

Methoden-, Basissatz- und Geometrieabhängigkeit
GIAO-berechneter NMR-chemischer Verschiebungen
kleiner Kohlenwasserstoffmoleküle

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2007

vorgelegt von
Thomas Ludwig Zuschneid

Tag der mündlichen Prüfung: 23.02.2007

| | |
|----------------------|-------------------------|
| Dekan: | Prof. Dr. L. Wesemann |
| 1. Berichterstatter: | Prof. Dr. G. Häfelinger |
| 2. Berichterstatter: | Prof. Dr. H. Oberhammer |

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen in der Zeit von August 1998 bis November 2006 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Günter Häfelinger angefertigt.

Teile der Arbeit wurden bereits 2004 unter dem Titel „Experimental Gas Phase ^1H NMR Spectra and Basis Set Dependence of ab initio GIAO MO Calculations of ^1H and ^{13}C NMR Absolute Shieldings and Chemical Shifts of Small Hydrocarbons“ in der Zeitschrift für Naturforschung B, Band 59, Seiten 1153-1176 veröffentlicht.

Inhalt

| | |
|---|----|
| Danksagungen..... | 9 |
| Abkürzungen..... | 10 |
| Physikalische Größen..... | 11 |
| 1 Einleitung..... | 13 |
| 1.1 Einführung..... | 13 |
| 1.2 Problemstellung..... | 14 |
| 2 Grundlagen..... | 15 |
| 2.1 NMR-Spektroskopie..... | 15 |
| 2.2 Quantenmechanik..... | 17 |
| 2.2.1 Schrödinger-Gleichung..... | 17 |
| 2.2.2 Born-Oppenheimer-Näherung..... | 18 |
| 2.2.3 Variationsprinzip..... | 18 |
| 2.3 Quantenchemische Rechenmethoden..... | 19 |
| 2.3.1 Ab initio- und semiempirische Methoden..... | 19 |
| 2.3.2 Hartree-Fock-Methode..... | 19 |
| 2.3.2.1 Hartree-Produkt..... | 19 |
| 2.3.2.2 Slater-Determinante..... | 20 |
| 2.3.2.3 Energie einer Slater-Determinante..... | 21 |
| 2.3.2.4 LCAO-Methode und Roothaan-Hall-Gleichungen..... | 22 |
| 2.3.3 Post-HF-Methoden..... | 23 |
| 2.3.3.1 Störungstheorie..... | 24 |
| 2.3.3.2 Møller-Plesset-Störungsrechnung..... | 25 |
| 2.3.4 Dichtefunktionaltheorie..... | 27 |
| 2.3.5 Basissätze..... | 28 |
| 2.4 Verschiedene quantenchemische Rechnungen..... | 31 |
| 2.4.1 Single-point-Rechnung..... | 31 |
| 2.4.2 Populationsanalyse..... | 31 |
| 2.4.3 Geometrieoptimierung..... | 31 |
| 2.4.4 Frequenzrechnung..... | 33 |
| 2.5 Berechnung chemischer Verschiebungen..... | 34 |
| 2.5.1 GIAO-Methode..... | 35 |
| 2.5.2 IGLO und andere Methoden..... | 36 |
| 3 Allgemeines..... | 37 |

| | | |
|-------|--|----|
| 3.1 | Verwendete Computerprogramme..... | 37 |
| 3.2 | Berechnete Moleküle..... | 37 |
| 3.3 | Extrapolation von r_e -Geometrien..... | 38 |
| 3.4 | Berechnung der chemischen Verschiebungen..... | 39 |
| 3.4.1 | Absolute Abschirmungen und relative Verschiebungen..... | 39 |
| 3.4.2 | Berechnung des Standards TMS..... | 40 |
| 3.4.3 | Einfluss der Nullpunktsschwingung..... | 41 |
| 3.4.4 | Bezug auf experimentelle Daten..... | 41 |
| 3.5 | Experimentelle NMR-Messungen..... | 42 |
| 3.5.1 | Gasphasen-NMR-Messungen..... | 42 |
| 3.5.2 | NMR-Messungen in Lösung..... | 42 |
| 3.5.3 | Zusammenstellung der experimentellen Abschirmungen und Verschiebungen..... | 42 |
| 4 | Methoden- und Basissatzabhängigkeit..... | 45 |
| 4.1 | Verwendete Methoden und Basissätze..... | 45 |
| 4.2 | Nullpunktsschwingungskorrigierte Abschirmungen..... | 46 |
| 4.3 | Statistische Auswertung..... | 47 |
| 4.4 | Basissatzabhängigkeit der absoluten ^1H -Abschirmungen..... | 50 |
| 4.4.1 | Zahlenwerte und Charakterisierung..... | 50 |
| 4.4.2 | Korrelation der berechneten ^1H -Abschirmungen mit experimentellen Abschirmungen..... | 53 |
| 4.4.3 | Korrelation der berechneten ^1H -Abschirmungen mit nullpunktsschwingungs- korrigierten experimentellen Abschirmungen..... | 61 |
| 4.5 | Basissatzabhängigkeit der absoluten ^{13}C -Abschirmungen..... | 66 |
| 4.5.1 | Zahlenwerte und Charakterisierung..... | 66 |
| 4.5.2 | Korrelation der berechneten ^{13}C -Abschirmungen mit experimentellen Abschirmungen..... | 69 |
| 4.5.3 | Korrelation der berechneten ^{13}C -Abschirmungen mit nullpunktsschwingungs- korrigierten experimentellen Abschirmungen..... | 76 |
| 4.6 | Geeignete Basissätze zur gleichzeitigen Berechnung von ^1H - und ^{13}C -Abschirmungen | 81 |
| 4.7 | Basissatzabhängigkeit der relativen ^1H -Verschiebungen..... | 85 |
| 4.7.1 | Zahlenwerte und Charakterisierung..... | 85 |
| 4.7.2 | Korrelation der berechneten ^1H -Verschiebungen mit experimentellen Werten..... | 88 |
| 4.7.3 | Fehlerstatistik..... | 93 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 4.8 | Basissatzabhängigkeit der relativen ^{13}C -Verschiebungen..... | 94 |
| 4.8.1 | Zahlenwerte und Charakterisierung..... | 94 |
| 4.8.2 | Korrelation der berechneten ^{13}C -Verschiebungen mit experimentellen Werten. | 96 |
| 4.8.3 | Fehlerstatistik..... | 99 |
| 4.9 | Basissatzabhängigkeit von Verschiebungen relativ zu Methan..... | 100 |
| 4.9.1 | Experimentelle Werte..... | 100 |
| 4.9.2 | Berechnete Werte..... | 101 |
| 4.9.3 | Korrelation der berechneten methanbezogenen ^1H -Verschiebungen mit experimentellen Werten..... | 101 |
| 4.9.4 | Korrelation der berechneten methanbezogenen ^{13}C -Verschiebungen mit experimentellen Werten..... | 105 |
| 4.10 | Basissatzabhängigkeit relativer Verschiebungen auf Grundlage optimierter Geometrien..... | 109 |
| 4.11 | Basissatzabhängigkeit relativer Verschiebungen in Bezug auf Lösungs-NMR-Daten | 113 |
| 5 | Extrapolation der Abschirmungen und Verschiebungen zum Basissatzlimit..... | 119 |
| 5.1 | Extrapolation der absoluten ^1H -Abschirmungen..... | 122 |
| 5.2 | Extrapolation der absoluten ^{13}C -Abschirmungen..... | 124 |
| 5.3 | Vergleich mit der direkten Auswertung..... | 126 |
| 5.4 | Statistische Auswertung der Basissatzgrenzwerte der Abschirmungen..... | 128 |
| 5.5 | Extrapolation der methanbezogenen Verschiebungen..... | 130 |
| 5.6 | Statistische Auswertung der Basissatzgrenzwerte der methanbezogenen Verschiebungen..... | 133 |
| 6 | Geometrieabhängigkeit..... | 135 |
| 6.1 | Die Berechnung von NMR-Verschiebungen unter Variation der Geometrie..... | 135 |
| 6.1.1 | Untersuchte Moleküle..... | 136 |
| 6.1.2 | Einzelheiten der Geometrievariationen..... | 138 |
| 6.2 | Abhängigkeit der Verschiebungen vom C-H-Abstand..... | 142 |
| 6.2.1 | ^1H -Verschiebungen..... | 142 |
| 6.2.2 | ^{13}C -Verschiebungen..... | 149 |
| 6.3 | Abhängigkeit der Verschiebungen vom C-C-Abstand..... | 156 |
| 6.3.1 | ^1H -Verschiebungen..... | 156 |
| 6.3.2 | ^{13}C -Verschiebungen..... | 161 |
| 6.4 | Wechselwirkung beider Abhängigkeiten..... | 169 |

| | |
|---|-----|
| 6.5 Winkelabhängigkeit..... | 175 |
| 6.6 Zusammenhang der Geometrievariationen mit Schwingungen..... | 179 |
| 7 Zusammenfassung..... | 185 |
| 7.1 Methoden- und Basissatzabhängigkeit..... | 185 |
| 7.2 Geometrieabhängigkeit..... | 187 |
| 8 Anhang..... | 189 |
| 8.1 Durchführung der GAUSSIAN-Rechnungen..... | 189 |
| 8.1.1 Eingesetzte Computer..... | 189 |
| 8.1.2 Eingabedateien..... | 189 |
| 8.1.3 Erstellung der Eingabedateien..... | 190 |
| 8.1.4 Z-Matrizen..... | 193 |
| 8.1.5 Keywords..... | 202 |
| 8.2 Details der Datenauswertung..... | 203 |
| 8.3 Weitere numerische Ergebnisse..... | 206 |
| Literatur..... | 211 |

Danksagungen

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Günter Häfelinger, danke ich herzlich für die Bereitstellung des interessanten Themas, die Schaffung angenehmer Arbeitsbedingungen, seine geduldige Unterstützung und stete Gesprächsbereitschaft. Vor allem für seine Bereitschaft, meine Arbeit auch in seinem Ruhestand weiterhin zu betreuen und durch persönliches Engagement die Forschung aufrechtzuerhalten, bin ich sehr zu Dank verpflichtet.

Meinen Kollegen Muhammed-Nour Homsy, Thomas Handel und Frank Peter Dietrich danke ich für das gute Arbeitsklima und manch wichtige Unterstützung.

Georgios Piperopoulos möchte ich für seine besondere Freundschaft danken, die mich immer wieder aufrichtete. Ihm verdanke ich auch den guten Kontakt zum Arbeitskreis Zeller, wo ich vor allem in Zeiten ohne Kollegen Gelegenheit zum Gespräch fand. Außerdem bot sich mir dort die Möglichkeit, noch mehr Computer als im eigenen AK zu kontrollieren.

Michael Wandel danke ich ebenfalls für seine Freundschaft, viel technische Unterstützung, wertvolle Anregungen zu Auswertung und Darstellung sowie die Gelegenheit zur Teilnahme an Dienstreisen zur Achema und Systems.

Dr. Werner Dilling vom Zentrum für Datenverarbeitung habe ich sehr zu danken für die Bereitstellung von GAUSSIAN 03 und den Zugang zum Opteron-Cluster schon vor dessen offizieller Freigabe, sodass letzte fehlende Rechnungen mit 64-Bit-Power noch rechtzeitig zur Publikation fertiggestellt werden konnten.

Dr. Hans-Georg Mack danke ich für den Zugang zu einem Rechner mit PG-Fortran-Lizenz und die freundliche Unterstützung beim Kompilieren von GAUSSIAN.

Abkürzungen

Neben den üblichen Abkürzungen der deutschen Sprache und den chemischen Symbolen werden in dieser Arbeit unten stehende Kürzel verwendet. Einmalig im Text vorkommende Akronyme sind gewöhnlich an Ort und Stelle erklärt.

| | |
|-------|---|
| AO | Atomorbital |
| B3LYP | Beckes 3-Parameter / Lee-Young-Parr-Hybridfunktional |
| BS | Basissatz |
| CCSD | coupled cluster single(s) and double(s) (excitations) |
| CI | configuration interaction |
| DF | diffuse Funktionen |
| DFT | density functional theory |
| DZ | double zeta |
| ED | electron diffraction |
| GIAO | gauge including atomic orbitals |
| GTO | gaussian type orbital |
| HF | Hartree-Fock |
| HMO | Hückel-Molekül-Orbital |
| IGLO | individual gauge for localized orbitals |
| IR | Infrarot |
| LCAO | linear combination of atomic orbitals |
| LSDA | local spin density approximation |
| MO | Molekülorbital |
| MP2 | Møller-Plesset-Störungsrechnung 2. Ordnung |
| MW | Mikrowellenspektroskopie |
| ND | neutron diffraction |
| NMR | nuclear magnetic resonance |
| PF | Polarisationsfunktionen |
| QZ | quadruple zeta |
| SCF | self consistent field |
| SG | Schrödinger-Gleichung |
| STO | Slater type orbital |
| TMS | Tetramethylsilan |
| TZ | triple zeta |
| UV | Ultraviolett |
| ÜZ | Übergangszustand |
| XD | X-ray diffraction |

Physikalische Größen

Folgend eine Zusammenstellung der in dieser Arbeit verwendeten und definierten Symbole physikalischer Größen und Konstanten.

| | |
|---------------|---|
| B | magnetisches Feld |
| c | Lichtgeschwindigkeit |
| δ | (relative) chemische Verschiebung in Bezug auf TMS |
| ${}^M\delta$ | chemische Verschiebung in Bezug auf Methan |
| E | Energie |
| e | Elementarladung |
| h | Plancksches Wirkungsquantum |
| \hbar | $h/2\pi$ |
| m_e | Elektronenmasse |
| μ | magnetisches Kernmoment |
| ν | Schwingungsfrequenz |
| $\tilde{\nu}$ | Wellenzahl einer Schwingung, ν/c |
| R | Kernkoordinate, Kern-Kern-Abstand |
| r | Elektronenkoordinate, Elektron-Elektron-Abstand |
| r_e | Gleichgewichtsabstand zweier Atome (mit Anharmonizitätskorrektur) |
| r_z | Atomabstand im Schwingungsgrundzustand aus der MW |
| r_0 | Atomabstand aus der MW mit Berücksichtigung der Trägheitsmomente |
| r_g | Atomabstand aus der ED, gemittelt über Schwingungszustände einer Temperatur |
| r_a^0 | Atomabstand im Schwingungsgrundzustand aus der ED |
| ρ | Elektronendichte |
| σ | absolute Abschirmung |
| Z | Kernladung |
| ζ | Exponent einer Basisfunktion, der die räumliche Ausdehnung beschreibt |

Häufig wird durch hoch- oder tiefgestellte Bezeichner zwischen verschiedenen Ausprägungen der Größen σ , δ und r unterschieden, so mit $_0$ und $_e$ zwischen Schwingungsgrundzustand und Gleichgewichtszustand sowie mit ${}^{\text{exp}}$ und ${}^{\text{calc}}$ (bzw. ${}_{\text{opt}}$) zwischen experimentellen und berechneten Werten (wobei Ersteres oft ausgelassen ist). Beispiele:

| | |
|--------------------------------------|--|
| $r_{\text{opt}} = r_e^{\text{calc}}$ | durch Geometrieoptimierung gewonnener Abstand (= Bindungslänge) |
| $\sigma_0 = \sigma_0^{\text{exp}}$ | experimentelle Abschirmung im Schwingungsgrundzustand |
| $\sigma_e = \sigma_e^{\text{exp}}$ | nullpunktsschwingungskorrigierte experimentelle Abschirmung |
| σ_e^{calc} | zu r_e berechnete Abschirmung (ein σ_0^{calc} kommt nicht vor) |
| δ^{exp} | experimentelle chemische Verschiebung (immer auf den Schwingungsgrundzustand bezogen und nicht um die Nullpunktsschwingung korrigiert, = δ_0^{exp}) |
| δ^{calc} | berechnete Verschiebung (durchgängig aus σ_e^{calc} gewonnen, = δ_e^{calc}) |

1 Einleitung

1.1 Einführung

In der modernen Chemie hat die Kenntnis der Struktur einer Substanz, also der räumlichen Anordnung und Verknüpfung ihrer Atome, eine zentrale Bedeutung. Fast alle chemischen und physikalischen Eigenschaften von Verbindungen, wie z. B. Reaktivität oder spektroskopische Daten, stehen in Beziehung zur Molekülstruktur. Die Arbeit eines forschenden Chemikers besteht somit oft darin, aus den Eigenschaften eines Stoffes auf seine Struktur zu schließen, oder umgekehrt aus der Struktur Eigenschaften vorherzusagen und zu erklären. Besonders die NMR-Spektroskopie ist ein unentbehrliches Instrument der Strukturaufklärung organischer und metallorganischer Moleküle geworden. Das Verständnis der Spektren bekannter Verbindungen sowie die Vorhersage der Spektren unbekannter Verbindungen sind von allergrößtem Interesse.

Mit der Quantenmechanik wurde eine Theorie entwickelt, welche die Zusammenhänge hinreichend erklären kann. Mithilfe der Quantenmechanik gelingt es, den Atombau und die chemische Bindung zu verstehen und darauf aufbauend viele Eigenschaften von Molekülen, insbesondere eben die Struktur, aber auch die Spektren. Im Mittelpunkt der Quantenmechanik steht die Schrödinger-Gleichung. Sie stellt einen Zusammenhang zwischen den Wellenfunktionen und den Energien der Elementarteilchen eines Systems her. Für das Wasserstoffatom ist die Schrödinger-Gleichung noch exakt lösbar, sobald jedoch mehr als zwei Teilchen beteiligt sind, kann sie nur durch Näherungsverfahren gelöst werden. Diese Näherungslösung der Schrödinger-Gleichung für größere Systeme wie z. B. organische Moleküle ist Gegenstand der quantenmechanischen Rechenverfahren. Unterlässt man drastische Vereinfachungen, so ist der Rechenaufwand selbst für einfachste Moleküle nur mit Computern zu bewältigen, weshalb auch von „computational chemistry“ gesprochen wird.

Im Laufe der Zeit wurde das Feld der quantenmechanisch berechenbaren Größen immer mehr ausgeweitet, dabei die verwendeten Modelle immer weiter verfeinert und eine fast unüberschaubare Vielfalt an Methoden entwickelt. Stets blieben dabei die Qualität der erzielten Ergebnisse und die Auswahl geeigneter Methoden Gegenstände der wissenschaftlichen Diskussion. Trotz exponentiell wachsender Leistung der verfügbaren Computer ist aufgrund gleichzeitig steigender Ansprüche an die Feinheit des theoretischen Modells und die Genauigkeit der Resultate Rechenzeit ein permanent knappes Gut. Im praktischen Einsatz abseits von Methodenentwicklung und Vergleichstests, also beispielsweise zur Spektrensimulation, ist daher oft eine ökonomische Abwägung zwischen erreichbarer Genauigkeit und

vertretbarer Rechenzeit notwendig. Voraussetzung zur treffenden Wahl der richtigen Methode sind selbstverständlich genaue Informationen zu Leistungsfähigkeit und Ressourcenbedarf verfügbarer Methoden. Diese Information kann nur durch umfangreiche Tests und Vergleiche berechneter Resultate sowohl untereinander als auch mit experimentellen Referenzdaten gewonnen werden. Während zur Berechnung von Energien und Strukturen bereits umfangreiche Untersuchungen in der Literatur vorliegen, ist das Gebiet der erst in den letzten fünfzehn Jahren praktikabel gewordenen NMR-Berechnung weit weniger erschöpfend behandelt. Vorliegende Arbeit soll daher gemäß folgender Problemstellung dazu einen Beitrag liefern.

1.2 Problemstellung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der Abhängigkeit GIAO-berechneter NMR-chemischer Verschiebungen von Kohlenwasserstoffen von verschiedenen Faktoren, insbesondere der zugrunde liegenden Molekülgeometrie, des gewählten quantenmechanischen Modells und des verwendeten Basissatzes. Ziel sind die Beschreibung und Erklärung der dabei auftretenden Effekte sowie die Empfehlung geeigneter Methoden, Basissätze und Geometrien zur exakten Berechnung chemischer Verschiebungen. Dazu soll ein möglichst repräsentativer Satz niedermolekularer Kohlenwasserstoffe ausgewählt werden, welcher verschiedene Bindungssituationen abdeckt.

Für das erste Hauptziel, die Methoden- und Basissatzabhängigkeit, sollen die chemischen Verschiebungen dieser Moleküle mittels einer breit gefächerten, doch begründeten Auswahl theoretischer Methoden und Basissätze quantenchemisch berechnet und die Ergebnisse im Vergleich zu experimentellen Werten aus Gasphase und Lösung statistisch ausgewertet werden, wobei die Geometrieabhängigkeit durch Verwendung experimenteller r_e -Geometrien ausgeschlossen wird.

Im zweiten Teil, der Geometrieabhängigkeit, sollen einzelne Bindungsabstände der Moleküle innerhalb physikalisch sinnvoller Grenzen systematisch variiert, die chemischen Verschiebungen mit einem ausgewählten Basissatz berechnet und die Effekte aufgezeigt und diskutiert sowie mit Molekülschwingungen in Beziehung gesetzt werden.

2 Grundlagen

2.1 NMR-Spektroskopie

In der Arbeit eines Chemikers, ob nun analytisch oder synthetisch tätig, spielen heutzutage spektroskopische Methoden eine bedeutende Rolle. Besonders die NMR-Spektroskopie ist zur Strukturaufklärung organischer und metallorganischer Moleküle ein unentbehrliches Hilfsmittel.

Wie alle Spektroskopiemethoden beruht auch die NMR-Spektroskopie auf der Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung. Es wird dabei allgemein die Emission oder Absorption von Strahlung quantitativ in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen. Die Teilchen der untersuchten Substanz ändern dabei ihren energetischen Zustand, d. h., bei Absorption eines Strahlungsquantums gelangen sie in ein höheres Energieniveau, bei Emission fallen sie auf ein niedrigeres Niveau zurück. In der IR-Spektroskopie sind diese Energieniveaus Schwingungszustände der Moleküle, in der UV/Vis-Spektroskopie Elektronenanregungen. In der NMR-Spektroskopie, der „nuclear magnetic resonance“, wird nun ein Effekt beobachtet, der darüber hinaus nur in Magnetfeldern auftritt.

Durch das Anlegen eines (starken) Magnetfeldes wird bei Atomkernen, die einen Spin und damit ein magnetisches Moment besitzen, die Entartung der Kernspinzustände aufgehoben, die Spins richten sich parallel oder antiparallel zur Feldrichtung aus. Durch Einstrahlen von Radiowellen kann dann ein Umklappen der Kernspins vom parallelen in den antiparallelen Zustand angeregt werden, also eine messbare Absorption stattfinden. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Spinzuständen und damit die gemessene Absorptionsfrequenz ist feldabhängig. Dabei ist das lokale Feld am Kernort maßgebend, welches aufgrund des durch die Ströme im Molekül induzierten Felds vom äußeren Feld abweicht

$$\vec{B}_{loc} = \vec{B}_{ext} + \vec{B}_{ind} \quad (2.1)$$

Das induzierte Feld folgt dabei dem Biot-Savart-Gesetz. In Atomen mit gepaarten Elektronen ist B_{ind} am Kernort antiparallel zu B_{ext} , schwächt also das externe Feld. Daher der Name magnetische Abschirmung, die definiert ist als das negative Verhältnis zwischen externem und induziertem Feld am Kernort

$$\sigma(\vec{s}) = - \frac{B_{ind}(\vec{s})}{B_{ext}} \quad (2.2)$$

Der eigentlich interessante Effekt ist nun die Abhängigkeit dieser Abschirmung von der sog. chemischen Umgebung, d. h. der Art, Anordnung und Verknüpfung der Nachbaratome. Durch einen elektronenziehenden Nachbarn z. B. wird der absorbierende Kern entschirmt, also das effektive Feld stärker, die Energiedifferenz größer und die Absorptionsfrequenz höher. Dies nennt man chemische Verschiebung. Aus historischen Gründen (anfänglich variierte man zur Messung das Feld) spricht man nicht von Hochfrequenzverschiebung, sondern von Tieffeldverschiebung.

Die absolute Abschirmung ist zwar prinzipiell eine Observable, durch NMR-Experimente jedoch nicht zugänglich.ⁱ Zunächst ist der Nullpunkt der Skala der nackte Kern, ein nicht fassbarer Zustand. Außerdem würde die Messung der Abschirmung die genaue Kenntnis der Stärke des externen Magnetfelds innerhalb der Probe sowie der magnetischen Momente voraussetzen, was aufgrund von vielfältigen apparativen und experimentellen Einflüssen ebenfalls nicht möglich ist. In der Praxis werden daher nur sog. chemische Verschiebungenⁱⁱ relativ zu einem gewählten Standard gemessen. Als Standard für die NMR-Spektroskopie von ^1H und ^{13}C hat sich Tetramethylsilan (TMS) durchgesetzt. Absolute Abschirmungen und relative Verschiebungen stehen über die Gleichung

$$\delta_{TMS} = \sigma(TMS) - \sigma \quad (2.3)$$

miteinander in Beziehung. Die Wahl des Standards ist jedoch prinzipiell beliebig, chemische Verschiebungen mit verschiedenen Standards lassen sich über

$$\delta_{Standard1} = \delta_{Standard2} - \delta_{Standard2}(Standard1) \quad (2.4)$$

ineinander umrechnen.

Die chemische Verschiebung ist charakteristisch für Kerne mit bestimmten Nachbargruppen, d. h., aus einem NMR-Spektrum lässt sich entnehmen, welche Umgebung die Atome haben. Dies ist äußerst wertvoll für die Strukturbestimmung von Substanzen. In der organischen Chemie ist naturgemäß die NMR-Spektroskopie von ^1H - und ^{13}C -Kernen besonders wichtig.

i Sie kann allerdings in einem aufwendigen Verfahren aus Spinrotationskonstanten aus der Mikrowellenspektroskopie gewonnen werden.

ii Es existiert hier eine Begriffsverwirrung: Obwohl „chemische Verschiebung“ eigentlich und ursprünglich die Änderung der Resonanzfrequenz durch Substituenten meint, wird der Begriff durchgängig auch für die Differenz zwischen der gemessenen Frequenz des untersuchten Kerns und einer Referenz verwendet.

2.2 Quantenmechanik

2.2.1 Schrödinger-Gleichung

Wie schon in der Einführung erwähnt, lassen sich viele Moleküleigenschaften durch die Quantenmechanik vorhersagen bzw. bestätigen. Ausgangspunkt ist die (zeitunabhängige) Schrödinger-Gleichung,^[1] hier in der kurzen Operatorschreibweise

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (2.5)$$

Sie verknüpft als Eigenwertgleichung die Gesamtenergie E (den Eigenwert) eines Systems von Teilchen durch den Hamilton-Operator \mathbf{H} mit der Wellenfunktion Ψ (der Eigenfunktion). Hamilton-Operator und Wellenfunktion sind abhängig von den Koordinaten aller Teilchen. Durch Lösung der Schrödinger-Gleichung (SG) erhält man also die Energie und die Teilchenkoordinaten. Der Hamilton-Operator ist die Verbindung zweier Operatoren für die kinetische (\mathbf{T}) und die potentielle Energie (\mathbf{V}). Ausgedrückt für ein System aus N Kernen und n Elektronen ist dies:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} \quad (2.6)$$

mit

$$\mathbf{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{M_I} \quad (2.7)$$

bestehend aus Termen für Elektronen und Kerne sowie

$$\mathbf{V} = -e^2 \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + e^2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} + e^2 \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J=I+1}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (2.8)$$

aus drei Termen, welche die elektrostatische Elektron-Kern-Anziehung, die Elektron-Elektron- und die Kern-Kern-Abstoßung ausdrücken. Dabei ist e die Elementarladung und m_e die Elektronenmasse. r und R sind die Koordinaten der Elektronen bzw. Kerne sowie M die Kernmassen und Z die Kernladungen.

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (2.9)$$

ist der Nabla-Operator. Übrigens werden die Massen der Elektronen als unabhängig von ihren Geschwindigkeiten betrachtet und damit die Gesetze der Relativitätstheorie auf molekularer Ebene vernachlässigt.

Grundlegendes Problem der Quantenmechanik ist die Tatsache, dass die SG für Systeme mit mehr als zwei Teilchen nicht analytisch lösbar ist, eine allgemeine Schwierigkeit, die als sog. Dreikörperproblem auch schon die Newton'sche Himmelsmechanik betrifft. Damit ist nur

das Wasserstoffatom exakt berechenbar;ⁱⁱⁱ für alle den Chemiker interessierenden Moleküle ist eine Lösung nur durch Näherungen und numerische Iterationsverfahren möglich.

2.2.2 Born-Oppenheimer-Näherung

Um das Problem leichter behandelbar zu machen, werden zunächst einige Vereinfachungen eingeführt. Als Erstes ist dabei die Born-Oppenheimer-Näherung^[2] zu nennen, die sich den großen Masseunterschied zwischen Kernen und Elektronen zunutze macht. Die schweren Kerne werden gegenüber den Elektronen als ruhend angesehen und die Bewegungen der beiden Teilchensorten voneinander unabhängig betrachtet. Dadurch lässt sich auch Gl. 2.5 in zwei Gleichungen für die Elektronen

$$\mathbf{H}_e \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.10)$$

und die Kerne

$$(\mathbf{H}_K + E_e(\mathbf{R})) \Psi_K(\mathbf{R}) = E \Psi_K(\mathbf{R}) \quad (2.11)$$

separieren. Im Folgenden wird nur noch die erste dieser beiden betrachtet, die so genannte elektronische SG. Der elektronische Hamilton-Operator ist dabei (in atomaren Einheiten)

$$\mathbf{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.12)$$

Gl. 2.10 besitzt einen ganzen Satz von Eigenfunktionen $\Psi_0 \dots \Psi_n$ und zugehörigen Eigenwerten $E_0 \dots E_n$ als Lösungen. Der niedrigste Energiewert E_0 mit der korrespondierenden Wellenfunktion Ψ_0 entspricht dabei dem Grundzustand, die anderen stellen angeregte Konfigurationen dar. Aus der elektronischen Energie E_e und der Kern-Kern-Abstoßung (dem letzten Term der Gl. 2.8) setzt sich die Gesamtenergie des Moleküls zusammen.

2.2.3 Variationsprinzip

Doch auch die Elektronen untereinander zeigen Wechselwirkungen, die die exakte Lösung der SG weiterhin unmöglich machen. Daher müssen weitere geeignete Näherungen (s. u.) eingeführt werden, die eine Lösung erlauben. Außerdem verwendet man zur Lösung nicht die tatsächliche Wellenfunktion (die ja auch unbekannt ist), sondern eine im Rahmen des Definitionsbereichs beliebige Testfunktion. Das Variationsprinzip^[3] besagt nämlich, dass es keine antisymmetrische, normierte Funktion gibt, die eine niedrigere Energie als die tatsächliche Wellenfunktion liefert. Der Grund dafür ist eine quadratische Abhängigkeit der Energiedifferenz δE von der Differenz $\delta \Phi$ der Testfunktion von der wahren Funktion, sodass δE für $\delta \Phi = 0$ ein Minimum hat.^[4]

ⁱⁱⁱ Und weitere, exotischere Zwei-Teilchen-Systeme wie He^+ .

2.3 Quantenchemische Rechenmethoden

2.3.1 Ab initio- und semiempirische Methoden

Werden über die erwähnte Beschränkung auf nicht relativistische, stationäre Zustände und die BO-Näherung hinaus keine Vernachlässigungen gemacht, so spricht man von ab-initio-Verfahren. Sie erfordern einem immensen Rechenaufwand, der selbst für mittlere Moleküle größte Computer erfordert. Werden dagegen weitere Näherungen und Anpassungen an experimentelle Daten vorgenommen, so ist die Rede von semiempirischen Methoden. Mit diesen kann der Rechenaufwand stark reduziert werden, sie liefern jedoch auch keine Ergebnisse von den ab-initio-Methoden vergleichbarer Qualität.

2.3.2 Hartree-Fock-Methode

2.3.2.1 Hartree-Produkt

Da wie erwähnt die Wellenfunktion eines Systems nicht bekannt ist, muss ein geeigneter Approximationsansatz gemacht werden. Hartree^[5] setzte ein Produkt aus Einelektronenfunktionen an, indem er zunächst die Elektronenabstoßung vernachlässigte. Dann kann der Hamilton-Operator als Summe

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^n \mathbf{h}(i) \quad (2.13)$$

von Einelektronenoperatoren

$$\mathbf{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} \quad (2.14)$$

geschrieben werden. $\mathbf{h}(i)$ beschreibt kinetische und potentielle Energie des Elektrons i im Feld der Kerne I . Die SG für ein Elektron ist dann

$$\mathbf{h}(i) \phi_j(i) = \epsilon_j \phi_j(i) \quad (2.15)$$

mit den Eigenfunktionen ϕ_j . Damit wird die Eigenfunktion von \mathbf{H} (die Wellenfunktion) zum Produkt der Eigenfunktionen von $\mathbf{h}(i)$

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_n(n) \quad (2.16)$$

dem sogenannten Hartree-Produkt. Der Eigenwert (die Energie) ist die Summe der Enelektroneneigenwerte

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_n \quad (2.17)$$

2.3.2.2 Slater-Determinante

Da Elektronen ununterscheidbar sind, kann in Gl. 2.16 auch $\phi_i(i)$ nicht von $\phi_i(j)$ unterschieden werden, d. h. alle Permutationen der Elektronen beschreiben denselben Zustand. Außerdem sind Elektronen sogenannte Fermionen, d. h. Teilchen mit halbzahligen Spin, weshalb die Wellenfunktion antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen sein muss (Pauli-Prinzip). Beides kann berücksichtigt werden, indem die Wellenfunktion als Determinante aus Einelektronenwellenfunktionen, der sog. Slater-Determinante,^{[6][7]} angesetzt wird.

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.18)$$

Darin sind die Spalten die Einelektronenfunktionen, während die Zeilen die Elektronenkoordinaten darstellen.^{iv}

Übrigens müssen die Einelektronenfunktionen als Lösungen der SG normiert sein, d. h. über den Raum integriert eins ergeben (salopp formuliert muss das Elektron schließlich irgendwo sein). Üblich ist außerdem die Verwendung orthogonaler Funktionen. Zusammen ergibt sich die Orthonormalitätsbedingung

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int \phi_i^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (2.19)$$

(links ist die kompakte Dirac'sche bra-ket-Schreibweise gezeigt, rechts ist δ_{ij} das Kronecker-Delta, welches eins ist, wenn $i = j$, und null, wenn $i \neq j$).

Fock schlug 1928 erstmals die Erweiterung des Hartree-Verfahrens mit Slater-Determinanten als Wellenfunktionen vor.^[8] Wird die Test-Wellenfunktion aus einer einzigen Slater-Determinante gebildet, bedeutet dies, dass die Elektronenkorrelation wechselseitiger Elektronenbewegungen vernachlässigt wird, bzw. gleichbedeutend, dass die Elektronenabstoßung nur als gemittelter Effekt eingeschlossen ist. Dies ist das „Modell der unabhängigen Teilchen“,^[9] in welchem die Bewegung eines Elektrons nicht mehr als von den Positionen jedes einzelnen der übrigen Elektronen abhängig betrachtet wird, sondern in einem zeitlich gemittelten Potentialfeld aller dieser Elektronen zusammen. Damit ist die Schwierigkeit des Elektronenwechselwirkungsterms in der SG umgangen.

^{iv} Die Vertauschung zweier Elektronen entspricht dabei der Vertauschung zweier Zeilen. Determinanten haben nun allgemein die Eigenschaft, bei Vertauschung zweier Zeilen (oder Spalten) das Vorzeichen zu wechseln.

2.3.2.3 Energie einer Slater-Determinante

Der elektronische Hamilton-Operator (Gl. 2.12), kurz

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} \quad (2.20)$$

lässt sich auch anders zerlegen, indem die Terme anhand der Zahl der Elektronenindizes gesammelt werden (\mathbf{T}_e und \mathbf{V}_{ne} sind von einer Elektronenkoordinate, \mathbf{V}_{ee} von zwei abhängig)

$$\mathbf{H}_e = \sum_{i=1}^n \mathbf{h}_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \mathbf{g}_{ij} \quad (2.21)$$

mit dem Einelektronenoperator \mathbf{h}_i aus Gl. 2.14 und dem Zweielektronenoperator

$$\mathbf{g}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.22)$$

Die Slater-Determinante (Gl. 2.18) lässt sich auch in der Form

$$\Phi = \mathbf{A} \Pi \quad (2.23)$$

mit dem Diagonalprodukt

$$\Pi = \prod_i^n \phi_i(i) \quad (2.24)$$

und dem Antisymmetrierungsoperator

$$\mathbf{A} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{p=0}^{n-1} (-1)^p \mathbf{P} \quad (2.25)$$

schreiben. \mathbf{P} ist dabei ein Permutationsoperator, der sämtliche Vertauschungen aller Elektronenkoordinaten erzeugt.

Setzt man diese Zerlegungen nun in die Gleichung für den Energie-Erwartungswert

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle \quad (2.26)$$

ein, so ergibt sich

$$E = \sum_{i=1}^n \sum_{p=0}^{n-1} (-1)^p \langle \Pi | \mathbf{h}_i | \mathbf{P} \Pi \rangle + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \sum_{p=0}^{n-1} (-1)^p \langle \Pi | \mathbf{g}_{ij} | \mathbf{P} \Pi \rangle \quad (2.27)$$

Da alle Einelektronenmolekülorbitale ϕ_i orthogonal sind, d. h. Überlappungsintegrale über zwei verschiedene MOs null ergeben, verschwinden im linken Term alle Permutationen außer der Identität, im rechten Term alle außer der Identität und den Zweiervertauschungen \mathbf{P}_{ij} .

Es bleibt

$$E = \sum_{i=1}^n \langle \Pi | \mathbf{h}_i | \Pi \rangle + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n (\langle \Pi | \mathbf{g}_{ij} | \Pi \rangle - \langle \Pi | \mathbf{g}_{ij} | \mathbf{P}_{ij} \Pi \rangle) \quad (2.28)$$

Dies wird üblicherweise mit den Coulomb- und Austauschintegralen J und K

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \langle \Pi | \mathbf{g}_{ij} | \Pi \rangle \\ &= \langle \phi_i(i) \phi_j(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_i(i) \phi_j(j) \rangle \end{aligned} \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} K_{ij} &= \langle \Pi | \mathbf{g}_{ij} | \mathbf{P}_{ij} \Pi \rangle \\ &= \langle \phi_i(i) \phi_j(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_i(j) \phi_j(i) \rangle \end{aligned} \quad (2.30)$$

kürzer als

$$E = \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.31)$$

geschrieben.

2.3.2.4 LCAO-Methode und Roothaan-Hall-Gleichungen

Praktischerweise verwendet man als Einelektronenfunktionen Atomorbitale χ_μ und bildet aus diesen durch Linearkombination Einelektronenmolekülorbitale

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_\mu \quad (2.32)$$

Unter Anwendung des Variationsprinzips gilt es, den Satz linearer Variationskoeffizienten $c_{\mu i}$ zu bestimmen, der die Wellenfunktion niedrigster Energie liefert, d. h.

$$\frac{\partial E}{\partial c_{\mu i}} = 0 \quad (2.33)$$

Dieses Minimierungsproblem wird durch die Roothaan-Hall-Gleichung^{[10][11]}

$$\sum_{v=1}^N (F_{\mu v} - \epsilon_i S_{\mu v}) c_{v i} = 0 \quad (2.34)$$

bzw. in kompakter Matrixschreibweise

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (2.35)$$

dargestellt. Dabei ist \mathbf{F} der Fock-Operator, \mathbf{C} die Koeffizientenmatrix, \mathbf{S} die Überlappungsmatrix und \mathbf{E} die Matrix der Orbitalenergien ϵ_i .

Der Fock-Operator \mathbf{F} beschreibt die gemittelten Effekte des Feldes aller Elektronen auf jedes Orbital. Für seine Matrixelemente gilt

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N D_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \quad (2.36)$$

\mathbf{H}^{core} , wiederum eine Matrix, entspricht der Energie eines Elektrons im Feld der Kerne. Die Dichtematrix \mathbf{D} ist definiert durch

$$D_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{besetzt} c_{i\lambda}^* c_{i\sigma} \quad (2.37)$$

Die Koeffizienten werden nur über die besetzten Orbitale aufsummiert. Der Faktor zwei ist die Anzahl der Elektronen pro Orbital. Für die Überlappungsmatrix \mathbf{S} gilt

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.38)$$

Da der Fock-Operator selbst von der Koeffizientenmatrix abhängt, ist Gl. 2.35 kein lineares Gleichungssystem und eine Lösung kann nur iterativ erfolgen.

Zuerst wird also eine geschätzte Elektronenverteilung vorgegeben und mit dieser die Roothaan-Gleichungen gelöst. Daraus ergibt sich eine verbesserte Elektronenverteilung, die wiederum als Ausgangspunkt einer Rechnung eingesetzt wird. Das wird solange wiederholt, bis sich ein geeignetes Kriterium, z. B. die resultierende Gesamtenergie, nicht mehr wesentlich ändert. Dieses Iterationsverfahren wird nach Hartree „self consistent field“ (SCF) genannt.

2.3.3 Post-HF-Methoden

Die Schwachstelle der Hartree-Fock-Näherung liegt in der nur gemittelten Beschreibung der Elektronenkorrelation, d. h. der Wechselwirkung der Elektronenbewegungen. Über die HF-Methode hinaus existieren Ansätze zur näherungsweise Lösung der SG, die dieses Defizit ausgleichen und deshalb auch Post-SCF-Methoden genannt werden. Dazu gehören der störungstheoretische Ansatz nach Møller-Plesset,^[12] die Konfigurationswechselwirkungs-Ansätze (CI),^{[13][14]} die Coupled-Cluster-Theorie^{[15][16]} sowie die Multikonfigurations-Methoden.^{[17][18]} Der Rechenaufwand steigt gegenüber HF stark an, man erhält aber meist auch bessere Ergebnisse. Nur erstgenannte Methode, die die Elektronenkorrelation als Störung des HF-Systems betrachtet, kommt in dieser Arbeit zum Einsatz und soll daher etwas näher beschrieben werden.

2.3.3.1 Störungstheorie

Ganz allgemein wird in der Störungstheorie^{[19][20]} ein System, welches nicht exakt lösbar ist, so betrachtet, als ob es aus einem einfacheren, lösbaren System und einer äußeren Störung besteht. Der Hamilton-Operator des gestörten Systems wird zerlegt in Anteile für das ungestörte System und die Störung

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}' \quad (2.39)$$

Die Eigenfunktionen Φ_i und Eigenwerte E_i der SG für das ungestörte System

$$\mathbf{H}_0 \Phi_i = E_i \Phi_i, \quad i=0 \dots \infty \quad (2.40)$$

sind bekannt. Aufgabe ist es nun, die Änderung dieser unter dem Einfluss der Störung, d. h. den Fehler des einfacheren Systems, zu berechnen. Der Faktor λ mit „kleinem“ Zahlenwert sorgt für eine kleine Störung, da nur für solche gute Resultate erwartet werden können.

Wächst die Störung (λ) von null auf einen endlichen Wert, müssen sich auch Energie und Wellenfunktion stetig ändern. Die gesuchten Eigenwerte W und Eigenfunktionen Ψ können dann als Potenzreihen in λ angesetzt werden

$$\begin{aligned} W &= W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 W_2 + \dots \\ \Psi &= \Psi_0 + \lambda \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots \end{aligned} \quad (2.41)$$

Die Absolutglieder $W_0 = E_0$ und $\Psi_0 = \Phi_0$ sind jeweils die ungestörten Beiträge, die mit den Koeffizienten λ^k versehenen weiteren Glieder die Korrekturen k -ter Ordnung. Einsetzen von Gl. 2.39 und Gln. 2.41 in $\mathbf{H}\Psi = W\Psi$ und sortieren nach Potenzen von λ ergibt

$$\mathbf{H}_0 \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \Psi_n + \mathbf{H}' \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^{n+1} \Psi_n = W_0 \Psi_0 + \lambda(W_1 \Psi_0 + W_0 \Psi_1) + \lambda^2(\dots) + \dots \quad (2.42)$$

Wenn W und Ψ stetige Funktionen von λ sind und Gl. 2.42 für alle Werte von λ gelten soll, müssen die Koeffizienten jeder Potenz von λ auf beiden Seiten der Gleichung gleich sein.^[21]

Die Glieder der Reihenentwicklung sind damit

$$\begin{aligned} \lambda^0: \quad & \mathbf{H}_0 \Psi_0 = W_0 \Psi_0 \\ \lambda^1: \quad & \mathbf{H}_0 \Psi_1 + \mathbf{H}' \Psi_0 = W_0 \Psi_1 + W_1 \Psi_0 \\ \lambda^2: \quad & \mathbf{H}_0 \Psi_2 + \mathbf{H}' \Psi_1 = W_0 \Psi_2 + W_1 \Psi_1 + W_2 \Psi_0 \\ \lambda^k: \quad & \mathbf{H}_0 \Psi_k + \mathbf{H}' \Psi_{k-1} = \sum_{i=0}^k W_i \Psi_{k-i} \end{aligned} \quad (2.43)$$

Schon die Gleichung erster Ordnung enthält die zwei Unbekannten W_1 und Ψ_1 . Multipliziert man sie von links mit Φ_0 und integriert, so erhält man nach Vereinfachung

$$W_1 = \langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle \quad (2.44)$$

Die unbekannte Wellenfunktion kann als Linearkombination aller Eigenfunktionen von \mathbf{H}_0 angesetzt werden

$$\Psi_i = \sum_{i>0} c_i \Phi_i \quad (2.45)$$

Die Koeffizienten c_i erhält man durch Multiplikation der zweiten der Gleichungen 2.43 von links mit einer anderen Funktion Φ_j , Integration und Umformung zu

$$c_j = \frac{\langle \Phi_j | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_j} \quad (2.46)$$

Mit diesen Eigenwert- und Eigenfunktions-Korrekturen der ersten Ordnung werden analoge, doch langwierige Rechenschritte ausgeführt, um die Korrekturen zweiter und dann höherer Ordnungen zu bestimmen. Hier sei nur das Ergebnis für den Eigenwert zweiter Ordnung angegeben

$$W_2 = \sum_{i>0} \frac{\langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_i} \quad (2.47)$$

2.3.3.2 Møller-Plesset-Störungsrechnung

Um nun diese allgemeine Störungstheorie auf die Berechnung der Korrelationsenergie anzuwenden, muss ein ungestörter Hamilton-Operator gewählt werden. In der Møller-Plesset-Theorie^{[20][22]} kommt dafür eine Summe von Ein-Elektronen-Fock-Operatoren zum Einsatz

$$\mathbf{H}_0 = \sum_{i=0}^n \mathbf{f}_i \quad (2.48)$$

Als Wellenfunktion Φ_0 dient die Slater-Determinante des HF-Ansatzes, sodass als Eigenwert

$$E_0 = \sum_i^{\text{besetzt}} \epsilon_i \quad (2.49)$$

eine Summe von MO-Energien, resultiert. Dies ist *nicht* die Energie einer HF-Rechnung, da jede Orbitalenergie ϵ_i die Abstoßung beider enthaltenen Elektronen durch alle anderen Elektronen enthält, wodurch insgesamt die Elektronenabstoßung zweifach gezählt wird.

Deshalb muss der Störoperator \mathbf{H}' die Differenz zwischen zweifacher und einfacher Zählung sein, also

$$\mathbf{H}' = \sum_i^{\text{besetzt}} \sum_{j>i}^{\text{besetzt}} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^{\text{besetzt}} \sum_j^{\text{besetzt}} \left(J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij} \right) \quad (2.50)$$

mit den Coulomb- und Austausch-Integralen J und K (siehe Gl. 2.29 und Gl. 2.30).

Die Energiekorrektur E_1 ist damit das Negative der Elektronenabstoßungsenergie und somit ist die Gesamtenergie einer Møller-Plesset-Rechnung erster Ordnung gleich der HF-Energie.

$$E(MP1) = E_0 + E_1 = E(HF) \quad (2.51)$$

Interessant in Bezug auf die Elektronenkorrelation wird es also erst ab der zweiten Ordnung. Als Wellenfunktionen Φ_i höherer Ordnungen werden (wie in allen Korrelationsmethoden) Slater-Determinanten angeregter Zustände verwendet, d. h., es werden Funktionen für alle Möglichkeiten aufgestellt, ein, zwei oder mehr Elektronen aus besetzten in unbesetzte Orbitale zu überführen. Da der Störungsoperator \mathbf{H}' allerdings ein Zweielektronenoperator ist, sind die Beiträge aller dreifachen und höheren Anregungen zur Korrektur zweiter Ordnung null. Nach dem Brillouin-Theorem verschwinden außerdem die Integrale der einfachen Anregungen, sodass nur doppelt angeregte Determinanten (sog. „doubles“) berücksichtigt werden müssen. Diese Φ_{ij}^{ab} werden erzeugt, indem zwei Elektronen aus den besetzten Orbitalen i und j in die virtuellen Orbitale a und b gehoben werden. Die Summierung der Gl. 2.47 muss dabei derart eingeschränkt werden, dass jeder angeregte Zustand nur einmal gezählt wird.

$$W_2 = \sum_{i<j}^{\text{besetzt}} \sum_{a<b}^{\text{virtuell}} \frac{\langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_{ij}^{ab}} \quad (2.52)$$

Die Matrixelemente zwischen der HF- und den angeregten Determinanten im Zähler werden durch Zweielektronenintegrale über MOs geliefert, die Energiedifferenzen im Nenner werden zu Differenzen von MO-Energien (Koopmans' Theorem), sodass die Formel für die MP2-Energiekorrektur schließlich lautet:

$$E_2 = \sum_{i<j}^{\text{besetzt}} \sum_{a<b}^{\text{virtuell}} \frac{[\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle]^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (2.53)$$

Die MP2-Rechnung skaliert mit der fünften Potenz der Systemgröße, ist jedoch verhältnismäßig wenig aufwendig, da nicht alle Zweielektronenintegrale benötigt werden. Da sie etwa 80 - 90 Prozent der Korrelationsenergie abdeckt, ist sie die ökonomischste Elektronenkorrelationsmethode.

2.3.4 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionalmethoden^{[20][23]} verfolgen gegenüber den vorigen Verfahren einen anderen Ansatz. Grundlage ist der von Hohenberg und Kohn erbrachte Beweis,^[24] dass die Grundzustandsenergie eines Systems eindeutig durch die Elektronendichte bestimmt wird. Unbekannt ist jedoch die genaue Form der Abhängigkeit, d. h. das Funktional,^v welches die Energie mit der Elektronendichte ρ verknüpft. Frühe Ansätze mit einem Elektronengasmodell^[25] zeigten unbefriedigende Ergebnisse für Moleküle, erst die Einführung von Orbitalen durch Kohn und Sham^[26] brachte den Durchbruch für den Einsatz der DFT-Methoden. Sie schlugen vor, das Energiefunktional zu separieren in

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.54)$$

wobei T_s die kinetische Energie eines (hypothetischen) Referenzsystems ohne Elektronenwechselwirkung, J die Coulomb-Abstoßung und E_{ne} die Kern-Elektronen-Wechselwirkung ist. Das Austausch-Korrelations-Funktional E_{xc} fasst alle unbekannt, nicht exakt berechenbaren Terme zusammen. Das nicht-wechselwirkende Referenzsystem wird durch eine Slater-Determinante Φ_s beschrieben, welche durch die gleiche Dichte ρ_s wie jene des realen, wechselwirkenden Systems ρ_0 charakterisiert ist. Die Orbitale ϕ_i , welche die Slater-Determinante aufbauen, sind Lösungen von Einteilchengleichungen

$$\mathbf{h}_{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.55)$$

Diese Pseudo-Eigenwertgleichungen sind als Kohn-Sham-Gleichungen bekannt. Die Orbitale können mit numerischen Methoden bestimmt oder in einem Satz von Basisfunktionen entwickelt werden. Mit dem Satz kanonischer Kohn-Sham-Orbitale kann die kinetische Energie T_s berechnet werden

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (2.56)$$

Das Austausch-Korrelations-Funktional E_{xc} , in welchem nun die gesamte Schwierigkeit der DFT-Rechnung konzentriert ist, wird üblicherweise in Austausch- und Korrelationsfunktionale aufgeteilt, für welche es eine ganze Reihe Ansätze gibt.

In der älteren Local Density Approximation (LDA), basierend auf dem Elektronengasmodell, ist die Austauschenergie z. B. gegeben durch die Dirac-Formel

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (2.57)$$

v Eine Funktion $f(x)$ liefert einen Wert zu einer Variablen, ein Funktional $F[f]$ liefert einen Wert zu einer Funktion, die ihrerseits von Variablen abhängt: $F[f(x)] = \int f(x) dx$.

Für die Korrelationsenergie empfiehlt sich dazu das sehr genaue VWN-Funktional von Vosko, Wilk und Nusair.^[27]

Berücksichtigt man nicht nur die Elektronendichte selbst, sondern auch deren Gradienten, um der Inhomogenität der wahren Elektronendichte Rechnung zu tragen, gelangt man zur Generalized Gradient Approximation (GGA). Hierzu gehören beispielsweise die Austauschfunktionale PW86,^[28] B88,^[29] PW91^[30] und die Korrelationsfunktionale LYP,^[31] P86,^{[32][33]} PW91^[34] und B95.^[35] Viele dieser Funktionale enthalten empirische Parameter.

Ein Hauptmerkmal der Dichtefunktionaltheorie gegenüber der HF-Theorie ist die Art und Weise, wie Korrelationseffekte von Anfang an einbezogen werden. Allerdings bietet die HF-Theorie einen grundsätzlich exakten Weg der Behandlung der Austauschwechselwirkung. Es ist daher eine vielversprechende Idee, eine per DFT gewonnene Korrelationsenergie zur HF-Energie zu addieren. In dieser einfachen Form funktioniert der Ansatz der sog. Hybridmethoden zwar nicht zufriedenstellend, doch Becke^[36] schlug vor, die Austausch-Korrelations-Energie als Linearkombination wie folgt zu schreiben

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + \alpha (E_X^{exakt} - E_X^{LSDA}) + \beta \Delta E_X^{GC} + \gamma \Delta E_C^{GC} \quad (2.58)$$

Die „exakte“ Austauschenergie E_X^{exakt} wird dabei aus der Slater-Determinante der Kohn-Sham-Orbitale gewonnen, E_X^{LSDA} ist die Austauschenergie der Local Spin Density Approximation und die ΔE^{GC} sind die Gradientenkorrekturen für Austausch und Korrelation. Die empirischen Koeffizienten $\alpha = 0,20$, $\beta = 0,72$ und $\gamma = 0,81$ wurden durch Anpassung an experimentelle Daten gewonnen. Eine Abwandlung dieser Formel ist das verbreitete Becke-3-Parameter-LYP-Funktional B3LYP

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - \alpha) E_X^{LSDA} + \alpha E_X^{exakt} + \beta \Delta E_X^{B88} + \gamma E_C^{LYP} + (1 - \gamma) E_C^{VWN} \quad (2.59)$$

welches erstmals in GAUSSIAN 92/DFT auftrat.^[37]

Durch die erwähnte grundsätzliche Integration der Korrelationsenergie sind die DFT-Methoden der HF-Methode überlegen und liefern teilweise den Störungsrechnungen vergleichbare Ergebnisse bei wesentlich geringerer Rechenzeit.

2.3.5 Basissätze

Mit dem Hartree-Fock-Formalismus wurde das Berechnen von Molekülorbitalen auf Atomfunktionen zurückgeführt. Doch auch diese sind ja nicht bekannt,^{vi} zumindest nicht als analytische Funktionen. Nach dem Variationsprinzip (s. o.) lassen sich stattdessen Testfunktionen verwenden, die allerdings bestimmten Bedingungen gehorchen müssen. So

vi Außer für das Wasserstoffatom u. Ä., siehe Fußnote iii auf Seite 18.

müssen sie natürlich im selben Bereich definiert sein, dazu stetig, auf eins normiert und orthogonal zueinander. Außerdem sollten sie im Verhalten am Kernort und im Verlauf gegen unendlich den Wasserstofffunktionen ähneln. Diesen Bedingungen genügen die von Slater eingeführten Funktionen,^[38] die so genannten „Slater type orbitals“, STOs

$$c(r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.60)$$

(dargestellt in Polarkoordinaten). N ist eine Normierungskonstante, n , m und l sind die Quantenzahlen und Y eine Kugelflächenfunktion. Es ist auch möglich und sinnvoll, ein Atomorbital als Linearkombination mehrerer Slater-Funktionen darzustellen, denn mit steigender Anzahl von Basisfunktionen nähert sich die resultierende Energie immer mehr dem im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie möglichen Minimum für eine unendlich große Slater-Determinante, dem sog. HF-Limit.

Eine letzte Hürde muss noch genommen werden: Die STOs sind immer noch zu kompliziert für eine rationelle Lösung der für mehratomige Moleküle anstehenden Drei- und Vierzentrenintegrale. Deshalb werden stattdessen Gaußfunktionen, sog. „gaussian type orbitals“, GTOs, auch „primitive Gaussians“ genannt, verwendet.^[39] Gaußfunktionen haben nämlich den mathematischen Vorteil, bei Produktbildung aus zwei Funktionen verschiedenen Zentrums wieder eine Gaußfunktion mit dazwischen liegendem Zentrum zu ergeben. Dadurch lassen sich die Mehrzentrenintegrale auf Zweizentrenintegrale zurückführen. Die Form eines GTO ist in Polarkoordinaten

$$g(r, \theta, \phi) = N r^{(2n-2-l)} e^{-\zeta r^2} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.61)$$

oder kartesisch

$$g(x, y, z) = N x^u y^v z^w e^{-\zeta r^2} \quad (2.62)$$

u , v und w sind ganzzahlige Exponenten; ζ ist eine Konstante, die die räumliche Ausdehnung der Funktion festlegt.

Da Gaußfunktionen allerdings aufgrund ihrer r^2 -Abhängigkeit das Orbitalverhalten nicht korrekt wiedergeben (am Kernort ist eine Flachstelle statt einer Spitze und der Abfall bei weitem Kernabstand ist zu steil), muss jedes STO durch eine Linearkombination mehrerer GTOs ersetzt werden. Dies wird auch Kontraktion genannt und resultiert in einer Basisfunktion, der „contracted Gaussian“

$$\Phi_\mu = \sum_\eta d_{\eta p} g_p(\zeta_{\eta p}, \vec{r}) \quad (2.63)$$

Der Mehraufwand wird durch die bedeutend einfachere Berechnung aufgewogen.

Die Gesamtheit der in einer Rechnung verwendeten Basisfunktionen nennt man Basissatz. Es haben sich in der Praxis verschiedene Standardbasissätze eingebürgert, die bekanntesten stammen dabei aus der Arbeitsgruppe Pople. Diese werden nach ihrer Zusammensetzung aus Slater- und Gaußfunktionen eingeteilt und benannt. Setzt man zum Beispiel pro Atomorbital ein STO an, das aus drei GTOs kombiniert ist, so spricht man von STO-3G.^[40] Allgemein sind Basissätze mit einem STO pro AO sog. Minimalbasissätze, bei zwei STOs pro AO spricht man von double-zeta-Basissätzen usw. Außerdem besteht die Möglichkeit, für die inneren Schalen und die Valenzelektronen unterschiedlich viele Basisfunktionen zu verwenden. Bei diesen split-valence-Basissätzen nimmt man für die inneren Elektronen eine größere Anzahl Gaußfunktionen, um die Spitze am Kern gut zu beschreiben. Der häufig gebrauchte Standardbasissatz 6-31G^[41] zum Beispiel verwendet für die inneren Schalen ein STO kontrahiert aus sechs GTOs, für die Valenzelektronen zwei STOs, das eine aus drei, das andere aus einem GTO gebildet.

Oft werden darüber hinaus noch sogenannte Polarisationsfunktionen,^[42] in der Nomenklatur der Basissätze mit einem Stern gekennzeichnet, und diffuse Funktionen^[43] (mit einem Pluszeichen als Symbol) hinzugefügt. Die Polarisationsfunktionen sind Orbitale mit höherer Drehimpulsquantenzahl, also d-Funktionen bei Schwerelementen (*) und zusätzlich p-Funktionen bei Wasserstoff (**). Sie erlauben eine nicht kugelsymmetrische Elektronenverteilung (Polarisation), wodurch polare Bindungen und gespannte Ringe besser wiedergegeben werden können. Durch diffuse Funktionen, das sind s- und p-Orbitale mit höherer Quantenzahl und großer Ausdehnung, wird das zu steile Abfallen der normalen Gaußfunktionen kompensiert und damit schwächere Fernwirkungen wie Brückenbindungen besser modelliert.

Weit verbreitet sind auch die ANO-^[44] die Karlsruhe-^{[45][46]} und vor allem die Dunning-Basissätze. Letztere „correlation consistent polarized valence“-Basissätze^[47] cc-pVnZ bilden eine Serie wachsender Komplexität von double-zeta bis 6Z, wobei mit jeder Stufe ganze „Schalen“ von Basisfunktionen hinzugefügt werden, sodass deren Anzahl systematisch wächst.^{vii} $n = D, T, Q, 5, 6$ bezeichnet dabei die Anzahl der Kontraktionen zur Darstellung eines STOs und ist gleichzeitig die höchste im Basissatz auftretende Drehimpulsquantenzahl („angular momentum“). „correlation consistent“ bezieht sich auf das Aufbauprinzip, dass mit jeder Schale Polarisationsfunktionen hinzugefügt werden, die ähnliche Beiträge zur Korrelationsenergie liefern, unabhängig von ihrem Typ, also in der Reihe 1d, 2d1f, 3d2f1g usw. Auch die sp-Basis wächst in gleichem Maße wie der Polarisationsraum.

vii Neun kontrahierte Basisfunktionen für DZ, 16 für TZ, 25 für QZ, 36 für 5Z und 49 für 6Z.

2.4 Verschiedene quantenchemische Rechnungen

2.4.1 Single-point-Rechnung

Die einfachste Form der quantenchemischen Rechnung ist die Single-point-Rechnung. Dabei wird zu einer gegebenen Molekülgeometrie eine SCF- (oder post-SCF-) Rechnung durchgeführt. Das Ergebnis einer solchen Rechnung ist die Gesamtenergie des Moleküls. Single-point-Rechnungen werden hauptsächlich zu Konsistenztests eingesetzt oder um mit einer aufwendigen Methode sehr genaue Energien zu einer Geometrie zu gewinnen, die mit einer einfacheren Methode optimiert wurde oder auch aus dem Experiment stammt.

2.4.2 Populationsanalyse

Eine Populationsanalyse als wichtigste Erweiterung der Single-point-Rechnung liefert die Energieniveaus und Besetzungszahlen der Molekülorbitale. Weiteres Ergebnis sind Dipol-, Quadrupol- und höhere Momente.

Die Population, d. h. die Anzahl der Elektronen in einem MO, wird bestimmt, indem das Quadrat der Wellenfunktion, also die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons, über den Raum integriert wird. Sie besteht aus der Nettoatompopulation, d. h. dem am einzelnen Atom lokalisierten Beitrag der AOs, und der Überlappungspopulation zwischen zwei Atomen.

Letztere wird nach bestimmten Regeln auf die Atome verteilt, sodass Partialladungen als Differenz aus Kernladung und Bruttoatompopulation erhalten werden. Das Verteilungsschema ist dabei letztendlich willkürlich, da Atomladungen nicht eindeutig aus quantenmechanischen Grundprinzipien ableitbar sind. Es existieren daher mehrere Ansätze zur Verteilung der Elektronen, die einfachste ist die Populationsanalyse nach Mulliken,^[48] die die Überlappungspopulationen der Molekülorbitale gleichmäßig zwischen den beteiligten Atomen aufteilt. Daneben gibt es noch die Populationsanalyse nach der Natural-Bond-Orbital-Methode (NBO).^[49] Die „Atoms in Molecules“-Methode (AIM) von Bader^[50] bietet dagegen einen auf der Topologie der Elektronendichte basierenden Ansatz, der die erwähnte Willkürlichkeit vermeidet, die Atomzuordnung eindeutig definiert und daher physikalisch beobachtbare Atomeigenschaften liefert.

2.4.3 Geometrieoptimierung

Berechnet man für eine Startgeometrie die Energie, variiert dann die Geometrie in systematischer Weise, berechnet erneut die Energie und wiederholt diese Prozedur, bis die Energie ein Minimum erreicht, spricht man von Geometrieoptimierung.

Eine Geometrieoptimierung ist eine Bewegung auf der Energiehyperfläche^{viii} von einem gewählten Ausgangspunkt zu einem stationären Punkt, d. h. einem Punkt, an dem alle Kräfte und damit die erste Ableitung der Energie null sind. Solche Punkte sind Maxima, Minima und Sattelpunkte. Letztere weisen im Gegensatz zu den Extrema keinen Vorzeichenwechsel der Steigung auf. In Abbildung 2.1 ist eine Energiehyperfläche eines Moleküls mit zwei Freiheitsgraden und einigen solchen stationären Punkten gezeigt.^[51]

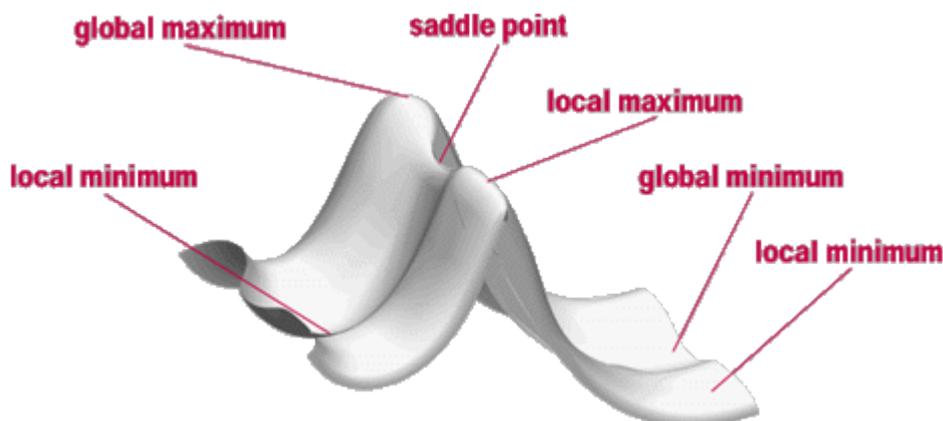


Abbildung 2.1: Idealisierte Energiehyperfläche mit einigen stationären Punkten.

Unterschiedliche Minima entsprechen den unterschiedlichen Konformationsisomeren des Moleküls. Eine Geometrieoptimierung findet gewöhnlich das Minimum, welches dem Ausgangspunkt geometrisch am nächsten liegt. Dies muss nicht der beabsichtigte Punkt sein, denn es gibt grundsätzlich keine Möglichkeit, mathematisch zwischen lokalen und globalen Minima zu unterscheiden.

Zur Erreichung des Minimums existieren verschiedene Methoden.^[52] Die primitivste darunter ist das Gradientenabstiegsverfahren, auch als „steepest descent“ bekannt. Ausgehend von einem Anfangspunkt x_0 wird die Richtung des steilsten Abstiegs bestimmt durch

$$d_j = -\nabla f(x_j) \quad (2.64)$$

und dann mit der Schrittweite α_j iteriert

$$x_{j+1} = x_j + \alpha_j d_j \quad (2.65)$$

bis die Änderung in der Näherungslösung eine festgesetzte Schranke unterschreitet. Vorteil dieser Methode ist, dass nur die erste Ableitung der Funktion f benötigt wird.

viii Die Energiehyperfläche ist der n -dimensionale Graph der Energie als Funktion der n Freiheitsgrade des Moleküls. Für ein zweiatomiges Molekül ($n = 1$) ist sie also eine einfache Kurve.

Viel schneller konvergiert das bekannte Newton'sche Tangentenverfahren,^[53] auch Newton-Raphson-Methode genannt. Mit diesem werden Minima nichtlinearer Funktionen numerisch genähert, indem an einem Ausgangspunkt die Tangente der ersten Ableitung (d. h. die zweite Ableitung) bestimmt wird und deren Nullstelle als Näherung der Nullstelle der ersten Ableitung verwendet wird

$$x_{j+1} = x_j - \mathbf{F}^{-1} \nabla f(x_j) \quad (2.66)$$

\mathbf{F} ist dabei die Matrix der zweiten Ableitungen, die in der Molekularmechanik die Kraftkonstanten darstellen. Hier steht also die dynamisch bestimmte zweite Ableitung anstelle der irgendwie gewählten, konstanten Schrittweite des Gradientenabstiegsverfahrens. Die dadurch wesentlich beschleunigte Konvergenz wiegt den erheblichen mathematischen Aufwand in den meisten Fällen auf.

Beide Verfahren sind in GAUSSIAN wählbar als Teil des Berny-Algorithmus anstelle der standardmäßig angewandten „rational function optimization“ (RFO).^[54]

2.4.4 Frequenzrechnung

Mit einer Frequenzrechnung werden die Schwingungen eines Moleküls ermittelt, d. h. ihre Frequenzen und Intensitäten in IR- und Raman-Spektren. Die Schwingungsfrequenzen hängen von den zweiten partiellen Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten ab. Diese bilden die sogenannte Hesse-Matrix. Ist diese berechnet, werden zunächst ihre Matrixelemente mit den Kernmassen gewichtet, dann die Matrix diagonalisiert. Die Eigenwerte sind dann die Frequenzen, die Eigenvektoren die Kernbewegungen. Dabei resultieren auch die Nullpunktsschwingungsenergie sowie thermische Energiekorrekturen.

Der häufigste Einsatz einer Frequenzrechnung ist jedoch die Überprüfung, ob ein durch Geometrieoptimierung gefundener stationärer Punkt tatsächlich ein Minimum ist oder nur ein Sattelpunkt auf der Energiehyperfläche. In einem solchen Fall liefert die Frequenzrechnung nämlich eine oder mehrere sogenannte „imaginäre“ Frequenzen. Sie haben einen negativen Zahlenwert. Bei einem Punkt mit einer imaginären Frequenz, einem Sattelpunkt erster Ordnung, handelt es sich um einen Übergangszustand, gewissermaßen um eine Passhöhe auf dem Reaktionsweg zwischen zwei energetisch stabilen Zuständen. Die Bewegungen der Normalmoden, die den imaginären Frequenzen entsprechen, zeigen normalerweise einen abwärts führenden Pfad vom Sattelpunkt zum Minimum an und geben damit Hinweise, wie die Struktur modifiziert werden muss, um das Minimum zu erreichen.^[51]

2.5 Berechnung chemischer Verschiebungen

Zur Berechnung chemischer Verschiebungen^{[55][56]} bzw. der zugrunde liegenden Abschirmungstensoren muss die SG in einer magnetfeldabhängigen Form angesetzt werden

$$\mathbf{H}(\mathbf{B}, \boldsymbol{\mu}) \Psi(\mathbf{B}, \boldsymbol{\mu}) = E(\mathbf{B}, \boldsymbol{\mu}) \Psi(\mathbf{B}, \boldsymbol{\mu}) \quad (2.67)$$

Dabei sind Hamilton-Operator, Wellenfunktion und Energie abhängig vom äußeren Magnetfeld \mathbf{B} und dem magnetischen Kernmoment $\boldsymbol{\mu}$. Im (elektronischen) Hamilton-Operator ist nur der Operator der kinetischen Energie \mathbf{T}_e betroffen

$$\mathbf{H}(\mathbf{B}, \boldsymbol{\mu}) = \mathbf{T}_e(\mathbf{B}, \boldsymbol{\mu}) + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn} \quad (2.68)$$

Er hat dabei die Form

$$\mathbf{T}_e(\mathbf{B}, \boldsymbol{\mu}) = \frac{1}{2} \sum_j (\mathbf{p}_j + \mathbf{A}(\mathbf{r}_j))^2 \quad (2.69)$$

Hier ist der Impulsoperator \mathbf{p}_j des Elektrons j durch das Vektorpotential \mathbf{A} erweitert, welches das effektive Magnetfeld am Ort des Elektrons beschreibt. \mathbf{r}_j ist dessen Abstandsvektor zu einem willkürlich gewählten Ursprung. Das effektive Magnetfeld ist

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_j) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}_j + \sum_J (\boldsymbol{\mu}_J \times \mathbf{r}_{jJ}) r_{jJ}^{-3} \quad (2.70)$$

Für kleine Werte von \mathbf{B} und $\boldsymbol{\mu}_J$ (dem magnetischen Moment des Kerns J) können Energie und Wellenfunktion der SG im Sinne der Störungsrechnung (siehe Abschnitt 2.3.3.1) als Taylorreihen entwickelt werden. Der Hamilton-Operator wird damit zu

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \sum_j \left(\left. \frac{\partial h(j)}{\partial \mathbf{B}} \right|_{\mathbf{B}=0} \mathbf{B} + \sum_J \left. \frac{\partial h(j)}{\partial \boldsymbol{\mu}_J} \right|_{\boldsymbol{\mu}_J=0} \boldsymbol{\mu}_J + \sum_J \left. \frac{\partial^2 h(j)}{\partial \mathbf{B} \partial \boldsymbol{\mu}_J} \right|_{\mathbf{B}, \boldsymbol{\mu}_J=0} \mathbf{B} \boldsymbol{\mu}_J + \dots \right) \quad (2.71)$$

mit den partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial h}{\partial \mathbf{B}} = \frac{1}{2} \mathbf{r}_j \times \mathbf{p} \quad (2.72)$$

$$\frac{\partial h}{\partial \boldsymbol{\mu}_J} = \frac{\mathbf{r}_j \times \mathbf{p}}{r_{jJ}^3} \quad (2.73)$$

$$\frac{\partial^2 h}{\partial \mathbf{B} \partial \boldsymbol{\mu}_J} = \frac{(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}_{jJ}) \mathbf{1} - \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}_{jJ}}{r_{jJ}^3} \quad (2.74)$$

Der Abschirmungstensor σ ist eine Größe zweiter Ordnung, da er mit

$$\sigma_J = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{B} \partial \boldsymbol{\mu}_J} \right)_{\mathbf{B}, \boldsymbol{\mu}_J=0} \quad (2.75)$$

von der (gemischten) zweiten Ableitung der Energie abhängig ist. Die isotrope Abschirmung σ , meist Abschirmungskonstante genannt, erhält man daraus als sog. Spur der Matrix

$$\sigma = \frac{1}{3} \text{Tr}(\sigma_J) \quad (2.76)$$

Ein Problem ist die Abhängigkeit der Größen von der Eichung bzw. dem Eichursprung („gauge origin“) des Magnetfelds,^{[57][58]} die bei Verwendung nicht-kompletter Basissätze (also in der Praxis immer) auftritt. Dazu sind verschiedene Lösungsansätze gemacht worden, die in den nächsten Abschnitten beschrieben werden.

2.5.1 GIAO-Methode

Die Idee der „gauge including atomic orbitals“ geht auf London^{[59][60]} zurück, der sie bereits 1937 für die Berechnung von Suszeptibilitäten aromatischer Kohlenwasserstoffe auf HMO-Niveau vorschlug. Sie haben die Form

$$\chi_\nu(\mathbf{B}, \boldsymbol{\mu}_J) = \exp\left(-\frac{i}{c} \mathbf{A}_\nu \cdot \mathbf{r}\right) \phi_\nu \quad (2.77)$$

Hier ist über das Vektorpotential \mathbf{A} das Magnetfeld samt lokalen Eichursprüngen an den Kernorten bereits in den Atomorbitalen (bzw. Basisfunktionen) enthalten.

Die MOs werden wie gewohnt nach dem LCAO-Ansatz gebildet:

$$\psi_j(\mathbf{B}, \boldsymbol{\mu}_J) = \sum_\nu c_{\nu j}(\mathbf{B}, \boldsymbol{\mu}_J) \chi_\nu(\mathbf{B}, \boldsymbol{\mu}_J) \quad (2.78)$$

Die weitere Rechnung erfolgt analog der SCF-Methode.

Nach Pionierarbeit durch Hameka^[61] und andere wurden die London-AOs durch Ditchfield^{[62][55]} zur GIAO-Methode auf HF-Niveau weiterentwickelt, doch erst Pulay et al.^[63] verhalfen 1990 der Methode durch eine effiziente Implementierung mit analytischen Gradienten zum Durchbruch. Für die post-HF-Methoden MP2 und CCSD wurde GIAO erstmalig von Gauss implementiert.^{[64][65]} Inzwischen ist die GIAO-Methode in den meisten Quantenchemie-Paketen integriert, auch in GAUSSIAN.

2.5.2 IGLO und andere Methoden

Alternativ zur Verwendung feldabhängiger Basisfunktionen in GIAO kann die Eichunabhängigkeit auch durch exakte Berechnung des induzierten elektrischen Stroms mittels „gauge transformations“ für jeden Punkt im Raum erreicht werden. Dies ist die „continuous set of gauge transformations“-Methode (CSGT).^[66] Einen Vergleich von CSGT und GIAO auf HF- und DFT-Niveau liefern Cheeseman et al.^[67] Eine Variante von CSGT ist IGAIM („individual gauges for atoms in molecules“) von Keith und Bader.^[68]

Kutzelnigg und Schindler führten in ihrer erfolgreichen IGLO-Methode^{[69][70]} („individual gauge for localized orbitals“) lokale Eichursprünge für MOs ein. Da die Angabe lokaler Ursprünge nur für lokalisierte Größen sinnvoll ist, muss dieser Ansatz auf lokalisierten MOs aufbauen, was innerhalb der SCF-Näherung kein Problem ist, aber eine Erweiterung auf höher entwickelte Methoden erschwert. Ein ähnlicher Ansatz ist die LORG-Methode („localized orbitals, local origin“) von Hansen und Bouman.^[71]

3 Allgemeines

3.1 Verwendete Computerprogramme

Die quantenchemischen Berechnungen in dieser Arbeit wurden mit den Programmen GAUSSIAN 94^[72], GAUSSIAN 98^[73] und GAUSSIAN 03^[74] der Firma Gaussian, Inc. durchgeführt. Die Ausgabedateien der Rechenjobs wurden mit Shell-, Awk- und Perl-Skripten aufgearbeitet (siehe Anhang). Zur Datenauswertung kamen dann Microsoft Excel, Microcal Origin und Mathematica von Wolfram Research zum Einsatz. Zur Visualisierung wurde neben Molden auch HyperChem verwendet. Die Formelzeichnungen wurden mit CambridgeSoft ChemDraw angefertigt und der Text dieser Arbeit schließlich wurde mit OpenOffice.org 1.1 und 2.0 geschrieben.

3.2 Berechnete Moleküle

In dieser Arbeit wurden folgende sieben kleine Kohlenwasserstoff-Moleküle untersucht: Methan (**1**), Ethan (**2**), Ethen (**3**), Ethin (**4**), Propan (**5**), *s-trans*-1,3-Butadien (**6**) und Benzen (**7**). Diese Auswahl stellt natürlich nur einen kleinen Ausschnitt aller Kohlenwasserstoffe dar, doch umfasst sie alle möglichen Hybridisierungen von Kohlenstoff (sp^3 , sp^2 , sp), jeweils auch mit Beteiligung der jeweiligen Atome an C-H-Bindungen, sowie die wichtigsten Grundtypen von C-C-Bindungen – einfach, doppelt, dreifach und aromatisch. Die gewählten Moleküle enthalten zehn nichtäquivalente Wasserstoffkerne und neun verschiedene Kohlenstoffkerne.

Die Molekülgeometrie, die den NMR-Berechnungen zugrunde gelegt wird, könnte man einfacherweise im selben Basissatz wie dem für die NMR-Rechnung verwendeten optimieren. Doch dies führt zu unterschiedlichen Geometrien für jeden Basissatz, wodurch man sich eine kaum zu interpretierende Verflechtung von Geometrie- und Basissatzabhängigkeit der berechneten chemischen Verschiebungen einhandelt.

Diese Schwierigkeit wurde durch Verwendung experimenteller Geometrien ausgeschlossen, wobei zur besseren Vergleichbarkeit mit berechneten Geometrien ausschließlich r_e -Abstände^{ix} zum Einsatz kamen. Da solche nur für kleine Moleküle verfügbar sind, wird unglücklicherweise die Menge möglicher Kandidaten stark eingeschränkt. Um die statistische Basis zu erweitern wurden deshalb für die Moleküle **5** und **6** r_e -Geometrien extrapoliert (wie später beschrieben) und den NMR-Berechnungen zugrunde gelegt.

ix r_e steht für den Gleichgewichtsabstand (equilibrium distance) am Minimum der potentiellen Energie. Daher liefern Geometrieberechnungen mit quantenchemischen Methoden durch Gradientenoptimierung stets r_e -Abstände, die allerdings stark vom Basissatz und der Rechenmethode abhängen.

Die experimentellen Geometrieparameter (Atomabstände r_e und wenn verfügbar Bindungswinkel α_e) der Moleküle **1** bis **4** und **7** wurden der Literatur^{[75][76][77][78][79]} entnommen. Für die Moleküle wurden plausible Symmetrien angenommen – T_d für **1**, D_{3d} für gestaffeltes **2**, D_{2h} für **3**, $D_{\infty h}$ für **4**, C_{2v} für gestaffeltes **5**, C_{2h} für **6** und D_{6h} für **7**.

Im Falle von **5** entsteht dabei die Schwierigkeit, dass die je drei Wasserstoffatome an den endständigen Kohlenstoffatomen C^1 und C^3 nicht äquivalent sind, sondern je eines in der Ebene der Kohlenstoffatome liegt (in plane, H') und je zwei im Winkel von 60° zu dieser Ebene (out of plane, H''). Bei den Rechnungen erhält man dadurch zwei verschiedene Abschirmungswerte. Im Experiment tritt dieser Unterschied nicht auf, da bei Raumtemperatur die Methylgruppen rotieren und so die Verschiebungen in der NMR-Zeitskala nicht aufgelöst werden. Die berechneten NMR-Werte wurden daher gewichtet gemittelt.

Die fehlenden Winkel wurden durch Geometrieoptimierung bei fest gehaltenen Abständen erhalten. Alle für die Moleküle **1-7** verwendeten Abstände und Winkel sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

3.3 Extrapolation von r_e -Geometrien

Für die Moleküle **5** und **6**, für welche in der Literatur keine r_e -Geometrien verfügbar sind, wurden diese mithilfe von Regressionsgleichungen zwischen experimentellen und berechneten r_e -Abständen aus einer früheren Arbeit unserer Gruppe^[80] extrapoliert. Unter den dort verwendeten Basissätzen, die hier ebenfalls abgedeckt werden, liefert 6-311++G** die beste statistische Korrelation für C-C-Abstände mit einem Korrelationskoeffizient R von 0,99995 und einem Standardfehler s von 0,0015 Å. Die Ausgleichsgerade hat die Gleichung

$$r_e^{exp} = 0,9484 \cdot r_e^{calc} + 0,0807 \text{ \AA} \quad (3.1)$$

Für C-H-Bindungen ist der günstigste Basissatz 6-311G** mit $R = 0,99612$, $s = 0,0013 \text{ \AA}$ und der Regressionsgleichung

$$r_e^{exp} = 0,8599 \cdot r_e^{calc} + 0,1541 \text{ \AA} \quad (3.2)$$

Mit diesen beiden Gleichungen wurden die Abstandswerte für **5** und **6** in Tabelle 3.1 berechnet.

Tabelle 3.1. Den NMR-Rechnungen zugrunde gelegte experimentelle und extrapolierte r_e -Abstände und -Winkel (in Klammern die Fehlergrenze, wenn in der Quelle angegeben).

| Verb. | r_{CH} [Å] | r_{CC} [Å] | α_{XCH} [°] | α_{CCC} [°] |
|-------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--|--------------------|
| 1 ^a | 1,0862(12) | | tetrahedral | |
| 2 ^b | 1,0877(50) | 1,5280(30) | HCH 107,31(50) | |
| 3 ^c | 1,081(2) | 1,334(2) | HCH 117,37(33) | |
| 4 ^d | 1,0608 | 1,2031 | linear | |
| 5 ^{e,f} | C ¹ H ['] 1,0882 | | C ² C ¹ H ['] 111,36 | 112,77 |
| | C ¹ H ^{''} 1,0890 | 1,5297 | C ² C ¹ H ^{''} 111,05 | |
| | C ² H ² 1,0894 | | C ¹ C ² H ² 109,38 | |
| 6 ^{e,h} | C ¹ H ¹ 1,0805 | C ¹ C ² 1,3359 | C ² C ¹ H ¹ 121,55 | 123,89 |
| | C ¹ H ² 1,0788 | C ² C ³ 1,4723 | C ² C ¹ H ² 121,35 | |
| | C ² H ³ 1,0817 | | C ¹ C ² H ³ 116,58 | |
| 7 ^g | 1,0802(20) | 1,3914(10) | hexagonal | |

^a Lit.^[75]; ^b Lit.^[76]; ^c Lit.^[77]; ^d Lit.^[78]; ^e extrapoliert; ^f H['] in der C-C-C-Ebene, H^{''} außerhalb der Ebene; ^g Lit.^[79]; ^h H¹ cis-ständig zur Vinylgruppe, H² trans.

3.4 Berechnung der chemischen Verschiebungen

3.4.1 Absolute Abschirmungen und relative Verschiebungen

Nachdem in Abschnitt 2.5 das Verfahren zur quantenchemischen Berechnung von Abschirmungen beschrieben wurde, bleibt eine Frage: Sollen diese absoluten Abschirmungen, deren Nullpunkt die Resonanzfrequenz des nackten Kerns ist, betrachtet werden, oder besser relative chemische Verschiebungen basierend auf TMS? Letztere sind das übliche Ergebnis von NMR-Experimenten und daher die natürliche Wahl für praktische Chemiker, die berechnete Werte als Referenz oder zur Vorhersage verwenden wollen. Doch nur Erstere können durch ab initio Rechnungen direkt erhalten werden. Die Umrechnung in relative Verschiebungen durch Subtraktion von den Abschirmungen des Standards TMS erfordert zunächst natürlich die Berechnung jener, und zwar mit derselben Methode und demselben Basissatz. Es ergibt sich ein gewisser Vorteil durch sich aufhebende Fehler^[81], doch der Effekt ist nicht besonders systematisch und abhängig von der verwendeten TMS-Geometrie. Daher stellt eine hohe Genauigkeit der Abschirmungen selbst ein lohnendes Ziel dar.

Prinzipiell ist die Wahl des Standards beliebig, problemlos lässt sich auch die Abschirmung von Methan zur Berechnung relativer Verschiebungen verwenden. Dies hat verschiedene Vorteile. Zum einen ist die Berechnung von Methan sehr viel weniger

aufwendig als die von TMS, was den Einsatz größerer Basissätze ermöglicht. Auch ist Silizium nicht in jedem Basissatz definiert. Zum anderen ist für Methan im Gegensatz zu TMS eine experimentelle r_e -Geometrie verfügbar. Der Nachteil ist, dass die sich ergebenden Verschiebungswerte nicht direkt mit experimentellen Spektren verglichen werden können.

3.4.2 Berechnung des Standards TMS

Um chemische Verschiebungen zu erhalten, die einfacher mit experimentellen Daten zu vergleichen sind als absolute Abschirmungen, wurden die Abschirmungen von Tetramethylsilan (TMS) mit allen verwendeten Pople'schen Basissätzen im HF-Ansatz berechnet. Dabei wurde die Geometrie von TMS im jeweiligen Basissatz optimiert. Die Ergebnisse sind folgend in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Tabelle 3.2. Hartree-Fock-berechnete absolute Abschirmungen von Kohlenstoff und Wasserstoff in TMS und optimierte Geometrien für die 17 in dieser Arbeit angewandten Pople-Basissätze.

| Basissatz | σ_C [ppm] | σ_H [ppm] | r_{SiC} [Å] | r_{CH} [Å] | α_{SiCH} [°] |
|------------|------------------|------------------|---------------|--------------|---------------------|
| STO-3G | 249,4485 | 33,7573 | 1,8640 | 1,0821 | 111,4003 |
| STO-6G | 251,8526 | 34,1850 | 1,8578 | 1,0770 | 111,3952 |
| 3-21G | 214,6567 | 33,8334 | 1,9183 | 1,0866 | 111,0370 |
| 6-31G | 208,2360 | 33,6781 | 1,9173 | 1,0854 | 111,0441 |
| 6-31G* | 201,7285 | 32,9035 | 1,8938 | 1,0874 | 111,4620 |
| 6-31+G* | 201,8459 | 32,8190 | 1,8936 | 1,0879 | 111,4759 |
| 6-31++G* | 202,1032 | 32,8185 | 1,8934 | 1,0880 | 111,4783 |
| 6-31G** | 203,1555 | 32,3358 | 1,8926 | 1,0873 | 111,3708 |
| 6-31+G** | 203,1713 | 32,2849 | 1,8927 | 1,0872 | 111,3807 |
| 6-31++G** | 203,5056 | 32,2918 | 1,8925 | 1,0873 | 111,3775 |
| 6-311G | 203,5439 | 33,6399 | 1,9038 | 1,0828 | 111,0421 |
| 6-311G* | 195,9890 | 32,8505 | 1,8891 | 1,0863 | 111,5494 |
| 6-311+G* | 195,9349 | 32,7994 | 1,8893 | 1,0865 | 111,5503 |
| 6-311++G* | 196,1500 | 32,7887 | 1,8896 | 1,0865 | 111,5438 |
| 6-311G** | 196,2165 | 32,4875 | 1,8882 | 1,0874 | 111,3161 |
| 6-311+G** | 195,9187 | 32,4645 | 1,8882 | 1,0875 | 111,3125 |
| 6-311++G** | 196,1819 | 32,4549 | 1,8884 | 1,0875 | 111,3098 |

Auf Berechnungen mit weiteren Basissätzen und Methoden wurde verzichtet, da die Geometrieoptimierung in verschiedenen Basissätzen natürlich verschiedene Geometrien liefert (siehe Abschnitt 3.2), wodurch die auf dieser Grundlage berechneten Abschirmungen nicht nur vom Basissatz der GIAO-Rechnung, sondern sekundär auch von der Geometrie

abhängen. Diese zusätzliche Schwierigkeit bei der Interpretation damit abgeleiteter relativer Verschiebungen rechtfertigt nicht den recht erheblichen Rechenaufwand für das siliziumhaltige TMS.^x

3.4.3 Einfluss der Nullpunktsschwingung

Die Elektronenverteilung um einen Atomkern in einem Molekül und daraus folgend Abschirmung und chemische Verschiebung hängen außer vom elektronischen Zustand auch von Molekülschwingungen ab.^{[82][83]} Bei Raumtemperatur sind zwar gewöhnlich keine Schwingungen angeregt, doch bleibt nach Heisenberg die Nullpunktsschwingung, deren Energie um $\frac{1}{2} h\nu$ über dem Minimum der Potentialkurve liegt. Das Molekül hat in diesem Zustand auch nicht die r_e -Geometrie. Ein großer Teil des Schwingungseffekts lässt sich daher durch Korrektur der Molekülgeometrie^[84] bzw. Verwendung einer experimentellen Geometrie, welche die Nullpunktsschwingung quasi enthält, z. B. r_a^0 oder r_z , erfassen.^[83]

Die mit GAUSSIAN durchführbaren NMR-Berechnungen geschehen am ruhenden, starren Molekül am Potentialminimum, während experimentelle Messungen nur an realen, schwingenden Molekülen möglich sind. Die von der Rechnung gelieferten Abschirmungen sind also als σ_e zu bezeichnen, die experimentellen Werte als σ_0 . Diese beiden Größen sind streng genommen nicht miteinander vergleichbar. Zur Kompensation des Effekts kann zum einen die Rechenmethode zur Einbeziehung der Schwingung modifiziert werden,^[85] zum anderen können entweder die berechneten^[86] oder die gemessenen Abschirmungen korrigiert werden.

3.4.4 Bezug auf experimentelle Daten

Will man die Qualität berechneter Abschirmungen oder Verschiebungen beurteilen, ist zum einen die Betrachtung theoretischer Kriterien möglich, wie z. B. die Verwendung adäquater Rechenmethoden oder die Berücksichtigung der in den vorigen Abschnitten beschriebenen Einflüsse, zum anderen der Vergleich mit berechneten Werten anderer Entstehung oder Herkunft. Die wichtigste Herangehensweise dürfte jedoch der Vergleich mit dem Experiment sein. Hierbei ist natürlich auf die Qualität der Messwerte zu achten, also auf möglichst genaue Messung und gleichbleibende Messbedingungen. Da Abschirmungen gewöhnlich an isolierten Molekülen im Vakuum berechnet werden, sind diesem Zustand möglichst ähnliche Messbedingungen vorzuziehen, d. h. Messungen in der Gasphase.

x Für eine andere Untersuchung der Arbeitsgruppe wurden später noch Werte für die 17 Pople-Basissätze in B3LYP sowie einige weitere Kombinationen berechnet, jedoch wegen des erwähnten Nachteils nicht in die vorliegende Arbeit einbezogen. Die Werte finden sich im Anhang (Abschnitt 8.3).

3.5 Experimentelle NMR-Messungen

3.5.1 Gasphasen-NMR-Messungen

In Zusammenarbeit mit Herrn Holger Fischer aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Klaus Albert wurden von den Kohlenwasserstoffen **1** bis **7** Gasphasen-¹H-NMR-Spektren aufgenommen, was in einer gemeinsamen Publikation^[87] im Einzelnen beschrieben ist.

Gasphasen-¹³C-Spektren konnten mit dem verfügbaren Instrumentarium nicht erhalten werden.

3.5.2 NMR-Messungen in Lösung

Für die Routine-NMR-Messungen gelöster Substanzen wurden die reinen Gase **1** bis **6** mittels einer langen Edelstahlkanüle etwa zwei Minuten lang unmittelbar in das Lösungsmittel im NMR-Röhrchen eingeleitet. Die Lösungen der Gase sowie die Lösung von Benzen (**7**) in CDCl₃ wurden mit einem Bruker AC 250 Spektrometer bei 297 K mit TMS als internem Standard gemessen.

3.5.3 Zusammenstellung der experimentellen Abschirmungen und Verschiebungen

Während für die gewählten Moleküle außer Butadien absolute Kohlenstoff-Abschirmungen in der Gasphase aus der Literatur bekannt sind,^[88] gibt es keine entsprechenden Werte für Wasserstoff. Diese müssen daher mithilfe der Gl. 2.3 aus chemischen Verschiebungen abgeleitet werden. Umgekehrt wurden die chemischen Verschiebungen von Kohlenstoff aus den absoluten Abschirmungen gewonnen. Tabelle 3.3 gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Abschirmungen und Verschiebungen.

Tabelle 3.3. Experimentelle chemische Verschiebungen δ und absolute Abschirmungen σ in der Gasphase sowie chemische Verschiebungen in CDCl_3 (in ppm, Verschiebungen gegen TMS).

| Verb. | Gruppe | δ_H^a (Gasphase) | δ_H^b (CDCl_3) | σ_C (Gasphase) | δ_C (Gasphase) | δ_C^c (CDCl_3) |
|----------|---------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|--------------------------|--|-------------------------------------|
| 1 | | 0,14 | 0,22 | 195,1 ^d | -7,0 ^g | -1,8 ^k |
| 2 | | 0,88 | 0,86 | 180,9 ^d | 7,2 ^g | 6,69 |
| 3 | | 5,31 | 5,41 | 64,5 ^d | 123,6 ^g | 122,96 |
| 4 | | 1,46 | 1,909 ^a | 117,2 ^d | 70,9 ^g | 71,78 ^m |
| 5 | CH ₃ | 0,93 | 0,90 | 170,8 ^e | 17,31 ^e 15,6 ^h | 16,21 |
| | CH ₂ | 1,38 | 1,33 | 169,1 ^e | 18,96 ^e 15,74 ^h | 16,46 |
| 6 | H ² | 4,98 | 5,11 | -- | -- | -- |
| | H ¹ / C ¹ | 5,11 | 5,22 | 74,5 ^f | 113,6 ⁱ | 117,51 |
| | H ³ / C ² | 6,34 | 6,35 | 50,8 ^f | 137,3 ⁱ | 137,71 |
| 7 | | 7,24 | 7,344 ^a | 57,2 ^d | 130,9 ^g | 128,40 ^m |

^a Lit.^[87], 400 MHz; ^b Lit.^[87], 250 MHz; ^c Lit.^[87], 62,5 MHz; ^d Lit.^[88]; ^e abgeleitet aus Lit.^[89]; ^f abgeleitet aus Lit.^[90]; ^g abgeleitet aus Lit.^[88]; ^h alternative Werte aus Lit.^[91]; ⁱ Lit.^[90]; ^k Lit.^[92], in Cyclohexan, dort referenziert auf Benzen, welches mit 129 ppm im Tieffeld von TMS angegeben wird; ^m Lit.^[87], 100 MHz.

4 Methoden- und Basissatzabhängigkeit

4.1 Verwendete Methoden und Basissätze

Der Großteil der Rechnungen wurde mit dem Ein-Determinanten-Modell „Restricted Hartree-Fock“ (HF)^[3] ausgeführt. Dabei wurde eine Auswahl von insgesamt 17 Pople'schen Standardbasissätzen eingesetzt, nämlich die Minimalbasen STO-3G und STO-6G^[40] sowie die split-valence-Basissätze 3-21G,^[93] 6-31G^[41] und 6-311G,^[94] wobei die beiden Letzteren noch durch alle Kombinationen von Polarisations- (*)^[42] und diffusen (+) Funktionen^[43] sowohl an Kohlenstoff als auch an Wasserstoff (**, ++) erweitert wurden. Weiterhin wurden Dunning's „correlation consistent polarized valence“-Basissätze cc-pVnZ^[47] mit n (der Zahl der ζ -Exponenten) von zwei bis fünf (gekennzeichnet durch D, T, Q und 5) angewendet und zwar sowohl ohne als auch mit Augmentierung durch diffuse Funktionen (durch „aug“ gekennzeichnet). Testweise wurden für Methan und Ethin auch HF-Rechnungen mit dem cc-pV6Z-Basissatz durchgeführt, aufgrund des enormen Rechenaufwands aber auf die Einbeziehung desselben in die Untersuchung verzichtet.

In vielen einschlägigen Arbeiten werden Methoden bevorzugt, welche über HF hinaus die Elektronenkorrelation berücksichtigen. Besonders die DFT-Methode mit dem Hybridfunktional B3LYP^[95] wird vielfach eingesetzt. Doch laut Cheeseman und Mitarbeitern^[67] und wie auch im Handbuch zu GAUSSIAN 98^[96] angegeben, liefert DFT keine systematisch besseren NMR-Ergebnisse als HF, außer bei Verwendung großer Basissätze.

Um diese Aussage zu überprüfen und zu ermitteln, ob HF im Vergleich mit aufwendigeren Methoden tatsächlich in der Lage ist, NMR-Verschiebungen von ausreichender Qualität zu liefern, wurde auch die B3LYP-Methode in die Untersuchung einbezogen, ebenso der Post-HF-Ansatz MP2,^[12] welcher eine Störungsrechnung zweiter Ordnung für Korrelationseffekte darstellt. Der Grund, HF zu bevorzugen, ist sein geringer Rechenaufwand. Denn damit die GIAO-Methode ein Standardinstrument mit breiter Akzeptanz auch durch praktische Chemiker werden kann, vor allem zur schnellen Kontrolle von gemessenen Spektren, sollte eine Methode empfohlen werden können, die so wenig aufwendig wie möglich und so komplex wie nötig ist, dabei vorteilhafterweise eine, die in Standard-Programmpaketen allgemein verfügbar ist.

Für die B3LYP- und MP2-Methoden wurde nur ein kleinerer Satz von Poples Basissätzen ausgewählt, doch so, dass alle absehbaren Effekte abgedeckt sind. Basissätze der Dunning-Reihe wurden auf der B3LYP-Ebene bis aug-cc-pV5Z angewendet. Auf der MP2-Ebene wurde der jeweils größte anwendbare Basissatz durch die vorhandenen Computerressourcen begrenzt, nämlich maximal aug-cc-pVQZ für **1 - 6** und cc-pVQZ für **7**.

Bei den B3LYP-Berechnungen von Benzen trat ein Effekt ein, der bei einigen Basissätzen dazu führte, dass nicht je sechs gleiche ^1H - und ^{13}C -Abschirmungen resultierten, sondern die Atome in 1- und 4-Stellung einen mehr oder weniger abweichenden Wert zeigten. Dieser Effekt war bei kleinen Basissätzen nicht sichtbar und wurde mit zunehmender Basissatzgröße stärker. Besonders ausgeprägt war er bei den größeren augmentierten Dunning-Basissätzen. Der Grund für diesen Effekt liegt in der Art der Berechnung der Dichtefunktionalmethoden, die die Elektronendichte punktuell numerisch berechnen. Dazu wird ein sogenanntes „grid“ von Gitterpunkten verwendet, dessen Dichte und Geometrie festgelegt ist. Anscheinend passt dieses Gitter schlecht zur hexagonalen Geometrie von Benzen. Durch Verwendung feinerer Grids („ultrafine“) konnte die Differenz der Abschirmungen verringert, teilweise sogar zum Verschwinden gebracht werden. In den anderen Fällen wurden die Abschirmungswerte gemittelt, was nach Aussage des GAUSSIAN-Supports nicht zu Verzerrungen führt.

4.2 Nullpunktsschwingungskorrigierte Abschirmungen

Wie in Kapitel 3.4.3 dargelegt, erhält man durch GIAO-Rechnung Abschirmungen in der Gleichgewichtsgeometrie, durch experimentelle Messung jedoch Abschirmungen von Molekülen im realen Zustand, d. h. mit mindestens der Nullpunktsschwingung. Zum exakten Vergleich müssen die einen oder die anderen Abschirmungen um den Beitrag dieser Nullpunktsschwingung korrigiert werden. Hier wurden der Einfachheit halber die wenigen experimentellen Werte der Tabelle 3.3 mithilfe der von Ruud et al.^[86] bestimmten Korrekturwerte zu σ_e^{exp} umgerechnet. Diese Werte sind in der folgenden Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1. Korrektur der experimentellen Gasphasen-Abschirmungen der Tabelle 3.3 mit $\Delta\sigma_{ZPV}$ zu experimentellen σ_e -Werten.

| Verb. | Gruppe | ^1H | | | ^{13}C | | |
|-------|---------------------------------|---------------------|------------------------|------------------|-----------------|------------------------|------------------|
| | | σ_0^a | $\Delta\sigma_{ZPV}^c$ | σ_e^{exp} | σ_0^d | $\Delta\sigma_{ZPV}^c$ | σ_e^{exp} |
| 1 | | 30,611 ^b | 0,59 | 31,201 | 195,1 | 3,20 | 198,30 |
| 2 | | 29,865 | 0,67 | 30,535 | 180,9 | 3,95 | 184,85 |
| 3 | | 25,439 | 0,52 | 25,959 | 64,5 | 4,79 | 69,29 |
| 4 | | 29,289 | 0,76 | 30,049 | 117,2 | 4,44 | 121,64 |
| 5 | C ¹ H ¹ | 29,818 | 0,69 | 30,508 | 170,8 | 4,26 | 175,06 |
| | C ¹ H ² | | | | | | |
| | C ² H | 29,370 | 0,70 | 30,070 | 169,1 | 5,22 | 174,32 |
| 6 | H ¹ / C ¹ | 25,637 | 0,42 | 26,057 | 74,5 | 5,92 | 80,40 |
| | H ² / C ² | 25,772 | 0,47 | 26,242 | 50,8 | 4,13 | 54,90 |
| | H ³ | 24,410 | 0,54 | 24,950 | | | |
| 7 | | 23,512 | 0,38 | 23,892 | 57,2 | 3,37 | 60,57 |

^a berechnet aus Verschiebungen (δ) mit der Methan-Abschirmung von ^b Lit.^[97]; ^c Lit.^[86]; ^d Lit.^[88]

4.3 Statistische Auswertung

Zur Beurteilung der Qualität der berechneten Werte in Bezug auf die experimentellen Daten ist es nicht hinreichend, einzelne Werte miteinander zu vergleichen, also einfach Differenzen zwischen Rechnung und Experiment zu betrachten, da Übereinstimmungen zufällig sein können. Die einfachste Form der Auswertung ist die Mittelung der Abweichungen der Verschiebungen über alle betrachteten Moleküle, dabei sinnvollerweise der Absolutwerte

$$\Delta\delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\delta_i^{exp} - \delta_i^{calc}| \quad (4.1)$$

Entsprechend werden natürlich auch die Abschirmungen σ behandelt.

Ein weiter fortgeschrittener Ansatz ist die lineare Regression, auch bekannt als Gauß'sche Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Sie liefert Ausgleichsgeraden der Form

$$\delta^{exp} = m \cdot \delta^{calc} + b \quad (4.2)$$

mit der Steigung m und dem Achsenabschnitt b .

Die Qualität dieser Anpassung, d. h. wie gut die Werte auf einer Geraden liegen, wird durch den Korrelationskoeffizienten

$$R = \frac{1}{nS_xS_y} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \quad (4.3)$$

ausgedrückt. Dabei sind \bar{x} und \bar{y} die Mittelwerte und S_x und S_y die Standardabweichungen der x - und y -Werte. Ebenfalls als Qualitätsparameter eignet sich der Standardfehler (auch Standardabweichung der Regression genannt)

$$s = \sqrt{\frac{1}{n(n-2)} \cdot \left[n \sum y^2 - (\sum y)^2 - \frac{[n \sum xy - \sum x \sum y]^2}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \right]} \quad (4.4)$$

In den beiden vorstehenden Formeln stehen x für δ^{calc} und y für δ^{exp} , bzw. σ^{calc} und σ^{exp} .

Der Korrelationskoeffizient und der Standardfehler sind beide Indikatoren der Präzision, während die Steigung und der Achsenabschnitt die Genauigkeit anzeigen. Präzision bedeutet dabei die Übereinstimmung der betrachteten Stichprobe mit einer bestimmten Regel, nicht notwendigerweise der richtigen. Genauigkeit ist dagegen die Richtigkeit der Stichprobe, die Nähe zum erwarteten Wert, sagt aber nichts über die Streuung der Werte aus. Eine hohe Präzision (engl. precision) bedeutet einen geringen zufälligen Fehler (error) und damit eine gute Reproduzierbarkeit. Eine hohe Genauigkeit (engl. accuracy) oder Richtigkeit (trueness, accuracy of the mean) bedeutet einen geringen systematischen Fehler (bias).^{[98][99]}

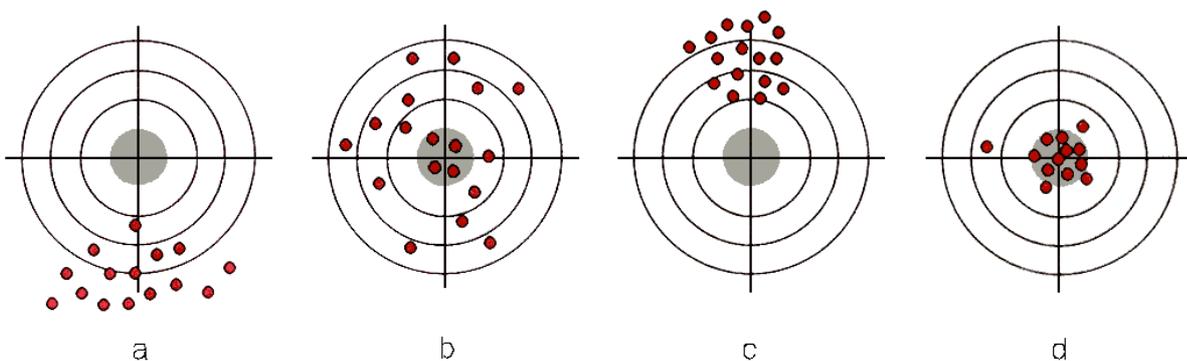


Abbildung 4.1: Veranschaulichung von Genauigkeit und Präzision anhand von Zielscheiben:

- a) ungenau und unpräzise (großer systematischer und großer zufälliger Fehler);
- b) genau, aber unpräzise (kleiner systematischer, großer zufälliger Fehler);
- c) präzise, aber ungenau (kleiner zufälliger, großer systematischer Fehler);
- d) genau und präzise (kleiner systematischer und kleiner zufälliger Fehler).

Berechnete Werte zeigen naturgemäß keinen zufälligen Fehler. Da die prinzipielle Tauglichkeit der Quantenmechanik und des GIAO-Ansatzes zur Berechnung von NMR-Abschirmungen nicht in Frage steht, beruht eine Streuung der berechneten Werte auf der mehr oder weniger guten Fähigkeit des verwendeten Modells, hier der quantenmechanischen Methode und des Basissatzes, zur Wiedergabe der Elektronenverteilung der verschiedenen Moleküle. Diese Fähigkeit ist gewöhnlich recht gut und vor allem für unterschiedliche Moleküle gleichbleibend. Die Linearität der Korrelation mit experimentellen Werten hängt damit hauptsächlich von der Qualität der Messwerte ab und wenig von der Art der Berechnung. Bei guten Messwerten wie den in dieser Arbeit verwendeten erhält man also immer eine gute Linearität, eine hohe Präzision.

Daher ist das wichtigste Qualitätskriterium die Genauigkeit, hier die Nähe der Steigung zu eins und des Achsenabschnitts zu null. Dabei ist die Steigung von größerem Nutzen, da eine Steigung nahe eins zu Verschiebungs-Vorhersagen von zumindest gleichbleibender Qualität über den gesamten Definitionsbereich führt. Nur in diesem Fall kann der Achsenabschnitt als additiver Korrekturfaktor verwendet werden. In Kombination mit einer abweichenden Steigung bedeutet ein kleiner Achsenabschnitt nicht notwendigerweise kleine Abweichungen innerhalb des interessierenden Bereichs, da der Ursprung weit außerhalb desselben liegen kann. Dies ist der Fall bei Abschirmungen, deren Nullpunkt durch den nackten Kern definiert ist, einem Zustand, der weit abseits des experimentell zugänglichen Bereichs liegt.

Wie bereits erwähnt, gibt es sowohl auf experimenteller Seite als auch im Bereich der Rechnung mehrere unterschiedliche Größen, die zur statistischen Auswertung korreliert werden können. Im Folgenden werden zunächst absolute Abschirmungen σ_e^{calc} , wie sie durch die GIAO-Rechnung direkt erhalten werden, behandelt, und zwar getrennt für Wasserstoff- und Kohlenstoff-Kerne. In beiden Kapiteln werden die Abschirmungen zuerst mit experimentellen Gasphasen-Abschirmungen σ_0^{exp} aus Tabelle 3.3, sodann mit den schwingungskorrigierten experimentellen Abschirmungen σ_e^{exp} aus Tabelle 4.1 korreliert. Anschließend folgt die Auswertung der Basissatzabhängigkeit der berechneten chemischen Verschiebungen δ^{calc} mit experimentellen Werten δ^{exp} , wiederum getrennt für ^1H und ^{13}C . Schließlich werden auch noch lineare Regressionen der methanbezogenen chemischen Verschiebungen mit abgeleiteten experimentellen Werten untersucht.

4.4 Basissatzabhängigkeit der absoluten ¹H-Abschirmungen

Zunächst wurden mit allen gewählten Methoden und Basissätzen die absoluten Abschirmungen der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome aller Moleküle berechnet. GIAO-Rechnungen mit GAUSSIAN liefern grundsätzlich die Abschirmungen aller Atome der Eingabedatei simultan, doch werden hier die Ergebnisse für Wasserstoff und Kohlenstoff zunächst getrennt besprochen. Die Abschirmungen (die in keiner Relation zu TMS stehen) wurden grafisch charakterisiert und mittels der besprochenen linearen Regression statistisch ausgewertet.

4.4.1 Zahlenwerte und Charakterisierung

Tabelle 4.2 listet die mit der HF-Methode erhaltenen Abschirmungen der verschiedenen Wasserstoffatome der untersuchten Moleküle auf, die Tabellen 4.3 und 4.4 enthalten die entsprechenden Werte der MP2- und der B3LYP-Methode. Die jeweils letzten Zeilen der Tabellen enthalten die Spannweiten zwischen den höchsten und niedrigsten Werten des jeweiligen Moleküls, d. h. die Breite der Streuung über die eingesetzten Basissätze.

Wie in Abschnitt 3.2 bereits erwähnt sind die je drei Wasserstoffatome an C¹ und C³ von Propan bei der angenommenen gestaffelten C_{2v}-Geometrie nicht äquivalent. Zum Vergleich der berechneten und experimentellen Werte wurden Erstere gewichtet gemittelt.

Die absoluten ¹H-Abschirmungen der Tabellen 4.2 bis 4.4, grafisch veranschaulicht in Abbildung 4.2, zeigen für jede der drei angewandten Methoden eine ausgeprägte Abhängigkeit vom eingesetzten Basissatz. Im Allgemeinen fallen die Werte mit größeren Basissätzen ab, doch sind alle berechneten *r_e*-basierten Abschirmungen (σ_e^{calc}) größer als die experimentellen σ_0 -Werte. Die Werte einzelner Protonen differieren um bis zu 2 ppm, über die drei Methoden sogar um 2,5 ppm, doch der Verlauf der Werte^{xi} ist für alle Protonen recht ähnlich.

Auffallend ist der starke Effekt der Polarisationsfunktionen. Besonders deutlich ist dies bei HF mit Pople-Basissätzen, wo die Werte bei Einbeziehung der Polarisation an Kohlenstoff (*) und an Wasserstoff (***) in Stufen abfallen, während innerhalb dieser Stufen die diffusen Funktionen nur einen geringen Effekt zeigen. Der Unterschied zwischen den 6-31G- und 6-311G-Reihen ist vernachlässigbar. Ein abfallender Trend der Abschirmungen bei Addition von mehr Polarisationsfunktionen zeigt sich ebenso in der Dunning-Basissatz-Reihe und auf MP2- und B3LYP-Niveau, und auch hier haben diffuse Funktionen nur geringen Einfluss.

xi Von Kurven kann streng genommen nicht gesprochen werden, da die Ordinate von den diskreten Basissätzen gebildet wird, die weder äquidistant sind noch Zwischenwerte besitzen.

Tabelle 4.2. Mit HF berechnete ^1H -Abschirmungen σ_e^{calc} .

| Basissatz | Methan | Ethan | Ethen | Ethin | Propan | | Butadien | | | Benzen |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|
| | | | | | H ¹ _{av} | H ² | H ² | H ¹ | H ³ | |
| STO-3G | 32,762 | 32,745 | 27,411 | 31,128 | 32,714 | 32,710 | 27,561 | 27,716 | 26,732 | 25,684 |
| STO-6G | 32,983 | 32,958 | 27,530 | 31,352 | 32,922 | 32,902 | 27,697 | 27,844 | 26,828 | 25,790 |
| 3-21G | 32,995 | 32,736 | 27,370 | 31,371 | 32,679 | 32,496 | 27,847 | 27,787 | 26,924 | 26,027 |
| 6-31G | 32,919 | 32,546 | 27,141 | 31,350 | 32,487 | 32,221 | 27,713 | 27,612 | 26,457 | 25,646 |
| 6-31G* | 32,294 | 31,853 | 27,018 | 30,850 | 31,818 | 31,496 | 27,526 | 27,416 | 26,243 | 25,189 |
| 6-31+G* | 32,276 | 31,788 | 26,902 | 30,709 | 31,751 | 31,422 | 27,447 | 27,235 | 25,880 | 25,034 |
| 6-31++G* | 32,260 | 31,783 | 26,913 | 30,730 | 31,743 | 31,432 | 27,467 | 27,244 | 25,871 | 25,029 |
| 6-31G** | 31,738 | 31,346 | 26,364 | 30,462 | 31,323 | 31,012 | 26,883 | 26,748 | 25,651 | 24,580 |
| 6-31+G** | 31,721 | 31,304 | 26,248 | 30,307 | 31,273 | 30,990 | 26,799 | 26,572 | 25,308 | 24,432 |
| 6-31++G** | 31,720 | 31,302 | 26,254 | 30,312 | 31,271 | 30,985 | 26,806 | 26,575 | 25,312 | 24,427 |
| 6-311G | 32,821 | 32,405 | 27,177 | 31,093 | 32,352 | 32,040 | 27,715 | 27,641 | 26,469 | 25,635 |
| 6-311G* | 32,184 | 31,699 | 26,917 | 30,860 | 31,667 | 31,362 | 27,400 | 27,256 | 26,057 | 25,044 |
| 6-311+G* | 32,160 | 31,671 | 26,828 | 30,786 | 31,642 | 31,327 | 27,374 | 27,155 | 25,821 | 24,945 |
| 6-311++G* | 32,173 | 31,676 | 26,843 | 30,806 | 31,644 | 31,327 | 27,376 | 27,174 | 25,815 | 24,955 |
| 6-311G** | 31,872 | 31,463 | 26,508 | 30,656 | 31,433 | 31,175 | 26,995 | 26,830 | 25,688 | 24,675 |
| 6-311+G** | 31,863 | 31,447 | 26,438 | 30,583 | 31,422 | 31,158 | 26,985 | 26,752 | 25,488 | 24,587 |
| 6-311++G** | 31,868 | 31,449 | 26,451 | 30,595 | 31,421 | 31,154 | 26,982 | 26,772 | 25,488 | 24,598 |
| cc-pVDZ | 31,641 | 31,279 | 26,339 | 30,378 | 31,247 | 31,032 | 26,824 | 26,683 | 25,632 | 24,559 |
| cc-pVTZ | 31,623 | 31,217 | 26,251 | 30,329 | 31,188 | 30,922 | 26,724 | 26,593 | 25,360 | 24,372 |
| cc-pVQZ | 31,573 | 31,160 | 26,184 | 30,292 | 31,128 | 30,860 | 26,649 | 26,520 | 25,244 | 24,265 |
| cc-pV5Z | 31,541 | 31,128 | 26,141 | 30,253 | 31,098 | 30,830 | 26,617 | 26,469 | 25,179 | 24,220 |
| cc-pV6Z ^a | 31,527 | | | 30,237 | | | | | | |
| aug-cc-pVDZ | 31,719 | 31,269 | 26,248 | 30,357 | 31,230 | 30,979 | 26,732 | 26,590 | 25,329 | 24,426 |
| aug-cc-pVTZ | 31,619 | 31,207 | 26,218 | 30,314 | 31,177 | 30,910 | 26,695 | 26,548 | 25,254 | 24,311 |
| aug-cc-pVQZ | 31,572 | 31,156 | 26,170 | 30,282 | 31,125 | 30,856 | 26,645 | 26,493 | 25,199 | 24,247 |
| aug-cc-pV5Z | 31,541 | 31,128 | 26,138 | 30,250 | 31,098 | 30,830 | 26,613 | 26,464 | 25,170 | 24,214 |
| Spannweite | 1,455 | 1,830 | 1,392 | 1,121 | 1,825 | 2,073 | 1,234 | 1,380 | 1,754 | 1,813 |

^a nur für Methan und Ethin berechnet, bei Spannweite und Statistik nicht berücksichtigt

Tabelle 4.3. Mit MP2 berechnete ¹H-Abschirmungen σ_e^{calc} .

| Basissatz | Methan | Ethan | Ethen | Ethin | Propan | | Butadien | | | Benzen |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|
| | | | | | H ¹ _{av} | H ² | H ² | H ¹ | H ³ | |
| 6-31G | 32,607 | 32,109 | 27,535 | 31,388 | 32,011 | 31,668 | 27,940 | 27,833 | 26,821 | 25,784 |
| 6-31G* | 31,885 | 31,307 | 26,827 | 30,521 | 31,228 | 30,798 | 27,192 | 27,128 | 26,014 | 24,738 |
| 6-31G** | 31,645 | 31,121 | 26,528 | 30,411 | 31,054 | 30,653 | 26,904 | 26,804 | 25,755 | 24,448 |
| 6-31++G** | 31,616 | 31,051 | 26,353 | 30,209 | 30,978 | 30,598 | 26,763 | 26,577 | 25,379 | 24,237 |
| 6-311G | 32,527 | 31,958 | 27,480 | 31,180 | 31,865 | 31,480 | 27,845 | 27,768 | 26,728 | 25,674 |
| 6-311G* | 31,839 | 31,187 | 26,662 | 30,495 | 31,104 | 30,678 | 27,015 | 26,901 | 25,746 | 24,531 |
| 6-311G** | 31,779 | 31,212 | 26,563 | 30,550 | 31,132 | 30,772 | 26,916 | 26,778 | 25,678 | 24,443 |
| 6-311++G** | 31,769 | 31,194 | 26,485 | 30,474 | 31,110 | 30,750 | 26,878 | 26,700 | 25,484 | 24,339 |
| cc-pVDZ | 31,514 | 31,007 | 26,386 | 30,246 | 30,930 | 30,613 | 26,746 | 26,634 | 25,622 | 24,360 |
| cc-pVTZ | 31,429 | 30,874 | 26,144 | 30,191 | 30,792 | 30,428 | 26,503 | 26,396 | 25,194 | 23,981 |
| cc-pVQZ | 31,318 | 30,748 | 25,985 | 30,094 | 30,662 | 30,286 | 26,342 | 26,242 | 24,986 | 23,779 |
| aug-cc-pVDZ | 31,603 | 31,000 | 26,271 | 30,276 | 30,909 | 30,570 | 26,635 | 26,521 | 25,302 | 24,197 |
| aug-cc-pVTZ | 31,412 | 30,840 | 26,073 | 30,158 | 30,755 | 30,384 | 26,446 | 26,327 | 25,045 | 23,878 |
| aug-cc-pVQZ ^a | 31,310 | 30,734 | 25,958 | 30,076 | 30,648 | 30,269 | 26,323 | 26,211 | 24,925 | |
| Spannweite | 1,297 | 1,375 | 1,577 | 1,312 | 1,256 | 1,285 | 1,617 | 1,622 | 1,896 | 1,906 |

^a für Benzen nicht berechnet, bei Spannweite und Statistik nicht berücksichtigtTabelle 4.4. Mit B3LYP berechnete ¹H-Abschirmungen σ_e^{calc} .

| Basissatz | Methan | Ethan | Ethen | Ethin | Propan | | Butadien | | | Benzen |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|
| | | | | | H ¹ _{av} | H ² | H ² | H ¹ | H ³ | |
| 6-31G | 32,616 | 32,058 | 27,017 | 31,565 | 31,971 | 31,555 | 27,573 | 27,468 | 26,357 | 25,636 |
| 6-31G* | 32,130 | 31,497 | 26,771 | 31,132 | 31,432 | 30,942 | 27,279 | 27,200 | 26,041 | 25,102 |
| 6-31G** | 31,679 | 31,065 | 26,139 | 30,694 | 31,012 | 30,516 | 26,662 | 26,556 | 25,437 | 24,480 |
| 6-31++G** | 31,652 | 30,992 | 25,978 | 30,422 | 30,940 | 30,476 | 26,519 | 26,359 | 25,095 | 24,281 |
| 6-311G | 32,638 | 32,027 | 27,089 | 31,349 | 31,941 | 31,531 | 27,574 | 27,520 | 26,402 | 25,639 |
| 6-311G* | 32,177 | 31,471 | 26,726 | 31,053 | 31,404 | 30,952 | 27,206 | 27,085 | 25,872 | 24,961 |
| 6-311G** | 31,911 | 31,252 | 26,308 | 30,870 | 31,190 | 30,765 | 26,793 | 26,652 | 25,492 | 24,568 |
| 6-311++G** | 31,899 | 31,231 | 26,242 | 30,791 | 31,169 | 30,744 | 26,742 | 26,610 | 25,303 | 24,484 |
| cc-pVDZ | 31,500 | 30,895 | 25,996 | 30,490 | 30,840 | 30,423 | 26,490 | 26,385 | 25,303 | 24,383 |
| cc-pVTZ | 31,593 | 30,946 | 25,968 | 30,542 | 30,888 | 30,456 | 26,439 | 26,339 | 25,077 | 24,176 |
| cc-pVQZ | 31,541 | 30,884 | 25,891 | 30,480 | 30,823 | 30,395 | 26,357 | 26,257 | 24,949 | 24,059 |
| cc-pV5Z | 31,502 | 30,849 | 25,845 | 30,442 | 30,791 | 30,362 | 26,321 | 26,206 | 24,880 | 24,010 |
| cc-pV6Z ^a | 31,496 | | | | | | | | | |
| aug-cc-pVDZ | 31,660 | 30,963 | 25,919 | 30,506 | 30,910 | 30,465 | 26,377 | 26,301 | 24,988 | 24,173 |
| aug-cc-pVTZ | 31,592 | 30,929 | 25,923 | 30,494 | 30,867 | 30,434 | 26,411 | 26,296 | 24,961 | 24,088 |
| aug-cc-pVQZ | 31,537 | 30,878 | 25,876 | 30,470 | 30,815 | 30,389 | 26,363 | 26,235 | 24,896 | 24,039 |
| aug-cc-pV5Z | 31,496 | 30,851 | 25,845 | 30,436 | 30,797 | 30,379 | 26,331 | 26,205 | 24,856 | 24,005 |
| Spannweite | 1,142 | 1,209 | 1,244 | 1,143 | 1,180 | 1,193 | 1,254 | 1,316 | 1,546 | 1,634 |

^a nur für Methan berechnet, bei Spannweite und Statistik nicht berücksichtigt

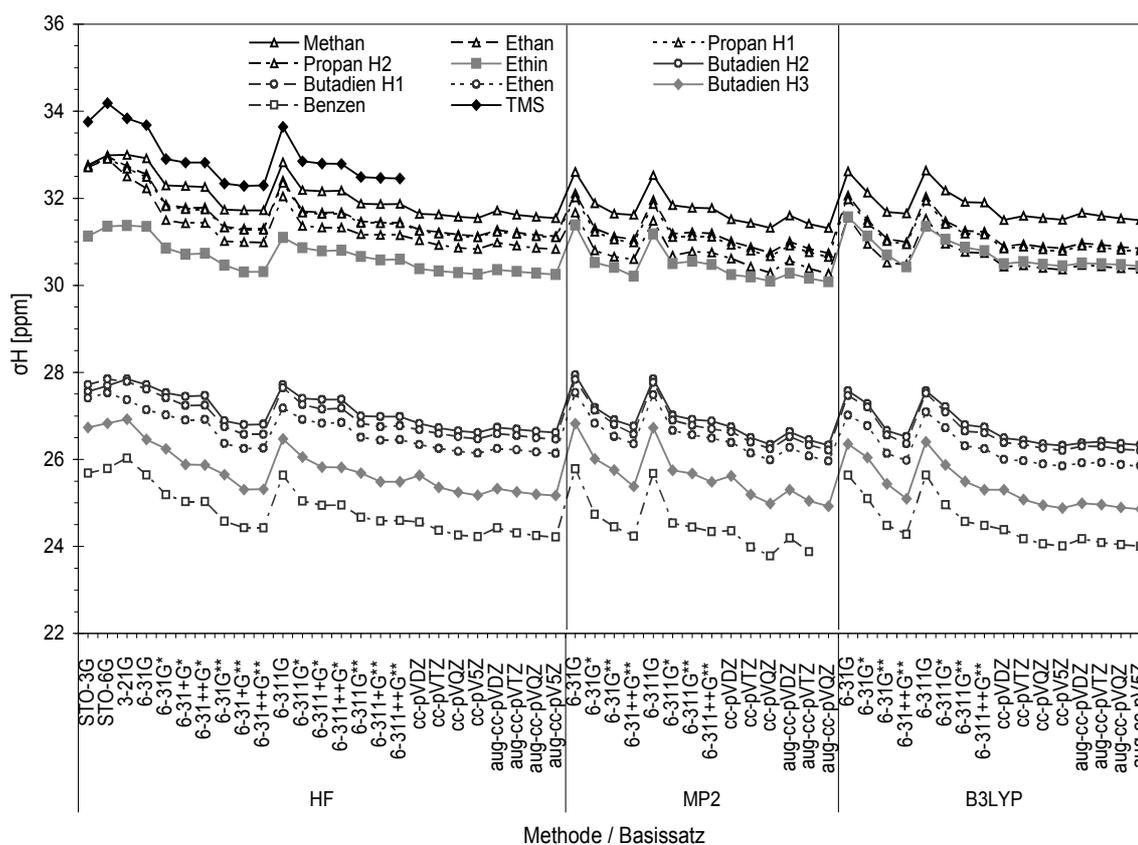


Abbildung 4.2. Absolute Abschirmungen σ_e^{calc} der 10 verschiedenen ^1H -Kerne für alle Methoden und Basissätze sowie von TMS für HF mit Pople-Basissätzen.

4.4.2 Korrelation der berechneten ^1H -Abschirmungen mit experimentellen Abschirmungen

In den Tabellen 4.5, 4.6 und 4.7 sind die in Abschnitt 4.3 beschriebenen statistischen Größen der Korrelationen der berechneten ^1H -Abschirmungen σ_e^{calc} mit experimentellen Abschirmungen σ_0 aus Tabelle 3.3 für die drei eingesetzten Methoden zusammengestellt. Die Kombinationen HF/cc-pV6Z, MP2/aug-cc-pVQZ und B3LYP/cc-pV6Z, für welche nur einzelne Werte berechnet werden konnten, wurden dabei außer Acht gelassen. Die Tabellen enthalten Rangangaben für die jeweils fünf besten Werte innerhalb einer Methode, wobei Rang eins grau hinterlegt ist. Die besten Werte sind dabei die kleinste Abweichung (Gl. 4.1), der größte Korrelationskoeffizient (Gl. 4.3), der kleinste Standardfehler (Gl. 4.4), die Steigung nächst eins und der Achsenabschnitt nächst null. Zur Veranschaulichung sind die Abweichungen, der Standardfehler und die Nähe von Steigung und Achsenabschnitt zu den Idealwerten eins und null in Abbildung 4.3 grafisch aufgetragen.

Die kleinsten Abweichungen $\Delta\sigma_0$ als Ein-Parameter-Indikator der Genauigkeit erhält man in allen Methoden mit den jeweils größten eingesetzten Dunning-Basissätzen, doch sind die Unterschiede innerhalb der Dunning-Serien nicht sehr groß. Die B3LYP-Methode liefert generell die geringsten Abweichungen, wenn auch nicht das absolute Minimum, gefolgt von MP2 und HF.

Die höchste Präzision (die beiden diese anzeigenden Parameter Korrelationskoeffizient R und Standardfehler s laufen immer parallel) zeigen die Rechnungen mit HF/6-311++G*, MP2/aug-cc-pVDZ und B3LYP/6-311G*. Letzterer Basissatz liegt auf Rang zwei bei HF und MP2 mit nur geringfügig schlechteren Werten. Auch die s -Werte ändern sich in den Dunning-Reihen wenig. Insgesamt ist MP2 die präziseste Methode vor B3LYP und mit deutlichem Abstand zu HF.

Die besten Steigungen m resultieren überall mit 6-31G*, doch schon ab Rang zwei verhalten sich die Methoden unterschiedlich. Interessanterweise fällt die Genauigkeit in den Dunning-Reihen mit zunehmender Größe ab, besonders auffällig bei B3LYP. Für gleiche Basissätze ist hier MP2 den beiden anderen Methoden eindeutig überlegen.

Die Achsenabschnitte b zeigen ein recht uneinheitliches Bild. Unter den Basissätzen lässt sich kaum ein Favorit ausmachen, da die Werte zwar deutlich schwanken, die Minima jedoch nur wenig differieren.

Interessant sind die Auswirkungen der Polarisations- und diffusen Funktionen auf die statistischen Größen, was sich für die HF-Methode mit Pople-Basissätzen schön erkennen lässt. Polarisationsfunktionen an Kohlenstoff (*) haben bei allen Größen deutliche Effekte, bei $\Delta\sigma_0$, s und m zum Besseren, bei b zum Schlechteren. Polarisationsfunktionen an Wasserstoff (**) wirken sich bei $\Delta\sigma_0$ deutlich positiv, bei s leicht negativ, bei m stark negativ und bei b nur schwach positiv aus. Diffuse Funktionen an Kohlenstoff (+) haben bei $\Delta\sigma_0$ und s geringen, bei m und b größeren Einfluss auf die Qualität, während durch diffuse Funktionen an Wasserstoff bei keinem Parameter signifikante Änderungen eintreten.

Im Vergleich der 6-31G- und der 6-311G-Familien in Abbildung 4.3 zeigt sich überall eine ähnliche „Kurvenform“, jedoch nur bezüglich s eine Verbesserung durch die triple-zeta-Basissätze.

Tabelle 4.5. Statistische Größen der Korrelationen der ^1H -Abschirmungen σ_e^{calc} mit σ_0 , Teil 1: HF (10 Wertepaare).

| Basissatz | $\Delta\sigma_0$ [ppm] | Rang | R | Rang | s [ppm] | Rang | m | Rang | b [ppm] | Rang |
|-------------|---------------------------|------|---------|------|--------------|------|--------|------|--------------|------|
| STO-3G | 2,344 | | 0,98782 | | 0,438 | | 0,8929 | | 0,839 | |
| STO-6G | 2,508 | | 0,98848 | | 0,426 | | 0,8788 | | 1,114 | |
| 3-21G | 2,451 | | 0,99192 | | 0,357 | | 0,9231 | | -0,158 | 5 |
| 6-31G | 2,237 | | 0,99558 | | 0,264 | | 0,9028 | | 0,641 | |
| 6-31G* | 1,798 | | 0,99795 | | 0,180 | | 0,9701 | 1 | -0,925 | |
| 6-31+G* | 1,672 | | 0,99796 | | 0,180 | | 0,9477 | | -0,153 | 4 |
| 6-31++G* | 1,675 | | 0,99798 | | 0,179 | | 0,9484 | | -0,177 | |
| 6-31G** | 1,238 | | 0,99786 | | 0,184 | | 0,9470 | | 0,279 | |
| 6-31+G** | 1,123 | | 0,99779 | | 0,187 | | 0,9242 | | 1,036 | |
| 6-31++G** | 1,124 | | 0,99785 | | 0,184 | | 0,9249 | | 1,017 | |
| 6-311G | 2,162 | | 0,99551 | | 0,266 | | 0,9290 | | -0,064 | 1 |
| 6-311G* | 1,672 | | 0,99873 | 2 | 0,142 | 2 | 0,9652 | 2 | -0,663 | |
| 6-311+G* | 1,598 | | 0,99865 | 3 | 0,146 | 3 | 0,9498 | 4 | -0,145 | 2 |
| 6-311++G* | 1,607 | | 0,99874 | 1 | 0,141 | 1 | 0,9498 | 5 | -0,152 | 3 |
| 6-311G** | 1,357 | | 0,99812 | | 0,173 | | 0,9388 | | 0,400 | |
| 6-311+G** | 1,300 | | 0,99812 | | 0,172 | | 0,9257 | | 0,830 | |
| 6-311++G** | 1,305 | | 0,99820 | | 0,169 | | 0,9268 | | 0,793 | |
| cc-pVDZ | 1,189 | | 0,99726 | | 0,208 | | 0,9515 | 3 | 0,195 | |
| cc-pVTZ | 1,085 | | 0,99809 | | 0,174 | | 0,9342 | | 0,789 | |
| cc-pVQZ | 1,015 | 4 | 0,99825 | 5 | 0,166 | 5 | 0,9278 | | 1,036 | |
| cc-pV5Z | 0,975 | 2 | 0,99823 | | 0,167 | | 0,9250 | | 1,150 | |
| aug-cc-pVDZ | 1,115 | | 0,99811 | | 0,173 | | 0,9261 | | 0,991 | |
| aug-cc-pVTZ | 1,053 | 5 | 0,99817 | | 0,170 | | 0,9258 | | 1,056 | |
| aug-cc-pVQZ | 1,002 | 3 | 0,99826 | 4 | 0,166 | 4 | 0,9246 | | 1,138 | |
| aug-cc-pV5Z | 0,972 | 1 | 0,99822 | | 0,168 | | 0,9242 | | 1,176 | |

Tabelle 4.6. Statistische Größen der Korrelationen der ^1H -Abschirmungen σ_e^{calc} mit σ_0 ,
Teil 2: MP2 (10 Wertepaare).

| Basissatz | $\Delta\sigma_0$ [ppm] | Rang | R | Rang | s [ppm] | Rang | m | Rang | b [ppm] | Rang |
|-------------|---------------------------|------|---------|------|--------------|------|--------|------|--------------|------|
| 6-31G | 2,197 | | 0,99917 | | 0,115 | | 1,0178 | 5 | -2,722 | |
| 6-31G* | 1,391 | | 0,99904 | | 0,124 | | 1,0084 | 1 | -1,633 | |
| 6-31G** | 1,160 | | 0,99900 | | 0,126 | | 0,9874 | 2 | -0,801 | |
| 6-31++G** | 1,004 | 5 | 0,99929 | | 0,106 | | 0,9591 | | 0,158 | 1 |
| 6-311G | 2,078 | | 0,99937 | | 0,100 | | 1,0297 | | -2,954 | |
| 6-311G* | 1,243 | | 0,99954 | 2 | 0,086 | 2 | 0,9850 | 3 | -0,813 | |
| 6-311G** | 1,210 | | 0,99935 | | 0,102 | | 0,9646 | | -0,198 | 2 |
| 6-311++G** | 1,146 | | 0,99950 | 3 | 0,089 | 3 | 0,9504 | | 0,270 | 3 |
| cc-pVDZ | 1,033 | | 0,99883 | | 0,136 | | 0,9848 | 4 | -0,602 | 5 |
| cc-pVTZ | 0,821 | 3 | 0,99937 | | 0,100 | | 0,9478 | | 0,651 | |
| cc-pVQZ | 0,672 | 1 | 0,99944 | 5 | 0,095 | 5 | 0,9372 | | 1,091 | |
| aug-cc-pVDZ | 0,956 | 4 | 0,99959 | 1 | 0,081 | 1 | 0,9513 | | 0,423 | 4 |
| aug-cc-pVTZ | 0,759 | 2 | 0,99949 | 4 | 0,090 | 4 | 0,9367 | | 1,021 | |

Tabelle 4.7. Statistische Größen der Korrelationen der ^1H -Abschirmungen σ_e^{calc} mit σ_0 ,
Teil 3: B3LYP (10 Wertepaare).

| Basissatz | $\Delta\sigma_0$ [ppm] | Rang | R | Rang | s [ppm] | Rang | m | Rang | b [ppm] | Rang |
|-------------|---------------------------|------|---------|------|--------------|------|--------|------|--------------|------|
| 6-31G | 2,009 | | 0,99781 | | 0,186 | | 0,9523 | 5 | -0,609 | 4 |
| 6-31G* | 1,580 | | 0,99898 | | 0,127 | | 0,9834 | 1 | -1,100 | |
| 6-31G** | 1,052 | | 0,99865 | | 0,146 | | 0,9493 | | 0,389 | 2 |
| 6-31++G** | 0,899 | | 0,99932 | 2 | 0,104 | 2 | 0,9281 | | 1,135 | |
| 6-311G | 1,999 | | 0,99850 | | 0,154 | | 0,9671 | 2 | -1,032 | |
| 6-311G* | 1,518 | | 0,99948 | 1 | 0,091 | 1 | 0,9643 | 3 | -0,488 | 3 |
| 6-311G** | 1,207 | | 0,99896 | | 0,128 | | 0,9320 | | 0,737 | 5 |
| 6-311++G** | 1,149 | | 0,99922 | 5 | 0,111 | 5 | 0,9211 | | 1,100 | |
| cc-pVDZ | 0,898 | | 0,99859 | | 0,149 | | 0,9547 | 4 | 0,383 | 1 |
| cc-pVTZ | 0,870 | | 0,99912 | | 0,118 | | 0,9223 | | 1,325 | |
| cc-pVQZ | 0,791 | 4 | 0,99920 | | 0,112 | | 0,9153 | | 1,593 | |
| cc-pV5Z | 0,748 | 2 | 0,99920 | | 0,112 | | 0,9127 | | 1,705 | |
| aug-cc-pVDZ | 0,854 | | 0,99918 | | 0,114 | | 0,9119 | | 1,634 | |
| aug-cc-pVTZ | 0,827 | 5 | 0,99931 | 3 | 0,104 | 3 | 0,9139 | | 1,602 | |
| aug-cc-pVQZ | 0,777 | 3 | 0,99923 | 4 | 0,110 | 4 | 0,9126 | | 1,682 | |
| aug-cc-pV5Z | 0,748 | 1 | 0,99920 | | 0,112 | | 0,9115 | | 1,742 | |

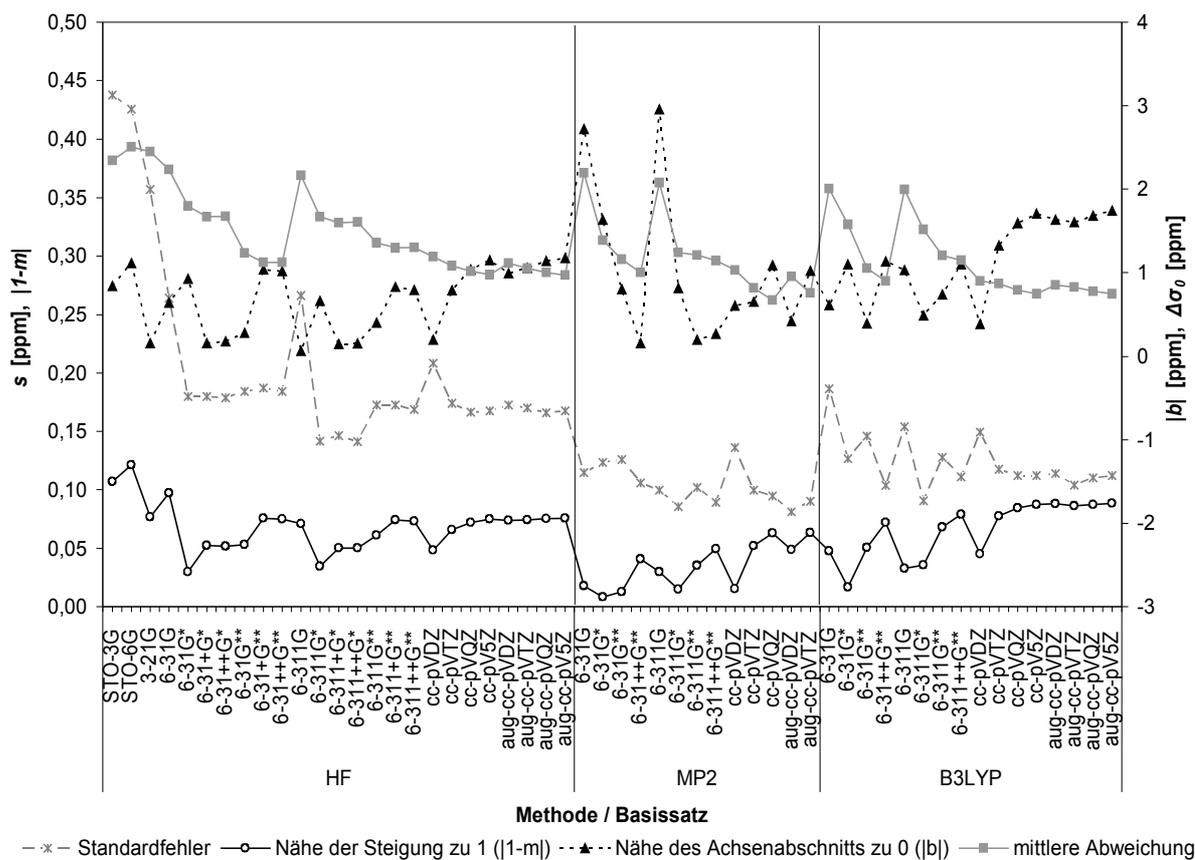


Abbildung 4.3. Qualität der Kenngrößen mittlere Abweichung, Standardfehler, Steigung und Achsenabschnitt der Korrelationen der ^1H -Abschirmungen σ_e^{calc} mit Gasphasen- σ_0 -Werten.

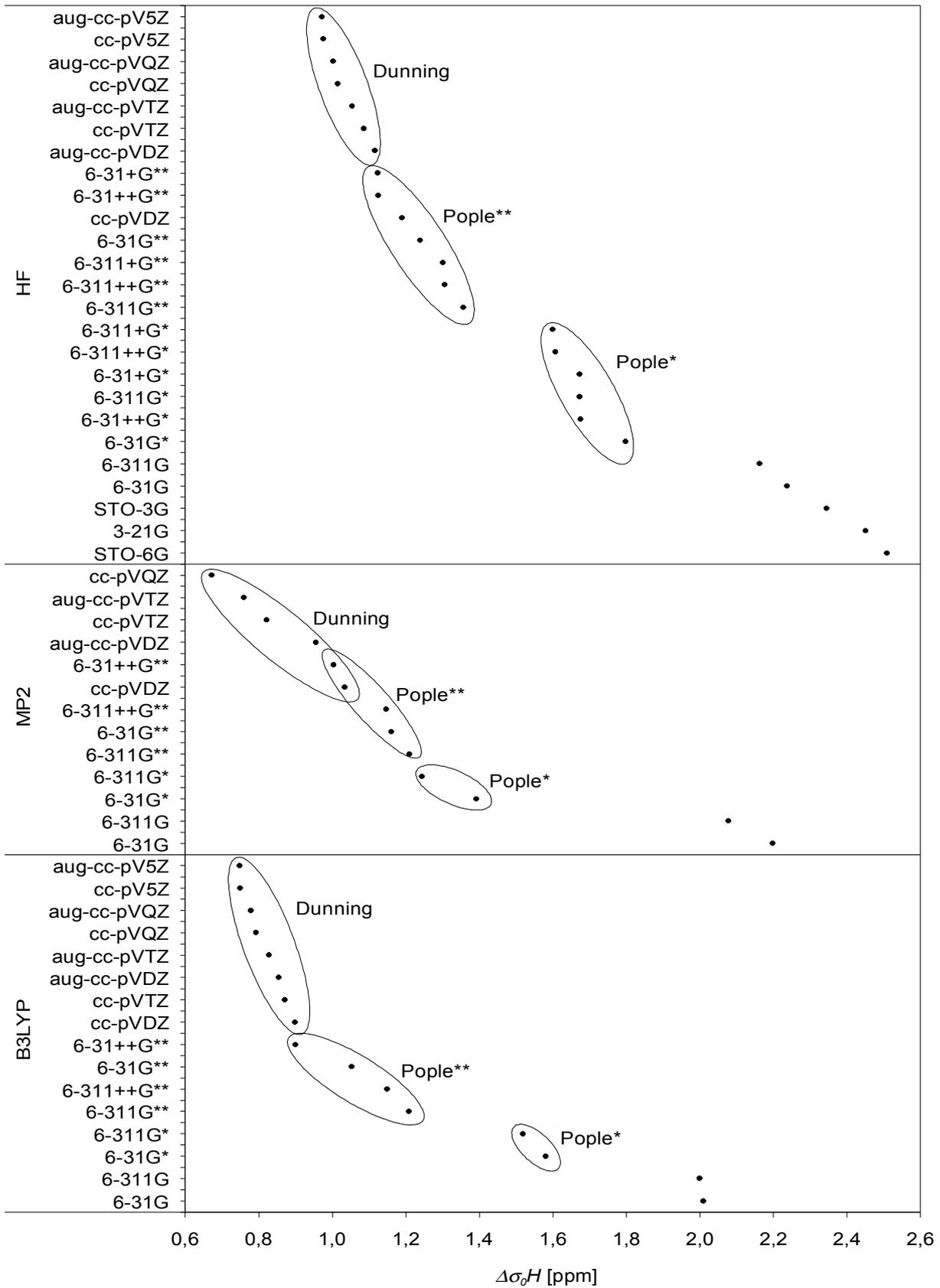


Abbildung 4.4. Mittlere Abweichungen $\Delta\sigma_0$ der ^1H -Abschirmungen sortiert nach Größe.

Ordnet man die mittleren Abweichungen $\Delta\sigma_0$ nach ihrer Größe (bzw. ihrem Rang), so erhält man die übersichtliche Darstellung der Abbildung 4.4. Hier lassen sich die Effekte der Methoden und Basissätze schön erkennen. In allen Methoden gruppieren sich die Basissätze in gleicher Weise, wenn sich auch die Reihenfolge im Detail manchmal unterscheidet. Die jeweils geringsten Abweichungen erhält man mit Dunning-Basissätzen, je größer, desto besser. Nächst folgen die Pople-Basissätze mit Polarisationsfunktionen sowohl an Schweratomen als auch an Wasserstoff (**), während die Gruppe der Basissätze mit einfacher Polarisation (*) deutlich abgesetzt ist. Innerhalb dieser beiden Gruppen scheinen double-zeta-Basissätze den triple-zeta-Basissätzen leicht überlegen zu sein. Basissätze ganz ohne Polarisation sind weit abgeschlagen. Im Vergleich der Methoden schneidet MP2 am besten ab; B3LYP liegt bei kleineren Basissätzen noch gleichauf mit HF, mit zunehmender Komplexität überflügelt es dieses aber. Dies steht im Einklang mit dem Befund von Cheeseman et al.^[67]

Die sortierte Darstellung der Standardfehler s zeigt keine ausgeprägten Gruppierungen oder Hierarchien der Basissätze, weshalb sie hier nicht wiedergegeben werden soll.

Die Anordnung der Steigungen nach ihrer Abweichung von eins in Abbildung 4.5 erlaubt die Einteilung in Gruppen, deren Bezeichnungen hier dem Sport entlehnt seien, nämlich den oder die Spitzenreiter, die wertmäßig separierten Verfolger und das wiederum abgesetzte Feld. Die Zusammensetzung der Gruppen in den verschiedenen Methoden folgt allerdings keinem festen Schema, nur cc-pVDZ und 6-311G** sind überall unter den Verfolgern zu finden. Während 6-311G* bei HF noch deutlich vor den Verfolgern liegt, reiht er sich bei B3LYP und vor allem bei MP2 nahtlos unter diesen ein. Bei den letzteren Methoden rückt auch der 6-31G-Basissatz von den Nachzüglern in die Verfolger-Gruppe auf. Damit lässt sich die Gruppeneinteilung der Steigungen nicht eindeutig mit Basissatzeigenschaften in Beziehung bringen.

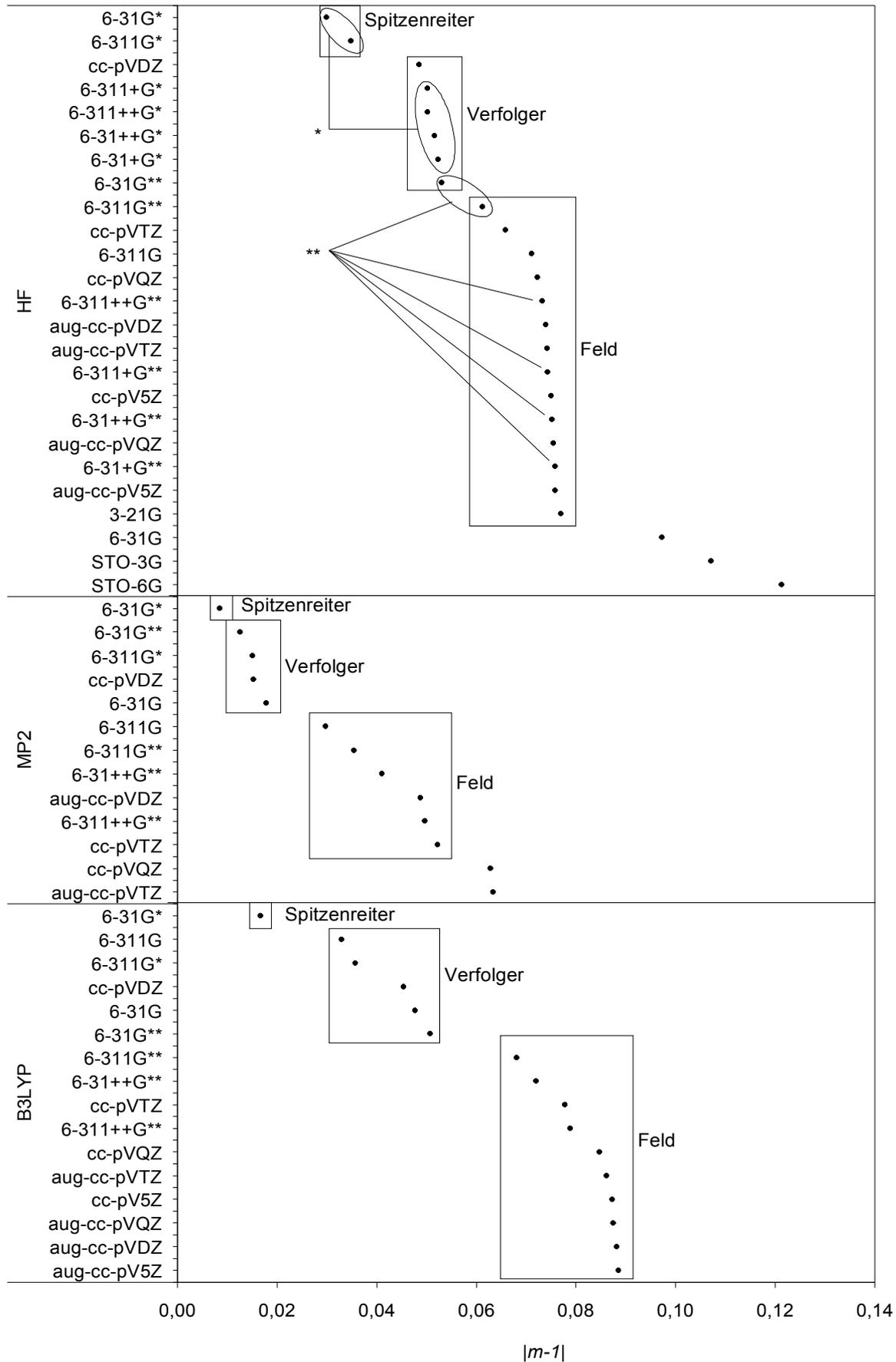


Abbildung 4.5. Steigungen der ^1H -Abschirmungen, sortiert nach Nähe zum Idealwert eins.

4.4.3 Korrelation der berechneten ¹H-Abschirmungen mit nullpunktsschwingungskorrigierten experimentellen Abschirmungen

Die Tabellen 4.8, 4.9 und 4.10 enthalten die Parameter der linearen Regressionen der berechneten Abschirmungen mit den um die Nullpunktsschwingung korrigierten experimentellen Abschirmungen σ_e^{exp} aus Tabelle 4.1.

Die absoluten Abweichungen $\Delta\sigma_e$ sind alle etwa um den Faktor zwei kleiner als die $\Delta\sigma_0$ des vorigen Abschnitts. Bei den HF-Ergebnissen der Tabelle 4.8 nehmen diese Abweichungen in den 6-31G- und 6-311G-Reihen mit der Zunahme an Basisfunktionen ab, mit einem kleinsten Optimum bei 6-31+G**, gefolgt von 6-311+G**. In den Serien der Dunning-Basissätze zeigt sich eine stetige Abnahme der Abweichungen mit Vergrößerung des Basissatzes sowohl in den polarisierten als auch in den augmentierten Familien. Die Abweichungen der Abschirmungen aus MP2-Berechnungen sind für gleiche Basissätze kleiner als HF-basierte, und von mittlerer Größe für B3LYP.

Die Korrelationskoeffizienten R sind schlecht für die ersten drei Basissätze der HF-Werte aus Tabelle 4.8, was angesichts derer unzureichenden Fähigkeit zur Annäherung der Wellenfunktion nicht verwundert. Andere R -Werte sind statistisch zufriedenstellend im Bereich von 0,995 bis 0,999. Die Standardfehler s liegen zwischen 0,293 und 0,148 ppm und zeigen damit eine hohe Präzision bezogen auf die ¹H-NMR-Skala von etwa 13 ppm. Die beste Linearität liefert der 6-311G*-Basissatz. Korrespondierende MP2-Parameter in Tabelle 4.9 sind am besten bei 6-311G** mit $R = 0,9996$ und $s = 0,080$ ppm. In Tabelle 4.10 finden sich beste R - und s -Werte für die B3LYP-Rechnungen ebenfalls mit 6-311G* mit $R = 0,9995$ und $s = 0,090$ ppm.

Steigungen und Achsenabschnitte als Indikatoren der Genauigkeit werden für gleiche Basissätze auf verschiedenen „levels of theory“ in der Reihe HF < B3LYP < MP2 besser, doch die beiden Parameter folgen nicht demselben Rangfolgen-Muster. Der Achsenabschnitt ist ebenfalls am kleinsten für 6-311G* in HF und B3LYP, in MP2 jedoch am genauesten für 6-31++G**, welcher größere Flexibilität bietet, aber kleiner als 6-311++G** mit schlechterem Achsenabschnitt ist. Die Steigungen zeigen eine andere Rangfolge als s , was nicht im Einzelnen diskutiert werden soll.

Tabelle 4.8. Statistische Größen der Korrelationen der ^1H -Abschirmungen σ_e^{calc} mit σ_e ,
Teil 1: HF (10 Wertepaare).

| Basissatz | $\Delta\sigma_e$ [ppm] | Rang | R | Rang | s [ppm] | Rang | m | Rang | b [ppm] | Rang |
|-------------|---------------------------|------|---------|------|--------------|------|--------|------|--------------|------|
| STO-3G | 1,770 | | 0,98828 | | 0,447 | | 0,9299 | | 0,314 | |
| STO-6G | 1,934 | | 0,98895 | | 0,434 | | 0,9152 | | 0,601 | |
| 3-21G | 1,877 | | 0,99205 | | 0,369 | | 0,9610 | | -0,715 | |
| 6-31G | 1,663 | | 0,99543 | | 0,280 | | 0,9396 | | 0,125 | 1 |
| 6-31G* | 1,224 | | 0,99777 | | 0,195 | | 1,0096 | 3 | -1,504 | |
| 6-31+G* | 1,098 | | 0,99738 | | 0,212 | | 0,9859 | | -0,690 | |
| 6-31++G* | 1,101 | | 0,99744 | | 0,209 | | 0,9867 | | -0,715 | |
| 6-31G** | 0,664 | | 0,99813 | | 0,179 | | 0,9860 | | -0,263 | 3 |
| 6-31+G** | 0,549 | | 0,99769 | | 0,199 | | 0,9620 | | 0,535 | |
| 6-31++G** | 0,550 | | 0,99776 | | 0,196 | | 0,9626 | | 0,515 | |
| 6-311G | 1,588 | | 0,99499 | | 0,293 | | 0,9665 | | -0,598 | |
| 6-311G* | 1,098 | | 0,99871 | 1 | 0,148 | 1 | 1,0047 | 1 | -1,236 | |
| 6-311+G* | 1,024 | | 0,99839 | 5 | 0,166 | 5 | 0,9885 | 4 | -0,690 | |
| 6-311++G* | 1,033 | | 0,99846 | 3 | 0,163 | 3 | 0,9884 | 5 | -0,697 | |
| 6-311G** | 0,783 | | 0,99847 | 2 | 0,162 | 2 | 0,9776 | | -0,139 | 2 |
| 6-311+G** | 0,726 | | 0,99823 | | 0,174 | | 0,9637 | | 0,314 | |
| 6-311++G** | 0,731 | | 0,99830 | | 0,171 | | 0,9648 | | 0,277 | 5 |
| cc-pVDZ | 0,615 | | 0,99765 | | 0,201 | | 0,9909 | 2 | -0,354 | |
| cc-pVTZ | 0,511 | | 0,99824 | | 0,174 | | 0,9725 | | 0,270 | 4 |
| cc-pVQZ | 0,441 | 4 | 0,99839 | 4 | 0,166 | 4 | 0,9659 | | 0,528 | |
| cc-pV5Z | 0,401 | 2 | 0,99835 | | 0,168 | | 0,9630 | | 0,647 | |
| aug-cc-pVDZ | 0,541 | | 0,99812 | | 0,179 | | 0,9640 | | 0,485 | |
| aug-cc-pVTZ | 0,479 | 5 | 0,99825 | | 0,173 | | 0,9638 | | 0,551 | |
| aug-cc-pVQZ | 0,428 | 3 | 0,99837 | | 0,167 | | 0,9625 | | 0,635 | |
| aug-cc-pV5Z | 0,398 | 1 | 0,99834 | | 0,169 | | 0,9621 | | 0,675 | |

Tabelle 4.9. Statistische Größen der Korrelationen der ^1H -Abschirmungen σ_e^{calc} mit σ_e ,
Teil 2: MP2 (10 Wertepaare).

| Basissatz | $\Delta\sigma_e$ [ppm] | Rang | R | Rang | s [ppm] | Rang | m | Rang | b [ppm] | Rang |
|-------------|---------------------------|------|---------|------|--------------|------|--------|------|--------------|------|
| 6-31G | 1,623 | | 0,99932 | | 0,108 | | 1,0596 | | -3,385 | |
| 6-31G* | 0,817 | | 0,99891 | | 0,137 | | 1,0495 | | -2,242 | |
| 6-31G** | 0,586 | | 0,99926 | | 0,112 | | 1,0281 | | -1,388 | |
| 6-31++G** | 0,430 | 5 | 0,99915 | | 0,120 | | 0,9982 | 1 | -0,378 | 4 |
| 6-311G | 1,504 | | 0,99922 | | 0,115 | | 1,0717 | | -3,616 | |
| 6-311G* | 0,669 | | 0,99943 | | 0,099 | | 1,0252 | | -1,390 | |
| 6-311G** | 0,636 | | 0,99962 | 1 | 0,080 | 1 | 1,0044 | 2 | -0,761 | |
| 6-311++G** | 0,572 | | 0,99955 | | 0,088 | | 0,9893 | 4 | -0,267 | 3 |
| cc-pVDZ | 0,459 | | 0,99913 | | 0,122 | | 1,0254 | | -1,182 | |
| cc-pVTZ | 0,247 | 3 | 0,99958 | 5 | 0,085 | 5 | 0,9868 | 5 | 0,126 | 2 |
| cc-pVQZ | 0,120 | 1 | 0,99962 | 2 | 0,080 | 2 | 0,9757 | | 0,584 | |
| aug-cc-pVDZ | 0,382 | 4 | 0,99958 | 4 | 0,085 | 4 | 0,9903 | 3 | -0,106 | 1 |
| aug-cc-pVTZ | 0,188 | 2 | 0,99959 | 3 | 0,084 | 3 | 0,9752 | | 0,513 | 5 |

Tabelle 4.10. Statistische Größen der Korrelationen der ^1H -Abschirmungen σ_e^{calc} mit σ_e ,
Teil 3: B3LYP (10 Wertepaare).

| Basissatz | $\Delta\sigma_e$ [ppm] | Rang | R | Rang | s [ppm] | Rang | m | Rang | b [ppm] | Rang |
|-------------|---------------------------|------|---------|------|--------------|------|--------|------|--------------|------|
| 6-31G | 1,435 | | 0,99808 | | 0,182 | | 0,9916 | 4 | -1,188 | |
| 6-31G* | 1,006 | | 0,99922 | | 0,116 | | 1,0239 | | -1,698 | |
| 6-31G** | 0,478 | | 0,99907 | | 0,126 | | 0,9886 | 5 | -0,153 | 1 |
| 6-31++G** | 0,325 | | 0,99926 | | 0,113 | | 0,9660 | | 0,637 | 5 |
| 6-311G | 1,425 | | 0,99839 | | 0,166 | | 1,0066 | 3 | -1,618 | |
| 6-311G* | 0,944 | | 0,99953 | 1 | 0,090 | 1 | 1,0039 | 1 | -1,056 | |
| 6-311G** | 0,633 | | 0,99934 | | 0,106 | | 0,9705 | | 0,210 | 3 |
| 6-311++G** | 0,575 | | 0,99934 | | 0,106 | | 0,9590 | | 0,596 | 4 |
| cc-pVDZ | 0,324 | | 0,99904 | | 0,128 | | 0,9942 | 2 | -0,160 | 2 |
| cc-pVTZ | 0,296 | | 0,99941 | | 0,100 | | 0,9603 | | 0,825 | |
| cc-pVQZ | 0,231 | 4 | 0,99945 | 3 | 0,097 | 3 | 0,9530 | | 1,105 | |
| cc-pV5Z | 0,211 | 1 | 0,99943 | 4 | 0,098 | 4 | 0,9503 | | 1,222 | |
| aug-cc-pVDZ | 0,288 | | 0,99926 | | 0,112 | | 0,9493 | | 1,152 | |
| aug-cc-pVTZ | 0,260 | 5 | 0,99946 | 2 | 0,096 | 2 | 0,9514 | | 1,117 | |
| aug-cc-pVQZ | 0,231 | 3 | 0,99943 | 5 | 0,099 | 5 | 0,9502 | | 1,200 | |
| aug-cc-pV5Z | 0,215 | 2 | 0,99942 | | 0,100 | | 0,9490 | | 1,262 | |

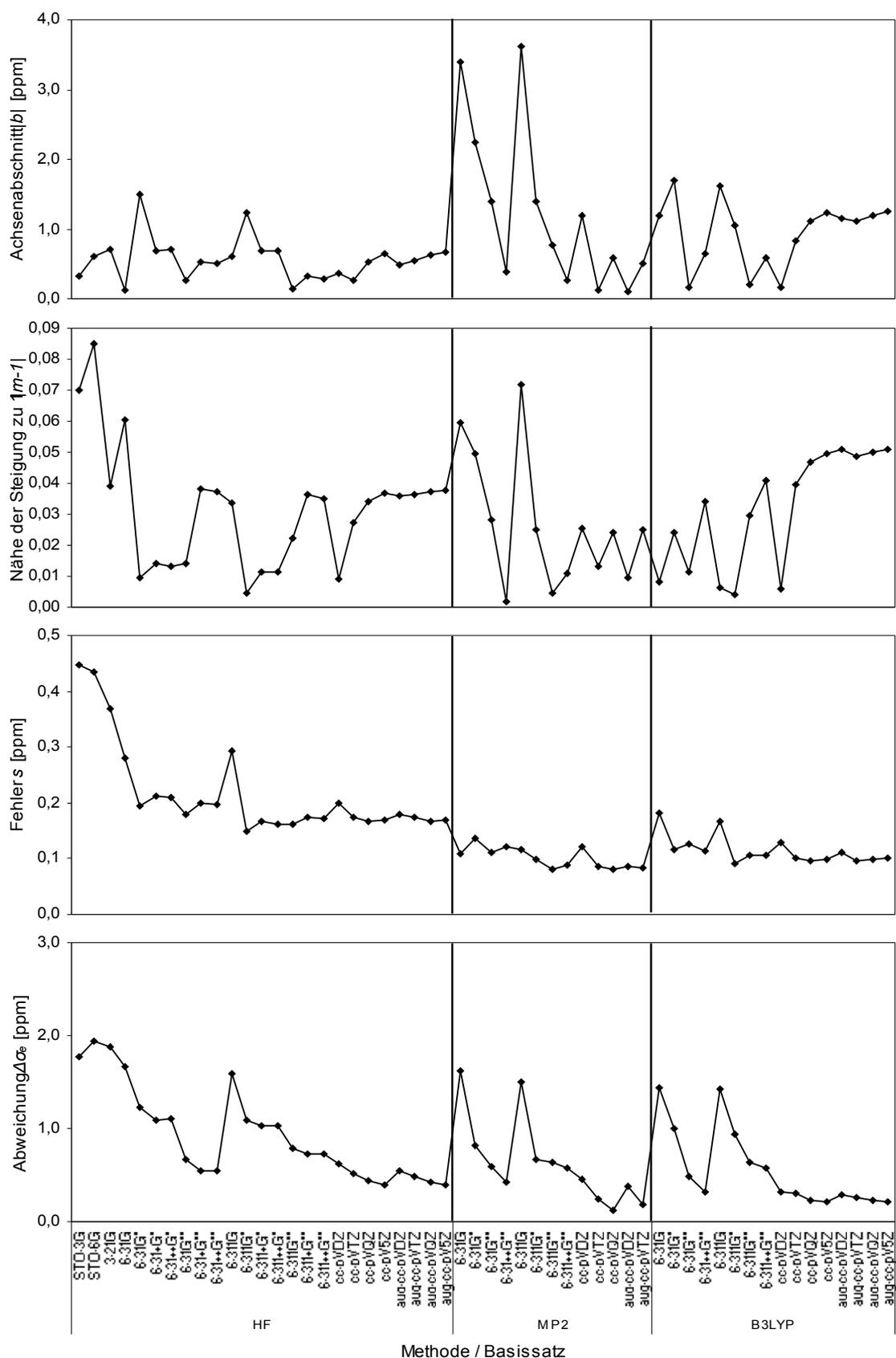


Abbildung 4.6. Qualität der vier besprochenen Kenngrößen für die Korrelationen der ^1H -Abschirmungen σ_e^{calc} mit korrigierten Gasphasen- σ_e -Werten.

Die Graphen der statistischen Größen in Abbildung 4.6 zeigen sowohl Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede zu den entsprechenden Graphen für σ_0 der Abbildung 4.3. Der Verlauf der Abweichungen $\Delta\sigma$ ist vollkommen deckungsgleich und auch die Achsenabschnitte b verhalten sich sehr ähnlich, wenn auch mit größerer Schwankungsbreite. Beim wichtigen Standardfehler s treten jedoch signifikante Unterschiede auf, so führen hier die diffusen Funktionen bei den Pople-Basissätzen in HF und MP2 im Gegensatz zur σ_0 -Statistik zu Verschlechterungen. Das Bild der Steigungen m ist für HF ähnlich, für MP2 und B3LYP allerdings fast konträr zu dem der Abbildung 4.3. Wo dort lokale Minima auftreten, finden sich hier Maxima und umgekehrt. Die Dunning-Basissätze zeigen dagegen bei allen Kenngrößen für σ_0 und σ_e gleiches Verhalten.

Eine der Abbildung 4.4 entsprechende sortierte Darstellung der Abweichungen zeigt praktisch keine Unterschiede außer der Verschiebung zu kleineren Werten, weshalb hier auf die Wiedergabe verzichtet wird. Die Standardfehler sind zwar anders sortiert als bei σ_0 , das zugehörige Diagramm zeigt jedoch ebenso wenig interpretierbare Strukturen. Ähnliches gilt für die Steigungen, bei generell anderer Reihenfolge lassen sich außer der Klassifizierung in Spitzengruppe und Feld nach der Nähe zu eins auch hier keine neuen Muster erkennen.

4.5 Basissatzabhängigkeit der absoluten ^{13}C -Abschirmungen

Nun zur Besprechung und Auswertung der ^{13}C -Abschirmungen. Die Vorgehensweise ist dabei dieselbe wie für Wasserstoff im vorigen Abschnitt.

4.5.1 Zahlenwerte und Charakterisierung

Die mit den drei Methoden HF, MP2 und B3LYP erhaltenen Abschirmungen der verschiedenen Kohlenstoffatome der untersuchten Moleküle sind in den Tabellen 4.11 bis 4.13 enthalten. Wiederum sind in den jeweils letzten Zeilen der Tabellen die Spannen zwischen höchstem und niedrigstem Wert aufgeführt. Auch die Lücken in den Tabellen haben natürlich dieselben Ursachen wie bei ^1H .

Tabelle 4.11. Mit HF berechnete absolute ^{13}C -Abschirmungen σ_e^{calc} .

| Basissatz | Methan | Ethan | Ethen | Ethin | Propan | | Butadien | | Benzen |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|
| | | | | | C ¹ | C ² | C ¹ | C ² | |
| STO-3G | 235,563 | 228,322 | 126,640 | 177,714 | 225,236 | 221,976 | 130,517 | 121,661 | 123,566 |
| STO-6G | 236,199 | 227,913 | 118,081 | 173,978 | 224,609 | 220,587 | 122,302 | 112,433 | 114,021 |
| 3-21G | 211,767 | 205,889 | 92,489 | 141,994 | 198,662 | 200,127 | 98,335 | 83,417 | 92,113 |
| 6-31G | 207,323 | 200,004 | 77,357 | 132,794 | 191,544 | 192,969 | 84,391 | 65,610 | 75,532 |
| 6-31G* | 200,521 | 192,460 | 77,513 | 133,118 | 184,870 | 185,301 | 83,451 | 66,028 | 74,108 |
| 6-31+G* | 201,907 | 192,790 | 78,217 | 133,191 | 184,796 | 184,630 | 85,044 | 64,644 | 73,942 |
| 6-31++G* | 202,003 | 192,563 | 78,022 | 133,251 | 184,698 | 184,499 | 84,843 | 64,575 | 73,947 |
| 6-31G** | 202,499 | 193,792 | 78,066 | 133,225 | 186,131 | 186,143 | 84,343 | 65,926 | 74,396 |
| 6-31+G** | 203,549 | 194,047 | 78,573 | 133,287 | 185,976 | 185,573 | 85,803 | 64,450 | 74,188 |
| 6-31++G** | 203,826 | 193,911 | 78,481 | 133,418 | 185,919 | 185,427 | 85,599 | 64,400 | 74,210 |
| 6-311G | 203,547 | 193,585 | 66,097 | 118,665 | 185,017 | 184,552 | 74,760 | 53,338 | 64,007 |
| 6-311G* | 196,462 | 186,176 | 65,795 | 119,104 | 178,174 | 177,151 | 73,318 | 51,572 | 60,993 |
| 6-311+G* | 196,867 | 186,334 | 64,814 | 118,184 | 178,069 | 176,882 | 72,885 | 50,535 | 60,234 |
| 6-311++G* | 196,690 | 186,073 | 64,838 | 118,270 | 178,092 | 176,789 | 72,825 | 50,515 | 60,268 |
| 6-311G** | 197,051 | 186,426 | 64,021 | 118,433 | 178,276 | 177,187 | 71,842 | 50,256 | 59,930 |
| 6-311+G** | 196,926 | 186,322 | 62,829 | 117,544 | 178,032 | 176,864 | 71,300 | 49,076 | 59,261 |
| 6-311++G** | 197,139 | 186,292 | 62,909 | 117,625 | 178,102 | 176,887 | 71,296 | 49,049 | 59,280 |
| cc-pVDZ | 205,204 | 194,818 | 76,567 | 131,923 | 186,917 | 185,529 | 83,309 | 63,010 | 71,822 |
| cc-pVTZ | 196,665 | 185,866 | 63,315 | 118,535 | 177,590 | 176,364 | 71,421 | 49,092 | 58,918 |
| cc-pVQZ | 195,487 | 184,163 | 59,968 | 116,429 | 175,877 | 174,362 | 68,417 | 45,445 | 55,788 |
| cc-pV5Z | 194,728 | 183,345 | 58,100 | 114,946 | 174,968 | 173,466 | 66,711 | 43,406 | 53,813 |
| cc-pV6Z ^a | 194,451 | | | 114,705 | | | | | |
| aug-cc-pVDZ | 204,082 | 193,123 | 75,749 | 131,768 | 185,497 | 182,974 | 83,874 | 60,825 | 70,530 |
| aug-cc-pVTZ | 197,161 | 185,811 | 63,160 | 118,628 | 177,610 | 176,059 | 71,568 | 48,574 | 58,624 |
| aug-cc-pVQZ | 195,305 | 184,004 | 59,853 | 116,401 | 175,727 | 174,176 | 68,418 | 45,171 | 55,531 |
| aug-cc-pV5Z | 194,697 | 183,323 | 58,082 | 114,970 | 174,928 | 173,433 | 66,695 | 43,368 | 53,742 |
| Spannweite | 41,501 | 44,999 | 68,558 | 62,767 | 50,308 | 48,543 | 63,821 | 78,293 | 69,825 |

^a nur für Methan und Ethin berechnet, bei Spannweite und Statistik nicht berücksichtigt

Tabelle 4.12. Mit MP2 berechnete ^{13}C -Abschirmungen σ_e^{calc} .

| Basissatz | Methan | Ethan | Ethen | Ethin | Propan | | Butadien | | Benzen |
|--------------------------|---------|---------|---------|---------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|
| | | | | | C ¹ | C ² | C ¹ | C ² | |
| 6-31G | 212,415 | 203,928 | 102,223 | 149,607 | 195,018 | 195,621 | 105,951 | 86,330 | 94,320 |
| 6-31G* | 209,176 | 199,136 | 94,845 | 144,411 | 190,654 | 189,737 | 98,737 | 80,169 | 88,133 |
| 6-31G** | 208,172 | 198,175 | 95,537 | 145,064 | 189,932 | 188,958 | 99,494 | 80,586 | 88,552 |
| 6-31++G** | 209,508 | 198,360 | 95,191 | 145,096 | 189,520 | 188,283 | 99,892 | 78,174 | 87,829 |
| 6-311G | 208,643 | 196,717 | 85,331 | 132,618 | 187,349 | 185,410 | 91,508 | 67,960 | 77,387 |
| 6-311G* | 205,613 | 192,716 | 79,675 | 129,294 | 183,401 | 180,712 | 85,783 | 61,911 | 71,872 |
| 6-311G** | 202,993 | 190,541 | 77,784 | 129,211 | 181,417 | 179,066 | 83,978 | 60,891 | 70,795 |
| 6-311++G** | 202,955 | 190,355 | 76,683 | 128,181 | 181,064 | 178,812 | 83,337 | 59,606 | 70,091 |
| cc-pVDZ | 211,261 | 199,916 | 94,529 | 144,050 | 191,208 | 189,335 | 98,947 | 78,536 | 87,043 |
| cc-pVTZ | 202,953 | 190,486 | 75,571 | 128,117 | 180,989 | 178,756 | 82,145 | 58,509 | 68,780 |
| cc-pVQZ | 201,480 | 188,567 | 71,073 | 125,186 | 178,928 | 176,506 | 77,944 | 53,666 | 64,457 |
| aug-cc-pVDZ | 209,769 | 198,099 | 92,184 | 143,647 | 189,309 | 186,448 | 98,123 | 74,920 | 85,274 |
| aug-cc-pVTZ | 203,355 | 190,518 | 75,285 | 128,027 | 181,003 | 178,627 | 82,072 | 57,726 | 68,331 |
| aug-cc-pVQZ ^a | 201,380 | 188,459 | 70,870 | 125,081 | 178,826 | 176,381 | 77,824 | 53,273 | |
| Spannweite | 9,461 | 13,573 | 26,938 | 21,580 | 14,029 | 16,994 | 23,879 | 28,604 | 25,989 |

^a für Benzen nicht berechnet, bei Spannweite und Statistik nicht berücksichtigtTabelle 4.13. Mit B3LYP berechnete ^{13}C -Abschirmungen σ_e^{calc} .

| Basissatz | Methan | Ethan | Ethen | Ethin | Propan | | Butadien | | Benzen |
|----------------------|---------|---------|--------|---------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|
| | | | | | C ¹ | C ² | C ¹ | C ² | |
| 6-31G | 199,539 | 187,942 | 75,295 | 130,719 | 178,977 | 177,482 | 81,067 | 61,071 | 73,065 |
| 6-31G* | 194,647 | 182,527 | 72,998 | 129,054 | 174,111 | 172,086 | 78,205 | 59,044 | 69,963 |
| 6-31G** | 197,078 | 184,435 | 73,749 | 129,046 | 175,943 | 173,521 | 79,238 | 59,187 | 70,546 |
| 6-31++G** | 198,353 | 184,757 | 73,630 | 129,478 | 175,803 | 172,948 | 79,932 | 56,555 | 70,048 |
| 6-311G | 196,891 | 181,992 | 59,293 | 113,805 | 172,558 | 169,043 | 67,371 | 43,297 | 56,998 |
| 6-311G* | 191,408 | 176,307 | 56,234 | 112,717 | 167,051 | 163,344 | 63,897 | 38,916 | 52,342 |
| 6-311G** | 191,843 | 176,547 | 54,471 | 112,132 | 167,090 | 163,432 | 62,343 | 37,660 | 51,379 |
| 6-311++G** | 191,626 | 176,280 | 53,063 | 111,000 | 166,769 | 163,095 | 61,521 | 36,392 | 50,531 |
| cc-pVDZ | 199,648 | 185,438 | 71,670 | 127,818 | 176,524 | 173,184 | 77,574 | 55,692 | 67,305 |
| cc-pVTZ | 191,315 | 176,307 | 54,114 | 112,249 | 166,804 | 163,159 | 62,302 | 37,102 | 50,913 |
| cc-pVQZ | 189,255 | 173,739 | 48,540 | 108,303 | 163,941 | 160,122 | 57,076 | 31,157 | 45,521 |
| cc-pV5Z | 188,530 | 172,428 | 45,681 | 106,146 | 162,413 | 158,620 | 54,462 | 28,153 | 42,632 |
| cc-pV6Z ^a | 189,201 | | | | | | | | |
| aug-cc-pVDZ | 198,386 | 184,840 | 69,703 | 128,102 | 176,163 | 171,668 | 77,526 | 52,636 | 66,340 |
| aug-cc-pVTZ | 190,882 | 176,536 | 53,879 | 112,014 | 167,272 | 163,372 | 62,475 | 36,745 | 50,278 |
| aug-cc-pVQZ | 189,019 | 173,566 | 48,246 | 108,212 | 163,700 | 160,067 | 57,278 | 30,958 | 45,081 |
| aug-cc-pV5Z | 188,358 | 172,222 | 45,557 | 106,190 | 161,953 | 159,196 | 53,141 | 26,846 | 42,502 |
| Spannweite | 11,290 | 15,720 | 29,738 | 24,573 | 17,024 | 18,862 | 27,926 | 34,225 | 30,563 |

^a nur für Methan berechnet, bei Spannweite und Statistik nicht berücksichtigt

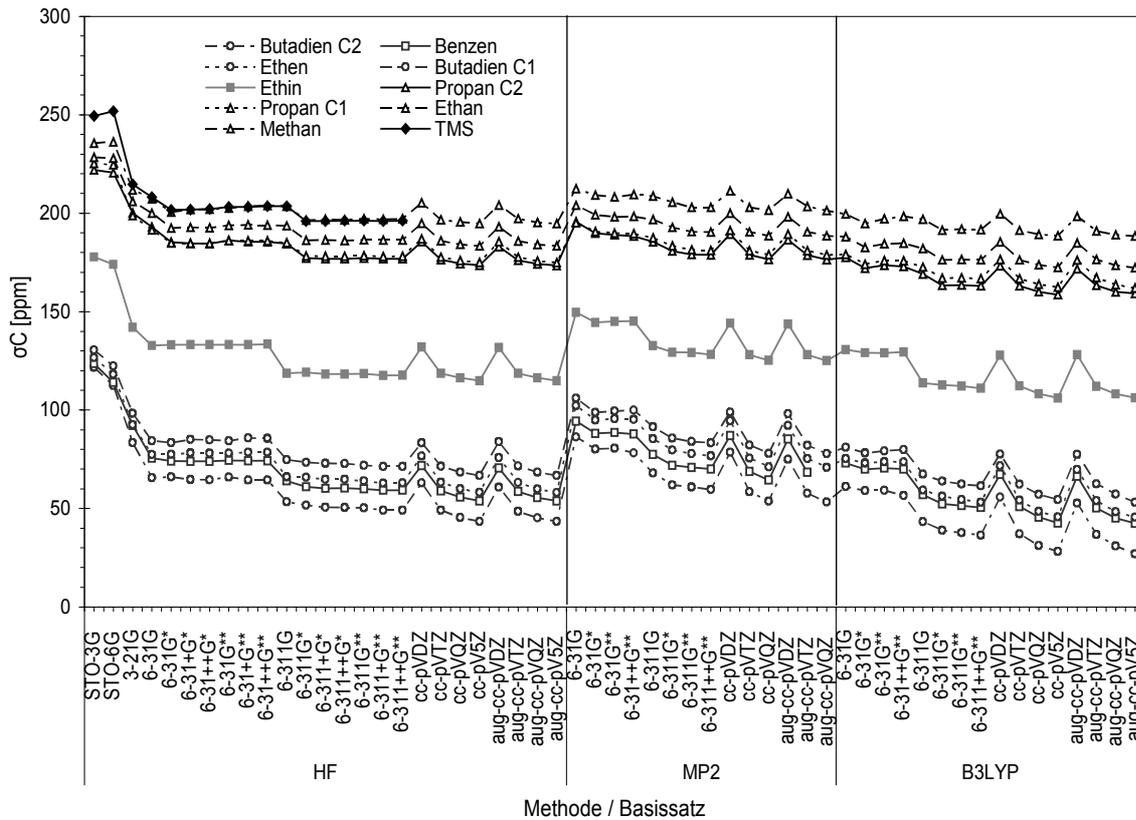


Abbildung 4.7. Berechnete ^{13}C -Abschirmungen σ_e^{calc} .

Die sehr großen Spannweiten der ^{13}C -Abschirmungen von bis zu 78 ppm über die Basisätze gehen hauptsächlich auf das Konto der stark abweichenden (und untauglichen) Minimalbasen. Die Graphen der berechneten Abschirmungen in Abbildung 4.7 zeigen einige interessante Charakteristiken. So ergeben die Erweiterungen des 6-31G- sowie des 6-311G-Basisatzes mit unterschiedlichen Polarisations- und diffusen Funktionen praktisch keine Änderungen in den Abschirmungen. Die bei den Wasserstoff-Abschirmungen deutliche Stufe zwischen * und ** ist hier nicht vorhanden, was einleuchtet, da sich ja am Kohlenstoff durch die Wasserstoff-Polarisationsfunktionen wenig ändert. Für die ungesättigten Moleküle ergeben auf HF-Niveau bereits die einfachen 6-31G- und 6-311G-Basisätze nahezu die gleichen Abschirmungen wie mit zusätzlicher Polarisation, während die entsprechenden Werte für die Alkane ziemlich viel höher liegen. Interessanterweise zeigen die MP2- und B3LYP-Ergebnisse diesen Sprung für alle Moleküle.

4.5.2 Korrelation der berechneten ^{13}C -Abschirmungen mit experimentellen Abschirmungen

Ebenfalls analog zum Wasserstoff-Fall wurde die statistische Auswertung entsprechend Kapitel 4.3 vorgenommen. Die folgende Tabelle 4.14 enthält die statistischen Kenngrößen der Korrelationen der berechneten ^{13}C -Abschirmungen mit den experimentellen Werten der Tabelle 3.3. Die fünf besten Werte sind wiederum durch ihre Rangzahl gekennzeichnet sowie der erste Rang grau hinterlegt.

Tabelle 4.14. Statistische Größen der Korrelationen der ^{13}C -Abschirmungen σ_e^{calc} mit σ_0 , Teil 1: HF (9 Wertepaare).

| Basissatz | $\Delta\sigma_0$ [ppm] | Rang | R | Rang | s [ppm] | Rang | m | Rang | b [ppm] | Rang |
|-------------|---------------------------|------|---------|------|--------------|------|--------|------|--------------|------|
| STO-3G | 56,785 | | 0,99634 | | 5,428 | | 1,1545 | | -84,102 | |
| STO-6G | 52,221 | | 0,99649 | | 5,319 | | 1,0661 | | -63,609 | |
| 3-21G | 27,185 | | 0,99681 | | 5,068 | | 1,0474 | | -34,157 | |
| 6-31G | 16,377 | | 0,99784 | | 4,176 | | 0,9642 | | -11,498 | |
| 6-31G* | 13,027 | | 0,99815 | | 3,862 | | 1,0206 | | -15,761 | |
| 6-31+G* | 13,226 | | 0,99882 | | 3,091 | | 1,0189 | | -15,743 | |
| 6-31++G* | 13,141 | | 0,99881 | | 3,094 | | 1,0187 | | -15,625 | |
| 6-31G** | 13,821 | | 0,99850 | | 3,472 | | 1,0120 | 4 | -15,429 | |
| 6-31+G** | 13,924 | | 0,99900 | | 2,845 | | 1,0101 | 3 | -15,283 | |
| 6-31++G** | 13,895 | | 0,99902 | | 2,809 | | 1,0095 | 2 | -15,171 | |
| 6-311G | 7,049 | | 0,99826 | | 3,749 | | 0,9251 | | 2,463 | 4 |
| 6-311G* | 3,442 | | 0,99914 | | 2,638 | | 0,9682 | | 0,737 | 1 |
| 6-311+G* | 3,159 | 2 | 0,99921 | | 2,531 | | 0,9612 | | 2,027 | 3 |
| 6-311++G* | 3,128 | 1 | 0,99919 | | 2,560 | | 0,9622 | | 1,949 | 2 |
| 6-311G** | 3,406 | 5 | 0,99912 | | 2,666 | | 0,9553 | | 2,890 | 5 |
| 6-311+G** | 3,468 | | 0,99911 | | 2,676 | | 0,9497 | | 4,131 | |
| 6-311++G** | 3,505 | | 0,99913 | | 2,642 | | 0,9493 | | 4,140 | |
| cc-pVDZ | 13,219 | | 0,99913 | | 2,644 | | 0,9859 | 5 | -11,340 | |
| cc-pVTZ | 3,287 | 3 | 0,99925 | | 2,463 | | 0,9535 | | 3,713 | |
| cc-pVQZ | 3,568 | | 0,99930 | | 2,373 | | 0,9409 | | 7,535 | |
| cc-pV5Z | 4,283 | | 0,99931 | 5 | 2,357 | 5 | 0,9330 | | 9,768 | |
| aug-cc-pVDZ | 12,033 | | 0,99934 | 2 | 2,305 | 2 | 0,9909 | 1 | -10,831 | |
| aug-cc-pVTZ | 3,340 | 4 | 0,99937 | 1 | 2,263 | 1 | 0,9513 | | 4,044 | |
| aug-cc-pVQZ | 3,567 | | 0,99932 | 3 | 2,339 | 3 | 0,9409 | | 7,677 | |
| aug-cc-pV5Z | 4,289 | | 0,99932 | 4 | 2,346 | 4 | 0,9330 | | 9,798 | |

Tabelle 4.15. Statistische Größen der Korrelationen der ^{13}C -Abschirmungen σ_e^{calc} mit σ_0 , Teil 2: MP2 (9 Wertepaare).

| Basissatz | $\Delta\sigma_0$ [ppm] | Rang | R | Rang | s [ppm] | Rang | m | Rang | b [ppm] | Rang |
|-------------|---------------------------|------|---------|------|--------------|------|--------|------|--------------|------|
| 6-31G | 29,476 | | 0,99900 | | 2,843 | | 1,1244 | | -48,075 | |
| 6-31G* | 23,874 | | 0,99917 | | 2,589 | | 1,1019 | | -38,529 | |
| 6-31G** | 23,815 | | 0,99908 | | 2,721 | | 1,1164 | | -40,563 | |
| 6-31++G** | 23,525 | | 0,99915 | | 2,617 | | 1,1047 | | -38,559 | |
| 6-311G | 16,977 | | 0,99966 | | 1,660 | | 1,0288 | | -20,925 | |
| 6-311G* | 12,316 | | 0,99971 | 1 | 1,520 | 1 | 1,0124 | 3 | -13,964 | |
| 6-311G** | 10,727 | 5 | 0,99968 | 3 | 1,617 | 3 | 1,0191 | | -13,230 | 5 |
| 6-311++G** | 10,106 | 4 | 0,99969 | 2 | 1,582 | 2 | 1,0125 | 4 | -11,735 | 4 |
| cc-pVDZ | 23,855 | | 0,99944 | | 2,131 | | 1,0853 | | -36,134 | |
| cc-pVTZ | 9,575 | 3 | 0,99967 | 5 | 1,623 | 5 | 1,0026 | 2 | -9,908 | 3 |
| cc-pVQZ | 6,408 | 1 | 0,99965 | | 1,675 | | 0,9811 | 5 | -4,024 | 1 |
| aug-cc-pVDZ | 21,960 | | 0,99920 | | 2,545 | | 1,0819 | | -33,594 | |
| aug-cc-pVTZ | 9,424 | 2 | 0,99968 | 4 | 1,618 | 4 | 0,9980 | 1 | -9,167 | 2 |

Tabelle 4.16. Statistische Größen der Korrelationen der ^{13}C -Abschirmungen σ_e^{calc} mit σ_0 , Teil 3: B3LYP (9 Wertepaare).

| Basissatz | $\Delta\sigma_0$ [ppm] | Rang | R | Rang | s [ppm] | Rang | m | Rang | b [ppm] | Rang |
|-------------|---------------------------|------|---------|------|--------------|------|--------|------|--------------|------|
| 6-31G | 9,447 | | 0,99880 | | 3,106 | | 1,0364 | 3 | -14,156 | |
| 6-31G* | 5,935 | 3 | 0,99850 | | 3,475 | | 1,0596 | | -13,334 | |
| 6-31G** | 6,957 | | 0,99884 | | 3,062 | | 1,0474 | | -12,977 | |
| 6-31++G** | 6,819 | | 0,99871 | | 3,225 | | 1,0368 | 4 | -11,491 | 5 |
| 6-311G | 3,132 | 1 | 0,99936 | 4 | 2,278 | 4 | 0,9502 | | 7,969 | 3 |
| 6-311G* | 6,435 | 5 | 0,99940 | 2 | 2,192 | 2 | 0,9630 | 5 | 10,639 | 4 |
| 6-311G** | 7,026 | | 0,99935 | 5 | 2,291 | 5 | 0,9508 | | 12,582 | |
| 6-311++G** | 7,761 | | 0,99935 | | 2,294 | | 0,9446 | | 13,977 | |
| cc-pVDZ | 6,080 | 4 | 0,99907 | | 2,732 | | 1,0137 | 2 | -7,810 | 2 |
| cc-pVTZ | 7,319 | | 0,99934 | | 2,305 | | 0,9506 | | 12,888 | |
| cc-pVQZ | 11,386 | | 0,99930 | | 2,373 | | 0,9285 | | 19,153 | |
| cc-pV5Z | 13,452 | | 0,99932 | | 2,338 | | 0,9168 | | 22,313 | |
| aug-cc-pVDZ | 5,026 | 2 | 0,99867 | | 3,269 | | 1,0072 | 1 | -5,921 | 1 |
| aug-cc-pVTZ | 7,409 | | 0,99941 | 1 | 2,181 | 1 | 0,9480 | | 13,268 | |
| aug-cc-pVQZ | 11,556 | | 0,99936 | 3 | 2,272 | 3 | 0,9284 | | 19,317 | |
| aug-cc-pV5Z | 13,796 | | 0,99912 | | 2,661 | | 0,9122 | | 23,125 | |

Interessanterweise sind die mittleren Abweichungen $\Delta\sigma_0$ unter den drei Methoden für korrespondierende Basissätze am kleinsten bei HF, wobei die triple-zeta 6-311G-Reihe deutlich kleinere Abweichungen ergibt als die double-zeta 6-31G-Reihe. Außerdem ergeben

Hartree-Fock-Regressionen die genauesten Steigungen. Die jeweils besten Steigungen der Methoden erhält man mit aug-cc-pVDZ auf HF- und B3LYP-Niveau und aug-cc-pVTZ für MP2. Die MP2-Berechnungen liefern die niedrigsten Standardfehler, d. h. die höchste Präzision, mit einem globalen Minimum von 1,520 ppm für 6-311G*. Tatsächlich bringt MP2 die gleichmäßigsten Ergebnisse, weil alle Regressionsparameter den gleichen Trends folgen, wie in Abbildung 4.8 schön zu sehen. Die insgesamt beste Leistung zeigt MP2/aug-cc-pVTZ. Unter den Dunning-Basissätzen bringt der Schritt von DZ zu TZ in der HF-Methode sowohl ohne als auch mit Augmentierung eine deutliche Verbesserung der absoluten Abweichung und des Achsenabschnitts, und eine geringe bei R und s , jedoch eine Verschlechterung der Steigung. Bei B3LYP verschlechtern sich bei diesem Übergang alle drei Genauigkeits-Indikatoren, dafür fällt der Gewinn bei der Präzision größer aus. Oberhalb von TZ werden jedoch mit beiden Methoden fast alle Kenngrößen schlechter, nur R und s verbessern sich unter HF noch etwas für nicht-augmentierte Basissätze.

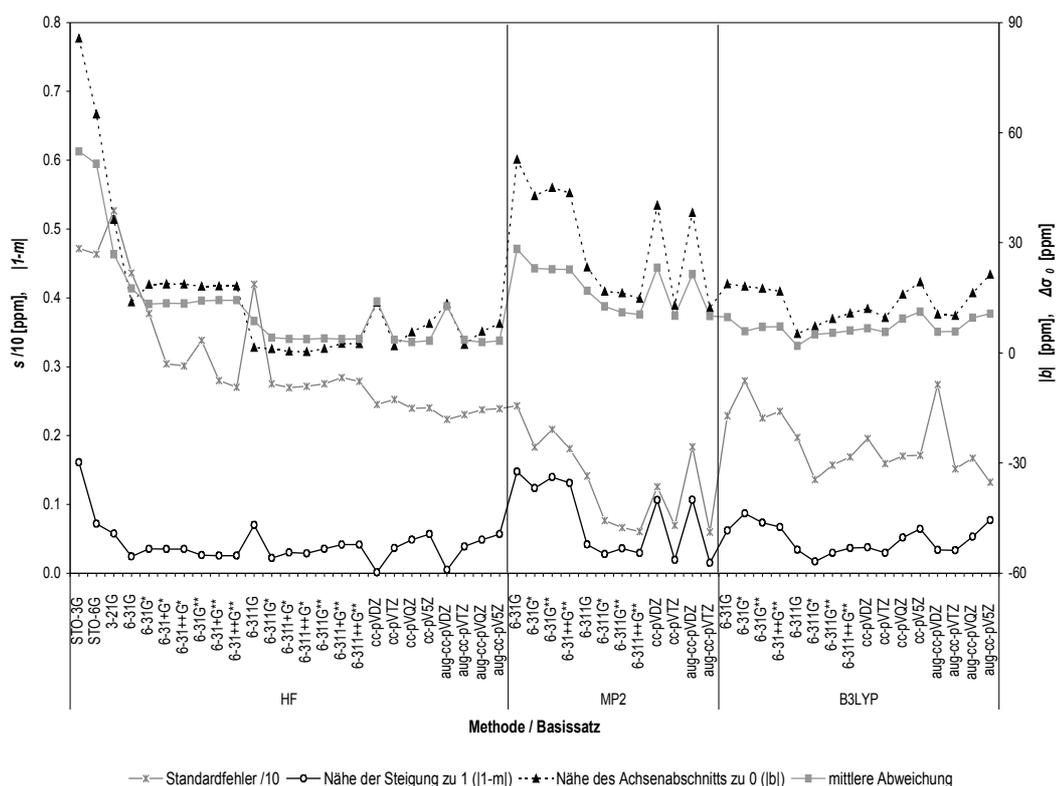


Abbildung 4.8. Qualität der Kenngrößen der Korrelationen der ^{13}C -Abschirmungen σ_e^{calc} mit Gasphasen- σ_0 -Werten. Der Standardfehler wurde hier zur besseren Übersicht um den Faktor 0,1 skaliert.

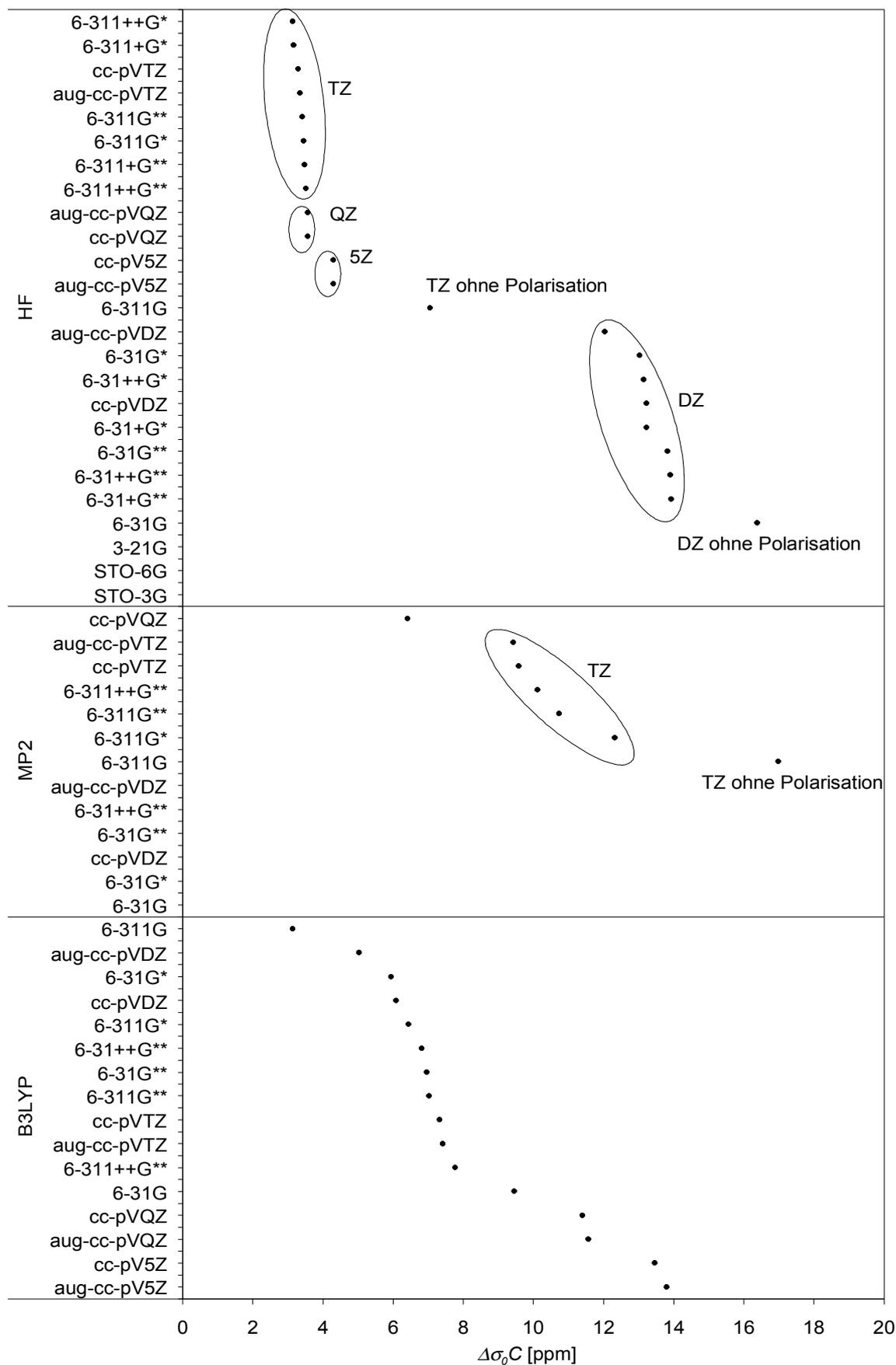


Abbildung 4.9. Mittlere Abweichungen $\Delta\sigma_0$ der ^{13}C -Abschirmungen sortiert nach Größe. Werte größer 20 ppm sind nicht dargestellt.

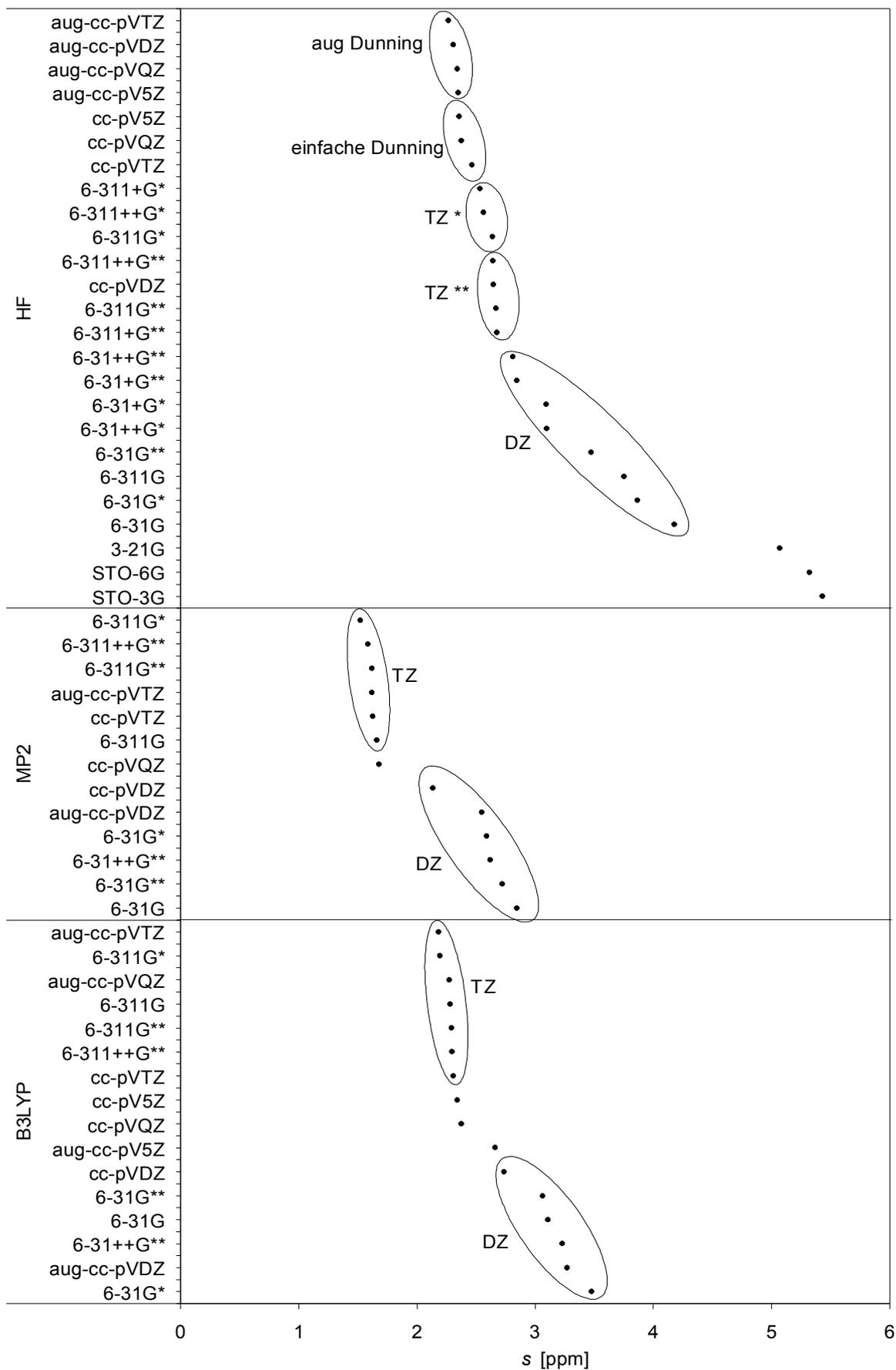


Abbildung 4.10. Standardfehler der Regressionen der ^{13}C -Abschirmungen, sortiert.

Abbildung 4.9 zeigt wieder die mittleren Abweichungen $\Delta\sigma_0$ geordnet nach Größe. Aus Gründen besserer Übersichtlichkeit wurden Abweichungen größer 20 ppm nicht dargestellt; davon betroffen sind bei HF die Minimalbasissätze und 3-21G, bei MP2 die Basissätze von double-zeta-Qualität. Wie bei Wasserstoff (Abbildung 4.4) lassen sich Gruppen von Basissätzen identifizieren. Für die HF-Methode stellen TZ-Basissätze mit Polarisationsfunktionen offensichtlich das Optimum dar, wobei die genaue Ausprägung, vor allem das Vorhandensein von Polarisationsfunktionen an Wasserstoff sowie diffuser Funktionen, nur eine geringe Rolle spielt. QZ- und 5Z-Basissätze sind etwas, DZ viel schlechter. Basissätze ganz ohne Polarisierung sind auch hier deutlich in negativer Richtung abgesetzt. Für MP2 mit viel größeren Abweichungen heißt die Devise: Möglichst großer Basissatz. In B3LYP lässt sich kaum Systematik erkennen; die größten Basissätze liefern die schlechtesten Werte. Dies lässt sich wohl darauf zurückführen, dass für diese die einzelnen berechneten Abschirmungen die experimentellen Werte öfters unterschreiten, was durch die Betragsbildung der mittleren Abweichungen (siehe Gl. 4.1) quasi nach oben gespiegelt wird.

Im Gegensatz zu den Wasserstoff-Werten ergibt sich für Kohlenstoff auch aus den Standardfehlern s der linearen Regressionen durch sortierten Auftrag eine interpretierbare Darstellung. In Abbildung 4.10 lassen sich die Basissätze in Gruppen unterschiedlicher Qualität zusammenfassen. Für die HF-Methode sind diese in der Reihenfolge zunehmenden Fehlers zunächst die augmentierten, dann die einfachen Dunning-Basissätze, gefolgt von den Pople'schen triple-zeta-Basissätzen, wo die BS mit PF an Wasserstoff schlechter sind als die ohne (dies überrascht insofern, als die Dunning-BS ja ebenfalls solche Funktionen enthalten). Die Variationsbreite dieser vier Gruppen ist immerhin noch nicht allzu groß, erst die letzte in Abbildung 4.10 markierte Gruppe der DZ-Basissätze beinhaltet deutlich ansteigende Standardfehler. In den MP2- und B3LYP-Methoden reihen sich die Dunning-BS zwischen die Pople-BS entsprechender zeta-Qualität ein. In beiden Fällen ist TZ in Führung, während die aufwendigeren QZ- und 5Z-Basissätze dahinter liegen.

Einfachere Gruppierungen zeigt das Diagramm der Steigungen (Abbildung 4.11), doch vor allem liegen hier im HF-Fall die DZ- vor den TZ-Basissätzen und im MP2-Fall andersherum. Für B3LYP sind DZ und TZ etwas vermischt, doch die Spitzenreiter sind die zwei Dunning-DZ-Basissätze und QZ und 5Z bilden die Schlusslichter.

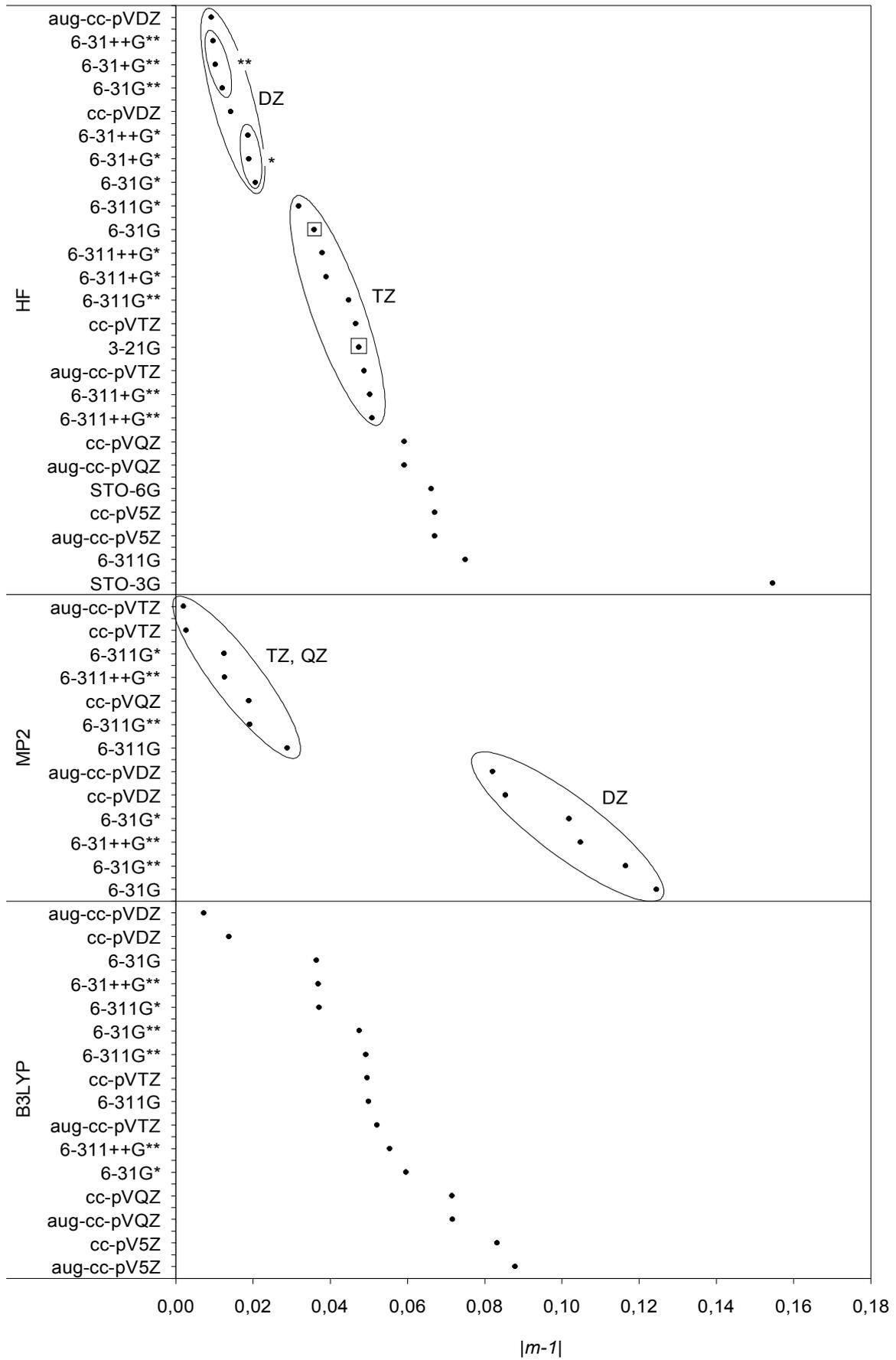


Abbildung 4.11. Nähe der Steigungen der ^{13}C -Abschirmungen zum Idealwert eins, sortiert.

4.5.3 Korrelation der berechneten ^{13}C -Abschirmungen mit nullpunktsschwinkungskorrigierten experimentellen Abschirmungen

Die statistischen Parameter und Ränge der linearen Regressionen der berechneten Abschirmungen mit ZPV-korrigierten experimentellen σ_e -Werten aus Tabelle 4.1 sind in Tabelle 4.17 für den HF-Ansatz und in den Tabellen 4.18 und 4.19 für die MP2- und B3LYP-Methoden gezeigt.

Tabelle 4.17. Statistische Größen der Korrelationen der ^{13}C -Abschirmungen σ_e^{calc} mit σ_e , Teil 1: HF (9 Wertepaare).

| Basissatz | $\Delta\sigma_e$ [ppm] | Rang | R | Rang | s [ppm] | Rang | m | Rang | b [ppm] | Rang |
|-------------|---------------------------|------|---------|------|--------------|------|--------|------|--------------|------|
| STO-3G | 52,421 | | 0,99605 | | 5,620 | | 1,1505 | | -79,035 | |
| STO-6G | 47,857 | | 0,99621 | | 5,509 | | 1,0625 | | -58,613 | |
| 3-21G | 22,820 | | 0,99662 | | 5,199 | | 1,0439 | | -29,277 | |
| 6-31G | 12,013 | | 0,99772 | | 4,277 | | 0,9611 | | -6,703 | 5 |
| 6-31G* | 8,662 | | 0,99803 | | 3,976 | | 1,0172 | | -10,952 | |
| 6-31+G* | 8,861 | | 0,99874 | | 3,182 | | 1,0156 | | -10,939 | |
| 6-31++G* | 8,777 | | 0,99872 | | 3,207 | | 1,0153 | 5 | -10,820 | |
| 6-31G** | 9,457 | | 0,99838 | | 3,604 | | 1,0087 | 3 | -10,620 | |
| 6-31+G** | 9,559 | | 0,99892 | | 2,936 | | 1,0069 | 2 | -10,482 | |
| 6-31++G** | 9,531 | | 0,99892 | | 2,936 | | 1,0062 | 1 | -10,367 | |
| 6-311G | 5,666 | | 0,99807 | | 3,927 | | 0,9221 | | 7,220 | |
| 6-311G* | 2,888 | 1 | 0,99904 | | 2,774 | | 0,9651 | | 5,490 | 1 |
| 6-311+G* | 3,184 | 3 | 0,99910 | | 2,684 | | 0,9580 | | 6,776 | |
| 6-311++G* | 3,160 | 2 | 0,99908 | | 2,710 | | 0,9590 | | 6,699 | 4 |
| 6-311G** | 3,472 | 4 | 0,99898 | | 2,860 | | 0,9522 | | 7,641 | |
| 6-311+G** | 3,908 | | 0,99897 | | 2,868 | | 0,9466 | | 8,877 | |
| 6-311++G** | 3,875 | | 0,99899 | | 2,843 | | 0,9462 | | 8,886 | |
| cc-pVDZ | 8,854 | | 0,99898 | | 2,858 | | 0,9826 | | -6,541 | 3 |
| cc-pVTZ | 3,641 | | 0,99913 | | 2,643 | | 0,9504 | | 8,458 | |
| cc-pVQZ | 5,015 | | 0,99917 | | 2,583 | | 0,9378 | | 12,269 | |
| cc-pV5Z | 6,214 | | 0,99919 | 5 | 2,554 | 5 | 0,9299 | | 14,494 | |
| aug-cc-pVDZ | 7,668 | | 0,99925 | 1 | 2,445 | 1 | 0,9877 | 4 | -6,042 | 2 |
| aug-cc-pVTZ | 3,628 | 5 | 0,99925 | 2 | 2,458 | 2 | 0,9482 | | 8,788 | |
| aug-cc-pVQZ | 5,131 | | 0,99920 | 3 | 2,530 | 3 | 0,9378 | | 12,409 | |
| aug-cc-pV5Z | 6,241 | | 0,99919 | 4 | 2,541 | 4 | 0,9299 | | 14,523 | |

Tabelle 4.18. Statistische Größen der Korrelationen der ^{13}C -Abschirmungen σ_e^{calc} mit σ_e , Teil 2: MP2 (9 Wertepaare).

| Basissatz | $\Delta\sigma_e$ [ppm] | Rang | R | Rang | s [ppm] | Rang | m | Rang | b [ppm] | Rang |
|-------------|---------------------------|------|---------|------|--------------|------|--------|------|--------------|------|
| 6-31G | 25,111 | | 0,99899 | | 2,847 | | 1,1209 | | -43,180 | |
| 6-31G* | 19,510 | | 0,99899 | | 2,845 | | 1,0982 | | -33,636 | |
| 6-31G** | 19,451 | | 0,99894 | | 2,918 | | 1,1128 | | -35,669 | |
| 6-31++G** | 19,160 | | 0,99902 | | 2,796 | | 1,1011 | | -33,675 | |
| 6-311G | 12,612 | | 0,99954 | 1 | 1,911 | 1 | 1,0255 | | -16,100 | |
| 6-311G* | 7,952 | | 0,99954 | 2 | 1,918 | 2 | 1,0091 | 3 | -9,154 | |
| 6-311G** | 6,363 | 5 | 0,99950 | 5 | 2,007 | 5 | 1,0157 | 5 | -8,421 | 5 |
| 6-311++G** | 5,742 | 4 | 0,99951 | 3 | 1,980 | 3 | 1,0091 | 4 | -6,931 | 4 |
| cc-pVDZ | 19,490 | | 0,99925 | | 2,449 | | 1,0817 | | -31,248 | |
| cc-pVTZ | 5,210 | 3 | 0,99950 | | 2,008 | | 0,9992 | 1 | -5,110 | 3 |
| cc-pVQZ | 2,875 | 1 | 0,99946 | | 2,077 | | 0,9779 | | 0,755 | 1 |
| aug-cc-pVDZ | 17,596 | | 0,99904 | | 2,774 | | 1,0784 | | -28,721 | |
| aug-cc-pVTZ | 5,059 | 2 | 0,99951 | 4 | 1,988 | 4 | 0,9947 | 2 | -4,374 | 2 |

Tabelle 4.19. Statistische Größen der Korrelationen der ^{13}C -Abschirmungen σ_e^{calc} mit σ_e , Teil 3: B3LYP (9 Wertepaare).

| Basissatz | $\Delta\sigma_e$ [ppm] | Rang | R | Rang | s [ppm] | Rang | m | Rang | b [ppm] | Rang |
|-------------|---------------------------|------|---------|------|--------------|------|--------|------|--------------|------|
| 6-31G | 5,083 | | 0,99842 | | 3,554 | | 1,0327 | 3 | -9,318 | |
| 6-31G* | 4,004 | 5 | 0,99811 | | 3,891 | | 1,0558 | | -8,496 | 5 |
| 6-31G** | 3,406 | 4 | 0,99844 | | 3,534 | | 1,0437 | | -8,140 | 4 |
| 6-31++G** | 2,898 | 3 | 0,99835 | | 3,634 | | 1,0332 | 4 | -6,665 | 3 |
| 6-311G | 6,463 | | 0,99893 | | 2,930 | | 0,9468 | | 12,735 | |
| 6-311G* | 10,799 | | 0,99904 | 2 | 2,772 | 2 | 0,9596 | 5 | 15,388 | |
| 6-311G** | 11,390 | | 0,99895 | 5 | 2,906 | 5 | 0,9474 | | 17,329 | |
| 6-311++G** | 12,126 | | 0,99894 | | 2,910 | | 0,9413 | | 18,719 | |
| cc-pVDZ | 2,610 | 2 | 0,99868 | | 3,258 | | 1,0101 | 2 | -2,991 | 2 |
| cc-pVTZ | 11,683 | | 0,99897 | 4 | 2,874 | 4 | 0,9472 | | 17,630 | |
| cc-pVQZ | 15,751 | | 0,99892 | | 2,946 | | 0,9252 | | 23,874 | |
| cc-pV5Z | 17,816 | | 0,99893 | | 2,929 | | 0,9136 | | 27,024 | |
| aug-cc-pVDZ | 2,415 | 1 | 0,99834 | | 3,646 | | 1,0036 | 1 | -1,117 | 1 |
| aug-cc-pVTZ | 11,773 | | 0,99910 | 1 | 2,691 | 1 | 0,9447 | | 18,003 | |
| aug-cc-pVQZ | 15,920 | | 0,99901 | 3 | 2,819 | 3 | 0,9252 | | 24,035 | |
| aug-cc-pV5Z | 18,161 | | 0,99872 | | 3,204 | | 0,9089 | | 27,834 | |

Mit wenigen Ausnahmen in den Dunning-Serien sind die σ_e -basierten Abweichungen etwas kleiner als die σ_0 -basierten Werte. In Tabelle 4.17 zeigen R und s , die Indikatoren der Präzision, identische Rangfolge. Die fünf besten Ränge finden sich hier sämtlich unter den Dunning-Basissätzen mit einem Optimum bei HF/aug-cc-pVDZ. Der beste Wert für MP2 in Tabelle 4.18 ist $R = 0,9995$ mit $s = 1,911$ ppm für 6-311G. B3LYP zeigt sich in Tabelle 4.19 am präzisesten bei aug-cc-pVTZ mit $R = 0,9991$ und $s = 2,691$ ppm.

Die besten Steigungen m als Indikatoren der Genauigkeit werden mit 6-31++G** auf HF-Ebene erhalten sowie mit cc-pVTZ bei MP2 und aug-cc-pVDZ bei B3LYP. Die Achsenabschnitte b sind für die schlechteren Basissätze in allen drei Methoden enorm groß. Den Spitzenplatz für HF markiert mit 5,49 ppm 6-311G*, mit MP2- und B3LYP-Berechnungen lassen sich deutlich kleinere Werte von 0,76 und -1,12 ppm erzielen. Eine grafische Repräsentation der vier Kenngrößen gibt Abbildung 4.12.

Anders als bei Wasserstoff treten in der sortierten Auftragung der Abweichungen $\Delta\sigma_e$ in Abbildung 4.13 Unterschiede gegenüber den Abweichungen der unkorrigierten Abschirmungen in Abbildung 4.9 auf. So zeigen sich bei HF die TZ-Basissätze etwas differenzierter und auch die QZ- und 5Z-Basissätze sind stärker abgesetzt. Dafür rücken interessanterweise die DZ-Basissätze auf. Die MP2-Methode holt deutlich auf, mit der kleinsten Abweichung für cc-pVQZ überholt sie HF sogar. Die bemerkenswertesten Veränderungen zeigen sich jedoch bei B3LYP, hier gibt es nun eine klare Systematik, die Basissätze sind nach ihrer „zeta-Qualität“ gruppiert. Im Unterschied zu HF ist hier aber DZ das Optimum.

Das Diagramm der sortierten Standardfehler der σ_e (nicht wiedergegeben) ist bis auf wenige Platzwechsel unter Nachbarn und eine Verschiebung diesmal zu höheren Werten nahezu deckungsgleich mit dem der σ_0 . Auch die Steigungen bieten bei sortierter Darstellung nichts wesentlich Neues gegenüber der Abbildung 4.11, erwähnt sei nur, dass die (aug-)cc-pVDZ-Basissätze in HF gegenüber den Pople-DZ-Basissätzen etwas zurückfallen.

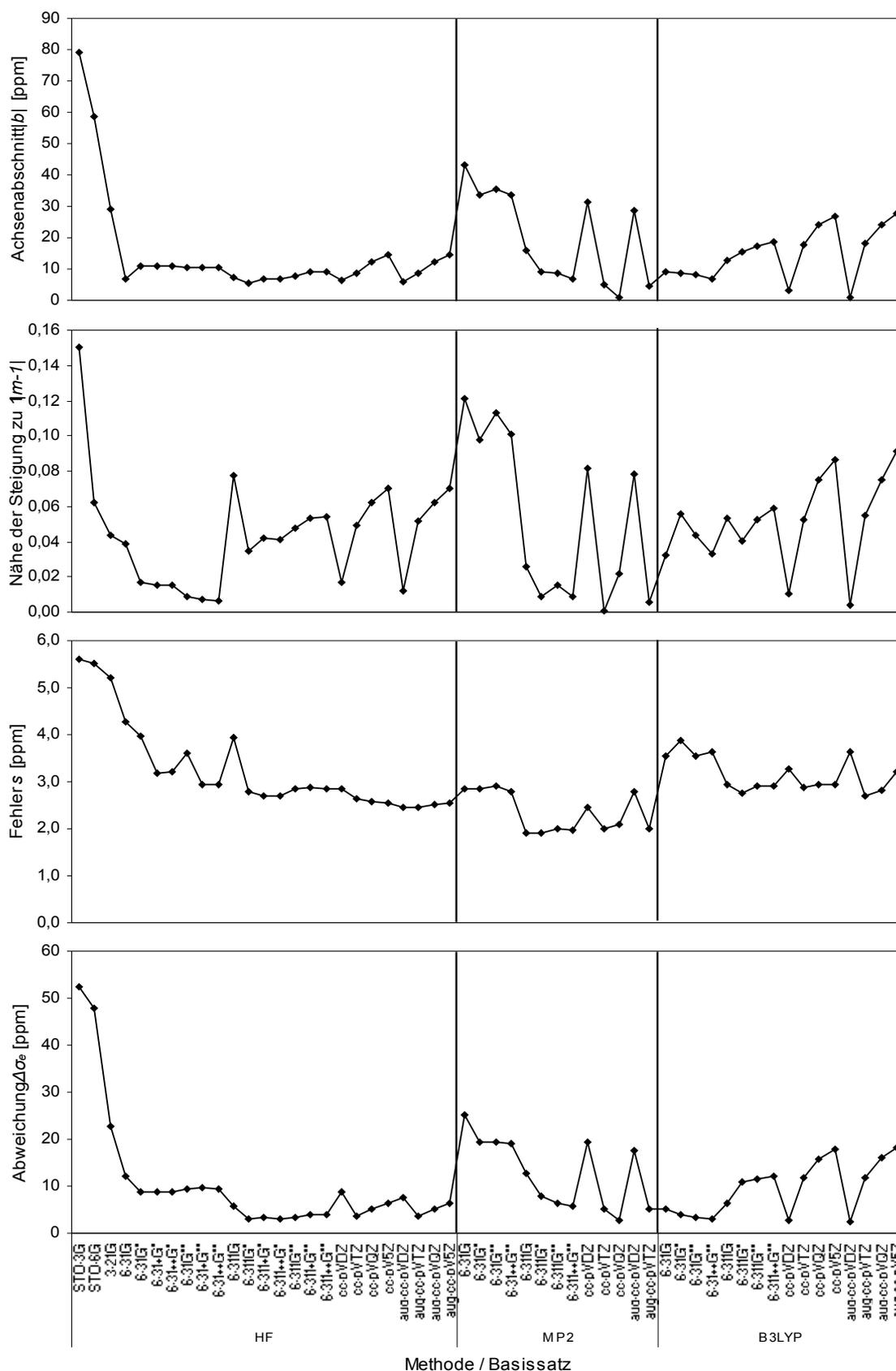


Abbildung 4.12. Qualität der Kenngrößen der Korrelationen der ^{13}C -Abschirmungen σ_e^{calc} mit schwingungskorrigierten σ_e -Werten.

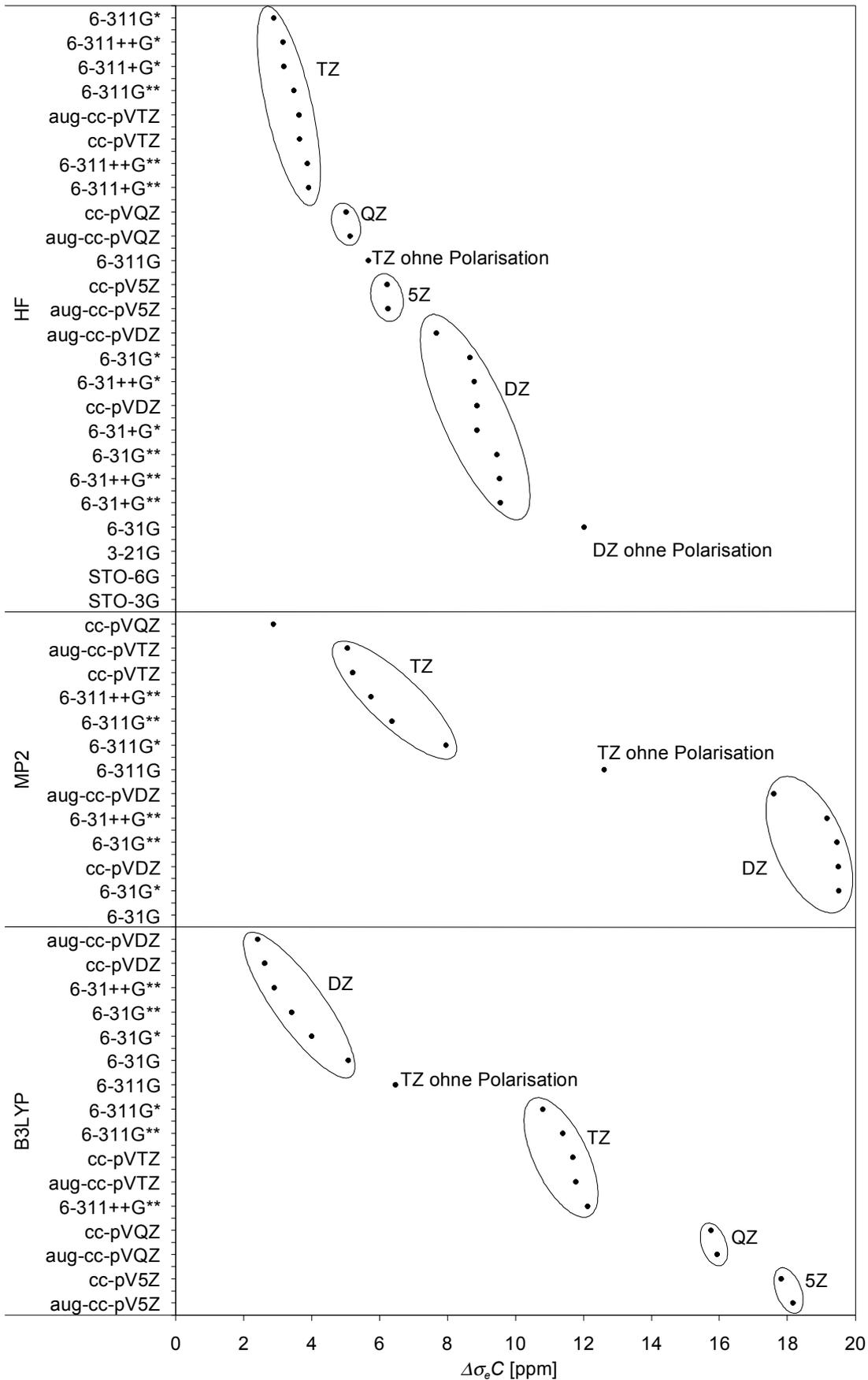


Abbildung 4.13. Mittlere Abweichungen $\Delta\sigma_{\text{C}}$ der ^{13}C -Abschirmungen nach Größe sortiert.

Werte über 20 ppm sind wiederum nicht eingezeichnet.

4.6 Geeignete Basissätze zur gleichzeitigen Berechnung von ^1H - und ^{13}C -Abschirmungen

Angesichts des recht unterschiedlichen statistischen Verhaltens der Wasserstoff- und Kohlenstoffabschirmungen scheint es schwierig, eine einzige Methode zur gleichzeitigen optimalen Berechnung beider Werte zu empfehlen. Doch die nackten Zahlen sind etwas irreführend, bei geeigneter Darstellung lassen sich Übereinstimmungen finden, wie im Folgenden gezeigt.

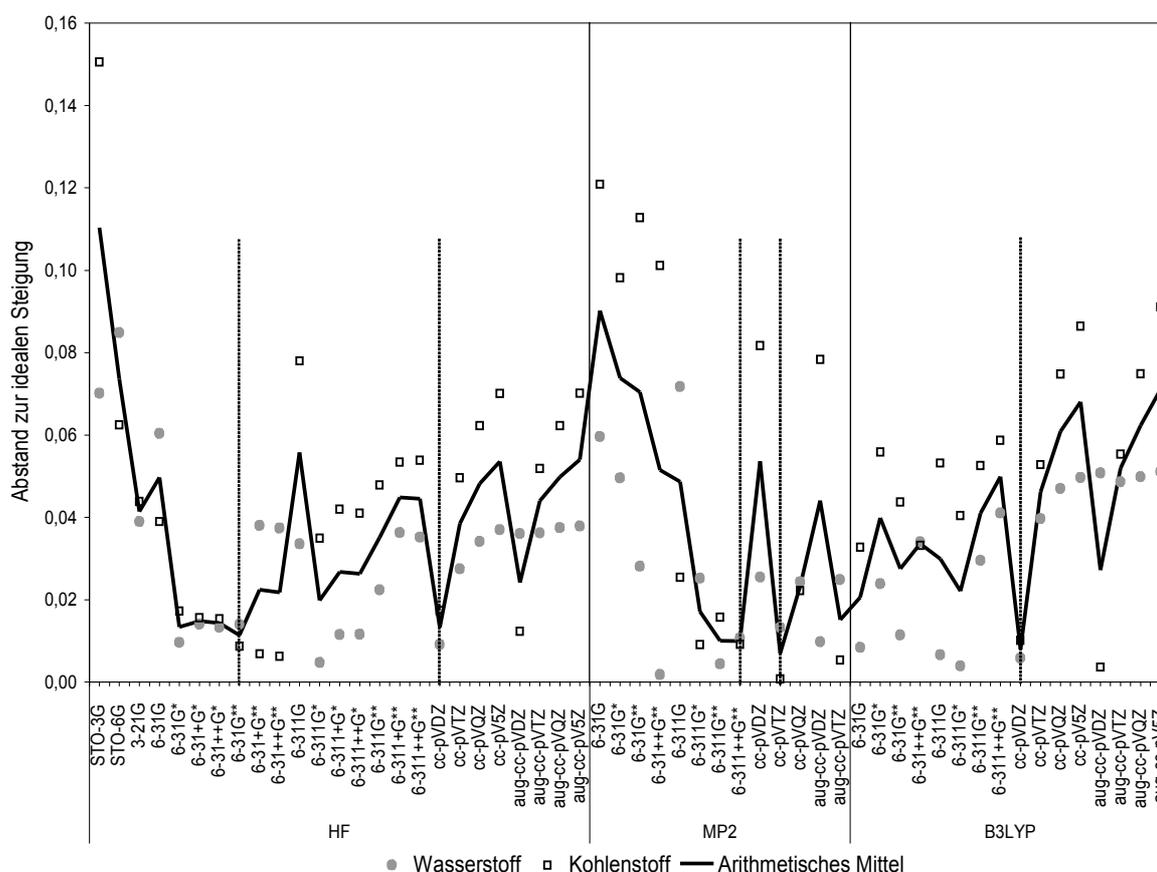


Abbildung 4.14. Qualität der Steigungen der Regressionen der Abschirmungen.

In Abbildung 4.14 ist die Qualität der Steigungen der Ausgleichsgeraden der schwingungskorrigierten Wasserstoff- und Kohlenstoffabschirmungen (σ_e) grafisch zusammengefasst. Globale Minima (innerhalb der Methoden) der beiden Kerne fallen nie zusammen, doch aus den Minima des Mittelwerts aus ^1H und ^{13}C (in der Abbildung durch senkrechte gepunktete Linien markiert) lässt sich 6-31G** als erste Wahl in der HF-Methode und cc-pVDZ in B3LYP ableiten, sowie cc-pVTZ im MP2-Fall. HF/cc-pVDZ und MP2/6-311++G** sind innerhalb ihrer Methoden kaum schlechter als die Erstplatzierten. Für diese Basissätze sind die Zahlenwerte sowohl für ^1H als auch für ^{13}C unter den ersten Rängen zu finden (siehe Tabellen 4.8-4.10 und 4.17-4.19).

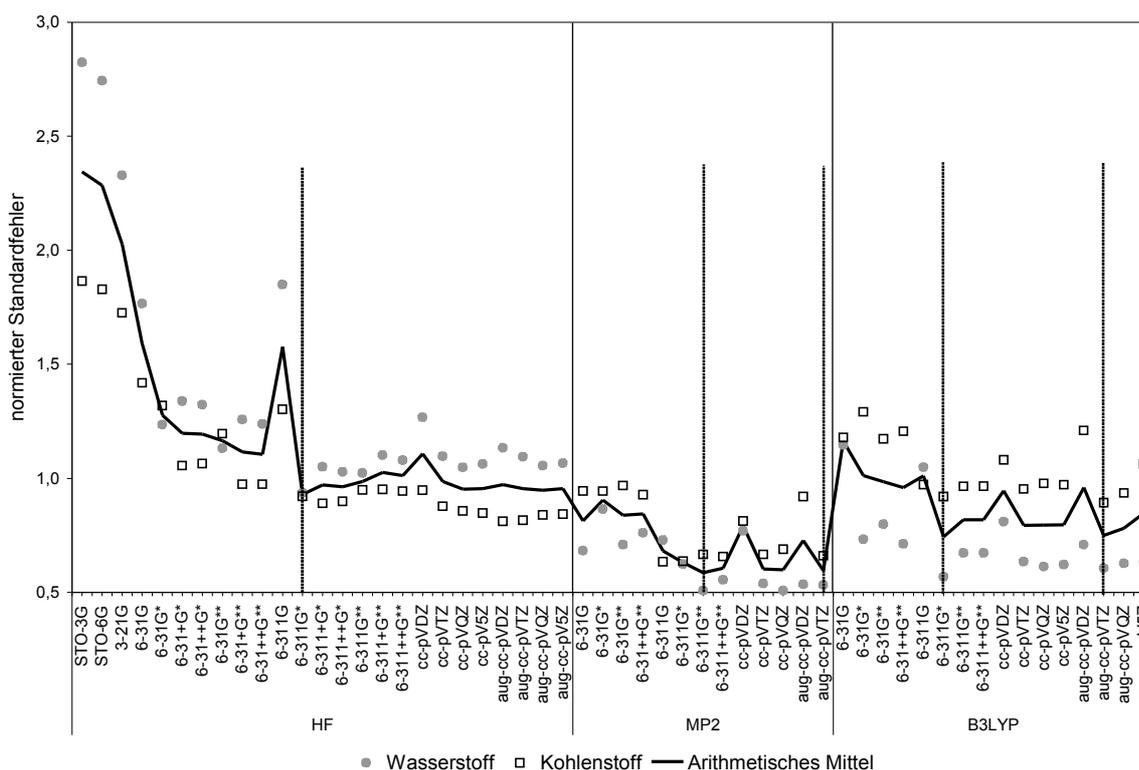


Abbildung 4.15. Normierte Standardfehler der Regressionen der Abschirmungen.

Da die Standardfehler für ¹H und ¹³C unterschiedliche Wertebereiche aufweisen, müssen sie erst normiert werden, um sie in ein Diagramm zu bringen und einen sinnvollen H-C-Durchschnitt zu bilden. Dazu werden die Fehler jeweils durch ihren Mittelwert^{xii} geteilt

$$S_{norm} = \frac{S}{\bar{S}} \quad (4.5)$$

In Abbildung 4.15 sind diese normierten Standardfehler gezeigt. Die Minima sind deutlich schwächer ausgeprägt als bei den Steigungen. Die besten Kandidaten sind zudem andere; DZ-Basissätze schneiden bei HF und B3LYP nicht gut ab. Favorit ist hier für HF und B3LYP 6-311G*, für MP2 6-311G**. Eine andere Option mit annehmbarer Präzision ist der aug-cc-pVTZ-Basissatz in MP2 und B3LYP. In der MP2-Methode liegen auch cc-pVTZ und cc-pVQZ praktisch gleichauf. Letztgenannte Kombinationen sind allerdings sehr aufwendig.

Zuletzt sollen die mittleren absoluten Abweichungen der ¹H- und ¹³C-Abschirmungen in Abbildung 4.16 in Kombination betrachtet werden. Auch sie wurden dazu normiert. Auffällig sind die größeren Dunning-Basissätze in der B3LYP-Methode, hier sinken die Abweichungen der Wasserstoff-Abschirmungen, während die der Kohlenstoff-Abschirmungen stark steigen.

xii Achtung, es handelt sich um zwei verschiedene Mittelwerte, einmal den über die Standardfehler aller Basissätze eines Kerns, zum anderen den Durchschnitt zwischen den normierten ¹H- und ¹³C-Werten eines Basissatzes.

Dieser Effekt resultiert aus der Absolutwertbildung, ohne diese würden die ^{13}C -Abweichungen unter null fallen, da die Abschirmungen den experimentellen Wert unterschreiten. Dadurch disqualifizieren sich diese Basissätze zur simultanen Berechnung mit B3LYP und aug-cc-pVDZ stellt in dieser Methode das Optimum dar. Mit HF erzielt man dagegen kleinste Abweichungen mit dem aug-cc-pVTZ-Basissatz. In MP2 ist cc-pVQZ der beste Kompromiss. Die nächstbesten Möglichkeiten sind HF/cc-pVTZ, MP2/aug-cc-pVTZ und B3LYP/cc-pVDZ.

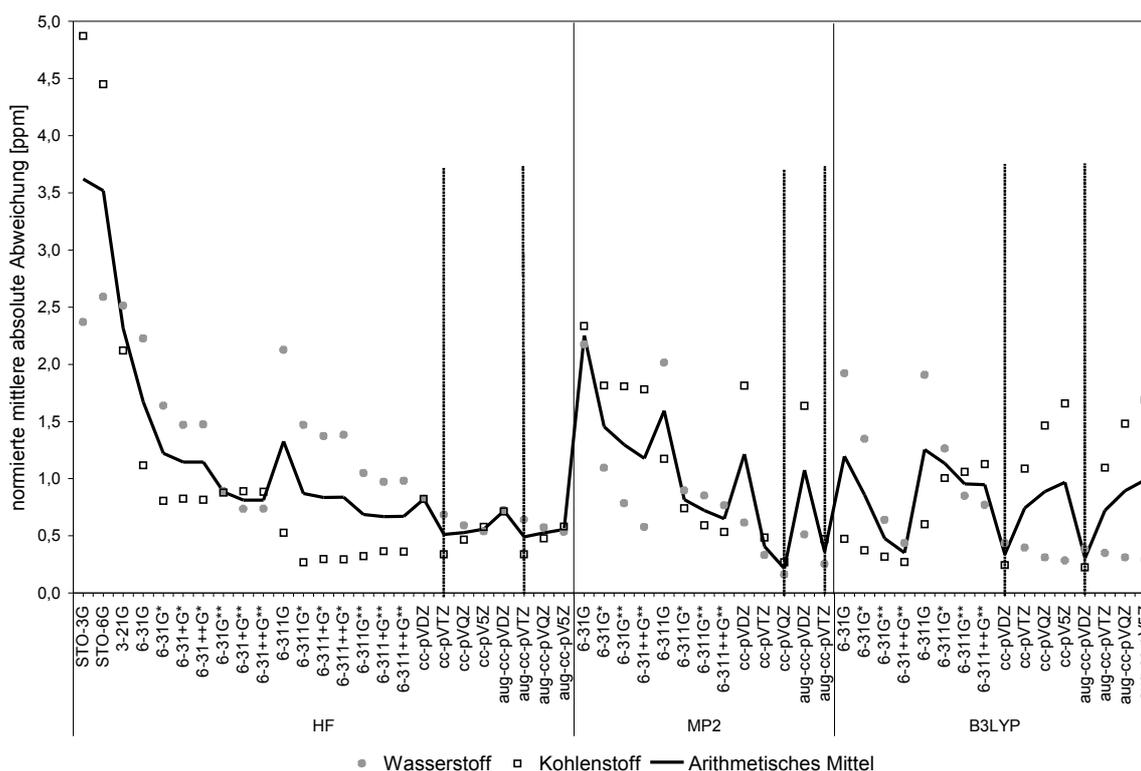


Abbildung 4.16. Normierte mittlere absolute Abweichungen der schwingungskorrigierten Abschirmungen.

Aus den verschiedenen, in ihren Trends teilweise auseinander laufenden Qualitätskriterien lässt sich insgesamt nur schwer eine eindeutige Empfehlung ableiten. Hierzu muss allerdings ausgeführt werden, dass die Statistiken der Basissatzabhängigkeit allgemein und speziell die hiesigen, stark zusammenfassenden Auswertungen recht empfindlich schon auf kleine Änderungen der statistischen Basis reagieren. Während der Entstehung dieser Arbeit trat dieser „Schmetterlingseffekt“ mehrfach auf, wenn etwa einzelne Rechenergebnisse hinzukamen oder einmal ein experimenteller Referenzwert ausgetauscht wurde. So erklärt sich, dass in [87], als noch keine experimentellen ^{13}C -Verschiebungen von Butadien vorlagen, mit

6-311G* noch eine klare Empfehlung möglich war.^{xiii} Durch die Berücksichtigung der Butadien-Werte aus ^[90] verändern sich die Zahlenwerte der statistischen Indikatoren zwar nicht sehr stark, aber offensichtlich ändert sich das Muster signifikant, sodass Minima nicht mehr mit den entsprechenden ^1H -Indikatoren zusammenfallen, besonders bei den Steigungen. Da mit den ^{13}C -Verschiebungen aus unterschiedlichen Quellen die Vergleichsbasis von sehr uneinheitlicher Qualität wird,^{xiv} außerdem die mit 6-311G* resultierenden Steigungen nach wie vor unter den Besseren zu finden sind, erscheint es zulässig, oben genannte Resultate zu relativieren und die Empfehlung für 6-311G* aus ^[87] zu wiederholen.

xiii Dass auch neue Rechenergebnisse, v. a. für QZ-Basissätze in MP2, hinzukamen, spielt hier tatsächlich keine Rolle, da diese Basissätze dort nicht behandelt wurden. So kommen in den obigen Diagrammen die entsprechenden Punkte einfach hinzu, die schon in ^[87] bestehenden verändern sich mit Ausnahme von aug-cc-pVTZ nur durch die Berücksichtigung von Butadien.

xiv Jameson und Jameson^[88] geben absolute Abschirmungen an, die mit Blick auf die Verwendung als Referenzwerte zu Berechnungen sorgfältig gemessen und auf Nulldruck extrapoliert wurden, während Chen und Munson^[90] chemische Verschiebungen von gasförmigem Butadien als Nebenprodukt ihrer Untersuchung der katalytischen Butan-Oxidation gewannen.

4.7 Basissatzabhängigkeit der relativen ^1H -Verschiebungen

Mit der relativen chemischen Verschiebung (δ) fallen Vergleich und Argumentation leichter als mit der Abschirmung, da sie die dem Chemiker vertrautere Größe darstellt. Außerdem ist durch die Differenzbildung mit TMS eine gewisse Aufhebung der bei beiden berechneten Abschirmungen gleichartig auftretenden systematischen Fehler zu erwarten.

Aus diesem Grund wurden die auf HF-Niveau mit Poples Basissätzen berechneten ^1H -Abschirmungen σ_e^{calc} (siehe Tabelle 4.2) mittels der im jeweils selben Basissatz berechneten TMS-Abschirmungen aus Tabelle 3.2 in relative chemische Verschiebungen δ^{calc} umgerechnet und ebenfalls der linearen Regression unterworfen. In den folgenden Betrachtungen zu relativen Verschiebungen fehlen die Dunning-Basissätze ebenso wie Werte zu den MP2- und B3LYP-Methoden, da für diese keine TMS-Abschirmungen berechnet wurden, wie in Abschnitt 3.4.2 erklärt wurde.

4.7.1 Zahlenwerte und Charakterisierung

Die bei den Abschirmungen gefundene starke Basissatzabhängigkeit bleibt bei der Umrechnung in relative Wasserstoff-Verschiebungen bestehen. Die Werte der Tabelle 4.20 variieren je Molekül um bis zu 1,1 ppm, eine ziemlich große Spanne im Verhältnis zur gesamten ^1H -NMR-Skala von etwa 10 ppm. Die Verkleinerung der Spannweite gegenüber 2,1 ppm bei den Abschirmungen ist ein Zeichen für die erwähnte Fehleraufhebung.

Tabelle 4.20. Berechnete ^1H -Verschiebungen δ^{calc} .

| Basissatz | Methan | Ethan | Ethen | Ethin | Propan | | Butadien | | | Benzen |
|------------|--------|-------|-------|-------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|
| | | | | | H ¹ _{av} | H ² | H ² | H ¹ | H ³ | |
| STO-3G | 0,995 | 1,012 | 6,347 | 2,630 | 1,043 | 1,047 | 6,197 | 6,041 | 7,026 | 8,073 |
| STO-6G | 1,202 | 1,227 | 6,655 | 2,833 | 1,263 | 1,283 | 6,488 | 6,341 | 7,358 | 8,395 |
| 3-21G | 0,838 | 1,097 | 6,464 | 2,463 | 1,155 | 1,337 | 5,986 | 6,047 | 6,910 | 7,806 |
| 6-31G | 0,760 | 1,132 | 6,538 | 2,329 | 1,192 | 1,457 | 5,965 | 6,066 | 7,221 | 8,032 |
| 6-31G* | 0,609 | 1,051 | 5,886 | 2,054 | 1,086 | 1,408 | 5,377 | 5,488 | 6,661 | 7,715 |
| 6-31+G* | 0,543 | 1,032 | 5,917 | 2,110 | 1,068 | 1,397 | 5,372 | 5,584 | 6,939 | 7,786 |
| 6-31++G* | 0,559 | 1,036 | 5,905 | 2,088 | 1,076 | 1,387 | 5,351 | 5,575 | 6,947 | 7,789 |
| 6-31G** | 0,598 | 0,990 | 5,972 | 1,873 | 1,013 | 1,324 | 5,453 | 5,588 | 6,685 | 7,756 |
| 6-31+G** | 0,564 | 0,981 | 6,037 | 1,978 | 1,012 | 1,295 | 5,486 | 5,713 | 6,977 | 7,853 |
| 6-31++G** | 0,571 | 0,990 | 6,037 | 1,980 | 1,020 | 1,307 | 5,486 | 5,717 | 6,979 | 7,865 |
| 6-311G | 0,819 | 1,235 | 6,463 | 2,547 | 1,288 | 1,600 | 5,925 | 5,999 | 7,171 | 8,005 |
| 6-311G* | 0,667 | 1,151 | 5,934 | 1,991 | 1,184 | 1,488 | 5,451 | 5,594 | 6,794 | 7,806 |
| 6-311+G* | 0,639 | 1,129 | 5,971 | 2,013 | 1,157 | 1,473 | 5,426 | 5,645 | 6,979 | 7,854 |
| 6-311++G* | 0,616 | 1,113 | 5,946 | 1,982 | 1,144 | 1,461 | 5,413 | 5,614 | 6,974 | 7,834 |
| 6-311G** | 0,615 | 1,025 | 5,980 | 1,832 | 1,055 | 1,313 | 5,493 | 5,658 | 6,800 | 7,813 |
| 6-311+G** | 0,601 | 1,018 | 6,026 | 1,881 | 1,042 | 1,307 | 5,480 | 5,712 | 6,977 | 7,878 |
| 6-311++G** | 0,587 | 1,006 | 6,004 | 1,860 | 1,034 | 1,301 | 5,473 | 5,683 | 6,967 | 7,857 |
| Spannweite | 0,659 | 0,254 | 0,769 | 1,002 | 0,276 | 0,553 | 1,137 | 0,854 | 0,697 | 0,680 |

Vergleicht man die Graphen der Basissatzabhängigkeit der absoluten Abschirmungen (Abbildung 4.2) mit denjenigen der relativen chemischen Verschiebungen (Abbildung 4.17), sieht man, dass die Subtraktion von TMS-Werten zur Gewinnung der Letzteren einige Basissatzeffekte bringt, welche die Abschirmungen nicht aufweisen.

Während die relativen Verschiebungen der ungesättigten Moleküle in Abbildung 4.17 eine charakteristische "M"-förmige Kurve für die ersten fünf Basissätze zeigen, ist dies für die absoluten Abschirmungen in Abbildung 4.2 nicht der Fall, jedoch bei den TMS-Werten in ähnlicher Form vorhanden. Weiterhin kann die Stufe in den Abschirmungen bei Hinzufügen von Polarisationsfunktionen an Wasserstoff in den 6-31G- und 6-311G-Reihen bei Verschiebungen nicht beobachtet werden, ebenso wenig wie die signifikante Differenz zwischen diesen beiden Reihen.

Anhand der Form der Graphen in Abbildung 4.17 (unabhängig von ihrer Lage auf der Skala) können die verschiedenen Wasserstoffatome aller Moleküle grob in zwei Gruppen eingeteilt werden: erstens die der an gesättigte Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome (Moleküle **1**, **2** und **5**), zweitens eine mit denjenigen in Bindung zu ungesättigtem Kohlenstoff (Moleküle **3**, **6** und **7**). Ethin (**4**) und das H^3 von Butadien (**6**) spielen eine Sonderrolle. Auch diese Unterscheidung ist auf TMS zurückzuführen, welches als gesättigtes Molekül in Abbildung 4.2 eine Kurvenform zeigt, die ab 6-31G praktisch identisch mit der des Methans ist.

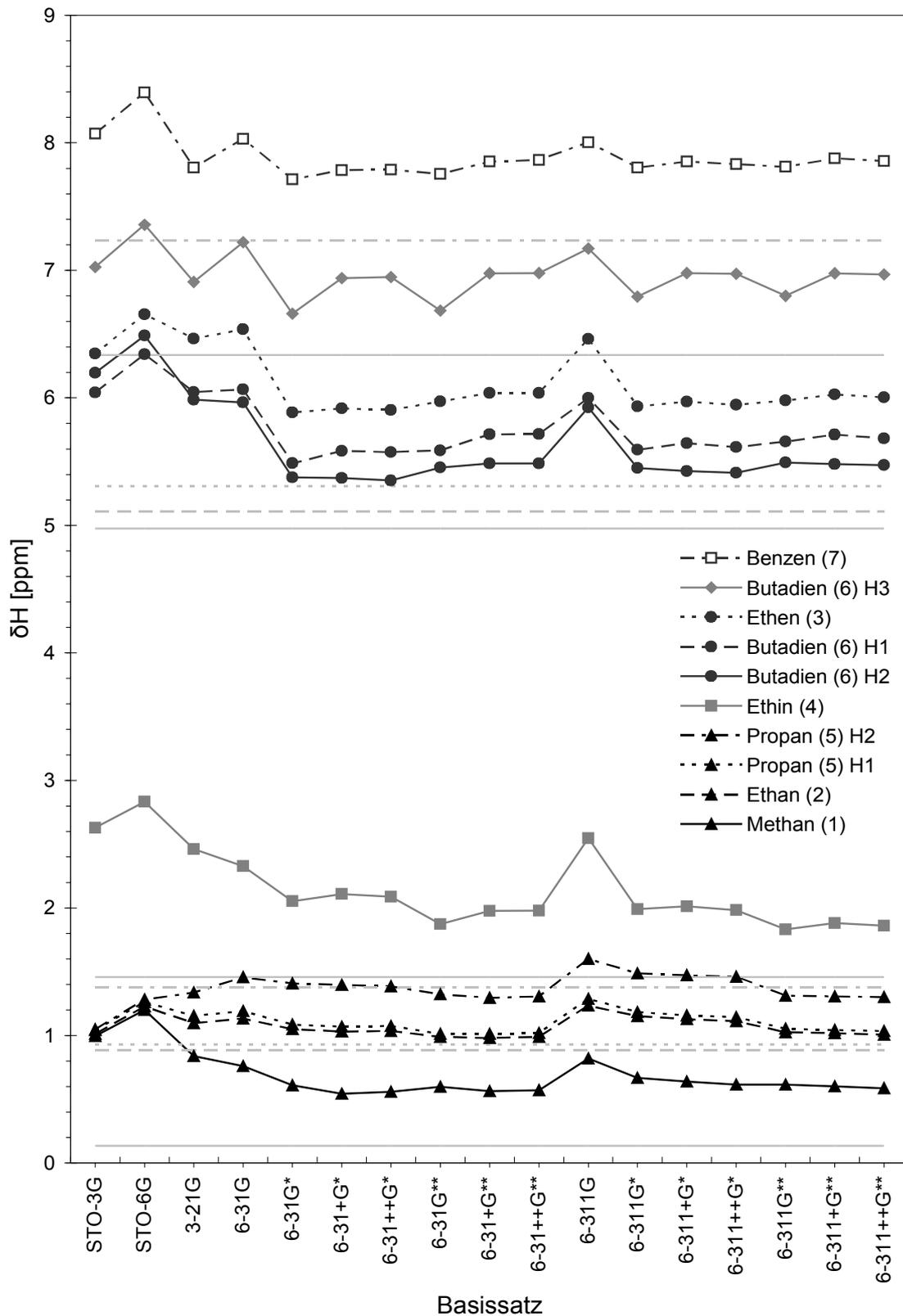


Abbildung 4.17. Berechnete ^1H -Verschiebungen. Als graue Linien sind die experimentellen Werte eingezeichnet.

In beiden Gruppen ergeben die Minimalbasissätze – wenig überraschend – schlechte Verschiebungen. In der ersten Gruppe sind zumindest split-valence-Basissätze nötig, um zwischen CH₄-, CH₃- und CH₂-Protonen an tetraedrischem Kohlenstoff zu unterscheiden. In der zweiten Gruppe fallen die außergewöhnlich großen Abweichungen auf, die durch die Basissätze 6-31G und 6-311G erzeugt werden. Für ungesättigte Moleküle scheint die Verwendung von Polarisationsfunktionen an Kohlenstoff notwendig zu sein, um genaue chemische Verschiebungen von Wasserstoff zu erhalten.

4.7.2 Korrelation der berechneten ¹H-Verschiebungen mit experimentellen Werten

Die Verschiebungen wurden denselben statistischen Methoden unterzogen wie die Abschirmungen. Folgende Tabelle 4.21 zeigt die statistischen Kenngrößen der linearen Regressionen zwischen berechneten und unseren experimentellen Gasphasen-¹H-Verschiebungen,^{xv} zusammen mit den mittleren absoluten Abweichungen $\Delta\delta$.

Tabelle 4.21. Statistische Größen der Korrelationen der berechneten ¹H-Verschiebungen mit den experimentellen Gasphasenwerten aus Tabelle 3.3 (10 Wertepaare).

| Basissatz | $\Delta\delta$ [ppm] | Rang | R | Rang | s [ppm] | Rang | m | Rang | b [ppm] | Rang |
|------------|-------------------------|------|---------|------|--------------|------|--------|------|--------------|------|
| STO-3G | 0,732 | | 0,98782 | | 0,438 | | 0,8929 | | -0,233 | |
| STO-6G | 0,948 | | 0,98848 | | 0,426 | | 0,8788 | | -0,408 | |
| 3-21G | 0,643 | | 0,99192 | | 0,357 | | 0,9231 | | -0,327 | |
| 6-31G | 0,694 | | 0,99558 | | 0,264 | | 0,9028 | | -0,299 | |
| 6-31G* | 0,359 | 1 | 0,99795 | | 0,180 | | 0,9701 | 1 | -0,247 | |
| 6-31+G* | 0,400 | 5 | 0,99796 | | 0,180 | | 0,9477 | | -0,202 | |
| 6-31++G* | 0,396 | 4 | 0,99798 | | 0,179 | | 0,9484 | 5 | -0,202 | |
| 6-31G** | 0,361 | 2 | 0,99786 | | 0,184 | | 0,9470 | | -0,153 | 5 |
| 6-31+G** | 0,431 | | 0,99779 | | 0,187 | | 0,9242 | | -0,128 | 2 |
| 6-31++G** | 0,434 | | 0,99785 | | 0,184 | | 0,9249 | | -0,135 | 3 |
| 6-311G | 0,730 | | 0,99551 | | 0,266 | | 0,9290 | | -0,439 | |
| 6-311G* | 0,431 | | 0,99873 | 2 | 0,142 | 2 | 0,9652 | 2 | -0,299 | |
| 6-311+G* | 0,454 | | 0,99865 | 3 | 0,146 | 3 | 0,9498 | 3 | -0,262 | |
| 6-311++G* | 0,435 | | 0,99874 | 1 | 0,141 | 1 | 0,9498 | 4 | -0,244 | |
| 6-311G** | 0,396 | 3 | 0,99812 | | 0,173 | | 0,9388 | | -0,153 | |
| 6-311+G** | 0,431 | | 0,99812 | 5 | 0,172 | 5 | 0,9257 | | -0,136 | 4 |
| 6-311++G** | 0,417 | | 0,99820 | 4 | 0,169 | 4 | 0,9268 | | -0,126 | 1 |

xv Wie beschrieben wurden die berechneten chemischen Verschiebungen δ^{calc} aus den σ_e^{calc} gebildet, beziehen sich also auf den (hypothetischen) schwingungslosen Gleichgewichtszustand, während die experimentellen Verschiebungen δ^{exp} im (natürlichen) Grundzustand mit Nullpunktsschwingung gemessen wurden.

Dabei bieten die Präzisionsparameter Korrelationskoeffizient R und Standardfehler s sowie die Steigung m keine neue Erkenntnis, sind doch ihre Zahlenwerte identisch mit denen der σ_e^{calc}/σ_0 -Statistik der Tabelle 4.5. Im Graph sind die Verschiebungspaare ja gegenüber den Abschirmungspaaren nur um die konstante TMS-Abschirmung^{xvi} verschoben und am Ursprung gespiegelt, wodurch sich die Streuung nicht verändert. Es ergeben sich allerdings andere Ränge, da die Dunning-Basissätze hier fehlen.

Die Achsenabschnitte b sind über folgende Formel miteinander verknüpft

$$b^\delta = \sigma_{TMS}^{exp} - m \cdot \sigma_{TMS}^{calc} - b^\sigma \quad (4.6)$$

Die mittlere absolute Abweichung der Verschiebungen

$$\Delta \delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\delta_i^{calc} - \delta_i^{exp}| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\sigma_{TMS}^{calc} - \sigma_{TMS}^{exp} - (\sigma_i^{calc} - \sigma_i^{exp})| \quad (4.7)$$

lässt sich nicht auf die Abweichung der Abschirmungen

$$\Delta \sigma = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\sigma_i^{calc} - \sigma_i^{exp}| \quad (4.8)$$

zurückführen, da wegen der Betragsbildung die Summe in Gl. 4.7 nicht zerlegt werden kann.

Die Ränge 1 und 2 der Präzision (R und s) werden trotz insgesamt anderer Rangfolge von denselben Basissätzen besetzt wie bei den Abschirmungen, nämlich 6-311++G* und 6-311G*. Genauso bleibt bei der Steigung 6-31G* an erster Stelle, was in Einklang mit den mittleren Verschiebungsabweichungen $\Delta \delta$ ist, wo dieser Basissatz die kleinste Abweichung von 0,359 ppm erzielt.

Betrachtet man die Genauigkeitsparameter m und b , findet man die besten Steigungen bei Basissätzen mit Polarisationsfunktionen an Kohlenstoff. Zusätzliche Polarisationsfunktionen an Wasserstoff führen zu deutlich kleineren Achsenabschnitten, aber schlechteren Steigungen.

xvi Die berechnete TMS-Abschirmung ist je Basissatz konstant, siehe Tabelle 3.2, die experimentelle TMS-¹H-Abschirmung ergibt sich aus der Methan-Abschirmung von Raynes^[97] (Tabelle 4.1) und der gemessenen Methan-Verschiebung (Tabelle 3.3) zu 30,747 ppm.

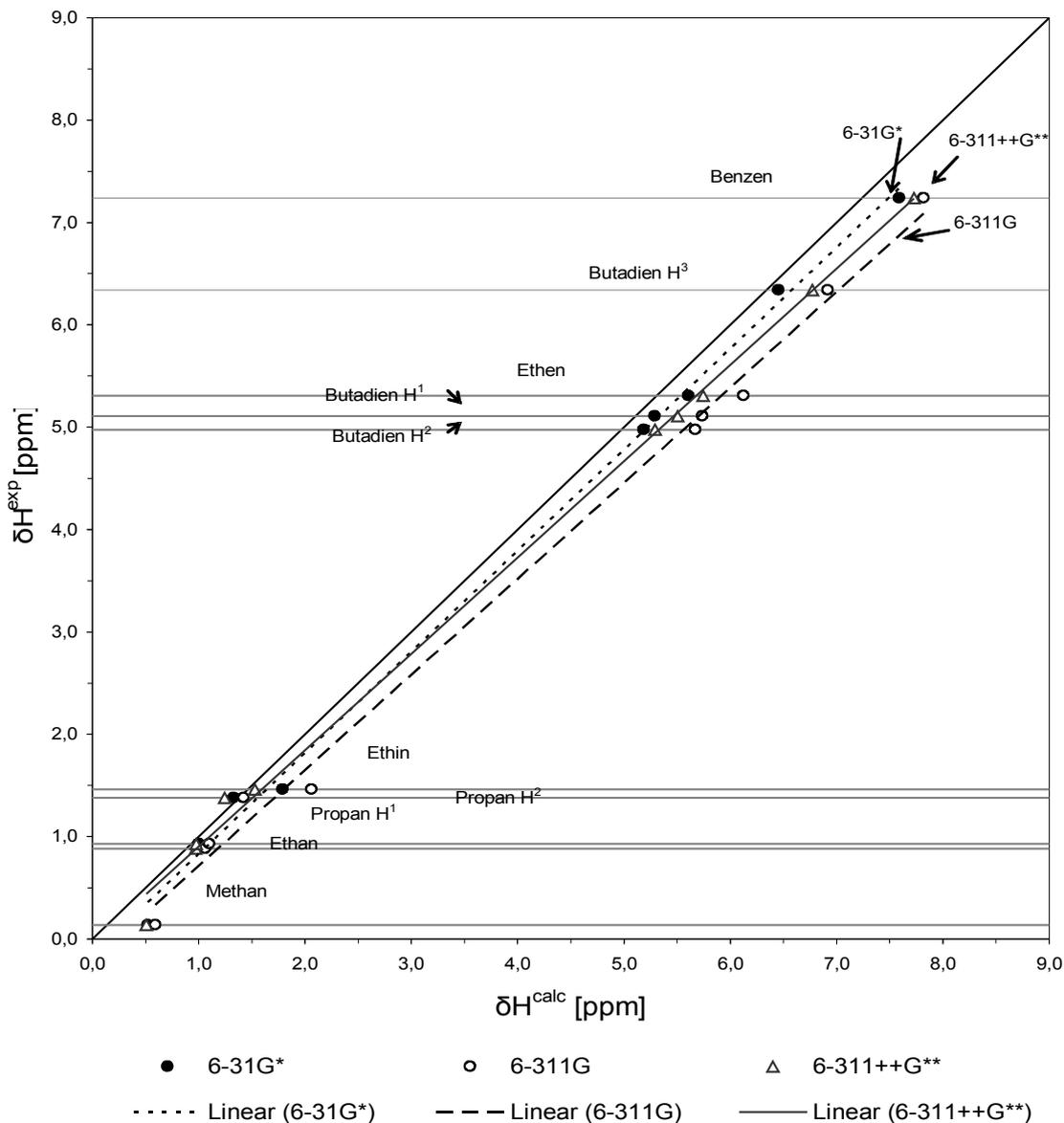


Abbildung 4.18. Auswahl einiger Regressionen berechneter ^1H -Verschiebungen mit experimentellen Werten.

Die experimentellen ^1H -Verschiebungen sind in Abbildung 4.18 gegen eine Auswahl berechneter Daten aufgetragen. Als Beispiele sind die Ausgleichsgeraden für drei Basissätze eingezeichnet; gewählt wurden 6-31G* für die beste Steigung bei mittlerem Rechenaufwand, 6-311G zum Beweis, dass Polarisation wertvoller als mehr „zeta“ ist, und 6-311++G** für die aufwendigste Berechnung, doch nicht entsprechend besseren Ergebnissen.

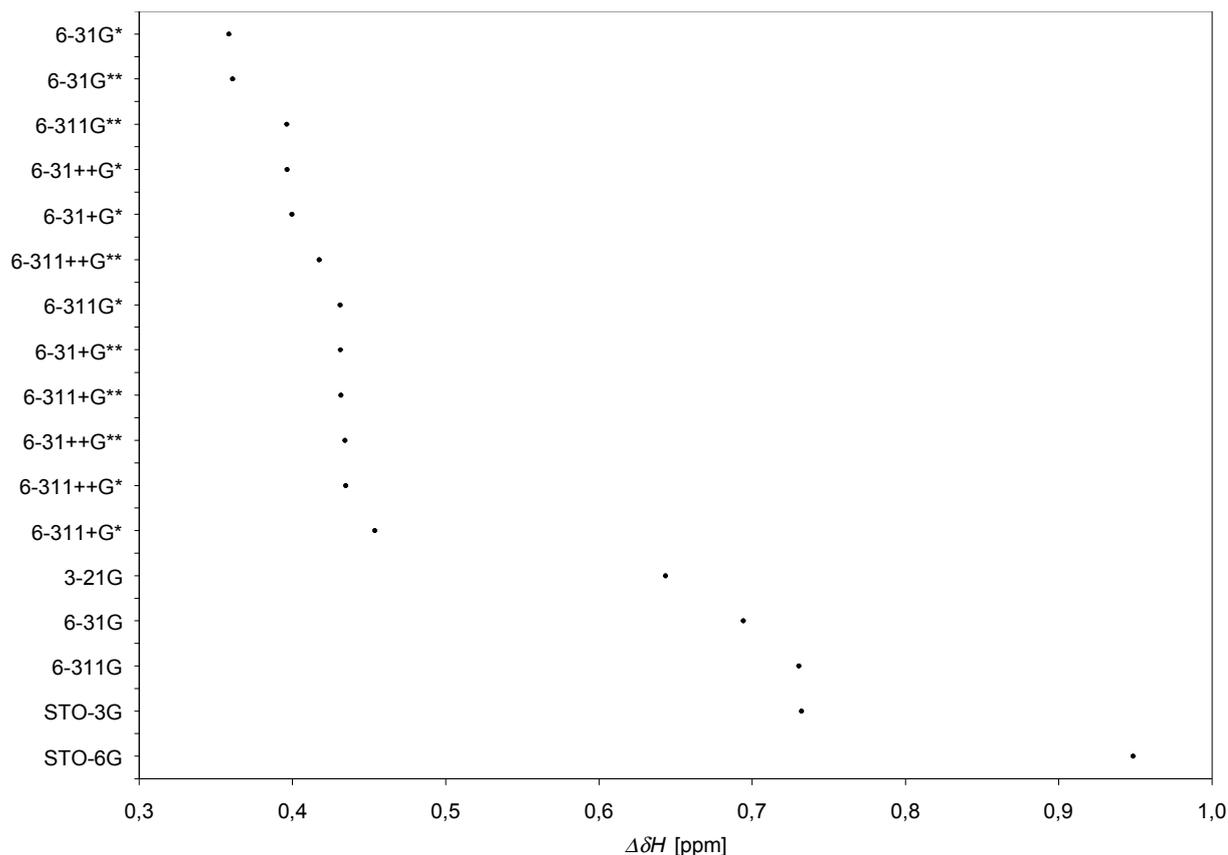


Abbildung 4.19. Abweichungen $\Delta\delta$ der ^1H -Verschiebungen sortiert nach Größe.

In Abbildung 4.19 sind die Abweichungen der berechneten ^1H -Verschiebungen vom experimentellen Wert der verschiedenen Basissätze sortiert nach ihrer Größe aufgetragen. Im Gegensatz zur entsprechenden Grafik der Abschirmungen (Abbildung 4.4) ist hier keine Systematik erkennbar; weder DZ- und TZ-Basissätze noch * und ** bilden Gruppen. Anders bei den sortierten Standardfehlern in Abbildung 4.20: Jeweils sind Basissätze mit fassbar ähnlichen Eigenschaften benachbart. In der Grafik sind diese Gruppen wie gehabt durch elliptische Markierungen gekennzeichnet. Erkennbar liegt TZ vor DZ und * vor **. Im Prinzip wären die gleichen Gruppierungen auch schon in der in Abschnitt 4.4.2 ausgelassenen sortierten Auftragung der ^1H -Abschirmungen vorhanden, sind dort jedoch durch zwischen-geschobene Dunning-BS unkenntlich. Entsprechendes trifft auch für die nach Nähe zu eins geordneten Steigungen in Abbildung 4.21 zu. Durch die gegenüber den Abschirmungen reduzierte Auswahl an Basissätzen wird das Bild klarer. Aber wie dort (siehe Abbildung 4.5) liegen BS mit Polarisationsfunktionen nur an Schweratomen vor denjenigen mit PF auch an Wasserstoff; diffuse Funktionen bedeuten innerhalb der Gruppen eine Verschlechterung.

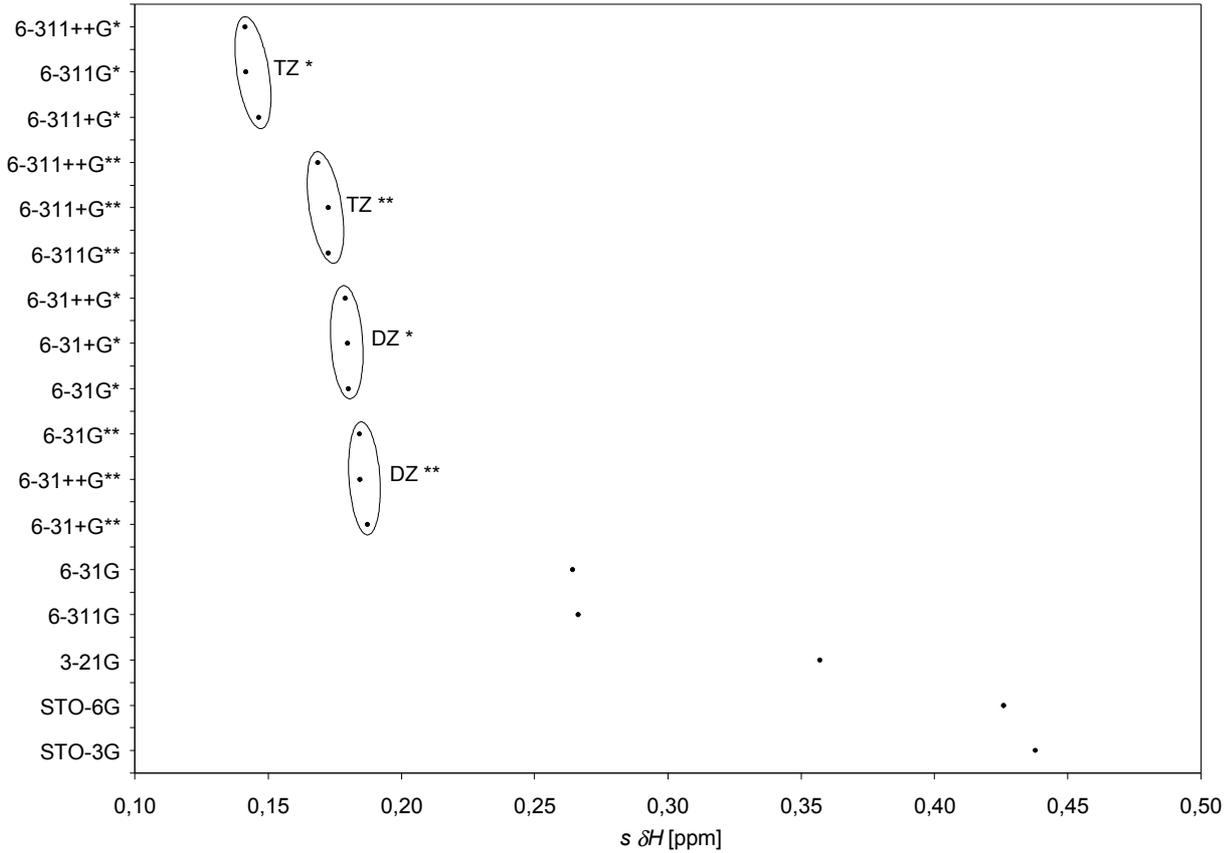


Abbildung 4.20. Standardfehler der ¹H-Verschiebungen, sortiert.

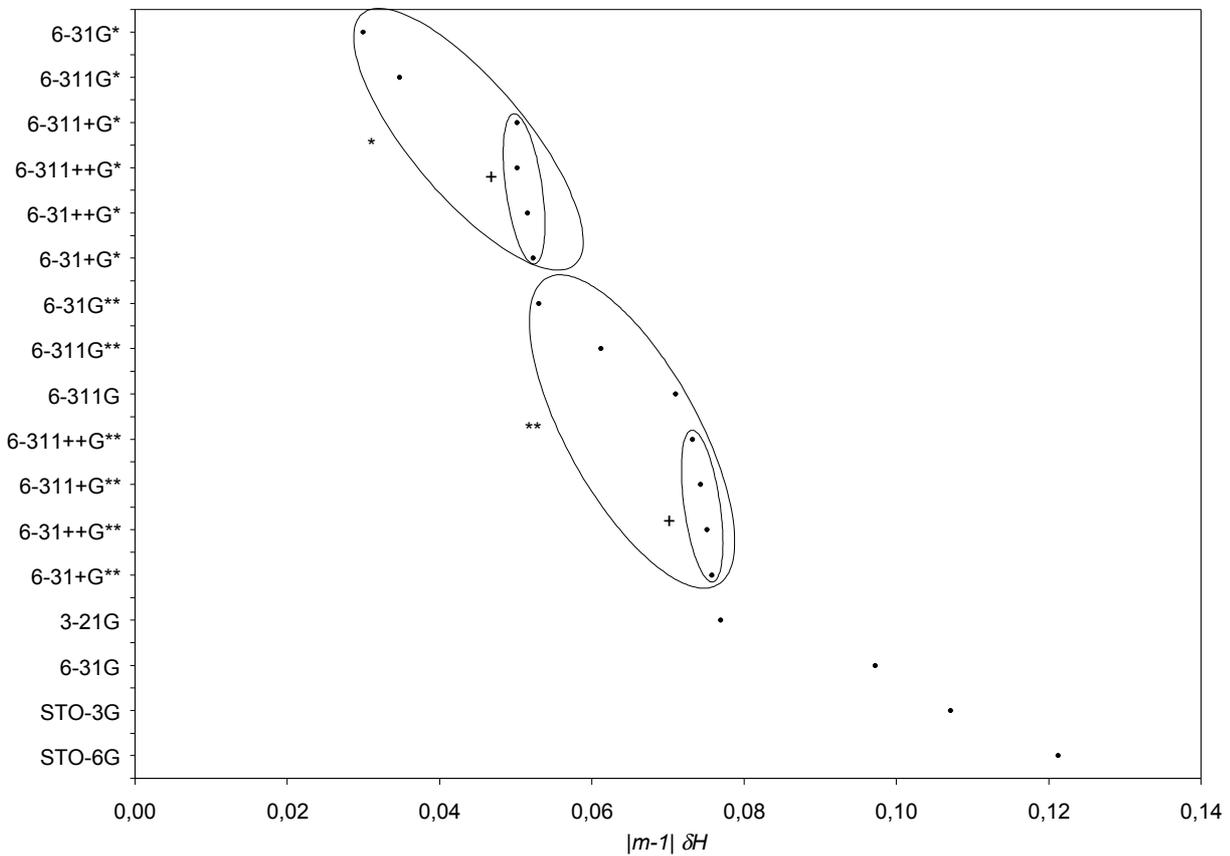


Abbildung 4.21. Nähe der Steigungen der ¹H-Verschiebungen zum Idealwert, sortiert.

4.7.3 Fehlerstatistik

Der Wertebereich der absoluten Abweichungen der berechneten ^1H -Verschiebungen von experimentellen Gasphasenwerten ($\Delta\delta$) wurde in fünf gleiche Intervalle unterteilt. Eine Fehlerstatistik der Zahl der Werte innerhalb der jeweiligen Intervalle für jeden Basissatz zeigt Abbildung 4.22. Man erkennt, dass kleine Basissätze (bis 3-21G) viele große Fehler liefern, während es in der 6-31G-Reihe eine Tendenz zu kleineren Abweichungen gibt, besonders bei Verwendung von Polarisationsfunktionen. Unerwartet ergeben triple-zeta-Basissätze (6-311G und seine Erweiterungen) nicht mehr kleine Abweichungen^{xvii} als double-zeta-Basen, nur mehr mittlere Fehler.

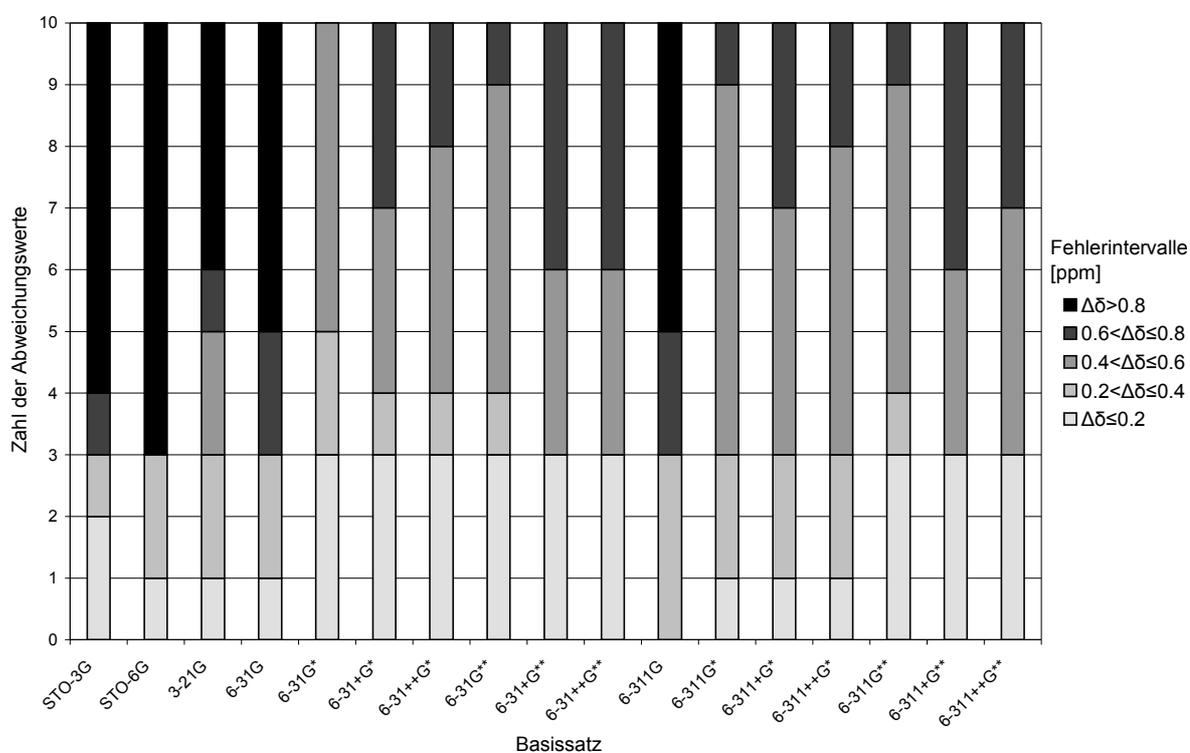


Abbildung 4.22. Fehlerstatistik der ^1H -Verschiebungen (10 Werte).

xvii Nicht gleichbedeutend mit kleineren Abweichungen!

4.8 Basissatzabhängigkeit der relativen ^{13}C -Verschiebungen

Analog den ^1H -Verschiebungen im vorigen Abschnitt wurden auch ^{13}C -Verschiebungen aus den Abschirmungen der Tabellen 3.2 und 4.11 gebildet und derselben Behandlung unterzogen.

4.8.1 Zahlenwerte und Charakterisierung

Tabelle 4.22. Berechnete ^{13}C -Verschiebungen.

| Basissatz | Methan | Ethan | Ethen | Ethin | Propan | | Butadien | | Benzen |
|------------|--------|--------|---------|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|
| | | | | | C ¹ | C ² | C ¹ | C ² | |
| STO-3G | 13,885 | 21,126 | 122,809 | 71,735 | 24,213 | 27,472 | 118,932 | 127,788 | 125,882 |
| STO-6G | 15,654 | 23,940 | 133,772 | 77,874 | 27,244 | 31,266 | 129,550 | 139,420 | 137,832 |
| 3-21G | 2,889 | 8,768 | 122,168 | 72,663 | 15,995 | 14,529 | 116,322 | 131,240 | 122,544 |
| 6-31G | 0,914 | 8,232 | 130,879 | 75,442 | 16,692 | 15,267 | 123,845 | 142,627 | 132,704 |
| 6-31G* | 1,207 | 9,269 | 124,216 | 68,610 | 16,858 | 16,428 | 118,278 | 135,701 | 127,620 |
| 6-31+G* | -0,061 | 9,056 | 123,629 | 68,655 | 17,050 | 17,216 | 116,802 | 137,202 | 127,904 |
| 6-31++G* | 0,100 | 9,541 | 124,081 | 68,852 | 17,405 | 17,604 | 117,261 | 137,528 | 128,156 |
| 6-31G** | 0,657 | 9,363 | 125,089 | 69,931 | 17,025 | 17,013 | 118,812 | 137,230 | 128,760 |
| 6-31+G** | -0,377 | 9,124 | 124,599 | 69,884 | 17,195 | 17,599 | 117,369 | 138,721 | 128,983 |
| 6-31++G** | -0,320 | 9,595 | 125,025 | 70,088 | 17,587 | 18,079 | 117,907 | 139,106 | 129,296 |
| 6-311G | -0,003 | 9,959 | 137,447 | 84,879 | 18,527 | 18,992 | 128,784 | 150,206 | 139,537 |
| 6-311G* | -0,473 | 9,813 | 130,194 | 76,885 | 17,816 | 18,838 | 122,671 | 144,417 | 134,996 |
| 6-311+G* | -0,933 | 9,601 | 131,121 | 77,751 | 17,866 | 19,053 | 123,050 | 145,400 | 135,701 |
| 6-311++G* | -0,540 | 10,077 | 131,312 | 77,880 | 18,058 | 19,361 | 123,325 | 145,635 | 135,882 |
| 6-311G** | -0,834 | 9,791 | 132,195 | 77,784 | 17,941 | 19,029 | 124,374 | 145,961 | 136,286 |
| 6-311+G** | -1,007 | 9,597 | 133,090 | 78,374 | 17,887 | 19,055 | 124,619 | 146,843 | 136,658 |
| 6-311++G** | -0,957 | 9,890 | 133,273 | 78,557 | 18,080 | 19,295 | 124,886 | 147,133 | 136,902 |
| Spannweite | 16,661 | 15,707 | 15,279 | 16,269 | 16,736 | 11,249 | 13,228 | 22,418 | 16,993 |

Bei den berechneten ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Tabelle 4.22 ist die Basissatzabhängigkeit von ähnlicher relativer Größenordnung wie bei Wasserstoff. Die Werte variieren hier für jedes Molekül mit einer Spannweite von 11-22 ppm bei einer Gesamtskala von ca. 300 ppm.

In der grafischen Darstellung der Abbildung 4.23 lässt sich erkennen, dass wie bei Wasserstoff einige Basissatzeffekte ausschließlich aus den TMS-Berechnungen stammen. Die ^{13}C -Verschiebungen aller Moleküle werden kaum durch PF an Wasserstoff beeinflusst, ebenso wenig wie durch diffuse Funktionen. Während sie sich damit wie die Abschirmungen verhalten, ist der Effekt der PF an Kohlenstoff gerade anders als bei den Abschirmungen nur bei ungesättigten Molekülen signifikant. Wie bei ^1H können nämlich durch die Form der „Kurven“ zwei Gruppen von Kohlenstoffatomen unterschieden werden, die gesättigten und die ungesättigten, in diesem Fall ohne Ausnahme.

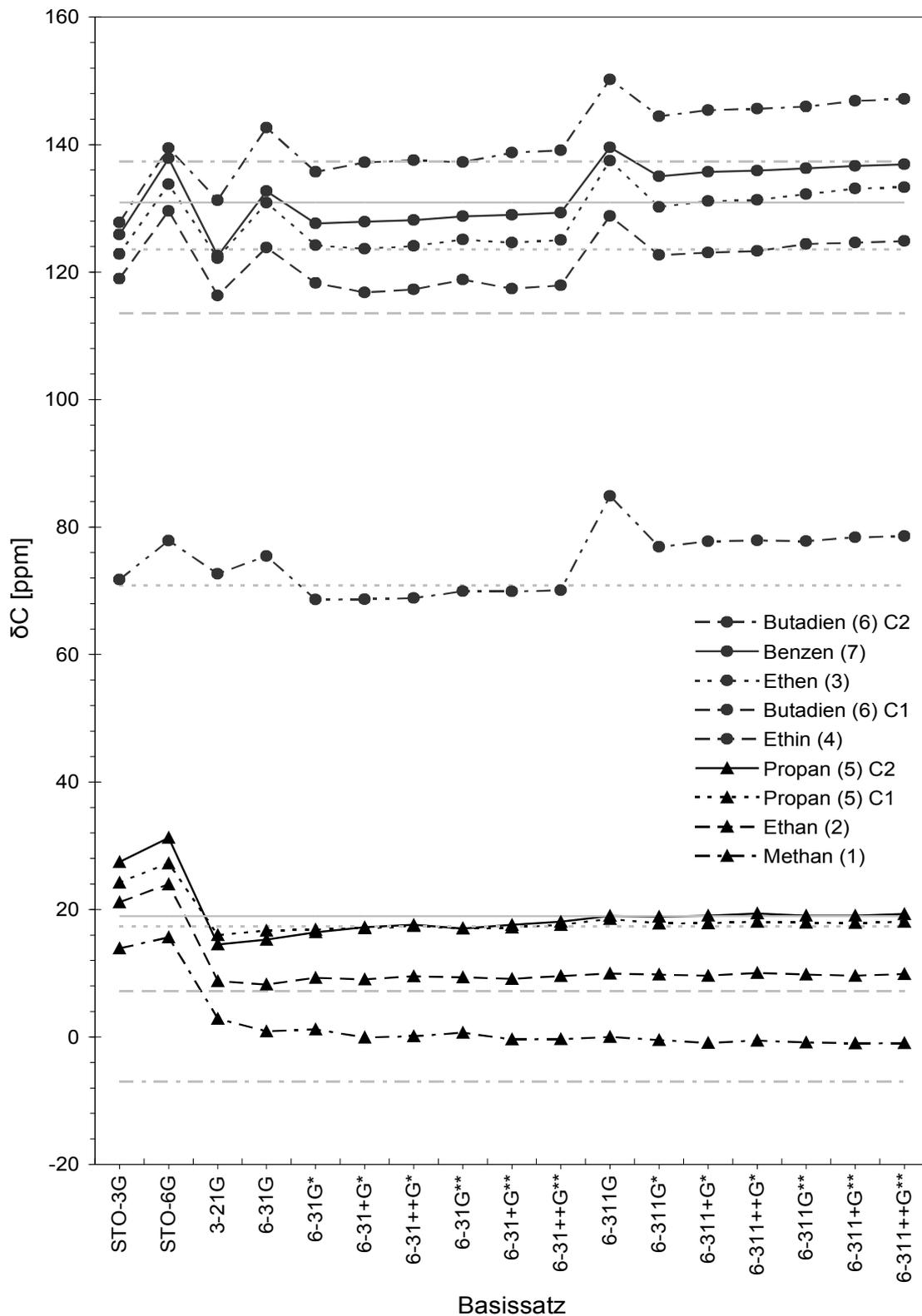


Abbildung 4.23. Berechnete ^{13}C -Verschiebungen. Als graue Linien sind die experimentellen Werte eingezeichnet.

Die gesättigten Kohlenstoffatome zeigen starke Abweichungen für Minimalbasissätze, doch die Verschiebungen ändern sich kaum über die split-valence-Basissätze. Insbesondere ist nahezu kein Unterschied zwischen den triple-zeta- und den double-zeta-Basissätzen erkennbar. Bereits mit 3-21G lassen sich Verschiebungen nahe dem Experiment erzielen.

Kommen Mehrfachbindungen ins Spiel, sind double-zeta-Basissätze mit Kohlenstoff-Polarisationsfunktionen zu empfehlen, triple-zeta-Basissätze der 6-311G-Reihe vergrößern die Distanz zum Experiment wieder. Die Verschiebungswerte für die Basissätze 6-31G und 6-311G ohne PF weichen deutlich nach oben ab.

4.8.2 Korrelation der berechneten ^{13}C -Verschiebungen mit experimentellen Werten

Tabelle 4.23. Statistische Indikatoren der Korrelationen der berechneten ^{13}C -Verschiebungen mit den experimentellen Gasphasenwerten aus Tabelle 3.3 (9 Wertepaare).

| Basissatz | $\Delta\delta$ [ppm] | Rang | R | Rang | s [ppm] | Rang | m | Rang | b [ppm] | Rang |
|------------|-------------------------|------|---------|------|--------------|------|--------|------|--------------|------|
| STO-3G | 7,968 | | 0,99634 | | 5,428 | | 1,1545 | | -15,789 | |
| STO-6G | 11,531 | | 0,99649 | | 5,319 | | 1,0661 | | -16,795 | |
| 3-21G | 4,171 | | 0,99681 | | 5,068 | | 1,0474 | | -2,567 | |
| 6-31G | 4,717 | | 0,99784 | | 4,176 | | 0,9642 | | -1,189 | 1 |
| 6-31G* | 2,858 | | 0,99815 | | 3,862 | | 1,0206 | | -2,014 | 4 |
| 6-31+G* | 2,152 | 2 | 0,99882 | | 3,091 | | 1,0189 | 5 | -1,816 | 2 |
| 6-31++G* | 2,228 | 3 | 0,99881 | | 3,094 | | 1,0187 | 4 | -2,148 | |
| 6-31G** | 2,437 | 5 | 0,99850 | | 3,472 | | 1,0120 | 3 | -2,067 | 5 |
| 6-31+G** | 2,127 | 1 | 0,99900 | | 2,845 | | 1,0101 | 2 | -1,850 | 3 |
| 6-31++G** | 2,243 | 4 | 0,99902 | | 2,809 | | 1,0095 | 1 | -2,173 | |
| 6-311G | 8,395 | | 0,99826 | | 3,749 | | 0,9251 | | -2,670 | |
| 6-311G* | 4,737 | | 0,99914 | 3 | 2,638 | 3 | 0,9682 | | -2,395 | |
| 6-311+G* | 5,093 | | 0,99921 | 1 | 2,531 | 1 | 0,9612 | | -2,250 | |
| 6-311++G* | 5,358 | | 0,99919 | 2 | 2,560 | 2 | 0,9622 | | -2,579 | |
| 6-311G** | 5,529 | | 0,99912 | 5 | 2,666 | 5 | 0,9553 | | -2,239 | |
| 6-311+G** | 5,816 | | 0,99911 | | 2,676 | | 0,9497 | | -2,101 | |
| 6-311++G** | 6,032 | | 0,99913 | 4 | 2,642 | 4 | 0,9493 | | -2,274 | |

In Tabelle 4.23 sind die statistischen Parameter der Regressionen mit ^{13}C -Gasphasendaten aufgeführt. Auch hier sind natürlich R , s und m identisch mit den entsprechenden Werten der ^{13}C -Abschirmungen aus Tabelle 4.11. Da sich dort die fünf ersten Ränge der Präzision sämtlich unter den Dunning-Basissätzen finden, ergibt sich hier eine komplett andere Rangfolge, angeführt von 6-311+G*. Dieser präziseste Basissatz ist damit der

meistversprechende Kandidat für hochgenaue Verschiebungsvorhersagen mittels empirischer Skalierung. Die Steigung weist auf 6-31++G** als besten (genauesten) Basissatz, doch mit dem kleineren Basissatz 6-31+G** wird eine geringere mittlere Abweichung erhalten.

Die sortierten Darstellungen der statistischen Kenngrößen, hier sind die Abweichungen (Abbildung 4.24) und die Steigungen (Abbildung 4.25) wiedergegeben, bieten ein differenzierteres Bild als die der Wasserstoff-Verschiebungen. Bei den Abweichungen vom Experiment tauschen interessanterweise die Gruppen der DZ- und TZ-Basissätze gegenüber den absoluten Abschirmungen (siehe Abbildung 4.9) ihre Plätze. Die Sortierung innerhalb dieser Gruppen ist dabei eine völlig andere, wenn auch die Alleinstellung der unpolarisierten Vertreter erhalten bleibt. Darüber hinaus, also bezüglich PF und DF, lässt sich kein Muster erkennen. Die Ordnung der Steigungen in Abbildung 4.25 ist demgegenüber identisch mit der der HF-berechneten ^{13}C -Abschirmungen in Abbildung 4.11, lässt man die dort eingeschobenen Dunning-Basissätze außer Acht. Wiederum liegt DZ vor TZ und unter den DZ-Basissätzen ist ** bevorzugt, während TZ ** hinter TZ * zurückbleibt. Eine geordnete Auftragung der Standardfehler bietet für die ^{13}C -Verschiebungen nichts Bemerkenswertes.

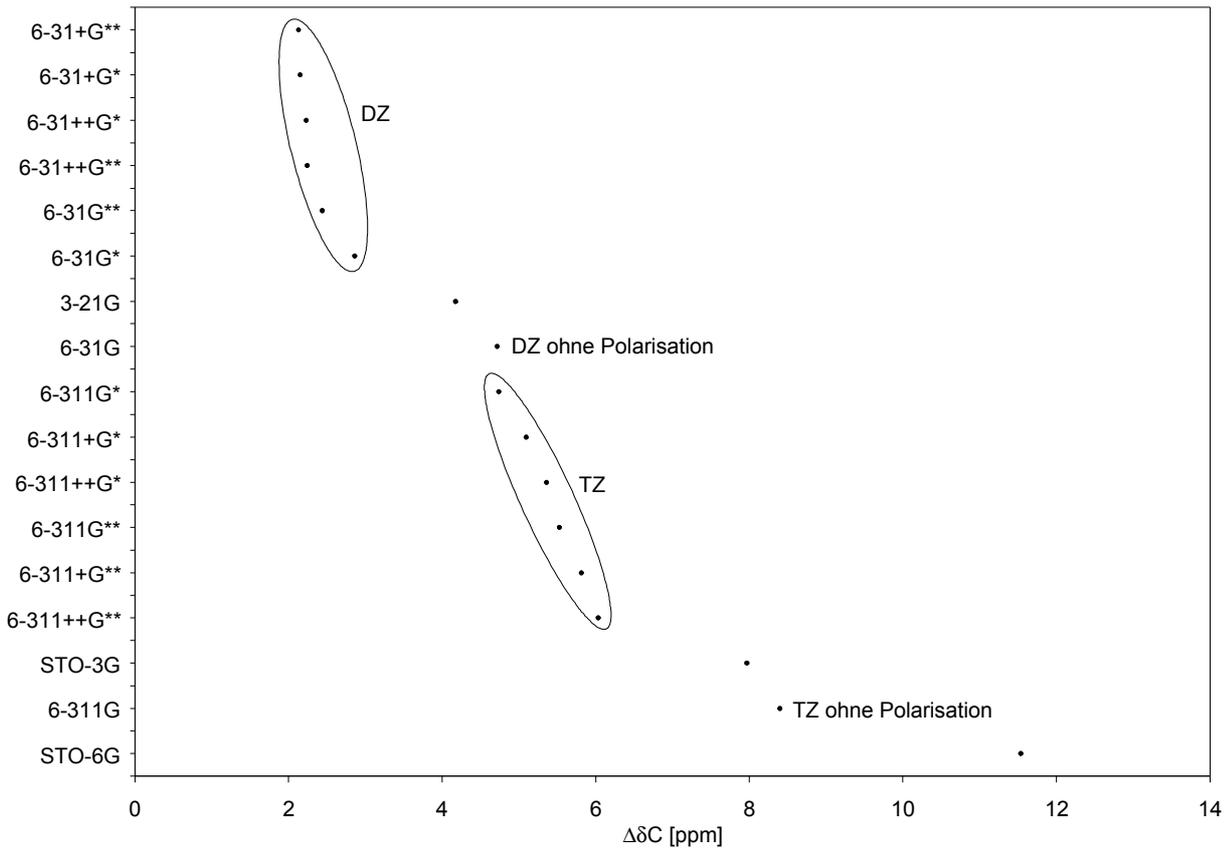


Abbildung 4.24. Abweichungen $\Delta\delta$ der ¹³C-Verschiebungen, sortiert nach Größe.

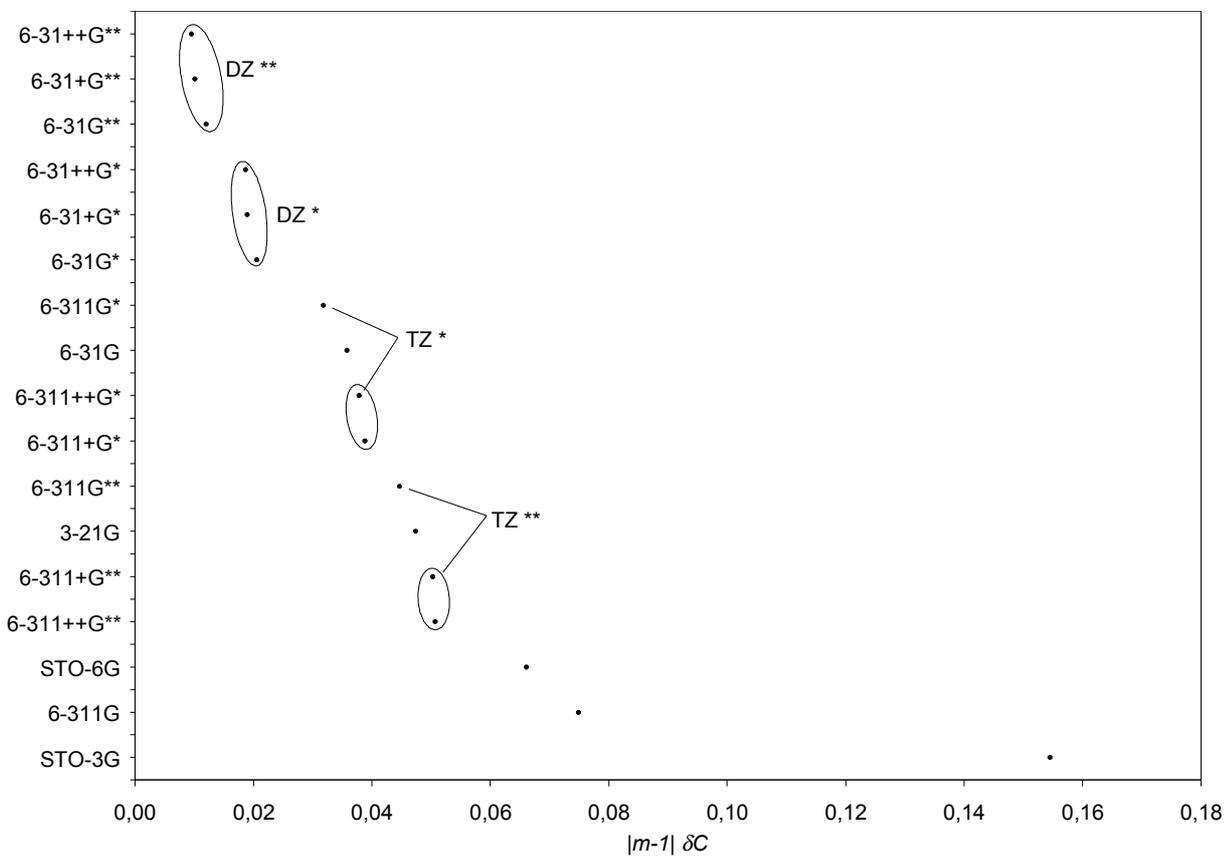


Abbildung 4.25. Nähe der Steigungen der ¹³C-Verschiebungen zu eins, sortiert.

4.8.3 Fehlerstatistik

Eine Fehlerstatistik der Abweichungen von experimentellen Verschiebungen, die wieder in fünf geeignete, diesmal ungleiche^{xviii} Intervalle aufgeteilt wurden, zeigt Abbildung 4.26.

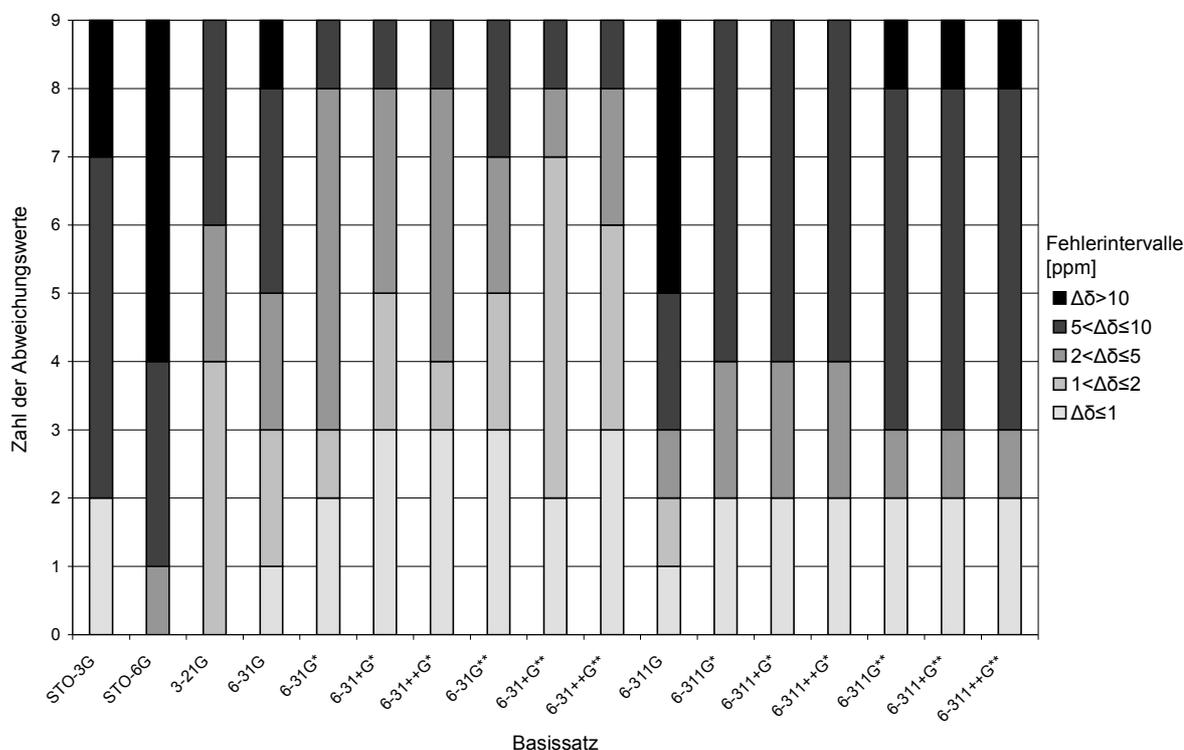


Abbildung 4.26. Fehlerstatistik der ¹³C-Verschiebungen (9 Werte).

Das Bild erscheint insgesamt ähnlich wie bei den Wasserstoff-Verschiebungen; kleine Basissätze resultieren in vielen großen Abweichungen; größere Basissätze tendieren zu mehr kleinen Fehlern. Unter den triple-zeta-Basissätzen sind jedoch merklich mehr größere Abweichungen vertreten als unter den double-zeta-Basissätzen und die Zahl der mittleren Abweichungen steigt nicht wie bei Wasserstoff. Die Fehlerstatistik bestätigt das Resultat der mittleren Abweichungen mit 6-31+G** als vorteilhaftestem Basissatz.

xviii Die Intervalle wurden so gewählt, dass eine aussagekräftige Aufteilung der Fehlerwerte resultiert, d. h. möglichst alle Intervalle vertreten sind und die Unterschiede zwischen den Basissätzen deutlich werden, trotzdem aber eine Regelmäßigkeit, hier eine etwa logarithmische, gegeben ist.

4.9 Basissatzabhängigkeit von Verschiebungen relativ zu Methan

Wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, lassen sich relative Verschiebungen auch mit anderen Referenzmolekülen als TMS berechnen. Hier wurde Methan gewählt, da bereits Abschirmungswerte für alle verwendeten Methoden und Basissätze bereitstanden, wohingegen TMS wie erwähnt wegen seiner Größe und wegen der fehlenden r_e -Geometrie nur für eine kleine Auswahl von Pople-Basissätzen im HF-Modell berechnet wurde. Dass die den Methan-Berechnungen zugrunde liegende experimentelle r_e -Geometrie im Gegensatz zu TMS konstant für alle Basissätze ist, stellt einen weiteren Vorteil dar.

Es soll hier geklärt werden, wie sich die Statistik gegenüber der der absoluten Abschirmungen sowie der der TMS-bezogenen Verschiebungen verhält. Ebenso wie bei TMS-bezogenen Verschiebungen kann eine Fehleraufhebung erwartet werden, besonders da es sich in diesem Fall ausschließlich um Kohlenwasserstoffe ohne Heteroatome handelt. Unter anderem deswegen wird sich jedoch die konkrete Ausprägung der Werte vom TMS-Fall unterscheiden. Allerdings sind die statistischen Kenngrößen der Tabellen 4.25-4.27 für ^1H und 4.28-4.30 für ^{13}C nicht eins zu eins vergleichbar mit den Kenngrößen der Abschirmungen (Tabellen 4.5-4.7 und 4.14-4.16) und TMS-Verschiebungen (Tabellen 4.21 und 4.23), da ja das Methan für die Statistik fehlt. Daher wurden die mittleren Abweichungen Δ und die Achsenabschnitte b der Abschirmungen und TMS-bezogenen Verschiebungen nochmals unter Ausschluss der Methanwerte berechnet und in den nachfolgenden Tabellen zum Vergleich aufgeführt. Die Korrelationskoeffizienten R , die Standardfehler s und die Steigungen m sind bei dieser Art der Statistik wieder identisch für σ_0 , δ und $^M\delta$, da sowohl die zugrunde liegenden experimentellen Daten als auch die berechneten Werte ja durch additive Konstanten auseinander hervorgehen (siehe Abschnitt 4.7.2).

4.9.1 Experimentelle Werte

Die experimentellen Vergleichswerte der methanbezogenen Verschiebungen $^M\delta$ wurden im ^1H -Fall aus den gemessenen TMS-bezogenen Verschiebungen abgeleitet. Für ^{13}C wurden für Propan Literaturwerte^[89] herangezogen, der fehlende Wert für Ethin wurde aus der Abschirmung, der für Butadien aus der Verschiebung abgeleitet. Der Satz der experimentellen ^{13}C -Werte ist somit konsistent mit denen der Abschirmungen und TMS-bezogenen Verschiebungen, d. h. die drei Werte je Atom beruhen auf jeweils einem einzigen Messwert. Dies ist wichtig, denn bei Berücksichtigung alternativer Werte aus anderen Quellen (letzte Spalte der Tabelle 4.24) verändert sich die Statistik teilweise erheblich, was unter anderem den Vergleich der Resultate mit denen der Abschirmungen und TMS-bezogenen Verschiebungen erschweren würde.

Tabelle 4.24. Experimentelle methanbezogene Verschiebungen (Gasphasen-Werte).

| Molekül | Atom | ${}^M\delta_H^a$ | ${}^M\delta_C$ | andere Quellen |
|----------|---------------------------------|------------------|--------------------|--|
| 2 | | 0,746 | 14,2 ^b | 14,22 ^c 14,07 ^d |
| | | | | |
| 3 | | 5,172 | 130,6 ^b | 129,79 ^d |
| 4 | | 1,322 | 77,9 ^b | |
| 5 | H ¹ / C ¹ | 0,793 | 24,31 ^c | 24,16 ^d |
| | H ² / C ² | 1,241 | 25,96 ^c | 25,83 ^d |
| 6 | H ² | 4,839 | | |
| | H ¹ / C ¹ | 4,974 | 120,6 ^a | |
| | H ³ / C ² | 6,201 | 144,3 ^a | |
| 7 | | 7,099 | 137,9 ^b | 137,23 ^c |

^a abgeleitet aus den TMS-bezogenen Verschiebungen der Tabelle

3.3; ^b abgeleitet aus den Abschirmungen aus Lit.^[88]; ^c Lit.^[89]; ^d Lit.^[100]

4.9.2 Berechnete Werte

Die GIAO-berechneten methanbezogenen Verschiebungen, als ${}^M\delta^{calc}$ bezeichnet, wurden nach der Gleichung

$${}^M\delta^{calc} = \sigma_{Methan}^{calc} - \sigma^{calc} \quad (4.9)$$

aus den berechneten absoluten Abschirmungen gebildet. Die Zahlenwerte selbst sind dabei von geringer Aussagekraft und sollen hier nicht aufgeführt werden.

4.9.3 Korrelation der berechneten methanbezogenen ¹H-Verschiebungen mit experimentellen Werten

Die statistische Auswertung wurde wieder wie gehabt durchgeführt. Übrigens wurden zunächst einige andere experimentelle Werte (siehe Tabelle 4.24) zugrunde gelegt, was jedoch zur Inkonsistenz der Statistik führt, da dann die Voraussetzung für deckungsgleiche Korrelation (gleiche R , s und m) fehlt. Dieser Ansatz wurde daher verworfen. Wie erwähnt sind in den drei folgenden Tabellen den mittleren Abweichungen und Achsenabschnitten entsprechende Werte der absoluten Abschirmungen, sowie sofern verfügbar (HF mit Pople-Basissätzen) auch der TMS-bezogenen Verschiebungen, gegenübergestellt, welche unter Auslassung der Methanwerte berechnet wurden. Die Abweichungen lassen sich dabei direkt vergleichen (siehe unten), die Achsenabschnitte weniger, da durch die Betragsbildung negative Werte in je nach Nullpunkt unterschiedlicher Weise ins Positive gefaltet werden. Doch besonders der Vergleich der Trends der Basissatzabhängigkeit, ausgedrückt durch die Rangzahlen, ist von Interesse.

Tabelle 4.25. Statistische Größen der Regressionen methanbezogener ¹H-Verschiebungen, Teil I: HF.

| Basissatz | $\Delta M \delta$ | Rang | $\Delta \sigma_0^a$ | Rang | $\Delta \delta^b$ | Rang | R | Rang | s | Rang | m | Rang | b | Rang | $b^{\sigma a}$ | Rang | $b^{\delta b}$ | Rang |
|-------------|-------------------|------|---------------------|------|-------------------|------|---------|------|-------|------|--------|------|-------|------|----------------|------|----------------|------|
| | [ppm] | | [ppm] | | [ppm] | | | | [ppm] | | [ppm] | | [ppm] | | [ppm] | | [ppm] | |
| STO-3G | 0,420 | | 2,365 | | 0,718 | | 0,98843 | | 0,412 | | 0,8668 | | 0,665 | | 1,548 | | -0,061 | |
| STO-6G | 0,439 | | 2,523 | | 0,935 | | 0,98916 | | 0,399 | | 0,8534 | | 0,656 | | 1,808 | | -0,233 | |
| 3-21G | 0,363 | | 2,458 | | 0,637 | | 0,99132 | | 0,357 | | 0,9055 | | 0,407 | | 0,328 | | -0,216 | |
| 6-31G | 0,363 | | 2,229 | | 0,702 | | 0,99539 | | 0,261 | | 0,8886 | | 0,331 | | 1,029 | | -0,208 | |
| 6-31G* | 0,179 | 4 | 1,810 | | 0,346 | 1 | 0,99804 | | 0,170 | | 0,9572 | 1 | 0,276 | 5 | -0,578 | | -0,171 | |
| 6-31+G* | 0,197 | | 1,673 | | 0,399 | 5 | 0,99789 | | 0,176 | | 0,9370 | 5 | 0,234 | 1 | 0,136 | 1 | -0,138 | |
| 6-31++G* | 0,194 | | 1,678 | | 0,394 | 4 | 0,99800 | | 0,172 | | 0,9368 | | 0,255 | 3 | 0,136 | 2 | -0,133 | |
| 6-31G** | 0,189 | 5 | 1,251 | | 0,350 | 2 | 0,99835 | | 0,156 | | 0,9308 | | 0,364 | | 0,706 | | -0,056 | |
| 6-31+G** | 0,249 | | 1,124 | | 0,432 | | 0,99813 | | 0,166 | | 0,9094 | | 0,339 | | 1,424 | | -0,038 | 3 |
| 6-31++G** | 0,245 | | 1,126 | | 0,434 | | 0,99821 | | 0,162 | | 0,9101 | | 0,338 | | 1,405 | | -0,045 | 4 |
| 6-311G | 0,300 | | 2,157 | | 0,736 | | 0,99494 | | 0,273 | | 0,9178 | | 0,247 | 2 | 0,241 | 5 | -0,368 | |
| 6-311G* | 0,141 | 1 | 1,683 | | 0,420 | | 0,99900 | 1 | 0,121 | 1 | 0,9525 | 2 | 0,276 | | -0,319 | | -0,223 | |
| 6-311+G* | 0,165 | 3 | 1,604 | | 0,448 | | 0,99890 | 3 | 0,127 | 3 | 0,9372 | 4 | 0,277 | | 0,193 | 4 | -0,186 | |
| 6-311++G* | 0,162 | 2 | 1,612 | | 0,430 | | 0,99899 | 2 | 0,122 | 2 | 0,9374 | 3 | 0,271 | 4 | 0,179 | 3 | -0,169 | |
| 6-311G** | 0,195 | | 1,368 | | 0,387 | 3 | 0,99875 | | 0,136 | | 0,9222 | | 0,378 | | 0,839 | | -0,053 | 5 |
| 6-311+G** | 0,227 | | 1,305 | | 0,428 | | 0,99873 | | 0,137 | | 0,9095 | | 0,373 | | 1,257 | | -0,037 | 2 |
| 6-311++G** | 0,224 | | 1,311 | | 0,414 | | 0,99881 | | 0,133 | | 0,9107 | | 0,370 | | 1,218 | | -0,028 | 1 |
| cc-pVDZ | 0,206 | | 1,206 | | | | 0,99784 | | 0,178 | | 0,9337 | | 0,404 | | 0,665 | | | |
| cc-pVTZ | 0,200 | | 1,093 | | | | 0,99867 | | 0,140 | | 0,9180 | | 0,370 | | 1,213 | | | |
| cc-pVQZ | 0,219 | | 1,021 | 4 | | | 0,99887 | 5 | 0,129 | 5 | 0,9116 | | 0,372 | | 1,457 | | | |
| cc-pV5Z | 0,227 | | 0,980 | 2 | | | 0,99886 | | 0,130 | | 0,9089 | | 0,373 | | 1,571 | | | |
| aug-cc-pVDZ | 0,236 | | 1,116 | | | | 0,99846 | | 0,151 | | 0,9118 | | 0,325 | | 1,365 | | | |
| aug-cc-pVTZ | 0,224 | | 1,058 | 5 | | | 0,99876 | | 0,135 | | 0,9098 | | 0,370 | | 1,475 | | | |
| aug-cc-pVQZ | 0,228 | | 1,007 | 3 | | | 0,99888 | 4 | 0,129 | 4 | 0,9085 | | 0,370 | | 1,556 | | | |
| aug-cc-pV5Z | 0,229 | | 0,977 | 1 | | | 0,99885 | | 0,130 | | 0,9080 | | 0,374 | | 1,597 | | | |

^a aus den Werten der Tabelle 4.2 ohne Methan berechnet; ^b aus den Werten der Tabelle 4.20 ohne Methan berechnet

Tabelle 4.26. Statistische Größen der Regressionen methanbezogener ¹H-Verschiebungen, Teil 2: MP2.

| Basissatz | $\Delta^M\delta$ [ppm] | Rang | $\Delta\sigma_0^a$ [ppm] | Rang | R | Rang | s [ppm] | Rang | m | Rang | b [ppm] | Rang | b^{σ^a} [ppm] | Rang |
|-------------|---------------------------|------|-----------------------------|------|---------|------|------------|------|--------|------|------------|------|-------------------------|------|
| 6-31G | 0,223 | | 2,219 | | 0,99926 | | 0,105 | | 1,0080 | 2 | 0,196 | | -2,453 | |
| 6-31G* | 0,150 | | 1,404 | | 0,99893 | | 0,126 | | 1,0022 | 1 | 0,123 | 3 | -1,468 | |
| 6-31G** | 0,161 | | 1,174 | | 0,99912 | | 0,114 | | 0,9769 | 4 | 0,220 | | -0,522 | 5 |
| 6-31++G** | 0,126 | 3 | 1,003 | 5 | 0,99935 | | 0,098 | | 0,9508 | | 0,175 | 5 | 0,374 | 3 |
| 6-311G | 0,186 | | 2,096 | | 0,99929 | | 0,102 | | 1,0248 | 5 | 0,095 | 2 | -2,818 | |
| 6-311G* | 0,069 | 1 | 1,245 | | 0,99948 | | 0,087 | | 0,9807 | 3 | 0,086 | 1 | -0,700 | |
| 6-311G** | 0,120 | 2 | 1,215 | | 0,99951 | | 0,085 | | 0,9549 | | 0,207 | | 0,059 | 1 |
| 6-311++G** | 0,137 | 4 | 1,145 | | 0,99967 | 4 | 0,070 | 4 | 0,9411 | | 0,199 | | 0,513 | 4 |
| cc-pVDZ | 0,157 | | 1,048 | | 0,99897 | | 0,123 | | 0,9736 | | 0,236 | | -0,306 | 2 |
| cc-pVTZ | 0,146 | 3 | 0,821 | 3 | 0,99961 | 5 | 0,076 | 5 | 0,9373 | | 0,229 | | 0,924 | |
| cc-pVQZ | 0,177 | | 0,668 | 1 | 0,99968 | 3 | 0,069 | 3 | 0,9269 | | 0,227 | | 1,357 | |
| aug-cc-pVDZ | 0,140 | 5 | 0,952 | 4 | 0,99969 | 2 | 0,068 | 2 | 0,9436 | | 0,166 | 4 | 0,626 | |
| aug-cc-pVTZ | 0,177 | | 0,755 | 2 | 0,99972 | 1 | 0,064 | 1 | 0,9267 | | 0,221 | | 1,282 | |

^a aus den Werten der Tabelle 4.3 ohne Methan berechnet

Tabelle 4.27. Statistische Größen der Regressionen methanbezogener ¹H-Verschiebungen, Teil 3: B3LYP.

| Basissatz | $\Delta^M\delta$ [ppm] | Rang | $\Delta\sigma_0^a$ [ppm] | Rang | R | Rang | s [ppm] | Rang | m | Rang | b [ppm] | Rang | b^{σ^a} [ppm] | Rang |
|-------------|---------------------------|------|-----------------------------|------|---------|------|------------|------|--------|------|------------|------|-------------------------|------|
| 6-31G | 0,197 | | 2,010 | | 0,99763 | | 0,187 | | 0,9425 | 5 | 0,211 | | -0,341 | 1 |
| 6-31G* | 0,112 | 1 | 1,587 | | 0,99892 | | 0,126 | | 0,9760 | 1 | 0,153 | 5 | -0,900 | |
| 6-31G** | 0,168 | 5 | 1,050 | | 0,99863 | | 0,142 | | 0,9401 | | 0,198 | | 0,631 | 3 |
| 6-31++G** | 0,230 | | 0,883 | | 0,99930 | | 0,102 | | 0,9218 | | 0,136 | 3 | 1,299 | |
| 6-311G | 0,142 | 3 | 1,995 | | 0,99824 | | 0,161 | | 0,9619 | 2 | 0,106 | 2 | -0,892 | 5 |
| 6-311G* | 0,114 | 2 | 1,513 | | 0,99942 | 1 | 0,092 | 1 | 0,9598 | 3 | 0,094 | 1 | -0,367 | 2 |
| 6-311G** | 0,221 | | 1,197 | | 0,99896 | | 0,124 | | 0,9238 | | 0,179 | | 0,953 | |
| 6-311++G** | 0,252 | | 1,133 | | 0,99925 | | 0,105 | | 0,9134 | | 0,170 | | 1,304 | |
| cc-pVDZ | 0,157 | 4 | 0,899 | | 0,99858 | | 0,145 | | 0,9450 | 4 | 0,207 | | 0,635 | 4 |
| cc-pVTZ | 0,249 | | 0,857 | | 0,99921 | | 0,108 | | 0,9134 | | 0,197 | | 1,557 | |
| cc-pVQZ | 0,270 | | 0,776 | 4 | 0,99930 | | 0,101 | | 0,9066 | | 0,196 | | 1,821 | |
| cc-pV5Z | 0,278 | | 0,732 | 2 | 0,99932 | 5 | 0,100 | 5 | 0,9037 | | 0,203 | | 1,939 | |
| aug-cc-pVDZ | 0,285 | | 0,832 | | 0,99914 | | 0,113 | | 0,9053 | | 0,144 | 4 | 1,803 | |
| aug-cc-pVTZ | 0,273 | | 0,810 | 5 | 0,99940 | 2 | 0,094 | 2 | 0,9056 | | 0,185 | | 1,817 | |
| aug-cc-pVQZ | 0,277 | | 0,761 | 3 | 0,99934 | 4 | 0,099 | 4 | 0,9038 | | 0,197 | | 1,910 | |
| aug-cc-pV5Z | 0,282 | | 0,732 | 1 | 0,99936 | 3 | 0,097 | 3 | 0,9019 | | 0,216 | | 1,990 | |

^a aus den Werten der Tabelle 4.4 ohne Methan berechnet

Wie man sieht, folgen die absoluten Abweichungen und Achsenabschnitte der methanbezogenen Verschiebungen anderen Mustern als die der Abschirmungen und der TMS-bezogenen Verschiebungen; die jeweils besten Basissätze und auch die nächsten Ränge sind völlig andere, obwohl doch zumindest die Achsenabschnitte mathematisch miteinander verknüpft sind (siehe Gl. 4.6). Dies lässt nur den Schluss zu, dass die Ableitung relativer Verschiebungen durch Differenzbildung zweier berechneter Abschirmungen zu keiner glatten Fehleraufhebung führt, im Gegenteil Artefakte einführt, die auch noch je nach Referenzmolekül unterschiedlich ausfallen. Dass auch die Rangfolgen der Korrelationskoeffizienten R , Standardfehler s und Steigungen m anders ausfallen als bei den Abschirmungen und Verschiebungen der letzten Abschnitte,^{xix} zeigt erneut, dass die Statistik recht empfindlich auf Änderungen der Datenbasis reagiert, also schon die Herausnahme oder Einbeziehung eines Kerns deutliche Verschiebungen bewirkt. Dieser bereits in Abschnitt 4.6 erwähnte Effekt ließe sich wohl nur durch eine erheblich größere Stichprobe an Molekülen vermeiden, sehr bedingt auch durch Berücksichtigung verschiedener experimenteller Werte desselben Moleküls.

Bei eingehendem Vergleich der Statistiken der Abschirmungen σ_0 mit und ohne Methan erweist sich, dass die verschiedenen statistischen Indikatoren in unterschiedlichem Maße auf diese Veränderung reagieren. Während die Rangfolgen der mittleren Abweichungen $\Delta\sigma_0$ (dritte Spalten der Tabellen 4.5-4.7 und fünfte Spalten der Tabellen 4.25-4.27) praktisch identisch sind (lediglich in zwei Fällen sind benachbarte Ränge bei sehr ähnlichen Zahlenwerten vertauscht), findet man bei den Achsenabschnitten b^σ keine Übereinstimmungen. Die Korrelationskoeffizienten und Standardfehler zeigen Umsortierungen innerhalb der besten Basissätze, besonders für HF, weniger ausgeprägt bei MP2. Bei den Steigungen findet man in allen Methoden für den 1. Rang den gleichen Basissatz (6-31G*), unabhängig davon, ob Methan einbezogen wurde oder nicht. Auch unter den weiteren Rängen gibt es ähnliche Platzierungen. Man könnte also von einer Spitzengruppe von Basissätzen sprechen, innerhalb derer die Plätze manchmal wechseln, die aber wenig Austausch mit den Nachzüglern aufweist.

In der grafischen Gegenüberstellung der Abweichungen der berechneten Abschirmungen ($\Delta\sigma_0$), Verschiebungen ($\Delta\delta$) und methanbezogenen Verschiebungen ($\Delta^M\delta$) von den jeweiligen experimentellen Werten (alle für ^1H) in Abbildung 4.27 ist sehr schön zu erkennen, dass die Abweichungen mit der Bildung relativer Verschiebungen viel kleiner werden und sich die starke Basissatzabhängigkeit der Abschirmungen deutlich nivelliert. Außerdem ist erkennbar,

xix Die Zahlenwerte sind natürlich andere, da ja hier das Methan fehlt.

dass TMS- und methanbezogene Verschiebungen einen ähnlichen, aber nicht identischen Verlauf zeigen. Die zwei Basissätze 6-31G* und 6-311G* (im Diagramm durch senkrechte Linien markiert) erscheinen bei beiden Kurven als lokale Minima, jedoch nicht mit gleichem Rang. Erwähnenswert ist der Vorteil, den 6-31G** und 6-311G** gegenüber den genannten Basissätzen anscheinend bei TMS-bezogenen Verschiebungen bieten, bei methanbezogenen jedoch nicht.

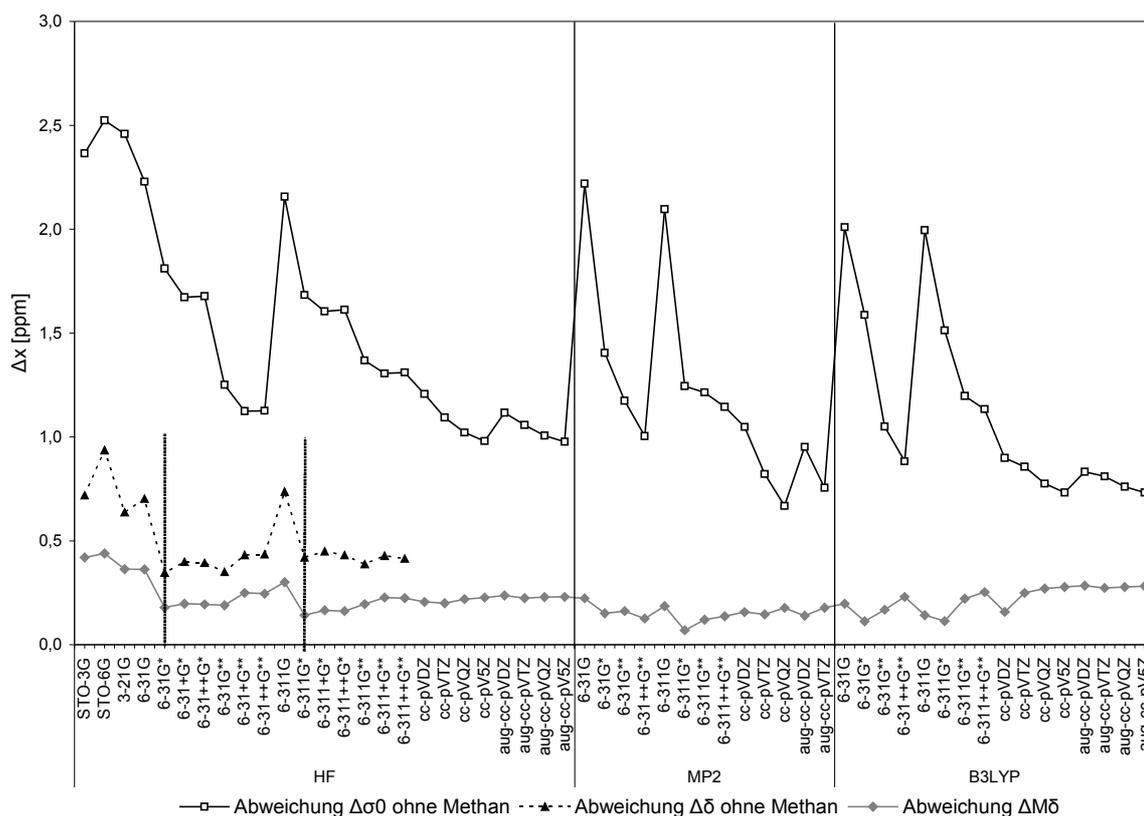


Abbildung 4.27: Abweichungen der ^1H -Abschirmungen $\Delta\sigma_0$ und -Verschiebungen $\Delta\delta$ (jeweils ohne Methan) sowie der methanbezogenen ^1H -Verschiebungen $\Delta^M\delta$ im Vergleich.

4.9.4 Korrelation der berechneten methanbezogenen ^{13}C -Verschiebungen mit experimentellen Werten

Hier zeigt der Vergleich der Statistiken der σ_0 mit (Tabellen 4.14-4.16) und ohne Methan (Tabellen 4.28-4.30) sehr viel ausgeprägtere Gemeinsamkeiten als im Wasserstoff-Fall, vor allem auch bei den Achsenabschnitten (letzte Spalten der Tabellen). Unter den ersten fünf Rängen finden sich viele übereinstimmende Basissätze oder Platzwechsel um nur eine Rangstufe. Für MP2 sind die Rangfolgen der Abweichungen und der Achsenabschnitte sogar völlig identisch. Dies bedeutet, dass die Statistik bei ^{13}C trotz geringerer Anzahl zugrunde liegender Werte stabiler auf die Herausnahme des Methans reagiert als bei ^1H .

Tabelle 4.28. Statistische Größen der Regressionen methanbezogener ¹³C-Verschiebungen, Teil I: HF.

| Basissatz | ΔW^5 | $\Delta\sigma_0^a$ | $\Delta\delta^b$ | R | s | m | b | b^{σ^a} | b^{δ^b} |
|-------------|--------------|--------------------|------------------|---------|-------|--------|--------|----------------|----------------|
| | [ppm] | [ppm] | [ppm] | | [ppm] | [ppm] | [ppm] | [ppm] | [ppm] |
| STO-3G | 18,362 | 58,825 | 6,354 | 0,99694 | 4,723 | 1,1266 | 9,994 | -80,275 | -12,649 |
| STO-6G | 12,513 | 53,612 | 10,141 | 0,99697 | 4,696 | 1,0414 | 9,535 | -60,410 | -13,767 |
| 3-21G | 11,832 | 28,499 | 3,456 | 0,99764 | 4,146 | 1,0214 | 10,276 | -31,480 | 0,325 |
| 6-31G | 5,257 | 16,896 | 4,318 | 0,99863 | 3,164 | 0,9425 | 9,262 | -9,563 | 1,401 |
| 6-31G* | 8,556 | 13,977 | 2,189 | 0,99884 | 2,907 | 0,9990 | 8,633 | -13,851 | 0,427 |
| 6-31+G* | 7,221 | 14,028 | 1,554 | 0,99931 | 2,243 | 1,0008 | 7,162 | -14,123 | 0,223 |
| 6-31+++G* | 7,018 | 13,921 | 1,619 | 0,99925 | 2,333 | 1,0011 | 6,935 | -14,054 | -0,165 |
| 6-31G** | 7,225 | 14,624 | 1,785 | 0,99907 | 2,605 | 0,9925 | 7,803 | -13,687 | 0,151 |
| 6-31+G** | 6,160 | 14,608 | 1,565 | 0,99943 | 2,032 | 0,9933 | 6,685 | -13,768 | 0,060 |
| 6-31++G** | 5,816 | 14,542 | 1,688 | 0,99939 | 2,112 | 0,9935 | 6,325 | -13,732 | -0,357 |
| 6-311G | 5,819 | 6,874 | 8,570 | 0,99835 | 3,465 | 0,9110 | 6,086 | 3,586 | -0,911 |
| 6-311G* | 2,845 | 3,702 | 4,513 | 0,99944 | 2,020 | 0,9540 | 5,838 | 1,841 | -0,711 |
| 6-311+G* | 3,009 | 3,333 | 4,972 | 0,99945 | 1,995 | 0,9479 | 5,436 | 3,044 | -0,680 |
| 6-311+++G* | 2,968 | 3,320 | 5,220 | 0,99944 | 2,017 | 0,9488 | 5,501 | 2,978 | -0,987 |
| 6-311G** | 3,280 | 3,588 | 5,449 | 0,99937 | 2,145 | 0,9418 | 5,587 | 3,921 | -0,627 |
| 6-311+G** | 3,587 | 3,673 | 5,794 | 0,99935 | 2,169 | 0,9364 | 5,558 | 5,140 | -0,499 |
| 6-311++G** | 3,582 | 3,688 | 6,031 | 0,99935 | 2,171 | 0,9364 | 5,387 | 5,120 | -0,717 |
| cc-pVDZ | 3,828 | 13,608 | | 0,99943 | 2,039 | 0,9715 | 5,814 | -10,063 | |
| cc-pVTZ | 3,168 | 3,502 | | 0,99951 | 1,886 | 0,9404 | 5,456 | 4,710 | |
| cc-pVQZ | 4,062 | 3,966 | | 0,99953 | 1,859 | 0,9286 | 5,139 | 8,429 | |
| cc-pV5Z | 4,679 | 4,772 | | 0,99954 | 1,827 | 0,9208 | 5,161 | 10,636 | |
| aug-cc-pVDZ | 3,431 | 12,414 | | 0,99959 | 1,722 | 0,9778 | 5,232 | -9,679 | |
| aug-cc-pVTZ | 3,302 | 3,500 | | 0,99958 | 1,756 | 0,9393 | 4,952 | 4,951 | |
| aug-cc-pVQZ | 4,039 | 3,988 | | 0,99956 | 1,793 | 0,9285 | 5,181 | 8,575 | |
| aug-cc-pV5Z | 4,674 | 4,775 | | 0,99955 | 1,809 | 0,9207 | 5,168 | 10,666 | |

^a aus den Werten der Tabelle 4.11 ohne Methan berechnet; ^b aus den Werten der Tabelle 4.22 ohne Methan berechnet

Tabelle 4.29. Statistische Größen der Regressionen methanbezogener ^{13}C -Verschiebungen, Teil 2: MP2.

| Basissatz | $\Delta^M\delta$ [ppm] | Rang | $\Delta\sigma_0^a$ [ppm] | Rang | R | Rang | s [ppm] | Rang | m | Rang | b [ppm] | Rang | b^{σ^a} [ppm] | Rang |
|-------------|---------------------------|------|-----------------------------|------|---------|------|------------|------|--------|------|------------|------|-------------------------|------|
| 6-31G | 13,681 | | 30,996 | | 0,99931 | | 2,243 | | 1,1072 | | 6,091 | | -46,181 | |
| 6-31G* | 11,023 | | 25,099 | | 0,99925 | | 2,341 | | 1,0893 | | 4,464 | | -37,219 | |
| 6-31G** | 12,087 | | 25,158 | | 0,99916 | | 2,478 | | 1,1033 | | 4,607 | | -39,190 | |
| 6-31++G** | 10,256 | | 24,664 | | 0,99906 | | 2,614 | | 1,0957 | | 3,150 | | -37,618 | |
| 6-311G | 3,863 | | 17,406 | | 0,99962 | | 1,663 | | 1,0235 | | 1,966 | 4 | -20,420 | |
| 6-311G* | 2,029 | 4 | 12,542 | | 0,99966 | 2 | 1,582 | 2 | 1,0090 | 4 | 1,285 | 1 | -13,654 | |
| 6-311G** | 3,189 | | 11,082 | 5 | 0,99965 | 4 | 1,595 | 4 | 1,0136 | 5 | 2,083 | | -12,737 | 5 |
| 6-311++G** | 2,532 | 5 | 10,387 | 4 | 0,99966 | 1 | 1,579 | 1 | 1,0074 | 3 | 1,924 | 3 | -11,286 | 4 |
| cc-pVDZ | 8,656 | | 24,817 | | 0,99940 | | 2,097 | | 1,0775 | | 2,778 | | -35,317 | |
| cc-pVTZ | 2,025 | 3 | 9,790 | 3 | 0,99966 | 3 | 1,584 | 3 | 0,9968 | 1 | 2,200 | | -9,407 | 3 |
| cc-pVQZ | 1,644 | 1 | 6,412 | 1 | 0,99962 | | 1,666 | | 0,9758 | | 2,072 | 5 | -3,583 | 1 |
| aug-cc-pVDZ | 8,203 | | 22,872 | | 0,99906 | | 2,615 | | 1,0749 | | 2,487 | | -32,876 | |
| aug-cc-pVTZ | 1,818 | 2 | 9,570 | 2 | 0,99964 | 5 | 1,625 | 5 | 0,9931 | 2 | 1,890 | 2 | -8,739 | 2 |

^a aus den Werten der Tabelle 4.12 ohne Methan berechnet

Tabelle 4.30. Statistische Größen der Regressionen methanbezogener ^{13}C -Verschiebungen, Teil 3: B3LYP.

| Basissatz | $\Delta^M\delta$ [ppm] | Rang | $\Delta\sigma_0^a$ [ppm] | Rang | R | Rang | s [ppm] | Rang | m | Rang | b [ppm] | Rang | b^{σ^a} [ppm] | Rang |
|-------------|---------------------------|------|-----------------------------|------|---------|------|------------|------|--------|------|------------|------|-------------------------|------|
| 6-31G | 5,635 | | 10,073 | | 0,99865 | | 3,134 | | 1,0270 | 3 | 3,506 | | -13,333 | |
| 6-31G* | 7,073 | | 6,620 | 4 | 0,99822 | | 3,599 | | 1,0510 | | 3,124 | | -12,602 | |
| 6-31G** | 5,602 | | 7,579 | | 0,99859 | | 3,207 | | 1,0409 | | 2,373 | | -12,418 | |
| 6-31++G** | 4,012 | | 7,265 | | 0,99836 | | 3,454 | | 1,0332 | 4 | 1,344 | | -11,175 | 5 |
| 6-311G | 4,375 | | 3,299 | 1 | 0,99917 | 4 | 2,460 | 4 | 0,9501 | | 0,062 | 1 | 7,980 | 3 |
| 6-311G* | 3,086 | 3 | 6,778 | 5 | 0,99923 | 2 | 2,367 | 2 | 0,9625 | 5 | 0,200 | 5 | 10,675 | 4 |
| 6-311G** | 4,240 | | 7,497 | | 0,99916 | 5 | 2,474 | 5 | 0,9504 | | 0,158 | 4 | 12,610 | |
| 6-311++G** | 4,823 | | 8,297 | | 0,99916 | | 2,478 | | 0,9442 | | 0,156 | 3 | 14,004 | |
| cc-pVDZ | 2,221 | 1 | 6,272 | 3 | 0,99881 | | 2,940 | | 1,0117 | 2 | 0,757 | | -7,638 | 2 |
| cc-pVTZ | 3,975 | 5 | 7,760 | | 0,99915 | | 2,484 | | 0,9493 | | 0,509 | | 12,976 | |
| cc-pVQZ | 6,234 | | 12,079 | | 0,99910 | | 2,561 | | 0,9277 | | 0,323 | | 19,203 | |
| cc-pV5Z | 7,742 | | 14,312 | | 0,99913 | | 2,525 | | 0,9171 | | -0,095 | 2 | 22,299 | |
| aug-cc-pVDZ | 2,575 | 2 | 5,243 | 2 | 0,99834 | | 3,480 | | 1,0025 | 1 | 1,749 | | -5,537 | 1 |
| aug-cc-pVTZ | 3,764 | 4 | 7,808 | | 0,99927 | 1 | 2,315 | 1 | 0,9448 | | 1,273 | | 13,484 | |
| aug-cc-pVQZ | 6,159 | | 12,240 | | 0,99918 | 3 | 2,450 | 3 | 0,9274 | | 0,420 | | 19,383 | |
| aug-cc-pV5Z | 7,936 | | 14,678 | | 0,99887 | | 2,873 | | 0,9116 | | 0,232 | | 23,159 | |

^a aus den Werten der Tabelle 4.13 ohne Methan berechnet

Auch zwischen den absoluten Abweichungen der methanbezogenen Verschiebungen und denen der Abschirmungen gibt es größere Ähnlichkeiten, die Rangzahlen weisen einige Überschneidungen auf, besonders bei MP2, auch bei HF, weniger bei B3LYP. Die Gegenüber-

stellung der Abweichungen in Abbildung 4.28 zeigt aber anders als im ^1H -Fall im HF-Bereich für die guten Basissätze (ab TZ-Qualität) praktisch keine Verbesserung beim Übergang von Abschirmungen auf relative Verschiebungen, jedoch eine ähnlich ausgeprägte Nivellierung der schlechten Basissätze. Interessant ist die deutliche Verringerung der Abweichungen im MP2-Bereich, wodurch die HF-Methode mit sehr viel Aufwand überholt wird. Auch mit der B3LYP-Methode führt die Bildung relativer methanbezogener Verschiebungen zu geringeren Abweichungen bei ähnlichem Kurvenverlauf. Die hier überraschend besten Dunning-DZ-Basissätze übertreffen die besten Werte der HF-Methode knapp. Einige Favoriten bzw. interessante Koinzidenzen sind im Diagramm durch senkrechte Linien gekennzeichnet.

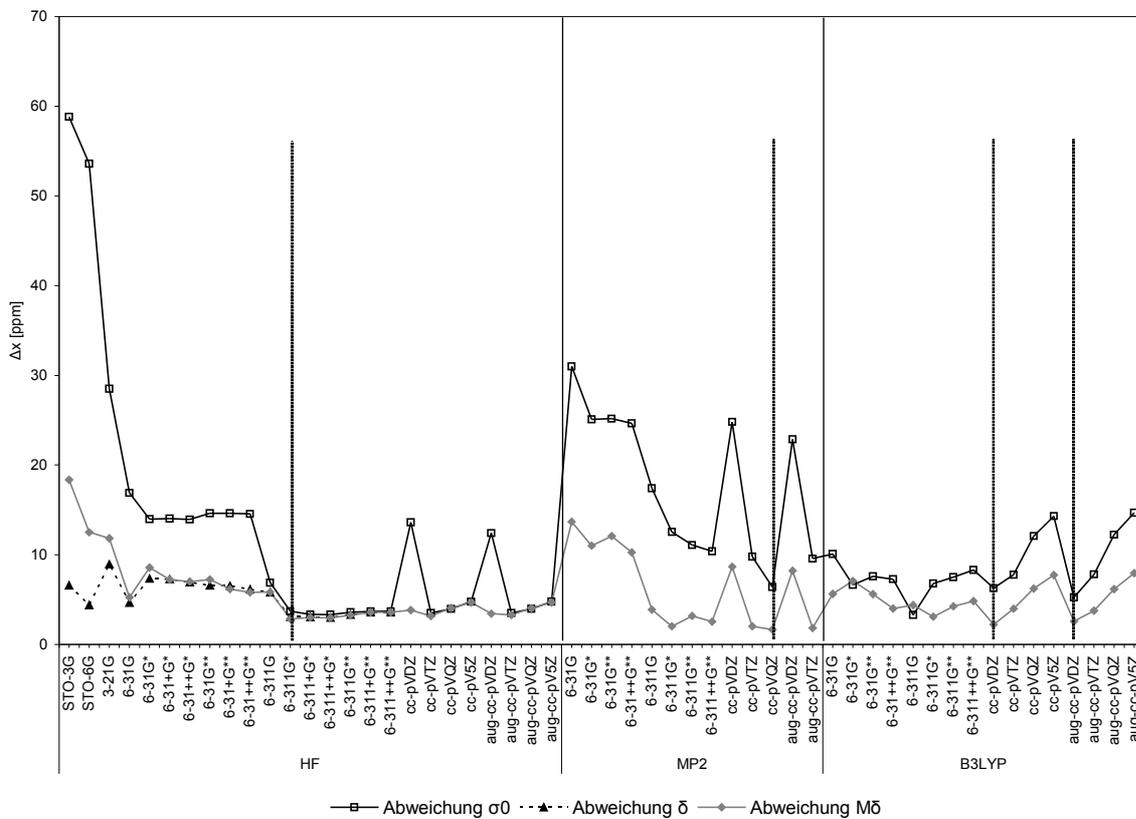


Abbildung 4.28: Abweichungen der ^{13}C -Abschirmungen und -Verschiebungen (jeweils ohne Methan) sowie der methanbezogenen ^{13}C -Verschiebungen im Vergleich.

4.10 Basissatzabhängigkeit relativer Verschiebungen auf Grundlage optimierter Geometrien

Die in den bisherigen Untersuchungen verwendeten berechneten Verschiebungen basierten auf experimentellen r_e -Geometrien. Diese sind jedoch sehr selten in der Literatur zu finden, da ihre Ermittlung aufgrund der notwendigen anharmonischen Korrektur sehr aufwendig und nur für kleine Moleküle möglich ist. Andere experimentelle Geometrien ließen sich im Prinzip ebenfalls einsetzen, doch bleiben einige Nachteile:

1. Gasphasendaten aus der Elektronenbeugung oder der Mikrowellenspektroskopie, wie r_g und r_z , stehen ebenfalls nur für eine beschränkte Zahl von Molekülen zur Verfügung.
2. Röntgenstrukturdaten gibt es zwar auch für große und größte Moleküle, doch dürften in der festen Phase die Abweichungen der Molekülstruktur vom isolierten Zustand, der der NMR-Berechnung zugrunde liegt, am größten sein.
3. Da bei Untersuchungen mehrerer Moleküle kaum je Geometriedaten aus einer Quelle zur Verfügung stehen werden, hat man unterschiedliche Qualitäten zu gegenwärtigen.
4. Die Messungenauigkeit der Geometriedaten pflanzt sich in die NMR-Werte fort.

Aus diesen Gründen wurden für diese Arbeit auch Rechnungen auf der Grundlage optimierter Geometrien durchgeführt. Dabei wurde die Geometrie der Einfachheit halber im selben Basissatz optimiert, der auch in der darauffolgenden NMR-Rechnung eingesetzt wurde. Diese Vorgehensweise führt allerdings zu einer zusätzlichen Geometrieabhängigkeit der resultierenden NMR-Verschiebungen, da ja Optimierungen mit unterschiedlichen Basissätzen zu unterschiedlichen Geometrien führen (siehe auch den Abschnitt 3.4.2 über TMS). Man könnte diesen Effekt auch als doppelte Basissatzabhängigkeit bezeichnen. Die bessere Alternative wäre die Verwendung nur jeweils einer einzigen mit einem geeigneten Basissatz optimierten Geometrie, doch entstünde dadurch die Schwierigkeit der Wahl eines solchen. Für die hier untersuchten relativen Verschiebungen ist zu hoffen, dass sich die Fehler durch verschiedene Geometrien herausmitteln, da ja Molekül und Referenz beide gleichermaßen geometrieoptimiert wurden.

Im Folgenden sind zunächst die berechneten ^1H -Verschiebungen selbst (Tabelle 4.31), dann die statistische Auswertung derselben (Tabelle 4.32), sowie das Ganze nochmal für die ^{13}C -Verschiebungen (Tabellen 4.33 und 4.34) aufgeführt. Die Statistik-Tabellen beinhalten daneben noch Vergleichswerte aus Verschiebungen, die aus unseren Abschirmungen mit TMS-Abschirmungen aus einem Corrigendum zu dem GAUSSIAN beiliegenden Ein-

führungswerk „Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods“^[101] abgeleitet wurden.^{xx} Diese sind auf Grundlage einer mit B3LYP/6-31G* optimierten Geometrie berechnet.

Tabelle 4.31. Auf Grundlage optimierter Geometrien berechnete ¹H-Verschiebungen.

| Basissatz | Methan | Ethan | Ethen | Ethin | Propan | | Butadien | | | Benzen |
|------------|--------|-------|-------|-------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|
| | | | | | H ¹ _{av} | H ² | H ² | H ¹ | H ³ | |
| STO-3G | 0,897 | 0,995 | 6,038 | 2,586 | 0,993 | 1,060 | 6,018 | 5,864 | 6,809 | 8,0435 |
| STO-6G | 0,955 | 1,071 | 6,275 | 2,699 | 1,073 | 1,166 | 6,238 | 6,089 | 7,083 | 8,3151 |
| 3-21G | 0,723 | 1,011 | 6,097 | 1,997 | 1,047 | 1,228 | 5,709 | 5,783 | 6,622 | 7,5941 |
| 6-31G | 0,615 | 1,031 | 6,247 | 1,966 | 1,070 | 1,352 | 5,757 | 5,852 | 7,025 | 7,8926 |
| 6-31G* | 0,523 | 0,997 | 5,609 | 1,791 | 1,004 | 1,333 | 5,189 | 5,293 | 6,455 | 7,5911 |
| 6-31+G* | 0,448 | 0,986 | 5,683 | 1,878 | 0,997 | 1,331 | 5,213 | 5,422 | 6,773 | 7,6856 |
| 6-31++G* | 0,465 | 0,993 | 5,673 | 1,858 | 1,006 | 1,323 | 5,193 | 5,414 | 6,782 | 7,6904 |
| 6-31G** | 0,486 | 0,938 | 5,690 | 1,609 | 0,935 | 1,258 | 5,263 | 5,396 | 6,476 | 7,6289 |
| 6-31+G** | 0,465 | 0,937 | 5,801 | 1,738 | 0,942 | 1,235 | 5,325 | 5,554 | 6,808 | 7,7497 |
| 6-31++G** | 0,473 | 0,948 | 5,801 | 1,741 | 0,953 | 1,250 | 5,324 | 5,558 | 6,811 | 7,7620 |
| 6-311G | 0,594 | 1,064 | 6,126 | 2,066 | 1,101 | 1,427 | 5,676 | 5,741 | 6,921 | 7,8231 |
| 6-311G* | 0,538 | 1,079 | 5,659 | 1,658 | 1,086 | 1,408 | 5,261 | 5,401 | 6,587 | 7,6737 |
| 6-311+G* | 0,514 | 1,060 | 5,713 | 1,693 | 1,065 | 1,397 | 5,247 | 5,463 | 6,787 | 7,7316 |
| 6-311++G* | 0,490 | 1,044 | 5,689 | 1,664 | 1,051 | 1,386 | 5,234 | 5,433 | 6,782 | 7,7125 |
| 6-311G** | 0,532 | 0,989 | 5,702 | 1,487 | 0,992 | 1,255 | 5,301 | 5,468 | 6,585 | 7,6719 |
| 6-311+G** | 0,521 | 0,985 | 5,768 | 1,549 | 0,983 | 1,252 | 5,301 | 5,536 | 6,780 | 7,7483 |
| 6-311++G** | 0,507 | 0,973 | 5,746 | 1,529 | 0,975 | 1,247 | 5,294 | 5,507 | 6,771 | 7,7278 |
| Spannweite | 0,507 | 0,142 | 0,666 | 1,212 | 0,166 | 0,367 | 1,049 | 0,796 | 0,628 | 0,724 |

xx Nur Abweichungen und Achsenabschnitte, da sich ja, wie in Abschnitt 4.7.2 dargelegt, die Verwendung anderer additiver Konstanten (TMS-Abschirmungen) nicht auf R , s und m auswirkt.

Tabelle 4.32. Statistische Größen zu den ^1H -Verschiebungen auf Grundlage optimierter Geometrien.

| Basissatz | $\Delta\delta$ [ppm] | Rang | $\Delta\delta_{lit}^a$ | R | Rang | s [ppm] | Rang | m | Rang | b [ppm] | Rang | b_{lit}^a |
|------------|-------------------------|------|------------------------|---------|------|--------------|------|--------|------|--------------|------|-------------|
| STO-3G | 0,619 | | | 0,98896 | | 0,417 | | 0,9135 | | -0,215 | | |
| STO-6G | 0,764 | | | 0,98953 | | 0,406 | | 0,8876 | | -0,261 | | |
| 3-21G | 0,436 | | 0,271 | 0,99476 | | 0,288 | | 0,9469 | | -0,205 | | 0,070 |
| 6-31G | 0,511 | | | 0,99736 | | 0,204 | | 0,9121 | | -0,165 | | |
| 6-31G* | 0,213 | 1 | 0,134 | 0,99870 | | 0,143 | | 0,9867 | 1 | -0,156 | | 0,146 |
| 6-31+G* | 0,276 | | 0,136 | 0,99880 | 4 | 0,138 | 4 | 0,9593 | | -0,118 | | 0,161 |
| 6-31++G* | 0,276 | | | 0,99876 | 5 | 0,140 | 5 | 0,9601 | 4 | -0,120 | | |
| 6-31G** | 0,217 | 2 | 0,159 | 0,99860 | | 0,149 | | 0,9624 | 3 | -0,059 | 5 | 0,248 |
| 6-31+G** | 0,309 | | 0,175 | 0,99865 | | 0,146 | | 0,9356 | | -0,045 | 2 | 0,256 |
| 6-31++G** | 0,313 | | 0,174 | 0,99869 | | 0,144 | | 0,9364 | | -0,054 | 4 | 0,246 |
| 6-311G | 0,479 | | | 0,99780 | | 0,187 | | 0,9340 | | -0,225 | | |
| 6-311G* | 0,260 | 4 | 0,123 | 0,99925 | 3 | 0,109 | 3 | 0,9761 | 2 | -0,173 | | 0,178 |
| 6-311+G* | 0,292 | | | 0,99928 | 2 | 0,107 | 2 | 0,9593 | 5 | -0,143 | | |
| 6-311++G* | 0,274 | 5 | | 0,99932 | 1 | 0,104 | 1 | 0,9592 | | -0,125 | | |
| 6-311G** | 0,248 | 3 | 0,159 | 0,99852 | | 0,153 | | 0,9546 | | -0,060 | | 0,254 |
| 6-311+G** | 0,292 | | 0,178 | 0,99867 | | 0,145 | | 0,9397 | | -0,048 | 3 | 0,257 |
| 6-311++G** | 0,279 | | 0,174 | 0,99872 | | 0,142 | | 0,9408 | | -0,038 | 1 | 0,266 |

^a Aus Verschiebungen, die mit TMS-Abschirmungen aus Lit.^[101] berechnet wurden.

Tabelle 4.32 zeigt große Ähnlichkeit zur entsprechenden Tabelle 4.21 der mit konstanter experimenteller r_e -Geometrie berechneten Verschiebungen. Rang 1 aller statistischen Indikatoren wird von den jeweils selben Basissätzen eingenommen und auch die Ränge 2 und 3 sind allenfalls vertauscht. Die Indikatorwerte selbst sind allesamt besser als die korrespondierenden aus Abschnitt 4.7.2, d. h., die Verwendung optimierter Geometrien stellt trotz beschriebener sekundärer Abhängigkeit einen Vorteil dar. Dass die erwähnten literaturbasierten Abweichungen der Spalte 4 nochmals deutlich kleiner sind als die der Spalte 2 zeigt den Vorteil einer konstanten guten TMS-Geometrie, d. h., die oben geäußerte Hoffnung auf Fehleraufhebung trifft nicht voll zu. Die literaturbasierten Achsenabschnitte sind überraschenderweise alle positiv und betragsmäßig selten kleiner als die auf eigenen TMS-Berechnungen beruhenden.

Tabelle 4.33. Auf der Grundlage optimierter Geometrien berechnete ^{13}C -Verschiebungen.

| Basissatz | Methan | Ethan | Ethen | Ethin | Propan | | Butadien | | Benzen |
|------------|--------|--------|---------|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------|
| | | | | | C ¹ | C ² | C ¹ | C ² | |
| STO-3G | 13,267 | 21,659 | 116,489 | 68,780 | 24,418 | 28,576 | 114,609 | 124,212 | 124,6314 |
| STO-6G | 14,069 | 23,620 | 126,394 | 74,473 | 26,594 | 31,653 | 124,273 | 135,194 | 136,0670 |
| 3-21G | 2,303 | 8,852 | 117,730 | 70,962 | 15,968 | 14,790 | 113,294 | 128,223 | 120,7583 |
| 6-31G | 0,117 | 7,837 | 127,243 | 74,325 | 16,084 | 14,815 | 121,649 | 140,164 | 131,6969 |
| 6-31G* | 0,697 | 9,071 | 120,117 | 66,644 | 16,387 | 15,915 | 115,686 | 132,862 | 126,2518 |
| 6-31+G* | -0,612 | 8,920 | 120,438 | 66,961 | 16,643 | 16,750 | 114,874 | 135,025 | 126,9971 |
| 6-31++G* | -0,444 | 9,432 | 120,896 | 67,166 | 17,003 | 17,153 | 115,334 | 135,354 | 127,2493 |
| 6-31G** | -0,016 | 9,171 | 121,057 | 68,039 | 16,555 | 16,533 | 116,229 | 134,421 | 127,3301 |
| 6-31+G** | -0,962 | 8,996 | 121,504 | 68,269 | 16,791 | 17,169 | 115,462 | 136,598 | 128,0279 |
| 6-31++G** | -0,897 | 9,491 | 121,935 | 68,481 | 17,193 | 17,665 | 115,999 | 136,986 | 128,3423 |
| 6-311G | -1,270 | 9,103 | 133,403 | 83,278 | 17,430 | 17,988 | 126,187 | 147,368 | 138,3200 |
| 6-311G* | -1,226 | 9,461 | 126,203 | 74,939 | 17,155 | 18,101 | 120,149 | 141,482 | 133,4967 |
| 6-311+G* | -1,667 | 9,274 | 127,489 | 75,888 | 17,223 | 18,332 | 120,800 | 142,731 | 134,3939 |
| 6-311++G* | -1,273 | 9,741 | 127,691 | 76,018 | 17,412 | 18,646 | 121,080 | 142,969 | 134,5801 |
| 6-311G** | -1,317 | 9,765 | 128,277 | 75,698 | 17,569 | 18,618 | 121,845 | 143,192 | 134,7477 |
| 6-311+G** | -1,469 | 9,600 | 129,568 | 76,365 | 17,533 | 18,657 | 122,379 | 144,360 | 135,3128 |
| 6-311++G** | -1,419 | 9,886 | 129,758 | 76,548 | 17,724 | 18,900 | 122,651 | 144,649 | 135,5596 |
| Spannweite | 15,736 | 15,782 | 16,914 | 16,634 | 10,626 | 16,863 | 12,893 | 23,157 | 17,562 |

Tabelle 4.34. Statistische Größen zu den ^{13}C -Verschiebungen auf Grundlage optimierter Geometrien.

| Basissatz | $\Delta\delta$ | Rang | $\Delta\delta_{lit}^a$ | R | Rang | s | Rang | m | Rang | b | Rang | b_{lit}^a |
|------------|----------------|------|------------------------|---------|------|-------|------|--------|------|---------|------|-------------|
| | [ppm] | | [ppm] | | | [ppm] | | | | [ppm] | | [ppm] |
| STO-3G | 9,005 | | | 0,99692 | | 4,977 | | 1,2020 | | -16,945 | | |
| STO-6G | 9,309 | | | 0,99704 | | 4,887 | | 1,1056 | | -16,961 | | |
| 3-21G | 4,658 | | 5,258 | 0,99745 | | 4,531 | | 1,0761 | | -2,805 | | -1,617 |
| 6-31G | 3,545 | | | 0,99814 | | 3,869 | | 0,9783 | 2 | -0,823 | 1 | |
| 6-31G* | 3,605 | | 4,186 | 0,99830 | | 3,698 | | 1,0410 | | -1,737 | 4 | 0,078 |
| 6-31+G* | 2,838 | 4 | 3,491 | 0,99890 | | 2,978 | | 1,0334 | | -1,498 | 2 | 0,244 |
| 6-31++G* | 2,741 | 3 | | 0,99890 | | 2,976 | | 1,0333 | | -1,850 | | |
| 6-31G** | 2,958 | 5 | 3,560 | 0,99869 | | 3,246 | | 1,0317 | | -1,765 | 5 | 0,098 |
| 6-31+G** | 2,256 | 2 | 2,871 | 0,99910 | | 2,696 | | 1,0242 | 5 | -1,542 | 3 | 0,325 |
| 6-31++G** | 2,129 | 1 | 2,734 | 0,99912 | | 2,660 | | 1,0236 | 4 | -1,886 | | -0,026 |
| 6-311G | 6,776 | | | 0,99847 | | 3,515 | | 0,9369 | | -1,847 | | |
| 6-311G* | 3,224 | | 2,061 | 0,99926 | | 2,449 | | 0,9851 | 1 | -1,937 | | 0,125 |
| 6-311+G* | 3,680 | | | 0,99933 | 1 | 2,322 | 1 | 0,9758 | | -1,788 | | |
| 6-311++G* | 3,858 | | | 0,99931 | 3 | 2,356 | 3 | 0,9768 | 3 | -2,120 | | |
| 6-311G** | 4,034 | | 2,950 | 0,99929 | 5 | 2,391 | 5 | 0,9738 | | -2,070 | | -0,271 |
| 6-311+G** | 4,460 | | 3,402 | 0,99930 | 4 | 2,380 | 4 | 0,9659 | | -1,925 | | -0,171 |
| 6-311++G** | 4,623 | | 3,524 | 0,99932 | 2 | 2,350 | 2 | 0,9654 | | -2,098 | | -0,348 |

^a Aus Verschiebungen, die mit TMS-Abschirmungen aus Lit.^[101] berechnet wurden.

Für ^{13}C -Verschiebungen sind die Übereinstimmungen zwischen den Tabellen 4.34 und 4.23 nicht mehr so perfekt. Weder sind die Rangfolgen identisch, außer für den Achsenabschnitt, noch sind die Zahlenwerte der Parameter für optimierte Geometrien alle besser als für experimentelle. Immerhin bleibt für die Präzisionsindikatoren R und s der Rang 1 mit $6-311+G^*$ unverändert und die folgenden Ränge verteilen sich auf eine Spitzengruppe derselben Basissätze. Auch die literaturbasierten Vergleichswerte der Abweichung sind anders als bei den ^1H -Verschiebungen nur für TZ-Basissätze geringer, sodass eine gänzlich andere Rangfolge (nicht angegeben) resultiert. Die literaturbasierten Achsenabschnitte sind dafür betragsmäßig immer kleiner als die auf HF-optimiertem TMS basierten. Die Bedeutung dieser Unterschiede bleibt dabei unklar. Die ungewöhnlich großen Abweichungen bei den TZ-Basissätzen, die auch schon bei den r_e -basierten ^{13}C -Verschiebungen in Abschnitt 4.8.2 auffielen, würden ja bedeuten, dass diese Basissätze bei TMS zu großen Fehlern führen, was jedoch durch die anderen statistischen Indikatoren nicht gestützt wird.

4.11 Basissatzabhängigkeit relativer Verschiebungen in Bezug auf Lösungs-NMR-Daten

Fast ebenso selten wie experimentelle r_e -Geometrien finden sich veröffentlichte NMR-Daten von Stoffen in der Gasphase. Tatsächlich ist ihre Gewinnung auch nicht ganz trivial (siehe Abschnitt 3.5.1) und auf gasförmige oder verdampfbare Substanzen und damit ebenfalls auf kleinere Moleküle beschränkt. Für den Analytiker bleibt damit oft nur die Möglichkeit, experimentelle Daten aus Messungen in Lösung mit für isolierte Moleküle berechneten NMR-Werten zu vergleichen. Zur Klärung, ob dies vernünftig möglich ist, d. h. ob die dadurch zu erwartenden Fehler tolerierbar sind, wurden die berechneten Verschiebungen aus den Tabellen 4.20 und 4.22 (basierend auf experimentellen Geometrien) sowie diejenigen aus den Tabellen 4.31 und 4.33 (basierend auf optimierten Geometrien) mit den Lösungs-Daten aus Tabelle 3.3 linear korreliert. Die Ergebnisse, d. h. die bekannten fünf statistischen Kenngrößen, sind in Tabelle 4.35 für die ^1H -Daten und Tabelle 4.37 für ^{13}C aufgeführt.

Im Vergleich der Lösungs-Statistik für experimentelle Geometrien (obere Hälfte der Tabelle 4.35) mit der Gasphasen-Statistik der Tabelle 4.21 fällt zunächst auf, dass alle Indikatoren der Ersteren besser ausfallen als die der Letzteren (gekennzeichnet durch Plus-Symbole neben der Rang-Spalte). Dies ist ein wirklich überraschender Befund, da eine der anfänglichen Annahmen dieser Arbeit ja war, dass die für isolierte Moleküle berechneten Verschiebungen besser mit experimentellen Gasphasen-Werten korrelieren sollten (siehe Abschnitt 3.4.4).

Tabelle 4.35. Statistische Größen der Korrelationen der berechneten ¹H-Verschiebungen aus Tabelle 4.20 mit experimentellen Lösungs-Daten aus Tabelle 3.3. Zusätzliche Spalten zum Vergleich mit der Gasphasen-Statistik: + bedeutet besserer Wert, - schlechterer Wert.

| | Basissatz | $\Delta\delta$ [ppm] | Rang | Vergl. | R | Rang | Vergl. | s [ppm] | Rang | Vergl. | m | Rang | Vergl. | b [ppm] | Rang | Vergl. |
|--------------------------|----------------------|-------------------------|-------|--------|---------|---------|--------|--------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------------|--------|--------|
| experimentelle Geometrie | STO-3G | 0,633 | | + | 0,99303 | | + | 0,333 | | + | 0,9012 | | + | -0,178 | | + |
| | STO-6G | 0,850 | | + | 0,99342 | | + | 0,323 | | + | 0,8867 | | + | -0,353 | | + |
| | 3-21G | 0,547 | | + | 0,99553 | | + | 0,267 | | + | 0,9302 | | + | -0,267 | | + |
| | 6-31G | 0,605 | | + | 0,99766 | | + | 0,193 | | + | 0,9083 | | + | -0,232 | | + |
| | 6-31G* | 0,270 | 2 | + | 0,99926 | 2 | + | 0,108 | 2 | + | 0,9752 | 1 | + | -0,177 | | + |
| | 6-31+G* | 0,311 | 4 | + | 0,99927 | 1 | + | 0,108 | 1 | + | 0,9528 | | + | -0,133 | | + |
| | 6-31++G* | 0,308 | 3 | + | 0,99916 | 3 | + | 0,116 | 3 | + | 0,9534 | 5 | + | -0,132 | | + |
| | 6-31G** | 0,269 | 1 | + | 0,99856 | | + | 0,151 | | + | 0,9514 | | + | -0,081 | | + |
| | 6-31+G** | 0,333 | | + | 0,99878 | | + | 0,140 | | + | 0,9289 | | + | -0,057 | 2 | + |
| | 6-31++G** | 0,336 | | + | 0,99880 | | + | 0,138 | | + | 0,9294 | | + | -0,064 | 4 | + |
| | 6-311G | 0,642 | | + | 0,99827 | | + | 0,166 | | + | 0,9353 | | + | -0,376 | | + |
| | 6-311G* | 0,342 | | + | 0,99910 | 4 | + | 0,120 | 4 | + | 0,9695 | 2 | + | -0,226 | | + |
| | 6-311+G* | 0,365 | | + | 0,99899 | 5 | + | 0,127 | 5 | + | 0,9540 | 3 | + | -0,189 | | + |
| | 6-311++G* | 0,346 | | + | 0,99897 | | + | 0,128 | | + | 0,9538 | 4 | + | -0,170 | | + |
| | 6-311G** | 0,313 | 5 | + | 0,99838 | | + | 0,161 | | + | 0,9428 | | + | -0,080 | 5 | + |
| | 6-311+G** | 0,338 | | + | 0,99846 | | + | 0,157 | | + | 0,9297 | | + | -0,062 | 3 | + |
| | 6-311++G** | 0,329 | | + | 0,99847 | | + | 0,156 | | + | 0,9308 | | + | -0,052 | 1 | + |
| | optimierte Geometrie | STO-3G | 0,520 | | + | 0,99426 | | + | 0,302 | | + | 0,9220 | | + | -0,160 | |
| STO-6G | | 0,665 | | + | 0,99468 | | + | 0,291 | | + | 0,8958 | | + | -0,206 | | + |
| 3-21G | | 0,337 | | + | 0,99653 | | + | 0,235 | | + | 0,9524 | | + | -0,137 | | + |
| 6-31G | | 0,417 | | + | 0,99814 | | + | 0,172 | | + | 0,9164 | | + | -0,093 | | + |
| 6-31G* | | 0,139 | 1 | + | 0,99901 | 3 | + | 0,126 | 3 | + | 0,9909 | 1 | + | -0,083 | | + |
| 6-31+G* | | 0,184 | 3 | + | 0,99923 | 1 | + | 0,111 | 1 | + | 0,9635 | 5 | + | -0,045 | | + |
| 6-31++G* | | 0,187 | 4 | + | 0,99905 | 2 | + | 0,123 | 2 | + | 0,9642 | 4 | + | -0,046 | | + |
| 6-31G** | | 0,178 | 2 | + | 0,99828 | | - | 0,166 | | - | 0,9660 | 3 | + | 0,017 | 1 | + |
| 6-31+G** | | 0,244 | | + | 0,99872 | 5 | + | 0,143 | 5 | + | 0,9394 | | + | 0,030 | 4 | + |
| 6-31++G** | | 0,248 | | + | 0,99871 | | + | 0,144 | | + | 0,9401 | | + | 0,021 | 3 | + |
| 6-311G | | 0,390 | | + | 0,99894 | 4 | + | 0,130 | 4 | + | 0,9388 | | + | -0,154 | | + |
| 6-311G* | | 0,222 | 5 | + | 0,99828 | | - | 0,166 | | - | 0,9791 | 2 | + | -0,095 | | + |
| 6-311+G* | | 0,247 | | + | 0,99834 | | - | 0,163 | | - | 0,9623 | | + | -0,065 | | + |
| 6-311++G* | | 0,234 | | + | 0,99828 | | - | 0,166 | | - | 0,9620 | | + | -0,046 | | + |
| 6-311G** | | 0,234 | | + | 0,99725 | | - | 0,209 | | - | 0,9572 | | + | 0,019 | 2 | + |
| 6-311+G** | | 0,266 | | + | 0,99755 | | - | 0,198 | | - | 0,9424 | | + | 0,031 | 5 | + |
| 6-311++G** | | 0,256 | | + | 0,99753 | | - | 0,198 | | - | 0,9434 | | + | 0,041 | | - |

In den entsprechenden Statistiken für optimierte Geometrien (untere Hälften der Tabellen 4.35 und 4.32) wird die Korrelation mit Lösungs-Werten nicht ganz so eindeutig bevorzugt. Besonders bei Basissätzen von triple-zeta-Qualität erweist sich die Gasphasen-Korrelation als präziser (bessere R und s , gekennzeichnet durch grau hinterlegte Minus-Symbole).

Außerdem ergeben sich in beiden Fällen für Gasphase und Lösung unterschiedliche Rangfolgen, auch wenn es einige Überschneidungen gibt. Dies wird deutlicher in Tabelle 4.36, in welcher aus vorigen Tabellen die jeweils fünf besten Basissätze bezüglich der Kenngrößen $\Delta\delta$, s , m und b in von oben nach unten abnehmender Qualität zusammengestellt sind. Für m und b sind dabei nicht die eigentlichen Zahlenwerte, sondern die zur Sortierung verwendeten Beträge $|m-1|$ und $|b|$ angegeben. Die erwähnten Überschneidungen, wo also in Gasphase und Lösung gleiche Plätze von gleichen Basissätzen eingenommen werden, sind dunkelgrau hinterlegt, diejenigen, wo lediglich zwei Positionen vertauscht sind, hellgrau. Übereinstimmungen der Statistiken für optimierte und experimentelle Geometrien sind fett gedruckt.

Insgesamt finden sich unter den fünf Besten bis auf eine Ausnahme nur Basissätze mit Polarisationsfunktionen, vielfach reichen aber solche an Kohlenstoff (*) aus. Diffuse Funktionen sind weniger prominent vertreten, außer bei Betrachtung der Achsenabschnitte. Ein besonderer Vorteil von triple-zeta- gegenüber double-zeta-Basissätzen ist nicht erkennbar.

Tabelle 4.36: Die fünf besten Basissätze der Kenngrößen $\Delta\delta$, s , $|m-1|$ und $|b|$ der Korrelationen der ^1H -Verschiebungen mit Gasphasen- und mit Lösungs-Daten. Grau hinterlegt sind die Übereinstimmungen zwischen Lösungs- und Gasphasen-Statistik, fett gedruckt die zwischen optimierten und experimentellen Geometrien.

| | | $\Delta\delta$ [ppm] | | s [ppm] | | $ m-1 $ | | $ b $ [ppm] | |
|--------------------------|----------|----------------------|-------|------------------|-------|----------------|--------|-------------------|-------|
| experimentelle Geometrie | Gasphase | 6-31G* | 0,359 | 6-311++G* | 0,141 | 6-31G* | 0,0299 | 6-311++G** | 0,126 |
| | | 6-31G** | 0,361 | 6-311G* | 0,142 | 6-311G* | 0,0348 | 6-31+G** | 0,128 |
| | | 6-311G** | 0,396 | 6-311+G* | 0,146 | 6-311+G* | 0,0502 | 6-31++G** | 0,135 |
| | | 6-31++G* | 0,396 | 6-311++G** | 0,169 | 6-311++G* | 0,0502 | 6-311+G** | 0,136 |
| | | 6-31+G* | 0,400 | 6-311+G** | 0,172 | 6-31++G* | 0,0516 | 6-31G** | 0,153 |
| | Lösung | 6-31G** | 0,269 | 6-31+G* | 0,108 | 6-31G* | 0,0248 | 6-311++G** | 0,052 |
| | | 6-31G* | 0,270 | 6-31G* | 0,108 | 6-311G* | 0,0305 | 6-31+G** | 0,057 |
| | | 6-31++G* | 0,308 | 6-31++G* | 0,116 | 6-311+G* | 0,0460 | 6-311+G** | 0,062 |
| | | 6-31+G* | 0,311 | 6-311G* | 0,120 | 6-311++G* | 0,0462 | 6-31++G** | 0,064 |
| | | 6-311G** | 0,313 | 6-311+G* | 0,127 | 6-31++G* | 0,0466 | 6-311G** | 0,080 |
| optimierte Geometrie | Gasphase | 6-31G* | 0,213 | 6-311++G* | 0,104 | 6-31G* | 0,0133 | 6-311++G** | 0,038 |
| | | 6-31G** | 0,217 | 6-311+G* | 0,107 | 6-311G* | 0,0239 | 6-31+G** | 0,045 |
| | | 6-311G** | 0,248 | 6-311G* | 0,109 | 6-31G** | 0,0376 | 6-311+G** | 0,048 |
| | | 6-311G* | 0,260 | 6-31+G* | 0,138 | 6-31++G* | 0,0399 | 6-31++G** | 0,054 |
| | | 6-311++G* | 0,274 | 6-31++G* | 0,140 | 6-311+G* | 0,0407 | 6-31G** | 0,059 |
| | Lösung | 6-31G* | 0,139 | 6-31+G* | 0,111 | 6-31G* | 0,0091 | 6-31G** | 0,017 |
| | | 6-31G** | 0,178 | 6-31++G* | 0,123 | 6-311G* | 0,0209 | 6-311G** | 0,019 |
| | | 6-31+G* | 0,184 | 6-31G* | 0,126 | 6-31G** | 0,0340 | 6-31++G** | 0,021 |
| | | 6-31++G* | 0,187 | 6-311G | 0,130 | 6-31++G* | 0,0358 | 6-31+G** | 0,030 |
| | | 6-311G* | 0,222 | 6-31+G** | 0,143 | 6-31+G* | 0,0365 | 6-311+G** | 0,031 |

Tabelle 4.37. Statistische Größen der Korrelationen der berechneten ^{13}C -Verschiebungen aus Tabelle 4.22 mit experimentellen Lösungs-Daten aus Tabelle 3.3. Spalten zum Vergleich mit der Gasphasen-Statistik: + bedeutet besserer Wert, - schlechterer Wert.

| | Basissatz | $\Delta\delta$ [ppm] | Rang | Vergl. | R | Rang | Vergl. | s [ppm] | Rang | Vergl. | m | Rang | Vergl. | b [ppm] | Rang | Vergl. |
|--------------------------|----------------------|-------------------------|-------|--------|---------|---------|--------|------------|-------|--------|--------|--------|--------|------------|---------|--------|
| experimentelle Geometrie | STO-3G | 6,994 | | + | 0,99811 | | + | 3,887 | | + | 1,1515 | | + | -15,192 | | + |
| | STO-6G | 11,154 | | + | 0,99803 | | + | 3,971 | | + | 1,0631 | | + | -16,177 | | + |
| | 3-21G | 2,706 | | + | 0,99914 | | + | 2,628 | | + | 1,0452 | | + | -2,045 | | + |
| | 6-31G | 3,646 | | + | 0,99964 | | + | 1,691 | | + | 0,9617 | | - | -0,633 | 1 | + |
| | 6-31G* | 1,554 | | + | 0,99957 | | + | 1,848 | | + | 1,0175 | | + | -1,429 | 4 | + |
| | 6-31+G* | 1,275 | 1 | + | 0,99973 | | + | 1,463 | | + | 1,0154 | 5 | + | -1,197 | 2 | + |
| | 6-31++G* | 1,342 | 3 | + | 0,99971 | | + | 1,530 | | + | 1,0151 | 4 | + | -1,526 | | + |
| | 6-31G** | 1,374 | 4 | + | 0,99973 | | + | 1,456 | | + | 1,0088 | 3 | + | -1,469 | 5 | + |
| | 6-31+G** | 1,280 | 2 | + | 0,99979 | | + | 1,284 | | + | 1,0065 | 2 | + | -1,222 | 3 | + |
| | 6-31++G** | 1,509 | 5 | + | 0,99978 | | + | 1,341 | | + | 1,0059 | 1 | + | -1,541 | | + |
| | 6-311G | 8,018 | | + | 0,99944 | | + | 2,112 | | + | 0,9222 | | - | -2,067 | | + |
| | 6-311G* | 4,332 | | + | 0,99992 | 1 | + | 0,797 | 1 | + | 0,9647 | | - | -1,764 | | + |
| | 6-311+G* | 4,716 | | + | 0,99989 | 4 | + | 0,953 | 4 | + | 0,9576 | | - | -1,613 | | + |
| | 6-311++G* | 4,980 | | + | 0,99989 | 3 | + | 0,948 | 3 | + | 0,9586 | | - | -1,942 | | + |
| | 6-311G** | 5,151 | | + | 0,99991 | 2 | + | 0,862 | 2 | + | 0,9519 | | - | -1,609 | | + |
| | 6-311+G** | 5,439 | | + | 0,99987 | 5 | + | 1,002 | 5 | + | 0,9463 | | - | -1,470 | | + |
| | 6-311++G** | 5,654 | | + | 0,99987 | | + | 1,007 | | + | 0,9458 | | - | -1,640 | | + |
| | optimierte Geometrie | STO-3G | 8,918 | | + | 0,99795 | | + | 4,047 | | + | 1,1980 | | + | -16,282 | |
| STO-6G | | 9,022 | | + | 0,99781 | | + | 4,179 | | + | 1,1016 | | + | -16,277 | | + |
| 3-21G | | 3,981 | | + | 0,99948 | | + | 2,039 | | + | 1,0736 | | + | -2,261 | | + |
| 6-31G | | 2,367 | | + | 0,99979 | | + | 1,308 | | + | 0,9756 | 4 | - | -0,257 | 1 | + |
| 6-31G* | | 2,517 | | + | 0,99956 | | + | 1,875 | | + | 1,0378 | | + | -1,141 | 4 | + |
| 6-31+G* | | 2,052 | 5 | + | 0,99966 | | + | 1,650 | | + | 1,0297 | | + | -0,868 | 2 | + |
| 6-31++G* | | 2,023 | 4 | + | 0,99964 | | + | 1,705 | | + | 1,0295 | | + | -1,218 | | + |
| 6-31G** | | 1,803 | 3 | + | 0,99973 | | + | 1,466 | | + | 1,0283 | | + | -1,154 | | + |
| 6-31+G** | | 1,466 | 2 | + | 0,99974 | | + | 1,455 | | + | 1,0204 | 3 | + | -0,904 | 3 | + |
| 6-31++G** | | 1,419 | 1 | + | 0,99971 | | + | 1,515 | | + | 1,0198 | 2 | + | -1,243 | | + |
| 6-311G | | 6,182 | | + | 0,99948 | | + | 2,034 | | + | 0,9337 | | - | -1,234 | | + |
| 6-311G* | | 2,621 | | + | 0,99989 | 4 | + | 0,933 | 4 | + | 0,9814 | 1 | - | -1,298 | | + |
| 6-311+G* | | 3,144 | | + | 0,99988 | | + | 0,994 | | + | 0,9721 | | - | -1,143 | 5 | + |
| 6-311++G* | | 3,411 | | + | 0,99988 | 5 | + | 0,994 | 5 | + | 0,9731 | 5 | - | -1,475 | | + |
| 6-311G** | | 3,581 | | + | 0,99991 | 1 | + | 0,840 | 1 | + | 0,9701 | | - | -1,429 | | + |
| 6-311+G** | | 4,015 | | + | 0,99991 | 2 | + | 0,858 | 2 | + | 0,9623 | | - | -1,283 | | + |
| 6-311++G** | | 4,232 | | + | 0,99990 | 3 | + | 0,888 | 3 | + | 0,9618 | | - | -1,454 | | + |

Auch bei den ^{13}C -Verschiebungen sind bis auf die Steigungen von 6-31G und der TZ-Basissätze alle Kenngrößen der Lösungs-Statistik (Tabelle 4.37) besser als die der Gasphasen-Statistik der Tabellen 4.23 und 4.34. Experimentelle und optimierte Geometrien ergeben ein identisches Muster.

Die Korrelationen der mit experimenteller Geometrie berechneten Verschiebungen mit Gasphasen- und Lösungs-Werten zeigen in den ersten fünf Rängen der Kenngrößen in Tabelle 4.38 unterschiedliche Rangfolgen für Abweichungen $\Delta\delta$ und Standardfehler s , identische dagegen für die Qualitäten der Steigungen $|m-1|$ und Achsenabschnitte $|b|$. Für optimierte Geometrien sind die Übereinstimmungen nicht ganz so groß, besonders die Rangfolge der Steigungen ist umgeordnet.

Auch im ^{13}C -Fall finden sich unter den fünf Besten hauptsächlich Basissätze mit Polarisationsfunktionen, interessanterweise taucht aber auch 6-31G einige Male auf. Diffuse Funktionen sind dafür häufiger vertreten als bei ^1H . Hohe Präzision (kleines s) ist die Domäne der triple-zeta-Basissätze, für die wichtigere Genauigkeit (m und b) und kleine Abweichungen $\Delta\delta$ genügen double-zeta-Basissätze.

Tabelle 4.38: Die fünf besten Basissätze der Kenngrößen $\Delta\delta$, s , $|m-1|$ und $|b|$ der Korrelationen der ^{13}C -Verschiebungen mit Gasphasen- und mit Lösungs-Daten. Kennzeichnungen wie in Tabelle 4.36.

| | | $\Delta\delta$ [ppm] | s [ppm] | $ m-1 $ | $ b $ [ppm] | | | | |
|--------------------------|----------|----------------------|-----------|-----------------|-------------|-----------|--------|-----------------|-------|
| experimentelle Geometrie | Gasphase | 6-31+G** | 2,127 | 6-311+G* | 2,531 | 6-31++G** | 0,0095 | 6-31G | 1,189 |
| | | 6-31+G* | 2,152 | 6-311++G* | 2,560 | 6-31+G** | 0,0101 | 6-31+G* | 1,816 |
| | | 6-31++G* | 2,228 | 6-311G* | 2,638 | 6-31G** | 0,0120 | 6-31+G** | 1,850 |
| | | 6-31++G** | 2,243 | 6-311++G** | 2,642 | 6-31++G* | 0,0187 | 6-31G* | 2,014 |
| | | 6-31G** | 2,437 | 6-311G** | 2,666 | 6-31+G* | 0,0189 | 6-31G** | 2,067 |
| | Lösung | 6-31+G* | 1,275 | 6-311G* | 0,797 | 6-31++G** | 0,0059 | 6-31G | 0,633 |
| | | 6-31+G** | 1,280 | 6-311G** | 0,862 | 6-31+G** | 0,0065 | 6-31+G* | 1,197 |
| | | 6-31++G* | 1,342 | 6-311++G* | 0,948 | 6-31G** | 0,0088 | 6-31+G** | 1,222 |
| | | 6-31G** | 1,374 | 6-311+G* | 0,953 | 6-31++G* | 0,0151 | 6-31G* | 1,429 |
| | | 6-31++G** | 1,509 | 6-311+G** | 1,002 | 6-31+G* | 0,0154 | 6-31G** | 1,469 |
| optimierte Geometrie | Gasphase | 6-31++G** | 2,129 | 6-311+G* | 2,322 | 6-311G* | 0,0149 | 6-31G | 0,823 |
| | | 6-31+G** | 2,256 | 6-311++G** | 2,350 | 6-31G | 0,0217 | 6-31+G* | 1,498 |
| | | 6-31++G* | 2,741 | 6-311++G* | 2,356 | 6-311++G* | 0,0232 | 6-31+G** | 1,542 |
| | | 6-31+G* | 2,838 | 6-311+G** | 2,380 | 6-31++G** | 0,0236 | 6-31G* | 1,737 |
| | | 6-31G** | 2,958 | 6-311G** | 2,391 | 6-31+G** | 0,0242 | 6-31G** | 1,765 |
| | Lösung | 6-31++G** | 1,419 | 6-311G** | 0,840 | 6-311G* | 0,0186 | 6-31G | 0,257 |
| | | 6-31+G** | 1,466 | 6-311+G** | 0,858 | 6-31++G** | 0,0198 | 6-31+G* | 0,868 |
| | | 6-31G** | 1,803 | 6-311++G** | 0,888 | 6-31+G** | 0,0204 | 6-31+G** | 0,904 |
| | | 6-31++G* | 2,023 | 6-311G* | 0,933 | 6-31G | 0,0244 | 6-31G* | 1,141 |
| | | 6-31+G* | 2,052 | 6-311++G* | 0,994 | 6-311++G* | 0,0269 | 6-311+G* | 1,143 |

Über die Ursache für die bessere Korrelation der berechneten Verschiebungen isolierter Moleküle mit Lösungs-NMR-Werten lässt sich nur spekulieren. Möglicherweise sind die Messungen in Lösung aufgrund ausgereifterer Technik und umfangreicherer Erfahrung von tendenziell höherer Qualität als die eher selten durchgeführten Gasphasen-Messungen. Wahrscheinlicher ist allerdings, dass sich die Fehler der Berechnungen (z. B. wurden die Verschiebungen aus σ_0 gebildet, d. h. nicht um den Einfluss der Nullpunktsschwingung korrigiert) und die Lösungsmittelleffekte der Messungen zufällig kompensieren.

5 Extrapolation der Abschirmungen und Verschiebungen zum Basissatzlimit

Die von Dunning konzipierte Familie korrelationskonsistenter Basissätze^[47] hat aufgrund ihrer Erzeugung durch planmäßige Erweiterung um weitere Basisfunktionen in „Schalen“ die einzigartige Eigenschaft, dass damit berechnete Größen systematisch zum sog. „complete basis set limit“ (CBS limit) konvergieren. Diese Interpretation wurde zuerst von Feller^[103] durch Kurvenanpassung der Energien mit exponentiellen Funktionen aufgezeigt. In der Folge wurde das Verfahren erfolgreich auf abgeleitete Größen wie Ionisierungspotentiale,^[104] Dipolmomente^[105] und spektroskopische Konstanten ausgedehnt,^{[106][107]} und auch in unserer Arbeitsgruppe für Geometrien angewandt.^[108] So versprechen auch die Verläufe der mit Dunning-Basissätzen berechneten NMR-Abschirmungen in den Abbildungen 4.2 und 4.7, mittels einer passenden Exponentialfunktion Grenzwerte für einen hypothetischen, unendlich großen Basissatz bestimmen zu können.^{xxi} In neueren Arbeiten wurden auch Anpassungen mit Polynomfunktionen vorgeschlagen,^[109] die die Konvergenz für Korrelationsenergien richtiger wiedergeben, für SCF-Gesamtenergien aber nicht vorteilhaft sind.^[110]

Als geeignete Funktion wurde daher

$$y_n = y_\infty + b e^{-kn} \quad (5.1)$$

gewählt. n ist dabei die Ordnung des Basissatzes (aug-)cc-pVnZ, gleichbedeutend mit der Anzahl der ζ -Exponenten, also zwei für DZ, drei für TZ usw. y_n steht für die untersuchte Größe, also Abschirmung σ , Verschiebung $^M\delta$ oder Energie E , und y_∞ stellt den gesuchten Grenzwert derselben dar. Im Fall, dass nur drei berechnete Werte für die Extrapolation zur Verfügung stehen (wie u. a. in allen MP2-Reihen), ist Gl. 5.1 eindeutig bestimmt und es gibt für die drei Parameter y_∞ , b und k eine exakte Lösung. Bei mehr als drei zugrunde gelegten Werten werden die Parameter zur Anpassung der Kurve nach der bereits in Abschnitt 4.3 erwähnten Methode der kleinsten Fehlerquadrate, die nicht auf lineare Zusammenhänge beschränkt ist („nonlinear least squares fit“, NLSF),^[111] iterativ optimiert.

Der hierzu eigentlich minimierte Parameter ist χ^2 , die Summe der quadratischen Abweichungen, allgemein

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N [y_i - f(x_i, a_1, a_2, \dots, a_M)]^2 \quad (5.2)$$

xxi Nach Beginn unserer Untersuchung erschien eine einschlägige Arbeit von Botto et al.^[102] mit Extrapolationen HF- und DFT-berechneter Abschirmungen kleiner Moleküle.

im hiesigen Fall also

$$\chi^2 = \sum_{n=2}^N \left(y_n - y_\infty + b e^{-kn} \right)^2 \quad (5.3)$$

Sie stellt das Qualitätskriterium der Kurvenanpassung dar.

Mit Hilfe von Microcal Origin 5 wurden die Werte aller berechneten Dunning-Reihen angepasst, und zwar sowohl absolute Abschirmungen als auch methanbezogene Verschiebungen. Die einfachen und die augmentierten Basissätze bilden dabei zwei getrennte Reihen je theoretischem Modell, d. h., insgesamt gibt es sechs Reihen.

Zum Vergleich wurden außerdem die Grenzwerte der Energien E_∞ bestimmt. Als grafisches Beispiel zeigt Abbildung 5.1 die Anpassung der HF-Energien von Methan mit nicht-augmentierten Dunning-Basissätzen. Die Energiewerte folgen fast perfekt einer Exponentialfunktion, deren iterativ angepasste Parameter in der Grafik angeführt sind. Die weiteren Ergebnisse der anderen Methoden und Moleküle finden sich in Tabelle 5.1. Sofern Fehler (die über Fehlerfortpflanzung mit den χ^2 verknüpft sind) bestimmt werden konnten, d. h. mehr als drei Werte einbezogen wurden, sind auch diese in den folgenden Tabellen aufgeführt.

Die Energien aller Moleküle und Basissatzreihen folgen sehr gut exponentiellen Entwicklungen über die Basissätze, wie man an den sehr kleinen Fehlern ablesen kann. Erwähnenswert ist noch der Unterschied zwischen der einfachen und der augmentierten MP2-Reihe, wobei Letztere höhere Grenzwerte liefert, obwohl die Einzelwerte alle unter denen der entsprechenden einfachen Basissätze liegen. Dies zeigt erstens, dass die Extrapolation selbst natürlich nicht dem Variationsprinzip folgt, auch wenn dies für die einzelnen Energiewerte der HF- und MP2-Reihen gilt.^{xxii} Zweitens konvergieren die größeren augmentierten Basissätze schneller, anders ausgedrückt, bei gleichem n sind die augmentierten Werte näher am CBS limit, wodurch auch die angepasste Exponentialkurve qualitativ besser ist. Die augmentierten Grenzwerte sind also höher aber richtiger als die einfachen. Eine weitere Betrachtung der Energien soll hier nicht unternommen werden.

xxii B3LYP gehorcht als DFT-Methode nicht dem Variationsprinzip.

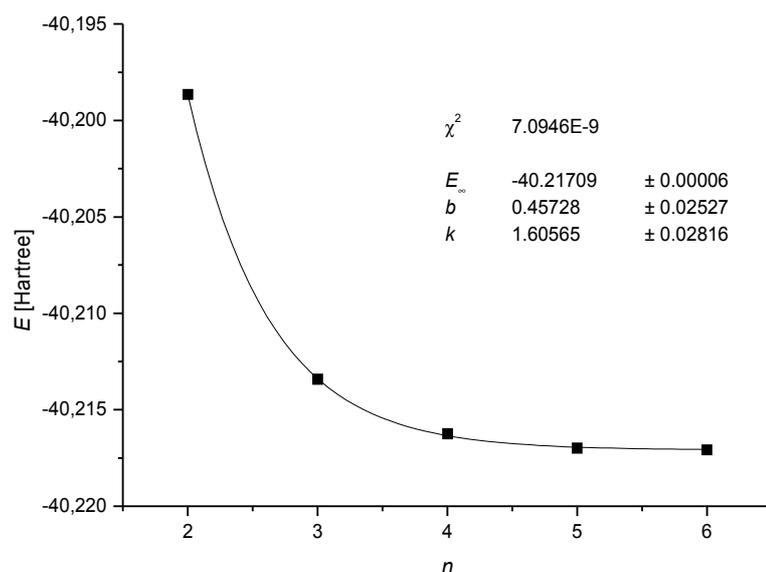


Abbildung 5.1. Kurvenanpassung der HF-Energien der Reihe einfacher Dunning-Basissätze von 1.

Tabelle 5.1. Grenzwerte der Energien der Dunning-Basissatzreihen, aufgeführt sind jeweils die Anzahl der zugrunde gelegten Werte sowie der Grenzwert und dessen Fehler ([Hartree]).

| Mol. | | HF | HF aug | MP2 | MP2 aug | B3LYP | B3LYP aug |
|------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 1 | Punkte | 5 | 5 | 3 | 3 | 5 | 4 |
| | Grenzwert | -40,21709 | -40,21708 | -40,47401 | -40,47089 | -40,54266 | -40,54266 |
| | Fehler | 0,00006 | 0,00006 | -- | -- | 0,00022 | 0,00025 |
| 2 | Punkte | 4 | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| | Grenzwert | -79,26677 | -79,26683 | -79,75476 | -79,74662 | -79,87257 | -79,87279 |
| | Fehler | 0,00010 | 0,00015 | -- | -- | 0,00055 | 0,00037 |
| 3 | Punkte | 4 | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| | Grenzwert | -78,07071 | -78,07066 | -78,52553 | -78,51744 | -78,63126 | -78,63150 |
| | Fehler | 0,00007 | 0,00005 | -- | -- | 0,00052 | 0,00035 |
| 4 | Punkte | 5 | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| | Grenzwert | -76,85577 | -76,85580 | -77,28595 | -77,27635 | -77,37124 | -77,37131 |
| | Fehler | 0,00001 | 0,00006 | -- | -- | 0,00051 | 0,00033 |
| 5 | Punkte | 4 | 4 | 3 | 2 | 4 | 4 |
| | Grenzwert | -118,31792 | -118,31803 | -119,03952 | | -119,20461 | -119,20508 |
| | Fehler | 0,00013 | 0,00011 | -- | | 0,0007 | 0,00038 |
| 6 | Punkte | 4 | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| | Grenzwert | -154,99111 | -154,99113 | -155,87939 | -155,86017 | -156,07160 | -156,07208 |
| | Fehler | 0,00002 | 0,00000 | -- | -- | 0,00096 | 0,00048 |
| 7 | Punkte | 4 | 4 | 3 | 2 | 4 | 4 |
| | Grenzwert | -230,79876 | -230,79876 | -232,11166 | | -232,35692 | -232,35741 |
| | Fehler | 0,00006 | 0,00021 | -- | | 0,00116 | 0,00053 |

5.1 Extrapolation der absoluten ^1H -Abschirmungen

Werden die ^1H -Abschirmungen einer Basissatz-Reihe gegen die Ordnung n des Basissatzes aufgetragen, resultiert recht häufig ein zumindest teilweise positiv gekrümmter Kurvenverlauf. Die Kurvenanpassung der einfachen HF-Reihe von Methan in Abbildung 5.2 zeigt beispielsweise dieses Verhalten. In diesen Fällen können die Werte nicht ohne Weiteres durch die gewählte Exponentialfunktion angenähert werden, zumindest nicht ohne extremen Anpassungsfehler. Meist lässt sich dies wie im gezeigten Fall durch Ausklammern des (aug-)cc-pVDZ-Basissatzes ($n = 2$) umgehen, nur für die augmentierte B3LYP-Reihe von Ethin kann auch dann keine sinnvolle Extrapolation erreicht werden. Bei Methan/MP2 und Ethin/MP2 bleiben ohne DZ-Basissatz nur noch zwei Werte übrig. Offenbar weisen Basissätze von double-zeta-Qualität nicht genügend Flexibilität auf, um in jedem Fall geeignete Resultate zu liefern. Auch unter den Berechnungen mit Pople-Basissätzen der 6-31G-Reihe der vorigen Abschnitte wird dieses Defizit gelegentlich sichtbar. Die Elektronenverteilung an den Bindungen zu den Wasserstoffatomen ist offensichtlich so asymmetrisch, dass sie mit den im cc-pVDZ-Basissatz enthaltenen Polarisationsfunktionen noch nicht richtig wiedergegeben werden kann. Die Vergrößerung und Flexibilisierung des cc-pVDZ-Basissatzes durch Augmentierung mit (kugelsymmetrischen) diffusen Funktionen führt – zumindest bei den untersuchten Molekülen – zu keiner Verbesserung, ist sogar kontraproduktiv. Daher erscheint die Auslassung der DZ-Basissätze vertretbar.

Die Grenzwerte der absoluten ^1H -Abschirmungen σ_∞ , aufgeführt in Tabelle 5.2, zeigen relativ zum Zahlenwert etwa 1000-fach größere Fehler als die Energiegrenzwerte.

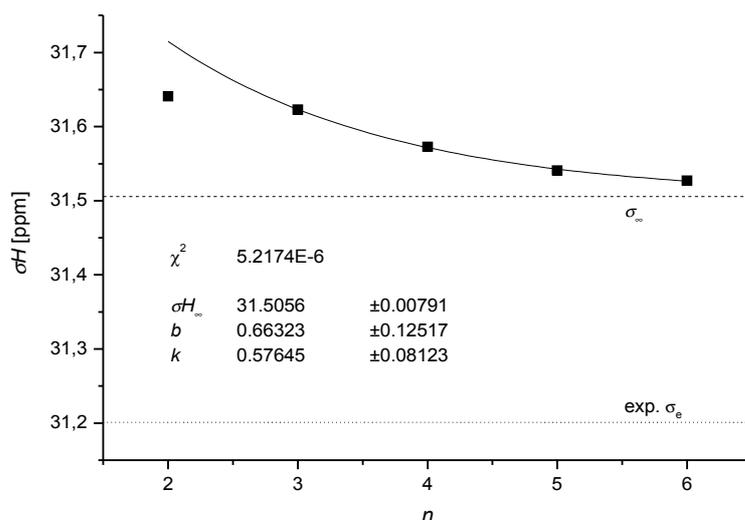


Abbildung 5.2. Kurvenanpassung der ^1H -Abschirmungen von **1**, berechnet im HF-Modell mit der Reihe einfacher Dunning-Basissätze (ohne cc-pVDZ). Der extrapolierte Grenzwert und zum Vergleich die schwingungskorrigierte experimentelle Abschirmung sind eingezeichnet.

Tabelle 5.2. Grenzwerte σ_∞ der ^1H -Abschirmungen ([ppm]).

| Mol. | Exp. | | HF | HF aug | MP2 | MP2 aug | B3LYP | B3LYP aug |
|-------------------------|-------|--------------------------|-----------|-----------|------------------|---------|-----------|------------------|
| 1 | | Punkte | 4 ohne DZ | 5 | 3 | 3 | 4 ohne DZ | 4 |
| | | Grenzwert | 31,506 | 31,511 | <i>nicht</i> | 31,193 | 31,470 | 31,342 |
| | | Fehler | 0,008 | 0,004 | <i>anpassbar</i> | -- | 0,020 | 0,015 |
| | 30,61 | $\Delta\sigma_{0\infty}$ | 0,895 | 0,900 | | 0,582 | 0,859 | 0,731 |
| | 31,20 | $\Delta\sigma_{e\infty}$ | 0,305 | 0,310 | | -0,008 | 0,269 | 0,141 |
| 2 | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 3 | 3 ohne DZ | 3 ohne DZ |
| | | Grenzwert | 31,011 | 31,051 | 28,394 | 30,533 | 30,802 | 30,820 |
| | | Fehler | 0,008 | 0,030 | -- | -- | -- | -- |
| | 29,87 | $\Delta\sigma_{0\infty}$ | 1,146 | 1,185 | -1,471 | 0,668 | 0,937 | 0,955 |
| | 30,54 | $\Delta\sigma_{e\infty}$ | 0,476 | 0,515 | -2,141 | -0,002 | 0,267 | 0,285 |
| 3 | | Punkte | 4 | 3 ohne DZ | 3 | 3 | 3 ohne DZ | 3 ohne DZ |
| | | Grenzwert | 26,028 | 26,079 | 25,686 | 25,798 | 25,777 | 25,780 |
| | | Fehler | 0,022 | -- | -- | -- | -- | -- |
| | 25,44 | $\Delta\sigma_{0\infty}$ | 0,588 | 0,640 | 0,247 | 0,359 | 0,337 | 0,341 |
| | 25,96 | $\Delta\sigma_{e\infty}$ | 0,068 | 0,120 | -0,273 | -0,161 | -0,183 | -0,179 |
| 4 | | Punkte | 5 | 4 | 3 | 3 | 3 ohne DZ | 4 |
| | | Grenzwert | 30,150 | 30,078 | <i>nicht</i> | 29,889 | 30,380 | <i>nicht</i> |
| | | Fehler | 0,044 | 0,096 | <i>anpassbar</i> | -- | -- | <i>anpassbar</i> |
| | 29,29 | $\Delta\sigma_{0\infty}$ | 0,861 | 0,789 | | 0,600 | 1,091 | |
| | 30,05 | $\Delta\sigma_{e\infty}$ | 0,101 | 0,029 | | -0,160 | 0,331 | |
| 5 H ¹ | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 2 | 3 ohne DZ | 3 ohne DZ |
| | | Grenzwert | 30,974 | 30,983 | 28,460 | | 30,758 | 30,787 |
| | | Fehler | 0,112 | 0,096 | -- | | -- | -- |
| | 29,82 | $\Delta\sigma_{0\infty}$ | 1,155 | 1,165 | -1,358 | | 0,939 | 0,969 |
| | 30,51 | $\Delta\sigma_{e\infty}$ | 0,465 | 0,475 | -2,048 | | 0,249 | 0,279 |
| H ² | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 2 | 3 ohne DZ | 3 ohne DZ |
| | | Grenzwert | 30,792 | 30,768 | 29,823 | | 30,326 | 30,375 |
| | | Fehler | 0,005 | 0,032 | -- | | -- | -- |
| | 29,37 | $\Delta\sigma_{0\infty}$ | 1,421 | 1,398 | 0,453 | | 0,955 | 1,005 |
| | 30,07 | $\Delta\sigma_{e\infty}$ | 0,721 | 0,698 | -0,247 | | 0,255 | 0,305 |
| 6 H ² | | Punkte | 4 | 3 ohne DZ | 3 | 3 | 3 ohne DZ | 3 ohne DZ |
| | | Grenzwert | 26,549 | 26,559 | 26,031 | 26,091 | 26,292 | 26,271 |
| | | Fehler | 0,038 | -- | -- | -- | -- | -- |
| | 25,77 | $\Delta\sigma_{0\infty}$ | 0,777 | 0,786 | 0,258 | 0,318 | 0,519 | 0,498 |
| | 26,24 | $\Delta\sigma_{e\infty}$ | 0,307 | 0,316 | -0,212 | -0,152 | 0,049 | 0,028 |
| H ¹ | | Punkte | 4 | 3 ohne DZ | 3 | 3 | 3 ohne DZ | 3 ohne DZ |
| | | Grenzwert | 26,300 | 26,431 | 25,963 | 26,035 | 26,122 | 26,175 |
| | | Fehler | 0,031 | -- | -- | -- | -- | -- |
| | 25,64 | $\Delta\sigma_{0\infty}$ | 0,662 | 0,793 | 0,326 | 0,398 | 0,485 | 0,538 |
| | 26,06 | $\Delta\sigma_{e\infty}$ | 0,242 | 0,373 | -0,094 | -0,022 | 0,065 | 0,118 |
| H ³ | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 3 | 4 | 3 ohne DZ |
| | | Grenzwert | 25,132 | 25,106 | 24,790 | 24,821 | 24,791 | 24,786 |
| | | Fehler | 0,014 | 0,020 | -- | -- | 0,004 | -- |
| | 24,41 | $\Delta\sigma_{0\infty}$ | 0,722 | 0,696 | 0,379 | 0,411 | 0,380 | 0,376 |
| | 24,95 | $\Delta\sigma_{e\infty}$ | 0,182 | 0,156 | -0,161 | -0,129 | -0,160 | -0,164 |
| 7 | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 2 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | 24,162 | 24,173 | 23,544 | | 23,948 | 23,956 |
| | | Fehler | 0,017 | 0,004 | -- | | 0,018 | 0,012 |
| | 23,51 | $\Delta\sigma_{0\infty}$ | 0,650 | 0,661 | 0,033 | | 0,437 | 0,444 |
| | 23,89 | $\Delta\sigma_{e\infty}$ | 0,270 | 0,281 | -0,347 | | 0,057 | 0,064 |

Die Abweichungen $\Delta\sigma_{0\infty}$ der Grenzwerte von den experimentellen Abschirmungen (hier handelt es sich um Einzelwerte, keine über alle Moleküle gebildete Mittel nach Gl. 4.1) liegen betragsmäßig zwischen 0,033 ppm für die MP2-Reihe von Benzen (**7**) und 1,471 ppm für die MP2-Reihe von Ethan (**2**). Die Beträge der Abweichungen $\Delta\sigma_{e\infty}$ von den schwingungskorrigierten experimentellen Abschirmungen sind mit 0,008 ppm (Methan **1**, MP2 aug) bis 0,721 ppm (Propan **5** H², HF) gewöhnlich maximal halb so groß, nur in vier MP2-Reihen (Ethan, Ethen **3**, Propan H¹ und Benzen) vergrößert sich die Abweichung.

5.2 Extrapolation der absoluten ^{13}C -Abschirmungen

Die Kurvenanpassungen der ^{13}C -Abschirmungen (Tabelle 5.3) zeigen ebenfalls deutliche Fehler, doch können hier wieder alle ausreichend langen Reihen (d. h. mindestens drei Werte) extrapoliert werden. Im Falle von Methan (**1**) mit B3LYP verschlechtert dabei der cc-pV6Z-Basissatz mit seinem σ_e^{calc} -Wert oberhalb des cc-pV5Z-Werts die Anpassung. Auch die DZ-Basissätze können in jedem Fall einbezogen werden, was bedeutet, dass die Polarisationsfunktionen an den Kohlenstoffatomen ausreichende Flexibilität bieten. Abbildung 5.3 zeigt als Beispiel die Kurvenanpassung der HF-Reihe von Methan.

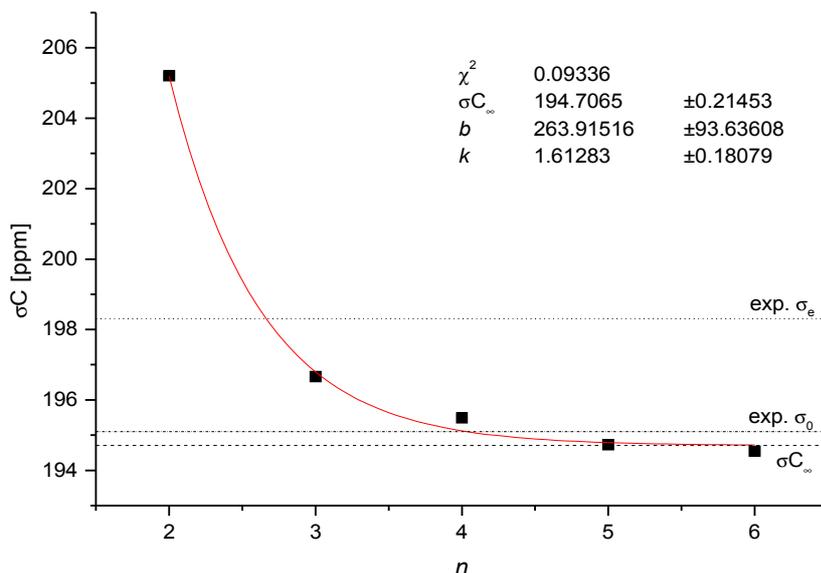


Abbildung 5.3. Kurvenanpassung der ^{13}C -Abschirmungen von **1**, berechnet im HF-Modell mit der Reihe einfacher Dunning-Basissätze. Eingezeichnet sind auch der extrapolierte Grenzwert und die experimentellen Abschirmungen.

Tabelle 5.3. Grenzwerte σ_∞ der ^{13}C -Abschirmungen ([ppm]).

| Mol. | Exp. | | HF | HF aug | MP2 | MP2 aug | B3LYP | B3LYP aug |
|------------------|-------|--------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------|
| 1 | | Punkte | 5 | 5 | 3 | 3 | 5 | 4 |
| | | Grenzwert | 194,707 | 194,488 | 201,163 | 200,502 | 188,782 | 188,223 |
| | | Fehler | 0,215 | 0,039 | -- | -- | 0,286 | 0,116 |
| | 195,1 | $\Delta\sigma_{0\infty}$ | -0,393 | -0,612 | 6,063 | 5,402 | -6,318 | -6,877 |
| | 198,3 | $\Delta\sigma_{e\infty}$ | -3,593 | -3,812 | 2,863 | 2,202 | -9,518 | -10,077 |
| 2 | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | 183,365 | 183,197 | 188,077 | 187,691 | 172,123 | 171,557 |
| | | Fehler | 0,278 | 0,137 | -- | -- | 0,380 | 0,201 |
| | 180,9 | $\Delta\sigma_{0\infty}$ | 2,465 | 2,297 | 7,177 | 6,791 | -8,777 | -9,343 |
| | 184,9 | $\Delta\sigma_{e\infty}$ | -1,485 | -1,653 | 3,227 | 2,841 | -12,727 | -13,293 |
| 3 | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | 57,843 | 57,778 | 69,674 | 69,308 | 44,694 | 44,266 |
| | | Fehler | 0,643 | 0,572 | -- | -- | 0,751 | 0,496 |
| | 64,5 | $\Delta\sigma_{0\infty}$ | -6,657 | -6,722 | 5,174 | 4,808 | -19,806 | -20,234 |
| | 69,3 | $\Delta\sigma_{e\infty}$ | -11,447 | -11,512 | 0,384 | 0,018 | -24,596 | -25,024 |
| 4 | | Punkte | 5 | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | 114,906 | 115,119 | 124,525 | 124,397 | 105,840 | 105,999 |
| | | Fehler | 0,387 | 0,596 | -- | -- | 0,725 | 0,682 |
| | 117,2 | $\Delta\sigma_{0\infty}$ | -2,294 | -2,081 | 7,325 | 7,197 | -11,360 | -11,201 |
| | 121,6 | $\Delta\sigma_{e\infty}$ | -6,734 | -6,521 | 2,885 | 2,757 | -15,800 | -15,641 |
| 5 C ¹ | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 2 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | 175,016 | 174,821 | 178,408 | | 162,002 | 160,846 |
| | | Fehler | 0,334 | 0,206 | -- | | 0,458 | 0,249 |
| | 170,8 | $\Delta\sigma_{0\infty}$ | 4,226 | 4,031 | 7,618 | | -8,788 | -9,944 |
| | 175,1 | $\Delta\sigma_{e\infty}$ | -0,034 | -0,229 | 3,358 | | -13,048 | -14,204 |
| C ² | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 2 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | 173,407 | 173,246 | 175,899 | | 158,164 | 158,458 |
| | | Fehler | 0,265 | 0,140 | -- | | 0,387 | 0,298 |
| | 169,1 | $\Delta\sigma_{0\infty}$ | 4,267 | 4,106 | 6,759 | | -10,976 | -10,682 |
| | 174,4 | $\Delta\sigma_{e\infty}$ | -0,953 | -1,114 | 1,539 | | -16,196 | -15,902 |
| 6 C ¹ | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | 66,478 | 66,438 | 76,543 | 76,296 | 53,343 | 51,230 |
| | | Fehler | 0,597 | 0,577 | -- | -- | 0,591 | 2,096 |
| | 74,5 | $\Delta\sigma_{0\infty}$ | -8,022 | -8,062 | 2,043 | 1,796 | -21,157 | -23,270 |
| | 80,4 | $\Delta\sigma_{e\infty}$ | -13,942 | -13,982 | -3,877 | -4,124 | -27,077 | -29,190 |
| C ² | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | 43,069 | 42,975 | 52,121 | 51,716 | 27,088 | 24,751 |
| | | Fehler | 0,069 | 0,556 | -- | -- | 0,760 | 1,761 |
| | 50,8 | $\Delta\sigma_{0\infty}$ | -7,731 | -7,825 | 1,321 | 0,916 | -23,712 | -26,049 |
| | 54,9 | $\Delta\sigma_{e\infty}$ | -11,861 | -11,955 | -2,809 | -3,214 | -27,842 | -30,179 |
| 7 | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 2 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | 53,613 | 53,462 | 175,899 | | 41,539 | 41,551 |
| | | Fehler | 0,771 | 0,632 | -- | | 0,797 | 0,620 |
| | 57,2 | $\Delta\sigma_{0\infty}$ | -3,587 | -3,738 | 6,759 | | -15,661 | -15,649 |
| | 60,6 | $\Delta\sigma_{e\infty}$ | -6,957 | -7,108 | 1,539 | | -19,031 | -19,019 |

Die aufgeführten Abweichungen der Abschirmungsgrenzwerte von den experimentellen σ_0 -Werten zeigen allerdings ein uneinheitliches Bild. Sie liegen nur im besten Fall (Methan **1**, HF) unter 1 ppm, meist zwischen 2 und 6 ppm und im schlechtesten Fall (Ethen **3**, B3LYP aug) sogar über 20 ppm. Dabei treten sowohl Abweichungen nach oben als auch nach unten auf. Die Abweichungen von den korrigierten σ_e -Werten sind durchweg noch größer. Setzt man diese gegenüber ^1H auf den ersten Blick riesigen Abweichungen freilich ins Verhältnis zur ca. 20-mal größeren NMR-Skala der ^{13}C -Kerne, erscheinen sie von ähnlicher Größenordnung.

5.3 Vergleich mit der direkten Auswertung

Durch Vergleich der durch Extrapolation erhaltenen Abschirmungsgrenzwerte mit den in den Abschnitten 4.4.1 und 4.5.1 direkt mit einzelnen Basissätzen berechneten Abschirmungen sollte sich zeigen, ob die Extrapolation überhaupt einen Vorteil in Richtung besserer Vorhersage experimenteller Werte bringt.

In Tabelle 5.4 sind dafür die Grenzwerte der Tabelle 5.2 den mit 6-311G* in der jeweiligen Methode berechneten ^1H -Abschirmungen der Tabellen 4.2, 4.3 und 4.4 gegenübergestellt. Anhand der Differenzen zu den experimentellen Werten (geringste sind grau hinterlegt) erweist sich die Dunning-Extrapolation im ^1H -Fall in allen Methoden als vorteilhaft gegenüber dem in Kapitel empfohlenen Basissatz 6-311G*. Für HF und B3LYP genügt dabei meist die einfache Dunning-Reihe ohne diffuse Funktionen, für MP2 bringt die augmentierte Reihe zusätzlichen Gewinn.

Tabelle 5.4: Vergleich der extrapolierten ^1H -Abschirmungsgrenzwerte mit den in der jeweiligen Methode mittels 6-311G berechneten Abschirmungen. Grau hinterlegt sind die Werte mit der geringsten Differenz zum experimentellen Wert.*

| Mol. | σ_e^{exp} | HF | HF aug | 6-311G* | MP2 | MP2 aug | 6-311G* | B3LYP | B3LYP aug | 6-311G* |
|-------------------------|-------------------------|--------|--------|---------|--------|---------|---------|--------|-----------|---------|
| 1 | 31,201 | 31,506 | 31,511 | 32,184 | | 31,193 | 31,839 | 31,470 | 31,342 | 32,177 |
| 2 | 30,535 | 31,011 | 31,051 | 31,699 | 28,394 | 30,533 | 31,187 | 30,802 | 30,820 | 31,471 |
| 3 | 25,959 | 26,028 | 26,079 | 26,917 | 25,686 | 25,798 | 26,662 | 25,777 | 25,780 | 26,726 |
| 4 | 30,049 | 30,150 | 30,078 | 30,860 | | 29,889 | 30,495 | 30,380 | | 31,053 |
| 5 H ¹ | 30,508 | 30,974 | 30,983 | 31,667 | 28,460 | | 31,104 | 30,758 | 30,787 | 31,404 |
| H ² | 30,070 | 30,792 | 30,768 | 31,362 | 29,823 | | 30,678 | 30,326 | 30,375 | 30,952 |
| 6 H ² | 26,242 | 26,549 | 26,559 | 27,400 | 26,031 | 26,091 | 27,015 | 26,292 | 26,271 | 27,206 |
| H ¹ | 26,057 | 26,300 | 26,431 | 27,256 | 25,963 | 26,035 | 26,901 | 26,122 | 26,175 | 27,085 |
| H ³ | 24,950 | 25,132 | 25,106 | 26,057 | 24,790 | 24,821 | 25,746 | 24,791 | 24,786 | 25,872 |
| 7 | 23,892 | 24,162 | 24,173 | 25,044 | 23,544 | | 24,531 | 23,948 | 23,956 | 24,961 |

Es ist auch möglich, die in Tabelle 5.2 aufgeführten Abweichungen von unkorrigierten und schwingungskorrigierten Messwerten mit den Abweichungen aus Abschnitt 4.4 zu vergleichen, doch muss beachtet werden, dass es sich hier um Differenzen einzelner Werte handelt und dort über alle Moleküle gebildete Mittel nach Gl. 4.1. Alle Abweichungen der ^1H -Grenzwerte liegen dabei in der Größenordnung der mittleren absoluten Abweichungen der Abschirmungen selbst.

Anders sieht es bei den in Tabelle 5.5 zusammengestellten ^{13}C -Grenzwerten aus. Hier fällt das Basissatzlimit der Abschirmungen in HF und B3LYP gegenüber den 6-311G*-berechneten Abschirmungen aus den Tabellen 4.11, 4.12 und 4.13 schlechter aus. Nur mit deutlich höherem Aufwand, d. h. mit der MP2-Methode, lassen sich durch Extrapolation bessere Werte (geringere Differenzen zum Experiment) als durch einfache Berechnung erreichen. Im Fall von B3LYP zeigen die direkt berechneten Abschirmungen (Abbildung 4.7) der Dunning-Basissätze zwar schönes exponentiell fallendes Verhalten, da jedoch bereits die cc-pVTZ-berechneten Werte unterhalb der experimentellen Werte liegen, kann die Extrapolation zum „CBS limit“ keinen Vorteil bringen.

Der Vergleich der Grenzwert-Abweichungen aus Tabelle 5.3 mit den direkt gewonnenen Abweichungen des Abschnitts 4.5 zeigt ebenfalls keinen großen Gewinn durch die Extrapolation.

Tabelle 5.5: Vergleich der extrapolierten ^{13}C -Abschirmungsgrenzwerte mit den in der jeweiligen Methode mittels 6-311G berechneten Abschirmungen. Grau hinterlegt sind die Werte mit der geringsten Differenz zum experimentellen Wert.*

| Mol. | σ_e^{exp} | HF | HF aug | 6-311G* | MP2 | MP2 aug | 6-311G* | B3LYP | B3LYP aug | 6-311G* |
|------------------------|------------------|--------|--------|---------|--------|---------|---------|--------|-----------|---------|
| 1 | 198,30 | 194,71 | 194,49 | 196,46 | 201,16 | 200,50 | 205,61 | 188,78 | 188,22 | 191,41 |
| 2 | 184,85 | 183,37 | 183,20 | 186,18 | 188,08 | 187,69 | 192,72 | 172,12 | 171,56 | 176,31 |
| 3 | 69,29 | 57,84 | 57,78 | 65,79 | 69,67 | 69,31 | 79,68 | 44,69 | 44,27 | 56,23 |
| 4 | 121,64 | 114,91 | 115,12 | 119,10 | 124,52 | 124,40 | 129,29 | 105,84 | 106,00 | 112,72 |
| 5 C¹ | 175,05 | 175,02 | 174,82 | 178,17 | 178,41 | | 183,40 | 162,00 | 160,85 | 167,05 |
| C² | 174,36 | 173,41 | 173,25 | 177,15 | 175,90 | | 180,71 | 158,16 | 158,46 | 163,34 |
| 6 C¹ | 80,42 | 66,48 | 66,44 | 73,32 | 76,54 | 76,30 | 85,78 | 53,34 | 51,23 | 63,90 |
| C² | 54,93 | 43,07 | 42,98 | 51,57 | 52,12 | 51,72 | 61,91 | 27,09 | 24,75 | 38,92 |
| 7 | 60,57 | 53,61 | 53,46 | 60,99 | 63,12 | | 71,87 | 41,54 | 41,55 | 52,34 |

5.4 Statistische Auswertung der Basissatzgrenzwerte der Abschirmungen

Die Grenzwerte der absoluten Abschirmungen σ_∞ (Tabellen 5.2 und 5.3) wurden wie die zugrunde liegenden Abschirmungswerte selbst der in Abschnitt 4.3 beschriebenen statistischen Auswertung durch Korrelation mit experimentellen σ_0 und σ_e unterworfen. Die dadurch gewonnenen Größen finden sich in den Tabellen 5.6 für ^1H und 5.7 für ^{13}C . Da jeweils einige Reihen nicht exponentiell angepasst werden konnten, entspricht die statistische Basis N nicht immer der Anzahl verschiedener Atome. Die Kenngrößen erlauben einen Vergleich mit den aus der direkten Auswertung erhaltenen Parametern der Abschnitte 4.4 und 4.5. Besonders die Kenngrößen der Direktwerte für 6-311G* aus den Tabellen 4.5-4.10 (^1H) und 4.14-4.19 (^{13}C) wurden zum einfacheren Vergleich in den Tabellen 5.6 und 5.7 nochmals aufgeführt.

Tabelle 5.6. Statistische Kenngrößen der Korrelationen der ^1H -Abschirmungsgrenzwerte mit experimentellen Abschirmungen. Zum Vergleich sind die Kenngrößen der Direkt-Statistik von 6-311G* aus Abschnitt 4.4 mit aufgeführt (kursiv). Durch graue Hinterlegung sind die besten Parameter jeder Methode gekennzeichnet.

| | N | Korrelation mit σ_0 | | | | | Korrelation mit σ_e | | | | |
|-----------|-----|----------------------------|---------|-------|--------|--------|----------------------------|---------|-------|--------|--------|
| | | $\Delta\sigma_0$ | R | s | m | b | $\Delta\sigma_e$ | R | s | m | b |
| HF | 10 | 0,888 | 0,99808 | 0,174 | 0,9248 | 1,239 | 0,314 | 0,99823 | 0,174 | 0,9627 | 0,739 |
| HF aug | 10 | 0,901 | 0,99810 | 0,173 | 0,9296 | 1,089 | 0,327 | 0,99793 | 0,188 | 0,9675 | 0,592 |
| 6-311G* | 10 | 1,672 | 0,99873 | 0,142 | 0,9652 | -0,663 | 1,098 | 0,99871 | 0,148 | 1,0047 | -1,236 |
| MP2 | 8 | 0,566 | 0,95991 | 0,775 | 1,1628 | -4,188 | 0,690 | 0,96078 | 0,801 | 1,2157 | -5,045 |
| MP2 aug | 7 | 0,477 | 0,99974 | 0,063 | 0,9531 | 0,825 | 0,091 | 0,99969 | 0,071 | 0,9854 | 0,496 |
| 6-311G* | 10 | 1,243 | 0,99954 | 0,086 | 0,9850 | -0,813 | 0,669 | 0,99943 | 0,099 | 1,0252 | -1,390 |
| B3LYP | 10 | 0,694 | 0,99924 | 0,110 | 0,9085 | 1,875 | 0,188 | 0,99942 | 0,100 | 0,9458 | 1,401 |
| B3LYP aug | 9 | 0,651 | 0,99909 | 0,124 | 0,9183 | 1,620 | 0,174 | 0,99918 | 0,122 | 0,9524 | 1,228 |
| 6-311G* | 10 | 1,518 | 0,99948 | 0,091 | 0,9643 | -0,488 | 0,944 | 0,99953 | 0,090 | 1,0039 | -1,056 |

Im ^1H -Fall wird bei den mittleren absoluten Abweichungen $\Delta\sigma_0$ durch die Extrapolation in allen drei Methoden eine deutliche Verbesserung gegenüber der direkten Auswertung erzielt. Die Abweichungen sind um ca 0,8 ppm kleiner als die 6-311G*-Werte und immer noch 0,05 bis 0,1 ppm kleiner als die besten Werte aus Abschnitt 4.4. Ähnlich sieht es bei den Abweichungen von den schwingungskorrigierten Abschirmungen ($\Delta\sigma_e$) aus. Die Werte der MP2-Reihen sind dabei von geringerer Aussagekraft, da sie auf weniger Datensätzen beruhen. Der zusätzliche Aufwand der für die Extrapolation nötigen mindestens drei Rechnungen hält sich übrigens in Grenzen, da die kleinsten Abweichungen der Einzelauswertung durchweg für

die größten der Dunning-Basissätze erhalten werden, deren Rechenzeiten groß gegenüber den kleineren Basissätzen der Reihe sind, d. h. die – um einen Ausdruck aus der Kinetik zu verwenden – den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen.

Bezüglich der anderen Kenngrößen der Tabelle 5.6 kann hingegen nur die augmentierte MP2-Reihe einen Vorteil gegenüber 6-311G* direkt verbuchen. Die Korrelationen mit σ_e indizieren dabei vergleichbare Präzision (Korrelationskoeffizient R , Standardfehler s) und etwas bessere Genauigkeit (Steigung m , Achsenabschnitt b) als die σ_0 -Regressionen.

Tabelle 5.7. Statistische Kenngrößen der Korrelationen der ^{13}C -Abschirmungsgrenzwerte mit experimentellen Abschirmungen. Zum Vergleich sind die Kenngrößen der Direkt-Statistik von 6-311G* aus Abschnitt 4.5 mit aufgeführt (kursiv). Durch graue Hinterlegung sind die besten Parameter jeder Methode gekennzeichnet.

| | N | Korrelation mit σ_0 | | | | | Korrelation mit σ_e | | | | |
|-----------|-----|----------------------------|---------|-------|--------|---------|----------------------------|---------|-------|--------|--------|
| | | $\Delta\sigma_0$ | R | s | m | b | $\Delta\sigma_e$ | R | s | m | b |
| HF | 9 | 4,405 | 0,99930 | 2,379 | 0,9311 | 10,102 | 4,458 | 0,99917 | 2,577 | 0,9281 | 14,827 |
| HF aug | 9 | 4,386 | 0,99931 | 2,367 | 0,9319 | 10,105 | 4,564 | 0,99919 | 2,554 | 0,9288 | 14,829 |
| 6-311G* | 9 | 3,442 | 0,99914 | 2,638 | 0,9682 | 0,737 | 2,888 | 0,99904 | 2,774 | 0,9651 | 5,490 |
| MP2 | 9 | 5,488 | 0,99962 | 1,744 | 0,9735 | -2,160 | 2,400 | 0,99942 | 2,150 | 0,9702 | 2,614 |
| MP2 aug | 6 | 4,485 | 0,99957 | 2,034 | 0,9710 | -1,050 | 1,954 | 0,99953 | 2,098 | 0,9613 | 4,495 |
| 6-311G* | 9 | 12,316 | 0,99971 | 1,520 | 1,0124 | -13,964 | 7,952 | 0,99954 | 1,918 | 1,0091 | -9,154 |
| B3LYP | 9 | 14,062 | 0,99929 | 2,399 | 0,9107 | 23,526 | 15,845 | 0,99887 | 3,005 | 0,9074 | 28,234 |
| B3LYP aug | 9 | 14,805 | 0,99884 | 3,060 | 0,9052 | 24,781 | 16,166 | 0,99839 | 3,590 | 0,9019 | 29,488 |
| 6-311G* | 9 | 6,435 | 0,99940 | 2,192 | 0,9630 | 10,639 | 10,779 | 0,99904 | 2,772 | 0,9596 | 15,388 |

Im Fall der ^{13}C -Abschirmungsextrapolationen sind nur die Abweichungen der augmentierten MP2-Reihe geringer als die korrespondierenden 6-311G*-Werte aus der direkten Statistik. Daneben zeigen die Extrapolationen mit HF aug höhere Präzision als 6-311G*. Die Indikatoren der B3LYP-Reihen sind dagegen sämtlich erheblich schlechter als die der Direkt-Statistik. Die Korrelationen mit σ_0 fallen dabei günstiger aus als diejenigen mit σ_e . Immerhin muss beachtet werden, dass die Dunning-Entwicklungen noch ausgeprägter als bei Wasserstoff in HF und B3LYP häufig die experimentellen Werte unterschreiten, besonders die σ_e . Auch die Bestwerte der direkten Kohlenstoff-Statistik werden oft mit Pople-Basissätzen und nur einmal mit dem maximalen Dunning-Basissatz erzielt.

Für ^{13}C -Abschirmungen kann die Bestimmung von Grenzwerten kaum empfohlen werden.

5.5 Extrapolation der methanbezogenen Verschiebungen

Die methanbezogenen ^1H -Verschiebungen (Tabelle 5.8) sind deutlich problematischer zu extrapolieren als die ^1H -Abschirmungen. Gleich 15 der 51 Reihen mit mehr als zwei Werten lassen sich überhaupt nicht exponentiell anpassen. Besonders die Reihen der augmentierten Basissätze sind hiervon betroffen. Andererseits können bei den übrigen Reihen die DZ-Basisätze bis auf eine Ausnahme immer einbezogen werden.

Auch die Fehler der verwertbaren Reihen sind relativ größer als diejenigen der ^1H -Abschirmungen. Doch liefern sie recht kleine Abweichungen von den experimentellen Werten von meist weniger als 0,5 ppm.

Offenbar bewirkt die Bildung relativer Verschiebungen hier zwar eine gewisse Fehleraufhebung, allerdings keine systematische für alle Basissätze. Dabei werden zusätzliche, selbst im engen Rahmen der Dunning-Basisätze unterschiedliche Artefakte eingebracht. Dies führt fallweise zu nicht exponentiell anpassbarem Verlauf der methanbezogenen Verschiebungen.

Ebenfalls unbefriedigend zeigt sich die in Tabelle 5.9 zusammengefasste Extrapolation methanbezogener ^{13}C -Verschiebungen. Hier lassen sich drei Reihen überhaupt nicht anpassen, fünf weitere nur unter Auslassung der DZ-Werte und für Butadien (**6**) mit B3LYP und augmentierten Basissätzen nur mit großem Fehler. Die Gesamtzahl auswertbarer Reihen ist damit zwar größer als im ^1H -Fall, doch muss häufiger der DZ-Basisatz ausgeschlossen werden. Die Abweichungen sind etwas gleichmäßiger verteilt als bei den Abschirmungen, allerdings mit bis zu 8,8 ppm immer noch deutlich zu hoch.

Tabelle 5.8. Grenzwerte $^M\delta_\infty$ der methanbezogenen ^1H -Verschiebungen.

| Mol. | Exp. | | HF | HF aug | MP2 | MP2 aug | B3LYP | B3LYP aug |
|-------------------------|------|------------|-----------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|
| 2 | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | 0,414 | 0,414 | 0,578 | nicht | 0,655 | 0,666 |
| | | Fehler | 0,001 | 0,002 | -- | anpassbar | 0,003 | 0,005 |
| | 0,75 | Abweichung | -0,332 | -0,332 | -0,168 | | -0,090 | -0,080 |
| 3 | | Punkte | 4 | 3 ohne DZ | 3 | 3 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | 5,401 | 5,403 | 5,353 | nicht | 5,658 | 5,654 |
| | | Fehler | 0,005 | -- | -- | anpassbar | 0,001 | 0,005 |
| | 5,17 | Abweichung | 0,229 | 0,231 | 0,182 | | 0,486 | 0,482 |
| 4 | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | nicht | 1,288 | 1,213 | 1,227 | 1,062 | 1,048 |
| | | Fehler | anpassbar | 0,003 | -- | -- | 0,001 | 0,008 |
| | 1,32 | Abweichung | | -0,034 | -0,109 | -0,095 | -0,260 | -0,274 |
| 5 H ¹ | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 2 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | 0,445 | nicht | 0,668 | | 0,715 | nicht |
| | | Fehler | 0,002 | anpassbar | -- | | 0,005 | anpassbar |
| | 0,79 | Abweichung | -0,348 | | -0,125 | | -0,078 | |
| H ² | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 2 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | 0,713 | nicht | 1,046 | | 1,143 | nicht |
| | | Fehler | 0,002 | anpassbar | -- | | 0,004 | anpassbar |
| | 1,24 | Abweichung | -0,528 | | -0,194 | | -0,098 | |
| 6 H ¹ | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | 5,079 | nicht | 5,092 | nicht | 5,297 | nicht |
| | | Fehler | 0,010 | anpassbar | -- | anpassbar | 0,003 | anpassbar |
| | 4,84 | Abweichung | 0,241 | | 0,119 | | 0,459 | |
| H ² | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | 4,928 | nicht | 4,999 | nicht | 5,185 | 5,168 |
| | | Fehler | 0,004 | anpassbar | -- | anpassbar | 0,004 | 0,005 |
| | 4,97 | Abweichung | -0,045 | | 0,160 | | 0,213 | 0,195 |
| H ³ | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | 6,367 | nicht | 6,370 | 6,392 | 6,627 | nicht |
| | | Fehler | 0,010 | anpassbar | -- | -- | 0,007 | anpassbar |
| | 6,20 | Abweichung | 0,167 | | 0,170 | 0,191 | 0,426 | |
| 7 | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 2 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | 7,330 | 7,338 | 7,581 | | 7,497 | nicht |
| | | Fehler | 0,004 | 0,019 | -- | | 0,002 | anpassbar |
| | 7,10 | Abweichung | 0,231 | 0,238 | 0,482 | | 0,398 | |

Tabelle 5.9. Grenzwerte $^M\delta_\infty$ der methanbezogenen ^{13}C -Verschiebungen.

| Mol. | Exp. | | HF | HF aug | MP2 | MP2 aug | B3LYP | B3LYP aug |
|------------------------|--------|------------|-----------|-----------|---------|---------|---------|-----------|
| 2 | | Punkte | 3 ohne DZ | 4 | 3 | 3 | 4 | 3 ohne DZ |
| | | Grenzwert | 11,390 | nicht | 13,207 | 12,928 | 18,607 | 17,234 |
| | | Fehler | -- | anpassbar | -- | -- | 2,340 | -- |
| | 14,22 | Abweichung | -2,830 | | -1,013 | -1,292 | 4,387 | 3,014 |
| 3 | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | 137,565 | 136,788 | 131,607 | 131,251 | 144,029 | 144,458 |
| | | Fehler | 0,103 | 0,556 | -- | -- | 0,669 | 0,298 |
| | 129,79 | Abweichung | 7,775 | 6,998 | 1,817 | 1,461 | 14,239 | 14,668 |
| 4 | | Punkte | 5 | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | 79,817 | 79,439 | 76,640 | 76,413 | 82,611 | 82,237 |
| | | Fehler | 0,174 | 0,434 | -- | -- | 0,654 | 0,582 |
| | 77,90 | Abweichung | 1,917 | 1,539 | -1,260 | 1,487 | 4,711 | 4,337 |
| 5 C¹ | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 2 | 4 | 3 ohne DZ |
| | | Grenzwert | 20,051 | nicht | 22,813 | -- | 27,924 | 28,295 |
| | | Fehler | 0,217 | anpassbar | -- | -- | 1,135 | -- |
| | 24,31 | Abweichung | -4,259 | | -1,497 | -- | 3,614 | 3,985 |
| C² | | Punkte | 3 ohne DZ | 4 | 3 | 2 | 4 | 3 ohne DZ |
| | | Grenzwert | 21,290 | nicht | 25,378 | -- | 31,201 | 29,198 |
| | | Fehler | -- | anpassbar | -- | -- | 0,428 | -- |
| | 25,96 | Abweichung | -4,670 | | -0,582 | -- | 5,241 | 3,238 |
| 6 C¹ | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | 129,145 | 128,119 | 124,828 | 124,257 | 135,653 | 139,160 |
| | | Fehler | 0,054 | 0,558 | -- | -- | 0,445 | 3,499 |
| | 120,60 | Abweichung | 8,545 | 7,519 | 4,228 | 3,657 | 15,053 | 18,560 |
| C² | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | 152,396 | 151,637 | 149,176 | 148,847 | 161,617 | 165,286 |
| | | Fehler | 0,137 | 0,563 | -- | -- | 0,664 | 2,445 |
| | 144,30 | Abweichung | 8,096 | 7,337 | 4,876 | 4,547 | 17,317 | 20,986 |
| 7 | | Punkte | 4 | 4 | 3 | 2 | 4 | 4 |
| | | Grenzwert | 141,901 | 141,127 | 138,168 | -- | 147,377 | 146,972 |
| | | Fehler | 0,347 | 0,647 | -- | -- | 0,747 | 0,517 |
| | 137,23 | Abweichung | 4,671 | 3,897 | 0,938 | -- | 10,147 | 9,742 |

5.6 Statistische Auswertung der Basissatzgrenzwerte der methanbezogenen Verschiebungen

Auch die Grenzwerte der methanbasierten Verschiebungen ${}^M\delta_\infty$ wurden statistisch ausgewertet (Tabellen 5.10 und 5.11). Wie für die Abschirmungsgrenzwerte wurden auch hier die Kenngrößen der Direktwerte für 6-311G* aus den Abschnitten 4.9.3 und 4.9.4 zum Vergleich herangezogen und in den Tabellen 5.10 und 5.11 nochmals aufgeführt.

Abgesehen davon, dass die Statistiken über die Extrapolationen der augmentierten Basissatz-Reihen für ${}^1\text{H}$ im MP2-Fall gar nicht und in HF und B3LYP kaum aussagekräftig sind, da sie zu wenige Werte, d. h. anpassbare Reihen enthalten, sind fast alle statistischen Indikatoren der Grenzwerte deutlich schlechter als die der mit 6-311G* erhaltenen Direktwerte. Nur die Grenzwerte der HF-Dunning-Reihen sind etwas präziser, aber nicht genauer als diese.

Tabelle 5.10. Statistische Kenngrößen der Grenzwerte ${}^M\delta_\infty$ der methanbezogenen ${}^1\text{H}$ -Verschiebungen. Zum Vergleich sind die Kenngrößen der Direkt-Statistik von 6-311G aus Abschnitt 4.9.3 mit aufgeführt (kursiv). Durch graue Hinterlegung sind die besten Parameter jeder Methode gekennzeichnet.*

| | N | $\Delta^M\delta$ | R | s | m | b |
|-----------------------|-----|------------------|----------------|--------------|---------------|--------------|
| HF | 8 | 0,254 | 0,99939 | 0,107 | 0,8982 | 0,439 |
| HF aug | 4 | 0,209 | 0,99935 | 0,146 | 0,9254 | 0,243 |
| <i>direkt 6-311G*</i> | 9 | <i>0,141</i> | <i>0,99900</i> | <i>0,121</i> | <i>0,9525</i> | <i>0,276</i> |
| MP2 | 9 | 0,190 | 0,99969 | 0,074 | 0,9224 | 0,226 |
| MP2 aug | 2 | 0,143 | | | | |
| <i>direkt 6-311G*</i> | 9 | <i>0,069</i> | <i>0,99948</i> | <i>0,087</i> | <i>0,9807</i> | <i>0,086</i> |
| B3LYP | 9 | 0,278 | 0,99933 | 0,110 | 0,9036 | 0,201 |
| B3LYP aug | 4 | 0,291 | 0,99895 | 0,149 | 0,8733 | 0,283 |
| <i>direkt 6-311G*</i> | 9 | <i>0,114</i> | <i>0,99942</i> | <i>0,092</i> | <i>0,9598</i> | <i>0,094</i> |

Tabelle 5.11. Statistische Kenngrößen der Grenzwerte ${}^M\delta_\infty$ der methanbezogenen ${}^{13}\text{C}$ -Verschiebungen. Die Kenngrößen der Direkt-Statistik von 6-311G* aus Abschnitt 4.9.4 sind wiederum mit aufgeführt (kursiv). Die besten Parameter jeder Methode sind grau hinterlegt.

| | <i>N</i> | $\Delta^M\delta$ | <i>R</i> | <i>s</i> | <i>m</i> | <i>b</i> |
|-----------|----------|------------------|----------|----------|----------|----------|
| HF | 8 | 5,158 | 0,99953 | 2,021 | 0,9138 | 5,249 |
| HF aug | 5 | 5,162 | 0,99745 | 2,318 | 0,9332 | 3,344 |
| 6-311G* | 9 | 2,845 | 0,99944 | 2,020 | 0,9540 | 5,838 |
| MP2 | 8 | 1,839 | 0,99956 | 1,847 | 0,9678 | 1,984 |
| MP2 aug | 5 | 2,323 | 0,99949 | 2,032 | 0,9599 | 2,742 |
| 6-311G* | 9 | 2,029 | 0,99966 | 1,582 | 1,0090 | 1,285 |
| B3LYP | 8 | 9,156 | 0,99897 | 2,980 | 0,9205 | -1,715 |
| B3LYP aug | 8 | 9,634 | 0,99791 | 4,331 | 0,8982 | -0,056 |
| 6-311G* | 9 | 3,086 | 0,99923 | 2,367 | 0,9625 | 0,200 |

Ähnlich sieht es bei den ${}^{13}\text{C}$ -Extrapolationen aus. Statistisch sind auch diese schlechter als die Berechnung der Verschiebung mit 6-311G*. Nur die HF-Methode scheint Ergebnisse zumindest gleicher Präzision zu liefern.

Angesichts dieser enttäuschenden Resultate ist der hohe Aufwand der Dunning-Basissatz-Extrapolation für methanbezogene Verschiebungen nicht gerechtfertigt. Der bessere Ansatz zur Bestimmung relativer Verschiebungen (evtl. auch TMS-bezogener) aus Basissatz-Extrapolationen ist möglicherweise die Bildung der Verschiebungen aus den Grenzwerten der Abschirmungen mithilfe dann natürlich ebenfalls extrapoliertes Methan- bzw. TMS-Abschirmungen.

6 Geometrieabhängigkeit

6.1 Die Berechnung von NMR-Verschiebungen unter Variation der Geometrie

Schon bei unseren ersten Untersuchungen zur Berechnung der chemischen Verschiebung mit verschiedenen Basissätzen^[12] fiel auf, dass sich die Ergebnisse mit unterschiedlichen zugrunde gelegten Geometrien (im zitierten Fall aus der Geometrieoptimierung mit verschiedenen Basissätzen) deutlich veränderten. Nun ist dieser Sachverhalt von wesentlicher Bedeutung für die korrekte Berechnung genauer chemischer Verschiebungen und Abschirmungen, da in der Praxis Geometrien unterschiedlichster Herkunft zum Einsatz kommen können, beispielsweise experimentelle verschiedener Messmethoden oder mit allen möglichen theoretischen Modellen und Basissätzen berechnete. Das heißt, zur „richtigen“ Berechnung der chemischen Verschiebungen eines Moleküls ist nicht nur die Wahl einer geeigneten Rechenmethode nötig, sondern auch die Verwendung der „richtigen“ Geometrie. Was nun die „richtige“ Geometrie ist, ist allerdings schwer zu entscheiden. Bezüglich der möglichen Quellen – Experiment oder Rechnung – ist festzustellen, dass Erstere nicht immer verfügbar und dann von durchaus wechselnder Qualität sind, besonders im Hinblick auf unterschiedliche Umgebungsbedingungen von Messung und Rechnung (z. B. Röntgenkristallstrukturen versus Lösungsverschiebungen), und Letztere eben in fast unüberschaubar vielen Varianten berechnet werden können, wobei die Methode der Geometrieoptimierung ja grundsätzlich unabhängig von der Methode der NMR-Berechnung ist und ihre Qualität auch anderen Gesetzmäßigkeiten folgt. Zudem zeigten schon oben erwähnte Untersuchungen, dass mit guten Geometrien, d. h. solchen nahe dem Experiment, nicht zwangsläufig Verschiebungen nahe dem Experiment erhalten werden, selbst vergleichbare Messbedingungen vorausgesetzt. Es ist also nicht einfach möglich, eine bestimmte Geometrie als die „Richtige“ zu bezeichnen.

Diese Problematik wurde zum Anlass einer breiten systematischen Untersuchung der Abhängigkeit berechneter chemischer Verschiebungen von der Molekülgeometrie genommen. Dabei wurde jedoch die Ausprägung dieser Abhängigkeit an sich zum Gegenstand genommen und die Bestimmung einer „richtigen“ Geometrie letztlich zurückgestellt.

Für jedes betrachtete Molekül wurden mehrere Reihenrechnungen durchgeführt, wobei in jeder Reihe jeweils ein Geometrieparameter, d. h. eine Bindungslänge oder ein Winkel, gleichmäßig schrittweise variiert wurde, während die anderen Parameter konstant gehalten wurden.

6.1.1 Untersuchte Moleküle

Zunächst wurden die in Kapitel 3.2 aufgeführten sieben Moleküle auch für diesen Teil der Arbeit verwendet. Zur Vergrößerung der Stichprobe wurden weitere Kohlenwasserstoffe ausgewählt, die zwar keine grundsätzlich neuen Bindungstypen, aber andere geometrische Situationen enthalten, in dem Sinne, dass Kohlenstoffatome der drei Hybridisierungen in allen dabei möglichen Koordinationen, also primär, sekundär, tertiär oder quartär, vorkommen. Die zusätzlichen Moleküle sind: Cyclopropan (**8**), Propen (**9**), Propadien (= Allen) (**10**), Propin (**11**), Butan (**12**), Methylpropan (= Isobutan) (**13**), *trans*-2-Buten (**14**), Methylpropen (= Isobuten) (**15**), 2-Butin (**16**), Butadiin (**17**) und 2,2-Dimethylpropan (= Neopentan) (**18**). Außerdem wurde das Referenzmolekül TMS (**19**) zum Vergleich herangezogen.

Auch für diese Moleküle wurden nahe liegende Symmetrien angenommen, welche in Tabelle 6.1 aufgeführt sind. Wie bei Propan (**5**) gibt es auch bei Propen, Butan, Isobutan, 2-Buten und Isobuten in den Methylgruppen in-plane- und out-of-plane-Wasserstoffatome^{xxiii}. Bei einigen Molekülen sind darüber hinaus gestaffelte und ekliptische Konformationen gleicher Symmetrie möglich, so bei **5**, **9**, **12**, **13**, **14**, **18** und **19**. Frequenzrechnungen weisen erwartungsgemäß in allen Fällen die gestaffelte Konformation als Minimum aus. Weiter können die in-plane-H bei **15** synperiplanar oder antiperiplanar zur Doppelbindung orientiert sein. Durch Frequenzrechnungen schied die *anti*-Konformation als Übergangszustand aus. Bei 2-Butin ist interessanterweise die D_{3h} -Konformation mit ekliptischen Methylgruppen das Minimum; trotz des großen Abstands hätte man für die gestaffelte Stellung der Methylgruppen (D_{3d} , ÜZ) einen geringen energetischen Vorteil erwarten können.

xxiii Bei den Ebenen, in denen die in-plane-H liegen, handelt es sich um Symmetrieebenen der Moleküle (σ_h , σ_v). Die out-of-plane-H liegen dabei spiegelbildlich zu diesen Ebenen.

Unten Formelbilder der Moleküle (außer der trivialen und eindeutigen Fälle) mit den in den Parameter- und Gruppenbezeichnungen verwendeten Atomnamen:

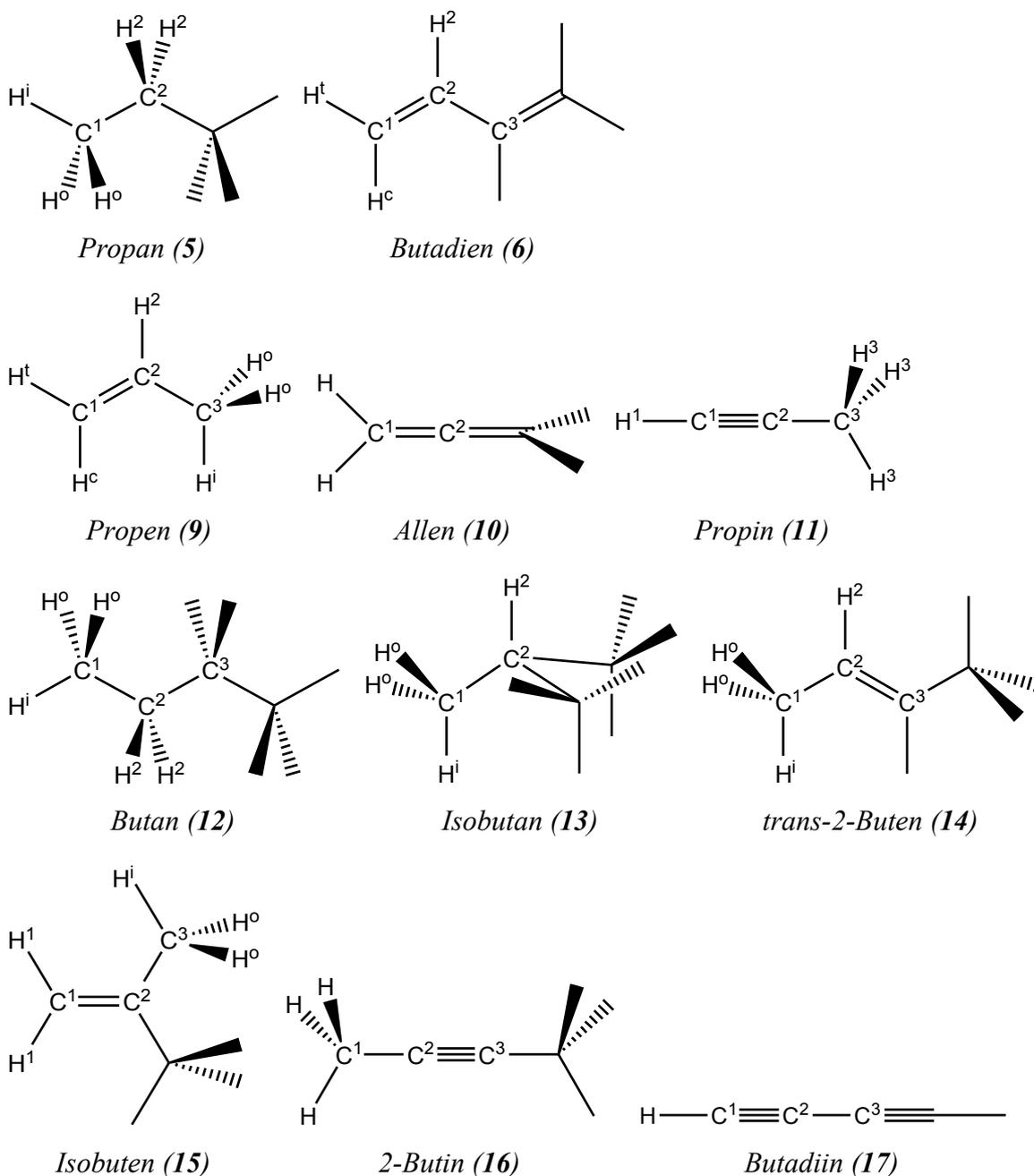


Abbildung 6.1. Formelbilder der Moleküle 5, 6 und 9-17. Bezeichnet sind die im Folgenden verwendeten Atome. Nicht bezeichnet sind die zu diesen symmetrieäquivalenten Atome außer den C^3 der C_4 -Ketten, die zur Benennung der mittleren C-C-Bindungen benötigt werden.

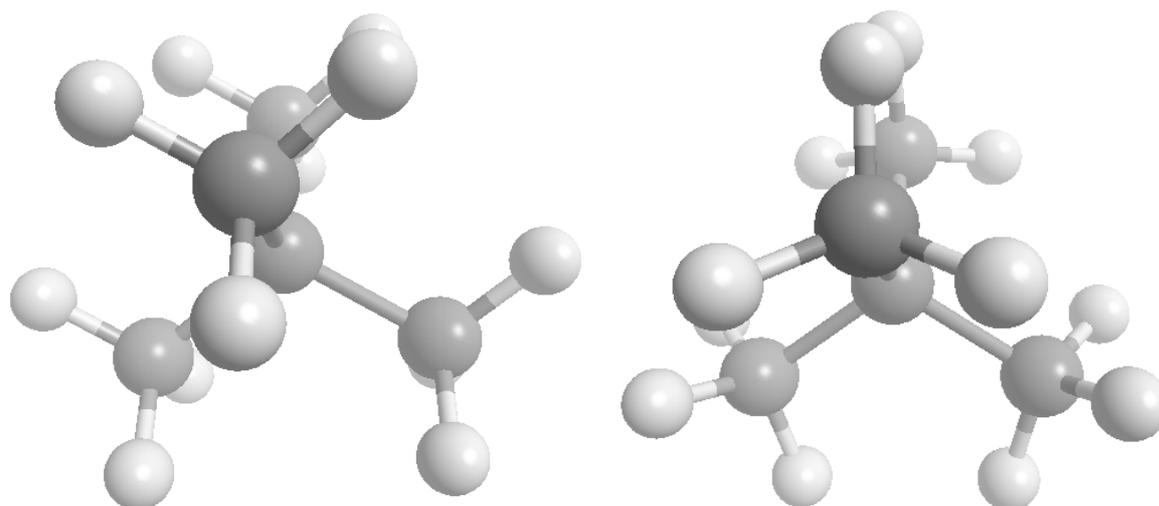


Abbildung 6.2. Links gestaffelte, rechts ekliptische Geometrie von Neopentan (**18**) und TMS (**19**). Beide haben T_d -Symmetrie, aber nur die gestaffelte ist das Minimum.

6.1.2 Einzelheiten der Geometrievierungen

Die Geometrievierungen geschahen immer unter Erhalt der Symmetrie des Gesamtmoleküls, indem alle bezüglich der Molekülsymmetrie äquivalenten Distanzen oder Winkel zusammen verändert wurden. Diese Vorgehensweise war daneben auch durch die für ab-initio-Rechnungen übliche Definition der Moleküle mittels sogenannter innerer Koordinaten bestimmt. Als kleiner Nachteil ergab sich daraus, dass nicht die in Literaturangaben üblichen H-C-H-Winkel untersucht wurden, sondern die (natürlich geometrisch von diesen ableitbaren) C-C-H-Winkel.

Die Abhängigkeit von Diederwinkeln wurde nicht untersucht, da

- ihre Angabe nicht literaturüblich ist (außer in besonderen, interessanten Fällen wie H_2O_2),
- sie sich vielfach aus der Molekülsymmetrie eindeutig ergeben, also kaum ein Diederwinkel verändert werden könnte, ohne die Symmetrie zu ändern,
- die Moleküldefinitionen für die Rechnungen (die Z-Matrizen) eine ganze Menge vielfach linear abhängiger Diederwinkel enthalten, oft auch sogenannte unechte Diederwinkel, bei denen die drei aufspannenden Kanten (etwa Bindungen) vom selben Atom ausgehen,
- keine systematische Abhängigkeit der Verschiebungen von diesen Winkeln zu erwarten ist.

Die Vorgabe unveränderter Symmetrie schließt übrigens auch einige Bindungswinkel wie den C-C-H-Winkel des Ethins oder die Winkel des Benzens von der Variation aus.

In einem ersten^{xxiv} Ansatz („1. Korb“) wurden die Moleküle **1-7** sowie **9**, **11** und **15** behandelt. Als Ausgangsgeometrien, die die jeweils konstant gehaltenen Parameter lieferten, wurden für **1-7** die in Tabelle 3.1 aufgeführten experimentellen bzw. extrapolierten Geometrien verwendet, für **9**, **11** und **15** mit HF/6-31G* optimierte Geometrien. Für die variierten Parameter wurden Anfangs- und Endwerte sowie Schrittweiten (Tabelle 6.1) jeweils so gewählt, dass gleichmäßig große Bereiche überstrichen werden, die großzügig jeden möglichen experimentellen Wert einschließen, außerdem obige Ausgangswerte die Mittelpunkte der Reihen bilden. Für die prototypische Berechnung von Methan wurde eine kleine Schrittweite von 0,003 Å gewählt, für die nachfolgenden Rechnungen der anderen Moleküle (als klar war, dass keine kleinskaligen Schwankungen zu erwarten waren) kamen größere Schrittweiten zum Einsatz. Im Verlauf der Arbeit zeigte sich außerdem, dass die aus der Variation der Bindungswinkel resultierenden Veränderungen der chemischen Verschiebungen keiner systematischen Interpretation^{xxv} zugänglich sind. Aus diesem Grund wurde auf die Untersuchung der Winkelabhängigkeit im Weiteren verzichtet.

Für jeden Variationsschritt jedes nicht äquivalenten C-H-Abstands in jedem Molekül wurde eine Eingabedatei erzeugt und damit die NMR-Rechnungen mit HF/6-31G* durchgeführt. Die aus den Ausgabedateien erhaltenen absoluten Abschirmungen wurden mit den TMS-Abschirmungen der Tabelle 3.2 in relative chemische Verschiebungen konvertiert.

In einem „2. Korb“ wurden für alle Moleküle **1-19** die Ausgangsgeometrien durch Geometrieoptimierung in MP2/cc-pVTZ ermittelt. Die erhaltenen Abstände sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Dazu wurden jeweils auch Frequenzrechnungen durchgeführt, um zu bestätigen, dass es sich bei den gewählten Konformationen um Minima handelt. Die Variation der geometrischen Parameter geschah hier einheitlich je nach Bindungstyp. Die verschiedenen Anfangs- und Endwerte sowie Schrittweiten zeigt Tabelle 6.2. An Stelle für jeden Schritt separater Eingabedateien wurden für den 2. Korb sogenannte „multi step jobs“ verwendet, die pro untersuchter Atomgruppe alle Geometrien in einer Datei enthielten. Für die NMR-Rechnungen wurde die gegenüber dem 1. Korb etwas aufwendigere Methode HF/6-311G* gewählt, um u. a. die Vermutung zu bestätigen, dass die Qualität der Geometrieabhängigkeit nicht basissatzabhängig ist. Die resultierenden absoluten Abschirmungen wurden wiederum in relative chemische Verschiebungen umgerechnet. Obwohl es zunächst abwegig klingt, macht dies auch für TMS (**19**) selbst durchaus Sinn, da ja nur die

xxiv Zeitlich am Anfang der Untersuchungen dieser Arbeit angesiedelt.

xxv Auch kaum einer physikalischen. Dagegen spricht u. a., dass die Winkel geometrisch nicht unabhängig von den Abständen sind.

experimentelle TMS-Verschiebung, d. h. der Wert bei experimenteller Geometrie, als Nullpunkt der Verschiebungs-Skala definiert wird. Folgende Tabellen 6.1 und 6.2 enthalten Aufstellungen der in den verschiedenen Molekülen variierten Parameter.

Tabelle 6.1. Untersuchte Moleküle und variierte Parameter.

| Nr. | Molekül | Symmetrie | Parameter BO | Variation im 1. Korb | | | opt. Abstand für 2. Korb |
|-----|-------------|----------------|----------------------------------|----------------------|----------|---------|--------------------------|
| | | | | von | bis | Schritt | |
| 1 | Methan | T_d | C-H | 1,0262 | 1,1492 | 0,003 | 1,0854 |
| 2 | Ethan | D_{3d} | C-H | 1,01 | 1,1677 | 0,01 | 1,0884 |
| | | | C-C 1 | 1,428 | 1,628 | 0,01 | 1,5230 |
| | | | \sphericalangle C-C-H | 106,55 | 116,55 | 0,5° | |
| 3 | Ethen | D_{2h} | C-H | 1,001 | 1,161 | 0,01 | 1,0804 |
| | | | C-C 2 | 1,234 | 1,434 | 0,01 | 1,3319 |
| | | | \sphericalangle C-C-H | 116,32 | 126,32 | 0,5° | |
| 4 | Ethin | $D_{\infty h}$ | C-H | 1,02 | 1,14 | 0,01 | 1,0614 |
| | | | C-C 3 | 1,10 | 1,29 | 0,01 | 1,2114 |
| 5 | Propan | C_{2v} | C ¹ -H ⁱ | 1,0504 | 1,1304 | 0,005 | 1,0888 |
| | | | C ¹ -H ^o | 1,0511 | 1,1311 | 0,005 | 1,0899 |
| | | | C ² -H ² | 1,0517 | 1,1317 | 0,005 | 1,0909 |
| | | | C ¹ -C ² 1 | 1,4306 | 1,6306 | 0,02 | 1,5231 |
| | | | \sphericalangle C-C-C | 102,7678 | 122,7678 | 1° | |
| 6 | Butadien | C_{2h} | C ¹ -H ^c | 1,00 | 1,16 | 0,01 | 1,0818 |
| | | | C ¹ -H ^t | 1,00 | 1,16 | 0,01 | 1,0799 |
| | | | C ² -H ² | 1,00 | 1,16 | 0,01 | 1,0845 |
| | | | C ¹ -C ² 2 | 1,34 | 1,62 | 0,02 | 1,3400 |
| | | | C ² -C ³ 1 | 1,20 | 1,46 | 0,02 | 1,4536 |
| 7 | Benzen | D_{6h} | C-H | 1,00 | 1,16 | 0,01 | 1,0815 |
| | | | C-C 1,5 | 1,26 | 1,52 | 0,02 | 1,3936 |
| 8 | Cyclopropan | D_{3h} | C-H | | | | 1,0784 |
| | | | C-C 1 | | | | 1,5040 |
| 9 | Propen | C_s | C ¹ -H ^c | 1,01 | 1,14 | 0,01 | 1,0821 |
| | | | C ¹ -H ^t | 1,01 | 1,14 | 0,01 | 1,0803 |
| | | | C ² -H ² | 1,01 | 1,14 | 0,01 | 1,0845 |
| | | | C ³ -H ⁱ | | | | 1,0884 |
| | | | C ³ -H ^o | | | | 1,0902 |
| | | | C ¹ -C ² 2 | 1,24 | 1,42 | 0,01 | 1,3335 |
| | | | C ² -C ³ 1 | 1,44 | 1,62 | 0,01 | 1,4954 |
| 10 | Allen | D_{2d} | C ¹ -H | | | | 1,0808 |
| | | | C ¹ -C ² 2 | | | | 1,3082 |
| 11 | Propin | C_{3v} | C ¹ -H ¹ | 1,01 | 1,14 | 0,01 | 1,0607 |
| | | | C ³ -H ³ | 1,01 | 1,14 | 0,01 | 1,0881 |
| | | | C ¹ -C ² 3 | 1,00 | 1,40 | 0,01 | 1,2138 |
| | | | C ² -C ³ 1 | 1,40 | 1,70 | 0,01 | 1,4588 |

| Nr. | Molekül | Symmetrie | Parameter | BO | Variation im 1. Korb | | | opt. Abstand für 2. Korb |
|-----|-----------|-----------------|--------------------------------|----|----------------------|------|---------|-----------------------------|
| | | | | | von | bis | Schritt | |
| 12 | Butan | C _{2h} | C ¹ -H ⁱ | | | | | 1,0893 |
| | | | C ¹ -H ^o | | | | | 1,0897 |
| | | | C ² -H ² | | | | | 1,0915 |
| | | | C ¹ -C ² | 1 | | | | 1,5224 |
| | | | C ² -C ³ | 1 | | | | 1,5306 |
| 13 | Isobutan | C _{3v} | C ¹ -H ⁱ | | | | | 1,0912 |
| | | | C ¹ -H ^o | | | | | 1,0900 |
| | | | C ² -H ² | | | | | 1,0929 |
| | | | C ¹ -C ² | 1 | | | | 1,5239 |
| 14 | Buten | C _{2h} | C ¹ -H ⁱ | | | | | 1,0886 |
| | | | C ¹ -H ^o | | | | | 1,0905 |
| | | | C ² -H ² | | | | | 1,0859 |
| | | | C ¹ -C ² | 1 | | | | 1,4955 |
| | | | C ² -C ³ | 2 | | | | 1,3355 |
| 15 | Isobuten | C _{2v} | C ¹ -H ¹ | | 1,01 | 1,14 | 0,01 | 1,0811 |
| | | | C ³ -H ⁱ | | 1,01 | 1,14 | 0,01 | 1,0877 |
| | | | C ³ -H ^o | | 1,01 | 1,14 | 0,01 | 1,0914 |
| | | | C ¹ -C ² | 2 | 1,44 | 1,62 | 0,01 | 1,3365 |
| | | | C ² -C ³ | 1 | 1,24 | 1,42 | 0,01 | 1,4995 |
| 16 | Butin | D _{3h} | C ¹ -H | | | | | 1,0887 |
| | | | C ¹ -C ² | 1 | | | | 1,4594 |
| | | | C ² -C ³ | 3 | | | | 1,2157 |
| 17 | Butadiin | D _{∞h} | C ¹ -H | | | | | 1,0619 |
| | | | C ¹ -C ² | 3 | | | | 1,2194 |
| | | | C ² -C ³ | 1 | | | | 1,3687 |
| 18 | Neopentan | T _d | C ¹ -H | | | | | 1,0909 |
| | | | C ¹ -C ² | 1 | | | | 1,5264 |
| 19 | TMS | T _d | C-H | | | | | 1,0902 |
| | | | Si-C | | | | | 1,8826 |

Tabelle 6.2. Variationsbereiche und Schrittweiten der 6-311G*-Berechnungen des 2. Korbs.

| Parameter | von | bis | Schritt |
|-----------------------|------|------|---------|
| C-H | 1,00 | 1,16 | 0,01 |
| C-C einfach | 1,40 | 1,66 | 0,02 |
| C=C doppelt | 1,20 | 1,46 | 0,02 |
| C≡C dreifach | 1,06 | 1,34 | 0,02 |
| C-C Butadien mittlere | 1,34 | 1,62 | 0,02 |
| C-C Butadiin mittlere | 1,24 | 1,50 | 0,02 |
| C-C Benzen | 1,26 | 1,52 | 0,02 |
| Si-C TMS | 1,73 | 2,05 | 0,02 |

6.2 Abhängigkeit der Verschiebungen vom C-H-Abstand

6.2.1 ¹H-Verschiebungen

Es ist zu erwarten, dass die chemische Verschiebung eines Wasserstoffkerns am stärksten vom Abstand zum Bindungspartner Kohlenstoff abhängt, weshalb die Variation desselben zuerst besprochen werden soll. Wie erwähnt teilen sich die Untersuchungen in einen 1. und 2. Korb, deren Ergebnisse auch getrennt behandelt werden, jedoch sollen nur Unterschiede und Gemeinsamkeiten herausgearbeitet und nicht gleichartige Zahlen und Diagramme wiederholt werden. Überhaupt werden die Zahlenwerte der berechneten chemischen Verschiebungen aus praktischen Gründen nicht wiedergegeben, es handelt sich (im 2. Korb) immerhin je nach Molekül um bis zu acht Werte für jeden der 15-17 Schritte jedes der 62 untersuchten Geometrieparameter, insgesamt 2327 Werte.^{xxvi} Stattdessen fußen die folgenden Ausführungen auf exemplarischen grafischen Darstellungen und statistischen Auswertungen.

Tabelle 6.3. Lineare Regressionen der ¹H-Verschiebungen gegen den C-H-Abstand für den 1. Korb. Mit „Hyb.“ ist hier und in den folgenden Tabellen der p-Anteil der Hybridisierung des beteiligten Kohlenstoffatoms gemeint, also 1 für sp, 2 für sp² und 3 für sp³.

| Gruppe | Hyb. | m | R ² | Typ des Graphen |
|---|------|---------|----------------|------------------|
| 1 H - C | 3 | 33,7024 | 0,9987 | annähernd linear |
| 2 H - C | 3 | 33,0841 | 0,9977 | annähernd linear |
| 3 H - C | 2 | 17,2058 | 0,9995 | linear |
| 4 H - C | 1 | 31,7770 | 0,9989 | annähernd linear |
| 5 H ⁱ - C ¹ | 3 | 24,0650 | 0,9994 | linear |
| H ^o - C ¹ | 3 | 27,4242 | 0,9995 | linear |
| H ² - C ² | 3 | 26,8276 | 0,9994 | linear |
| 6 H ^c - C ¹ | 2 | 16,5980 | 0,9987 | annähernd linear |
| H ^t - C ¹ | 2 | 16,8268 | 0,9988 | annähernd linear |
| H ² - C ² | 2 | 14,9660 | 0,9989 | annähernd linear |
| 7 H - C | 2 | 13,3867 | 0,9994 | linear |
| 9 H ^c - C ¹ | 2 | 17,0182 | 0,9991 | linear |
| H ^t - C ¹ | 2 | 17,2718 | 0,9991 | linear |
| H ² - C ² | 2 | 15,1315 | 0,9992 | linear |
| 11 H ¹ - C ¹ | 1 | 31,0584 | 0,9987 | annähernd linear |
| H ³ - C ³ | 3 | 31,7030 | 0,9984 | annähernd linear |
| 15 H ¹ - C ¹ | 2 | 18,8693 | 0,9993 | linear |
| H ⁱ - C ³ | 3 | 25,5276 | 0,9987 | annähernd linear |
| H ^o - C ³ | 3 | 27,4492 | 0,9986 | annähernd linear |

xxvi Die Werte können gerne in elektronischer Form vom Autor erhalten werden.

Werden die errechneten ^1H -Verschiebungen des 1. Korbs gegen den variierten C-H-Abstand aufgetragen, zeigt sich in allen Fällen eine deutliche Abhängigkeit. Interpoliert zu Kurven sind die Graphen leicht konkav^{xxvii} gekrümmt und zumindest im betrachteten Intervall treten nirgends Minima auf.^{xxviii} Aufgrund der nur schwachen Krümmungen lassen sich durchweg mit geringem Fehler lineare Anpassungen vornehmen. Die Qualität der linearen (oder jeder anderen) Regression wird durch das Bestimmtheitsmaß R^2 ausgedrückt. An den in Tabelle 6.3 aufgeführten Bestimmtheitsmaßen lässt sich erkennen, dass die Abhängigkeit in vielen Fällen nahezu perfekt ($R^2 > 0,999$), in anderen immerhin noch in guter Näherung ($R^2 > 0,997$) wiedergegeben wird.

Einige der Graphen, nämlich die der Wasserstoffatome, die an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff gebunden sind, sind mit zugehörigen Ausgleichsgeraden in Abbildung 6.3 gezeigt. Diese bilden durch ähnliche Steigungen eine Schar, während die übrigen Kerne bzw. Gruppen ganz unterschiedliche Steigungen und Krümmungen zeigen. Ihre grafische Darstellung wäre durch unvermeidbare Überschneidungen und Verdeckungen äußerst unübersichtlich.

Die für den 1. Korb gefundene annähernd lineare Abhängigkeit ist auch im 2. Korb gegeben, wenn auch die Krümmungen deutlicher ausgeprägt sind. Tabelle 6.4 listet die Bestimmtheitsmaße und Steigungen, außerdem noch Angaben zur Hybridisierung und Oxidationsstufe des an den betrachteten Wasserstoff gebundenen Kohlenstoffs sowie die Anzahl der von diesem ausgehenden äquivalenten und damit gleichzeitig variierten C-H-Bindungen (n_{CH}). Wie folgend gezeigt, lassen sich die Geometrieabhängigkeiten anhand dieser Eigenschaften kategorisieren bzw. ordnen. Anhand der Bestimmtheitsmaße wurden drei Qualitätsstufen unterschieden, die in Tabelle 6.4 mit L = sehr gut linear ($R^2 \geq 0,999$), A = annähernd linear ($R^2 \geq 0,998$) und M = mäßig linear gekennzeichnet ($R^2 \geq 0,997$) sind.

xxvii Eine Funktion ist konkav, wenn alle Funktionswerte $f(x)$ mit $a < x < b$ oberhalb der Verbindungsgeraden von $f(a)$ und $f(b)$ liegen. Dies ist gegeben, wenn die zweite Ableitung $f''(x) < 0$ ist. Die Kurve hat einen „Bauch nach oben“.

xxviii Anders als für Energien ist dies für Verschiebungen auch für beliebig große Intervalle nicht notwendig. Ein Test an Methan mit (physikalisch sinnlosen) C-H-Abständen von 0,1 bis 2 Å zeigte einen stark gekrümmten, aber monoton steigenden Verlauf.

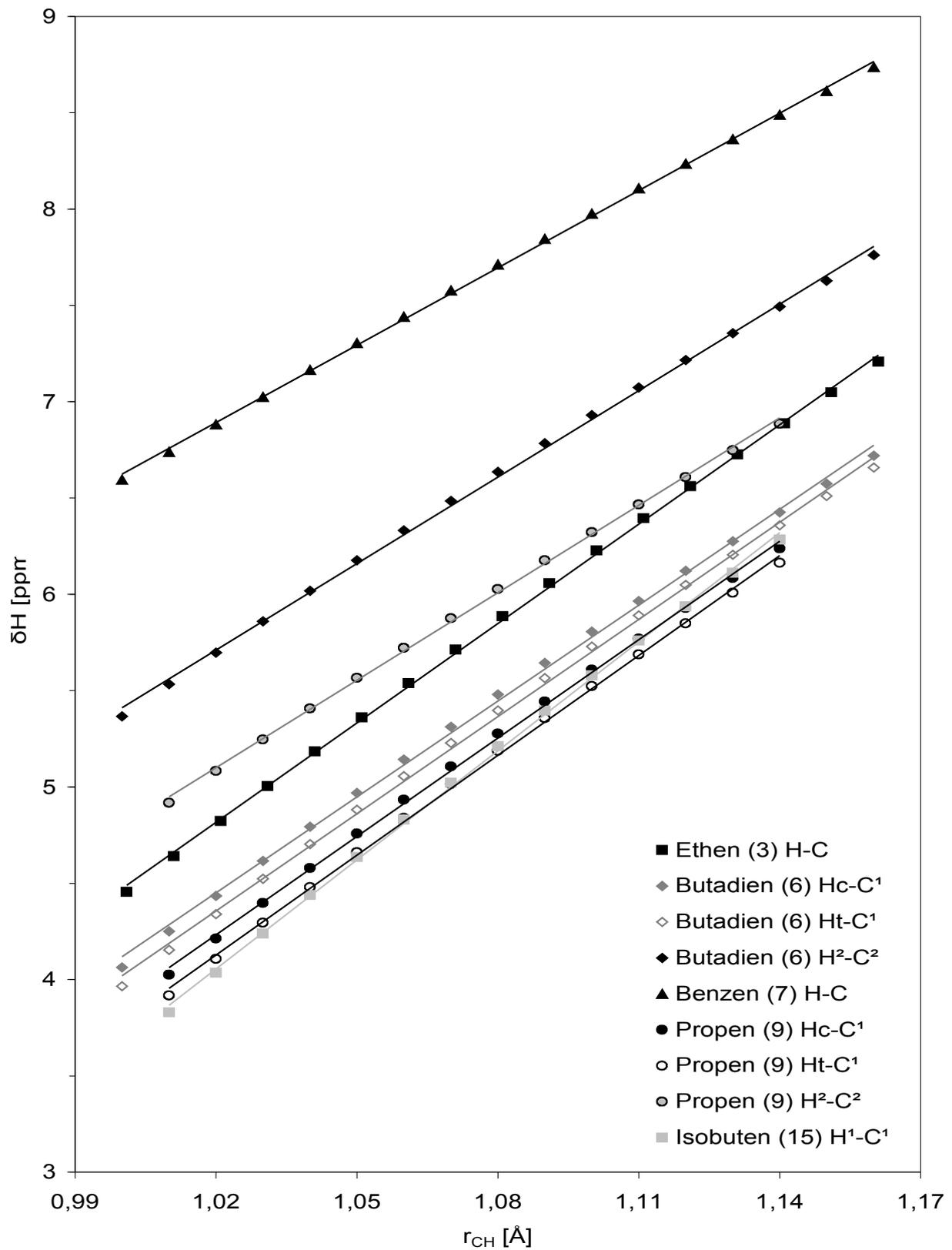


Abbildung 6.3. Verschiebungen (6-31G*) an sp^2 -hybridisierte C gebundener H abhängig vom C-H-Abstand für den 1. Korb. Die Linien sind Ausgleichsgeraden.

Tabelle 6.4. Lineare Regressionen der chemischen Verschiebungen aller Protonen in allen Molekülen des 2. Korbs gegen den Abstand zum Kohlenstoff-Bindungspartner.

| Gruppe | Hyb. | OxZ | n_{CH} | m | R^2 | Typ des Graphen ^a | |
|-----------|--------------------------------|-----|----------|-----|---------|------------------------------|---|
| 1 | H-C | 3 | -4 | 4 | 34,9722 | 0,9973 | M |
| 2 | H-C | 3 | -3 | 3 | 34,5370 | 0,9974 | M |
| 3 | H-C | 2 | -2 | 2 | 17,7030 | 0,9994 | L |
| 4 | H-C | 1 | -1 | 1 | 32,3126 | 0,9980 | A |
| 5 | H ⁱ -C ¹ | 3 | -3 | 1 | 25,1468 | 0,9974 | M |
| | H ^o -C ¹ | 3 | -3 | 2 | 28,7666 | 0,9975 | M |
| | H ² -C ² | 3 | -2 | 2 | 28,3239 | 0,9972 | M |
| 6 | H ^c -C ¹ | 2 | -2 | 1 | 16,7507 | 0,9985 | A |
| | H ^t -C ¹ | 2 | -2 | 1 | 17,0519 | 0,9986 | A |
| | H ² -C ² | 2 | -1 | 1 | 14,6642 | 0,9989 | A |
| 7 | H-C | 2 | -1 | 1 | 13,3028 | 0,9994 | L |
| 8 | H-C | 3 | -2 | 2 | 33,5332 | 0,9980 | A |
| 9 | H ^c -C ¹ | 2 | -2 | 1 | 16,8140 | 0,9984 | A |
| | H ^t -C ¹ | 2 | -2 | 1 | 17,1395 | 0,9985 | A |
| | H ² -C ² | 2 | -1 | 1 | 14,6363 | 0,9987 | A |
| | H ⁱ -C ³ | 3 | -3 | 2 | 24,6864 | 0,9974 | M |
| | H ^o -C ³ | 3 | -3 | 1 | 27,8402 | 0,9975 | M |
| 10 | H-C | 2 | -2 | 2 | 22,4967 | 0,9984 | A |
| 11 | H ¹ -C ¹ | 1 | -1 | 1 | 30,7929 | 0,9981 | A |
| | H ³ -C ³ | 3 | -3 | 3 | 31,9546 | 0,9974 | M |
| 12 | H ⁱ -C ¹ | 3 | -3 | 1 | 25,1151 | 0,9974 | M |
| | H ^o -C ¹ | 3 | -3 | 2 | 28,3430 | 0,9974 | M |
| | H ² -C ² | 3 | -2 | 2 | 29,2450 | 0,9974 | M |
| 13 | H ⁱ -C ¹ | 3 | -3 | 1 | 24,6618 | 0,9976 | M |
| | H ^o -C ¹ | 3 | -3 | 2 | 28,3556 | 0,9977 | M |
| | H ² -C ² | 3 | -1 | 1 | 23,9257 | 0,9970 | M |
| 14 | H ⁱ -C ¹ | 3 | -3 | 1 | 24,6296 | 0,9974 | M |
| | H ^o -C ¹ | 3 | -3 | 2 | 28,0118 | 0,9976 | M |
| | H ² -C ² | 2 | -1 | 1 | 15,4212 | 0,9988 | A |
| 15 | H ¹ -C ¹ | 2 | -2 | 2 | 19,2649 | 0,9987 | A |
| | H ⁱ -C ³ | 3 | -3 | 1 | 24,8461 | 0,9975 | M |
| | H ^o -C ³ | 3 | -3 | 2 | 27,7956 | 0,9976 | M |
| 16 | H-C | 3 | -3 | 3 | 32,0344 | 0,9974 | M |
| 17 | H-C | 1 | -1 | 1 | 32,1993 | 0,9981 | A |
| 18 | H-C | 3 | -3 | 3 | 32,2789 | 0,9975 | M |
| 19 | H-C | 3 | -3 | 3 | 33,4250 | 0,9975 | M |

^a L = sehr gut linear, A = annähernd linear, M = nur mäßig linear anpassbar

Sortiert man die betrachteten Molekülgruppen (Wasserstoff mit gebundenem Kohlenstoff) nach den Steigungen der Ausgleichsgeraden und trägt diese als Diagramm auf (Abbildung 6.4), so erkennt man eine gewisse Ordnung bzw. mehrere Kategorien. Zum einen finden sich links alle an sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffe mit relativ kleinen Steigungen, während alle an gesättigte C gebundene H größere Steigungen zeigen. Die H an sp -C reihen sich unter den sp^3 ein. Zum anderen weist die Reihe der sp^3 -gebundenen H zwei deutliche Stufen auf, die drei Gruppen ähnlicher Steigungen voneinander trennt, welche sich mit n_{CH} korrelieren lassen (in Abbildung 6.4 rechteckig umrahmt). Dieser Befund ist auf den ersten Blick etwas befremdlich, da es sich bei dieser Anzahl ja nicht um die Gesamtzahl der H am C und damit eine Moleküleigenschaft handelt, sondern nur um die gleichzeitig variierten Bindungen, also ein Detail der Berechnung.^{xxix} Das tertiäre Methin-Proton von **13** liegt nämlich gleichauf mit den primären in-plane-H von **5**, **9** und **12-15**, von denen es ja ebenfalls nur eines je Methylgruppe gibt, während die zwei out-of-plane-H derselben Methylgruppen mit den sekundären H der Methylengruppen in Propan und Butan eine Gruppe ähnlicher Steigung bilden. Die H von Cyclopropan (**8**) passen allerdings nicht in dieses Schema.

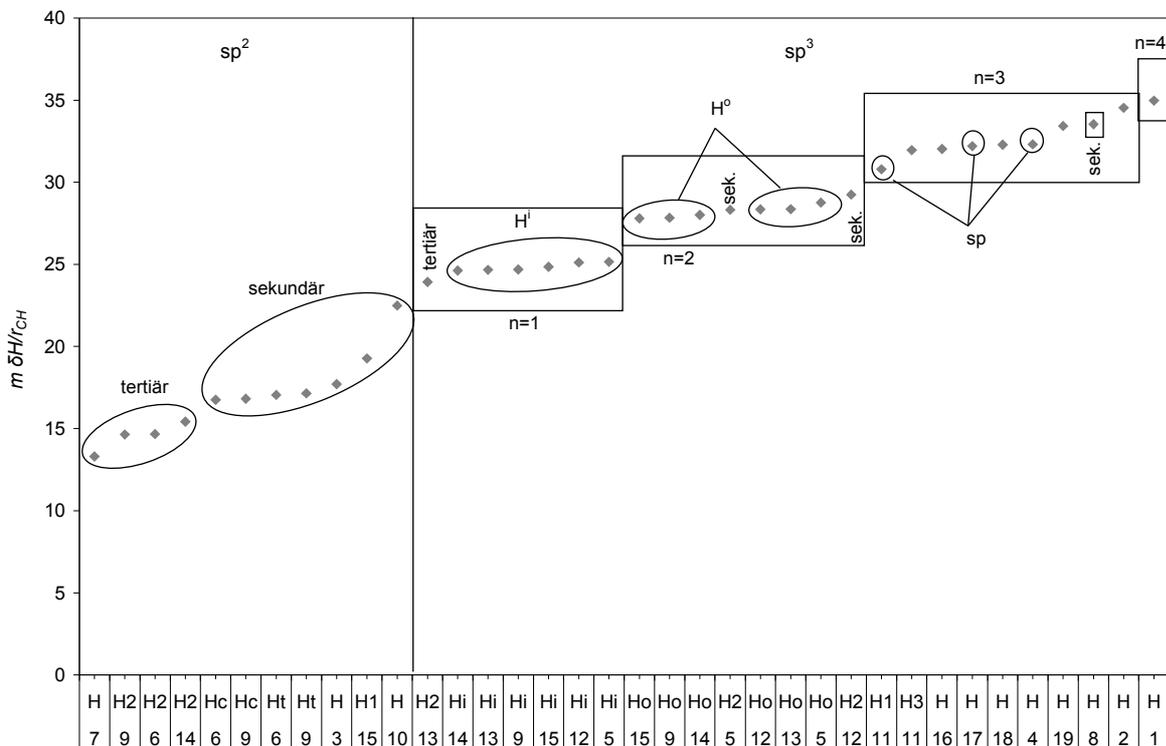


Abbildung 6.4. Steigungen der linearen Regressionen der ^1H -Verschiebungen gegen den C-H-Abstand, aufsteigend aufgetragen für die Moleküle des 2. Korbs.

xxix n_{CH} ist nicht die Gesamtzahl der im Molekül variierten symmetrieäquivalenten C-H-Bindungen (z. B. sechs im Ethan), sondern nur die von jeweils einem Kohlenstoffatom ausgehenden (drei im Ethan).

Stellt man sich den Effekt der Bindungslängenänderung als Verdünnung bzw. Verdichtung der Elektronenwolke vor (schließlich verteilen sich die zwei Bindungselektronen auf einen größeren oder kleineren Raum), so wird der Einfluss der Anzahl variiertes Bindungen klar. Dennoch bleibt dies zumindest in den Methylgruppen ein künstlicher Effekt, da die Trennung in in-plane- und out-of-plane-H keine experimentelle Grundlage hat und nur der notwendig starren Geometrie geschuldet ist.

Abbildung 6.5 mit den Graphen der Gruppe mit $n_{CH} = 1$ dokumentiert, dass die H^i und die tertiären H sowohl im Anstieg als auch in der Krümmung sehr ähnlich sind. Entsprechendes gilt für die H^o und die sekundären H ($n_{CH} = 2$) in Abbildung 6.6. Allenfalls ein minimal schwächerer Anstieg lässt sich für das tertiäre H von **13** (in Abbildung 6.5 grau markiert) ausmachen. Die Gruppe mit $n_{CH} = 3$ in Abbildung 6.4 weist weniger homogene Steigungen und keine Abgrenzung zu Methan mit $n_{CH} = 4$ auf.

Wie schon im 1. Korb gefunden (zu sehen in Abbildung 6.3), bilden auch im 2. Korb die Wasserstoffatome an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen eine geschlossene Gruppe, deren Regressionen kleinere Steigungen und deutlich bessere Linearität (= größere Bestimmtheitsmaße) aufweisen als die H an gesättigten C. Weniger deutlich ist die Unterteilung dieser Gruppe in tertiäre, innere und sekundäre, terminale H anhand der Steigungen (Ellipsen im linken Teil der Abbildung 6.4), doch lassen sich die Steigungen auch nach der Oxidationszahl kategorisieren.

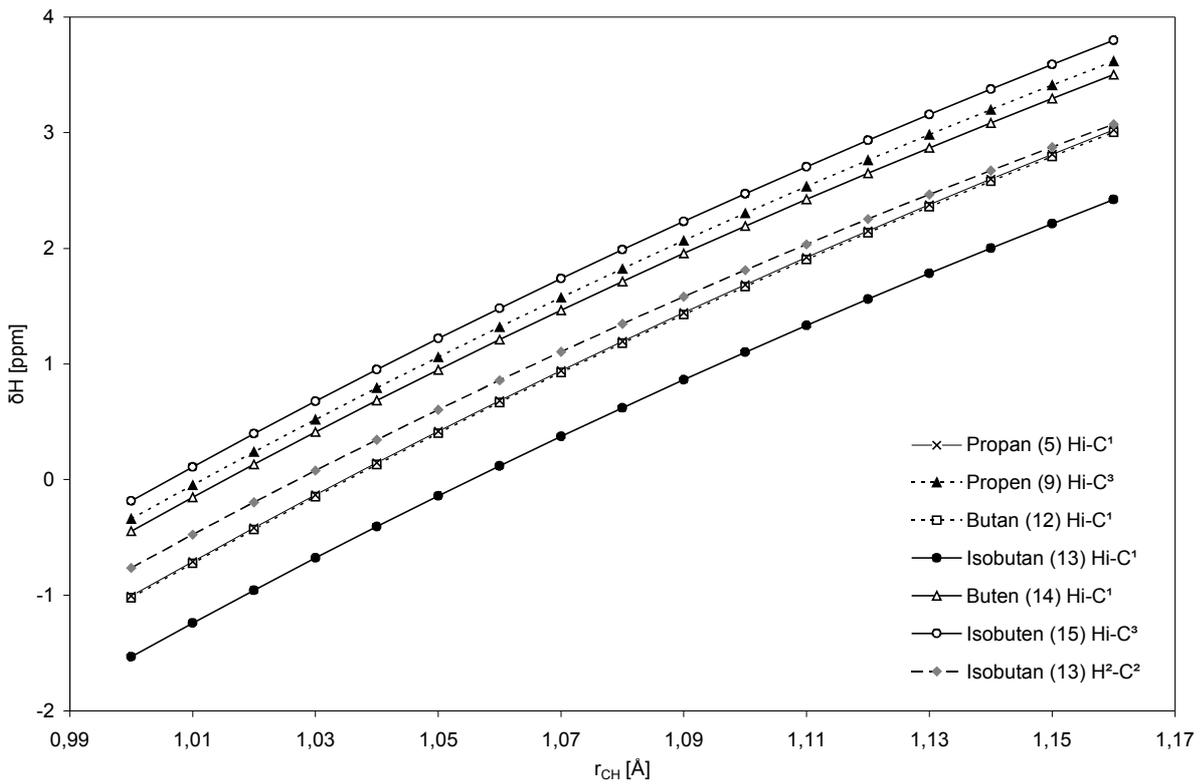


Abbildung 6.5. Verschiebungen (6-311G*) der H an gesättigten C des 2. Korbs mit $n_{CH} = 1$.

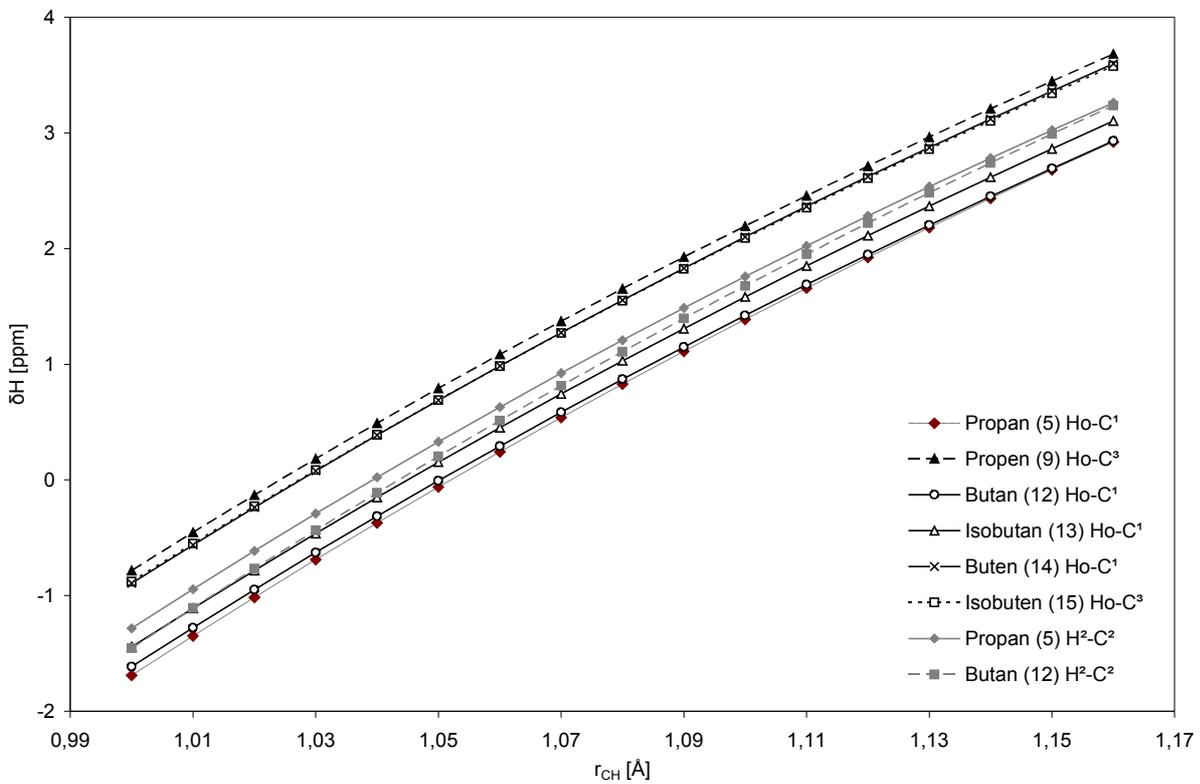


Abbildung 6.6. Verschiebungen (6-311G*) der H an gesättigten C des 2. Korbs mit $n_{CH} = 2$.

6.2.2 ^{13}C -Verschiebungen

Auch bei den Kohlenstoffkernen kann man annehmen, dass die nächste Nachbarschaft, d. h. die direkt an das betrachtete Atom gebundenen Partner, den größten Einfluss auf die chemische Verschiebung haben. Im Fall des Kohlenstoffs sind dies jedoch je nach Hybridisierung zwei bis vier, in den untersuchten Molekülen außerdem Kombinationen verschiedener Anzahlen Wasserstoff- und Kohlenstoffatome.

Tabelle 6.5. Lineare Regressionen der ^{13}C -Verschiebungen gegen die C-H-Abstände, 1. Korb.

| Gruppe | Hyb. | n_{CH} | m | R^2 | Typ des Graphen |
|--|------|-----------------|----------|--------|------------------|
| 1 C-H | 3 | 4 | 201,5270 | 0,9999 | linear |
| 2 C-H | 3 | 3 | 203,4425 | 0,9998 | linear |
| 3 C-H | 2 | 2 | 57,7253 | 0,9960 | |
| 4 C-H | 1 | 1 | 6,1344 | 0,9861 | |
| 5 C ¹ -H ⁱ | 3 | 1 | 54,0162 | 0,9994 | linear |
| C ¹ -H ^o | 3 | 2 | 129,0827 | 0,9998 | linear |
| C ² -H ² | 3 | 2 | 139,1451 | 0,9998 | linear |
| 6 C ¹ -H ^c | 2 | 1 | 37,6980 | 0,9947 | |
| C ¹ -H ^t | 2 | 1 | 37,6388 | 0,9940 | |
| C ² -H ² | 2 | 1 | 37,5468 | 0,9962 | |
| 7 C-H | 2 | 1 | 36,7760 | 0,9952 | |
| 9 C ¹ -H ^c | 2 | 1 | 34,5453 | 0,9959 | |
| C ¹ -H ^t | 2 | 1 | 32,1744 | 0,9954 | |
| C ² -H ² | 2 | 1 | 8,9747 | 0,9948 | |
| 11 C ¹ -H ¹ | 1 | 1 | 18,4007 | 0,9915 | |
| C ³ -H ³ | 3 | 3 | 140,8375 | 0,9997 | linear |
| 15 C ¹ -H ¹ | 2 | 2 | 71,4980 | 0,9975 | |
| C ³ -H ⁱ | 3 | 1 | 70,6905 | 0,9985 | annähernd linear |
| C ³ -H ^o | 3 | 2 | 94,4754 | 0,9989 | annähernd linear |

Die Steigungen der linearen Regressionen in Tabelle 6.5 sind sehr unterschiedlich, bei Methan (**1**) und Ethan (**2**) sind sie sehr groß, bei Ethin (**4**) dagegen ist kaum eine Abhängigkeit vorhanden. Eine Interpretation dieser Unterschiede anhand der chemischen Umgebung fällt schwer. Einerseits zeigt C¹ von Propin (**11**) ähnliches Verhalten wie Ethin (**4**), auch die terminalen C-H von Butadien (**6**) und Propen (**9**) sind vergleichbar, andererseits sind die C²-H² dieser beiden völlig verschieden in der Steigung. Abbildung 6.7 zeigt die Verschiebungen der gesättigten, sp³-hybridisierten Kohlenstoffatome des 1. Korbs abhängig von den Distanzen zu den an sie gebundenen Wasserstoffatomen. Alle Graphen sind nahezu

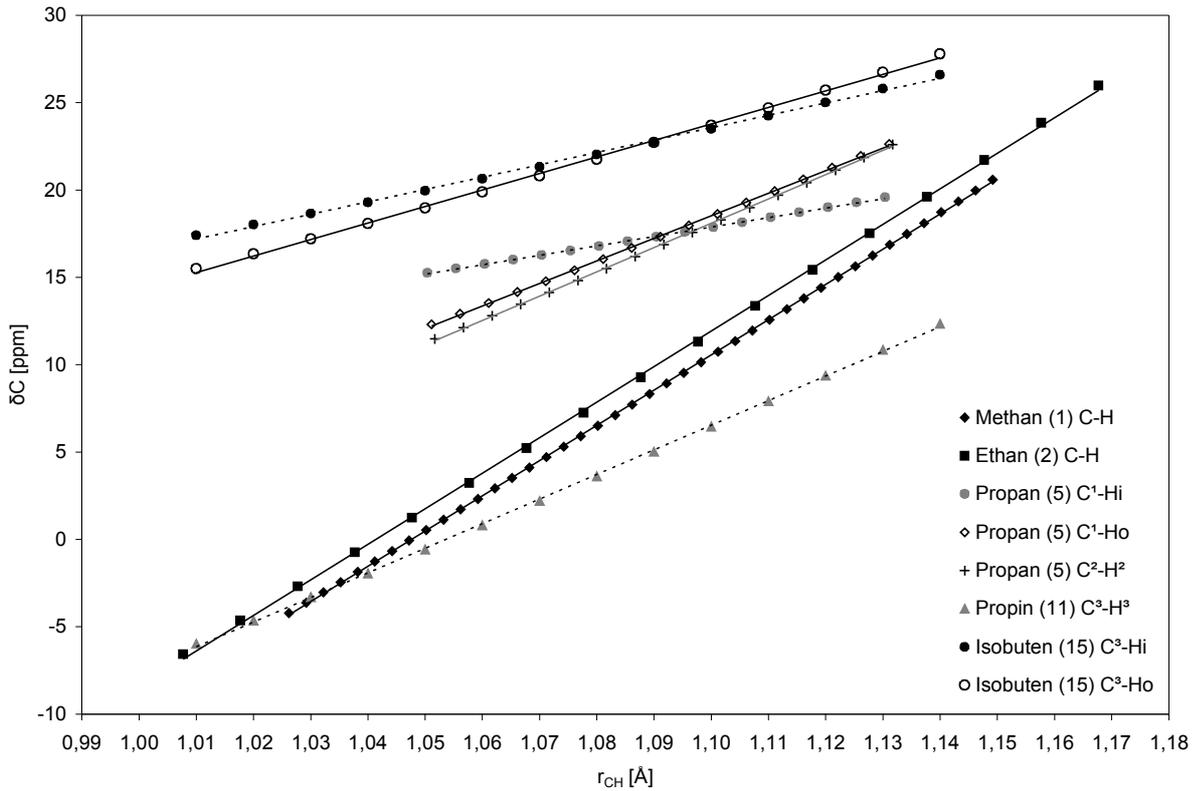


Abbildung 6.7. Verschiebungen ($6-31G^*$) der gesättigten, sp^3 -hybridisierten C des 1. Korbs in Abhängigkeit vom C-H-Abstand. Die Linien sind Ausgleichsgeraden.

ideal linear, die Punkte liegen fast genau auf den zugehörigen Ausgleichsgeraden. Die geringen verbleibenden Krümmungen sind alle positiv (konvexe Kurven^{xxx}), im Gegensatz zur Abhängigkeit der 1H -Verschiebungen. Laut Tabelle 6.5 fällt die Linearität allerdings bei den ungesättigten Kohlenstoffatomen schlechter aus und auch unter den gesättigten ist sie am besten für $n_{CH} = 3$ und am schlechtesten für $n_{CH} = 1$.

Die Ergebnisse des 2. Korbs finden sich in Tabelle 6.6, dort sind Steigungen m , Standardfehler s_{lin} und Bestimmtheitsmaße R^2_{lin} der linearen Regressionen sowie Krümmungen k , Standardfehler s_{quad} und Bestimmtheitsmaße R^2_{quad} gemischtquadratischer Regressionen aufgeführt. Letztere verwenden als Anpassungsfunktion für die Methode der kleinsten Fehlerquadrate ein Polynom 2. Ordnung

$$f(x) = a_2 x^2 + a_1 x + a_0 \quad (6.1)$$

Dessen 2. Ableitung ist die Krümmung k

$$k = f''(x) = 2a_2 \quad (6.2)$$

xxx In Umkehrung der Definition konkaver Kurven (siehe Fußnote xxvii auf Seite 143) ist eine Kurve $f(x)$ konvex, wenn $f''(x) > 0$ ist. Die Kurve hat einen „Bauch nach unten“.

Diese ist nicht zu verwechseln mit dem ebenfalls Krümmung genannten κ , dem Betrag des Kehrwerts des Krümmungsradius r

$$\kappa = \left| \frac{1}{r} \right| = \left| \frac{f''(x)}{(1+(f'(x))^2)^{3/2}} \right| \quad (6.3)$$

welches im hiesigen Fall nicht unabhängig von x ist. k eignet sich übrigens nicht als Maß der Nichtlinearität, genauso wenig wie die Steigung m als Maß der Linearität, da ihre Werte unabhängig davon sind, ob die Punktwolke durch die polynomische bzw. lineare Funktion überhaupt gut anpassbar ist.

Die Reihen der C-H-Gruppen der Moleküle wurden nach der Hybridisierung, der Anzahl der variierten C-H-Abstände (n_{CH}) und der Oxidationszahl der beteiligten C-Atome sortiert, wodurch die in den vorigen Abschnitten erkennbaren Gruppierungen berücksichtigt werden.

Obwohl die Bestimmtheitsmaße der linearen Anpassungen insgesamt schlechter ausfallen als für den 1. Korb, ist erkennbar, dass sich die beste Linearität wiederum für gesättigte, sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome mit $n_{CH} = 3$ ergibt (in Tabelle 6.6 mit A gekennzeichnet). Die durchschnittlichen Steigungen der Ausgleichsgeraden der gesättigten Kohlenstoffe verhalten sich abhängig von n_{CH} etwa wie 2:3:4, eliminiert man die Ausreißer **9** und **18**, sogar grob wie 1:2:3. Das bedeutet, m ist eine lineare Funktion von n_{CH} .

Die in Abbildung 6.8 gezeigten Abhängigkeiten der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome sind sichtbar konvex, was ja mit den schlechteren linearen R^2 der Tabelle 6.6 korrespondiert, sich interessanterweise aber nicht in durchgängig besseren R^2_{quad} oder kleineren s_{quad} für die polynomische Regression niederschlägt. Hier sind die Steigungen noch eindeutiger abhängig von n_{CH} , nämlich für die paarigen H an **3**, **10** und **15** (in Abbildung 6.8 schwarz mit gefüllten Symbolen) doppelt so groß wie für die einzelnen H^s, H^l und H² der anderen ungesättigten C-Atome (in Abbildung 6.8 Symbole ohne Füllung). Ist die chemische Umgebung der H an C¹ des symmetrischen **15** tatsächlich so verschieden von der am unsymmetrischen **9** oder handelt es sich – wie bereits bei den ¹H-Verschiebungen vermutet – um einen rechnerischen Effekt?

Lohnend ist noch die Betrachtung der Standardfehler in Tabelle 6.6. Weder die linearen noch die quadratischen s korrespondieren mit den entsprechenden Bestimmtheitsmaßen R^2 , d. h., anders als bei der Basissatzabhängigkeit bedeutet ein geringer Standardfehler nicht automatisch ein großes Bestimmtheitsmaß. Dies ist verständlich, denn dort handelte es sich bei Abszisse und Ordinate um dieselbe physikalische Größe, einmal aus dem Experiment, das andere Mal berechnet. Dadurch ergab sich zwangsläufig eine gute Linearität und eine Steigung nahe eins.

Tabelle 6.6. Lineare und polynomische Regressionen der ^{13}C -Verschiebungen des 2. Korbs gegen die C-H-Abstände, sortiert nach p -Anteil der Hybridisierung (Hyb.), Anzahl der CH-Bindungen (n_{CH}) und Oxidationszahl (OxZ).

| Gruppe | Hyb. | OxZ | n_{CH} | m | s_{lin}^a | R^2_{lin} | b | k^c | s_{quad}^d | R^2_{quad} |
|--------|--------------------------------|-----|-----------------|-----|--------------------|--------------------|--------|------------|---------------------|---------------------|
| 4 | C-H | 1 | -1 | 1 | 2,8586 | 0,0931 | 0,7193 | 81,9293 | 0,0015 | 0,9999303 |
| 11 | C ¹ -H ¹ | 1 | -1 | 1 | 14,4575 | 0,1492 | 0,9623 | 131,2841 | 0,0004 | 0,9999998 |
| 17 | C ¹ -H | 1 | -1 | 1 | 19,0334 | 0,1499 | 0,9777 | 131,8529 | 0,0003 | 0,9999999 |
| 6 | C ² -H ² | 2 | -1 | 1 | 38,7320 | 0,1524 | 0,9943 | 134,0604 | 0,0031 | 0,9999978 |
| 7 | C-H | 2 | -1 | 1 | 39,2631 | 0,1688 | 0,9933 | 148,4229 | 0,0052 | 0,9999940 |
| 9 | C ² -H ² | 2 | -1 | 1 | 40,2408 | 0,1843 | 0,9923 | 162,1674 | 0,0024 | 0,9999988 |
| 14 | C ² -H ² | 2 | -1 | 1 | 34,1409 | 0,1808 | 0,9898 | 159,0898 | 0,0024 | 0,9999984 |
| 6 | C ¹ -H ^c | 2 | -2 | 1 | 38,8170 | 0,1820 | 0,9920 | 160,0658 | 0,0021 | 0,9999990 |
| 6 | C ¹ -H ^t | 2 | -2 | 1 | 38,2298 | 0,1930 | 0,9907 | 169,8109 | 0,0020 | 0,9999991 |
| 9 | C ¹ -H ^c | 2 | -2 | 1 | 35,6193 | 0,1789 | 0,9908 | 157,3555 | 0,0020 | 0,9999990 |
| 9 | C ¹ -H ^t | 2 | -2 | 1 | 32,3105 | 0,1769 | 0,9891 | 155,6189 | 0,0020 | 0,9999987 |
| 3 | C-H | 2 | -2 | 2 | 59,0580 | 0,2555 | 0,9932 | 224,7441 | 0,0045 | 0,9999981 |
| 10 | C ¹ -H | 2 | -2 | 2 | 82,0674 | 0,3076 | 0,9949 | 157,3555 | 0,0020 | 0,9999990 |
| 15 | C ¹ -H ¹ | 2 | -2 | 2 | 70,1411 | 0,2837 | 0,9940 | 249,6311 | 0,0011 | 0,9999999 |
| 13 | C ² -H ² | 3 | -1 | 1 | 82,9455 | 0,2046 | 0,9978 | 179,9866 | 0,0008 | 1,0000000 |
| 5 | C ¹ -H ⁱ | 3 | -3 | 1 | 53,3202 | 0,1636 | 0,9965 | 143,9466 | 0,0013 | 0,9999998 |
| 9 | C ³ -H ⁰ | 3 | -3 | 1 | 101,7970 | 0,2391 | 0,9980 | A 210,3212 | 0,0003 | 1,0000000 |
| 12 | C ¹ -H ⁱ | 3 | -3 | 1 | 53,9758 | 0,1762 | 0,9961 | 154,9807 | 0,0011 | 0,9999999 |
| 13 | C ¹ -H ⁱ | 3 | -3 | 1 | 69,4184 | 0,1729 | 0,9977 | 152,0658 | 0,0024 | 0,9999996 |
| 14 | C ¹ -H ⁱ | 3 | -3 | 1 | 58,6700 | 0,1704 | 0,9969 | 149,9252 | 0,0012 | 0,9999999 |
| 15 | C ³ -H ⁱ | 3 | -3 | 1 | 52,7779 | 0,1600 | 0,9966 | 140,7990 | 0,0015 | 0,9999997 |
| 5 | C ² -H ² | 3 | -2 | 2 | 143,9494 | 0,2734 | 0,9987 | A 240,5423 | 0,0006 | 1,0000000 |
| 8 | C-H | 3 | -2 | 2 | 149,5560 | 0,3693 | 0,9978 | 324,9358 | 0,0007 | 1,0000000 |
| 12 | C ² -H ² | 3 | -2 | 2 | 167,4315 | 0,2504 | 0,9992 | L 220,2405 | 0,0036 | 0,9999998 |
| 5 | C ¹ -H ⁰ | 3 | -3 | 2 | 131,8589 | 0,2555 | 0,9986 | A 224,7699 | 0,0006 | 1,0000000 |
| 9 | C ³ -H ⁱ | 3 | -3 | 2 | 59,5126 | 0,1691 | 0,9970 | 148,7301 | 0,0013 | 0,9999998 |
| 12 | C ¹ -H ⁰ | 3 | -3 | 2 | 122,4479 | 0,2601 | 0,9983 | A 228,8377 | 0,0005 | 1,0000000 |
| 13 | C ¹ -H ⁰ | 3 | -3 | 2 | 117,0909 | 0,2204 | 0,9987 | A 193,9342 | 0,0012 | 1,0000000 |
| 14 | C ¹ -H ⁰ | 3 | -3 | 2 | 102,3905 | 0,2412 | 0,9980 | A 212,2054 | 0,0006 | 1,0000000 |
| 15 | C ³ -H ⁰ | 3 | -3 | 2 | 108,2765 | 0,2419 | 0,9982 | A 212,7902 | 0,0011 | 1,0000000 |
| 2 | C-H | 3 | -3 | 3 | 213,2241 | 0,2109 | 0,9996 | L 185,5583 | 0,0004 | 1,0000000 |
| 11 | C ³ -H ³ | 3 | -3 | 3 | 142,1266 | 0,2147 | 0,9992 | L 188,8060 | 0,0047 | 0,9999996 |
| 16 | C ¹ -H | 3 | -3 | 3 | 144,9198 | 0,2074 | 0,9992 | L 182,3973 | 0,0038 | 0,9999998 |
| 18 | C ¹ -H | 3 | -3 | 3 | 62,4638 | 0,0343 | 0,9999 | L 142,7361 | 0,0036 | 0,9999999 |
| 19 | C-H | 3 | -3 | 3 | 176,8051 | 0,2426 | 0,9993 | L 213,3612 | 0,0042 | 0,9999998 |
| 1 | C-H | 3 | -4 | 4 | 201,0893 | 0,1660 | 0,9997 | L 145,5475 | 0,0146 | 0,9999982 |

^a Standardfehler der linearen Regression; ^b Typ des Graphen: L = linear, A = annähernd linear; ^c Krümmung (2. Ableitung) der gemischtquadratischen Regression; ^d Standardfehler der gemischtquadratischen Regression

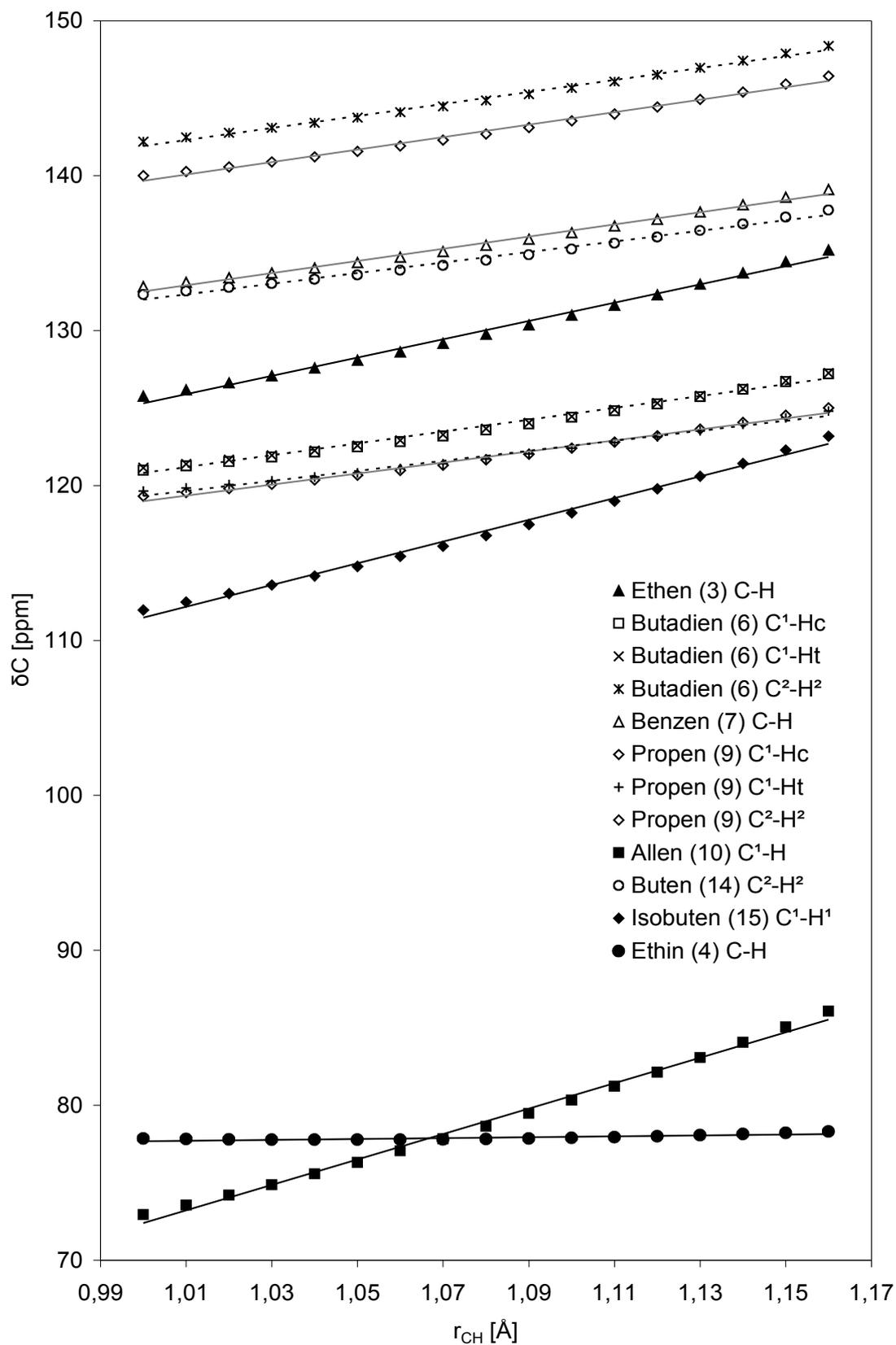


Abbildung 6.8. Verschiebungen der ungesättigten, sp^2 -hybridisierten C des 2. Korbs in Abhängigkeit vom C-H-Abstand mit Ausgleichsgeraden. Außerdem noch Werte für 4.

Hier jedoch stellen x und y mit Abstand und Verschiebung verschiedene, voneinander unabhängige Größen dar. Linearität und Steigung sind daher nicht per se innerhalb enger Grenzen gegeben. Bei einem Graphen mit geringer Steigung machen sich Abweichungen der y -Werte viel stärker bemerkbar als bei einer steilen Kurve, d. h., die Linearität R^2 zweier Kurven mit gleichem s , aber verschiedenem m , ist besser für die steiler ansteigende. Umgekehrt gilt für zwei Kurven gleicher Linearität, dass die flachere den größeren Fehler aufweist.

Illustriert sei dies am Beispiel der sp -hybridisierten C in **4**, **11** und **17**. Die drei Graphen in Abbildung 6.9 mit ihren Ausgleichsgeraden und -kurven zeigen subjektiv ähnliche Abweichungen von der Geraden (= Krümmungen). Jedoch ist R^2 für **4** mit geringer Steigung katastrophal schlecht, für die steileren Graphen von **11** und **17** dagegen viel besser, obwohl der Fehler dieser beiden laut Tabelle 6.6 deutlich größer ist. Erscheint **4** in Abbildung 6.8 noch perfekt linear (und fast unabhängig von r_{CH}), zeigt sich in Abbildung 6.9 bei gedehnter Ordinate, dass sein Graph mindestens so stark gekrümmt ist wie die der anderen Atome und ein gutes Bestimmtheitsmaß nur mit polynomischer Anpassung erreicht werden kann.

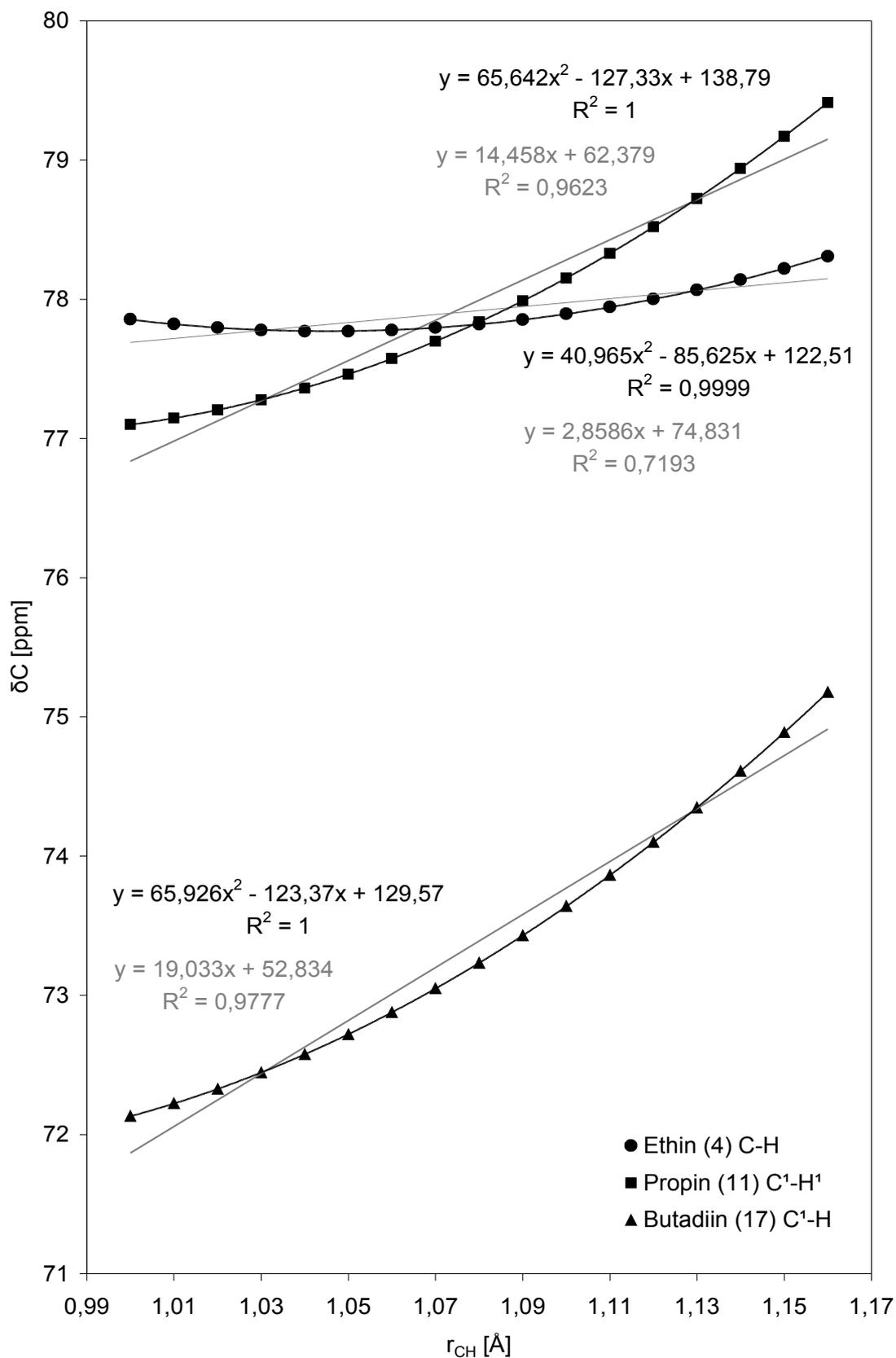


Abbildung 6.9. Verschiebungen der sp -hybridisierten C des 2. Korbs abhängig vom C-H-Abstand mit Ausgleichsgeraden und -kurven und deren Gleichungen.

6.3 Abhängigkeit der Verschiebungen vom C-C-Abstand

Möglicherweise noch interessanter als die C-H-Variation ist die Modulation der chemischen Verschiebungen durch verschiedene C-C-Abstände, doch auch schwieriger zu interpretieren, da die chemische Umgebung des Kohlenstoffs natürlich vielfältiger ist. Die Bindungssituationen können beispielsweise durch Bindungsordnung, Hybridisierung und Oxidationszahl beschrieben werden.

6.3.1 ^1H -Verschiebungen

Die Geometrieabhängigkeit der Verschiebung eines ^1H -Kerns endet nicht beim direkten Bindungspartner, auch die weitere Umgebung hat merklichen Einfluss, vor allem die Länge der angrenzenden C-C-Bindung. Ein gewisser Anteil dieser Abhängigkeit wird auf sterische Effekte zurückzuführen sein, da durch Variation eines C-C-Abstands auch weitere, an das zweite C-Atom gebundene Atome bzw. Atomgruppen, die das betrachtete H-Atom beeinflussen, näher oder ferner rücken. Dies und die erwähnte Vielfalt der Bindungssituation erschweren die Identifizierung und Separation einzelner Einflüsse und damit Versuche zur Erklärung der Abhängigkeit.

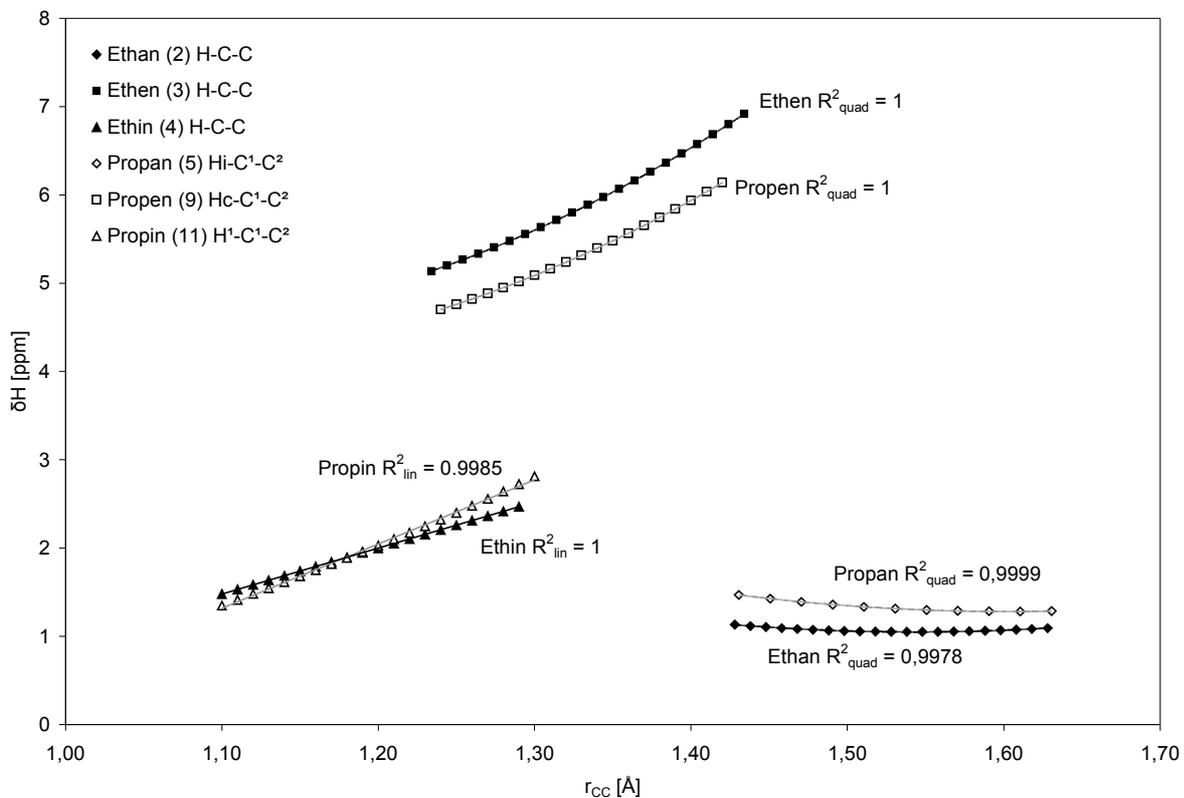


Abbildung 6.10. ^1H -Verschiebungen einiger Beispiele des 1. Korbs abhängig vom C-C-Abstand.

In Abbildung 6.10 sind anhand einiger Beispiele des 1. Korbs die verschiedenen Kategorien von Graphen gezeigt, die im 2. Korb in gleicher Weise auftreten. Die drei Kategorien orientieren sich an der Bindungsordnung der variierten C-C-Bindung. Für Einfachbindungen, durch **2** und **5** repräsentiert, lassen sich die Werte nicht annähernd linear und öfters auch nur schlecht quadratisch anpassen (siehe die Regressionen für den 2. Korb in Tabelle 6.7). Die in den vorigen Abschnitten erfolgreichen Kategorisierungen nach Hybridisierung oder Oxidationszahl zeigen hier weder ähnliche Steigungen noch Krümmungen. Allerdings liegen viele der Kurven sehr flach und sind auch nicht stark gekrümmt, d. h., die Abhängigkeit der Verschiebungen von den C-C-Abständen ist überhaupt gering. Für Doppelbindungen (abgebildet nur **3** und **9**) ist die Abhängigkeit viel ausgeprägter und die Kurven lassen sich mit guter Bestimmtheit gemischtquadratisch anpassen. Die Krümmungen k der konvexen Kurven liegen dabei zwischen 15 und 27. Die Längenänderung von Dreifachbindungen (**4** und **11**) schließlich führt zu linearer Änderung der chemischen Verschiebung des angrenzenden H-Kerns mit Steigungen (= Proportionalitätskonstanten) zwischen 5,9 und 7,9.

Man mag nun einwenden, der Effekt von Abstandsvariationen mit konstanter Schrittweite sei bei den kürzeren und stärkeren Mehrfachbindungen natürlich größer als bei Einfachbindungen. Eine kurze Untersuchung mit auf den geometrioptimierten Abstand normierten Verschiebungen zeigte indes keine qualitativen Unterschiede im Verhalten, d. h., die Relationen der Steigungen, Bestimmtheitsmaße und Krümmungen der Graphen zueinander und evtl. Gruppenbildungen bleiben erhalten (natürlich ändern sich alle Zahlenwerte). Schon anhand der Abbildung 6.10 lässt sich das Argument entkräften, denn die Moleküle mit Dreifachbindung zeigen nicht anderthalb mal so große Steigungen wie die doppelt gebundenen.

Aufgrund der Schwierigkeit der Regression mit Polynomen 2. Ordnung wurde eine umfangreiche Untersuchung mit allen möglichen Polynomen bis vierten Grades unternommen, also Funktionen der allgemeinen Form

$$f(x) = a_4 x^4 + a_3 x^3 + a_2 x^2 + a_1 x + a_0 \quad (6.4)$$

wobei jeder der Koeffizienten a_4 bis a_1 , nicht jedoch a_0 , auch null sein konnte. Im Folgenden werden die verschiedenen Polynome durch die in ihnen vertretenen Ordnungen, d. h. jene, deren Koeffizienten nicht null sind, in eckigen Klammern bezeichnet, also beispielsweise für ein vollständiges Polynom 4. Ordnung [43210], für die gemischtquadratische Anpassung [210] und für die lineare Regression [10]. Ziel war, möglichst einfache Polynome für eine gute Kurvenanpassung zu finden, d. h. Polynome mit möglichst wenigen Koeffizienten möglichst niedriger Ordnung.

Für die Korrelationen mit Einfachbindungs-Abständen ergab sich jedoch auch so kein klares Bild, häufig war [3210] das einfachste Polynom mit einem Bestimmtheitsmaß größer als 0,999, was einerseits nicht verwundert, da es mit vier Koeffizienten sehr flexibel ist, andererseits aber nicht befriedigt, da es auf keine einfache Deutung des Geometrieeffekts hinweist. Im Fall der Doppelbindungen dagegen erwies sich interessanterweise [40] als vorteilhaft, mit R^2 immer größer als 0,997 und meistens besser als das von [210]. In Tabelle 6.7 sind die Bestimmtheitsmaße von [10], [210] und [40] aufgeführt. Die letzte Spalte gibt an, welches dieser drei Polynome oder [3210] die beste Anpassung liefert. Die zugehörigen R^2 sind grau hinterlegt.

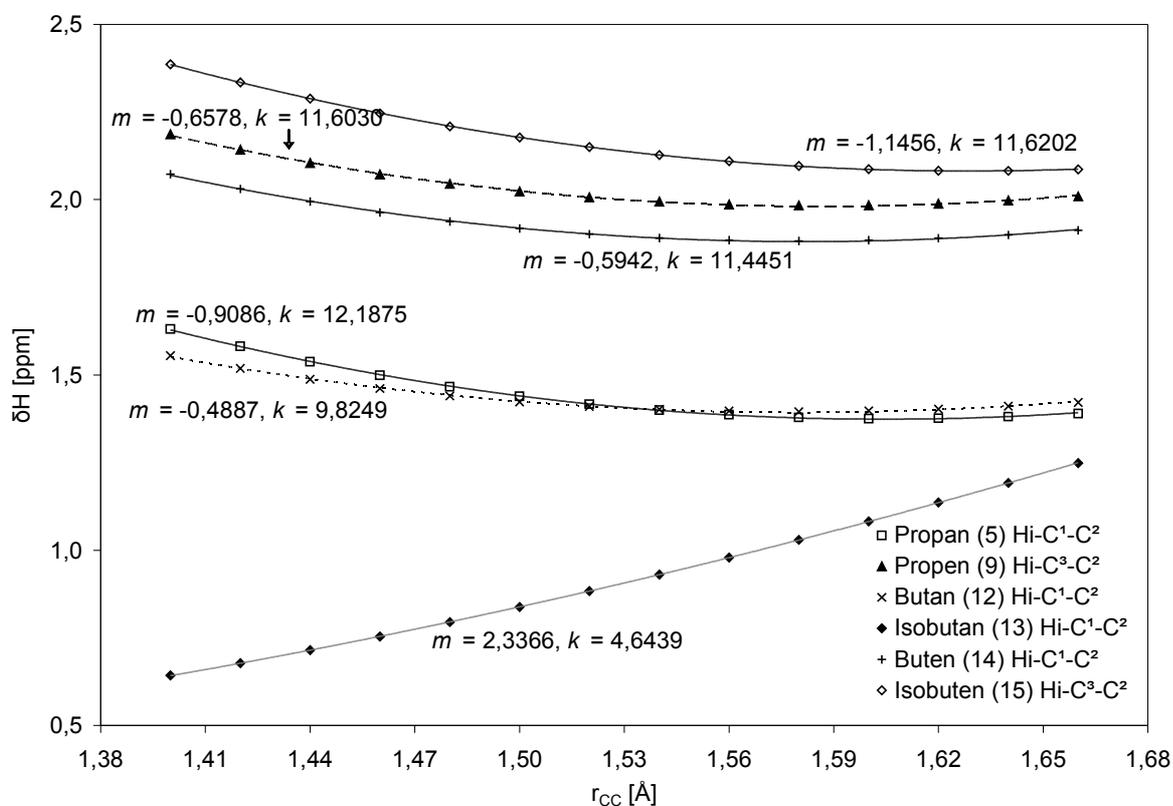


Abbildung 6.11. Beispiele für Verschiebungen von H an sp^3 -hybridisierten C des 2. Korbs abhängig von C-C-Einfachbindungsabständen: in-plane-H von **5**, **9** und **12-15**. Die [210]-Regressionskurven sind mit Steigung m und Krümmung k bezeichnet.

Als grafisches Beispiel sind die Verschiebungen der in-plane-Wasserstoffatome der Methylgruppen der Moleküle **5**, **9** und **12-15** des 2. Korbs in Abbildung 6.11 gegen den C-C-Abstand aufgetragen. Die Kurven **5**, **9**, **12**, **14** und **15** sind tatsächlich recht ähnlich in Steigung und Krümmung. Das abweichende Verhalten von Isobutan (**13**) lässt sich evtl. auf die sterische Hinderung gerade der drei axialen Hⁱ zurückführen, die sicher stark vom C-C-Abstand abhängig ist.

Tabelle 6.7. Lineare ([10]), gemischtquadratische ([210]) und [40]-Regressionen der ¹H-Verschiebungen des 2. Korbs gegen die C-C-Abstände, sortiert nach Bindungsordnung (BO), Hybridisierung (Hyb.) und Oxidationszahl (OxZ).

| Gruppe | BO Hyb. OxZ | | | [10] | | [210] | | [40] | [3210] | Typ |
|--|-------------|----------------|----|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|----------|--------|
| | m | R ² | k | R ² | R ² | R ² | R ² | | | |
| 6 H ² C ² -C ³ | 1 | 2 | -1 | 0,3131 | 0,8166 | 3,8642 | 0,99996 | 0,87246 | | [210] |
| 9 H ² C ² -C ³ | 1 | 2 | -1 | 0,4523 | 0,8468 | 5,3719 | 0,99976 | 0,89346 | | [210] |
| 14 H ² C ² -C ¹ | 1 | 2 | -1 | 0,9286 | 0,9900 | 2,5992 | 0,99995 | 0,99901 | | [40] |
| 13 H ² C ² -C ¹ | 1 | 3 | -1 | 4,9385 | 0,9836 | 17,7912 | 0,99993 | 0,99649 | | [210] |
| 5 H ² C ² -C ¹ | 1 | 3 | -2 | 1,7149 | 0,9068 | 15,3434 | 0,99969 | 0,94312 | | [210] |
| 8 H C-C | 1 | 3 | -2 | 2,5823 | 0,9786 | 10,6350 | 0,99988 | 0,99398 | | [210] |
| 12 H ² C ² -C ¹ | 1 | 3 | -2 | 1,1352 | 0,7954 | 16,0525 | 0,99896 | 0,84835 | 0,999999 | [3210] |
| 12 H ² C ² -C ³ | 1 | 3 | -2 | 0,9997 | 0,8941 | 9,5896 | 0,99937 | 0,93280 | | [210] |
| 2 H C-C | 1 | 3 | -3 | -0,3483 | 0,3960 | 11,9955 | 0,99709 | 0,32927 | 0,999994 | [3210] |
| 5 H ⁱ C ¹ -C ² | 1 | 3 | -3 | -0,9086 | 0,8125 | 12,1875 | 0,99969 | 0,75533 | | [210] |
| 5 H ^o C ¹ -C ² | 1 | 3 | -3 | 0,6361 | 0,7963 | 8,9797 | 0,99946 | 0,84928 | | [210] |
| 9 H ⁱ C ³ -C ² | 1 | 3 | -3 | -0,6578 | 0,7146 | 11,6030 | 0,99920 | 0,64985 | | [210] |
| 9 H ^o C ³ -C ² | 1 | 3 | -3 | -0,1133 | 0,0676 | 11,7387 | 0,99543 | 0,03698 | 0,999993 | [3210] |
| 11 H ³ C ³ -C ² | 1 | 3 | -3 | 1,5609 | 0,8945 | 14,9609 | 0,99968 | 0,93325 | | [210] |
| 12 H ⁱ C ¹ -C ² | 1 | 3 | -3 | -0,4887 | 0,6580 | 9,8249 | 0,99833 | 0,59073 | 0,999993 | [3210] |
| 12 H ^o C ¹ -C ² | 1 | 3 | -3 | -0,2207 | 0,2459 | 10,7682 | 0,99544 | 0,18878 | 0,999985 | [3210] |
| 13 H ⁱ C ¹ -C ² | 1 | 3 | -3 | 2,3366 | 0,9950 | 4,6439 | 0,99999 | 0,99997 | | [40] |
| 13 H ^o C ¹ -C ² | 1 | 3 | -3 | 0,2415 | 0,2415 | 8,7349 | 0,99981 | 0,44225 | | [210] |
| 14 H ⁱ C ¹ -C ² | 1 | 3 | -3 | -0,5942 | 0,6774 | 11,4451 | 0,99919 | 0,61087 | | [210] |
| 14 H ^o C ¹ -C ² | 1 | 3 | -3 | 0,2785 | 0,3083 | 11,6267 | 0,99605 | 0,37401 | 0,999990 | [3210] |
| 15 H ⁱ C ³ -C ² | 1 | 3 | -3 | -1,1456 | 0,8836 | 11,6202 | 0,99995 | 0,83527 | | [210] |
| 15 H ^o C ³ -C ² | 1 | 3 | -3 | 0,5541 | 0,6953 | 10,2349 | 0,99895 | 0,75721 | 0,999999 | [3210] |
| 16 H C ¹ -C ² | 1 | 3 | -3 | 1,4330 | 0,8758 | 15,0491 | 0,99947 | 0,91785 | | [210] |
| 18 H C ¹ -C ² | 1 | 3 | -3 | 1,2887 | 0,9386 | 9,1937 | 0,99979 | 0,96764 | | [210] |
| 7 H C-C | 1,5 | 2 | -1 | 12,1317 | 0,9872 | 38,5213 | 0,99998 | 0,99867 | | [210] |
| 6 H ² C ² -C ¹ | 2 | 2 | -1 | 10,2941 | 0,9958 | 18,6195 | 1,00000 | 0,99975 | | [40] |
| 9 H ² C ² -C ¹ | 2 | 2 | -1 | 9,3230 | 0,9900 | 26,1473 | 0,99999 | 0,99960 | | [40] |
| 14 H ² C ² -C ³ | 2 | 2 | -1 | 8,5071 | 0,9891 | 24,9241 | 0,99998 | 0,99941 | | [40] |
| 3 H C-C | 2 | 2 | -2 | 8,8957 | 0,9883 | 27,0690 | 0,99998 | 0,99920 | | [40] |
| 6 H ^c C ¹ -C ² | 2 | 2 | -2 | 7,2669 | 0,9939 | 15,9021 | 1,00000 | 0,99999 | | [40] |
| 6 H ^t C ¹ -C ² | 2 | 2 | -2 | 7,4626 | 0,9931 | 17,3723 | 1,00000 | 0,99999 | | [40] |
| 9 H ^c C ¹ -C ² | 2 | 2 | -2 | 8,0778 | 0,9876 | 25,2641 | 0,99998 | 0,99902 | | [40] |
| 9 H ^t C ¹ -C ² | 2 | 2 | -2 | 7,8292 | 0,9854 | 26,6377 | 0,99998 | 0,99832 | | [210] |
| 10 H C ¹ -C ² | 2 | 2 | -2 | 8,3617 | 0,9914 | 21,6442 | 0,99994 | 0,99983 | | [40] |
| 15 H ¹ C ¹ -C ² | 2 | 2 | -2 | 7,0780 | 0,9841 | 25,1477 | 0,99997 | 0,99785 | | [210] |
| 4 H C-C | 3 | 1 | -1 | 5,9735 | 0,9999 | -1,1904 | 0,99999 | 0,98950 | | [10] |
| 11 H ¹ C ¹ -C ² | 3 | 1 | -1 | 7,9404 | 0,9970 | 11,0204 | 0,99980 | 0,99815 | | [210] |
| 17 H C ¹ -C ² | 3 | 1 | -1 | 6,0965 | 0,9999 | -1,1679 | 0,99999 | 0,98952 | | [10] |

Geradezu als Gegenbeispiel zu Abbildung 6.11 kann Abbildung 6.12 dienen, die die out-of-plane-H derselben Methylgruppen zeigt. Die homologen Propan (**5**) und Butan (**12**) weisen bezüglich der out-of-plane-H unterschiedliche sterische Verhältnisse auf, was sich auch in differierenden Kurvencharakteristiken äußert. Dem Propan in dieser Beziehung ähnlicher ist tatsächlich Isobutan (**15**), bei beiden rücken durch Variation der zwei äquivalenten C-C-Einfachbindungen die H^o paarweise aufeinander zu. Unverständlich bleibt allerdings, weshalb die unähnlichen Moleküle Butan und Propen (**9**) sehr ähnliche Graphen zeigen.

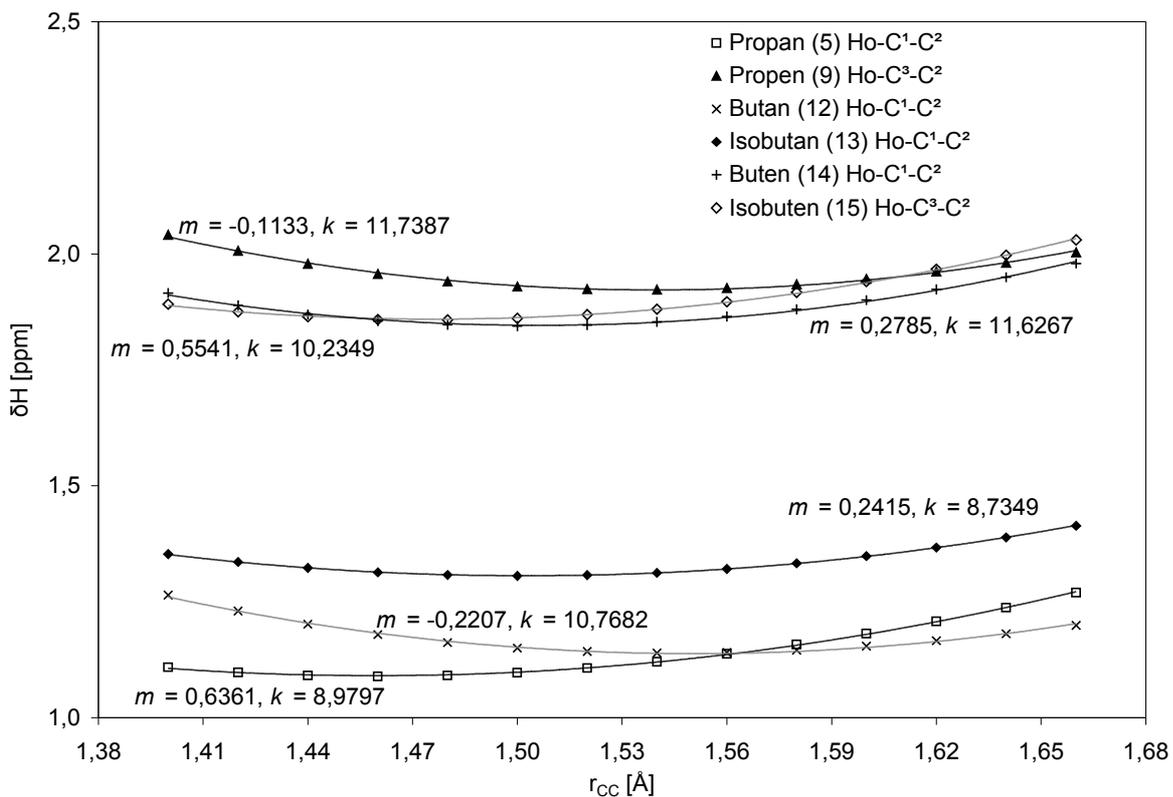


Abbildung 6.12. Beispiele für Verschiebungen von H an sp^3 -hybridisierten C des 2. Korbs abhängig von C-C-Einfachbindungsabständen: out-of-plane-H der Moleküle aus Abbildung 6.11.

6.3.2 ^{13}C -Verschiebungen

Ungeachtet der Ausführungen des vorigen Abschnitts ist die Wirkung einer Abstandsvariation am unmittelbarsten bei den beteiligten Atomen. So ist bei der Betrachtung der ^{13}C -Verschiebungen unter Variation der C-C-Abstände wieder mit stärkeren Einflüssen zu rechnen, außerdem durch die Vielfalt der Bindungssituationen mit einer großen Bandbreite von Stärke und Ausprägung der Effekte. Wie in den vorhergehenden Abschnitten ist die Darstellung aller Kurven eines Korbs (21 für Korb 1, 40 für Korb 2) in einem einzigen Diagramm aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht sinnvoll. Im Folgenden sind daher wiederum nur einzelne Beispiele gezeigt, die Ähnlichkeiten, Unterschiede oder besondere Effekte deutlich machen.

Tabelle 6.8 beinhaltet die Steigungen und Bestimmtheitsmaße der linearen Regressionen der ^{13}C -Verschiebungen des 1. Korbs gegen die C-C-Abstände. Die schlechten R^2 bedeuten, dass eigentlich keiner der Graphen linear anpassbar ist, wie auch an den Kurven der Abbildung 6.13 erkennbar ist. Erkennbar ist auch wieder, dass flache Kurven allgemein kleinere R^2 zeigen als steile von vergleichbarer Linearität.

Tabelle 6.8. Lineare Regressionen der ^{13}C -Verschiebungen des 1. Korbs gegen die C-C-Abstände. Die betrachtete Verschiebung ist immer die des ersten C der genannten Bindung.

| Gruppe | Hyb. | BO | m | R^2 |
|--|------|-----|----------|--------|
| 2 C-C | 3 | 1 | 16,7678 | 0,9433 |
| 3 C-C | 2 | 2 | 188,6322 | 0,9960 |
| 4 C-C | 1 | 3 | 113,4634 | 0,9926 |
| 5 C ¹ -C ² | 3 | 1 | 4,3581 | 0,4195 |
| C ² -C ¹ | 3 | 1 | 54,8325 | 0,9861 |
| 6 C ¹ -C ² | 2 | 2 | 155,2996 | 0,9951 |
| C ² -C ¹ | 2 | 2 | 166,8141 | 0,9934 |
| C ² -C ³ | 2 | 1 | 36,8685 | 0,9976 |
| 7 C-C | 2 | 1,5 | 232,6943 | 0,9877 |
| 9 C ¹ -C ² | 2 | 2 | 170,6611 | 0,9967 |
| C ² -C ¹ | 2 | 2 | 203,0436 | 0,9974 |
| C ² -C ³ | 2 | 1 | 16,4633 | 0,9685 |
| C ³ -C ² | 3 | 1 | 31,1772 | 0,9915 |
| 11 C ¹ -C ² | 1 | 3 | 134,1600 | 0,9448 |
| C ² -C ¹ | 1 | 3 | 103,5038 | 0,9882 |
| C ² -C ³ | 1 | 1 | 19,5872 | 0,9900 |
| C ³ -C ² | 3 | 1 | 75,5300 | 0,9907 |
| 15 C ¹ -C ² | 2 | 2 | 155,3731 | 0,9962 |
| C ² -C ¹ | 2 | 2 | 230,4872 | 0,9979 |
| C ² -C ³ | 2 | 1 | 41,7629 | 0,9838 |
| C ³ -C ² | 3 | 1 | 22,2126 | 0,9612 |

In Tabelle 6.8 sind die asymmetrisch substituierten C²-Atome grau unterlegt. In der Molekülauswahl des 1. Korbs sind das diejenigen Atome, von denen zwei C-C-Bindungen unterschiedlicher Ordnung ausgehen. Die Abhängigkeit der ¹³C-Verschiebungen dieser Atome von den beiden Bindungsabständen zeigt Abbildung 6.13. Wenig überraschend ist an denselben Kohlenstoffatomen die Abhängigkeit von den Einfachbindungen wesentlich geringer ausgeprägt als die von den Mehrfachbindungen, da anzunehmen ist, dass eine Abstandsänderung sich auf Letztere stärker auswirkt. Die Steigungen korrelieren jedoch nicht mit der Bindungsordnung, sie sind vielmehr bei **6** und **15** mit Doppelbindung genauso wie bei **11** mit Dreifachbindung etwa fünfmal so groß wie die Steigungen der Einfachbindungs-Variation desselben Atoms, im Gegensatz zum doppelt gebundenen **9**, wo der Faktor über 12 beträgt. Die Anzahl simultan variiertes C-C-Abstände spielt ebenfalls keine erkennbare Rolle, denn die Graphen der Einfachbindungs-Variationen von **6** und **15** decken sich fast exakt (soweit sie den gleichen Variationsbereich überstreichen), obwohl **15** zwei äquivalente C²-C³-Bindungen enthält.

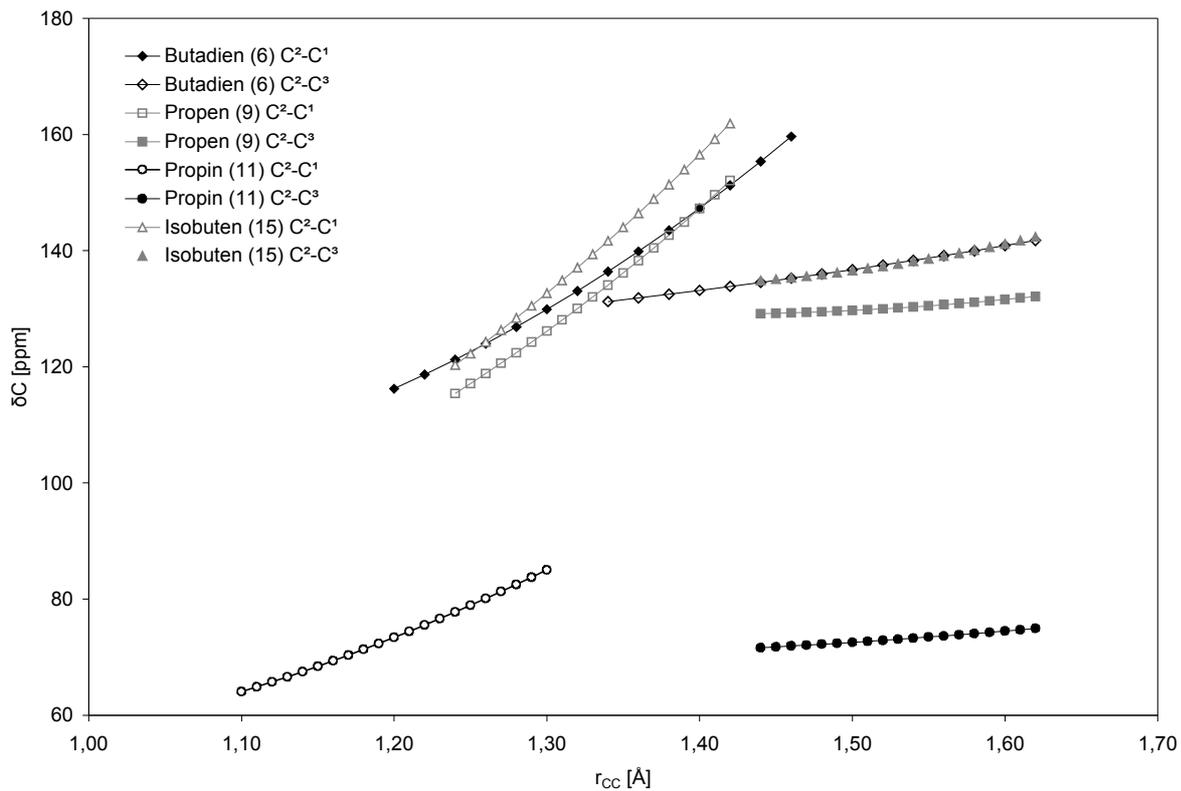


Abbildung 6.13. ¹³C-Verschiebungen der asymmetrisch substituierten C²-Atome des 1. Korbs.

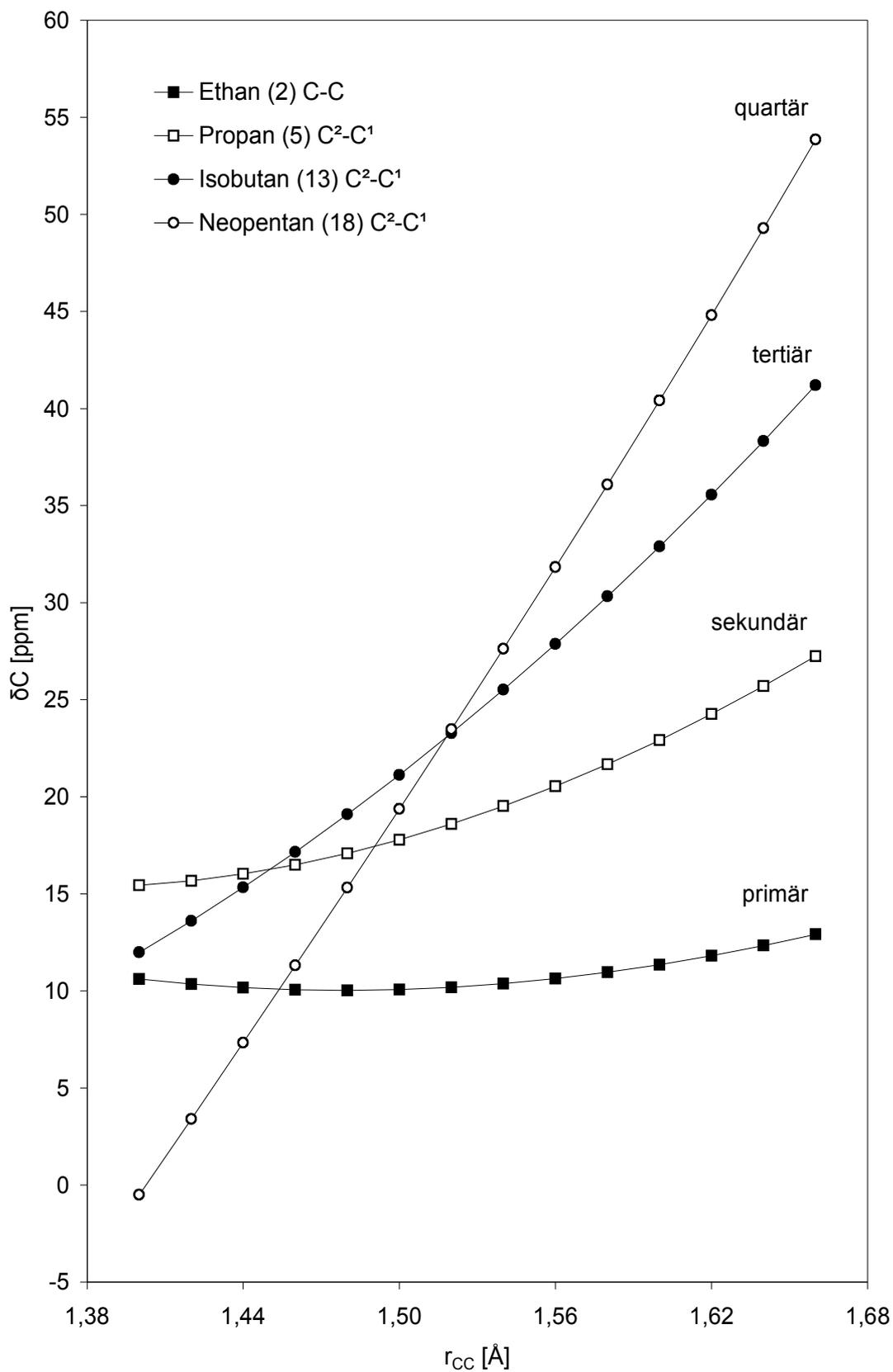


Abbildung 6.14. Verschiebungen von sp^3 -Kohlenstoffatomen des 2. Korbs unterschiedlicher Koordination bei Variation der C-C-Abstände.

Im 2. Korb sind auch nur zwei der Variationen linear anpassbar. Mit der größeren Datenbasis des 2. Korbs lassen sich jedoch weitere Zusammenhänge erkennen. So belegt Abbildung 6.14 mit dem primären C von Ethan (**2**), dem sekundären C² von Propan (**5**), dem tertiären C² von Isobutan (**13**) sowie dem quartären C² von Neopentan (**18**), dass sehr wohl ein Einfluss der Koordination des betrachteten Kohlenstoffatoms und damit der Anzahl betroffener variiertes C-C-Bindungen auf die Veränderung der chemischen Verschiebung mit dem Abstand besteht. Je mehr Bindungselektronen von der Abstandsvariation betroffen sind, desto stärker muss sich ja die Elektronendichte und damit die Abschirmung ändern. Die Steigungen der linearen Anpassungen dieser vier Variationen verhalten sich etwa wie 1:5:12:24. Zahlenwerte der Steigungen und Krümmungen finden sich in Tabelle 6.9.

Es lassen sich auch wieder Kategorien bilden, z. B. die terminalen, primären C in gesättigten Molekülen, deren Kurven in Abbildung 6.15 ein ähnliches Erscheinungsbild, vor allem in ihrer Krümmung, zeigen. Wie allerdings der erkennbare Unterschied zwischen **2** und **12** einerseits und **5**, **13** und **18** andererseits zustande kommt, ist unbekannt. Ein Effekt der Kettenlänge (gerade und ungerade) erscheint unwahrscheinlich.

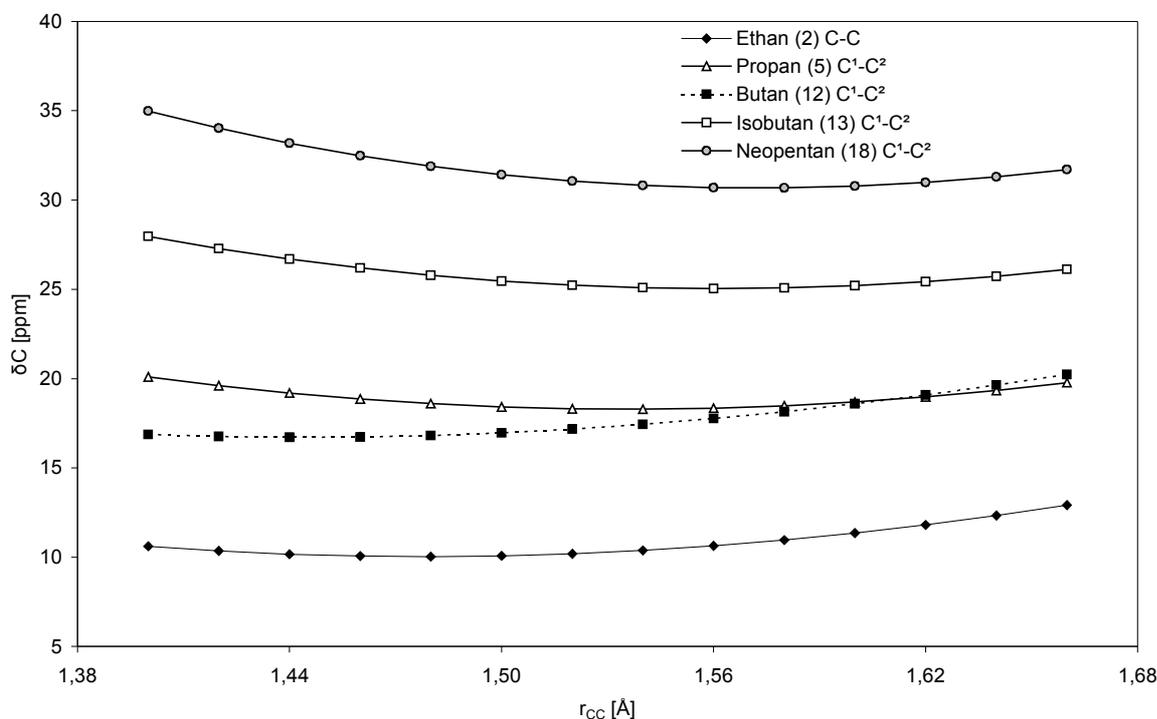


Abbildung 6.15. Verschiebungen primärer Kohlenstoffatome in gesättigten Molekülen des 2. Korbs bei Variation des C-C-Abstands.

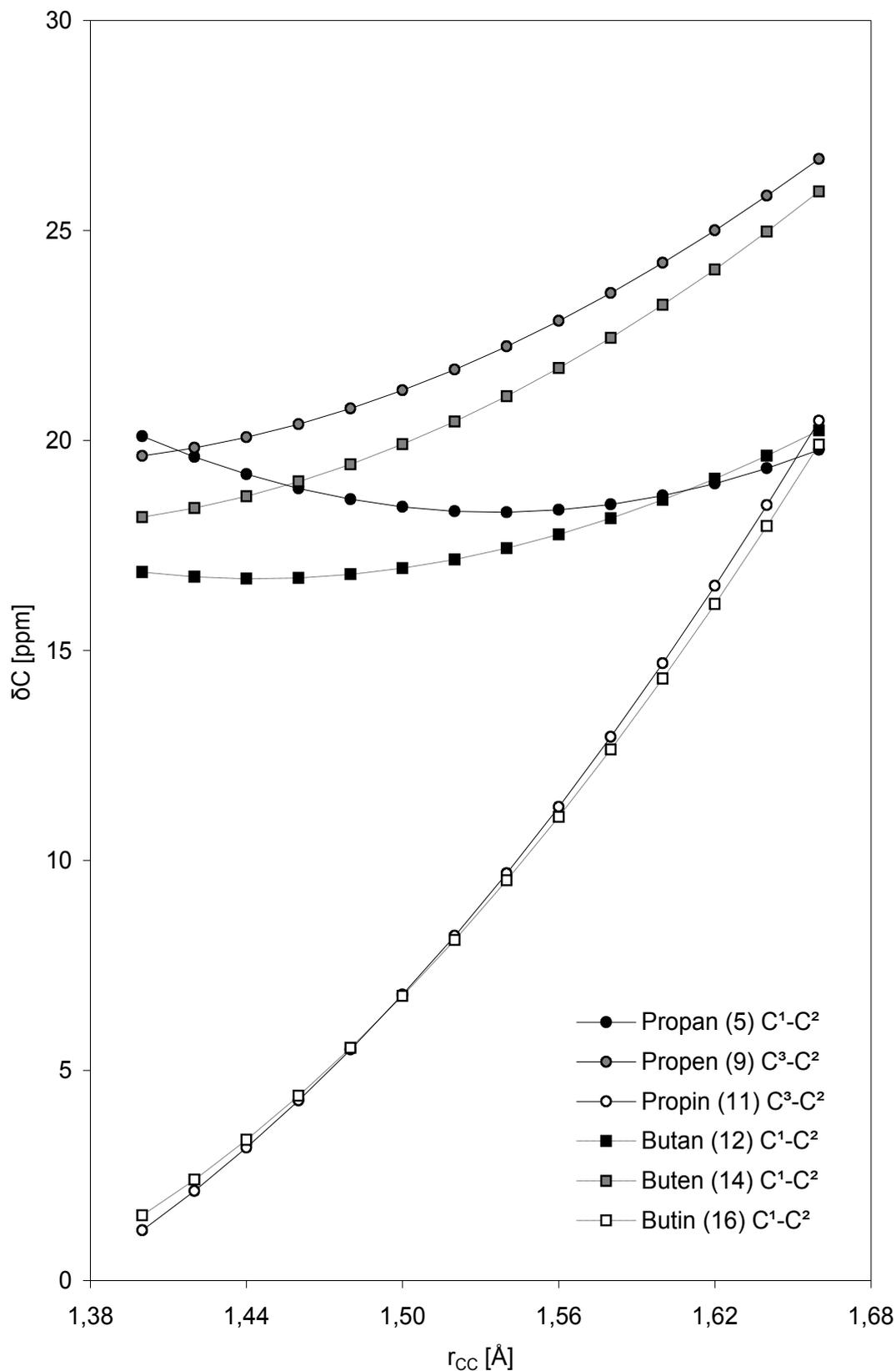


Abbildung 6.16. Verschiebungen primärer sp^3 -Kohlenstoffatome des 2. Korbs gebunden an verschieden hybridisierte C bei Variation des C-C-Abstands.

Interessant ist auch der Einfluss der weiteren Nachbarschaft in der Kohlenstoffkette. Je zwei Beispiele an verschiedenen hybridisierte Kohlenstoffatome gebundener primärer sp^3 -C präsentiert Abbildung 6.16. Die C^1 der (schwarz markierten) gesättigten Alkane zeigen geringe Steigung und starke Krümmung, die Methyl-C der (grau markierten) Alkene besitzen steilere, aber schwächer gekrümmte Kurven und die Kurven der Alkine (weiß) schließlich sind extrem steil und kaum noch gekrümmt. Außerdem werden sich die Kurven der je zwei Homologen mit abnehmendem p-Charakter der Hybridisierung des dem betrachteten Atom benachbarten C immer ähnlicher. Das Verhältnis der Steigungen ist etwa 1:5:12.

Wie für die 1H -Verschiebungen im letzten Abschnitt wurde auch für die ^{13}C -Verschiebungen in Abhängigkeit vom C-C-Abstand eine Untersuchung mit allen möglichen Polynomen nach Gl. 6.4 durchgeführt. Tatsächlich gibt es eine Parallele zu den dortigen Ergebnissen, nämlich die Häufung von [40] als dem einfachsten Polynom mit hinreichend guter Anpassung ($R^2 > 0,999$) bei sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Im Unterschied zu dort ist jedoch außer für C^2-C^1 von **12** niemals [3210] nötig, bereits gemischtquadratische Funktionen ([210]) liefern durchweg gute Bestimmtheitsmaße.

Im Versuch, möglichst einfache Anpassungsfunktionen zu finden, um Rückschlüsse auf das Wesen der Abhängigkeit zu ermöglichen, wurde besonderes Augenmerk auf Funktionen mit nur einer Potenz des Abstands, also sogenannte Binome der Form [n0], gelegt und die gemischten Polynome mit vier oder fünf Koeffizienten außer Acht gelassen. Der Erfolg von [210] für sp^3 und [40] für sp^2 führte zu der Vermutung, die Ordnung der günstigsten Anpassungsfunktion könnte allgemein proportional zur Hybridisierung oder zur Bindungsordnung sein. Daher wurde die Polynom-Untersuchung noch um [50] und [60] erweitert.

Die Ergebnisse in Tabelle 6.9 sind nicht völlig eindeutig, doch finden sich die hohen Potenzen [50] und [60] tatsächlich bei Dreifachbindungen gehäuft, außer C^2-C^1 von **11** (Propin) zeigen alle Fälle von $BO = 3$ sehr gute Bestimmtheit bei Regression mit [60], während die Abhängigkeit der ^{13}C -Verschiebungen von den C-C-Einfachbindungsabständen für Butin (**16**) C^2-C^1 und Butadiin (**17**) C^2-C^3 mit [60] ganz schlecht anpassbar ist, im Falle von Propin (**11**) C^2-C^3 allerdings gut. Die Tendenz stärkt also die Variante des Bezugs zur Bindungsordnung. Die Hypothese lautet somit mathematisch formuliert

$$\delta_C(r_{CC}) = a \cdot r_{CC}^n + \delta_0 \quad (6.5)$$

wobei n die Anzahl der Bindungselektronen ist.

Tabelle 6.9. Steigungen m und Krümmungen k der Graphen der ^{13}C -Verschiebungen in Abhängigkeit der C-C-Abstände, sortiert nach Bindungsordnung, Hybridisierung und Oxidationszahl, sowie Bestimmtheitsmaße der Regressionen mit verschiedenen Potenzfunktionen. Für das jeweils einfachste Polynom (in der Reihenfolge [10]<[30]<[40]<[50]<[60]<[210]), dessen R^2 0,999 übersteigt, ist der Wert grau unterlegt.

| Gruppe | BO | Hyb. | OxZ | m | k | R^2 | | | | | |
|-----------------------------------|-----|------|-----|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | | | | | [10] | [210] | [30] | [40] | [50] | [60] |
| 11 C ² -C ³ | 1 | 1 | 0 | 15,91 | 59,37 | 0,98244 | 0,99995 | 0,99257 | 0,99602 | 0,99839 | 0,99970 |
| 16 C ² -C ¹ | 1 | 1 | 0 | 17,86 | -7,63 | 0,99976 | 0,99999 | 0,99616 | 0,99278 | 0,98839 | 0,98303 |
| 17 C ² -C ³ | 1 | 1 | 0 | 6,72 | 107,58 | 0,75273 | 0,99958 | 0,79620 | 0,81658 | 0,83592 | 0,85414 |
| 15 C ² -C ³ | 1 | 2 | 0 | 43,48 | 224,12 | 0,96710 | 1,00000 | 0,98169 | 0,98737 | 0,99197 | 0,99548 |
| 6 C ² -C ³ | 1 | 2 | -1 | 35,57 | 76,78 | 0,99317 | 0,99999 | 0,99904 | 0,99997 | 0,99960 | 0,99797 |
| 9 C ² -C ³ | 1 | 2 | -1 | 11,01 | 151,75 | 0,80435 | 0,99997 | 0,83998 | 0,85654 | 0,87218 | 0,88685 |
| 14 C ² -C ¹ | 1 | 2 | -1 | 22,14 | 105,63 | 0,97166 | 0,99997 | 0,98505 | 0,99012 | 0,99408 | 0,99696 |
| 18 C ² -C ¹ | 1 | 3 | 0 | 208,55 | 134,25 | 0,99946 | 0,99999 | 0,99944 | 0,99782 | 0,99515 | 0,99149 |
| 13 C ² -C ¹ | 1 | 3 | -1 | 112,35 | 262,09 | 0,99308 | 1,00000 | 0,99866 | 0,99981 | 0,99989 | 0,99893 |
| 5 C ² -C ¹ | 1 | 3 | -2 | 45,61 | 272,30 | 0,95636 | 0,99998 | 0,97340 | 0,98031 | 0,98613 | 0,99086 |
| 8 C-C | 1 | 3 | -2 | 60,98 | 177,34 | 0,98928 | 0,99999 | 0,99674 | 0,99883 | 0,99983 | 0,99977 |
| 12 C ² -C ¹ | 1 | 3 | -2 | 2,44 | 288,93 | 0,05251 | 0,99864 | 0,07521 | 0,08781 | 0,10114 | 0,11511 |
| 12 C ² -C ³ | 1 | 3 | -2 | 22,34 | 155,59 | 0,94150 | 0,99996 | 0,96143 | 0,96981 | 0,97710 | 0,98330 |
| 2 C-C | 1 | 3 | -3 | 9,02 | 176,45 | 0,67121 | 0,99977 | 0,71420 | 0,73481 | 0,75469 | 0,77379 |
| 5 C ¹ -C ² | 1 | 3 | -3 | -1,22 | 194,68 | 0,02993 | 0,99998 | 0,01610 | 0,01080 | 0,00658 | 0,00343 |
| 9 C ³ -C ² | 1 | 3 | -3 | 27,30 | 143,20 | 0,96596 | 0,99999 | 0,98082 | 0,98663 | 0,99134 | 0,99496 |
| 11 C ³ -C ² | 1 | 3 | -3 | 74,23 | 224,05 | 0,98847 | 1,00000 | 0,99629 | 0,99856 | 0,99975 | 0,99987 |
| 12 C ¹ -C ² | 1 | 3 | -3 | 13,11 | 149,01 | 0,85808 | 0,99991 | 0,88902 | 0,90308 | 0,91615 | 0,92817 |
| 13 C ¹ -C ² | 1 | 3 | -3 | -7,07 | 224,18 | 0,43732 | 1,00000 | 0,39137 | 0,36893 | 0,34698 | 0,32559 |
| 14 C ¹ -C ² | 1 | 3 | -3 | 29,92 | 154,38 | 0,96704 | 0,99999 | 0,98164 | 0,98731 | 0,99189 | 0,99539 |
| 15 C ³ -C ² | 1 | 3 | -3 | 26,28 | 179,02 | 0,94392 | 1,00000 | 0,96342 | 0,97160 | 0,97869 | 0,98469 |
| 16 C ¹ -C ² | 1 | 3 | -3 | 70,74 | 227,02 | 0,98698 | 0,99999 | 0,99542 | 0,99800 | 0,99949 | 0,99991 |
| 18 C ¹ -C ² | 1 | 3 | -3 | -12,38 | 286,46 | 0,59338 | 0,99989 | 0,54722 | 0,52418 | 0,50132 | 0,47872 |
| 7 C-C | 1,5 | 2 | -1 | 229,43 | 807,46 | 0,98435 | 0,99995 | 0,99451 | 0,99763 | 0,99945 | 1,00000 |
| 10 C ² -C ¹ | 2 | 1 | 0 | 420,90 | 1415,19 | 0,98567 | 0,99993 | 0,99559 | 0,99840 | 0,99981 | 0,99985 |
| 15 C ² -C ¹ | 2 | 2 | 0 | 226,01 | 471,08 | 0,99445 | 0,99998 | 0,99955 | 0,99996 | 0,99898 | 0,99666 |
| 6 C ² -C ¹ | 2 | 2 | -1 | 161,61 | 424,79 | 0,99123 | 1,00000 | 0,99839 | 0,99981 | 0,99982 | 0,99846 |
| 9 C ² -C ¹ | 2 | 2 | -1 | 205,54 | 488,39 | 0,99279 | 0,99997 | 0,99901 | 0,99997 | 0,99954 | 0,99776 |
| 14 C ² -C ³ | 2 | 2 | -1 | 188,15 | 456,63 | 0,99248 | 0,99997 | 0,99889 | 0,99995 | 0,99961 | 0,99792 |
| 3 C-C | 2 | 2 | -2 | 182,42 | 497,77 | 0,99052 | 0,99996 | 0,99806 | 0,99969 | 0,99992 | 0,99879 |
| 6 C ¹ -C ² | 2 | 2 | -2 | 147,06 | 331,25 | 0,99354 | 0,99999 | 0,99928 | 1,00000 | 0,99932 | 0,99730 |
| 9 C ¹ -C ² | 2 | 2 | -2 | 164,86 | 459,06 | 0,99013 | 0,99995 | 0,99788 | 0,99962 | 0,99995 | 0,99892 |
| 10 C ¹ -C ² | 2 | 2 | -2 | 181,71 | 537,19 | 0,98890 | 0,99996 | 0,99730 | 0,99935 | 1,00000 | 0,99928 |
| 15 C ¹ -C ² | 2 | 2 | -2 | 148,11 | 427,65 | 0,98940 | 0,99995 | 0,99754 | 0,99946 | 0,99999 | 0,99915 |
| 11 C ² -C ¹ | 3 | 1 | 0 | 92,88 | 256,66 | 0,98886 | 0,99999 | 0,99822 | 0,99984 | 0,99948 | 0,99723 |
| 16 C ² -C ³ | 3 | 1 | 0 | 108,24 | 403,84 | 0,97982 | 0,99992 | 0,99378 | 0,99774 | 0,99973 | 0,99980 |
| 17 C ² -C ¹ | 3 | 1 | 0 | 96,88 | 324,44 | 0,98373 | 0,99999 | 0,99588 | 0,99892 | 0,99998 | 0,99913 |
| 4 C-C | 3 | 1 | -1 | 102,85 | 428,18 | 0,97499 | 0,99989 | 0,99096 | 0,99593 | 0,99892 | 0,99999 |
| 11 C ¹ -C ² | 3 | 1 | -1 | 118,53 | 578,57 | 0,96571 | 0,99961 | 0,98497 | 0,99163 | 0,99632 | 0,99909 |
| 17 C ¹ -C ² | 3 | 1 | -1 | 75,04 | 289,41 | 0,97853 | 0,99997 | 0,99306 | 0,99730 | 0,99954 | 0,99986 |

Dass sich unter den doppelt gebundenen C auch hinreichende Anpassungen mit [30] und unter den dreifach gebundenen auch solche mit [50] finden, muss nicht unbedingt gegen die These sprechen, denn in vielen dieser Fälle sind die R^2 der jeweils höhergradigen Potenzfunktion noch besser (in Tabelle 6.9 fett hervorgehoben). Auch ist es denkbar, in Gl. 6.5 die Zahl der Bindungselektronen n durch z. B. einen gebrochenzahligen Exponent wie $n^{-1/2}$ zu ersetzen oder mit einem Faktor kleiner eins zu versehen. Dies wurde jedoch nicht überprüft und soll der weiteren Forschung überlassen bleiben.

Das vereinzelte Auftreten einfacher höherer Potenzen unter den einfach gebundenen Kohlenstoffatomen, besonders in **11** und **16**, könnte allerdings auch für eine Variante der Hybridisierungs-These sprechen, in der Form, dass an der variierten Bindung mindestens ein sp-hybridisiertes C beteiligt sein muss, um zu einer [50]- oder [60]-Abhängigkeit zu führen. Dies korrespondiert evtl. mit dem oben diskutierten Effekt der benachbarten Bindung auf die Kohlenstoffsignale der Methylgruppen.

6.4 Wechselwirkung beider Abhängigkeiten

Anhand der drei Beispiele **4** für den 1. Korb sowie **3** und **7** für den 2. Korb wurden die chemischen Verschiebungen nicht nur eindimensional entlang eines variierten Geometrieparameters (C-H oder C-C), sondern zweidimensional für beide Achsen berechnet. So sollten sich eventuelle Beeinflussungen der Variationen untereinander zeigen. Es ist ja denkbar, dass beispielsweise die C-H-Abhängigkeit der ^{13}C -Verschiebungen bei kleinem C-C-Abstand anders aussieht als bei großem.

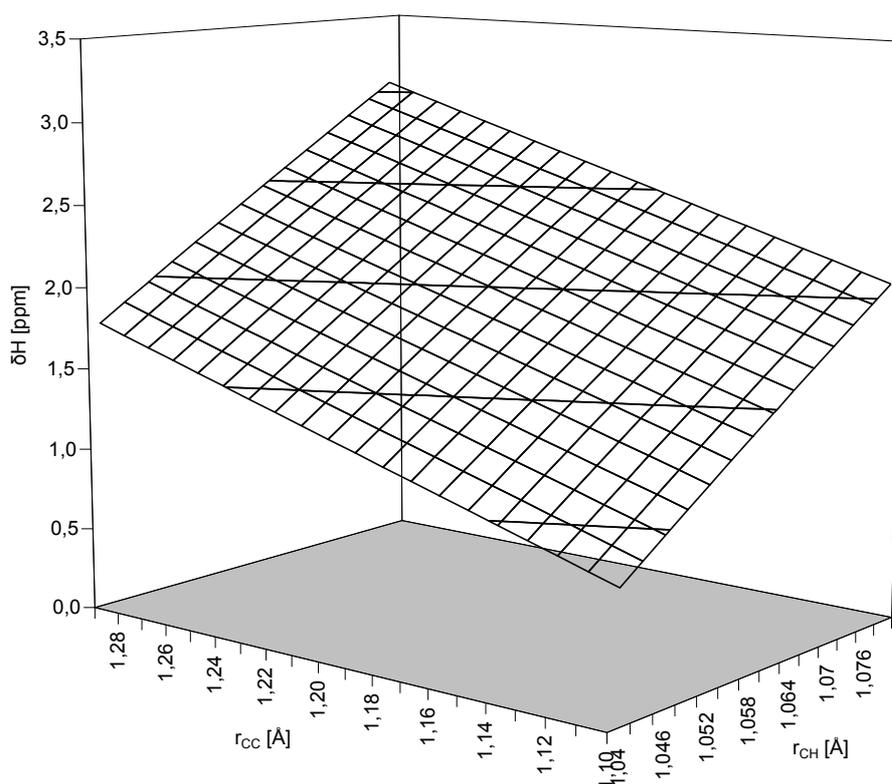


Abbildung 6.17. ^1H -Verschiebung von **4** (1. Korb) abhängig von den Bindungslängen.

Abbildung 6.17 illustriert, dass im Falle der ^1H -Verschiebung von Ethin (**4**) die Effekte der Abstandsvariationen im Wesentlichen voneinander unabhängig sind. Bei kleinem C-C-Abstand (r_{CC}) ist die r_{CH} -Kurve geringfügig steiler als bei großem r_{CC} (Zahlenwerte siehe Tabelle 6.10), aber ähnlich gering gekrümmt. Bei kleinem C-H-Abstand ist die r_{CC} -Kurve genauso linear ($R^2 = 1$) wie bei großem und auch von praktisch gleicher Steigung (m von 5,23 bis 5,17). Anders ausgedrückt ist die Fläche in Abbildung 6.17 in beiden Raumrichtungen gleichmäßig, sie weist keine Wellen, Buckel oder Brüche auf; tatsächlich ist sie in guter Näherung eine Ebene, wie durch die guten linearen Bestimmtheitsmaße dokumentiert wird.

Tabelle 6.10. Steigungen, Bestimmtheitsmaße und Krümmungen der Randkurven der Verschiebungsflächen von 4.

| | r_{CH} -Variation | | r_{CC} -Variation | |
|----------------------------------|---------------------|---------------|---------------------|---------------|
| | min. r_{CC} | max. r_{CC} | min. r_{CH} | max. r_{CH} |
| δH Steigung m von [10] | 33,28 | 32,98 | 5,23 | 5,17 |
| Bestimmtheitsmaß R^2_{lin} | 0,9999 | 0,9999 | 1,0000 | 1,0000 |
| Krümmung k von [210] | -69,15 | -67,09 | 0,00 | 0,24 |
| δC Steigung m von [10] | 8,52 | 1,90 | 114,18 | 112,82 |
| Bestimmtheitsmaß R^2_{lin} | 0,9991 | 0,9897 | 0,9926 | 0,9925 |
| Krümmung k von [210] | 48,40 | 36,13 | 383,24 | 380,53 |

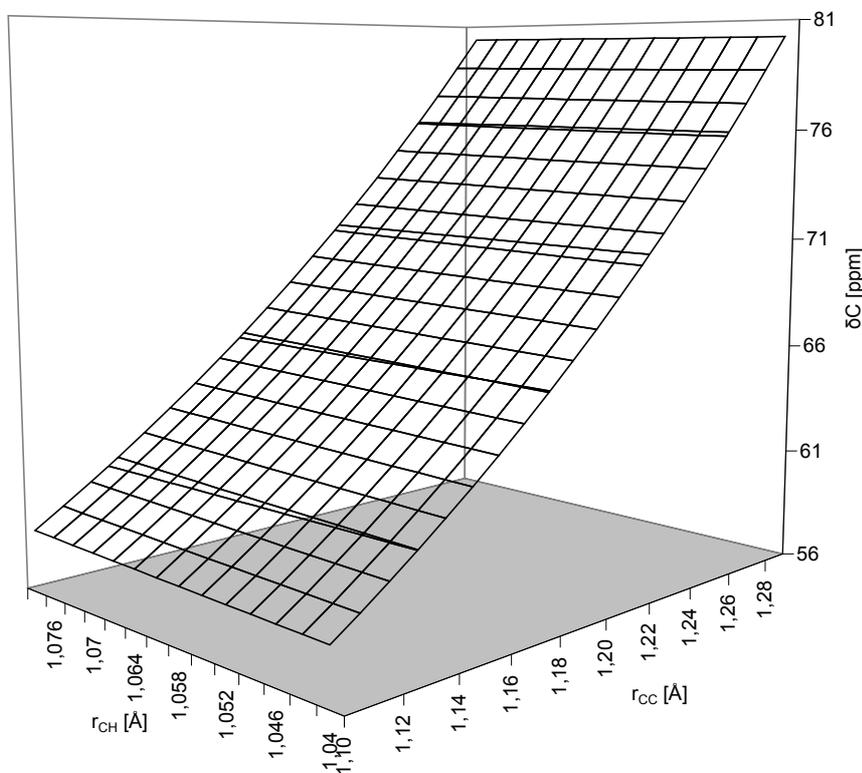


Abbildung 6.18. ^{13}C -Verschiebung von 4 (1. Korb) abhängig von den Bindungslängen.

Auch für die ^{13}C -Verschiebung zeigen sich die Abstandseffekte für 4 in Abbildung 6.18 annähernd unabhängig voneinander. Die r_{CH} -Kurven sind über den ganzen r_{CC} -Bereich linear (R^2 von 0,9991 bis 0,9897, siehe Tabelle 6.10), werden allerdings etwas flacher (m sinkt von 8,52 auf 1,90, was in Relation zur Skala wenig ist). In der anderen Richtung sind die r_{CC} -Kurven für alle r_{CH} ähnlich (k mit 383,24 bis 380,53 fast konstant), d. h., sie bilden eine perfekte Parallelenschar.

Bei Ethen (**3**), berechnet nach dem 2. Korb, d. h. mit HF/6-311G*, sind die in Abbildung 6.19 gezeigten C-H- und C-C-Effekte auf die ^1H -Verschiebung nicht völlig unbeeinflusst voneinander. Bei kleinem r_{CH} ist die r_{CC} -Kurve viel steiler als bei großem (m von 10,82 bis 7,34). Auch in der anderen Richtung werden die r_{CH} -Kurven mit steigendem r_{CC} immer flacher (m von 20,18 bis 14,52). Anders gesagt bestehen die Kurvenscharen beider Variationsachsen nicht aus Parallelen. Erhalten bleibt eine große Ähnlichkeit der Kurven in ihrer optischen Erscheinung; außerdem verlaufen die Formänderungen stetig und monoton, d. h., es treten in der insgesamt leicht sattelförmig gekrümmten Fläche^{xxxi} keine Brüche und überhaupt keine ausgezeichneten Punkte (wie z. B. Sattelpunkte) oder Kanten auf.

Die Fläche der ^{13}C -Verschiebung von **3** in Abbildung 6.20 ist wieder gleichmäßiger. Die Steigungen sind in beiden Richtungen praktisch konstant, die Krümmung nur in r_{CC} -Richtung. Bei Variation der r_{CH} nimmt der Zahlenwert der Krümmung (siehe Tabelle 6.11) stark zu, wenn dies auch in der Grafik subjektiv wenig auffällt.

Tabelle 6.11. Steigungen, Bestimmtheitsmaße und Krümmungen der Randkurven der Verschiebungsflächen von **3**.

| | r_{CH} -Variation | | r_{CC} -Variation | |
|----------------------------------|---------------------|---------------|---------------------|---------------|
| | min. r_{CC} | max. r_{CC} | min. r_{CH} | max. r_{CH} |
| δH Steigung m von [10] | 20,18 | 14,52 | 10,82 | 7,34 |
| Bestimmtheitsmaß R^2_{lin} | 0,9992 | 0,9997 | 0,9894 | 0,9867 |
| Krümmung k von [210] | -26,96 | -12,28 | 31,28 | 23,79 |
| δC Steigung m von [10] | 59,55 | 58,47 | 183,79 | 183,12 |
| Bestimmtheitsmaß R^2_{lin} | 0,9955 | 0,9901 | 0,9906 | 0,9906 |
| Krümmung k von [210] | 183,8 | 268,19 | 499,08 | 497,89 |

xxxi Eine Sattelfläche ist gekennzeichnet durch Krümmungen unterschiedlichen Vorzeichens in den beiden Raumrichtungen, d. h. konvex in der einen, konkav in der anderen.

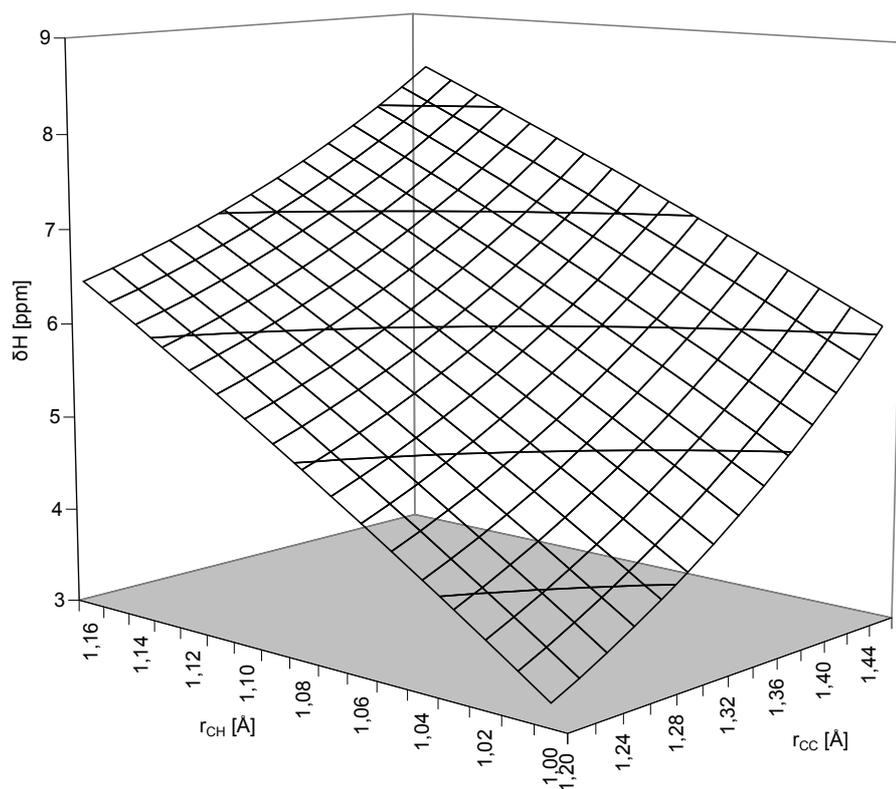


Abbildung 6.19. ^1H -Verschiebung von **3** (2. Korb) abhängig von den Bindungslängen.

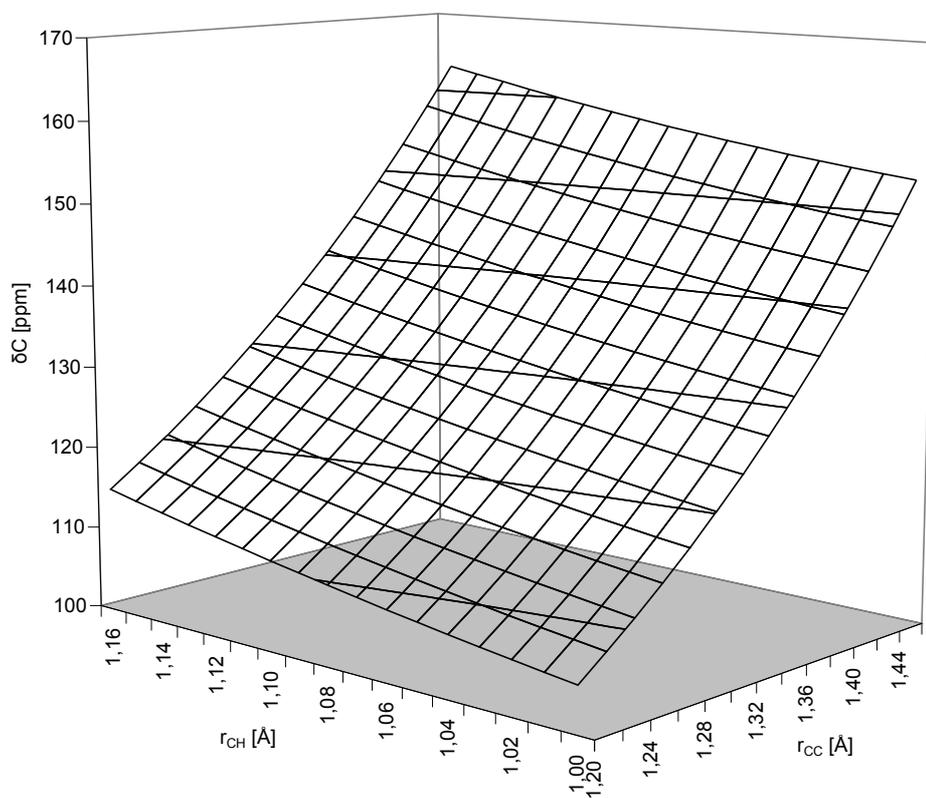


Abbildung 6.20. ^{13}C -Verschiebung von **3** (2. Korb) abhängig von den Bindungslängen.

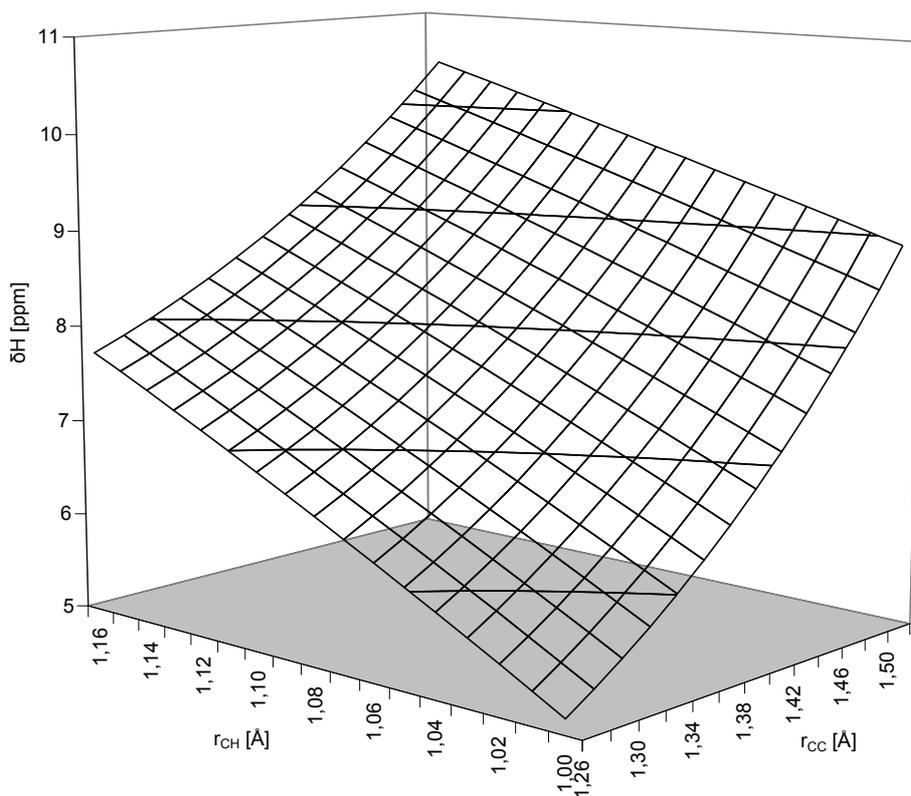


Abbildung 6.21. ^1H -Verschiebung von 7 abhängig von den Bindungslängen.

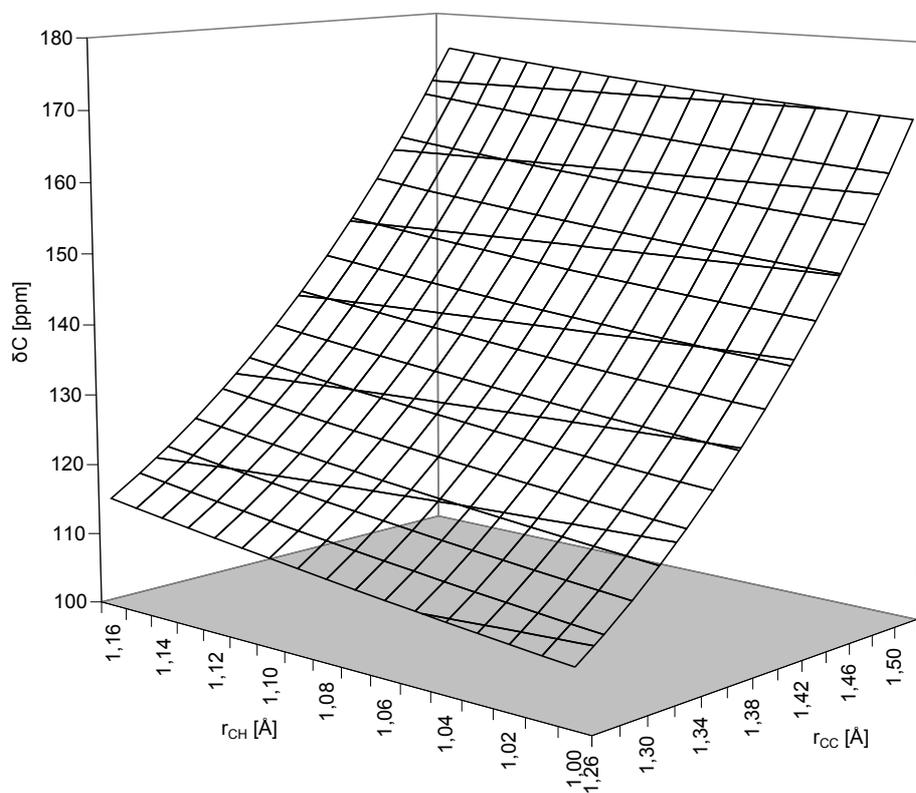


Abbildung 6.22. ^{13}C -Verschiebung von 7 abhängig von den Bindungslängen.

Benzen (**7**) zeigt in den Abbildungen 6.21 und 6.22 ein dem Ethen (**3**) sehr ähnliches Bild. Nach den Zahlenwerten in Tabelle 6.12 nehmen die Steigungen und Krümmungen der ^1H -Verschiebungen in beiden Richtungen leicht ab. Bei den ^{13}C -Verschiebungen verhalten sich die Steigungen etwas abweichend vom Ethen, denn sie nehmen hier in C-C-Richtung sichtlich, in C-H-Richtung geringfügig ab. Der Verlauf der Krümmungen ist **3** wieder ähnlicher, steigt nämlich über die r_{CC} , bleibt über die r_{CH} aber annähernd konstant. Wiederum also zeigen die Flächen keine überraschenden Sprünge, nicht einmal Vorzeichenwechsel (= Nullstellen) in Steigung (= 1. Ableitung) oder Krümmung (= 2. Ableitung), sondern nur stetige Änderungen über die Geometrievariationen.

Tabelle 6.12. Steigungen, Bestimmtheitsmaße und Krümmungen der Randkurven der Verschiebungsflächen von **7**.

| | r_{CH} -Variation | | r_{CC} -Variation | |
|----------------------------------|---------------------|---------------|---------------------|---------------|
| | min. r_{CC} | max. r_{CC} | min. r_{CH} | max. r_{CH} |
| δH Steigung m von [10] | 16,16 | 9,47 | 14,42 | 10,31 |
| Bestimmtheitsmaß R^2_{lin} | 0,9991 | 0,9998 | 0,9878 | 0,9865 |
| Krümmung k von [210] | -21,66 | -5,66 | 44,72 | 33,67 |
| δC Steigung m von [10] | 46,47 | 33,01 | 234,55 | 226,21 |
| Bestimmtheitsmaß R^2_{lin} | 0,9973 | 0,9858 | 0,9851 | 0,9838 |
| Krümmung k von [210] | 110,37 | 181,97 | 804,27 | 809,60 |

6.5 Winkelabhängigkeit

Der Einfluss von Bindungswinkeländerungen auf die berechneten chemischen Verschiebungen wurde zunächst im Rahmen des 1. Korbs gleichzeitig mit der Abstandsabhängigkeit untersucht. Dazu wurden drei Beispiele gewählt: die C-C-H-Winkel von Ethan (**2**) und Ethen (**3**) sowie der C-C-C-Winkel von Propan (**5**). Die C-C-H-Winkel stehen wie erwähnt über

$$CCH_{Ethan} = 180 - \sin^{-1} \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \sin \left(\frac{HCH_{Ethan}}{2} \right) \right) = 111,55^\circ \quad (6.6)$$

und

$$CCH_{Ethen} = 180 - \frac{HCH_{Ethen}}{2} = 121,32^\circ \quad (6.7)$$

in Beziehung zu den in der Literatur gängigen H-C-H-Winkeln (siehe Tabelle 3.1).

Wie bei den Abstandsvariationen des 1. Korbs wurden diese Winkel in gleichmäßigen Schritten variiert, wobei symmetrische Bereiche von $\pm 5^\circ$ für die CCH und $\pm 10^\circ$ für den CCC um den experimentellen bzw. extrapolierten Wert als Mittelpunkt gewählt wurden (siehe Tabelle 6.1). Alle anderen Geometrieparameter wurden auf ihrem experimentellen bzw. extrapolierten Wert (Tabelle 3.1) konstant gehalten.

In den Resultaten dieser Auswahl war jedoch wenig Systematik erkennbar. Aus diesem Grund wurde auf die Fortführung dieser Untersuchung im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet. Zu einer eventuell erfolgreichen Erforschung der Winkelabhängigkeit sollte auf jeden Fall die Beziehung zwischen Abstands- und Winkelvariationen aufgeklärt werden. Abstände und Winkel können nämlich über sterische Effekte der betroffenen Gruppen miteinander in Wechselwirkung treten.^{xxxii}

Rückblickend, mit der Erfahrung aus der eingehenden Untersuchung der Abstandsabhängigkeit, lässt sich allerdings vermuten, dass ein Grund für das unbefriedigende Erscheinungsbild der Winkelvariationen darin liegen mag, dass Äpfel und Birnen verglichen wurden, denn die Winkel sind von ganz unterschiedlicher Art. Eine Betrachtung gleichartiger Winkel, etwa nur C-C-H-Winkel an Methylgruppen, dies natürlich aus der größeren Auswahl des 2. Korbs, würde möglicherweise interpretierbare Gemeinsamkeiten aufzeigen.

Nichtsdestotrotz sollen die Ergebnisse der Winkelvariationen nicht unterschlagen werden, wenn sie auch ohne eingehende Interpretation bleiben. In Abbildung 6.23 sind die chemischen Verschiebungen von **2** gegen den C-C-H-Winkel aufgetragen. Erkennbar ist die

^{xxxii} Allgemein können Abstände und Winkel auch linear abhängig sein. Dies tritt jedoch bei den verwendeten internen Koordinaten (siehe Anhang) nicht auf.

eher geringe Empfindlichkeit der Verschiebungen gegenüber Winkeländerungen von etwa $0,8 \text{ ppm}/^\circ$ bei ^{13}C und $0,06 \text{ ppm}/^\circ$ bei ^1H . Im Falle von **3** (Abbildung 6.24) sind diese „Steigungen“ noch etwas größer: $1,4 \text{ ppm}/^\circ$ und $0,09 \text{ ppm}/^\circ$. Von den vier Kurven verhält sich nur δC von **3** annähernd linear mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,9984$, bei den anderen ist keine lineare Anpassung möglich. In den Abbildungen gezeigt sind gemischtquadratische Ausgleichskurven.

Besonders an den Kurven zu **5** in Abbildung 6.25 wird die Schwierigkeit der Interpretation deutlich. Während δH^i und δH^o beide einen konvexen und relativ flachen Verlauf zeigen, der sich quadratisch anpassen lässt, weist δH^2 wechselnde Krümmung auf und ist damit nur durch ein Polynom dritten Grades interpolierbar. Ebenso unterschiedlich verhalten sich die Kurven der ^{13}C -Verschiebungen, δC^i konvex und quadratisch, δC^2 stark konkav und kubisch.

Tabelle 6.13: Empfindlichkeiten (Steigungen) der chemischen Verschiebungen von 5 bei Abweichungen des CCC-Winkels von $\pm 1^\circ$ vom experimentellen Wert.

| | Steigung [ppm/°] |
|--------------|---------------------|
| δC^1 | -0,34 |
| δC^2 | -0,21 |
| δH^i | -0,004 |
| δH^o | 0,003 |
| δH^2 | -0,024 |

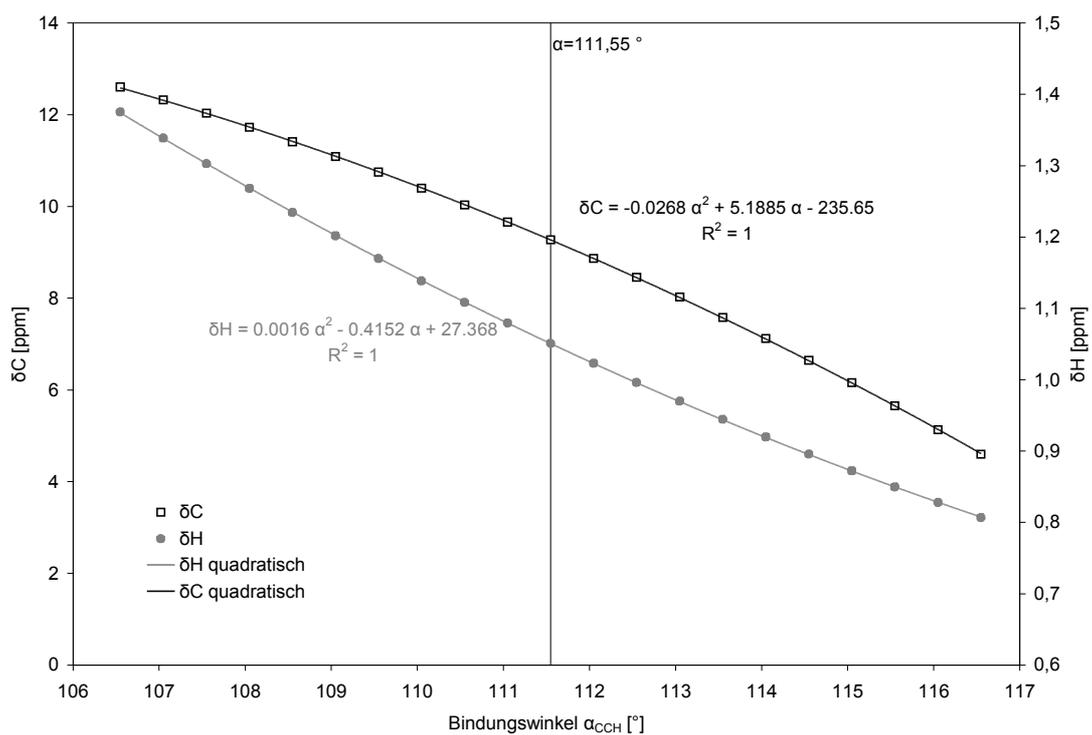


Abbildung 6.23. Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen von **2** vom C-C-H-Winkel. Angegeben sind Gleichungen und Bestimmtheitsmaße der Ausgleichskurven.

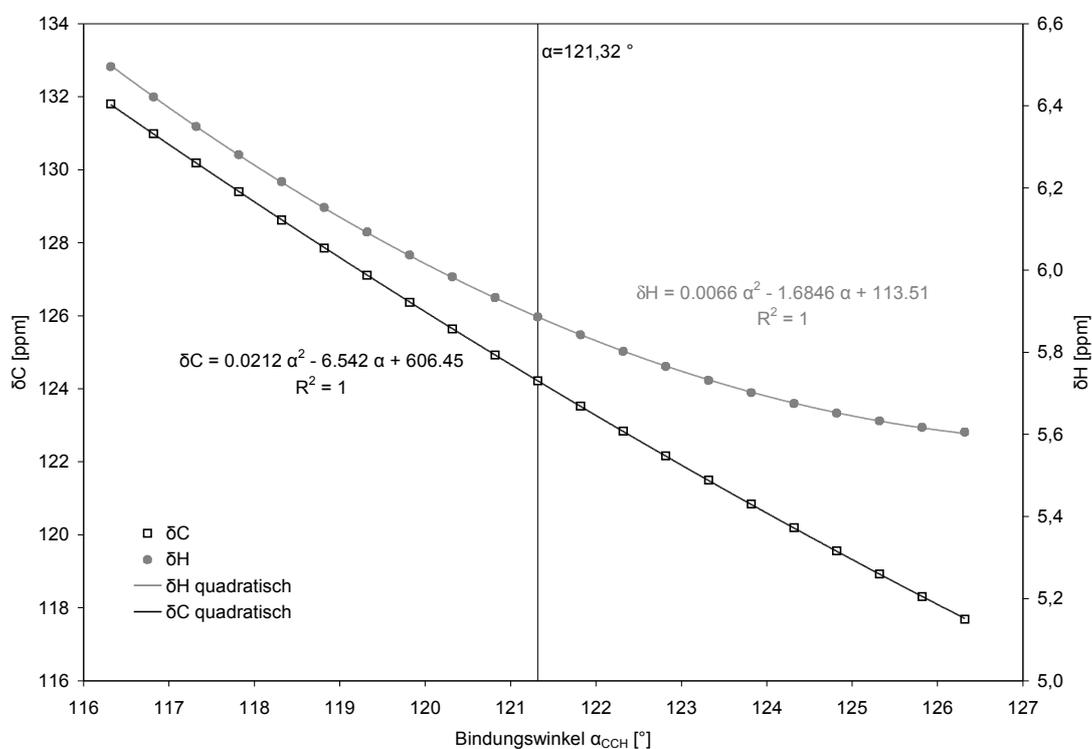


Abbildung 6.24. Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen von **3** vom C-C-H-Winkel. Angegeben sind wiederum Gleichungen und Bestimmtheitsmaße der Ausgleichskurven.

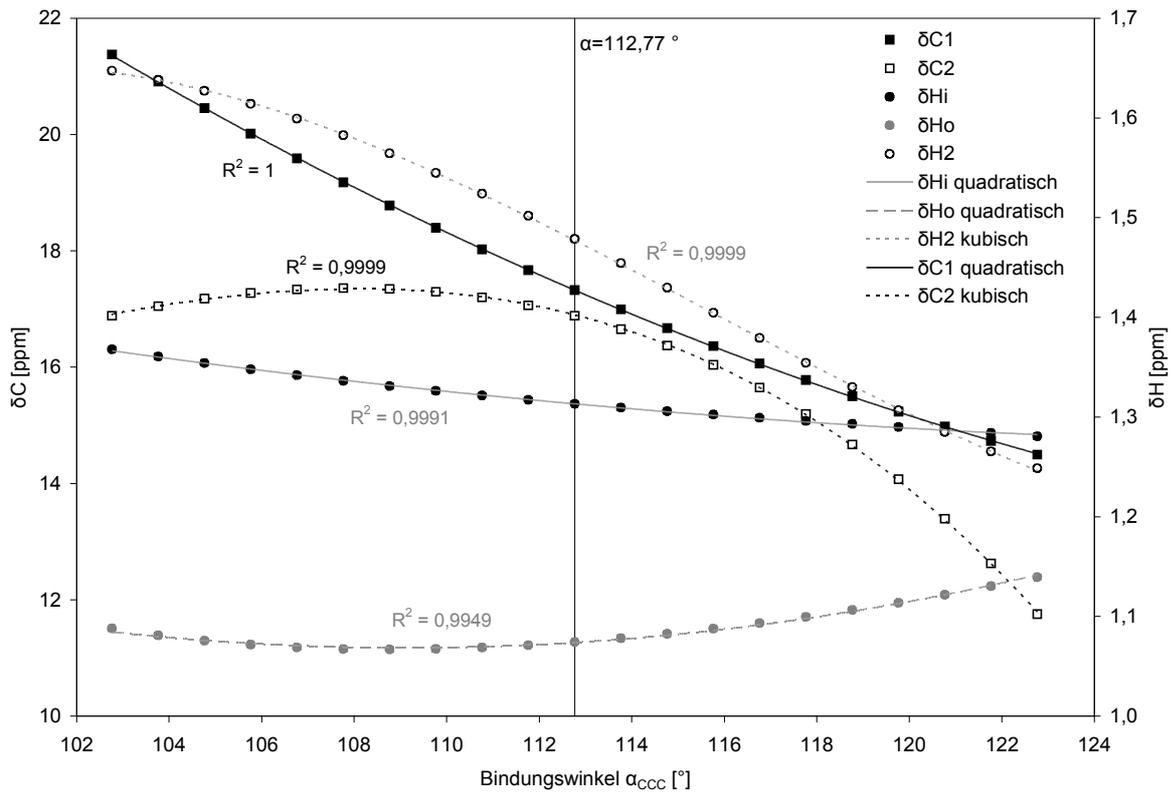


Abbildung 6.25. Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen von **5** vom C-C-C-Winkel. Hier sind nur die Bestimmtheitsmaße der Ausgleichskurven angegeben sowie in der Legende der Grad des Anpassungspolynoms.

6.6 Zusammenhang der Geometrieviationen mit Schwingungen

Zu den Befunden der letzten Abschnitte gehört, dass die chemischen Verschiebungen im Verlauf der Variation eines Geometrieparameters meistens kein Minimum zeigen und dass die berechneten Verschiebungen bei experimentellen (oder auch optimierten) Geometrien nicht mit den experimentellen Verschiebungen zusammenfallen. Allein durch die verschiedenen Distanzparameter wie r_g , r_α^0 aus der Elektronenbeugung (ED), r_0 , r_s , r_z aus der Mikrowellenspektroskopie (MW) an Gasen^[113] oder auch die Distanzen aus der Neutronen- und Röntgenbeugung (ND, XD) an Kristallen wird ein gewisser Bereich von Verschiebungen abgedeckt. Die Definition dieser verschiedenen Größen berücksichtigt bzw. beinhaltet nun in unterschiedlicher Weise Molekülschwingungen, insbesondere die Nullpunktsschwingung^{xxxiii} in harmonischer Näherung (r_α^0 , r_z) oder mit Anharmonizitätskorrekturen (r_e). Es liegt daher nahe, die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von Schwingungen (siehe Abschnitt 3.4.3) in diesem Umfeld zu untersuchen. Dies soll hier in der einfachen Weise geschehen, dass die bereits berechneten Abhängigkeiten von Bindungsdistanzen in Bezug gesetzt werden mit den Auslenkungen auf den Nullpunktsniveaus der totalsymmetrischen Valenzschwingungen der betreffenden Bindungen. Dadurch ist eine Abschätzung der Größe des Schwingungseffekts möglich, jedoch keine exaktere Berechnung der chemischen Verschiebungen. Ein verfeinerter Ansatz ist die VMF-Methode („vibration mode following“) von Dransfeld,^[114] der die Berechnung von Nullpunktsschwingungskorrekturen ermöglicht. Eingehendere Betrachtungen der Schwingungskorrekturen wurden z. B. von Auer et al.,^[115] Raynes et al.^[116] und Ruud et al.^[84] angestellt.

Um die Schwingungsfrequenzen und daraus die Nullpunktsenergien zu erhalten, wurden für alle Moleküle nochmals Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen mittels HF/6-311G* (um Konsistenz mit den NMR-Rechnungen zu gewährleisten) ausgeführt. Eine Tabelle der erhaltenen Gesamtenergien sowie aller Normalmoden mit den zugehörigen Wellenzahlen aller Moleküle findet sich im Anhang (Abschnitt 8.3). Da viele dieser Schwingungen nur schwer zu lokalisieren, d. h. einzelnen Bindungsabständen zuzuordnen sind, wurde die Untersuchung auf die hochsymmetrischen Moleküle **1-4**, **7**, **8**, **10** und **18** beschränkt, die nur je einen Typ von C-H- und C-C-Bindungen aufweisen.

xxxiii Unter den hier relevanten Bedingungen (absoluter Nullpunkt bis Raumtemperatur) sind gewöhnlich keine Schwingungen außer den nach Heisenberg immer vorhandenen Nullpunktsschwingungen angeregt.

Aus den von GAUSSIAN gelieferten Wellenzahlen der Schwingungen errechnen sich nach

$$E_{vib} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (6.8)$$

mit

$$h \cdot c = 219474,6306 E_h \cdot cm \quad (6.9)$$

die Schwingungsenergien E_{vib} in Hartree (E_h), d. h. die Abstände der Schwingungsniveaus in harmonischer Näherung. Die Nullpunktsenergien E_0 sind dann

$$E_0 = E_{opt} + \frac{1}{2} E_{vib} \quad (6.10)$$

mit E_{opt} als der Gleichgewichtsenergie aus der Geometrieoptimierung.

Die Minimal- und Maximalabstände während der Schwingungen und ihre Differenzen, die Auslenkungen Δr , wurden nicht direkt aus den Energien (mithilfe der Kraftkonstanten k und reduzierten Massen μ) errechnet, da diese auf einer harmonischen Näherung beruhen, sondern als Schnittpunkte der Geraden $E = E_0$ mit den anharmonischen Energiekurven. Diese wurden in für den beabsichtigten Zweck ausreichender Genauigkeit durch Anpassung der Energiewerte aus den Geometrievariationen mit Polynomen dritten Grades^{xxxiv} erhalten, beispielsweise für die C-H-Variation an Ethan

$$E = -7,5025517 r_{CH}^3 + 28,4992737 r_{CH}^2 - 35,3487477 r_{CH} - 64,8565980 \quad (6.11)$$

Die Abstandswerte der Schnittpunkte^{xxxv} wurden wiederum in die ebenfalls durch Anpassung erhaltenen Kurvengleichungen der entsprechenden chemischen Verschiebungen eingesetzt und so Verschiebungsintervalle bestimmt, d. h. Intervalle, die die chemische Verschiebung theoretisch während der Schwingung zwischen Minimal- und Maximalabstand überstreicht. Theoretisch daher, da ja im Experiment nur ein Verschiebungswert beobachtet wird, der den Mittelwert für die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit darstellt.

xxxiv Zwar lässt sich das anharmonische Potential im Ganzen nur unvollkommen mit kubischen Funktionen beschreiben, vor allem das Verhalten bei großen Abständen (Dissoziation) wird falsch wiedergegeben, innerhalb des betrachteten Abstandsbereichs sind sie jedoch sehr gute Näherungen. Polynome fünften oder höheren Grades hätten die hinderliche Eigenschaft, nur in Spezialfällen lösbar zu sein.

xxxv Bei Polynomen dritten Grades prinzipiell drei. Hier interessieren jedoch nur die ersten zwei, die innerhalb des betrachteten Abstandsbereichs der Geometrievariationen liegen. Die dritten Schnittpunkte bei deutlich größeren Abständen resultieren aus der unvollkommenen Näherung der tatsächlichen Potentialkurven (siehe vorige Fußnote).

Abbildung 6.26 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen Abstandsintervall Δr und Verschiebungsintervall $\Delta\delta$ am Beispiel der ^1H -Verschiebung von Methan (1). Erkennbar bewirkt bereits die Auslenkung durch die Nullpunktsschwingung eine geradezu gewaltige Differenz in der chemischen Verschiebung. Auch die geringen Unterschiede verschiedener experimenteller Abstände, die hier und bei allen Molekülen innerhalb des Abstandsintervalls der Nullpunktsschwingung liegen, resultieren in deutlich unterschiedlichen Verschiebungen. Ob sich allerdings ein anderer Abstandstyp als r_e besser zur NMR-Rechnung eignet, ist nicht eindeutig zu sagen, da u. a. einige experimentelle Verschiebungen sogar außerhalb des durch die Nullpunktsschwingung aufgespannten Verschiebungsintervalls liegen.

Weitere Diagramme dieses Typs, d. h. $\Delta\delta_{\text{H}}$ versus Δr_{CH} , seien im Sinne kompakter Darstellung nicht gezeigt. Für die Abhängigkeit der ^{13}C -Verschiebungsintervalle ($\Delta\delta_{\text{C}}$ gegen Δr_{CH}) steht als Beispiel Abbildung 6.27 mit der Valenzschwingung von Ethan (2). Sämtliche für C-H-Streckschwingungen berechnete Intervalle sind in Tabelle 6.14 aufgeführt.

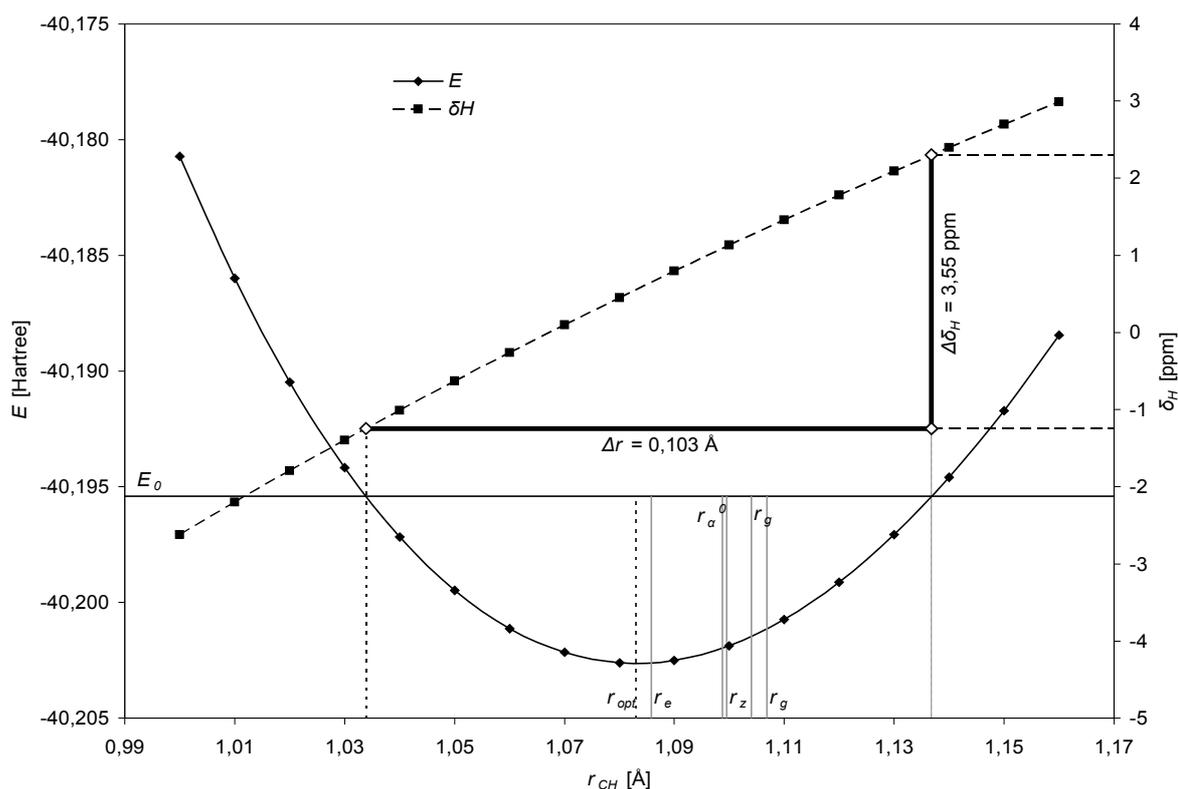


Abbildung 6.26: Gesamtenergie (linke Skala) und Wasserstoff-Verschiebung (rechte Skala) von Methan (1) abhängig vom C-H-Abstand. Abstands- und Verschiebungsintervalle Δr und $\Delta\delta$ für die symmetrische C-H-Streckschwingung. Eingezeichnet sind außerdem die Nullpunktsschwingung E_0 , der optimierte C-H-Abstand r_{opt} sowie einige experimentelle Abstände.

Tabelle 6.14: Gesamtenergien nach Geometrieoptimierung (E_{opt}), Wellenzahlen ($\tilde{\nu}$), Energien (E_{vib}) und Nullpunktenergien (E_0) der totalsymmetrischen C-H-Valenzschwingungen sowie daraus ermittelte Abstands- und Verschiebungsintervalle.

| Molekül | E_{opt} [Hartree] | $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] | E_{vib} [Hartree] | E_0 [Hartree] | Δr [Å] | $\Delta\delta_H$ [ppm] | $\Delta\delta_C$ [ppm] |
|---------|------------------------|--------------------------------------|------------------------|--------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1 | -40,2026372 | 3168,6169 | 0,0144373 | -40,1954186 | 0,1029 | 3,55 | 20,75 |
| 2 | -79,2428298 | 3181,0856 | 0,0144941 | -79,2355828 | 0,0848 | 2,87 | 18,18 |
| 3 | -78,0474750 | 3308,3199 | 0,0150738 | -78,0399381 | 0,1012 | 1,79 | 5,94 |
| 4 | -76,8351439 | 3686,3768 | 0,0167964 | -76,8267457 | 0,1297 | 4,37 | 0,16 |
| 7 | -230,7431421 | 3367,9365 | 0,0153454 | -230,7354693 | 0,0824 | 1,10 | 3,21 |
| 8 | -117,0783335 | 3290,7630 | 0,0149938 | -117,0708366 | 0,0840 | 2,83 | 12,48 |
| 10 | -115,8840788 | 3296,4452 | 0,0150197 | -115,8765690 | 0,0991 | 2,24 | 8,07 |
| 18 | -196,3682258 | 3180,4475 | 0,0144912 | -196,3609802 | 0,0587 | 1,86 | 11,22 |

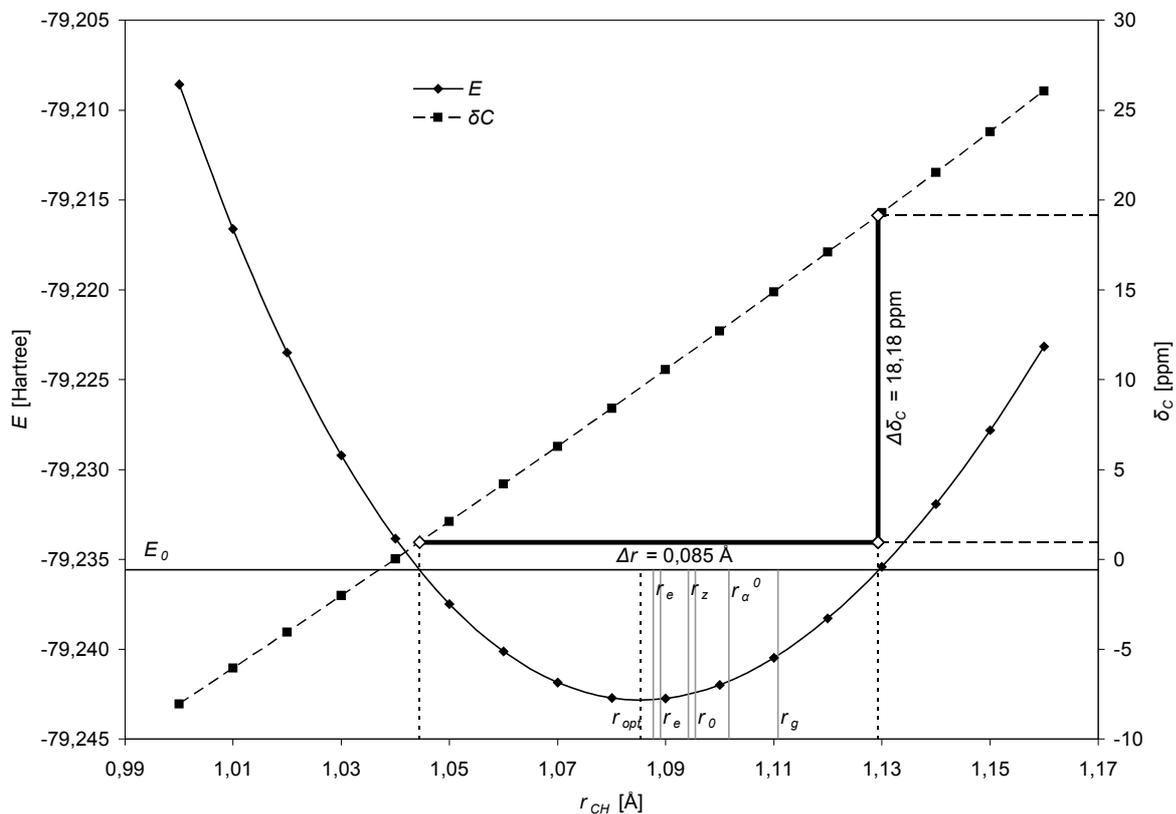


Abbildung 6.27: Gesamtenergie und Kohlenstoff-Verschiebung von Ethan (2) in Abhängigkeit vom C-H-Abstand. Abstands- und Verschiebungsintervalle für die symmetrische C-H-Streckschwingung. Skalen und Details analog Abbildung 6.26.

Leider lässt sich in den Verschiebungsintervallen der Tabelle 6.14 kein durchgängiges Muster erkennen. Während im Wasserstoff-Fall ($\Delta\delta_H$) noch alle Werte wenigstens von gleicher Größenordnung sind, ist dies bei den Kohlenstoff-Intervallen nicht der Fall. Hier

lassen sich die Substanzklassen bzw. C-C-Bindungstypen unterscheiden; die gesättigten **1**, **2**, **8** und **18** weisen hohe Werte auf, die doppelt gebundenen **3**, **7** und **10** mittlere und **4** mit Dreifachbindung eine ganz geringe Verschiebungsänderung bei der Nullpunktsschwingung. Die Hoffnung, dass diese Bindungstypenabhängigkeit der Verschiebungsänderung durch den Bezug auf die ebenfalls bindungstypenabhängige Schwingung verschwindet, erfüllt sich nicht. Für einen solchen Effekt müssten deutliche Unterschiede in den Schwingungsamplituden Δr vorliegen, was, wie in Tabelle 6.14 ersichtlich, nicht der Fall ist.

Die berechneten Daten der C-C-Streckschwingungen der gewählten Moleküle (natürlich ohne Methan) und die resultierenden Verschiebungsdifferenzen listet Tabelle 6.15. Als Beispiel der beiden möglichen Abhängigkeiten ist wiederum Ethan (**2**) mit den Diagrammen 6.28 und 6.29 vertreten.

Tabelle 6.15: Wellenzahlen ($\tilde{\nu}$), Energien (E_{vib}) und Nullpunktsenergien (E_0) der totalsymmetrischen C-C-Valenzschwingungen sowie daraus ermittelte Abstands- und Verschiebungsintervalle. Die zugrunde liegenden Gesamtenergien finden sich in Tabelle 6.14.

| Molekül | $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] | E_{vib} [Hartree] | E_0 [Hartree] | Δr [Å] | $\Delta\delta_H$ [ppm] | $\Delta\delta_C$ [ppm] |
|-----------|--------------------------------------|------------------------|--------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|
| 2 | 1055,0290 | 0,0048071 | -79,2404263 | 0,1295 | -0,04 | 1,19 |
| 3 | 1832,3350 | 0,0083487 | -78,0433007 | 0,1123 | 0,96 | 19,71 |
| 4 | 2213,9463 | 0,0100875 | -76,8301002 | 0,0938 | 0,56 | 8,87 |
| 7 | 1073,7291 | 0,0048923 | -230,7406959 | 0,0411 | 0,49 | 9,14 |
| 8 | 1290,3127 | 0,0058791 | -117,0753940 | 0,0831 | 0,19 | 4,68 |
| 10 | 1176,6606 | 0,0053613 | -115,8813982 | 0,0615 | 0,46 | 9,97 |
| 18 | 772,6867 | 0,0035206 | -196,3664655 | 0,0332 | 0,04 | -0,42 |

Nach der allgemein schwachen Abhängigkeit der ¹H-Verschiebungen vom C-C-Abstand (siehe Abschnitt 6.3.1) ist es keine Überraschung, dass auch die Verschiebungsänderungen durch die C-C-Schwingungen eher gering ausfallen. Wie schon so oft lassen sich die gesättigten von den doppelbindungshaltigen Molekülen unterscheiden. Bei **2**, **8** und **18** ist $\Delta\delta_H$ verschwindend klein, bei Ersterem sogar negativ.

Die ¹³C-Verschiebungsintervalle $\Delta\delta_C$ sind zwar erwartungsgemäß stärker ausgeprägt, zeigen allerdings weder Gleichförmigkeit (der Effekt ginge in diesem Fall rein auf die Auslenkung zurück) noch einen bestimmten Verlauf.

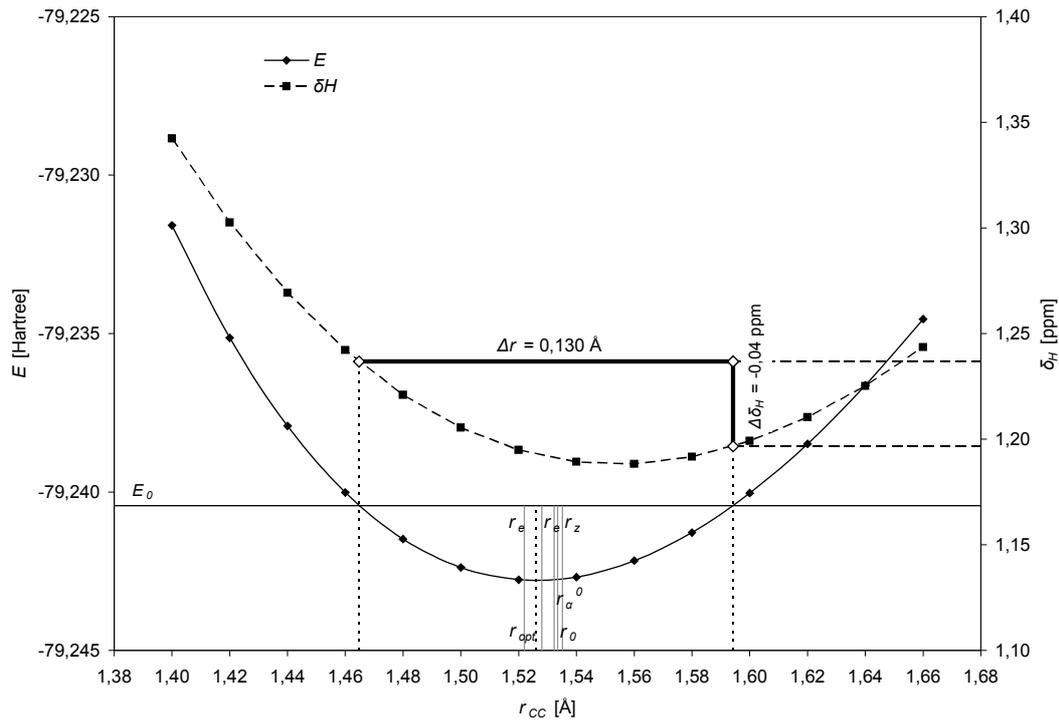


Abbildung 6.28: Gesamtenergie und Wasserstoff-Verschiebung von Ethan (2) abhängig vom C-C-Abstand. Abstands- und Verschiebungsintervalle für die symm. C-C-Streckschwingung.

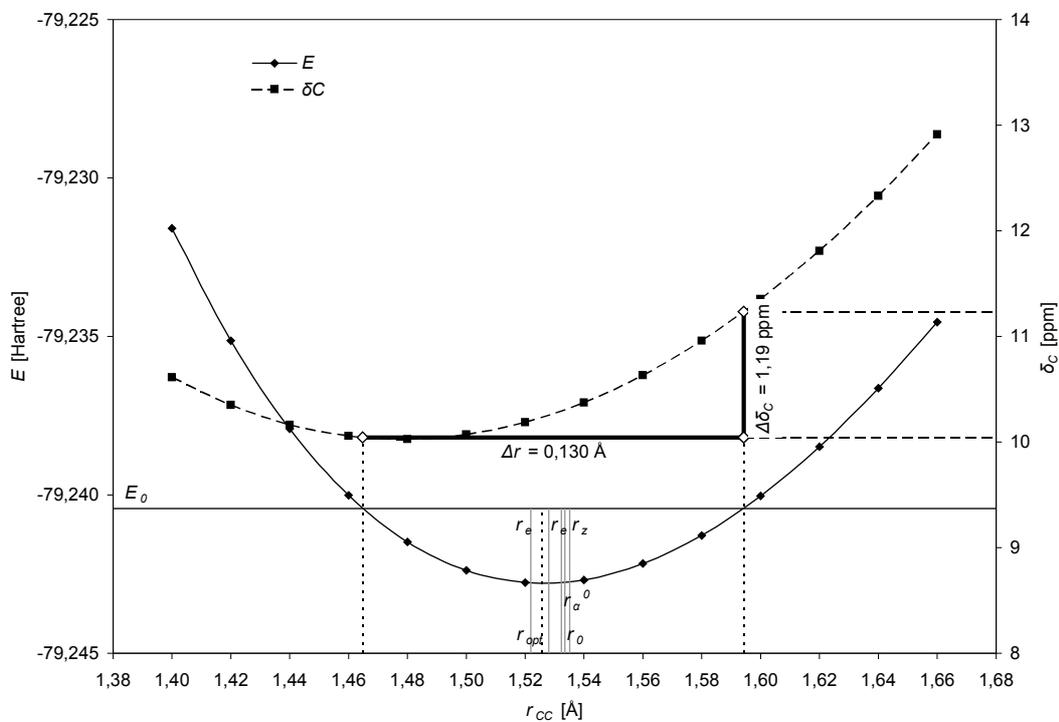


Abbildung 6.29: Gesamtenergie und Abstandsintervall wie in Abbildung 6.28. Verschiebung und Verschiebungsintervall jedoch für Kohlenstoff.

7 Zusammenfassung

7.1 Methoden- und Basissatzabhängigkeit

Für sieben kleine Kohlenwasserstoffe wurden auf Grundlage experimenteller Geometrien mit der GIAO-Methode auf den theoretischen Niveaus HF, MP2 und B3LYP mit bis zu 27 verschiedenen Pople- und Dunning-Basissätzen absolute Abschirmungen und relative chemische Verschiebungen berechnet und deren Methoden- und Basissatzabhängigkeit statistisch untersucht.

Die berechneten Abschirmungen weisen in allen Methoden sowohl für ^1H als auch für ^{13}C starke, für alle Moleküle ähnlich verlaufende Basissatzabhängigkeiten auf, die abgesehen von den Minimalbasen hauptsächlich auf die An- oder Abwesenheit von Polarisationsfunktionen zurückgehen. Bei ^{13}C sind auch die 6-31G- und 6-311G-Reihen wertmäßig deutlich voneinander separiert. Diffuse Funktionen sind dagegen praktisch ohne Auswirkung.

Zur Auswertung wurden lineare Regressionen sowohl mit experimentellen Literaturwerten σ_0 als auch mit daraus abgeleiteten schwingungskorrigierten Werten σ_e durchgeführt und fünf statistische Kenngrößen betrachtet. Die mittleren absoluten Abweichungen $\Delta\sigma$ berechneter Abschirmungen von experimentellen Werten eignen sich trotz oder gerade wegen ihrer simplen Ableitung gut als Qualitätskriterium. Die Präzisionsindikatoren R und s , die immer (anti)parallel laufen, zeigen durchweg gute Werte und sind daher wenig geeignet zur Differenzierung verschiedener Basissätze. Die Steigung m ist als Indikator der Genauigkeit sehr wertvoll, doch der Achsenabschnitt b ist aufgrund seines uneinheitlichen Verhaltens als Qualitätskriterium kaum brauchbar. Um einen besseren Überblick zu erhalten, wurden die Indikatorwerte nach ihrer Rangfolge beziffert, sowie sortiert grafisch aufgetragen und die Basissätze visuell gruppiert. Es ergaben sich für experimentelle und korrigierte NMR-Werte unterschiedliche Bilder. Die statistischen Resultate sind meist für Letztere besser und systematischer, was den Vorteil der Schwingungskorrektur unterstreicht.

Methoden

Im ^1H -Fall liefert B3LYP im Einklang mit Cheeseman et al.^[67] die geringsten Abweichungen von experimentellen Werten, gefolgt von MP2 und HF. Die präziseste Methode ist MP2 vor B3LYP und mit deutlichem Abstand zu HF. Auch in der Genauigkeit ist MP2 überlegen. Mit Schwingungskorrektur halbieren sich die Abweichungen annähernd und MP2 überholt B3LYP diesbezüglich, während Steigungen nach wie vor in der Reihe HF < B3LYP < MP2 besser werden.

Im ^{13}C -Fall sind die Abweichungen am kleinsten bei HF und viel größer bei MP2, welches jedoch durch Korrektur des Schwingungseffekts deutlich aufholt. Außerdem ergibt HF die genauesten Steigungen. Die MP2-Berechnungen liefern die höchste Präzision und alle Regressionsparameter folgen den gleichen Trends.

Basissätze

Minimalbasen und 3-21G sind erwartungsgemäß untauglich, doch sucht man innerhalb der untersuchten Methoden den besten der verbleibenden Basissätze, erhält man je nach betrachtetem Kern, je nach berücksichtigter Kenngröße und je nach referenziertem Experimentalwert unterschiedliche Ergebnisse. Tabelle 7.1 gibt eine kleine Zusammenstellung:

Tabelle 7.1: Zusammenstellung divergierender Ergebnisse der Basissatzabhängigkeit.

| Referenz | Kern | Methode | Abweichung | Präzision | Genauigkeit |
|------------|-----------------|---------|-------------|-------------|-------------|
| σ_0 | ^1H | HF | aug-cc-pV5Z | 6-311++G* | 6-31G* |
| | | MP2 | cc-pVQZ | aug-cc-pVDZ | 6-31G* |
| | | B3LYP | aug-cc-pV5Z | 6-311G* | 6-31G* |
| | ^{13}C | HF | 6-311++G* | aug-cc-pVTZ | aug-cc-pVDZ |
| | | MP2 | cc-pVQZ | 6-311G* | aug-cc-pVTZ |
| | | B3LYP | 6-311G | aug-cc-pVTZ | aug-cc-pVDZ |
| σ_e | ^1H | HF | aug-cc-pV5Z | 6-311G* | 6-311G* |
| | | MP2 | cc-pVQZ | 6-311G** | 6-311++G** |
| | | B3LYP | cc-pV5Z | 6-311G* | 6-311G* |
| | ^{13}C | HF | 6-311G* | aug-cc-pVDZ | 6-31++G** |
| | | MP2 | cc-pVQZ | 6-311G | cc-pVTZ |
| | | B3LYP | aug-cc-pVDZ | aug-cc-pVTZ | aug-cc-pVDZ |

Diese Resultate einheitlich zu beschreiben ist nicht einfach. Zunächst muss man dazu die verschiedenen Kenngrößen nach ihrer Bedeutung gewichten, dann auch zweite und weitere, möglicherweise kaum abweichende Platzierungen berücksichtigen, dabei Trends durch Basis-satzeigenschaften identifizieren, zuletzt Mittelwerte bilden:

Tabelle 7.2: Zusammenstellung der besten Basissätze nach den $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Mittelwerten.

| Methode | Abweichung | Präzision | Genauigkeit |
|---------|-------------|-----------|-------------|
| HF | aug-cc-pVTZ | 6-311G* | 6-31G** |
| MP2 | cc-pVQZ | 6-311G* | cc-pVTZ |
| B3LYP | aug-cc-pVDZ | 6-311G* | cc-pVDZ |

Empfehlenswert zur Berechnung absoluter Abschirmungen ist auf jeden Fall die Berücksichtigung des Nullpunktsschwingungseffekts, sodann der Einsatz von MP2 mit einem möglichst großen Dunning-Basissatz. Höchste Genauigkeit wird allerdings bereits mit triple-zeta-Basissätzen erzielt. Ist MP2 zu aufwendig, ist B3LYP meist HF überlegen, wobei 6-311G* mit geringem Aufwand recht gute Resultate liefert, Dunning-Basissätze größer als DZ aber zu ungenau sind.

Durch Bildung relativer chemischer Verschiebungen lässt sich ein Großteil der Abweichung der Abschirmungen eliminieren. Dann wird auch HF mit 6-311G* zur brauchbaren Methode. Noch bessere Resultate erhält man mit Methan als Standard anstelle von TMS; die Abweichungen sinken dann auf circa 0,1 ppm für ^1H .

In allen Fällen sind für höchste statistische Qualität ^1H und ^{13}C getrennt mit unterschiedlichen Basissätzen zu berechnen.

Eine kurze statistische Untersuchung mit Berechnungen auf Basis optimierter Geometrien legt nahe, dass diese experimentellen Geometrien überlegen sind, höchstwahrscheinlich aufgrund ihrer gleichmäßigeren Qualität.

Regressionen berechneter Verschiebungen mit Lösungs-NMR-Daten liefern ebenfalls bessere Korrelationen, wobei über die Gründe hierfür nur spekuliert werden kann.

Extrapolation

Die Extrapolation von mit Reihen von Dunning-Basissätzen berechneten Abschirmungen zum Basissatzlimit durch Anpassung exponentieller Funktionen ist für ^1H vorteilhaft. Für ^{13}C -Abschirmungen ist das aufwendige Verfahren nicht unbedingt zu empfehlen und für methanbezogene Verschiebungen überhaupt nicht sinnvoll.

7.2 Geometrieabhängigkeit

Die Abhängigkeit berechneter chemischer Verschiebungen von der zugrunde gelegten Geometrie wurde in zwei Tranchen untersucht, wobei die eine aus zehn Molekülen bestand und mit HF/6-31G* berechnet wurde, die andere neun weitere Moleküle umfasste, einheitlich berechnete Startgeometrien verwendete und mit HF/6-311G* berechnet wurde. Dabei wurden die verschiedenen C-H- und C-C-Abstände in den Molekülen systematisch variiert und die resultierenden Verschiebungen mit den Abständen korreliert.

Die Abhängigkeit der ^1H -Verschiebungen δH von den C-H-Abständen erwies sich dabei als recht ausgeprägt, besonders für gesättigte Moleküle (35 ppm/Å für Methan), schwächer bei Molekülen mit Mehrfachbindungen (13 ppm/Å für Benzen). Die Geometrieabhängigkeit zeigt schwach konkav gekrümmte Kurven, die als fast linear bezeichnet werden können.

Die ^{13}C -Verschiebungen δC sind ebenfalls abhängig von den C-H-Abständen, allerdings bewegen sich hier die Steigungen zwischen 6 (Ethin) und 204 ppm/Å (Ethan). Die Korrelationskurven sind wiederum annähernd linear, diesmal jedoch konvex gekrümmt.

Durch die Variation von C-C-Bindungen werden komplexere Effekte hervorgerufen. Verschiebungen von Wasserstoff an C-C-Einfachbindungen werden nur wenig beeinflusst; Doppelbindungen verursachen stärkere Effekte, die häufig mit r^4 angepasst werden können. In beiden Fällen sind die Kurven konvex. Bei Dreifachbindungen resultieren lineare Abhängigkeiten mit Steigungen um 6 ppm/Å.

Die Kohlenstoff-Verschiebungen reagieren auf C-C-Variation ebenfalls mit konvexen Kurven, deren Steigung mit der Koordinationszahl zunimmt, während die Krümmung abnimmt. Außerdem verhalten sich die Verschiebungen annähernd proportional zu r^{2n} mit der Bindungsordnung n .

Durch zweidimensionale Variation von C-H- und C-C-Bindungen ließ sich zeigen, dass die beiden Variationen im Wesentlichen unabhängig voneinander sind, d. h. der Charakter der einen Abhängigkeit wenig (Benzen) oder gar nicht (Ethin)^{xxxvi} vom Wert des anderen Abstands beeinflusst ist.

Schwingung

Am Beispiel einiger Moleküle wurde der Zusammenhang der Distanzabhängigkeiten mit den totalsymmetrischen Valenzschwingungen der C-H- und C-C-Bindungen untersucht. Dazu wurden die Auslenkungen Δr der Nullpunktsschwingungen mit den durch diese Geometrieänderung hervorgerufenen Verschiebungsänderungen $\Delta\delta$ in Bezug gesetzt.

Im Fall $\Delta\delta_{\text{H}} / \Delta r_{\text{CH}}$ lässt sich kein Muster erkennen. Bei den Kohlenstoff-Intervallen lassen sich Substanzklassen unterscheiden; mit zunehmender C-C-Bindungsordnung nimmt die Verschiebungsänderung ab.

Die ^1H -Verschiebungsänderungen durch die C-C-Schwingungen fallen gering aus. Wieder lassen sich die gesättigten Moleküle mit verschwindend kleinem $\Delta\delta_{\text{H}}$ von den doppelbindungshaltigen Molekülen unterscheiden. Die ^{13}C -Verschiebungsintervalle $\Delta\delta_{\text{C}}$ sind stärker ausgeprägt, zeigen allerdings keinen interpretationsfähigen Verlauf.

Bereits die geringen Unterschiede verschiedener experimenteller Abstände resultieren in deutlich unterschiedlichen Verschiebungen, wobei aber kein Typ generell bessere Verschiebungen als r_e liefert.

xxxviÜber die verschiedenen Aspekte der Geometrieabhängigkeit der Verschiebungen von Ethin lässt sich insgesamt sagen: „Ethin ist ein in fast jeder Hinsicht lineares Molekül“.

8 Anhang

8.1 Durchführung der GAUSSIAN-Rechnungen

8.1.1 Eingesetzte Computer

Sämtliche ab-initio-Berechnungen dieser Arbeit wurden, wie bereits in Abschnitt 3.1 erwähnt, mit verschiedenen Versionen des GAUSSIAN-Programms durchgeführt. Zum Einsatz kamen dabei je nach Bedarf und Verfügbarkeit verschiedene Computersysteme. Dies waren im Arbeitskreis:

- eine SGI Octane (MIPS R10000, 175 MHz, 256 MB RAM) unter IRIX 6.5 mit G94 und G98,
- ein Dual-Athlon-1200 mit 1 GB RAM unter SuSE-Linux 8.2 mit G98 und G03 sowie
- ein Athlon-1600 mit 512 MB RAM unter SuSE-Linux 9.2 mit G98 und G03.

Am Rechenzentrum der Universität wurden folgende Maschinen genutzt:

- ein HP V2200 (4 Prozessoren, 2 GB RAM) unter HP-UX 11.0 mit G98,
- ein HP V2200 (12 Prozessoren, 8 GB RAM) unter HP-UX 11.0 mit G98 sowie
- ein Cluster aus 16 Knoten, je Dual-Opteron 146 (2 GHz, 4 GB RAM) unter SLES V8 64bit mit G03.

8.1.2 Eingabedateien

Die Eingabedateien für die GAUSSIAN-Rechnungen enthalten je nach Aufgabe verschiedene Abschnitte mit Spezifikationen der durchzuführenden Rechnung, des zu berechnenden Moleküls u. a. In dieser Arbeit wurde nur eine Teilmenge der umfangreichen Möglichkeiten benötigt. So bestanden alle Eingabedateien aus den zwingenden Komponenten „Route Section“, „Title Section“ und „Molecule Specification“.^[96] In den meisten Fällen wurden außerdem sog. „Link 0 commands“ zur Steuerung der Computerressourcen angegeben.

Die „Molecule Specification“ besteht wiederum aus der Angabe von Gesamtladung und Spinmultiplizität des Moleküls (hier immer 0 und 1) sowie aus der Beschreibung des atomaren und geometrischen Aufbaus desselben. Letztere, die Molekülgeometrie, wurde bei allen Rechnungen außer einigen Tests in Form von Z-Matrizen angegeben.

Sind für eine Aufgabe mehrere GAUSSIAN-Rechnungen nötig, wie z. B. Geometrieoptimierung und NMR-Rechnung (s. u.), so können einzelne Eingabedateien verwendet werden, die auch getrennt abgearbeitet werden, oder sogenannte „multi step jobs“, die quasi eine Aneinanderreihung mehrerer Eingabedateien sind, jeweils durch Trennzeilen „--Link1--“

markiert, wodurch GAUSSIAN die Schritte in einem Zug abarbeitet. In beiden Fällen geschieht die Übergabe der Zwischenergebnisse über checkpoint-Dateien, die per Link0-Kommando angegeben werden müssen. Eine solche checkpoint-Datei enthält darüber hinaus auch die Daten der Eingabedatei, sodass diese - vor allem die Startgeometrie - bei einem Folgejob nicht wiederholt werden müssen, was Platz spart und Fehler vermeidet.

8.1.3 Erstellung der Eingabedateien

Zur Untersuchung der Basissatzabhängigkeit (Kapitel 4) wurde jedes Molekül bei konstanter Geometrie mit verschiedenen Basissätzen berechnet. Dies bedeutet, dass pro Molekül eine Reihe von Eingabedateien benötigt wurden, die sich nur in der Angabe des Basissatzes unterschieden. Diese Dateien wurden daher mithilfe von Skript-Programmen halb automatisch erzeugt. Die *cs*-Skripte, die im Fortgang der Arbeit laufend verbessert und angepasst wurden, sollen hier nicht wörtlich wiedergegeben werden. Ihre Funktionsweise ist einfach: ausgehend von einer mit den nötigen Sektionen vorbereiteten Muster-Eingabedatei eines Moleküls wurden sämtliche Eingabedateien für dieses durch Einsetzen der verschiedenen Basissatz-Keywords mittels *sed*^{xxxvii} erzeugt.

Für die Geometrieabhängigkeit (Kapitel 6) wurden vielfach multi step jobs verwendet, wobei die Startgeometrie vereinfacht angegeben werden konnte. Auch diese Dateien wurden mithilfe eines Perl-Skripts (gezeigt als Text 1) erzeugt. Die Musterdateien sind hier ein wenig komplexer, sie enthalten je Molekül neben Route, Titel und Z-Matrix auch Angaben über die zu variierenden Parameter. Als Beispiel seien die Musterdatei und eine resultierende Eingabedatei von Ethan aufgeführt. Im Wesentlichen handelt es sich bei der Musterdatei (Text 2) um eine GAUSSIAN-Eingabedatei mit Link0 commands, Route section, Titel und Moleküldefinition. Letztere ist im Variablenabschnitt durch Angaben zur Variation der Parameter ergänzt. Diese werden durch das Schlüsselwort SCAN gekennzeichnet, dann folgen Startwert, Schrittweite und Endwert. Die erhaltene Eingabedatei für den Parameter cc (ein Ausschnitt ist als Text 3 abgedruckt) ist im ersten Abschnitt eine gewöhnliche GAUSSIAN-Eingabedatei. Sie entsteht als Wiederholung der Musterdatei, aus der per *sed* die Variationsangaben entfernt und der Startwert eingetragen werden. Die weiteren Abschnitte enthalten die nächsten Rechenschritte des multi step jobs. Durch das Schlüsselwort „geom=modify“ in deren route section wird erreicht, dass die Moleküldefinition auf die sich ändernde Koordinate beschränkt werden kann, den Rest entnimmt GAUSSIAN der checkpoint-Datei.

xxxvii *sed* ist der „stream editor“, der nicht interaktiv verwendet wird, sondern Texte anhand von regulären Ausdrücken bearbeitet, also z. B. Passagen ausschneidet, einfügt oder ersetzt.

```

#!/usr/bin/perl

($source) = @ARGV;

$numvar = 0;
open START, "<$source" || die "Cannot open start file $source";
while (<START>) {
    if (/^\s*\S+?\s+SCAN\s+.*/) {
        chomp;
        $variable[$numvar] = $_;
        $numvar++;
    }
    elsif (/^\%./) {
        $link0 .= $_;
    }
    elsif (/^\#./) {
        $route = $_;
        chomp($route);
    }
}
close START;

for ($curvar=0; $curvar<$numvar; $curvar++) {

    ($name,$value,$wegwerf,$start,$step,$limit) =
split(/>[=s]/,$variable[$curvar]);

    $com = $source;
    $com =~ s/\.start/\_$_name.com/;

    system("sed -e \"s/$variable[$curvar]/$name=$start/\" -e \"s/
SCAN .*/\" $source >$com");

    $count = 0;
    open COM, ">>$com" || die "Cannot write com file $com";

    for ($start += $step; $start le $limit; $start += $step) {
        $count++;
        print COM "\n--Link1--\n";
        print COM $link0;
        print COM "$route geom=modify\n";
        print COM "\nSchritt $count\n";
        print COM "\n0 1\n";
        printf COM "\n%s=%f\n", $name, $start;
    }
    close COM;
}
}

```

Text 1: Perl-Skript „scan.pl“ zur Erzeugung der Eingabedateien für Geometrievariationen.

Das Perl-Skript *scan.pl* öffnet die Musterdatei („START“) und liest die Angaben zu den Variationen. In einer äußeren for-Schleife („curvar“) werden die zu variierenden Parameter abgearbeitet, im Falle des Ethan also cc und ch, und für jeden eine Eingabedatei („COM“) erzeugt, in der der Parameter den zugehörigen Startwert besitzt. Anschließend wird diese Eingabedatei in der inneren Schleife um weitere „steps“ ergänzt, in denen der Parameter jeweils um die Schrittweite inkrementiert ist, solange, bis der Endwert erreicht ist.

```

%chk=ethan
#T RHF 6-311G* NMR pop=(minimal,npa)

Ethan GeomScan 6-311G* NMR

  0   1
  C
  C   1 cc
  H   1 ch 2 cch
  H   1 ch 2 cch 3 D4 0
  H   1 ch 2 cch 3 -D4 0
  H   2 ch 1 cch 3 180.      0
  H   2 ch 1 cch 3 D7 0
  H   2 ch 1 cch 3 -D7 0
    Variables:
cc=1.52302575 SCAN 1.40 0.02 1.66
ch=1.08842101 SCAN 1.00 0.01 1.16
cch=111.24423166
D4=120.
D7=60.

```

Text 2: Musterdatei für die Geometrievariation von 2 als Eingabe von scan.pl.

```

%chk=ethan
#T RHF 6-311G* NMR pop=(minimal,npa)

Ethan GeomScan 6-311G* NMR

  0   1
  C
  C   1 cc
  H   1 ch 2 cch
  H   1 ch 2 cch 3 D4 0
  H   1 ch 2 cch 3 -D4 0
  H   2 ch 1 cch 3 180.      0
  H   2 ch 1 cch 3 D7 0
  H   2 ch 1 cch 3 -D7 0
    Variables:
cc=1.40
ch=1.08842101
cch=111.24423166
D4=120.
D7=60.

--Link1--
%chk=ethan
#T RHF 6-311G* NMR pop=(minimal,npa) geom=modify

Schritt 1

0 1

cc=1.420000

--Link1--
%chk=ethan
#T RHF 6-311G* NMR pop=(minimal,npa) geom=modify

Schritt 2

0 1

cc=1.440000

```

Text 3: Ausschnitt aus der Eingabedatei für die C-C-Variation von 2 als Ausgabe von scan.pl.

8.1.4 Z-Matrizen

Z-Matrizen sind topologische Beschreibungen der Moleküle in inneren Koordinaten, d. h. Abständen, Winkeln und Diederwinkeln. Die ausschließliche Verwendung dieser Art der Geometriebeschreibung (gegenüber der Angabe in kartesischen Koordinaten) in dieser Arbeit hat rein praktische Gründe, da zum einen die experimentellen Geometrien in eben diesen Größen vorliegen (siehe Abschnitt 3.2), zum anderen sich die Spezifikation der Symmetrien zwanglos gestaltet, indem man von einem Atom (oder Hilfspunkt) im Symmetriezentrum bzw. auf der Hauptachse ausgehend die weiteren Atome derart anknüpft, dass symmetrie-äquivalente Atome auch durch gleiche innere Koordinaten beschrieben werden. Dann können für diese mehrfach vorkommenden Koordinaten statt der direkten numerischen Angabe symbolische Variablen (oder Konstanten) verwendet werden, was nicht nur die Lesbarkeit der Z-Matrix erhöht, sondern bei Geometrieoptimierungen (mit entsprechendem Keyword) zur Erhaltung der Symmetrie führt.

Im Folgenden sind die für die Frequenzrechnungen des Abschnitts 6.6 verwendeten Z-Matrizen abgedruckt. An anderen Stellen der Arbeit kamen für dieselben Moleküle funktional identische Z-Matrizen zum Einsatz, allerdings wurden für die Geometrieparameter der jeweiligen Aufgabe entsprechend andere Zahlenwerte angegeben, so bei der Basissatz-abhängigkeit die experimentellen Werte, bei Geometrieoptimierungen grobe Schätzungen der Startwerte und bei der Geometrieabhängigkeit eben die Variationsschritte. Weitere geringfügige Unterschiede ergaben sich durch kosmetische Korrekturen im Verlauf der Arbeit, z. B. in der Benennung der Variablen oder der Reihenfolge der Atome.

```
C
H   1 ch
H   1 ch  2 hch
H   1 ch  2 hch  3 d  0
H   1 ch  2 hch  3 -d  0
Variables:
ch=1.08535619
Constants:
hch=109.47122063
d=120.
```

Text 4: Z-Matrix für Methan (1).

In Z-Matrizen steht prinzipiell eine Zeile für jedes Atom. Jede Zeile beginnt mit dem Atomsymbol, gefolgt von Angaben zur geometrischen Beziehung zu anderen Atomen. Das erste Atom steht dabei alleine, das zweite wird durch einen Abstand zum ersten definiert, das dritte durch Abstand (zum ersten oder zweiten) und Winkel (zum jeweils anderen) und das vierte und alle weiteren durch Abstand, Winkel und Diederwinkel. In der Z-Matrix für Methan (Text 4) werden die in Bezug stehenden Atome durch ihre Zeilennummer angegeben

und die Geometrieparameter durch symbolische Namen (ch, hch, d). Zu bemerken ist noch, dass der H-C-H-Winkel sehr genau (mindestens vier Nachkommastellen) angegeben werden muss, sonst wird er nicht als Tetraederwinkel erkannt und das Molekül damit nicht in T_d -Symmetrie gerechnet. Übrigens zeigen die Nullen in der letzten Spalte an, dass es sich bei den Angaben davor (d und -d) um Diederwinkel handelt. Die andere Möglichkeit ist, die Lage des Atoms durch zwei Bindungswinkel zu beschreiben.

```

C
C      1 cc
H      1 ch  2 cch
H      1 ch  2 cch 3 D4
H      1 ch  2 cch 3 -D4
H      2 ch  1 cch 3 180.
H      2 ch  1 cch 3 D7
H      2 ch  1 cch 3 -D7
      Variables:
cc=1.52302575
ch=1.08842101
cch=111.24423166
      Constants:
D4=120.
D7=60.

```

Text 5: Z-Matrix für Ethan (2).

In der Z-Matrix für Ethan (Text 5) wurden einerseits die Nullen der letzten Spalte ausgelassen, da es sich um den Standardfall handelt, andererseits wurde für ein H des zweiten C der Diederwinkel nicht symbolisch, sondern durch direkten Zahlenwert angegeben.

```

C
C      1 cc
H      1 ch  2 cch
H      1 ch  2 cch 3 180.
H      2 ch  1 cch 3 180.
H      2 ch  1 cch 3 0.
      Variables:
cc=1.33194348
ch=1.08037832
cch=121.31953289

```

Text 6: Z-Matrix für Ethen (3).

```

C
C      1 cc
X      1 1.  2 ccx
H      1 ch  3 xch 2 180. 0
X      2 1.  1 ccx 3 180. 0
H      2 ch  5 xch 1 180. 0
      Variables:
cc=1.2113945
ch=1.06140263
      Constants:
ccx=90.
xch=90.

```

Text 7: Z-Matrix für Ethin (4).

Als Nächstes erwähnenswert ist die Verwendung von Hilfspunkten (sog. dummy atoms) X in der Z-Matrix von Ethin (Text 7). Sie können zur einfacheren oder klareren Geometriedefinition dienen und sind immer dann obligatorisch, wenn Bindungswinkel von 180° auftreten, da die direkte Angabe solcher aus mathematischen Gründen nicht erlaubt ist (im Gegensatz zu Diederwinkeln).

In der Z-Matrix von Propan (Text 8) werden die Atomzentren nicht nur durch ihr Elementsymbol bezeichnet, sondern durch symbolische Namen, die dann in den weiteren Koordinatendefinitionen als Referenzen benutzt werden. In den Z-Matrizen der vorigen Moleküle dienen dazu stattdessen die Atomnummern in der Reihenfolge der Aufzählung in der Z-Matrix. Außerdem wird hier erstmals die Definition einer Atomstellung durch zwei Bindungswinkel anstelle eines Bindungs- und eines Diederwinkels verwendet, signalisiert durch die Angabe von eins in der letzten Spalte von H2b und H2c. Für diese beiden H an C² ergeben sich nämlich aus der Symmetrie keine festen Zahlenwerte für irgendwelche Diederwinkel zu anderen Atomen. Würde man sie als Variablen durch Geometrieoptimierung bestimmen, wäre die C_{2v}-Symmetrie nicht festgeschrieben.

| | | | | | | | |
|------------------|----|-----|----|-----|----|------|---|
| C2 | | | | | | | |
| C1 | C2 | cc | | | | | |
| C3 | C2 | cc | C1 | ccc | | | |
| H1a | C1 | chi | C2 | aha | C3 | 180. | 0 |
| H1b | C1 | cho | C2 | ahb | C3 | -d2 | 0 |
| H1c | C1 | cho | C2 | ahb | C3 | d2 | 0 |
| H2b | C2 | ch2 | C1 | hcc | C3 | hcc | 1 |
| H2c | C2 | ch2 | C3 | hcc | C1 | hcc | 1 |
| H3a | C3 | chi | C2 | aha | C1 | 180. | 0 |
| H3b | C3 | cho | C2 | ahb | C1 | d2 | 0 |
| H3c | C3 | cho | C2 | ahb | C1 | -d2 | 0 |
| Variables: | | | | | | | |
| cc=1.52305317 | | | | | | | |
| chi=1.08881306 | | | | | | | |
| cho=1.08991207 | | | | | | | |
| ch2=1.09091081 | | | | | | | |
| ccc=111.99810211 | | | | | | | |
| aha=111.75899939 | | | | | | | |
| ahb=110.74417745 | | | | | | | |
| hcc=109.56473913 | | | | | | | |
| d2=59.64559045 | | | | | | | |

Text 8: Z-Matrix für Propan (5).

Übrigens empfiehlt es sich, komplexere Z-Matrizen vor der Rechnung durch grafische Anzeige z. B. mit HyperChem zu kontrollieren. Fehlerhafte Definitionen (besonders mehrere Atome an gleicher Position oder spiegelverkehrte Winkel treten durch „Cut and Paste“ von Teilen der Matrix gerne auf) führen sonst bei aufwendigen Rechnungen schnell zu ärgerlichen Zeitverlusten von Tagen oder Wochen.

```

X1
X   X1  1.
C2  X  xc      X1  90.
H2  C2 ch2     X   cch2    X1  0.
C1  C2 ccd     X   ccc      X1  180.
H1t C1 cht     C2 ccht     H2  0.
H1c C1 chc     C2 cchc     H2  180.
C3  X  xc      X1  90.      C2  180.
H3  C3 ch2     X   cch2    X1  180.
C4  C3 ccd     X   ccc      X1  0.
H4t C4 cht     C3 ccht     H3  0.
H4c C4 chc     C3 cchc     H3  180.

Variables:
cch2=116.83249172
ccht=121.50303977
cchc=120.86830622
ccc=123.52955307
ccd=1.34002276
cht=1.07987402
chc=1.08182438
xc=0.7268182
ch2=1.08448732

```

Text 9: Z-Matrix für Butadien (6).

Bei Butadien wurde die mittlere C-C-Bindung durch einen Hilfspunkt X halbiert, der somit im Symmetriezentrum liegt. Damit die benachbarten Kohlenstoffatome C2 und C3 mit diesem X auf einer Linie zu liegen kommen, ist ein weiterer Hilfspunkt X1 nötig, da sonst ein Winkel von 180° angegeben werden müsste.

```

X
C   1  cb
C   1  cb  2  cbc
C   1  cb  3  cbc  2  d2
C   1  cb  4  cbc  3  d2
C   1  cb  5  cbc  4  d2
C   1  cb  6  cbc  5  d2
H   2  ch  3  cch  1  d2
H   3  ch  4  cch  1  d2
H   4  ch  5  cch  1  d2
H   5  ch  6  cch  1  d2
H   6  ch  7  cch  1  d2
H   7  ch  2  cch  1  d2

Variables:
cb=1.39364282
ch=1.08145189
Constants:
cbc=60.0
cch=120.0
d2=180.

```

Text 10: Z-Matrix für Benzen (7).

Benzen wurde ebenfalls ausgehend von einem Hilfspunkt im Symmetriezentrum, der Ringmitte, definiert. Der Abstand aller C von diesem Punkt ist dabei identisch mit dem C-C-Abstand. In einigen Rechnungen wurde der Hilfspunkt X durch ein sogenanntes ghost atom Bq ersetzt, wodurch GAUSSIAN an diesem Punkt alle Werte wie Elektronendichte, Partial-

ladung und auch die magnetische Abschirmung wie für ein Atomzentrum berechnet, ohne allerdings zusätzliche Elektronen oder Orbitale hinzuzufügen. Die „kernlose“ Abschirmung in der geometrischen Mitte von aromatischen Ringen wurde von Schleyer et al. als Maßzahl der Aromatizität definiert und „nucleus independent chemical shift“ (NICS) genannt.^[117]

```

C1
C2   C1   cc
C3   C2   cc   C1   60.
H1o  C1   ch   C2   cch   C3   cch   1
H1u  C1   ch   C3   cch   C2   cch   1
H2o  C2   ch   C3   cch   C1   cch   1
H2u  C2   ch   C1   cch   C3   cch   1
H3o  C3   ch   C1   cch   C2   cch   1
H3u  C3   ch   C2   cch   C1   cch   1
Variables:
ch=1.0784496
cc=1.50396577
cch=117.72197578

```

Text 11: Z-Matrix für Cyclopropan (8).

Bei Cyclopropan tritt das Problem der unbekanntenen Diederwinkel (siehe Propan) verschärft auf, sodass alle Wasserstoffatome über zwei Bindungswinkel definiert wurden.

```

C1
C2   C1 ccd
C3   C2 ccs   C1 ccc
H1c  C1 ch1c   C2 ah1c   C3   0.   0
H1t  C1 ch1t   C2 ah1t   C3 180.  0
H2   C2 ch2    C1 ah2    H1t 0.   0
H3a  C3 ch3i   C2 ah3i   C1   0.   0
H3b  C3 ch3o   C2 ah3o   C1  d1   0
H3c  C3 ch3o   C2 ah3o   C1 -d1   0
Variables:
ccd=1.33348432
ccs=1.49542634
ch1c=1.08210262
ch1t=1.08029445
ch2=1.08450342
ch3i=1.08840725
ch3o=1.09018292
ccc=124.49336423
ah1c=121.09627835
ah1t=121.42482816
ah2=118.75825584
ah3i=111.02360072
ah3o=110.93779588
d1=120.59234128

```

Text 12: Z-Matrix für Propan (9).

```

X
C2  X  1.
C1  C2 cc X  90.
C3  C2 cc X  90.      C1 180.    0
H   C1 ch C2 cch     X   0.      0
H   C1 ch C2 cch     X  180.    0
H   C3 ch C2 cch     X   90.    0
H   C3 ch C2 cch     X  -90.    0
Variables:
cc=1.30821238
ch=1.08080004
cch=120.78462823

```

Text 13: Z-Matrix für Allen (10).

```

C1
X1  C1 1.
C2  C1 cct      X1 90.
H1  C1 c1h      X1 90.      C2 180.    0
X2  C2 1.      C1 90.      X1 0.      0
C3  C2 ccs      X2 90.      C1 180.    0
H3a C3 c3h      C2 ah3      X2 0.      0
H3b C3 c3h      C2 ah3      X2 d1      0
H3c C3 c3h      C2 ah3      X2 -d1     0
Variables:
cct=1.21376738
ccs=1.45882817
c1h=1.06071433
c3h=1.08812903
ah3=110.65839385
d1=120.

```

Text 14: Z-Matrix für Propin (11).

```

C2
C1  C2  cc1
C3  C2  cc2  C1  ccc
C4  C3  cc1  C2  ccc  C1  180.  0
H1a C1  chi  C2  cchi  C3  di  0
H1b C1  cho  C2  ccho  C3  -do  0
H1c C1  cho  C2  ccho  C3  do  0
H2a C2  ch2  C1  cch2  C3  d2  0
H2b C2  ch2  C1  cch2  C3  -d2  0
H3b C3  ch2  C4  cch2  C2  -d2  0
H3a C3  ch2  C4  cch2  C2  d2  0
H4c C4  cho  C3  ccho  C2  do  0
H4b C4  cho  C3  ccho  C2  -do  0
H4a C4  chi  C3  cchi  C2  di  0
Variables:
cc1=1.52236628
cc2=1.53063593
chi=1.08930287
cho=1.08973233
ch2=1.09146998
cchi=111.7435458
ccho=110.82826249
cch2=110.27357165
ccc=111.7114403
do=60.
d2=120.
Constants:
di=180.

```

Text 15: Z-Matrix für Butan (12).

```

H1
C1      H1      ch1
C2      C1      cc      H1      hcc
C3      C1      cc      H1      hcc      C2      dc      0
C4      C1      cc      H1      hcc      C2      -dc     0
H2a     C2      chi     C1      cchi     H1      di      0
H2b     C2      cho     C1      ccho     H1      do      0
H2c     C2      cho     C1      ccho     H1      -do     0
H3a     C3      chi     C1      cchi     H1      di      0
H3b     C3      cho     C1      ccho     H1      do      0
H3c     C3      cho     C1      ccho     H1      -do     0
H4a     C4      chi     C1      cchi     H1      di      0
H4b     C4      cho     C1      ccho     H1      do      0
H4c     C4      cho     C1      ccho     H1      -do     0

```

Variables:

```

ch1=1.09293583
cc=1.52391391
chi=1.09119631
cho=1.08997465
hcc=108.30105985
cchi=110.39779589
ccho=111.25284584

```

Constants:

```

dc=120.
di=180.
do=60.

```

Text 16: Z-Matrix für Isobutan (13).

```

C2
C3      C2      ccd
C1      C2      ccs      C3      ccc
H2      C2      ch2      C3      cch2      C1      180.      0
C4      C3      ccs      C2      ccc      C1      -180.     0
H3      C3      ch2      C2      cch2      C4      180.      0
H1a     C1      chi     C2      cchi     C3      0.         0
H1b     C1      cho     C2      ccho     C3      do         0
H1c     C1      cho     C2      ccho     C3      -do        0
H4a     C4      chi     C3      cchi     C2      0.         0
H4b     C4      cho     C3      ccho     C2      do         0
H4c     C4      cho     C3      ccho     C2      -do        0

```

Variables:

```

ccc=124.58358987
cchi=110.95733193
ccho=111.1748497
cch2=118.34568513
do=120.
ccd=1.33554324
ccs=1.49548938
chi=1.08858807
cho=1.09048225
ch2=1.08585016

```

Text 17: Z-Matrix für Buten (14).

```

C
C   1 ccd
C   2 ccs 1 ccc
C   2 ccs 1 ccc 3 180.
H   1 c1h 2 a1h 3 180.
H   1 c1h 2 a1h 3   0.
H   4 chi 2 ahi 1 di
H   3 chi 2 ahi 1 di
H   3 cho 2 aho 1 do
H   3 cho 2 aho 1 -do
H   4 cho 2 aho 1 do
H   4 cho 2 aho 1 -do
  Variables:
ccd=1.33648729
ccs=1.49952215
ccc=122.07639932
c1h=1.08111976
a1h=121.15438822
chi=1.08770951
ahi=111.61330689
cho=1.09137266
aho=110.6070332
do=120.93430473
  Constants:
di=0.

```

Text 18: Z-Matrix für Isobuten (15).

```

X2
C2   X2 1.
C1   C2 ccs      X2 90.
H1a  C1 ch       C2 cch      X2   0.   0
H1b  C1 ch       C2 cch      X2 120.   0
H1c  C1 ch       C2 cch      X2 -120.  0
C3   C2 cct      X2 90.     C1 180.   0
X3   C3 1.       C2 90.     X2   0.   0
C4   C3 ccs      X3 90.     C2 180.   0
H4a  C4 ch       C3 cch      X3   0.   0
H4b  C4 ch       C3 cch      X3 120.   0
H4c  C4 ch       C3 cch      X3 -120.  0
  Variables:
cct=1.21566364
ccs=1.45943124
ch=1.08872718
cch=110.88607681

```

Text 19: Z-Matrix für Butin (16).

```

X1
C1   X1 1.
C2   C1 cct      X1 90.
X2   C2 1.       C1 90.     X1   0.
C3   C2 ccs      X2 90.     C1 180.
X3   C3 1.       C2 90.     X2   0.
C4   C3 cct      X3 90.     C2 180.
X4   C4 1.       C3 90.     X3   0.
H1   C1 ch       X1 90.     C2 180.
H4   C4 ch       X4 90.     C3 180.
  Variables:
cct=1.21937249
ccs=1.36869018
ch=1.06188611

```

Text 20: Z-Matrix für Butadiin (17).

```

C
C 1 cc
C 1 cc 2 tdw
C 1 cc 2 tdw 3 dc 0
C 1 cc 2 tdw 3 -dc 0
H 2 ch 1 cch 3 di 0
H 2 ch 1 cch 3 do 0
H 2 ch 1 cch 3 -do 0
H 3 ch 1 cch 2 di 0
H 3 ch 1 cch 2 do 0
H 3 ch 1 cch 2 -do 0
H 4 ch 1 cch 2 di 0
H 4 ch 1 cch 2 do 0
H 4 ch 1 cch 2 -do 0
H 5 ch 1 cch 2 di 0
H 5 ch 1 cch 2 do 0
H 5 ch 1 cch 2 -do 0
Variables:
cc=1.52638516
ch=1.09089109
cch=110.85989582
Constants:
tdw=109.47122063
dc=120.
di=180.
do=60.

```

Text 21: Z-Matrix für Neopentan (18).

```

Si
C 1 sic
C 1 sic 2 tdw
C 1 sic 2 tdw 3 dc 0
C 1 sic 2 tdw 3 -dc 0
H 2 ch 1 sich 3 di 0
H 2 ch 1 sich 3 do 0
H 2 ch 1 sich 3 -do 0
H 3 ch 1 sich 2 di 0
H 3 ch 1 sich 2 do 0
H 3 ch 1 sich 2 -do 0
H 4 ch 1 sich 2 di 0
H 4 ch 1 sich 2 do 0
H 4 ch 1 sich 2 -do 0
H 5 ch 1 sich 2 di 0
H 5 ch 1 sich 2 do 0
H 5 ch 1 sich 2 -do 0
Variables:
sic=1.8825886
ch=1.09020787
tdw=109.47122063
sich=111.09739892
Constants:
dc=120.
di=180.
do=60.

```

Text 22: Z-Matrix für TMS (19).

Die Z-Matrizen von Neopentan und TMS sind naturgemäß fast identisch, unterscheiden sich die beiden Moleküle doch nur durch ihr Zentralatom (und natürlich andere Abstände).

8.1.5 Keywords

Mit sogenannten keywords wird in der route section der Eingabedateien die GAUSSIAN-Rechnung gesteuert. Dazu gehören zunächst die Angaben zu Rechenmethode und Basissatz, also z. B. HF/6-31G* oder B3LYP/cc-pVQZ. Besonders wichtig ist natürlich die Bezeichnung der Art der auszuführenden Rechnung. Wird dazu nichts oder SP angegeben, führt GAUSSIAN eine sogenannte single-point-Rechnung durch, welche die Gesamtenergie des gegebenen Moleküls bei gegebener Geometrie liefert. Prominente weitere Möglichkeiten sind OPT für Geometrieoptimierungen, FREQ für Frequenzrechnungen und relevant für diese Arbeit natürlich NMR zur Abschirmungsberechnung (siehe Abschnitte 2.4 und 2.5). Während OPT und FREQ kombiniert angegeben werden können, ist NMR nur einzeln zulässig, d. h., eine Geometrieoptimierung mit anschließender NMR-Berechnung erfordert zwei Schritte, die einzeln oder als multi step job über eine checkpoint-Datei verknüpft werden müssen.

Im Folgenden sollen einige keywords beschrieben werden, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Für andere Möglichkeiten sei auf das GAUSSIAN-Handbuch verwiesen.^[96]

Da sind die keywords, die GAUSSIAN veranlassen, mehr (#P) oder weniger (#T) Information in die Ausgabedateien zu schreiben. Oder diejenigen, die zusätzliche Auswertungen auslösen. Von Letzteren sei POP erwähnt, womit Populationsanalysen erstellt werden. Wie viele keywords erlaubt bzw. verlangt POP angehängte genauere Spezifikationen, beispielsweise POP=none für keine Analyse, POP=minimal für essentielle, POP=full für sämtliche Daten der Mulliken-Populationsanalyse oder POP=npa für eine Populationsanalyse nach der Natural-Bond-Orbital-Methode (siehe Abschnitt 2.4.2).

Auch zum keyword OPT wurde vielfach die Option z-matrix angegeben. Damit führt GAUSSIAN die Geometrieoptimierung in den gegebenen inneren Koordinaten durch, statt diese wie normalerweise in redundante Koordinaten zu wandeln, wodurch Beschränkungen auf konstante Werte ignoriert und sämtliche Koordinaten optimiert würden.^{xxxviii}

Besonders bei mehrstufigen Berechnungen sind keywords zur Steuerung der Datenübernahme aus der checkpoint-Datei wichtig. Dazu gehört CHKBASIS, womit die erneute (und damit fehleranfällige) Angabe von Methode und Basissatz entfällt, weiters GEOM=check, welches die Geometrie übernimmt, und GUESS=read zur Wiederverwendung des initial guess der Orbitalsymmetrie.

In einigen Fällen waren auch besondere Angaben zum internen Ablauf der Berechnung nötig, so bei den widerspenstigen B3LYP-Rechnungen von Benzen mit großen Dunning-Basissätzen (siehe Abschnitt 4.1). Dort wurde z. B. SCF=(tight,dsymm) angegeben, um

xxxviii Bis zur Version G92 war die Optimierung in Z-Matrix-Koordinaten Standard.

erstens eine exaktere Konvergenz der SCF-Rechnung zu erzwingen, zweitens die Dichtematrix in jedem SCF-Zyklus zu symmetrisieren. Mit CPHF=ultrafine wurde außerdem ein feineres als das Standard-grid gewählt, sodass die an diesem Raster ausgerichteten numerischen Berechnungen gleichmäßigere Ergebnisse lieferten.

8.2 Details der Datenauswertung

Wie in Abschnitt 3.1 erwähnt, kamen zur Auswertung der GAUSSIAN-Ausgabedateien selbst erstellte Skripte zum Einsatz. Diese wurden in *csh*, *awk* und Perl geschrieben und sollen hier kurz skizziert werden.

```

if ($0:t == extract_pople) set listname=pople
if ($0:t == extract_dunning) set listname=dunning

set ors=";"
cp ../params results.csv
foreach basis (`cat ~/bin/basisset.${listname}.${1}list`)

# Basissatz dateinamentauglich machen
# set d="$basis:as/+p/:as/*s/:as/cc-/"

if !({ ls *_$basis.log }) then
  echo $basis:q >>results.csv
else
  set rs="`awk '/Gaussian ..\:/,/Symbolic Z-matrix/' *_${basis}.log
| awk '/^ #.*[Nn][Mm][Rr]/`"
  set m=`echo $rs:q | awk '{sub("/"," ");sub(/[rR]/,"", $2);print
toupper($2)}'`
  set b=`echo $rs:q | awk '{sub("/"," ");print $3}'`
  echo $m $b:q
  if ($basis != $b:as/+p/:as/*s/:as/cc-/) then
    echo Fehler! Falscher Basissatz in Datei *_${basis}.log
  else
    echo -n "$m $b:q$ors" >>results.csv
    if ($m == MP2) then
      ( awk -f ~/bin/mp2_erg1.awk *_${basis}.log |
awk -v ORS=$ors -f ~/bin/mp2_erg2.awk ;\
      awk '/MP2 GIAO/,/Population analysis/' *_${basis}.log |
awk -v ORS=$ors -f ../nmr.awk ) >>results.csv
    else
      ( awk -v ORS=$ors '/SCF Done/ {print $5}' *_${basis}.log ;\
      awk '/GIAO Magnetic/,/Population analysis/' *_${basis}.log |
awk -v ORS=$ors -f ../nmr.awk ) >>results.csv
    endif
    awk '/ atomic charges/,/Sum of Mulliken/' *_${basis}.log |
awk -v ORS=$ors -f ../pop.awk >>results.csv
  endif
endif
end

```

Text 23: csh-Skript zur Extraktion der relevanten Daten (Basissatz, Energie, Abschirmungen, Partiaalladungen) aus den Ausgabedateien der Untersuchung der Basissatzabhängigkeit.

Das etwas unübersichtliche Skript in Text 23 dient der Konzentration der interessierenden Daten aus den Ausgabedateien der Rechnungen zur Basissatzabhängigkeit. Dazu werden diese Dateien durch eine Reihe mehrstufiger *awk*-Filter geschickt, die mittels regulärer Ausdrücke die Daten extrahieren und in eine Resultat-Datei im sogenannten *csv*-Format („comma separated value“) schreiben, welche direkt in Microsoft Excel importiert werden kann. Excel bietet dann das Instrumentarium zur Korrelation, Aggregation und grafischen Darstellung der Ergebnisse. In einigen Fällen wurden dazu VBA-Makros von mehr als trivialer Struktur erstellt, die hier jedoch nicht diskutiert werden sollen.

Entsprechend dient das als Text 24 wiedergegebene Perl-Skript der Extraktion der interessierenden Daten aus den Ausgabedateien der Rechnungen zur Geometrieabhängigkeit. Dies waren die Energie, die Geometrieparameter, natürlich die Abschirmungen sowie die Partialladungen aus der Mulliken-Populationsanalyse. Für jedes Molekül benötigt dieses Skript eine Definitionsdatei namens „params“, die eine Zeile mit den Namen der zu extrahierenden Größen sowie Zeilen mit regulären Ausdrücken für die interessierenden Atomzentren aus NMR- und POP-Teil enthalten muss. Die Ausgabe des Skripts ist eine *csv*-Datei, die die relevanten Daten aller Variationsschritte in konzentrierter Form enthält und in Excel importiert werden kann.

```

#!/usr/bin/perl

$sep = ";";
open PAR, "<params" || die "No parameter file!";
@params = split(",",<PAR>);
chomp(@atoms = <PAR>);
close PAR;

foreach $file (@files = <*.log>) {
    ($res = $file) =~ s/\.log/\.csv/;
    open RES, ">$res" || die "Cannot open result file!";
    print RES join($sep,@params);
    open IN, $file;
    $job = 1;
    while (<IN>) {
        @line = split;
        if (/Initial command/) {
            if ($job==1) { $delim=" "; } else { $delim="="; }
            $p = 0;
            $values{$params[$p++]} = $job++;
        }
        elsif ((/Variables:/ .. /-----/) && (/d\.\/)) {
            if (/ $params[$p]$delim/) {
                if ($job != 2) { @line = split('',$line[0]); }
                $values{$params[$p++]} = $line[1];
            }
        }
        elsif (/SCF Done/) {
            $values{$params[$p++]} = $line[4];
        }
        elsif ((/SCF GIAO/ .. /Population analysis/) &&
(/Isotropic/)) {
            foreach $atom (@atoms) {
                if (/ $atom/) {
                    $values{$params[$p++]} = $line[4];
                }
            }
        }
        elsif (/w* atomic charges/ .. /Sum of Mulliken/) {
            foreach $atom (@atoms) {
                if (/ $atom/) {
                    $values{$params[$p++]} = $line[2];
                }
            }
        }
        elsif ((/Summary of Natural/ .. /=====/) && (/d\.\/)) {
            foreach $atom (@atoms) {
                @natom = split(' ', $atom);
                if (/ $natom[1]\s* $natom[0]/)
            { $values{$params[$p++]} = $line[2]; }
            }
        }
        elsif (/Normal termination/) {
            print RES join($sep,@values{@params}), "\n";
        }
    }
    close IN;
    close RES;
}

```

Text 24: Perl-Skript zur Extraktion der relevanten Daten (Energie, Geometrie, Abschirmungen, Partialladungen) aus den Ausgabedateien der Untersuchung der Geometrieabhängigkeit.

8.3 Weitere numerische Ergebnisse

Über die in Abschnitt 3.4.2 tabellierten TMS-Abschirmungen hinaus wurden weitere Werte berechnet, und zwar für alle auch in der HF-Methode eingesetzten Pople-Basissätze sowie für 6-31G* und 6-311G* in MP2 und für cc-pVTZ in allen drei eingesetzten Methoden. Tabelle 8.1 zeigt die erhaltenen Abschirmungen und die zugehörigen optimierten Geometrien.

Tabelle 8.1: Berechnete ^1H - und ^{13}C -Abschirmungen von TMS in optimierter Geometrie.

| Methode | Basissatz | σ_{C} [ppm] | σ_{H} [ppm] | r_{SiC} [Å] | r_{CH} [Å] | α_{SiCH} [°] | |
|---------|------------|---------------------------|---------------------------|----------------------|---------------------|----------------------------|----------|
| HF | cc-pVTZ | 196,0371 | 32,2531 | 1,8890 | 1,0852 | 111,2645 | |
| MP2 | 6-31G* | 207,3958 | 32,0281 | 1,8888 | 1,0946 | 111,2494 | |
| | 6-311G* | 194,6576 | 32,6068 | 1,8815 | 1,0941 | 111,3847 | |
| | cc-pVTZ | 195,1592 | 32,0981 | 1,8823 | 1,0902 | 111,1062 | |
| B3LYP | STO-3G | 246,0393 | 33,2621 | 1,8805 | 1,0974 | 111,3223 | |
| | STO-6G | 248,2291 | 33,6628 | 1,8739 | 1,0929 | 111,3484 | |
| | 3-21G | 212,9807 | 33,4878 | 1,9212 | 1,0966 | 110,7967 | |
| | 6-31G | 206,2291 | 33,3087 | 1,9203 | 1,0962 | 110,8730 | |
| | 6-31G* | 189,6788 | 32,1860 | 1,8962 | 1,0968 | 111,3544 | |
| | 6-31+G* | 199,9788 | 32,4995 | 1,8969 | 1,0977 | 111,3156 | |
| | 6-31++G* | 200,2682 | 32,5024 | 1,8967 | 1,0976 | 111,3268 | |
| | 6-31G** | 201,5747 | 32,0578 | 1,8952 | 1,0956 | 111,3028 | |
| | 6-31+G** | 201,3986 | 31,9770 | 1,8954 | 1,0964 | 111,2492 | |
| | 6-31++G** | 201,7587 | 31,9865 | 1,8951 | 1,0964 | 111,2548 | |
| | 6-311G | 201,7275 | 33,3201 | 1,9115 | 1,0917 | 110,9839 | |
| | 6-311G* | 194,4941 | 32,5794 | 1,8914 | 1,0945 | 111,5725 | |
| | 6-311+G* | 194,4384 | 32,5283 | 1,8914 | 1,0948 | 111,5810 | |
| | 6-311++G* | 194,6536 | 32,5183 | 1,8916 | 1,0948 | 111,5709 | |
| | 6-311G** | 194,8768 | 32,2488 | 1,8914 | 1,0943 | 111,2602 | |
| | 6-311+G** | 194,5805 | 32,2252 | 1,8914 | 1,0945 | 111,2571 | |
| | 6-311++G** | 194,8515 | 32,2149 | 1,8909 | 1,0946 | 111,2918 | |
| | cc-pVTZ | | 194,7617 | 32,0320 | 1,8910 | 1,0919 | 111,2379 |

Zu den Untersuchungen des Abschnitts 6.6 wurden für alle Moleküle **1-19** Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen mittels HF/6-311G* durchgeführt. Folgend die erhaltenen Gesamtenergien sowie alle Normalmoden mit den zugehörigen Wellenzahlen.

Tabelle 8.2: Gesamtenergien (E), Nullpunktsschwingungsenergien (ZPE , jeweils in Hartree) sowie Symmetrierassen und Wellenzahlen (in cm^{-1}) der Schwingungsmoden aller Moleküle aus Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen mit HF/6-311G*. Grau hinterlegt sind die mit Bindungsabstandsvariationen korrelierten totalsymmetrischen Schwingungsmoden.

| Nr. | E / ZPE | Schwingungen | | | | | | | |
|----------|-------------|--------------|----------|------------|------------|------------|----------|----------|----------|
| 1 | -40,202637 | T_2 | E | A_1 | T_2 | | | | |
| | 0,047310 | 1469,52 | 1690,88 | 3168,62 | 3269,23 | | | | |
| 2 | -79,242830 | A_{1u} | E_u | A_{1g} | E_g | A_{2u} | A_{1g} | E_g | E_u |
| | 0,079106 | 326,02 | 883,74 | 1055,03 | 1329,09 | 1532,22 | 1563,64 | 1633,79 | 1636,77 |
| 3 | -78,047475 | A_{2u} | A_{1g} | E_g | E_u | | | | |
| | 0,054232 | 3173,21 | 3181,09 | 3217,73 | 3244,99 | | | | |
| 3 | -78,047475 | B_{2u} | B_{3u} | B_{2g} | A_u | B_{3g} | A_g | B_{1u} | A_g |
| | 0,054232 | 895,16 | 1078,66 | 1085,58 | 1146,91 | 1348,53 | 1480,20 | 1596,38 | 1832,34 |
| 4 | -76,835144 | B_{1u} | A_g | B_{3g} | B_{2u} | | | | |
| | 0,054232 | 3285,09 | 3308,32 | 3359,65 | 3388,07 | | | | |
| 4 | -76,835144 | Π_g | Π_u | Σ_g | Σ_u | Σ_g | | | |
| | 0,054232 | 764,66 | 860,32 | 2213,95 | 3573,37 | 3686,38 | | | |
| 5 | -118,284410 | A_2 | B_1 | A_1 | B_1 | A_1 | A_2 | B_2 | B_2 |
| | 0,109720 | 234,69 | 294,21 | 393,18 | 803,67 | 925,01 | 979,68 | 1007,91 | 1121,07 |
| | | A_1 | B_1 | A_2 | B_2 | B_2 | A_1 | A_2 | A_1 |
| | | 1278,30 | 1322,90 | 1429,93 | 1491,22 | 1547,08 | 1555,72 | 1622,48 | 1622,95 |
| 5 | | B_2 | B_1 | A_1 | B_2 | A_1 | A_1 | B_1 | A_2 |
| | | 1629,06 | 1641,17 | 1644,70 | 3167,08 | 3168,75 | 3176,42 | 3187,77 | 3218,76 |
| 5 | | B_2 | A_1 | B_1 | | | | | |
| | | 3228,43 | 3233,15 | 3236,04 | | | | | |
| 6 | -154,949274 | A_u | B_u | A_g | A_u | B_g | A_g | B_g | A_u |
| | 0,090759 | 168,37 | 319,67 | 550,26 | 579,56 | 848,35 | 953,36 | 1052,77 | 1054,93 |
| | | B_u | B_g | A_u | A_g | A_g | B_u | B_u | A_g |
| 6 | | 1085,90 | 1105,62 | 1149,94 | 1318,80 | 1424,31 | 1431,84 | 1532,61 | 1601,14 |
| | | B_u | A_g | A_g | B_u | A_g | B_u | A_g | B_u |
| 6 | | 1797,35 | 1877,90 | 3293,68 | 3297,80 | 3313,72 | 3316,70 | 3381,48 | 3382,64 |
| | 7 | -230,743142 | E_{2u} | E_{2g} | A_{2u} | B_{2g} | E_{1g} | A_{1g} | E_{2u} |
| 0,106861 | | 451,03 | 664,61 | 755,11 | 773,24 | 951,34 | 1073,73 | 1088,30 | 1094,99 |
| | | B_{2g} | E_{1u} | B_{2u} | E_{2g} | B_{2u} | A_{2g} | E_{1u} | E_{2g} |
| 7 | | 1118,77 | 1131,62 | 1176,73 | 1284,93 | 1344,38 | 1500,29 | 1639,90 | 1783,95 |
| | | B_{1u} | E_{2g} | E_{1u} | A_{1g} | | | | |
| 7 | | 3325,42 | 3336,67 | 3355,69 | 3367,94 | | | | |
| | 8 | -117,078334 | E'' | A_2'' | E' | E' | A_2' | A_1'' | A_1' |
| 0,086418 | | 801,43 | 916,82 | 946,09 | 1168,34 | 1203,50 | 1260,16 | 1290,31 | 1323,00 |
| 8 | | E' | A_1' | E' | A_1' | E'' | A_2'' | | |
| | | 1600,83 | 1663,98 | 3275,31 | 3290,76 | 3351,06 | 3375,62 | | |

| Nr. | <i>E / ZPE</i> | Schwingungen | | | | | | | |
|-----|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 9 | -117,093538 0,084751 | A'' | A' | A'' | A' | A' | A'' | A'' | A'' |
| | | 209,47 | 454,64 | 638,34 | 978,01 | 1025,59 | 1053,45 | 1119,64 | 1179,47 |
| | | A' | A' | A' | A' | A'' | A' | A' | A' |
| | | 1291,24 | 1434,12 | 1539,94 | 1580,83 | 1614,53 | 1627,81 | 1859,18 | 3173,40 |
| 10 | -115,884079 0,058865 | A'' | A' | A' | A' | A' | | | |
| | | 3217,23 | 3246,84 | 3286,54 | 3301,03 | 3370,12 | | | |
| | | E | B ₁ | E | E | A ₁ | B ₂ | A ₁ | B ₂ |
| | | 406,48 | 948,20 | 984,65 | 1117,38 | 1176,66 | 1552,11 | 1614,43 | 2189,53 |
| 11 | -115,888354 0,059627 | B ₂ | A ₁ | E | | | | | |
| | | 3293,99 | 3296,45 | 3375,06 | | | | | |
| | | E | E | A ₁ | E | A ₁ | E | A ₁ | A ₁ |
| | | 389,62 | 784,45 | 976,91 | 1161,07 | 1548,03 | 1615,19 | 2391,71 | 3198,25 |
| 12 | -157,325840 0,140114 | E | A ₁ | | | | | | |
| | | 3262,49 | 3632,48 | | | | | | |
| | | A _u | A _u | B _u | B _g | A _g | A _u | B _g | A _g |
| | | 126,86 | 242,52 | 278,68 | 278,93 | 452,62 | 784,11 | 872,22 | 897,68 |
| | | A _u | B _u | B _u | A _g | A _g | B _g | A _u | B _u |
| | | 1037,48 | 1048,79 | 1091,66 | 1130,76 | 1266,07 | 1317,28 | 1404,61 | 1442,51 |
| 13 | -157,326496 0,139694 | B _g | A _g | B _u | A _g | A _g | B _u | B _g | A _u |
| | | 1451,09 | 1532,38 | 1550,33 | 1553,50 | 1620,34 | 1623,17 | 1631,57 | 1633,27 |
| | | A _g | B _u | A _g | B _u | B _u | B _g | A _g | A _u |
| | | 1637,03 | 1643,19 | 3158,81 | 3165,70 | 3169,94 | 3173,09 | 3174,56 | 3193,78 |
| | | B _g | A _g | B _u | A _u | | | | |
| | | 3224,72 | 3229,17 | 3230,64 | 3233,73 | | | | |
| 14 | -156,138689 0,114813 | A ₂ | E | E | A ₁ | A ₁ | E | A ₂ | E |
| | | 228,93 | 280,40 | 391,67 | 464,33 | 844,34 | 1000,52 | 1037,96 | 1041,59 |
| | | E | A ₁ | E | E | A ₁ | A ₂ | E | E |
| | | 1291,63 | 1317,75 | 1483,82 | 1542,95 | 1565,59 | 1614,23 | 1622,46 | 1639,37 |
| 14 | -156,138689 0,114813 | A ₁ | A ₁ | E | A ₁ | E | A ₂ | E | A ₁ |
| | | 1649,88 | 3155,94 | 3163,38 | 3174,32 | 3217,38 | 3222,04 | 3229,76 | 3233,51 |
| | | A _u | B _g | A _u | B _u | A _g | B _g | A _g | B _u |
| | | 180,45 | 233,04 | 262,80 | 302,89 | 533,42 | 832,09 | 933,11 | 1065,41 |
| 14 | -156,138689 0,114813 | A _u | B _u | A _u | B _g | A _g | A _g | B _u | B _u |
| | | 1097,88 | 1141,01 | 1170,74 | 1180,28 | 1262,12 | 1446,68 | 1448,28 | 1550,99 |
| | | A _g | A _u | B _g | A _g | B _u | A _g | B _u | A _g |
| | | 1553,07 | 1614,72 | 1614,89 | 1624,69 | 1631,36 | 1894,82 | 3170,00 | 3171,09 |
| 14 | -156,138689 0,114813 | A _u | B _g | B _u | A _g | A _g | B _u | | |
| | | 3212,06 | 3212,33 | 3241,15 | 3243,95 | 3282,47 | 3289,35 | | |

| Nr. | E / ZPE | Schwingungen | | | | | | | |
|----------------|-------------------------|------------------|----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 15 | -156,139048 0,114762 | A ₂ | B ₁ | A ₁ | B ₂ | B ₁ | A ₂ | A ₁ | B ₁ |
| | | 174,70 | 220,17 | 403,49 | 470,65 | 474,79 | 766,76 | 859,18 | 1032,27 |
| | | B ₂ | B ₂ | A ₂ | A ₁ | B ₁ | B ₂ | A ₁ | B ₂ |
| | | 1039,56 | 1065,48 | 1114,58 | 1180,23 | 1211,57 | 1403,43 | 1544,44 | 1553,05 |
| | | A ₁ | A ₂ | B ₂ | B ₁ | A ₁ | A ₁ | B ₂ | A ₁ |
| 1577,27 | 1605,53 | 1618,88 | 1625,09 | 1636,07 | 1866,85 | 3165,97 | 3173,14 | | |
| A ₂ | B ₁ | B ₂ | A ₁ | A ₁ | B ₂ | | | | |
| 3207,45 | 3213,43 | 3254,83 | 3257,26 | 3292,17 | 3366,45 | | | | |
| 16 | -154,939818 0,090094 | A ₁ " | E' | E" | A ₁ ' | E" | E' | A ₂ " | A ₂ " |
| | | 20,81 | 221,52 | 481,05 | 751,99 | 1157,32 | 1165,77 | 1212,04 | 1547,06 |
| | | A ₁ ' | E' | E" | A ₁ ' | A ₂ " | A ₁ ' | E' | E" |
| 1551,59 | 1616,53 | 1617,13 | 2544,46 | 3192,51 | 3192,98 | 3253,48 | 3253,91 | | |
| 17 | -152,529305 0,040629 | Π _u | Π _g | Π _u | Π _g | Σ _g | Σ _u | Σ _g | Σ _u |
| | | 258,51 | 594,84 | 785,09 | 790,90 | 934,47 | 2284,96 | 2486,37 | 3634,54 |
| | | Σ _g | | | | | | | |
| 3635,09 | | | | | | | | | |
| 18 | -196,368226 0,169368 | A ₂ | T ₁ | E | T ₂ | A ₁ | T ₂ | T ₁ | E |
| | | 220,99 | 302,71 | 353,11 | 446,60 | 772,69 | 998,37 | 1042,71 | 1185,94 |
| | | T ₂ | T ₂ | A ₁ | T ₁ | E | T ₂ | T ₂ | A ₁ |
| | | 1390,03 | 1540,87 | 1577,52 | 1616,48 | 1623,54 | 1652,15 | 3164,43 | 3180,45 |
| T ₁ | E | T ₂ | | | | | | | |
| 3220,25 | 3221,85 | 3233,23 | | | | | | | |
| 19 | -447,462568 0,155938 | A ₂ | T ₁ | E | T ₂ | A ₁ | T ₂ | T ₁ | E |
| | | 151,31 | 175,67 | 193,14 | 247,16 | 611,28 | 729,95 | 747,52 | 903,52 |
| | | T ₂ | T ₂ | A ₁ | T ₁ | E | T ₂ | T ₂ | A ₁ |
| | | 962,26 | 1432,84 | 1446,22 | 1587,82 | 1591,08 | 1606,82 | 3157,20 | 3160,73 |
| E | T ₁ | T ₂ | | | | | | | |
| 3218,58 | 3218,63 | 3222,99 | | | | | | | |

Literatur

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Physik* **79**, 361 (1926).
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84**, 457 (1927).
- [3] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley-Interscience, New York (1986).
- [4] W. Demtröder, *Molekülphysik - Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*, Oldenbourg, München, Wien, S. 53f (2003).
- [5] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **84**, 89 (1927).
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).
- [7] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **35**, 509 (1930).
- [8] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [9] T. M. Klapötke, A. Schulz, *Quantenchemische Methoden in der Hauptgruppenchemie*, Spektrum, Heidelberg (1996).
- [10] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [11] G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **205**, 541 (1951).
- [12] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [13] I. Shavitt, "The Method of Configuration Interaction" in *Modern Theoretical Chemistry*, Band 3, Herausgeber H. F. Schaefer, Plenum, New York, S. 189-257 (1977).
- [14] P. E. M. Siegbahn, "The Configuration Interaction Method" in *Lecture Notes in Quantum Chemistry*, *Lecture Notes in Chemistry*, Band 58, Herausgeber B. O. Roos, Springer, Berlin, S. 255 (1992).
- [15] R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **93**, 1697 (1989).
- [16] P. R. Taylor, "Coupled-cluster Methods in Quantum Chemistry" in *Lecture Notes in Quantum Chemistry II*, *Lecture Notes in Chemistry*, Band 64, Herausgeber B. O. Roos, Springer, Berlin, S. 125 (1994).
- [17] R. Shepard, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 63-200 (1987).
- [18] B. O. Roos, "The Multiconfigurational (MC) Self-consistent Field (SCF) theory" in *Lecture Notes in Quantum Chemistry*, *Lecture Notes in Chemistry*, Band 58, Herausgeber B. O. Roos, Springer, Berlin, S. 177 (1992).
- [19] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*, B. G. Teubner, Stuttgart (1994).
- [20] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, Chichester (1999).
- [21] M. W. Hanna, *Quantenmechanik in der Chemie*, Steinkopff, Darmstadt, S. 67ff (1976).
- [22] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2nd ed., Wiley, Chichester (2004).

- [23] A. R. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications*, 2nd ed., Pearson Education, Harlow (2001).
- [24] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [25] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [26] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [27] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [28] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [29] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [30] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [31] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [32] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [33] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **34**, 7406 (1986).
- [34] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [35] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **104**, 1040 (1996).
- [36] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [37] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- [38] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **36**, 57 (1930).
- [39] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **42**, 1293 (1965).
- [40] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
- [41] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
- [42] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **28**, 213 (1973).
- [43] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **80**, 3265 (1984).
- [44] J. Almlof, P. R. Taylor, *Adv. Quant. Chem.* **22**, 301 (1991).
- [45] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992).
- [46] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **100**, 5829 (1994).
- [47] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [48] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955).
- [49] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **169**, 41 (1988).
- [50] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford (1995).
- [51] Æ. Frisch, When Is a Minimum Not a Minimum?,
<http://chembionews.cambridgesoft.com/art.cfm?S=155>

- [52] U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, American Chemical Society, Washington, D.C. (1982).
- [53] Newton-Verfahren, <http://de.wikipedia.org/wiki/Newton-Raphson-Verfahren>
- [54] J. Simons, P. Jørgensen, H. Taylor, J. Ozment, *J. Phys. Chem.* **87**, 2745 (1983).
- [55] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **27**, 789 (1974).
- [56] J. Gauss, J. F. Stanton, *Adv. Chem. Phys.* **123**, 355 (2002).
- [57] S. T. Epstein, *J. Chem. Phys.* **42**, 2897 (1965).
- [58] T. Helgaker, M. Jaszunski, K. Ruud, *Chem. Rev.* **99**, 293 (1999).
- [59] F. London, *Naturwiss.* **15**, 187 (1937).
- [60] F. London, *J. Phys. Radium* **8**, 397 (1937).
- [61] H. F. Hameka, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 87 (1962).
- [62] R. Ditchfield, *Chem. Phys. Lett.* **15**, 203 (1972).
- [63] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8251 (1990).
- [64] J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **99**, 3629 (1993).
- [65] J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **102**, 251 (1995).
- [66] T. A. Keith, R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.* **210**, 223 (1993).
- [67] J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **104**, 5497 (1996).
- [68] T. A. Keith, R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.* **194**, 1 (1992).
- [69] W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **19**, 193 (1980).
- [70] M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **76**, 1919 (1982).
- [71] A. E. Hansen, T. D. Bouman, *J. Chem. Phys.* **82**, 5035 (1985).
- [72] Gaussian 94, Revision B.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1995).
- [73] Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J.

- Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998).
- [74] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).
- [75] L. S. Bartell, H. K. Kuchitsu, *J. Chem. Phys.* **68**, 1213 (1978).
- [76] J. L. Duncan, D. C. McKean, A. J. Bruce, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 361 (1979).
- [77] J. L. Duncan, *Mol. Phys.* **28**, 1177 (1974).
- [78] W. J. Lafferty, R. J. Thibault, *J. Mol. Spectrosc.* **14**, 79 (1964).
- [79] J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Phys. Chem. A* **104**, 2865 (2000).
- [80] M.-N. Homsí, Dissertation, Universität Tübingen (1999).
- [81] D. A. Forsyth, A. B. Sebag, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 9483 (1997).
- [82] D. Sundholm, J. Gauss, A. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **105**, 11051 (1996).
- [83] D. B. Chesnut, *Chem. Phys.* **214**, 73 (1997).
- [84] K. Ruud, P.-O. Åstrand, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **112**, 2668 (2000).
- [85] P.-O. Åstrand, K. Ruud, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **112**, 2655 (2000).
- [86] K. Ruud, P.-O. Åstrand, P. R. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4826 (2001).
- [87] T. Zuschneid, H. Fischer, T. Handel, K. Albert, G. Häfelinger, *Z. Naturforsch.* **59b**, 1153 (2004).
- [88] A. K. Jameson, C. J. Jameson, *Chem. Phys. Lett.* **134**, 461 (1987).
- [89] C. Suarez, N. S. True, B. E. Weiss, *Bol. Soc. Chil. Quim.* **34**, 15 (1989).

- [90] B. Chen, E. J. Munson, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1638 (2002).
- [91] F. Fleyfel, K. Y. Song, A. Kook, R. Martin, R. Kobayashi, *J. Phys. Chem.* **97**, 6722 (1993).
- [92] H. Spiesecke, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **35**, 722 (1961).
- [93] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 939 (1980).
- [94] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
- [95] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemists Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim (1999).
- [96] Æ. Frisch, M. J. Frisch, *Gaussian 98 User's Reference*, 2nd ed., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1999).
- [97] W. T. Raynes, *Nucl. Magn. Reson.* **7**, 25 (1977).
- [98] J. Hartung, B. Elpelt, K.-H. Klösener, *Statistik: Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik*, 13. Auflage, R. Oldenbourg, München, S. 341f (2002).
- [99] U. Kurfürst, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **9/99**, 953 (1999).
- [100] L. J. M. van de Ven, J. M. de Haan, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1978**, 94 (1978).
- [101] J. B. Foresman, Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1996).
- [102] T. Kupka, B. Ruscic, R. E. Botto, *J. Phys. Chem. A* **106**, 10396 (2002).
- [103] D. Feller, *J. Chem. Phys.* **96**, 6104 (1992).
- [104] D. E. Feller, K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **108**, 154 (1998).
- [105] A. Halkier, W. Klopper, T. Helgaker, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **111**, 4424 (1999).
- [106] B. Temelso, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **108**, 3068 (2004).
- [107] S. Midda, A. K. Das, *J. Mol. Spectr.* **224**, 1 (2004).
- [108] A. Neugebauer, G. Häfelfinger, *J. Phys. Org. Chem.* **19**, 196 (2006).
- [109] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, *J. Chem. Phys.* **106**, 9639 (1997).
- [110] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, J. Olsen, *Chem. Phys. Lett.* **302**, 437 (1999).
- [111] Methode der kleinsten Quadrate,
http://de.wikipedia.org/wiki/Methode_der_kleinsten_Quadrate
- [112] T. Zuschneid, Diplomarbeit, Universität Tübingen (1998).
- [113] L. V. Vilkov, V. S. Mastryukov, N. I. Sadova, *Determination of the Geometrical Structure of Free Molecules*, Mir Publ., Moscow (1983).
- [114] A. Dransfeld, *Chem. Phys.* **298**, 47 (2004).
- [115] A. A. Auer, J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **118**, 10407 (2003).

-
- [116] W. T. Raynes, P. W. Fowler, P. Lazzeretti, R. Zanasi, M. Grayson, *Mol. Phys.* **64**, 143 (1988).
- [117] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6317 (1996).

Meine akademische Ausbildung verdanke ich den Professoren und Dozenten

K. Albert, E. Bayer, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, J. Gelinek, W. Göpel, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, D. Hoffmann, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, W. Koch, B. Koppenhöfer, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, I.-P. Lorenz, M. E. Maier, H. A. Mayer, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, B. Rieger, W. Rundel, V. Schurig, E. Schweda, F. F. Seelig, H.-U. Siehl, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr, W. Voelter und K.-P. Zeller.

Lebenslauf

Name: Thomas Ludwig Zuschneid
Geburtstag: 23. Juni 1966
Geburtsort: Singen / Hohentwiel
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

1972 - 1975 Grundschule Göppingen
1975 - 1976 Friedrich-Silcher-Grundschule Renningen
1976 - 1977 Johannes-Kepler-Gymnasium Weil der Stadt
1977 - 1986 Quenstedt-Gymnasium Mössingen
25.6.1986 Abitur

Hochschulbildung

1986 - 1998 Studium an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen,
Fachrichtung Chemie / Diplom
23.10.1989 Vordiplom
Nov. 1997 Diplomprüfung
Dez. 1997 – Juni 1998 Diplomarbeit bei Prof. Dr. G. Häfelinger mit dem Titel
*„Berechenbarkeit von NMR-Ringstromanisotropieeffekten
durch ab-initio-Methoden“*
8.7.1998 Diplom
Aug. 1998 – Nov. 2006 Doktorarbeit bei Prof. Dr. G. Häfelinger mit dem Titel
*„Methoden-, Basissatz- und Geometrieabhängigkeit GIAO-
berechneter NMR-chemischer Verschiebungen kleiner
Kohlenwasserstoffmoleküle“*