

Zum C–H-Bindungsmoment von Methan, Äthan, Äthylen und Acetylen

E. GEY, U. HAVEMANN und L. ZÜLICHE

Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Berlin-Adlershof

Eingegangen am 12. Juni 1968/24. September 1968

On the C–H Bond Moment of Methane, Ethane, Ethylene, and Acetylene

By means of localized charge distributions for the C–H bond of methane, ethane, ethylene, and acetylene, determined from minimalbasis SCF-LCAO-MO wavefunctions, C–H bond moments have been calculated. The results lie in the range between about 1.75 and 2.0 D ($C_{(+)}-H_{(-)}$). The dependence of the computed values upon C–H distance, orbital parameters, localization procedure, and neighbouring bonds is discussed.

Mittels lokalisierter Ladungsverteilungen für die C–H-Bindung von Methan, Äthan, Äthylen und Acetylen, bestimmt aus Minimalbasis-SCF-LCAO-MO-Näherungen, wurden C–H-Bindungsmomente berechnet. Die Ergebnisse liegen im Bereich zwischen ungefähr 1,75 und 2,0 D ($C_{(+)}-H_{(-)}$). Die Abhängigkeit der berechneten Werte von C–H-Kernabstand, Orbitalparametern, Lokalisierungsverfahren und benachbarten Bindungen wird diskutiert.

Calcul des moments de liaison C–H à l'aide de charges localisées déterminées à partir de fonctions d'onde SCF-LCAO-MO, en base minimale, pour le méthane, l'éthane, l'éthylène et l'acétylène. Les résultats se trouvent situés entre 1,75 et 2,0 D ($C_{(+)}-H_{(-)}$). On discute la relation existant entre les valeurs calculées et la longueur de la liaison C–H, les paramètres orbitaux, le procédé de localisation et l'environnement.

1. Einleitung

Der Begriff des Bindungsmoments spielt in der Theorie der IR-Intensitätsspektroskopie eine wesentliche Rolle; ferner wird er u. a. benutzt in additiven empirischen Schemata für die Berechnung von Dipolmomenten molekularer Systeme.

Strenggenommen ist das elektrische Dipolmoment einer chemischen Bindung keine meßbare physikalische Größe; man muß, um es definieren zu können, ein bestimmtes Modell bzw. eine bestimmte quantenchemische Näherung zugrundelegen.

Aus IR-Intensitäten wurde auf der Grundlage solcher Modellvorstellungen (vgl. etwa [23]) für die einfachen Kohlenwasserstoffe auf C–H-Bindungsmomentbeträge von der Größenordnung 0,3 bis 0,4 D bei Methan und Äthan [21], 0,7 D bei Äthylen [5] und 1,0 D bei Acetylen [8] geschlossen; die bis vor wenigen Jahren vorliegenden theoretischen Angaben, die sämtlich auf vereinfachten, approximativ durchgeführten quantenchemischen Berechnungen beruhten, ergaben z. B. für Methan annähernd das gleiche Resultat [2].

In der vorliegenden Arbeit wird über Ergebnisse von Berechnungen eines C–H-Bindungsmoments aus lokalisierten, von verschiedenen Autoren in einer Minimalbasis-SCF-Näherung mit Slater-Atomorbitalen bestimmten Bindungsorbitalen für die C–H-Bindung einfacher Kohlenwasserstoffe berichtet. Neben der Größenordnung des C–H-Moments interessierte dabei vor allem die Abhängigkeit der erhaltenen Resultate von den Basisparametern, vom Lokalisierungsverfahren und von Änderungen in den benachbarten Bindungen von Molekül zu Molekül.

2. Quantenchemische Definition des Bindungsmoments. Vorläufige Resultate für das C–H-Bindungsmoment

Für eine Bindung X–Y in einem Molekül läßt sich im Rahmen einer bestimmten quantenchemischen Näherung nur dann ein Dipolmoment definieren, falls die Dichte erster Ordnung der Elektronenhülle so zerlegt werden kann, daß sie einen überwiegend im Bereich der betreffenden Bindung lokalisierten, mit der übrigen Dichteverteilung wenig überlappenden Anteil ρ_{XY} enthält. Das ist für viele Bindungen erreichbar, wenn man etwa eine Einelektron-Näherung mit orthogonalen lokalisierten Orbitalen für Bindungen, einsame Elektronenpaare usw. zugrundelegt. Diese Orbitale lassen sich durch ein SCF-Verfahren, gekoppelt mit einer geeigneten Lokalisierungsprozedur, bestimmen (etwa nach [3, 12, 16]); einfache Beispiele für lokalisierte Orbitale sind die Äquivalentorbitale nach [11]. Mit einer solchen Einelektron-Näherung liefert das lokalisierte Bindungsorbital ϕ_{XY} einer Einfachbindung X–Y unmittelbar den oben genannten, in der Bindungsregion lokalisierten Dichteanteil $\rho_{XY} = 2 \cdot \phi_{XY}^* \phi_{XY}$, und der Elektronenbeitrag zum X–Y-Bindungsmoment ist gegeben als

$$\mu_{XY}^{el} = -2 \int \phi_{XY}^*(\mathbf{r}) \phi_{XY}(\mathbf{r}) \mathbf{r} d\tau ; \quad (1)$$

durch Addition des entsprechenden Kernanteils ergibt sich das gesamte Bindungsmoment μ_{XY} .

Um ein vom Bezugspunkt unabhängiges Bindungsmoment definieren zu können, müssen Kern- und Elektronenladung „in der Bindung“ betragsmäßig gleich groß sein. Bei der C–H-Bindung etwa hätte man sich in der beschriebenen Näherung vorzustellen, daß fünf der sechs Kernladungen des C-Kerns von den Elektronen der inneren Schale und der übrigen, von C ausgehenden Bindungen kompensiert werden.

Auf der Grundlage einer Konzeption dieser Art wurde von uns in einer früheren Arbeit [4] das C–H-Bindungsmoment des Methans diskutiert, wobei sich zeigte, daß die bis dahin bekannten SCF-Wellenfunktionen Äquivalentorbitale [11] für die C–H-Bindung ergeben, welche auf ein Bindungsmoment mit einem Betrag im Bereich zwischen 1,5 und 2 D und mit der Polarität $C_{(+)}-H_{(-)}$ führen. Anhand einer Analyse der Elektronenladungsverteilung nach Ruedenberg [22] ließ sich dieses Resultat so interpretieren, daß das durch die Hybridisierung am C-Rumpf hervorgerufene, von $H_{(-)}$ nach $C_{(+)}$ gerichtete atomare Moment wesentlich größer ist als das entgegengesetzt gerichtete Charge-Transfer-Moment [4].

3. Zum Moment der C—H-Bindung in Methan, Äthan, Äthylen und Acetylen

In den letzten Jahren sind für die einfachen Kohlenwasserstoffe Methan, Äthan, Äthylen und Acetylen mehrere, mit einer Minimalbasis von Slater-Atomorbitalen *ab initio* berechnete SCF-LCAO-MO-Wellenfunktionen [9, 19, 15, 17, 7] sowie zu einigen dieser Rechnungen nach verschiedenen Methoden bestimmte lokalisierte C—H-Bindungorbitale [19, 13, 18, 20, 7] publiziert worden, die es gestatten, mittels Gl. (1) C—H-Bindungsmomente zu berechnen und im Rahmen der durch die vorliegenden Wellenfunktionen gegebenen Möglichkeiten zu untersuchen, inwieweit die Resultate von den Basisparametern, vom Lokalisierungsverfahren und von der Art der benachbarten Bindungen abhängen.

Wir haben mittels der aus den Wellenfunktionen in [15, 19] folgenden Äquivalentorbitale und der in [13] und [19] angegebenen, nach [12] bzw. [3] lokalisierten C—H-Bindungorbitale für Methan, sowie mittels der in [13, 18, 20] bzw. [7, 13, 20] angegebenen lokalisierten C—H-Bindungorbitale für Äthan bzw. Äthylen und Acetylen nach Gl. (1) den Elektronenanteil des C—H-Moments berechnet; die Bestimmung der Integrale über die Basisfunktionen erfolgte nach [6].

Die Tab. 1 und 2 geben eine Übersicht über die erhaltenen totalen C—H-Bindungsmomente $\mu_{\text{CH}} = |\mu_{\text{CH}}|^1$; dazu kann folgendes bemerkt werden:

1. Sämtlichen Resultaten, mit Ausnahme des SC-Gruppenfunktion-Ansatzes von Klessinger u. a. [9] für Methan, liegt eine SCF-LCAO-MO-Näherung zugrunde; alle Rechnungen verwenden eine Minimalbasis von Atomorbitalen des Slater-Typs (STO). Das Moment für die C—H-Gruppenfunktion (GF) in [9] unterscheidet sich sehr wenig von dem Wert für das C—H-Äquivalentorbital (ÄO).

Wie sich die Ergebnisse ändern, wenn man über diese Näherungen hinausgeht (erweiterte Basis, CI), läßt sich nicht ohne weiteres sagen. Immerhin liefert eine Reihe neuerer Rechnungen (vgl. z. B. [7, 14, 15]) Anhaltspunkte dafür, daß ein SCF-Ansatz mit STO-Minimalbasis bei Systemen, die in ihrer Struktur den hier behandelten ähnlich sind, molekulare Dipolmomente zumindest größenordnungsmäßig wiedergibt; man kann annehmen, daß dies auch für Partialmomente gilt.

2. Kleine Änderungen des C—H-Kernabstands haben kleine Änderungen des Bindungsmoments zur Folge.

Zumindest im Falle des Methans beeinflußt eine Vergrößerung des Wasserstoff-Orbitalparameters von 1,0 auf 1,2 den Wert des Bindungsmoments wenig, bei Optimierung der Gesamtbasis (bezüglich der Molekülenergie) wird er jedoch merklich vergrößert (vgl. die Ergebnisse nach Pitzer [19] in Tab. 1).

3. Verschiedene Lokalisierungsverfahren haben einen geringen Einfluß auf die berechneten Werte des C—H-Bindungsmoments. Für die Methan-Wellenfunktion von Pitzer [19] bei $R_{\text{CH}} = 2,05$ at. E. führen das Äquivalentorbital und das nach dem Edmiston-Ruedenberg-Verfahren [3] bestimmte lokalisierte Bindungorbital auf den gleichen μ_{CH} -Wert. Unterschiede ergeben sich zwischen den Verfahren nach Peters u. a. [16] und nach Edmiston-Ruedenberg [3] bei Äthan, Äthylen und Acetylen, sie bleiben jedoch bei einigen Prozent. Das „uniform localization“-Verfahren nach Magnasco u. a. [12] ergibt für Äthan, Äthylen und Acetylen annähernd die gleichen Resultate für das Bindungsmoment wie das

¹ Nur in der Arbeit [9] sind die Momente der Bindungsfunktionen angegeben, in allen anderen Fällen wurden sie von uns berechnet; bezüglich früherer Rechnungen vgl. [4].

Tabelle 1. C-H-Bindungsmoment von Methan

Wellenfunktion nach	C-H-Kernabst. in at. E.	Basis	Lokalisierg. ^a	μ_{CH} ^b in Debye
Klessinger u. a. [9]	2,067419	Slater- ζ	ÄO [9]	-1,88 [9]
			GF [9]	-1,86 [9]
Palke u. a. [15]	2,0665	Slater- ζ_{C} , $\zeta_{\text{H}} = 1,2$	ÄO [13] nach [12]	} -1,85
Pitzer [19]	2,00	Slater- ζ	ÄO	
	2,00	opt	ÄO	-2,013
	2,05	opt	ÄO	-2,018
	2,05	opt	[19] nach [3]	-2,018
	2,10	opt	ÄO	-2,022

^a Die Literaturzitate in dieser Spalte geben die Arbeit, aus der das lokalisierte C-H-Bindungsorbital entnommen wurde, sowie das Lokalisierungsverfahren an.

^b Das negative Vorzeichen bedeutet, daß das Dipolmoment von H nach C gerichtet ist ($\text{C}_{(+)}\text{-H}_{(-)}$).

Tabelle 2. C-H-Bindungsmoment von Äthan, Äthylen und Acetylen

Molekül	Wellenfunktion nach	Basis	Lokalisierg. ^a	μ_{CH} ^b in Debye
Äthan	Palke u. a. [15]	Slater- ζ_{C} , $\zeta_{\text{H}} = 1,2$	[20] nach [16]	-1,84
	Pitzer u. a. [17]	Slater- ζ	[18] nach [3] [13] nach [12]	-1,97 -1,98
Äthylen	Palke u. a. [15]	Slater- ζ_{C} , $\zeta_{\text{H}} = 1,2$	[20] nach [16] [13] nach [12]	-1,87 -1,92
	Kaldor [7]	Slater- ζ_{C} , $\zeta_{\text{H}} = 1,2$	[7] nach [3]	-1,92
Acetylen	Palke u. a. [15]	Slater- ζ_{C} , $\zeta_{\text{H}} = 1,2$	[20] nach [16] [13] nach [12]	-1,77 -1,76
	Kaldor [7]	Slater- ζ_{C} , $\zeta_{\text{H}} = 1,2$	[7] nach [3]	-1,76

^{a, b} siehe Tab. 1.

Edmiston-Ruedenberg-Verfahren (die Molekül-Wellenfunktionen [7] und [15] unterscheiden sich nur geringfügig); bei Methan stimmt das Ergebnis mit dem ÄO-Wert überein².

4. Sämtliche für die untersuchten Moleküle erhaltenen C-H-Momente liegen im Bereich zwischen etwa $-1,75$ und $-2,0 D$; damit stehen die Ergebnisse der vorliegenden Rechnungen nicht in Übereinstimmung mit den bisher allgemein akzeptierten Auffassungen, sowohl hinsichtlich der Größe des Momentbetrages als auch hinsichtlich des Einflusses der benachbarten Bindungen (vgl. etwa [23]). Die relativ kleine Änderung des C-H-Moments in der Reihe Methan, Äthan, Äthylen und Acetylen läßt sich anhand der Besetzungsanalyse für die Wellenfunktionen und der vorliegenden Hybridisierung qualitativ so erklären, daß (wenn

² Alle diese Aussagen gelten im Rahmen der in Tab. 1 und 2 angegebenen Genauigkeit, d. h. bis auf höchstens $5 \cdot 10^{-3} D$.

man den homöopolaren Anteil des Moments als annähernd konstant annimmt) die Änderung des atomaren Moments von Molekül zu Molekül durch die Änderung des Charge-Transfer-Moments weitgehend kompensiert wird.

Bemerkt sei, daß bei Äthan und Äthylen der Schwerpunkt der durch das Bindungsorbital beschriebenen Elektronenladungsverteilung nicht genau auf der C-H-Kernverbindungsline liegt; es handelt sich um schwach „gebogene“ Bindungen.

Die Rechnungen von Pitzer [19] geben die Möglichkeit, die Abhängigkeit des C-H-Bindungsmoments vom C-H-Kernabstand R für Methan quantitativ zu untersuchen. Eine quadratische Interpolation des Funktionsverlaufes $\mu_{\text{CH}}(R)$ liefert die Ableitung $\partial\mu_{\text{CH}}/\partial R = (1,857 R/\text{Å}) - 2,186$ [in $D/\text{Å}$]; für den in [19] berechneten Gleichgewichtskernabstand $1,0894 \text{ Å}$ hat diese Ableitung den Wert $-0,163 D/\text{Å}$. Es besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen μ_{CH} und $\partial\mu_{\text{CH}}/\partial R$; wie orientierende Rechnungen zeigten, hängt die Ableitung $\partial\mu_{\text{CH}}/\partial R$ wesentlich stärker vom Lokalisierungsverfahren ab als das Moment μ_{CH} selbst.

Die in Tab. 1 und 2 zusammengefaßten, auf der Grundlage von Minimalbasis-SCF-Näherungen berechneten Ergebnisse sind untereinander bemerkenswert konsistent. Vergleicht man sie mit den Daten, die aus der IR-Intensitätsspektroskopie gefolgert werden, so stellt man eine starke Diskrepanz fest. Andererseits fügen sich die berechneten Momente gut in bestimmte additive empirische Schemata für molekulare Dipolmomente [1] ein; auch in dem (konzeptionell allerdings fragwürdigen) Lassettre-Dean-Modell für die innere Rotation [10] scheint ein C-H-Moment von etwa $2 D$ geeignet zu sein.

Die hier mitgeteilten Resultate sind zunächst auf eine Minimalbasis(STO)-SCF-Näherung beschränkt; es bleibt zu prüfen, ob die erhaltenen μ_{CH} -Werte für die C-H-Bindung charakteristisch sind, d. h. sich auch beim Übergang zu verbesserten Näherungen und bei Verwendung anderer Lokalisierungsverfahren sowie für andere Moleküle nicht wesentlich ändern. Abgesehen davon sollten sie Anlaß geben, zu untersuchen, ob die verschiedenen, gegenwärtig als Bindungsmoment fungierenden Größen einander äquivalent sind. Erst dann ließe sich beispielsweise sagen, inwieweit die vorliegenden Ergebnisse Konsequenzen für die theoretische Begründung der in der IR-Intensitätsspektroskopie gebräuchlichen Modellvorstellungen sowie gewisser Inkrementsysteme haben.

Die Autoren danken Herrn Dr. R. Polak, Prag, dafür, daß er ihnen die Resultate seiner Rechnungen vor deren Publikation zur Verfügung stellte.

Literatur

1. Bykow, G. W.: J. physic. Chem. UdSSR **33**, 422 (1959).
2. Coulson, C. A.: Trans. Faraday Soc. **38**, 433 (1942). — Hartmann, H.: Z. Naturforsch. **2a**, 489 (1947). — Hamilton, W. C.: J. chem. Physics **26**, 345 (1957). — Oleari, L.: Gazz. chim. ital. **1963**, 770.
3. Edmiston, C., u. K. Ruedenberg: Rev. modern Physics **35**, 457 (1963); — J. chem. Physics **43**, S 97 (1965).
4. Gey, E., u. L. Zülicke: Z. physik. Chemie (Leipzig) **236**, 116 (1967).
5. Golike, R. C., J. M. Mills, W. B. Pearson u. B. Crawford: J. chem. Physics **25**, 1266 (1956).
6. Hamilton, W. C.: J. chem. Physics **26**, 1018 (1957).
7. Kaldor, U.: J. chem. Physics **46**, 1981 (1967). — Kaldor, U., u. I. Shavitt: J. chem. Physics **48**, 191 (1968).
8. Kelly, R. L., R. Rollefson u. B. S. Schurin: J. chem. Physics **19**, 1595 (1951).
9. Klessinger, M., u. R. McWeeny: J. chem. Physics **42**, 3343 (1965).
10. Lassettre, N. F., u. L. B. Dean: J. chem. Physics **17**, 317 (1949).

11. Lennard-Jones, J. E.: Proc. Roy. Soc. London A **198**, 14 (1949).
12. Magnasco, V., u. A. Perico: J. chem. Physics **47**, 971 (1967).
13. — — J. chem. Physics **48**, 800 (1968).
14. Newton, M., u. W. N. Lipscomb: J. Amer. chem. Soc. **89**, 4261 (1967).
15. Palke, W. E., u. W. N. Lipscomb: J. Amer. chem. Soc. **88**, 2384 (1966).
16. Peters, D.: J. chem. Soc. (London) **1963**, 2003. — Polak, R.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **31**, 3091 (1966).
17. Pitzer, R. M., u. W. N. Lipscomb: J. chem. Physics **39**, 1995 (1963).
18. — J. chem. Physics **41**, 2216 (1964).
19. — J. chem. Physics **46**, 4871 (1967).
20. Polak, R.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **33**, 2765 (1968).
21. Rollefson, R., u. R. Havens: Physic. Rev. **57**, 710 (1940). — Thorndike, A. M., A. J. Wells u. E. B. Wilson jr.: J. chem. Physics **15**, 157 (1947).
22. Ruedenberg, K.: Rev. modern Physics **34**, 326 (1962).
23. Stuart, H. A.: Molekülstruktur, 3. Auflage, S. 308 ff. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1967.

Dr. L. Zülicke
Zentralinstitut für Physikalische Chemie
Deutsche Akademie der Wissenschaften
X 1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5