

QUANTENCHEMISCHE MODELLIERUNG DER POTENTIALHYPERFLÄCHE DES ÄTHYLKATIONS IM BEREICH DER KLASSISCHEN UND NICHTKLASSISCHEN STRUKTUREN

D. HEIDRICH,* M. GRIMMER und H.-J. KÖHLER
Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR

(Received in Germany 21 July 1975; Received in the UK for publication 16 December 1975)

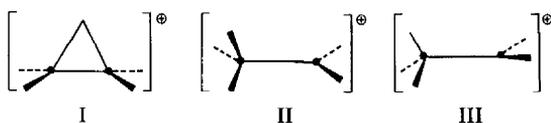
Zusammenfassung—Es werden Eigenschaften der Potentialhyperfläche des protonierten Äthylens mit semiempirischen Methoden (CNDO/2-FK, MINDO/2, MINDO/3) berechnet. Diese nach Übereinstimmung mit neuen strengen theoretischen Energiedaten für den Stabilitätsunterschied von klassischem und nichtklassischem Äthylkation ausgewählten Methoden errechnen keinen stationären Punkt in dem Bereich der Hyperflächen, wo bisher das stabilere der beiden klassischen Kationen angenommen wurde. Das H-ecliptische klassische Kation ist auf der CNDO/2-FK- und MINDO/2-Hyperfläche ein Sattelpunkt, über den der H-Austausch im Äthylkation ablaufen sollte; auf der MINDO/3-Fläche ist ihm ein flaches Minimum aufgeprägt. Die angeführten und weitere quantenchemische Verfahren (NDDO, *ab initio*) werden auf Übereinstimmung in den berechneten Geometrien und Ladungsverteilungen untersucht.

Abstract—Properties of the potential energy surface of protonated ethylene are calculated by semiempirical methods (CNDO/2-FK, MINDO/2, MINDO/3). These methods were chosen in respect of the agreement with new strong energy data concerning the relative stability of the nonclassical and a classical structure of the ethyl cations. They give no stationary point in that region of the hypersurfaces where until now was assumed to exist the most stable of the classical ethyl cations. The H-ecliptic classical cation is a saddle point on the CNDO/2-FK- and the MINDO/2-hypersurfaces, which represents the barrier of potential energy for the H-exchange in the ethyl cation; on the MINDO/3-surface a flat sea modified the character of the saddle point. Finally the results of the different quantum chemical methods (including NDDO and *ab initio*) are analysed concerning their agreement in calculating geometry and the distribution of electron density in the ethyl cations.

Problemstellung

Die Ermittlung der Hyperflächencharakteristik klassischer und nichtklassischer Strukturen am protonierten Äthylen ist von grossem theoretischen Interesse und liefert unentbehrliche Vergleichsgrössen für ähnliche Untersuchungen an grösseren Systemen.

Rechnungen nahe dem Hartree-Fock-Limit¹ ergaben eine etwas grössere Stabilität des nichtklassischen Äthylkations I im Vergleich zum klassischen Kation III (vgl. Tabelle 1).



Neueste Berechnungen der in den *ab initio*-Varianten nicht erfassten Korrelationsenergien weisen ein um etwa 8 kcal/mol stabileres nichtklassisches Kation aus, so dass hier insgesamt für I eine ≈ 9 kcal/mol niedrigere Energie gegenüber den klassischen Strukturen resultiert.² Obwohl die berechneten Korrelationsenergieunterschiede wegen der verwendeten Methode offenbar zu hoch ausfallen,² kann nunmehr in der Gasphase von einer höheren Stabilität des nichtklassischen Kations I im Vergleich zu den klassischen Strukturen ausgegangen werden.[†]

Die deutlich grössere Stabilität von I gegenüber II und III ist auch mit allen bekannten experimentellen Daten verträglich, die allerdings die Struktur des stabileren

Spezies bisher nicht eindeutig identifizieren konnten. Gasphasenuntersuchungen bei hoher Energie (hohe Schwingungsanregung) zeigen eine statistische Verteilung der H-Atome ("H-scrambling"), lassen aber keine Aussagen über die Stabilität der Grundstrukturen zu (vgl. z.B. Lit.⁵). Eine *icr*-Studie⁶ verweist auf eine relativ hohe Barriere des H-Austausches, ohne eine Entscheidung über das stabilere Kation herbeiführen zu können. Die im Supersäuremedium zu beobachtende statistische Umverteilung der H-Atome,⁵ die wiederum auf eine niedrige Barriere schliessen lässt, kann durch den Solvatationseinfluss des Lösungsmittels erklärt werden, der nach bisherigen theoretischen^{3,7} und experimentellen Untersuchungen⁸ die klassische Struktur bevorzugt. Auch der Einfluss der Entropie sollte den Reaktionswiderstand der Umlagerung verringern; die Gasreaktion ist Gegenstand einer folgenden theoretischen Untersuchung.⁹

In den oben angeführten theoretischen Berechnungen^{1,2} wurde vorausgesetzt, dass die auf 4-31G-*ab-initio*-Niveau erhaltenen optimierten Strukturen die stationären Punkte auch auf derjenigen Hyperfläche definieren, die in realistischerer Weise eine grössere Stabilität des nichtklassischen Kations aufweist. Wir untersuchten, welche Hyperflächencharakteristik für die klassischen Strukturen II und III bei höherer Stabilität des Kations I mit Hilfe ausgewählter semiempirischer Verfahren ermittelt wird und wie dann die intraionische H-Umlagerung vorzustellen ist.

Auswahl der Rechenmethoden

Tabelle 1 lässt eine Analyse der Ergebnisse quantenchemischer Verfahren bezüglich der Stabilitätsdifferenz zwischen klassischen und nichtklassischen Äthylkationen

[†]Auch andere Autoren^{3,4} ermittelten eine stärkere Stabilisierung der überbrückten Struktur durch die Korrelationsenergie.

Tabelle 1. Stabilitätsunterschiede zwischen klassischem und nichtklassischem Äthylkation nach verschiedenen quantenchemischen Methoden (in kcal/mol)

Verfahren	Energieklasse -E _k	
<i>ab initio</i> :		
STO-3G ^a	I-III	11.4
4-31G ^b	I-III	7.3
6-31G ^b	I-III	-0.9
IEPA PNO ^c	I-III(?)	-9.0
<i>semiempirische</i> :		
CNDO/2-PSS ^d	I-II	-43.9
NDDO ^e	I-II	-24.6(-21.3) ^f
CNDO/2-FK ^d	I-II	-9.4
MINDO/2 ^d	I-II	-9.2
MINDO/2' ^e	I-III	-9.4
MINDO/3 ^e	I-II	-7.9

^aLit.¹⁰, optimiert.

^bLit.¹. Verwendung von 4-31G-optimierten Geometrien.

^cLit.², "Independent-Electron-Pair-Approximation" auf der Basis von "Pair-Natural-Orbitals"; Verwendung von 4-31G-optimierten Geometrien aus Lit.¹

^dDiese Arbeit: nach Gradientenverfahren optimierte Geometrien.

^eDiese Arbeit: simplexoptimierte Geometrien.

^fIn Klammern: ein auf der Grundlage des von Pople *et al.*¹¹ mit *ab initio*-Verfahren optimierten Orbitalpotenzialwertes erhaltener Wert.

zu.[†] Es zeigt sich, dass die angeführten *ab initio*-Varianten zur Modellierung der Äthylen/H⁺-Hyperfläche wegen der ungenügenden Wiedergabe der Stabilitätsverhältnisse nicht geeignet bzw. im Falle der IEPA-PNO-Methode durch den erforderlichen Aufwand z.Z. nicht verwendbar sind.

Geeignet erscheinen dagegen die semiempirischen Verfahren CNDO/2-FK, MINDO/2 und MINDO/3. Sie errechnen die nichtklassische Struktur I um etwa 8–9 kcal/mol gegenüber II stabiler, was gerade dem Ergebnis der theoretisch strengen Untersuchungen an diesem System entspricht.[‡] Wir benutzen deshalb die CNDO/2-FK-Methode¹² sowie die MINDO/2-¹³ und MINDO/3-Variante¹⁴ zur Modellierung der Potentialhyperfläche im interessierenden Bereich (mit der MINDO/2'-Version¹⁵ werden einige ergänzende Berechnungen ausgeführt). Für die erforderlichen Geometrieoptimierungen kommen sowohl die Gradienten- als auch die Simplexmethode zum Einsatz.

Die CNDO/2-FK- und MINDO/2-Hyperflächencharakteristik wird dabei mit dem Programmteil DERIVFK des kürzlich vorgestellten Programmsystems⁷ bestimmt, dem modifizierte DERIVAL-2 und 3-Programme¹⁶ zugrunde liegen. Die Optimierungen bezüglich der Koordinaten *q* werden dabei durch Minimierung der Energie *E* je nach Erfordernis durchgeführt (a) auf der Potentialhyperfläche $E = f(\mathbf{q})$ nach einem

[†]Zwischen den Kationen II und III sollte nach bisherigen Erfahrungen und den Ergebnissen dieser Arbeit (vgl. Abb. 1) kein wesentlicher Energieunterschied bestehen.

[‡]Die Tatsache, dass dies als maximale Energiedifferenz zwischen klassischem und nichtklassischem Kation zu gelten hat, erleichtert die erforderlichen Geometrieoptimierungen entscheidend, die bei sehr flachen Potentialverläufen kaum zu realisieren sind.

[§]Alle Extremwerte der Potentialhyperfläche (Sattelpunkte, Maxima und Minima) werden hier wegen der Quadrierung von *g* zu Minima mit $\sigma = 0$, woraus u.a. die stärkere Zerklüftung der σ -Hyperfläche resultiert.

Quasi-Newton-Verfahren (Murtagh und Sargent¹⁷), das den Gradienten *g* der quantenchemisch formulierten Energie verwendet oder (b) auf einer σ -Hyperfläche, die durch Bildung der Euklidischen Norm des Gradienten

$$\sigma(\mathbf{q}) = \mathbf{g}^\dagger \mathbf{g}$$

erhalten wird, über eine "Newton-Raphson-Least-Square"-Minimierung.¹⁸

Während das Vorgehen nach (a) aus einer beliebigen sinnvollen Startgeometrie unter Erhaltung vorgegebener Symmetrieelemente sehr schnell zum nächsten stationären Punkt (lokale Minima der "Symmetrieräume", die z. B. auch Sattelpunkte bezüglich des Gesamttraumes sein können) der Potentialhyperfläche führt, erfordert die rechenzeitintensive Prozedur (b) wegen der Eigenschaften der σ -Funktion (2)§ sehr gute Startgeometrien, um einen Sattelpunkt (oder ein Minimum) der Potentialhyperfläche ohne Symmetriebeeinträchtigungen bestimmen zu können.

Die Charakteristik der mit den angegebenen Verfahren gefundenen stationären Punkte erfolgt dann über die Eigenwerte und Eigenvektoren der Kraftkonstantenmatrix (vgl. Lit.¹⁸) und über die Berechnung von Minimum-Energie-Wegen (vgl. Lit.⁷).

Für die Geometrieoptimierungen auf der Grundlage der MINDO/3- (MINDO/2'- und NDDO-) Methode fand das von Dewar *et al.*¹⁹ in die Quantenchemie eingeführte Simplex-Verfahren²⁰ Verwendung (Programme NDDO-SOPT und MINDSOPT).^{21,22} Hier werden in vollständigen Optimierungen unabhängig von der Startsymmetrie nur "echte" Minima (keine Sattelpunkte) aufgesucht. Die Rechenzeiten (pro Kation etwa 20–25 min. an einer CDC 1604 A) sind für Moleküle der angeführten Dimension 7 bis 10 mal grösser als mit dem effektiveren Gradientenverfahren nach Vorschrift (a).

Die Geometrien der beiden stationären Punkte I und II (Tabellen 2 und 3) sind im CNDO/2-FK- und MINDO/2-Formalismus mit einer Genauigkeit $g_{\max} < 0.001$ a.E. berechnet.^{7,18} Im Vergleich zu einer Testrechnung mit $g_{\max} < 10^{-6}$ a.E. bedeutet dies hier einen Fehler von ± 0.001 Å bzw. $\pm 0.5^\circ$. Den Fehler der angegebenen Simplexoptimierungen im MINDO/3-(sowie im NDDO-) Verfahren schätzen wir auf ± 0.002 Å und $\pm 0.3^\circ$; die Optimierungsgenauigkeit mit den zitierten *ab initio*-Methoden ist zu ± 0.003 Å und $\pm 0.5^\circ$ angegeben.¹⁰

Charakteristik der Potentialfläche Äthylen/H⁺

Die Optimierungen mit dem Gradientenverfahren nach (a) ergaben auf der Basis der CNDO/2-FK- und MINDO/2-Methode und aus Startgeometrien, die den Resultaten der STO-3G-*ab initio*-Variante entsprechen, zwei stationäre Punkte, nämlich die Strukturen I und II, deren Geometrien in den Tabellen 2 und 3 angegeben sind. Die Startgeometrie zur Lokalisierung des klassischen Kations III geht barriereelos in das energieärmere nichtklassische Kation I über, wodurch letzteres erwartungsgemäss als Minimum auf der Potentialhyperfläche zu gelten hat ("edge"-Protonierung ist wesentlich ungünstiger).

Durch die Symmetrieerhaltung während der Minimierung ist beim Kation II noch zwischen Minimum und Sattelpunkt zu unterscheiden, während für die Struktur III zwischen Sattelpunkt (bzw. Maximum) und dem völligen Fehlen eines stationären Punktes zu befinden ist. Dazu wurden zunächst zwei Energieprofile mit dem CNDO/2-FK-Verfahren berechnet. Das erste betrifft die

Tabelle 2. Optimierte Geometrien des nichtklassischen Äthylkations I (in Å und Grad; Numerierung der Atome nach Abb. 2)

	<i>ab initio</i> ¹⁰ STO-3G	<i>ab initio</i> ¹ 4-31G	CNDO/2-FK	MINDO/2 ^a	MINDO/3	NDDO	CNDO/2-PSS
Abstände							
C1-C2	1.403	1.375	1.411	1.378	1.387	1.363	1.368
$\Delta(\text{C}-\text{C})^b$	0.097	0.059	0.069	0.069	0.075	0.063	0.058
C1-H5	1.348	1.329	1.297	1.384	1.294	1.294	1.278
C1-H1	1.099	1.077	1.119	1.196	1.107	1.099	1.117
(C1/C2)-H5 ^c	—	—	1.088	1.200	1.093	1.100	1.079
Bindungswinkel							
H1-C1-H2	118.8	117.8	113.0	111.7	113.2	111.2	112.7
(H1/H2)-C1-C2 ^c	177.5	176.8	169.8	175.0	175.8	176.2	173.5
C1-C2-H3	—	—	122.9	124.0	123.4	124.4	123.4
C1-C2-H5	—	—	57.0	60.1	57.6	58.2	57.6
H1-C1-H5	—	—	112.2	108.7	107.2	107.3	110.4
Torsionswinkel							
H1-C1-C2-H5	—	—	96.5	93.4	—	—	94.3

^aNach Dewar *et al.*¹³ is von den berechneten C-H-Längen 0.1 Å zum Erhalt realistischer Werte abzuziehen.

^bDifferenz zu den folgenden berechneten C-C-Abständen im Äthylen: STO-3G 1.306; 4-31G 1.316; CNDO/2-FK 1.342; MINDO/2 1.309; MINDO/3 1.312; NDDO 1.300; CNDO/2-PSS 1.310; *exp.*²³ 1.330.

^c(X1/X2) bezeichnet den Mittelpunkt des Abstandes X1X2.

Tabelle 3. Optimierte Geometrien des klassischen Äthylkations II (in Å und Grad; Numerierung der Atome nach Abb. 2)

	<i>ab initio</i> ¹⁰ STO-3G	<i>ab initio</i> ¹ 4-31G	CNDO/2-FK	MINDO/2 ^a	MINDO/3	NDDO	CNDO/2-PSS
Abstände							
C1-C2	1.488	1.443	1.461	1.383	1.412	1.370	1.376
$\Delta(\text{C}-\text{C})^a$	0.182	0.117	0.119	0.074	0.100	0.070	0.066
C1-H1(5)	1.101	1.101	1.125	1.212	1.111	1.113	1.132
C1-H2	1.088	1.088	1.118	1.196	1.102	1.108	1.116
C2-H3	1.115	1.077	1.121	1.193	1.098	1.100	1.117
C2-H4	1.115	1.077	1.121	1.194	1.097	1.105	1.117
Bindungswinkel							
C2-C1-H1	—	—	106.8	109.3	110.5	110.5	102.7 ^b
C2-C1-H2	112.9	114.9	114.4	119.8	115.5	113.5	120.6 ^b
C1-C2-H3	122.7	123.0	123.2	123.5	124.7	125.1	125.0
C1-C2-H4	120.6	120.8	123.0	125.9	123.5	123.1	122.3
H1-C1-H2	—	—	110.3	110.9	109.6	106.8	113.3
H1-C1-H5	105.9	105.9	108.0	93.7	100.1	108.4	102.1
Torsionswinkel							
H3-C2-C1-H1(5)	—	—	122.3	129.4	125.1	—	127.2

^avgl. Fussnoten Tabelle 2. ^bDiese Extremwerte unter den angeführten Methoden sind augenscheinlich Folge der Überschätzung der Stabilität von I durch das CNDO/2-PSS-Verfahren.

Bewegung des Protons in der Symmetrieebene von I in Richtung auf eine klassische Struktur III. Kurve a auf Abb. 1 macht deutlich, dass dabei kein Extremwert errechnet wird, der auf einen weiteren stationären Punkt in dieser Symmetrieebene schliessen lässt (aus Symmetriegründen müsste sich ein stationärer Punkt der Struktur III auf dem Energieprofil als Extremwert bemerkbar machen). Im Bereich von $\alpha = 100-104^\circ$ ist lediglich ein Wendepunkt zu registrieren. Damit stellt diese meist berechnete und diskutierte Struktur (vgl. z.B. Lit.^{3,24-27}) keinen stationären Punkt (weder Minimum noch Sattelpunkt) auf dieser semiempirisch modellierten Äthylen/H⁺-Hyperfläche dar. Das zweite Energieprofil (b) betrifft den Minimum-Energie-Weg vom Kation II zum Minimum I.†

Der die Reaktionskoordinate bestimmende Winkel α (vgl. Abb. 1) beträgt für Kation II 106.8° und für Kation I 57.0° . Das resultierende Energieprofil fällt nach einem geringfügigen Anstieg (0.2 kcal/mol) kontinuierlich zum nichtklassischen Kation I ab, wobei es hier bei etwa 90° in das "symmetrische Profil" a übergeht. Der geringe Energieanstieg zu Beginn von Kurve b ist als eine Folge der Festlegung des die Reaktionskoordinate bestimmenden Parameters α zu werten, da die Euklidische Norm des Gradienten an diesem kleinen Maximum des Minimum-Energieweges ($\alpha \approx 100^\circ$) deutlich von Null abweicht und eine Minimierung von $\sigma(\mathbf{q})$ ausgehend von diesem Punkt wieder zum Kation II führt. Andererseits errechnet sich für das klassische Kation II ein negativer Eigenwert zur kartesischen Kraftkonstantenmatrix, der mit Hilfe der Schwingungsanalyse einer plausiblen Zerfallsschwingung zugeordnet werden kann (vgl. Abb. 2), was die Sattelpunkts-Charakteristik von Kation II

†Das umgekehrte Vorgehen (Bewegung des "Protons" von I nach II) führt zu einem Fall "chemischer Hysterese".¹⁸

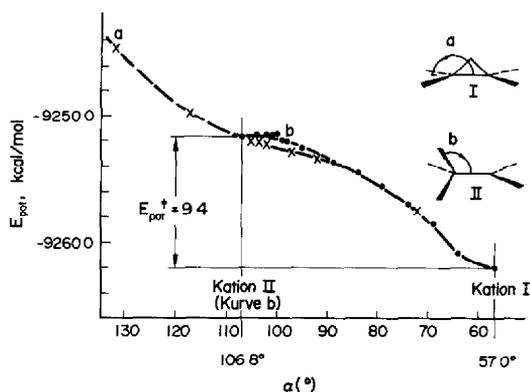


Abb. 1. CNDO/2-FK-Energie-Profil für die H-Verschiebungen beim Übergang von I nach III (Kurve a) und von II nach I (Kurve b).

nachweist.[†] Damit demonstrieren die ermittelten CNDO/2-FK-Hyperflächendaten den in Abb. 2 angegebenen Verlauf des Protonenaustauschs im Äthylkation. Der Sattelpunkt der Struktur II ist mit einem Übergangskomplex des Protonenaustauschs zu identifizieren, dessen Barrierehöhe hier mit rund 9 kcal/mol berechnet wurde.

Die analoge Berechnung einer Reaktionskoordinate mit dem MINDO/2-Verfahren führte zu Konvergenzschwierigkeiten. Die Auswertung der Eigenwerte und Eigenvektoren der Kraftkonstantenmatrix des Kations II weist jedoch ebenfalls auf einen Sattelpunkts-Charakter hin.

Für die MINDO/3-Methode zeigt die alternative Simplexoptimierung aus der Geometrie des Kations III in Übereinstimmung mit obigen Resultaten einen barrierelosen Übergang zum Kation I an.[‡] Aus Struktur II als Startgeometrie wird jedoch kein Übergang zu I errechnet

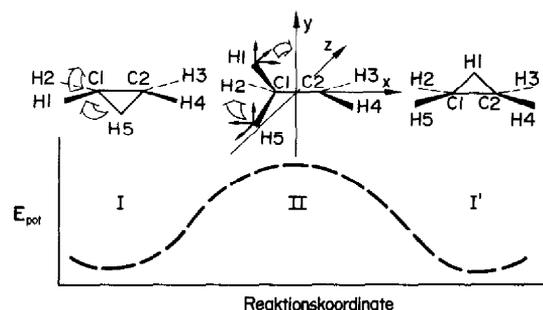


Abb. 2. Schematische Darstellung des mit der CNDO/2-FK- und MINDO/2-Methode berechneten "Ablaufs" des Protonenaustauschs im Äthylkation (die Pfeile symbolisieren die wesentlichen Atomverschiebungen; in der Sattelpunkt-Struktur II sind die Vektoren der "Zerfallsschwingung" eingezeichnet).

[†]Wegen des offenbar langgestreckten Sattelpunktes und der Fehlerbreite bei der gewählten numerischen Bestimmung der Kraftkonstanten ist die eindeutige Unterscheidung des Eigenwertes des Zerfalls von den Quasi-Null-Eigenwerten der Translation und Rotation, die bei der Diagonalisierung der kartesischen Kraftkonstantenmatrix auftreten, hier nur in Verbindung mit der Betrachtung der dazugehörigen Eigenvektoren (Schwingungsbilder) möglich geworden.

[‡]Die MINDO/2-Methode bildet eine Ausnahme. Die Simplexoptimierung ergab ein metastabiles Kation III (vgl. auch Lit.¹⁵)! §Zum Vergleich wird nur die gegenüber der STO-3G-Basis verbesserte 4-31G-*ab initio*-Variante herangezogen.

[§]Für Struktur II konnten wir in der Literatur keine realistischen *ab initio*-Ladungsverteilungen auffinden.

(eine Reaktionskoordinaten-Berechnung ist im Simplex-Verfahren wegen der fehlenden Symmetrieeerhaltung hier nicht erforderlich), sondern Kation II errechnet sich auf dieser Hyperfläche als flaches Minimum, dessen Potentialwall für die H-Wanderung zum tiefliegenden nichtklassischen Kation I niedriger als 0.5 kcal/mol sein sollte, wie Rechnungen in der Umgebung des stationären Punktes anzeigen.

Struktur und Ladungsverteilung

Beim Vergleich der geometrischen Strukturen und Ladungen der verschiedenartigen quantenchemischen Methoden sind einerseits die beträchtlichen Unterschiede in den Absolutwerten (die sich ja bereits in der Beschreibung des Äthylens widerspiegeln, vgl. Fussnoten zu den Tabellen 2 und 3), andererseits aber einheitliche typische Tendenzen sichtbar.

Der Übergang vom Äthylen zu den Kationen hat nach allen Verfahren eine Aufweitung der C-C-Bindungslänge zur Folge und zwar am offenen (II) stärker als am verbrückten Kation (I) (vgl. $\Delta(C-C)$ in den Tabellen 2 und 3). Die gute Übereinstimmung von *ab initio* (4-31G) δ -, CNDO/2-FK- und auch MINDO/3 ist auffällig: 0.10–0.12 Å Aufweitung am klassischen und 0.06–0.07 Å am nichtklassischen Kation. Die gleichen semiempirischen Methoden (wie auch die angegebene NDDO-Version) stimmen am besten bei der Wiedergabe des senkrechten Abstandes des Brückenwasserstoffs von der Mitte der C-C-Bindung am nichtklassischen Kation I überein (1.09–1.10 Å). Die CNDO/2-PSS-Parametrisierung liefert—offenbar wegen der stark überschätzten Stabilität von I—den kürzesten Abstand. Die Auslenkung der H-Atome aus der Ebene errechnet sich mit Ausnahme des CNDO/2-FK-Resultats zwischen etwa 3 und 5°. Die hier gefundenen $\approx 10^\circ$ sind die auffälligste Abweichung der CNDO/2-FK-Ergebnisse von denen des *ab initio*-Verfahrens.

Im klassischen Äthylkation wird einheitlich die C1–H1(5)-Bindung als längste C-H-Bindung errechnet. Das mit H3 ecliptische H2 der Methylgruppe hat einem generell grösseren Bindungswinkel zur C-C-Bindung (114–116°) als die H-Atome 1 und 5 (107–111°), die partiell zur Wechselwirkung mit dem "leeren p-Orbital" befähigt sind (Hyperkonjugation). Das MINDO/2-Verfahren zeigt in dieser offenen Struktur in den Bindungswinkeln einige deutlich abweichende Ergebnisse gegenüber denen der anderen Methoden. Diese Abweichungen treten auch an ähnlichen Strukturelementen grösserer Moleküle auf und sind als Unzulänglichkeiten der Methode anzusehen.²⁸

Der Vergleich von Atomladungen nach Verfahren auf der ZDO-Näherungsebene (semiempirische) und denen auf einer Überlappungsbasis mit anschliessender Mulliken-Populationsanalyse (*ab initio*-Verfahren) sollte vorwiegend bezüglich relativer Abstufungen vorgenommen werden. Es ist aber interessant, inwieweit Übereinstimmung auch im Ausmass von Elektronenverschiebungen im Molekül existiert (vgl. Tabellen 4 und 5).

Alle angeführten Methoden zeigen, dass der grössere Teil der hinzukommenden positiven Ladung an die H-Atome geht. Bei den besonders hohen positiven H-Ladungen der Kationen nach der *ab initio*- und der CNDO/2-FK-Methode sind deren übereinstimmende C-H⁺-Polaritäten am Äthylen gegenüber der C⁺H⁻-Polarität nach den anderen semiempirischen Methoden (mit Ausnahme des CNDO/2-PSS) zu berücksichtigen.^{||} Die hohe Ladungsalternanz an den beiden C-Atomen im klassischen Kation II wird einheitlich angegeben. Die

Tabelle 4. Ladungsverteilung im nichtklassischen Äthylkation I†

	<i>ab initio</i> ⁴	CNDO/2-FK	MINDO/2	MINDO/3	NDDO	CNDO/2-PSS
H1(2, 3, 4)	0.22	0.197	0.108	0.109	0.105	0.133
H5	0.21	0.234	0.178	0.178	0.202	0.270
ΣH	1.09	1.022	0.610	0.614	0.622	0.802
C1(2)	-0.05	-0.011	0.195	0.193	0.189	0.099
ΣC	-0.10	-0.022	0.390	0.386	0.378	0.198

†Zum Vergleich die C-H-Polaritäten im Äthylen: *ab initio* C -0.16/H 0.08; CNDO/2-FK C -0.077/H 0.038; MINDO/2 C 0.037/H -0.018; MINDO/3 C -0.017/H 0.008; CNDO/2-PSS C -0.018/H 0.009; NDDO C 0.008/H -0.004.

Tabelle 5. Ladungsverteilung im klassischen Äthylation II

	CNDO/2-FK	MINDO/2	MINDO/3	NDDO	CNDO/2-PSS
H1(5)	0.202	0.203	0.164	0.171	0.158
H2	0.178	0.132	0.111	0.059	0.104
H3	0.193	0.123	0.074	0.113	0.097
H4	0.189	0.115	0.067	0.108	0.095
ΣH	0.964	0.776	0.580	0.623	0.612
C1	-0.184	-0.102	-0.108	-0.035	-0.004
C2	0.220	0.326	0.528	0.412	0.392
ΣC	0.036	0.224	0.420	0.377	0.388

beiden herausgewinkelten H-Atome (H1 und H5) dieses Kations besitzen ebenfalls nach allen angeführten Methoden die deutlich grösste positive Ladung. Am nichtklassischen Kation I trägt—mit Ausnahme des zugänglichen *ab initio*-Ergebnisses—das überbrückende H-Atom die grösste positive Ladung.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die semiempirische Berechnung (CNDO/2-FK-, MINDO/2- und MINDO/3-Modelle für Energieflächen mit realistischer grösserer Stabilität des nichtklassischen Kations) von Hyperflächeneigenschaften des protonierten (deuterierten, tritierten) Äthylens weist keinen stationären Punkt an der Stelle des bisher angenommenen stabileren klassischen Kations III auf. Die Struktur III existiert nach dieser semiempirischen Hyperflächenmodellierung somit weder als stabiles Spezies noch als Sattelpunkt (oder Maximum) auf der Äthylen/H⁺-Hyperfläche. Infolgedessen wird hier auch die Diskussion einer Rotationsbarriere der CH₃-Gruppe im klassischen Kation gegenstandslos.

Nach den CNDO/2-FK- und MINDO/2-Verfahren wird ein Sattelpunkt durch die Struktur II repräsentiert, die bisher als das weniger stabile der beiden klassischen Kationen diskutiert wurde. Von diesem gibt es einen barrierelosen Übergang zum nichtklassischen Kation I bzw. I'. Das MINDO/3-Verfahren ordnet dem Kation II den Charakter eines flachen Minimums zu, das sich über eine geringfügige Barriere in I umlagern kann.

Ein deutlich stabiles klassisches Kation ist so auf allen berechneten Hyperflächen nicht auffindbar. Der Protonenaustausch im Äthylkation (Gasphase) findet nach diesen Ergebnissen im Gegensatz zu früheren Vorstellungen^{3,24-27} durch eine Bewegung des verbrückten H-Atoms in Richtung auf das klassische Kation II statt, wobei nachfolgend ein vorher peripheres H-Atom in die verbrückte Position auf der Gegenseite der Molekülebene gedrückt wird.

Die Wiedergabe grundsätzlicher Elemente der Geometrie- und Ladungscharakteristik der stationären

Punkte I und II ist für eine Vielzahl der existierenden semiempirischen und *ab initio*-Methoden relativ einheitlich. Der Vergleich gestattet dabei das Erfassen von Unzulänglichkeiten einzelner Methoden.

LITERATUR

- ¹P. C. Hariharan, W. A. Lathan und J. A. Pople, *Chem. Phys. Letters* **14**, 385 (1972).
- ²B. Zurawski, R. Ahlrichs und W. Kutzelnigg, *Ibid.* **21**, 309 (1973).
- ³D. T. Clark und D. M. Lilley, *Tetrahedron* **29**, 845 (1973).
- ⁴D. A. Dixon und W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2853 (1973).
- ⁵J. H. Vorachek, G. G. Meisels, R. A. Geanangel und R. H. Emmel, *Ibid.* **95**, 4078 (1973).
- ⁶H. H. Jaffé und S. Billets, *Ibid.* **94**, 674 (1972).
- ⁷D. Heidrich und M. Grimmer, *Int. J. Quantum Chem.* **9**, 923 (1975).
- ⁸J. L. Beachamp, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7552 (1974).
- ⁹D. Heidrich und M. Strohmeyer, *Z. Chem.*, im Druck.
- ¹⁰W. A. Lathan, W. J. Hehre und J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 808 (1971).
- ¹¹W. J. Hehre, R. F. Stewart und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
- ¹²H. Fischer und H. Kollmar, *Theoret. Chim. Acta* **13**, 213 (1969).
- ¹³N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget und E. Haseibach, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3854 (1970).
- ¹⁴R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1285 (1975); wir danken Prof. Dr. Dewar für die Übersendung eines Preprints.
- ¹⁵N. Bodor, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5303 (1972).
- ¹⁶J. Panciř, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* im Druck.
- ¹⁷B. A. Murtagh und R. W. H. Sargent, *Computer J.* **13**, 185 (1970).
- ¹⁸J. W. McIver Jr. und A. Komornicki, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2625 (1972).
- ¹⁹A. Brown, M. J. S. Dewar und W. W. Schoeller, *Ibid.* **92**, 5516 (1970).
- ²⁰J. A. Nelder und R. Mead, *Computer J.* **7**, 308 (1965).
- ²¹H.-J. Köhler, *Programmsystem NDDOSOPT und MINDSOPT: Simplex-Geometrieoptimierung im NDDO²²- bzw. MINDO/2-, MINDO/2'- und MINDO/3-Formalismus.*
- ²²H.-J. Köhler und F. Birnstock, *Z. Chem.* **12**, 196 (1972).
- ²³K. Kuchitsu, *J. Chem. Phys.* **44**, 906 (1966).
- ²⁴G. V. Pfeiffer und J. G. Jewett, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2143 (1970).

- ²⁵J. E. Williams, Jr., V. Buss, L. C. Allen, P. v. R. Schleyer, W. A. Lathan, W. J. Hehre und J. A. Pople, *Ibid.* **92**, 2141 (1970).
- ²⁶V. Buss, P. v. R. Schleyer und L. C. Allen, In *Topics in Stereochemistry* (Edited by N. L. Allinger und E. L. Eliel), Vol. 7. Wiley, New York (1972).
- ²⁷F. Fratev, R. Janoschek und H. Preuss, *Int. J. Quantum Chemistry* **3**, 873 (1969).
- ²⁸D. Heidrich, M. Grimmer und B. Sommer, unveröffentlichte Resultate.