

HALBTHEORETISCHE SCF-CI-BERECHNUNGEN MIT LOKALISIERTEN ORBITALEN—II

DEPROTONIERUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN

W. GRÜNDLER

Sektion Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, DDR

(Received in Germany 20 November 1969; Received in the UK for publication 2 December 1969)

Abstract—A semi-empirical SCF CI method has been used to predict the molecular energy and electron distribution of hydrocarbon anions. The results enabled us to calculate the energy of deprotonation of hydrocarbons and showed the distribution of the negative charge over the whole molecule.

1. Einführung

IN EINER vorangegangenen Mitteilung (I) wurde in ZDO-Näherung auf der Grundlage lokalisierter Bindungen eine halbtheoretische SCF-CI-Methode zur Berechnung der Elektronenverteilung und der Bindungsenergie von Kohlenwasserstoffen mit isolierten Bindungen verwendet.¹ In dieser Mitteilung werden analoge Berechnungen für Anionen durchgeführt, die aus Kohlenwasserstoffen durch Entfernung eines Protons entstehen. Die Resultate gestatten die Beurteilung der relativen C—H—Azidität dieser Moleküle.

2. Methode

Die Valenzelektronen aller Atome des Moleküls werden in Gruppen eingeteilt, welche σ -Bindungen, freie Elektronenpaare und π -Elektronensysteme umfassen. Unter Verwendung der reinen bzw. kanonisch hybridisierten Atomorbitale wird jede Elektronengruppe durch eine Eindeterminanten-Gruppenfunktion beschrieben, deren Produkt im Rahmen der ZDO-Näherung die Molekülfunktion darstellt. Die Durchführung einer SCF-Berechnung durch Variation der Dichtematrix² führt zur Ermittlung der Elektronenverteilung und der SCF-Molekülenergie. Durch vollständige Berücksichtigung der Konfigurationen-Wechselwirkung innerhalb jeder Elektronengruppe erhält man die SCF-CI-Molekülenergie. Für freie Elektronenpaare tritt im Rahmen des verwendeten Basissatzes keine Konfigurationen-Wechselwirkung auf.

Die Parameter für die auftretenden Integrale stimmen mit den in I verwendeten überein.

$$\alpha_{\text{aH}} = -13.60 \text{ eV}, \alpha_{\text{aC}} = -49.88 \text{ eV}, \alpha_{\text{pC}} = -42.70 \text{ eV}.$$

$$\gamma_{\text{H}} = 12.85 \text{ eV}, \gamma_{\text{C}} = 10.64 \text{ eV},$$

Rumpfladungszahl: $Z_{\text{C}} = 4$, $Z_{\text{H}} = 1$.

Die Zweizentren-Elektronenwechselwirkungsintegrale werden nach der Näherung von Mataga und Nishimoto berechnet.³ Die Resonanz-Integrale werden durch

Justierung an der experimentellen Bildungsenergie $\Delta H^{298^\circ\text{K}}$ von Methan, Äthan, Äthylen und Acetylen erhalten.⁴

$$\beta_{\text{C-H}}^\circ = -3.086 \text{ eV},$$

$$\beta_{\text{C-C}}^\circ = 1.254 R^2 - 1.757 R - 2.798 \text{ [eV]} \text{ (R in \AA gemessen)}.$$

Die Geometrie der Moleküle wurde in Analogie zu I festgelegt. Mit Ausnahme des Methylacetylid II-Anions, des Allen II-Anions und des Allyl V-Anions wurden die Bindungslängen $R(\text{C-H}) = 1.09 \text{ \AA}$, $R(\text{C-C}) = 1.54 \text{ \AA}$, $R(\text{C=C}) = 1.34 \text{ \AA}$ und $R(\text{C}\equiv\text{C}) = 1.20 \text{ \AA}$ sowie die kanonischen Hybridorbitalen entsprechenden Bindungswinkel verwendet. In den Anionen von Methylacetylen II und Allen II wurde die für die zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffe gefundene Kontraktion der C—C-Einfach- bzw. Doppelbindungslängen auf 1.46 \AA bzw. 1.31 \AA berücksichtigt.⁵ Im Allyl V-Anion, dessen C—C-Bindungen bei sp^2 -Hybridisierung als gleichwertig vorausgesetzt wurden, fand die C—C-Bindungslänge 1.40 \AA Verwendung.

3. Resultate

(a) *Molekülenergie.* Die berechnete Molekülenergie für die betrachteten Kohlenwasserstoff-Anionen ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Molekülenergie enthält den Beitrag der Valenzelektronen und die Wechselwirkungsenergie der Atomrümpfe.

TABELLE 1. MOLEKÜLENERGIE VON KOHLENWASSERSTOFF-ANIONEN (IN eV)

$\bar{\text{C}}\text{H}_3^{(-)}$	-176.732	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\bar{\text{C}}\text{H}^{(-)}\text{(I)}$	-432.244
$\text{CH}_3-\bar{\text{C}}\text{H}_2^{(-)}\text{stagg.}$	-337.745	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\bar{\text{C}}\text{H}^{(-)}\text{(II)}$	-432.726
$\text{CH}_3-\bar{\text{C}}\text{H}_2^{(-)}\text{ecl.}$	-337.748	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\bar{\text{C}}\text{H}^{(-)}\text{(I)}$	-466.445
$\text{H}_2\text{C}=\bar{\text{C}}\text{H}^{(-)}$	-304.637	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\bar{\text{C}}\text{H}^{(-)}\text{(II)}$	-466.470
$\text{HC}\equiv\bar{\text{C}}^{(-)}$	-271.644	$\text{H}_3\text{C}-\bar{\text{C}}=\text{CH}_2^{(-)}\text{(III)}$	-466.674
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\bar{\text{C}}^{(-)}\text{(I)}$	-432.364	$\text{H}_2\bar{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2^{(-)}\text{(IV)}$	-466.582
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\bar{\text{C}}^{(-)}\text{(II)}$	-432.994	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2^{(-)}\text{(V)}$	-465.903

In Analogie zu den neutralen Kohlenwasserstoffen werden auch für konformere Anionen nur geringe Energieunterschiede erhalten. Die Kontraktion der C—C-Einfach- bzw. Doppelbindungen in den Anionen von Methylacetylen und Allen führt zur Erniedrigung der Molekülenergie.

Aus dem Propylen-Molekül können durch Deprotonierung mehrere Anionen gebildet werden. Die Anionen I und II entstehen durch Abspaltung der endständigen Wasserstoff-Atome der Vinylgruppe und stehen im Verhältnis von *cis-trans*-Isomeren. Anion III entsteht durch Abspaltung des mittelständigen Wasserstoff-Atoms, während durch Deprotonierung an der Methylgruppe ein Allyl-Anion entsteht, das entweder durch Fortbestehen der sp^3 -Hybridisierung dieser Methylgruppe (IV) oder durch Ausbildung eines sich über alle drei Kohlenstoff-Atome erstreckenden π -Elektronensystems mit Übergang zu sp^2 -Hybridisierung beschrieben werden kann (V). Die Beschreibung als Anion IV führt zur niedrigeren Molekülenergie. Offenbar wird die Delokalisierung der Elektronen, die im Einelektronenmodell begünstigt ist, durch die starke Zunahme der Elektronen-Abstoßung verhindert. Es ist also zu erwarten, dass für das Allyl-Anion eine unsymmetrische Struktur gefunden wird.

Zur Berechnung der Molekülenergie des Anions V wurde die Konfigurationen-Wechselwirkung für das 3 Zentren- 4 π -Elektronensystem im Rahmen des vorgegebenen Basissatzes der p_x -Funktionen χ_1, χ_2, χ_3 vollständig berücksichtigt. Die auch bezüglich der σ -Elektronen selbstkonsistenten Einelektronen-Molekülfunktionen lauten

$$\psi_1 = 0.547745 (\chi_1 + \chi_3) + 0.632415 \chi_2$$

$$\psi_2 = 0.707107 (\chi_1 - \chi_3)$$

$$\psi_3 = 0.447187 (\chi_1 + \chi_3) - 0.774629 \chi_2$$

Wechselwirkung mit der Grundkonfiguration $(1, \bar{1}, 2, \bar{2})$ ist nur für die zweifach angeregten Konfigurationen $(1, \bar{1}, 3, \bar{3})$ und $(2, \bar{2}, 3, \bar{3})$ möglich. Der CI-Ansatz mit diesen Konfigurationen führt zu einem Eigenwert-Gleichungssystem mit der Matrix

	$(1, \bar{1}, 2, \bar{2})$	$(1, \bar{1}, 3, \bar{3})$	$(2, \bar{2}, 3, \bar{3})$
$(1, \bar{1}, 2, \bar{2})$	-56.2574-E	1.3658	-0.1428
$(1, \bar{1}, 3, \bar{3})$...	-43.9606-E	2.0492
$(2, \bar{2}, 3, \bar{3})$	-38.8518-E

Deren niedrigster Eigenwert ist $E = -56.4113$ eV. Damit beträgt der Energie-Gewinn durch Konfigurationen-Wechselwirkung 0.1539 eV. Das ist wesentlich weniger als für eine π -oder σ -Bindung.

(b) *Deprotonierungsenergie.* Unter Verwendung der mit der gleichen Methode berechneten Molekülenergie von Kohlenwasserstoffen¹ wurde die Reaktionsenergie für deren Deprotonierung in der Gasphase ermittelt:



TABELLE 2. DEPROTOMIERUNGSENERGIE VON KOHLENWASSER-STOFFEN (IN eV)

$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^- + \text{H}^+$	16.241	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2^- + \text{H}^+$ (stagg.)	15.805	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2^- + \text{H}^+$ (ecl.)	15.802	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}^- + \text{H}^+$	15.778	
$\text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{HC}\equiv\text{C}^- + \text{H}^+$	15.246	
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}^- + \text{H}^+$ (I)	15.142	
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}^- + \text{H}^+$ (II)	15.164	
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}^- + \text{H}^+$ (I)	15.442	
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}^- + \text{H}^+$ (II)	15.575	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}^- + \text{H}^+ \text{ (I)} \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}^- + \text{H}^+ \text{ (II)} \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2^- + \text{H}^+ \text{ (III)} \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2^- + \text{H}^+ \text{ (IV)} \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 + \text{H}^+ \text{ (V)} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 15.915 \\ 15.890 \\ 15.686 \\ 15.777 \\ 16.456 \end{array} \right\}$

Die geringste Azidität zeigt Methan. Bemerkenswert ist die Aziditätssteigerung für Äthan, während die weitere Zunahme bei Äthylen und Acetylen der zunehmenden Polarität der C-H-Bindungen folgt. Die höchste Azidität erhält man für das der

TABELLE 3. NETTOLADUNGEN DER KOHLENWASSERSTOFF-ANIONEN

CH_3^-	$\text{C}(\text{---H})_3$				
	-0.3646	-0.2118			
$\text{CH}_3\text{---CH}_2^-$ stagg.	$(\text{H---})_3\text{C---C}(\text{---H})_2$				
	$\text{H}_{1,2}: -0.0920$	-0.0740	-0.3102	-0.1742	
	$\text{H}_3: -0.0834$				
$\text{CH}_3\text{---CH}_2^-$ ecl.	$(\text{H---})_3\text{C---C}(\text{---H})_2$				
	$\text{H}_{1,2}: -0.0857$	-0.0741	-0.3102	-0.1742	
	$\text{H}_3: -0.0959$				
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}^-$	$(\text{H---})_2\text{C}=\text{C}=\text{H}$				
	$\text{H}_1: -0.1087$	-0.2602	-0.3744	-0.1403	
	$\text{H}_2: -0.1164$	$(\sigma -0.0736)$	$+0.0736$		
		$(\pi -0.4117)$	$+0.4117$		
$\text{HC}\equiv\text{C}^-$	$\text{H---C}\equiv\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{C}$				
	-0.0759	-0.4151	-0.5090		
		$(\sigma -0.0416)$	$+0.0416$		
		$(\pi -0.2247)$	$+0.2247$		
$\text{H}_3\text{C---C}\equiv\text{C}^-$ (I)	$(\text{H---})_3\text{C---C}\equiv\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{C}$				
	-0.0560	-0.0147	-0.3344	-0.4829	
			$(\sigma -0.0265)$	$+0.0265$	
			$(\pi -0.2453)$	$+0.2453$	
$\text{H}_3\text{C---C}\equiv\text{C}^-$ (II)	$(\text{H---})_3\text{C---C}\equiv\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{C}$				
	-0.0544	-0.0047	-0.3635	-0.4686	
			$(\sigma -0.0458)$	$+0.0458$	
			$(\pi -0.2428)$	$+0.2428$	
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}^-$ (I)	$(\text{H---})_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{H}$				
	-0.0722	-0.1979	-0.2163	-0.3265	-0.1149
		$(\sigma +0.1061)$	-0.1061	$(\sigma -0.2289)$	$+0.2289$
		$(\pi -0.4484)$	$+0.4484$	$(\pi -0.3297)$	$+0.3297$
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}^-$ (II)	$(\text{H---})_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{H}$				
	-0.0714	-0.1937	-0.2139	-0.3320	-0.1176
	$(\sigma +0.0973)$	-0.0973	(-0.2268)	$+0.2268$	
	$(\pi -0.4338)$	$+0.4338$	(-0.3236)	$+0.3236$	
$\text{H}_3\text{C---CH}=\text{CH}^-$ (I)	$\text{H} -0.0908$				
	$(\text{H---})_3\text{C---C}=\text{C}=\text{H}$				
	-0.0501	-0.0826	-0.2150	-0.3477	-0.1190
	-0.0598		$(\sigma -0.0879)$	$+0.0879$	
	-0.0350		$(\pi -0.4454)$	$+0.4454$	
$\text{H}_3\text{C---CH}=\text{CH}^-$ (II)	$\text{H} -0.0832$				
	$(\text{H---})_3\text{C---C}=\text{C}=\text{H}$				
	-0.0508	-0.0848	-0.2145	-0.3426	-0.1253
	-0.0578		$(\sigma -0.0875)$	$+0.0875$	
	-0.0410		$(\pi -0.4446)$	$+0.4446$	
$\text{H}_3\text{C---C}=\text{CH}_2^-$ (III)	$(\text{H---})_3\text{C---C}=\text{C}(\text{---H})_2$				
	-0.0585	-0.0930	-0.3157	-0.2344	-0.0997
	-0.0684		$(\sigma +0.0565)$	-0.0565	-0.0850
	-0.0453		$(\pi +0.3626)$	-0.3626	

TABELLE 3 (continued)

$\text{H}_2\text{C}^{\ominus}\text{-CH=CH}_2^-$ (IV)		H -0.0384			
(H-----))C-----	C=====	C(-----	H) ₂	
-0.1527	-0.3251	-0.0896	-0.1649	-0.0608	
-0.1422		(σ +0.0252	-0.0252)	-0.0263	
		(π +0.2268	-0.2268)		
$\text{H}_2\text{C}^{\ominus}\text{-CH}^{\oplus}\text{-CH}_2^-$ (V)		H -0.0221			
(H-----))C=====	C=====	C(-----	H) ₂	
-0.0775	-0.2709	-0.0741	-0.2709	-0.0775	
-0.1035	(σ +0.1481	-0.1481)	(+0.1481	-0.1481)	-0.1035
	(π -0.6000	+0.2000	-0.6000)		

Dreifachbindung benachbarte Wasserstoff-Atom des Methylacetylen. Die durchgeführte Variation der Bindungslängen in Methylacetylen und Allen beeinflusst die Deprotonierungsenergie relativ wenig. In Propylen ist die Azidität des mittelständigen H-Atoms am grössten, ihm folgen die H-Atome der Methylgruppe und schliesslich als am wenigsten azid die endständigen H-Atome der Vinylgruppe.

(c) *Elektronenverteilung.* Die in Tabelle 3 angegebenen Nettoladungen der Kohlenstoff- und der Wasserstoff-Atome lassen eine durch die Existenz des freien Elektronenpaares verursachte starke Ladungsverschiebung erkennen. Die negative Überschussladung wird durch Polarisierung der σ - und π -Bindungen auf die benachbarten und auch auf noch weiter entfernte Atome verteilt. Die Wasserstoff-Atome erhalten durchweg eine negative Nettoladung. Stehen nur σ -Bindungen zur Weiterleitung negativer Ladung zur Verfügung, so werden sie stark polarisiert. Bei Vorhandensein von π -Bindungen dagegen übernehmen diese vorwiegend die Weiterleitung der negativen Ladung, während die Polarität der σ -Bindungen gering ist. Die Allen-Struktur ist offenbar durch die Häufung der π -Bindungen für diese Funktion besonders geeignet. Im konjugativen Modell des Allyl-Anions (V) ist innerhalb des π -Elektronensystems die negative Ladung an den beiden endständigen Kohlenstoff-Atomen lokalisiert, während das mittelständige Kohlenstoffatom sogar eine positive Nettoladung aufweist.

4. Schlussfolgerungen

Die von lokalisierten Bindungen ausgehende halbtheoretische SCF-CI-Methode wurde auf die Behandlung von Kohlenwasserstoff-Anionen ausgedehnt. Aus der Molekülenergie der Anionen und der ihnen zugrundeliegenden neutralen Kohlenwasserstoffe ist deren Deprotonierungsenergie zugänglich und somit ein Aziditätsvergleich der Wasserstoff-Atome möglich. Die Ergebnisse für das Allyl-Anion zeigen die energetische Begünstigung der unsymmetrischen Form gegenüber der symmetrischen Form, die ein 4π -Elektronensystem besitzt.

Die negative Überschussladung wird durch Polarisierung der σ - und π -Bindungen über das ganze Molekül verteilt, wobei die Wasserstoff-Atome eine negative Nettoladung erhalten.

LITERATUR

- ¹ W. Gründler, *Tetrahedron* [part I] **26**, 1889 (1970)
- ² R. McWeeny, *Proc. Roy. Soc.* **A235**, 496 (1956).
- ³ N. Mataga and K. Nishimoto, *Z. physikal. Chem. (F.)* **13**, 140 (1957).
- ⁴ Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen* Bd. II/4, S. 262 ff. Springer-Verlag (1961).
- ⁵ *Tables of interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Special Publication No. 11. The Chemical Society. London (1958).