-dimethylsilan | 104,6             | 108,06            |
| Ketone                 |                   |                   |
| Äthyl-methylketon      | 46,08             | 51,26             |
| Diäthylketon           | 57,32             | 62,60             |

Pople hat ein GIAO-MO-Verfahren entwickelt, das auf Grund von teilweise erheblichen Vereinfachungen eine Aufteilung in Atominkremente versucht. Er erhält [36] mit Hückelschen oder Londonschen Näherungen für die Atomsuszeptibilitäten  $\chi_d$ - und  $\chi_p$ -Glieder, welche die Komponenten der Ladungsdichte- (im  $\chi_d$ -und  $\chi_p$ -Glied) und Bindungsordnungs-Matrizen (im  $\chi_d$ -Glied) enthalten. Die Ergebnisse sind wenig befriedigend. Hameka [37] weist darauf hin, daß im Ausdruck für  $\chi_p$  eine Vernachlässigung der interatomaren Zweizentren-Integrale nicht statthaft ist; dies zeigt sich empirisch in den „Nachbarbindungeffekten“.

### 3. Nachbarbindungeffekte

Die in Tabelle 9 zum Ausdruck kommenden Unstimmigkeiten (besonders bei Ketonen) lassen erkennen, daß offensichtlich Korrelationseffekte berücksichtigt werden müssen und Einelektronen-Näherungen nicht ausreichen. Wie Haberitzl [38] vor allem für Verbindungen mit Adamantanstruktur zeigen konnte, lassen sich diese Korrelationseffekte im folgenden empirischen Befund zusammenfassen:

Der Diamagnetismus einer Elektronenpaarbindung zwischen den Atomen A und B wird wesentlich durch Art und Zahl der anderen an A und B gebundenen At-

[36] J. A. Pople, J. chem. Physics 37, 53 (1962).

[37] H. F. Hameka, J. chem. Physics 38, 3008 (1963).

[38] W. Haberitzl: Über ein neues Diamagnetismus-Inkrementensystem. Akademie-Verlag, Berlin 1964.

me bestimmt. Der „Nachbarbindungeffekt“ tritt nicht nur in einem Korrekturfaktor in Erscheinung, er ist in vielen Fällen von gleicher Größenordnung wie der Diamagnetismus eines Bindungselektronenpaares. Es gelten also hier ähnliche Zusammenhänge wie von Szabo [38a] für die Trennungsenergie von Atombindungen diskutiert wurden.

Der Nachbarbindungeffekt wurde bereits von Pascal bei Chloralkanen gefunden, aber nicht als allgemeine Gesetzmäßigkeit erkannt. Später wurden auf dem Nachbarbindungeffekt beruhende Erscheinungen auch bei stellungsisomeren Alkanen bemerkt (vgl. Tabelle 10) und von Pacault [2],

Tabelle 10. Molsuszeptibilitäten einiger Paraffinkohlenwasserstoffe und Alkohole.

| Verbindung  | $(\chi_M)$ exp. | $(\chi_M)$ ber. [38] |
|---|-----------------|----------------------|
| n-Pentan  | 63,05           | 63,15                |
| n-Hexan   | 73,3            | 74,5                 |
| n-Heptan  | 85,38           | 85,85                |
| n-Octan   | 96,93           | 97,20                |
| n-Nonan   | 108,13          | 108,55               |
| n-Decan   | 119,51          | 119,90               |
| n-Undecan   | 131,8           | 131,25               |
| 2,2-Dimethylbutan   | 76,24           | 76,0                 |
| 2-Methylpentan  | 75,26           | 75,2                 |
| 2-Methylhexan   | 86,24           | 86,55                |
| 2,2,3-Trimethylbutan                                      | 88,36           | 88,25                |
| 2,2,4-Trimethylpentan                                     | 99,1            | 99,4                 |
| $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$                           | 56,3            | 56,5                 |
| $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{OH}$ | 57,8            | 57,6                 |
| $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$                        | 57,3            | 57,3                 |

Trew [39] und Angus [40] mit Hilfe theoretisch nicht begründeter Strukturinkremeante für die  $\text{CH}_3$ -,  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}$ -Gruppe berücksichtigt. Auch bei N- und S-haltigen Verbindungen treten Nachbarbindungeffekte auf [41].

Die Einführung spezieller „Bindungswechselwirkungs“-Inkremeante findet man erstmals bei French und Harrison [42]. Eine theoretische Begründung für den Nachbarbindungeffekt bei Alkanen gab Hameka [43] auf Grund von SCF-Rechnungen.

Die in Tabelle 10 erkennbaren  $\chi_M$ -Differenzen bei Isomeren [\*] lassen sich durch den Nachbarbindungeffekt folgendermaßen systematisch erfassen: Die Suszeptibilität  $\chi$  einer C–H- oder C–C-Bindung beispielsweise wird durch weitere am C-Atom gebundene C-Atome erniedrigt. Bezeichnet man primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre C-Atome mit  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  und  $C_4$ , so gilt für  $(\chi_M)$ gesamt von Isomeren:

$$\chi_{C_1\text{—H}} > \chi_{C_2\text{—H}} > \chi_{C_3\text{—H}}$$

und

$$\chi_{C_1\text{—C}_2} > \chi_{C_2\text{—C}_2} > \chi_{C_3\text{—C}_3} > \chi_{C_4\text{—C}_4}$$

Bei isomeren Verbindungen ist eine Zunahme von  $\chi_M = \chi_d + \chi_p$  in erster Linie durch eine Abnahme von  $\chi_p$  (bei konstantem  $\chi_d$ ) bedingt ( $\chi_d$  und  $\chi_p$  haben ja verschie-

[38a] Z. G. Szabo, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 1183 (1957).

[39] V. C. G. Trew, Trans. Faraday Soc. 49, 604 (1953).

[40] W. R. Angus, G. I. W. Llewelyn u. G. Scott, Trans. Faraday Soc. 55, 887 (1959).

[41] H. François, Bull. Soc. chim. France 1962, 506, 513, 515.

[42] C. M. French u. D. Harrison, J. chem. Soc. (London) 1954, 1990.

[43] H. F. Hameka, J. chem. Physics 34, 1996 (1961).

[\*] Weitere Beispiele siehe in [38], Tabellen 17 bis 23.

dene Vorzeichen, und immer gilt:  $|\chi_p| < |\chi_d|$ ). Offensichtlich zeichnet sich hier ein Weg ab, ein halbempirisches Inkrementensystem aufzubauen, das diesen Effekt berücksichtigt. Tabelle 11 gibt ein System wieder, das so entwickelt wurde und auf folgender Konzeption beruht [38]:

1. Für Rumpfelektronen (und freie Elektronenpaare) werden quantenmechanisch berechnete Inkremeante verwendet, die in vielen Fällen als genauer angesehen werden können als empirische Werte.

2. Mit Hilfe der gemäß Punkt 1 berechneten Inkremeante werden Bindungselektronen-Inkremeante unter Berücksichtigung des Nachbarbindungeffekts empirisch ermittelt. Dies ist notwendig, da Einelektronen-Näherungen zwar  $\chi_d$ , aber nicht  $\chi_p$  mit genügender Genauigkeit zu berechnen gestatten. (Vollständige Berechnungen wurden bisher nur für einige zweiatomige Moleküle angegeben [44, 45]).

Mit einem solchen Inkrementensystem lassen sich Gesetzmäßigkeiten des Nachbarbindungeffekts gut erkennen und Inkrementberechnungen (siehe Tabellen 10, 12, 13), die Konformationsunterschiede, Lösungsmittelleinflüsse, H-Brücken-Bildung usw., wiedergeben, können durchgeführt werden [38]. Die Inkrement-Magnetochemie kann damit als Strukturuntersuchungsmethode neben die mit erheblich größerem experimentellem Aufwand arbeitenden Methoden, z. B. die IR- und Kernresonanz-Spektroskopie, treten.

Tabelle 11. Übersicht über neue Atomrumpf- und Bindungs-Inkremeante [38].

| Atomrumpf-Inkremeante:       |        |  |        |                                      |        |
|------------------------------|--------|--|--------|--------------------------------------|--------|
| Atom                         | $\chi$ | Atom                                   | $\chi$ | Atom                                 | $\chi$ |
| C                            | 0,15   | F                                      | 5,0    | Br                                   | 20,0   |
| O                            | 3,6    | Cl                                     | 12,5   | J                                    | 36,0   |
| N                            | 2,4    |  |        |                                      |        |
| Bindungsinkremeante [*]:     |        |  |        |                                      |        |
| Gruppe                       | $\chi$ | Gruppe                                 | $\chi$ | Gruppe                               | $\chi$ |
| $C_1\text{—H}$               | 4,2    | $C_1\text{—C}_1$                       | 3,6    | $C_3\text{—C}_3$                     | 3,3    |
| $C_2\text{—H}$               | 3,8    | $C_1\text{—C}_2$                       | 3,6    | $C_2\text{—C}_4$                     | 3,3    |
| $C_3\text{—H}$               | 3,5    | $C_1\text{—C}_3$                       | 3,6    | $C_3\text{—C}_4$                     | 3,3    |
| $C_1\text{—C}_4$             | 3,4    | $C_2\text{—C}_2$                       | 3,6    | $C_4\text{—C}_4$                     | 3,3    |
| $C_2\text{—C}_3$             | 3,4    |  |        |                                      |        |
| $C_1^*\text{—H}$             | 3,6    | $C\text{—C}^*$                         | 2,6    | $C_1\pi\text{—C}_2$                  | 3,4    |
| $C_2^*\text{—H}$             | 3,2    | $C^*\text{—C}^*$                       | 2,4    | $C_2\pi\text{—C}_2$                  | 2,2    |
|                              |        |  |        | $C_1\pi\text{—C}_3$                  | 2,2    |
| $O_0\text{—H}$               | 4,7    | $C\text{—O}_1$                         | 1,8    | $C\text{—C}_2(O_1)$                  | 4,6    |
| $O_1\text{—H}$               | 2,3    | $C\text{—O}_2$                         | 1,7    | $C\text{—C}_3(O_1)$                  | 4,6    |
|                              |        |  |        | $C(O_1)\text{—C}(O_1)$               | 5,7    |
| $C_3^*=\text{O}^*$           | 0,2    | $C_2^*(O)=\text{O}^*$                  | 1,8    |                                      |        |
| $C_2^*=\text{O}^*$           | 0,6    | $C_3^*(O)=\text{O}^*$                  | 1,8    |                                      |        |
| $C_1^*=\text{O}^*$           | 4,3    |  |        |                                      |        |
| $O(\text{C=O})\text{—H}$     | 3,6    | $C^*(O)=\text{O}$                      | 4,0    | $C^*\text{—O}_1$                     | 1,5    |
| $C_1\text{—Cl}$              | 8,1    | $C_1\text{—Br}$                        | 8,1    | $C_1\text{—J}$                       | 8,1    |
| $C_2\text{—Cl}$              | 8,1    | $C_2\text{—Br}$                        | 8,1    | $C_2\text{—J}$                       | 8,1    |
| $C_2(\text{Cl}_2)\text{—Cl}$ | 6,9    | $C_1(\text{Cl})\text{—H}$              | 3,8    | $C(\text{Cl})\text{—F}$              | 3,1    |
| $C_3(\text{Cl}_3)\text{—Cl}$ | 5,9    | $C_2(\text{Cl})\text{—C}_2(\text{Cl})$ | 2,8    | $C(\text{Cl}_2)\text{—F}$            | 1,5    |
| $C_4(\text{Cl}_4)\text{—Cl}$ | 4,2    |  |        |                                      |        |
| $N_0\text{—H}$               | 5,3    | $C_1\text{—N}_1$                       | 4,8    | $C_2\text{—N}_2$                     | 2,2    |
| $N_1\text{—H}$               | 3,5    | $C_2\text{—N}_1$                       | 2,7    | $C_2\text{—N}_3$                     | 2,2    |
| $N_2\text{—H}$               | 1,8    |  |        | $C_2(\text{N})\text{—C}_2(\text{N})$ | 6,6    |

[\*] Der Index gibt die Zahl der an das betreffende Atom gebundenen C-Atome an; handelt es sich um andere gebundene Atome oder Gruppen, so sind diese in Klammern angegeben. „\*“ bedeutet  $\text{sp}^2$ -Hybridierung, „ $\pi$ “ ein  $\pi$ -Bindungselektronenpaar.

[44] H. Hamano, H. Kim u. H. F. Hameka, Physica 29, 111 (1963).

[45] H. Kim, H. Hamano u. H. F. Hameka, Physica 29, 117 (1963).

#### 4. Die diamagnetische Abschirmung

Die Bindungssuszeptibilitäten  $\chi_x$ ,  $\chi_y$ ,  $\chi_z$  sind im allgemeinen verschieden (siehe Gl. (24)). Eine Elektronenpaarbindung ist also zumeist magnetisch anisotrop und stellt in einem äußeren Magnetfeld einen magnetischen Dipol dar. Bei der Kernresonanzspektroskopie ist die unterschiedliche magnetische Abschirmung der Protonen, welche die chemische Verschiebung bewirkt, auch von der räumlichen Verteilung solcher Bindungsdipole abhängig. Befindet sich ein Molekül in einem Magnetfeld  $\mathfrak{H}$ , so wird am Ort eines jeden Atomkerns ein zusätzliches Magnetfeld  $\mathfrak{H}'$  induziert.

$$\mathfrak{H}' = -\sigma \cdot \mathfrak{H} \quad (28)$$

$\sigma$  in Gl. (28) wird „magnetische Abschirmung“ genannt [46].  $\sigma$  kann gemäß Gl. (29) aufgeteilt werden, wobei  $\sigma$

$$\sigma = \sigma_l + \sigma_w \quad (29)$$

der „lokale“ Anteil ist, der von den Elektronen eines Atoms A, an dem das Proton sitzt, herrührt, und  $\sigma_w$  der „weitreichende“ Anteil, der alle Wirkungen der Elektronen benachbarter Atome zusammenfaßt. Zwischen  $\sigma_l$  und  $\chi_A$  des betreffenden Atoms A besteht annähernd der Zusammenhang (30). Die genaue Ermittlung der Beziehung zwischen  $\sigma_l$  und  $\chi$  ist jedoch recht schwierig [48].

$$\sigma_l \approx 2 \sum_i \left( \frac{\chi_A}{r_i^3} \right) \quad (30)$$

Empirische  $\sigma_l$ -Werte finden sich tabellarisch zusammengefaßt [49].  $\sigma_w$  kann in einfachen Fällen auf einen „mittleren“ magnetischen Dipol zurückgeführt werden; so ergibt sich Beziehung (31) [47]:

$$\sigma_w = \Delta\chi (1 - 3 \cos^2\alpha) / 3 R^3 \quad (31)$$

(Dabei sind  $\Delta\chi$  Suszeptibilitätsanisotropie und  $R$  die Entfernung Proton-Dipolzentrum sowie  $\alpha$  der vom Radiusvektor  $R$  und der Dipolachse gebildete Winkel).

Sind für  $\sigma_w$  mehrere Dipole (C–C- und C–H-Bindungen) verantwortlich, dann kann nur  $\Sigma \Delta\chi_{C-C} - \Sigma \Delta\chi_{C-H}$  erhalten werden. Im allgemeinen wird  $\Delta\chi_{C-C} > \Delta\chi_{C-H}$  angenommen [50, 51]. Die Ergebnisse über Bindungsanisotropien divergieren noch sehr, was im wesentlichen durch die teilweise willkürliche Aufteilung in lokale und weitreichende Abschirmungsglieder und die unsichere Zuordnung auf die verschiedenen C–C-Bindungen im Molekül bedingt ist.

Narasimhan und Rogers [52] geben für Propan  $\Delta\chi_{C-C} \approx 1,5$  bis 3 an. Zürcher [53] findet bei  $5\alpha$ - und  $5\beta$ -Androstanen

[46] J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein: High Resolution Nuclear Magnetic Resonance. McGraw-Hill, New York 1959, S. 167.

[47] H. M. McConnell, J. chem. Physics 27, 226 (1957).

[48] N. F. Ramsey, Physic. Rev. 78, 699 (1950); 86, 243 (1952).

[49] A. Lösche: Kerninduktion. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957.

[50] J. I. Musher, J. chem. Physics 35, 1159 (1961).

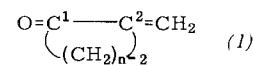
[51] C. J. Jameson u. H. S. Gutowsky, J. chem. Physics 40, 1714 (1964).

[52] P. T. Narasimhan u. M. T. Rogers, J. physic. Chem. 63, 1388 (1959).

[53] R. F. Zürcher, Helv. chim. Acta 44, 1755 (1961).

$\Delta\chi_{C-C} \approx 2$ . Lonsdale [54] bestimmte die Anisotropie an langketigen Paraffinen und Paraffincarbonsäuren. Für eine Kette von 18 C-Atomen ergibt sich eine integrale C–C-Anisotropie von  $\Delta\chi_{C-C} \approx 25$ . Mit diesem Wert und Pascal-schen C–C- und C–H-Bindungskrementen ermittelte Davies [55]  $\Delta\chi_{C-C} = 4,0$  und  $\Delta\chi_{C-H} = 3,0$ . Moritz und Shepard [56] fanden durch Analyse der Abschirmung axialer und äquatorialer Cyclohexan-Protonen  $\Delta\chi_{C-H} - \Delta\chi_{C-C} = 4,2$ . Es ergaben sich jedoch Hinweise [57], daß bei Cyclohexanen noch andere Abschirmungsmechanismen zu berücksichtigen sind.

In Gleichung (31) gehen natürlich auch die Unsicherheiten ein, mit denen die Molekülparameter  $R$  und  $\alpha$  behaftet sind. Bei relativ kleinen  $R$ -Werten (Nichtaromataten) können  $\Delta\chi$ -Werte mit einer Genauigkeit von ca. 20% ermittelt werden. Reddy und Goldstein [58] berechneten aus  $^{13}\text{C}-\text{H}$ -Kopplungskonstanten von 23 Verbindungen eine C–C-Anisotropie von  $\Delta\chi_{C-C} = 10,0 \pm 1,0$ , ein wesentlich größerer Wert als nach allen anderen Methoden. Einfacher und sicherer kann man auf C–C- und C–H-Anisotropien schließen, wenn die C–C-Bindungen in einer Ebene liegen, wie wir am Benzol zeigen konnten (Abschn. II.5). Das Vorliegen zuverlässiger Bindungssuszeptibilitäten ermöglicht auch, den umgekehrten Weg einzuschlagen und  $\sigma$  aus Anisotropiedaten zu berechnen. So wurde z. B. die Verschiebung der Exomethylen-Protonen von  $\alpha$ -Methylen-cycloketonen



(1) ( $n = 5-10$  und 16) in Abhängigkeit vom Rotationswinkel [\*] zwischen der Keto- und Vinylidengruppe in Dipolnäherung von Klose [59] berechnet. Aus dem Vergleich mit den experimentellen Werten folgt, daß die Keto-Vinyliden-Gruppierung bei den Verbindungen mit  $n = 5$  bis 8 in cisoider (s-cis-)Konformation und bei  $n = 9$  und 10 in transoider (s-trans-)Konformation vorliegt, für  $n = 16$  wird teilweise freie Rotation gefunden.

#### 5. Molekulare Ringströme

Wie schon lange bekannt ist, besitzen Aromaten zwei Besonderheiten des Diamagnetismus:

1. Aromaten sind magnetisch stark anisotrop. Dabei ist die Suszeptibilität  $\chi_3$  senkrecht zur Ringebene größer als die beiden in der Ringebene gemessenen Suszeptibilitäten  $\chi_1$  und  $\chi_2$  ( $\chi_1 \approx \chi_2$ ).
2. Die mittlere Suszeptibilität [Gl. (32)] ist höher als theoretisch oder empirisch abgeleitete Inkrementensysteme erwarten lassen.

$$\chi_M = \frac{1}{3} (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3) \quad (32)$$

[54] K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 171, 541 (1939).

[55] D. W. Davies, Molecular Physics 6, 489 (1963).

[56] A. G. Moritz u. N. Sheppard, Molecular Physics 5, 361 (1962).

[57] N. Müller u. W. C. Tosch, J. chem. Physics 37, 1167 (1962).

[58] G. S. Reddy u. J. H. Goldstein, J. chem. Physics 39, 3509 (1963).

[\*] Unter Rotationswinkel zwischen Keto- und Vinylidengruppe versteht man den Winkel zwischen den beiden Ebenen, in denen Ketogruppe und  $\text{C}^2$  einerseits und Vinylidengruppe und  $\text{C}^1$  andererseits liegen.

[59] G. Klose, Molecular Physics 6, 585 (1963).

Die erste Besonderheit kann experimentell nur in wenigen Fällen, nämlich anhand genügend großer Einkristalle, belegt werden. Nach *Pauling* [60] und *London* [10] trägt nur  $\chi_3$  zu dem erhöhten mittleren Diamagnetismus bei.  $\chi_3$  enthält nämlich den Diamagnetismus der einen molekularen Ringstrom bildenden delokalisierten  $\pi$ -Elektronen des aromatischen Systems. Die quantenmechanische Theorie [10] dieses Ringstrom-Diamagnetismus ist insbesondere von *Rebane* [61], *McWeeny* [62] und *Pople* [63] weiterentwickelt worden.

*London* erhielt mit den eichinvarianten Wellenfunktionen der Gleichung (15) mit Hückelschen Näherungen die Säkulargleichung (33).

$$\sum c_k [\eta_{k,1} \beta \exp\{2\pi i f_{k,1}\} + \delta_{k,1} (\alpha - E)] = 0 \quad (33)$$

$$\eta_{k,1} = \begin{cases} 1, & \text{wenn } k \text{ Nachbar von 1} \\ 0, & \text{wenn } k \text{ nicht Nachbar von 1;} \end{cases} \quad \delta_{k,1} = \begin{cases} 1 & \text{für } k = 1 \\ 0 & \text{für } k \neq 1; \end{cases}$$

$\alpha, \beta = \text{Coulomb- bzw. Austauschintegral};$

$f_{kl} = \frac{e}{h c} \cdot \delta \cdot S_{kl}$ ;  $S_{kl}$  = Fläche des Dreiecks, das durch  $k, l$  und Vektorpotential-Ursprung gebildet wird;  $k, l$  indizieren die Atome der Linkarkombination.

Die Londonsche Methode liefert für verschiedene kondensierte Aromaten befriedigende, aber doch nicht sehr genaue Näherungen. Eine Elektronengas-Methode (Kastenmodell) wurde ertsmals von *Schmidt* [64] eingeführt und später auch von *Rebane* [61] benutzt (siehe auch [65]). Einelektronen-Näherungen reichen jedoch auch hier keineswegs aus, und empirische oder halbempirische Ableitungen sind nicht zu entbehren.

Tabelle 12. Experimentelle und unter Berücksichtigung des Ringstrom-Diamagnetismus berechnete Molsuszeptibilitäten von Aromaten.

| Verbindung                           | $(\chi_M) \text{ exp.}$ | $(\chi_M) \text{ ber. [38]}$ |
|--------------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| Toluol                               | 65,6                    | 66,95                        |
| o-Xylool                             | 77,8                    | 79,1                         |
| Phenol                               | 59,3                    | 60,0                         |
| Anilin                               | 62,5                    | 62,5                         |
| N-Äthylanilin                        | 85,9                    | 83,6                         |
| N,N-Dimethyl-anilin                  | 86,0                    | 85,6                         |
| o-Toluidin                           | 74,4                    | 74,7                         |
| Diphenylamin                         | 107,1                   | 110,4                        |
| Benzidin                             | 115,2                   | 121,0                        |
| o-Aminophenol                        | 66,1                    | 67,7                         |
| o-(N-Methylamino)phenol              | 75,7                    | 78,8                         |
| o-(N-Äthylamino)phenol               | 88,9                    | 90,2                         |
| o-(N-Butylamino)phenol               | 112,2                   | 112,9                        |
| N,N'-Äthylen-bis(o-aminophenol)      | 154,8                   | 154,6                        |
| N,N'-Hexamethylen-bis(o-aminophenol) | 198,2                   | 196,7                        |
| o-(N-Phenylamino)phenol              | 119,3                   | 116,9                        |
| o-(p-Tolylamino)phenol               | 128,4                   | 129,1                        |
| N,N'-o-Phenylen-bis(o-aminophenol)   | 179,0                   | 179,0                        |
| Benzonitril                          | 65,2                    | 65,0                         |
| 1-Cyan-2-phenylacetylen              | 78,2                    | 78,2                         |
| Phenylsäurenitril                    | 76,9                    | 77,1                         |
| Salicylsäure                         | 75,98                   | 76,0                         |
| Salicylsäuremethylester              | 86,84                   | 86,85                        |
| Salicylsäureäthylester               | 98,60                   | 98,20                        |
| Naphthalin                           | 91,90                   | 91,9                         |
| Anthracen                            | 131,0                   | 129,0                        |
| Naphthacen                           | 167,0                   | 166,1                        |
| Biphenyl                             | 106,0                   | 105,6                        |
| Triphenylmethan                      | 167,6                   | 166,25                       |

- [60] L. Pauling, J. chem. Physics 4, 673 (1936).
- [61] T. K. Rebane, J. exp. theoret. Physik (russ.) 38, 963 (1960).
- [62] R. McWeeny, Molecular Physics 1, 311 (1958).
- [63] J. A. Pople, Molecular Physics 1, 175 (1958).
- [64] O. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 97 (1940).
- [65] A. D. McLachlan u. M. R. Baker, Molecular Physics 4, 255 (1961).

Mit dem halbempirischen Inkrementensystem der Tabelle 11 ergibt sich für Benzol  $\chi_M = 41,1$  (experimentell: 54,8). (Zum Vergleich sei 1,3-Cyclohexadien angeführt:  $(\chi_M)_{\text{ber.}} = 49,3$ ;  $(\chi_M)_{\text{exp.}} = 48,6$ ). Die  $\pi$ -Elektronenkonjugation liefert beim Benzol also einen Mehrbetrag  $\Delta\chi = 13,7$ . Ordnet man diesen Betrag als Benzol-Inkrement in das System ein, so sind die Suszeptibilitäten aller aromatischen Verbindungen berechenbar. Tabelle 12 zeigt die Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung bei Aromaten, die in den meisten Fällen trotz der zu erwartenden Beeinflussung des London-Diamagnetismus durch Substituenten befriedigend ist. Gut ist die Übereinstimmung auch bei mehrkernigen, nicht-kondensierten aromatischen Systemen und überraschend gut vor allem bei kondensierten Aromaten, bei denen sicherlich keine isolierten Ringstromsysteme in den einzelnen formalen Ringen vorliegen.

Der Diamagnetismus eines kondensierten Systems mit  $n$  Benzolkernen setzt sich additiv aus normalen Bindungs- und Atominkrementen und  $n$  Benzolkern-Inkrementen zusammen. Dieser Tatbestand legt nahe, den Ringstrom-Diamagnetismus („London-Diamagnetismus“  $\chi_L$ ) halbempirisch zu ermitteln. Nach den unter Punkt 1 und 2 entwickelten Vorstellungen ergibt sich auf Grund einer räumlichen Mittelung (das durch den London-Diamagnetismus bedingte magnetische Moment steht senkrecht zur Benzolebene)  $\chi_L = 3\Delta\chi = 41,1$  und für Systeme mit formal  $n$  Benzolkernen erhält man  $\chi_L = 3n(\chi_L)_{\text{Benzol}}$ , also angenehme Additivität der einzelnen Benzol-Ringströme. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit neueren Modifikationen der Londonschen Theorie nach *Maddox* und *McWeeny* [66, 67], mit deren Hilfe *Memory* [68] zeigen konnte, daß sich für 15 fünfkernige Systeme annähernde  $\chi_L$ -Additivität ergibt.

Der  $\chi_L$ -Wert für Benzol (41,1), der sich in unserem System ergibt, ist höher als der kürzlich von *Davies* [69] sowie *Caralp* und *Hoarau* [70] ermittelte ( $\chi_L = 33,26$  bzw. 33,13), stimmt aber mit Berechnungen von *Pople* [71] ausgezeichnet überein. Die durch den London-Diamagnetismus  $\chi_L$  hervorgerufene Anisotropie wird noch verstärkt durch die Anisotropie  $\Delta\chi$  der in der Benzolebene liegenden C-C- und C-H-Einzelbindungen. Die gesamte magnetische Anisotropie des Benzols setzt sich zusammen aus  $\chi_L + \Sigma\Delta\chi$ .

*Hoarau, Lumbroso* und *Pacault* [72] maßen an Benzolkristallen:  $\chi_1 = 34,9$ ;  $\chi_2 = 34,9$ ;  $\chi_3 = 94,6$ . Damit [\*] erhält man  $\Sigma\Delta\chi = 18,6$ . Dieser Betrag entfällt auf die C-C- $\sigma$ -, die sechs C-H- $\sigma$ -Bindungen und die drei C-C- $\pi$ -Bindungen. Wie sich oben ergab, findet man für die C-C- und die C-H-Bindungen Anisotropien  $\Delta\chi \approx 1$ . Für die C-C- $\pi$ -Bindung

[66] I. J. Maddox u. R. McWeeny, J. chem. Physics 36, 2353 (1962).  
[67] G. G. Hall u. A. Hardisson, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 268, 328 (1962).

[68] J. D. Memory, J. chem. Physics 38, 1341 (1963).

[69] D. W. Davies, Trans. Faraday Soc. 57, 2081 (1963).

[70] L. Caralp u. J. Hoarau, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 60, 384 (1963).

[71] J. A. Pople, J. chem. Physics 41, 2559 (1964).

[72] J. Hoarau, U. Lumbroso u. A. Pacault, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 242, 1702 (1956).

[\*]  $\chi_1, \chi_2$  und  $\chi_3$  von Benzolkristallen stehen in folgendem Zusammenhang: Ohne  $\chi_L$  und  $\sigma$ -Bindungsanisotropie  $\Sigma\Delta\chi$  würde gelten:

$$\chi_1 = \chi_2 = \chi_3 = \chi_M^{\text{normal}}$$

In Wirklichkeit gilt:

$$\chi_3 = \chi_M^{\text{normal}} + \chi_L + \Sigma\Delta\chi$$

berechnete *Tillieu*  $\Delta\chi \approx 2$ ; demnach beträgt  $\Sigma\Delta\chi \approx 18$ ; die Abschätzung führt also zu einer guten Übereinstimmung.

Es sei darauf hingewiesen, daß diese Überlegungen, wie quantenmechanische Berechnungen zeigen, nicht auf Pentalene und andere Systeme mit  $4n$  statt ( $4n + 2$ ) C-Atomen ausgedehnt werden dürfen [73, 74]. Ringstromeffekte können besonders gut mit Hilfe der chemischen Verschiebung der Protonenresonanz aromatischer Systeme untersucht werden (siehe z. B. [46] und Gl. (29), (30)).

### III. Strukturuntersuchungen mit Hilfe des Diamagnetismus

#### 1. Verbindungen mit lokalisierten Elektronen

Für Strukturuntersuchungen liegt heute umfangreiches experimentelles Material vor; es ist in einem umfassenden Tabellenwerk der IUPAC kritisch zusammengestellt worden [75].

Einige Ergebnisse aus unserem Arbeitskreis an komplizierteren Ringstrukturen sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Sie belegen die Anwendbarkeit von Inkrement-

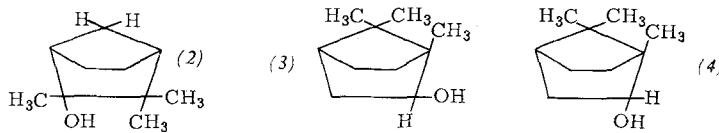
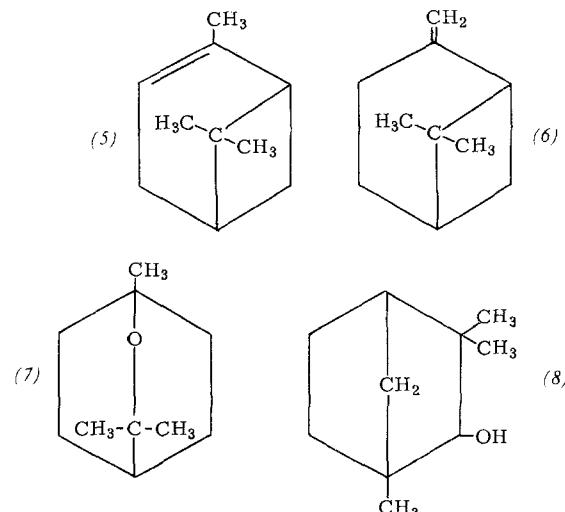


Tabelle 13. Experimentelle und nach dem neuen Diamagnetismus-Inkrementensystem berechnete Molssuszeptibilitäten komplizierterer Ringstrukturen [38].

berechnungen auch für Verbindungen, für die dies bisher kaum möglich war (Terpene, Adamantan-Derivate).

Als Beispiel seien die bicyclischen Terpenalkohole Camphenhydrat (2), Isoborneol (3) und Borneol (4) herausgegriffen [38]: Die gegenseitige sterische Hinderung der OH- und Methyl-Gruppen nimmt von (2) bis (4) ab und der Diamagnetismus zu. Der Diamagnetismus spricht also auch auf sterisch bedingte verschiedene Molekülkonformationen an. Auch beim  $\alpha$ - (5) und  $\beta$ -Pinen (6)



sowie 1,8-Cineol (7) und Fenchol (8) ergibt sich eine ähnlich gute Übereinstimmung (siehe Tabelle 13) zwischen Inkrement-Berechnung und Experiment.

Der Diamagnetismus ändert sich ebenfalls bei der Bildung von Betainstrukturen [76] und H-Brücken;  $\Delta\chi \approx 1$  bis 5% [38]. Durch H-Brücken können auch Elektronendelokalisierungen zustandekommen, die  $\chi$ -Anisotropien zur Folge haben [77]. Die Temperaturabhängigkeit solcher Anisotropien verursacht z. B. bei aliphatischen Dicarbonsäuren eine Temperaturabhängigkeit des Diamagnetismus [78]. Ähnliche Erscheinungen treten auch bei schwefelhaltigen organischen Verbindungen auf [79]. Neuerdings wurde auch der Diamagnetismus silicium-, germanium- und zinnorganischer Verbindungen geprüft [80, 81].  $XeF_4$  wurde von *Slivnik* [82] untersucht und von *Boudreux* [83] berechnet, wobei sich eine gute Übereinstimmung ergab.

Sehr eingehend ist über die Erhöhung des Diamagnetismus gearbeitet worden [84], die mit dem Verschwinden von Doppelbindungen bei Polymerisationen einhergeht; sie folgt dem Gesetz (34) und wurde an Polyoxy-

$$\chi_{\text{Poly}} = \frac{n \chi_{\text{mono}} + (n-1) \lambda}{n \cdot M_{\text{mono}}} \quad (34)$$

( $\chi_{\text{Poly}}$  = Gewichtssuszeptibilität des Polymeren;  $\chi_{\text{Mono}}$  = Molssuszeptibilität des Monomeren;  $M$  = Molekulargewicht;  $\lambda$  = Diamagnetismus der  $C=C-\pi$ -Bindung)

[76] B. Stemminger, Diplomarbeit, Humboldt-Universität Berlin, 1961.

[77] R. Mason, Molecular Physics 4, 191 (1961).

[78] R. L. Mital, Z. physik. Chem. 36, 22 (1963).

[79] K. Yoshida, Sci. Rep. Res. Inst. Tōhoku Univ., Ser. A 11, 422 (1959).

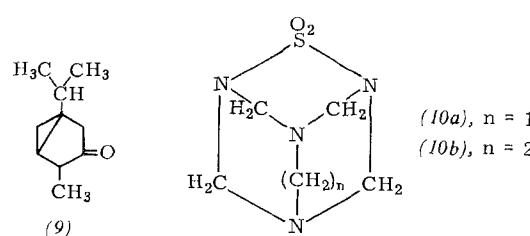
[80] E. W. Abel, R. P. Bush, C. R. Jenkins u. T. Zobel, Trans. Faraday Soc. 60, 1214 (1964).

[81] P. Mazerolles u. D. Voigt, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 240, 2144 (1955).

[82] J. Slivnik, Croat. chem. Acta 34, 187 (1962).

[83] E. A. Boudreux, J. chem. Physics 40, 229 (1964).

[84] J. Farquharson, Trans. Faraday Soc. 32, 219 (1936).



[73] M. Mayot, G. Berthier u. B. Pullmann, J. Physique Radium 12, 652 (1953).

[74] G. Wagnière u. M. Gouterman, Molecular Physics 5, 621 (1962).

[75] Tables de constantes sélectionées de diamagnetisme et paramagnetisme. Pergamon Press, Paris 1957.

methylen [85], Polyvinylacetat [86], Polymethylmethacrylat [87], Polycyclopentadien, Polystyrol [88] und Siliconen [89] nachgewiesen. Polyäthylenoxide wurden in flüssigem und rekristallisiertem Zustand sowie im Blockzustand vermessen und die Diamagnetismusänderung beim Schmelzen diskutiert [90]. Die magnetische Anisotropie von Polymeren wurde zuerst von *Nilakantan* [91] gemessen und später an Cellulose, Seide, Keratin und Naturgummi [92] sowie Polystyrol- und Terephthalatfasern [93] festgestellt.

*Angus* und *Tilston* [94] haben an 69 binären Mischungen organischer Substanzen die bisher ausgedehnteste Untersuchung über die Gültigkeit der Wiedemannschen Mischungsregel (I) für diamagnetische Suszeptibilitäten angestellt. An neueren Untersuchungen seien die von *Datar* und *Khanolkar* [95] sowie *Venkateswarlu* und *Sriraman* [96] genannt. Eine umfassende Analyse der meist geringen Abweichungen von der Additivität steht noch aus. Die größten Abweichungen wurden bisher bei den Systemen Aceton/Chloroform [97] und Essigsäure/Pyridin (hier infolge Salzbildung) [98] gefunden.

## 2. Ringstrom-Diamagnetismus

Eine Übersicht über alle bisher untersuchten aromatischen Verbindungen mit London-Diamagnetismus gibt *Selwood* [99] (siehe auch Tabelle 12). Zwischen der Anisotropie und der Zahl der kondensierten aromatischen Kerne wurde bei linear anellierten Systemen eine lineare Beziehung gefunden [100]. Am Hexabenzocoronen konnte gezeigt werden, daß dieses am besten als aus drei kondensierten Phenanthrenkernen bestehend aufgefaßt wird [101]. Der Beeinflussung des Ringstrom-Diamagnetismus durch o-, m- und p-Substituenten galten mehrere Arbeiten [102, 103].

- [85] *J. Farquharson*, Trans. Faraday Soc. 33, 824 (1937).
- [86] *O. Tanaevsky*, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 255, 1069 (1947).
- [87] *M. E. Bedwell*, J. chem. Soc. (London) 1947, 1350.
- [88] *J. Hoarau*, Bull. Soc. chim. France, Mém. 1950, 1153.
- [89] *K. Asai*, Sci. Rep. Res. Inst. Tōhoku Univ., Ser. A 2, 205 (1950).
- [90] *F. Baltá-Calleja*, Faserforsch. u. Textiltechn. 15, 575 (1964).
- [91] *P. Nilakantan*, Proc. Indian Acad. Sci. 7, 38 (1938).
- [92] *E. Cotton-Feytis* u. *E. Fauré-Frémet*, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 214, 996 (1942).
- [93] *P. W. Selwood*, *J. A. Parodi* u. *A. Pace*, J. Amer. chem. Soc. 72, 1269 (1950).
- [94] *W. R. Angus* u. *D. V. Tilston*, Trans. Faraday Soc. 43, 221 (1947).
- [95] *M. G. Datar* u. *D. D. Khanolkar*, J. Univ. Bombay 25, Nr. 5, Sect. A 25 (1957).
- [96] *K. Venkateswarlu* u. *S. Sriraman*, Bull. chem. Soc. Japan 31, 211 (1958).
- [97] *F. Rautenseld* u. *E. Steurer*, Z. physik. Chem., Abt. B 51, 39 (1941).
- [98] *V. T. Deshpande* u. *K. G. Pathki*, Trans. Faraday Soc. 58, 2134 (1962).
- [99] *P. W. Selwood*: Magnetochemistry. Interscience Publishers, New York 1956.
- [100] *H. Akamatu* u. *Y. Matsunaga*, Bull. chem. Soc. Japan 29, 800 (1956).
- [101] *H. Akamatu* u. *M. Kinoshita*, Bull. chem. Soc. Japan 32, 773 (1959).
- [102] *C. M. French*, Trans. Faraday Soc. 50, 1320 (1954).
- [103] *S. Guha* u. *S. Basu*, Naturwissenschaften 45, 539 (1958).

Über den aromatischen Charakter pseudoaromatischer Verbindungen wurden auf Grund des Diamagnetismus Aufschlüsse gewonnen: Substituierte Azulene zeigen gegenüber entsprechenden Naphthalinderivaten einen verringerten Diamagnetismus [104–106]. Das Pyrylium-Kation weist einen London-Diamagnetismus auf, der etwa dem des Benzols entspricht [106]. Dibenz[b:f]-oxalen verhält sich magnetisch wie zwei Benzolringe und zwei nichtaromatische Ringsysteme [106]. London-Diamagnetismus wurde auch beim Borazol gefunden [107].

Schon lange wird ein Zusammenhang zwischen anomalem Diamagnetismus und Cancerogenität bei krebszeugenden Substanzen vermutet [108]; Benzopyren beispielsweise hat einen verringerten Diamagnetismus. Untersuchungen an Kohlenwasserstoffen [109–111] und anderen cancerogenen Substanzen [112] konnten bisher aber keine Beweise geben. Auch über den Diamagnetismus von Krebstherapeutika liegt eine Untersuchung vor [113].

An Charge-transfer-Komplexen von Aromaten ergaben sich Zusammenhänge zwischen Komplexstabilität und Änderung des Diamagnetismus ( $\Delta\chi \approx \pm 10\%$ ) bei der Komplexbildung [38].

Tabelle 14. Aus der chemischen Verschiebung berechnete Ringstromintensitäten in den einzelnen Ringen kondensierter Aromaten, bezogen auf I = 1 für Benzol [114]. Der funktionelle Zusammenhang zwischen  $\chi_L$  und I ist nicht genau bekannt; beide Größen laufen auf jeden Fall symmetrisch.

| Molekül | Ring   | Ringstromintensität I | Molekül | Ring   | Ringstromintensität I |
|---------|--------|-----------------------|---------|--------|-----------------------|
|         | A      | 1,093                 |         | A<br>B | 1,111<br>0,747        |
|         | A<br>B | 1,085<br>1,280        |         | A<br>B | 0,979<br>0,247        |
|         | A<br>B | 1,329<br>0,964        |         | A<br>B | 1,460<br>1,038        |
|         | A<br>B | 1,133<br>0,975        |         |        |                       |

- [104] *W. Klemm*, Chem. Ber. 90, 1051 (1957).
- [105] *E. D. Bergmann*, *J. Hoarau*, *A. Pacault*, *A. Pullmann* u. *B. Pullmann*, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 49, 474 (1952).
- [106] *H. Köppel*, Diplomarbeit, Humboldt-Universität Berlin, 1960.
- [107] *H. Watanabe*, *K. Ito* u. *M. Kubo*, J. Amer. chem. Soc. 82, 3294 (1961).
- [108] *O. Schmidt*, Z. physik. Chem., Abt. A 39, 59 (1938).
- [109] *A. Pullman*, Experientia 2, 364 (1946).
- [110] *P. Rondoni*, *G. Mayr* u. *E. Gallico*, Experientia 5, 357 (1949).
- [111] *O. Schmidt*, Z. physik. Chem. 44, 194 (1939).
- [112] *C. M. French* u. *R. Pritchard*, Arch. Biochem. Biophysics 93, 598 (1961).
- [113] *G. Mayr* u. *G. C. Rabotti*, Experientia 13, 252 (1957).

In letzter Zeit konnte der London-Diamagnetismus besonders überzeugend und quantitativ befriedigend mit Hilfe der durch ihn vermittelten magnetischen Abschirmung untersucht werden. *Jonathan, Gordon* und *Dailey* [114] erhielten für kondensierte Aromaten sehr instructive Aufschlüsse über die Ringstromdichten in den einzelnen Ringen (siehe Tabelle 14). *Memory* [114a] ermittelte die Ringstromdichten von 3.4-Benzpyren, 1.2-Benzanthracen und 1.2:5.6-Dibenzanthracen.

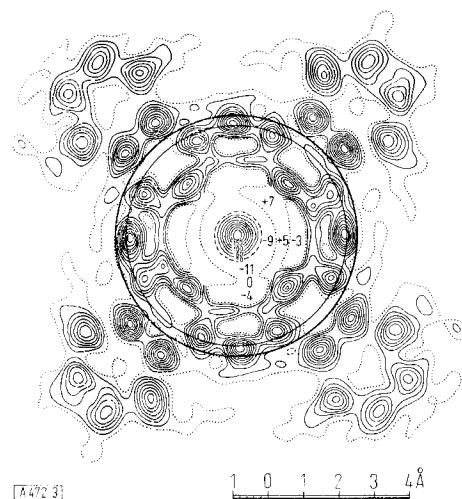


Abb. 3. Elektronendichtediagramm des Pt-Phthalocyanins [120]. Maßstabgerecht wurde der aus dem Diamagnetismus berechnete  $\pi$ -Elektronen-Ringstrom eingezeichnet. Der innere Ring berechnet sich nach dem halbempirischen, der äußere Ring nach dem Pascalschen System. Die Zahlen geben Elektronendichten pro  $\text{\AA}^2$  an und die Linien sind Linien gleicher Elektronendichte. Negative Zahlen (z. B. -9) erklären sich durch Meßfehler, und damit zusammenhängend, vorzeitigen Abbruch der Fourierreihen.

[114] *N. Jonathan, S. Gordon u. B. P. Dailey*, J. chem. Physics 36, 2443 (1962).

[114a] *J. D. Memory*, Biochem. biophysica Acta 66, 168 (1963).

Den Übergang zu Verbindungen wie Graphit mit „quasifreien“ Elektronen stellen konjugierte große Ringsysteme wie Porphyrine und Phthalocyanine dar, die nicht zuletzt infolge des außerordentlich großen London-Diamagnetismus zu den organischen Verbindungen mit dem größten bekannten Diamagnetismus gehören [115]. Man kann den Umfang des Porphyrinringstroms auf Grund des experimentell ermittelten London-Diamagnetismus berechnen [38]. In Abbildung 3 ist maßstabgerecht ein Ringstrom mit dem so ermittelten Radius eingezeichnet. Er deckt sich mit dem Konjugationssystem, das nach *Crute* [116] ein Areal von  $38 \text{ \AA}^2$  umschließt. Mit dem aus dem Diamagnetismus ermitteltem Radius erhält man  $39 \text{ \AA}^2$ . Die diamagnetischen Ringströme der Porphyrine und Porphyrin-Metall-Komplexe werden sicher noch erhebliches biochemisches Interesse auf sich ziehen, aber auch der Theorie des Diamagnetismus delokalizierter Elektronen neue Aufschlüsse geben.

Zum Schluß sei noch auf ein ganz neues Arbeitsgebiet hingewiesen: Die Untersuchung der durch äußere magnetische Felder verursachten Orientierungs- und Konzentrationseffekte bei diamagnetischen Makromolekülen, die von *Dorfman* [117] diskutiert und *Haberditzl* gemeinsam mit *K. Müller* [118] am Enzym Glutamatdehydrogenase nachgewiesen wurden. Hier eröffnet sich die Möglichkeit, mit Hilfe von Magnetfeldern chemische Reaktionen zu beeinflussen.

Eingegangen am 20. April 1965 [A 472]

[115] *W. Haberditzl, R. Havemann u. P. Grzegorzevski*, Z. physik. Chem. 217, 91 (1961).

[116] *N. B. Crute*, Acta crystallogr. 12, 24 (1959).

[117] *G. Dorfman*, Biophysik (russ.) 6, 733 (1962).

[118] *W. Haberditzl u. K. Müller*, Angew. Chem. 76, 891 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 750 (1964).

[119] *S. I. Chan u. T. P. Das*, J. chem. Physics 37, 1527 (1962).

[120] *J. M. Robertson u. I. Woodward*, J. chem. Soc. (London) 1940, 1, 36.