

BERECHNUNG VON POTENTIALFLÄCHENAUSSCHNITTEN
 RADIKALISCHER ANLAGERUNGSREAKTIONEN
 AN OLEFINISCHE DOPPELBINDUNGEN SEMIEMPIRISCHE
 UNTERSUCHUNGEN DER REAKTION $\cdot\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$

Erhard GEY und Wilfried KÜHNEL

Zentralinstitut für physikalische Chemie,
 Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DDR

Eingegangen am 8. Juli 1978

Prof. E. Hála zum 60. Geburtstag gewidmet.

Der Verlauf der Potentialfläche der Reaktion in der Nähe des Übergangszustandes wurde durch verschiedene halbempirische Allvalenzelektronen-Verfahren (EHT, CNDO/2, INDO, CNDO/FK, MINDO/2, MINDO/2-17, MINDO/2', MINDO/3) untersucht. Die Abhängigkeit der Ergebnisse von dem open-shell Verfahren, Molekülgeometrie und Parametrisierung wurde analysiert. Im Einklang mit den früheren Ergebnissen wurde gefunden, daß die MINDO/2 Methode die besten Informationen liefert. Berechnete Aktivierungsbarrieren, sowie Ladungs- und Spindichten werden diskutiert.

The potential energy surface of the reaction $\cdot\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ near the transition configuration has been studied using various semi-empirical allvalence-electron approaches (EHT, CNDO/2, INDO, CNDO/FK, MINDO/2, MINDO/2-17, MINDO/2', MINDO/3). The dependence of the results on open-shell treatment, molecular geometry, and parametrization is analysed. In agreement with former work on this subject the MINDO/2 method was found to give the most reliable information. Calculated activation barriers as well as charge and spin densities are discussed.

Die Anlagerung des Methylradikals an das Monomere spielt als Startreaktion bei der radikalischen Polymerisation von Äthylen eine wichtige Rolle. Der Verlauf der Potentialfläche in der Nähe des Übergangszustandes wurde quantenchemisch zuerst in PPP (ref.¹⁻³) – bzw. CNDO/2 (ref.⁴)-Näherung untersucht. Die Geometrie des Übergangszustandes, sowie die Aktivierungsenergie wurden durch Variation des Abstandes R_1 und eines Winkels φ ($\varphi = \alpha = \beta = \gamma$, s. Abb. 1) bestimmt. Um qualitativ richtige Ergebnisse zu erhalten, mußte ein Korrekturglied eingeführt werden. Bei MINDO/2-Berechnungen⁵ wurden je fünf Bindungsabstände und -winkel unabhängig variiert (Abb. 1) und es konnte eine gute Übereinstimmung der berechneten mit der experimentellen Aktivierungsenergie erhalten werden. MINDO/3-Untersuchungen⁶ ergaben, daß eine unsymmetrische Anlagerung des Methylradikals gegenüber der Bildung eines π -Komplexes im Übergangszustand energetisch begün-

stigt ist. Der Übergangszustand besitzt sowohl produktähnliche als auch reaktantenähnliche Eigenschaften. *Ab initio* 4–31 G-Berechnungen⁷ ergaben ähnliche Befunde.

Im folgenden sollen die Einflüsse der Parametrisierung des halbempirischen Verfahrens, des Modells der Geometrieoptimierung, sowie der verwendeten open shell-Näherungen auf die Qualität der Ergebnisse diskutiert werden.

Berechnungsmethoden

Für die quantenchemischen Berechnungen wurden ausschließlich halbempirische Allvalenzelektronen-MO LCAO-Verfahren mit Originalparametrisierung verwendet (EHT (ref.⁸), CNDO/2 (ref.^{9,10}), INDO (ref.¹¹), CNDO/FK (ref.¹²), MINDO/2 (ref.^{13,14}), MINDO/2–17 (ref.¹⁵), MINDO/2' (ref.¹⁶) und MINDO/3 (ref.¹⁷), von denen die MINDO-Methoden für die Berechnung von Potentialflächenausschnitten am besten geeignet sind. Um den Einfluß des open shell-Verfahrens auf die Ergebnisse zu analysieren, wurde die „half electron“-Näherung (HE) (ref.¹⁸), bei allen Methoden verwendet, bei den CNDO- und INDO-Methoden zusätzlich der „unrestricted“-Hartree Fock-(UHF-) (ref.^{19,20}) und der Roothaan-„restricted“- (RTH-) (ref.²¹) Formalismus, der auch bei der MINDO/2-Methode eingesetzt wurde. Die Geometrieoptimierung erfolgte im allgemeinen mit der SIMPLEX-Methode²², in MINDO/3-Näherung wurde das VAIOA-Verfahren²³ benutzt, wobei die Ableitungen der Energie durch Differenzenquotienten approximiert werden. Die Dichtematrix muß invariant gegenüber kleinen Geometrieänderungen sein; da das im Rahmen der HE-Näherung für open-shell-Systeme nicht gewährleistet ist, müßte streng genommen für jeden Punkt der Potentialfläche eine vollständige SCF-Rechnung durchgeführt werden. Unter der Voraussetzung, daß diese Schwierigkeiten die qualitativen Aussagen nicht beeinflussen, wurden die VAIOA-Ergebnisse zu Vergleichszwecken herangezogen. Bei SIMPLEX-Optimierungen treten keine Invarianzprobleme auf, allerdings sind die Rechenzeiten beträchtlich höher.

Im Ergebnis der asymmetrischen Annäherung des Methylradikals an das Äthylenmolekül entsteht das Propylradikal⁶. Die Reaktionskoordinate, d. h. der Abstand zwischen den reagierenden C-Atomen der beiden Spezies wurde vorgegeben und die anderen Geometrieparameter wurden unabhängig variiert. Der Punkt, der entlang der Reaktionskoordinate den höchsten Energiewert

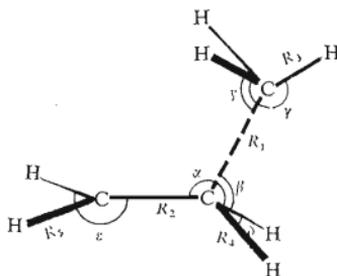


ABB. 1

Modell der Anlagerung des Methylradikals an Äthylen

aufweist, wird als Übergangszustand oder aktivierter Komplex bezeichnet. Weitere Untersuchungen, ob dieser Punkt tatsächlich einem aktivierten Komplex entspricht, d. h. ob die Matrix der zweiten Ableitungen (Hesse-Matrix) einen und nur einen negativen Eigenwert aufweist, wurden nicht durchgeführt.

Die Optimierung der Geometrie erfolgte nach zwei verschiedenen Modellen, in einem Falle (M1) wurden die in Abb. 1 angegebenen 9 Bindungsabstände und -winkel, im anderen Falle, der eine drastische Vereinfachung darstellt (M2), nur der C—C Abstand im Äthylen R_2 und ein Bindungswinkel φ ($\varphi = \alpha = \beta = \gamma$) unabhängig variiert. Auf diese Weise sollte geprüft werden, ob eine nur teilweise Geometrieoptimierung¹⁻⁴ sinnvolle Aussagen zum Reaktionsverlauf ermöglicht.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Aktivierungsbarriere und Reaktionsenthalpie. In den Tabellen I und II sind die Ergebnisse der Berechnungen für den Übergangszustand (ÜZ) und das Endprodukt, das Propylradikal (EP), zusammengestellt.

TABELLE I

Bildungsenergien (in kJ/mol) des Systems $^{\bullet}\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ für den Übergangszustand (ÜZ) sowie das Propylradikal (EP) nach verschiedenen halbempirischen MO LCAO-Allvalenzelektronenverfahren

Methode	ÜZ	EP
EHT ^a , M2	40,6	39,4
CNDO/2-HE, M2	-115,6	-955,4
CNDO/2 ^a -RTH, M2 ^b	-133,6	-957,1
CNDO/2 ^a -UHF, M2 ^b	-139,8	-585,3
INDO-HE, M2	-105,5	-934,1
INDO ^a -RTH, M2 ^b	-129,0	-937,8
INDO ^a -UHF, M2 ^b	-135,2	-938,3
CNDO/FK-HE, M2	182,5	-103,4
CNDO/FK ^a -UHF, M2 ^b	122,7	-137,7
MINDO/2-HE, M2	74,1	-136,5
MINDO/2-RTH, M2	49,4	-149,1
MINDO/2-HE, M1	69,1	-143,6
MINDO/2-RTH, M1	38,1	-157,4
MINDO/2-17-HE, M2	46,9	-155,7
MINDO/2-17-HE, M1	32,7	-163,3
MINDO/2'-HE, M2	54,4	-187,6
MINDO/2'-HE, M1	37,7	-193,0
MINDO/3-HE, M2	72,0	-182,5
MINDO/3-HE, M1	56,5	-190,9

^a Punktweise Optimierung, ^b R_2 wurde nicht variiert.

TABELLE II

Geometrien (Abstände in Å, Winkel in °), Nettoladungen und Spindlichten an der CH₃-Gruppe für das System *CH₃ + C₂H₄ im Übergangszustand (ÜZ) und im Endprodukt (EP)

Methode	ÜZ						EP					
	R ₁	R ₂	Δφ	P _{CH₃}	ε _{CH₃}	R ₂	R ₁	R ₂	Δφ	P _{CH₃}	ε _{CH₃}	
	(φ - 90°)						(φ - 90°)					
EHT ^a , M2	2,2	1,675	7	0,04	—	—	—	—	19,4	0,03	—	
CNDO/2-HE, M2	2,3	1,318	3,6	-0,06	0,78	1,428	1,466	1,428	10,9	0,02	0,10	
CNDO/2'-RTH, MS ^b	2,3	1,340	4	-0,05	0,88	1,500	1,520	1,500	19,4	0,01	0,05	
CNDO/2'-UHF, M2 ^b	2,3	1,340	4	-0,05	0,87	1,500	1,520	1,500	19,4	0,01	0,07	
INDO-HE, M2	2,3	1,320	4,2	-0,06	0,77	1,434	1,465	1,434	10,9	0,01	0,10	
INDO ^a -RTH, M2 ^b	2,3	1,335	4	-0,05	0,89	1,500	1,520	1,500	19,4	0,01	0,05	
INDO ^a -UHF, M2 ^b	2,3	1,335	4	-0,04	0,88	1,520	1,520	1,500	19,4	0,01	0,07	
CNDO/FK-HE, M2	2,2	1,351	6,5	-0,03	0,76	1,529	1,529	1,503	11,9	0,01	0,07	
CNDO/FK ^a -UHF, M2 ^b	2,3	1,340	6	-0,01	0,93	1,520	1,520	1,500	19,4	0,01	0,07	
MINDO/2-RTH, M1	2,3	1,316	—	-0,04	0,92	1,496	1,496	1,456	—	-0,00	0,03	
MINDO/2-HE, M1	2,2	1,325	—	-0,07	0,74	1,502	1,502	1,473	—	-0,01	0,09	
MINDO/2-RTH, M2	2,2	1,323	10,2	-0,04	0,92	1,454	1,505	1,454	22,6	0,01	0,03	
MINDO/2-HE, M2	2,2	1,321	8,9	-0,04	0,74	1,502	1,502	1,466	23,0	0,01	0,09	
MINDO/2-17-HE, M1	2,2	1,328	—	-0,09	0,74	1,509	1,509	1,482	—	-0,02	0,10	
MINDO/2-17-HE, M2	2,3	1,331	8,9	-0,05	0,79	1,509	1,509	1,492	23,9	-0,01	0,09	
MINDO/2'-HE, M1	2,3	1,328	—	-0,08	0,80	1,503	1,503	1,487	—	-0,02	0,09	
MINDO/2'-HE, M2	2,3	1,331	9,0	-0,04	0,78	1,509	1,509	1,494	24,8	-0,00	0,08	
MINDO/3-HE, M1	2,2	1,327	—	0,05	0,74	1,500	1,500	1,438	—	-0,00	0,07	
MINDO/3-HE, M2	2,3	1,321	5,0	0,04	0,82	1,502	1,502	1,443	22,2	-0,00	0,07	

^a Punktweise Optimierung; ^b R₂ wurde nicht variiert.

Die EHT-Näherung wurde verschiedentlich zur Berechnung von Potentialflächenausschnitten für Anlagerungsreaktionen an Äthylen verwendet²⁴⁻²⁹. Die Berechnungen sind zwar vergleichsweise wenig aufwendig und liefern bei Geometrieoptimierung nach M2 einen befriedigenden Wert für die Aktivierungsbarriere von 40,6 kJ/mol,* jedoch wird die größere Stabilität des Propylradikals als Endprodukt gegenüber den Ausgangskomponenten nicht wiedergegeben; außerdem ist die C—C Bindung erheblich zu lang (Tab. II).

Im Gegensatz zur EHT-Methode liefern das CNDO/2- und das INDO-Verfahren für die untersuchte Reaktion eine stetige Absenkung der Komplexbildungsenergien ΔE_k beim Übergang von den Ausgangskomponenten zum Endprodukt (vgl. Lit.^{30,31}). Die Werte für den ÜZ in den Tabellen I und II beziehen sich auf einen willkürlich gewählten Punkt auf dem Reaktionsweg, dessen Geometrie der des erwarteten Übergangszustandes entsprechen sollte. Unabhängig von der open shell-Näherung wird hier das gleiche Ergebnis erhalten. Unterschiede in den ΔE_k -Werten sind dadurch bedingt, daß in UHF-Näherung die Korrelationsenergie teilweise erfaßt wird. Die UHF-Wellenfunktion ist im allgemeinen keine Eigenfunktion zu $\langle S^2 \rangle^{**}$ und daher trotz eines oft günstigeren Konvergenzverhaltens einer RHF-Wellenfunktion nicht vorzuziehen.

Die zum Zwecke der Berechnung von Energien, Bindungsabständen und Kraftkonstanten parametrisierte CNDO/FK-Version gibt für die untersuchte Reaktion sowohl die Aktivierungsbarriere, die allerdings beträchtlich zu hoch ist, als auch die größere Stabilität des Propylradikals gegenüber den Ausgangskomponenten richtig wieder.

Mit der MINDO/2-Methode wurde bei Geometrieoptimierung nach M1 in RHF open shell-Näherung ein ΔE_k -Wert von 37,9 kJ/mol in guter Übereinstimmung mit der experimentellen Aktivierungsenergie erhalten⁵. Erfolgt die Optimierung nach M2, so ändert sich die Geometrie des aktivierten Komplexes wenig und ΔE_k beträgt 49,4 kJ/mol. Das HE-Verfahren liefert bei Optimierung nach M1 bzw. nach M2 Werte von 69,1 und 74,1 kJ/mol; diese Werte werden allerdings erheblich kleiner, wenn anstelle der ursprünglichen Version die neuparametrisierten Varianten MINDO/2-17 bzw. MINDO/2' eingesetzt werden. Ebenso sinken die ΔE_k -Werte für das Propylradikal ab. Die Ergebnisse der MINDO/3-Berechnungen sind für den aktivierten Komplex denen der MINDO/2- und für das Propylradikal denen der MINDO/2'-Berechnungen am ähnlichsten. Die berechneten Geometrien des Übergangszustandes bzw. des Propylradikals unterscheiden sich in allen Fällen nur geringfügig voneinander.

* Experimentell wurden für die Aktivierungsenergie in der Gasphase Werte zwischen 30 und 40 kJ/mol bestimmt³².

** Zwischen $\Delta \langle S^2 \rangle = \langle S^2 \rangle_{\text{UHF}} - \langle S^2 \rangle_{\text{RHF}}$ und $\Delta E = E_{\text{UHF}} - E_{\text{RHF}}$ besteht ein Zusammenhang^{30,31}.

Ladungs- und Spindichteverteilung. Die mit den hier benutzten halbempirischen MO LCAO-Verfahren im Übergangskomplex und im Propylradikal berechneten Ladungs- und Spindichten für das CH_3 -Fragment findet man in Tabelle II. Da die Addukte durch Reaktion von zwei unpolaren Spezies miteinander entstehen, sind nur geringfügige Änderungen der Ladungsdichteverteilung gegenüber den Ausgangskomponenten zu erwarten.

Die in EHT-Näherung berechnete Gesamtladung der CH_3 -Gruppe im Komplex ist im Vergleich zu der im Methylradikal um 0,04 erniedrigt; ein ähnliches Ergebnis wurde mit einem aufwendigeren MO LCAO SCF-Allvalenzelektronenverfahren, das die Überlappung explizit berücksichtigt³³, erhalten. Dieses Ergebnis stützt die Annahme, daß das Methylradikal die olefinische Doppelbindung nukleophil angreift³⁴. Beim Übergang vom ÜZ zum Propylradikal nimmt die Elektronendichte nur noch geringfügig zu, etwa um 0,01.

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen sind nach allen auf der ZDO-Näherung basierenden Allvalenzelektronen-MO-Verfahren im ÜZ die Elektronendichten am CH_3 erhöht, während im EP für beide Fragmente nahezu die gleiche Gesamtladung wie für die Ausgangskomponenten erhalten wird. Die Unterschiede in den Ergebnissen sind trotz Berechnung mit verschiedenen Näherungsverfahren, open shell-Versionen und Parametrisierungen nur geringfügig.

Die Spindichteverteilung im ÜZ entspricht in allen Fällen noch weitgehend der in den Ausgangskomponenten, d. h. sie ist im wesentlichen am CH_3 -Fragment lokalisiert, im EP hingegen verlagert sie sich fast vollständig nach der nicht an der Anlagerungsreaktion beteiligten CH_2 -Gruppe. Eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse enthält³⁰.

ZUSAMMENFASSUNG

Von den benutzten MO LCAO-Allvalenzelektronenverfahren erweist sich in Einklang mit früheren Ergebnissen^{5,30} die MINDO-Methode zur Berechnung von Potentialflächenausschnitten der Reaktion $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$, insbesondere der Aktivierungsbarriere als besonders geeignet, während die übrigen Methoden teils nur qualitativ richtige Aussagen ermöglichen (CNDO/FK) und teils sogar den experimentellen Befunden widersprechende Ergebnisse liefern (EHT, CNDO/2, INDO). Obwohl sich die mit den verschiedenen MINDO-Versionen und bei Verwendung von unterschiedlichen open shell-Versionen sowie Geometrieoptimierungsverfahren und -modellen erhaltenen Aktivierungsbarrieren, Ladungs- und Spindichteverteilungen merklich voneinander unterscheiden, ändern sich die qualitativen Aussagen bezüglich des Verlaufes der berechneten Potentialfläche nicht. Orientierende *ab initio*-SCF-Berechnungen mit erweitertem Basissatz (6-31 G-Basis) liefern einen analogen Befund, während bei Untersuchungen mit einer STO-3G-Minimals-Basis keine Barriere erhalten wird³⁵.

Die Autoren sind Dr F. Ritschl, Dr. J. Sauer und Dr Th. Steiger, Zentralinstitut für physikalische Chemie, Deutsche Akademie der Wissenschaften der DDR Dr. Ch. Jung, Sektion Chemie, Humboldt-Universität, Berlin, Dr. H.-J. Köhler, Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität, Leipzig, sowie Doz. Dr. H. Lischka, Institut für Theoretische Chemie und Strahlenchemie, Universität Wien, für die Überlassung von Programmen zu Dank verpflichtet. Prof. Dr. K. Altenburg sei für seine Hinweise bei der Durchsicht des Manuskriptes gedankt.

REFERENCES

1. Basilewsky M. V.: *Theor. Chim. Acta* 13, 409 (1969).
2. Basilewsky M. V., Chlenov, I. E.: *Theor. Chim. Acta* 15, 174 (1969).
3. Basilewsky M. V., Tichomirov V. A., Chlenov I. E.: *Theor. Chim. Acta* 23, 75 (1972).
4. Fleischer G.: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 250, 261 (1972).
5. Hoyland J. R.: *Theor. Chim. Acta* 22, 229 (1971).
6. Dewar M. J. S., Olivella S.: *J. Amer. Chem. Soc.* 100, 5290 (1978).
7. Clark D. T., Scalan I. W.: *Chem. Phys. Lett.* 55, 102 (1978).
8. Hoffmann R.: *J. Chem. Phys.* 39, 1397 (1963).
9. Pople J. A., Santry D. P., Segal G. A.: *J. Chem. Phys.* 43, 5129 (1965).
10. Pople J. A., Segal G. A.: *J. Chem. Phys.* 44, 3289 (1966).
11. Pople J. A., Beveridge D. L., Dobosh P. A.: *J. Chem. Phys.* 47, 2026 (1967).
12. Fischer H., Kollmar H.: *Theor. Chim. Acta* 13, 213 (1969).
13. Dewar M. J. S., Haselbach E.: *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 590 (1970).
14. Bodor N., Dewar M. J. S., Harget A., Haselbach E.: *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3854 (1970).
15. Dewar M. J. S., Lo, D. H.: *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 5296 (1972).
16. Bodor N., Dewar M. J. S., Lo, D. H.: *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 5303 (1972).
17. Bingham R. C., Dewar M. J. S., Lo, D. H.: *J. Amer. Chem. Soc.* 97, 1285 (1975).
18. Pople J. A., Nesbet R. K.: *J. Chem. Phys.* 22, 571 (1954).
19. Longuet-Higgins H. C., Pople J. A.: *Proc. Phys. Soc., (London)* A68, 591 (1955).
20. Dewar M. J. S., Hashmall J. A., Venier C. G.: *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1953 (1968).
21. Roothaan C. C. J.: *Rev. Mod. Phys.* 32, 914 (1960).
22. Nelder J. A., Mead R.: *Comput. J.* 7, 308 (1964).
23. Fletcher R.: Atomic Energy Research Establishment Report Nr. 7125 (1972).
24. Hoffman R., Imamura A., Hehre W. J.: *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1499 (1968).
25. Hayes D. M., Hoffmann R.: *J. Phys. Chem.* 76, 656 (1972).
26. Hoffmann R., Hayes D. M., Shell P. S.: *J. Phys. Chem.* 76, 664 (1972).
27. Heublein G., Hallpap, P.: *Z. Chem.* 9, 451 (1969).
28. Heublein G., Hallpap P.: *J. Prakt. Chem.* 312, 245 (1970).
29. Nelder B.: *Theor. Chim. Acta* 25, 382 (1972).
30. Gey E.: *Berechnung von Potentialflächenausschnitten der Reaktion $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ mit halbempirischen MO LCAO-Allvalenzelektronen-Verfahren*. Preprint, Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin 1977.
31. Gey E., Jung Ch., Sauer J.: diese Zeitschrift 39, 1235 (1974).
32. Hogg A. M., Kebarle P.: *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 4558 (1964).
33. Fujimoto H., Yamabe S., Minato T., Fukui K.: *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 9205 (1972).
34. Rajbenbach A., Szwarc M.: *Proc. Roy. Soc. (London)* A251, 394 (1959).
35. Gey E., Koller J., Kühnel W.: Unveröffentlichte Ergebnisse.