

ab initio-Rechnungen über die Behinderung der freien Drehbarkeit der Methylgruppe in Propylen

E. ZEECK

Lehrstuhl für spezielle physikalische Chemie, Technische Universität Berlin

Eingegangen am 18. September 1969

ab initio-Calculations on Rotational Barriers in Propylene

For two different conformations of propylene all-electron SCF-LCAO-MO calculations were performed with the program IBMOL using Gaussian basis functions. According to the van der Waals model of Mason and Kreevoy which correctly predicts the equilibrium conformations in a number of molecules, the conformation with the CH_2 group eclipsed by one of the hydrogen atoms of the methyl group should be not as stable as the corresponding staggered conformation, but microwave measurements proved the eclipsed conformation to be the more stable. The results of the SCF-calculations agree with the experiment and indicate that the interaction of the methyl group with the π -electron system of the vinyl group may be one of the factors stabilizing the eclipsed conformation.

Rechnungen unter Einschluß aller Elektronen wurden unter Verwendung von Gaußfunktionen mit dem Programm IBMOL für Propylen in zwei verschiedenen Konformationen durchgeführt. Nach dem van der Waals-Modell von Mason und Kreevoy, das für zahlreiche Moleküle die Gleichgewichtskonformation richtig vorauszuberechnen gestattet, sollte die Konformation, in der die CH_2 -Gruppe einem der H-Atome der Methylgruppe gegenübersteht, am wenigsten stabil sein, während Mikrowellenmessungen das Gegenteil bewiesen. Nach den SCF-Rechnungen, deren Ergebnisse mit dem experimentellen Befund im Einklang stehen, scheint eine Wechselwirkung der Methylgruppe mit dem π -Elektronensystem der Vinylgruppe einer der stabilisierenden Faktoren der Gleichgewichtskonformation zu sein.

Le programme IBMOL a été utilisé pour le calcul SCF LCAO MO de deux conformations différentes du propylène. Selon le modèle Van der Waals de Mason et Kreevoy qui prédit correctement les conformations d'équilibre dans un certain nombre de molécules, la conformation où le groupe CH_2 se trouve masqué par un des atomes d'hydrogène du groupe méthyle ne devrait pas être aussi stable que la conformation étoilée, alors que des mesures micro-ondes prouvent le contraire. Les résultats du calcul SCF sont en accord avec l'expérience et indiquent que l'interaction du groupe méthyle avec les électrons π du groupe vinyle peut être l'un des facteurs qui stabilisent le conformation éclipse.

Für die Moleküle $\text{CH}_3\text{—CH=O}$, $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$ und $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3$ sollte man auf Grund der üblichen Annahmen über sterische Hinderung der freien Drehbarkeit im Molekül durch van der Waalsche und elektrostatische Wechselwirkungen annehmen, daß die in II (Fig. 1) angegebene Konformation der Methylgruppe stabiler ist als die in I angegebene.

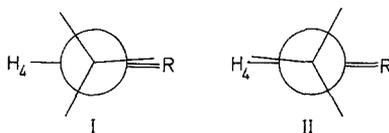


Fig. 1. Newman-Diagramme für $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$ in den Konformationen I und II. R bedeutet CH_2

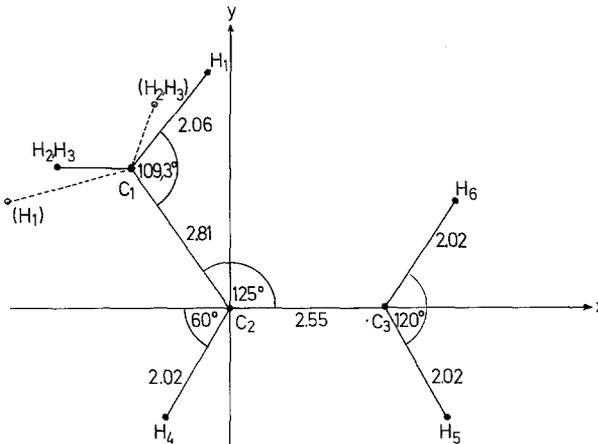


Fig. 2. Bindungsabstände in atomaren Einheiten und Bindungswinkel für Propylen, Konformation I.
 ----- deutet Konformation II an

Nach dem van der Waals-Modell von Mason und Kreevoy [1], das bei zahlreichen Molekülen etwa 50% der experimentell gefundenen Rotationsbarrierenhöhe zu berechnen gestattet, sollte für Propylen die in II angegebene Konformation um 0,5 kcal/Mol gegenüber der in I angegebenen stabilisiert sein. Mikrowellenuntersuchungen an diesen Molekülen zeigten jedoch [2, 3], daß I stabiler ist als II. Für Propylen wird als Energiedifferenz 1,98 kcal/Mol angegeben [3]. Das Molekül liegt im Kristall und überwiegend auch in der Gasphase in dieser stabileren Konformation I vor.

Zur Untersuchung dieser Diskrepanz wurden *ab initio* SCF-MO-LCAO-Rechnungen für Propylen mit Hilfe des Programms IBMOL [4] unter Verwendung von Gaußfunktionen durchgeführt. Die Resultate stehen qualitativ und größenordnungsmäßig auch quantitativ in Übereinstimmung mit dem Experiment.

Den Berechnungen wurden die experimentell bestimmten Bindungsabstände und Bindungswinkel [5] zugrunde gelegt. Fig. 2 gibt diese Daten (Abstände in atomaren Einheiten) und die Wahl des Koordinatensystems wieder.

Bei der Wahl der Funktionenbasis wurde davon ausgegangen, daß es bei der Beschreibung von Eigenschaften der chemischen Bindung der Moleküle nicht zweckmäßig ist, Kriterien einer möglichst guten Darstellung der Gesamtenergie in den Vordergrund zu stellen. Dieses Kriterium führt zu einer Überbewertung der Darstellung der kernnahen Anteile der Funktionen und der inneren Elektronenschalen, die den größten Beitrag zur Gesamtenergie liefern, während die Problemstellung vor allem eine gute Darstellung der äußeren Elektronenschalen und der kernfernen Anteile der Funktionen verlangt [6]. Die hier verwendete Funktionenbasis weicht von den zur Berechnung des Äthylenmoleküls verwendeten Basissätzen von Moskowitz und Harrison [7] und den von Clementi zur Berechnung ungesättigter Kohlenstoffverbindungen verwendeten Sätzen [8], deren Schwergewicht stets auf der Darstellung der 1s-Funktion des Kohlenstoffs lag, dadurch ab, daß die Kohlenstoff-1s-Funktion nur durch zwei Gaußfunktionen dargestellt wird, während die Darstellung der Valenzschale des Kohlenstoffs der

Tabelle 1. Exponenten der Basisfunktionen

| Funktionen | Faktor α in $\exp(-\alpha r^2)$ |
|---------------|----------------------------------------|
| C 1s | 6,485; 42,879 |
| C 2s | 0,277; 1,082 |
| C 2p(x, y, z) | 0,203; 0,874; 4,316 |
| H 1s | 0,202; 1,332 |

Darstellung von Clementi (s. o.) und dem umfangreichsten von Moskowitz und Harrison (s. o.) verwendeten Basissatz entspricht: Die 2s-Funktion wird durch zwei 1s-Gaußfunktionen, jede der drei 2p-Funktionen durch drei 2p-Gaußfunktionen dargestellt. Die Wasserstoff-1s-Funktionen werden durch je zwei Gaußfunktionen approximiert. Zur Gewinnung der Darstellung der Kohlenstoff-s-Funktionen wurden Slaterfunktionen, die von Clementi und Raimondi [9] durch Hartree-Fock-Rechnung für das Atom bestimmt worden waren, nach Huzinaga [10] durch Gaußfunktionen approximiert, während die auf ähnliche Weise gewonnenen Kohlenstoff-p-Funktionen von Clementi [8] übernommen wurden. Tab. 1 gibt die Exponenten der verwendeten Funktionen an. Für alle Atomfunktionen außer für die an der π -Bindung beteiligten p_z -Funktionen der Kohlenstoffatome C₁ und C₂ sowie die Funktionen der Wasserstoffatome H₂ und H₃ wurden damit feste Linearkombinationen vorgegeben. Die optimalen Linearkombinationen für die erwähnten, an der π -Bindung beteiligten Atomfunktionen wurden im Rahmen der Molekülberechnung bestimmt.

Das Molekül hat die Symmetrie C_s. Die Gruppe C_s hat die beiden eindimensionalen irreduziblen Darstellungen A' (totalsymmetrische Darstellung) und A''. Die s-, p_x- und p_y-Funktionen und die Linearkombination $\psi(\text{H}_2) + \psi(\text{H}_3)$ der 1s-Funktionen der Wasserstoffatome H₂ und H₃ transformieren sich nach A', die p_z-Funktionen und die Linearkombination $\psi(\text{H}_2) - \psi(\text{H}_3)$ nach A''.

Tab. 2 und 3 geben die Koeffizienten der Atomfunktionen in den als Ergebnis der SCF-Rechnung erhaltenen Molekülfunktionen sowie die zugehörigen Orbitalenergien (in atomaren Einheiten) an. Tab. 2 bezieht sich auf die begünstigte Konformation I. Tab. 3 gibt die entsprechenden Daten für Konformation II. Tab. 4 gibt die Gesamtenergien wieder, außerdem eine Aufschlüsselung der Gesamtenergie nach den Beiträgen der Einelektronen-, Zweielektronen- und Kernabstoßungsterme des Hamiltonoperators.

Aus Tab. 4 geht hervor, daß die Rechnung eine Stabilisierung der Konformation II gegenüber Konformation I um 0,006 a.E. oder 4 kcal/Mol ergibt (Experimenteller Wert: 1,98 kcal/Mol). Diese Energiedifferenz ist im Vergleich zu den Gesamtenergien außerordentlich klein, dennoch scheint die größenordnungsmäßige Übereinstimmung zwischen berechnetem und experimentellem Wert nicht zufällig zu sein. Die durchgeführten Rechnungen waren selbstkonsistent mit Abweichungen von weniger als $2 \cdot 10^{-6}$ a.E. bei Abschluß der SCF-Prozedur, alle Integrale von Beträgen über 10^{-11} wurden berücksichtigt, und die Ausgangswerte der beiden Rechnungen unterscheiden sich nur in wenigen Wasserstoffatom-Kernkoordinaten voneinander. Die in den Rechnungen enthaltenen Fehler kompensieren sich bei der Berechnung der Energiedifferenz weitgehend, wie Pitzer

Tabelle 2. Molekülfunktionen

| Molekül- funktion | Orbital- energie (a.E.) | Linearkombinationskoeffizienten der Atomfunktionen in den Molekülfunk- | | | | | | | |
|----------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|-----------------|
| | | $C_1 1s$ | $C_1 2s$ | $C_2 1s$ | $C_2 2s$ | $C_3 1s$ | $C_3 2s$ | H_1 | $(H_2 + H_3)_a$ |
| 1a' | -10,9681 | -0,041 | -0,024 | 0,978 | 0,110 | -0,064 | -0,034 | 0,002 | -0,003 |
| 2a' | -10,9458 | -0,001 | 0,0 | 0,066 | -0,021 | 0,980 | 0,104 | 0,0 | -0,001 |
| 3a' | -10,8982 | -0,980 | -0,115 | -0,044 | 0,018 | 0,002 | 0,0 | 0,025 | 0,031 |
| 4a' | -1,0896 | -0,125 | 0,368 | -0,168 | 0,428 | -0,127 | 0,328 | 0,066 | 0,040 |
| 5a' | -0,95554 | -0,170 | 0,524 | 0,034 | -0,090 | 0,142 | -0,377 | 0,116 | 0,073 |
| 6a' | -0,77047 | -0,061 | 0,215 | 0,131 | -0,404 | -0,102 | 0,323 | 0,119 | 0,058 |
| 7a' | -0,66611 | 0,018 | -0,100 | -0,032 | 0,069 | 0,026 | -0,114 | 0,076 | -0,099 |
| 8a' | -0,61193 | 0,016 | -0,092 | -0,009 | 0,063 | -0,006 | 0,077 | -0,188 | -0,049 |
| 9a' | -0,54636 | -0,006 | -0,035 | -0,004 | 0,035 | 0,021 | -0,044 | 0,328 | -0,206 |
| 10a' | -0,51118 | -0,018 | 0,053 | -0,008 | 0,009 | -0,011 | 0,039 | -0,266 | 0,018 |

| A'' | | $(H_2 - H_3)_a$ | | $(H_2 - H_3)_b$ | $C_1 p_z$ | $(C_2 p_z)_a$ |
|-------|----------|-----------------|--|-----------------|-----------|---------------|
| 1a'' | -0,61522 | 0,173 | | 0,218 | 0,672 | 0,078 |
| 2a'' | -0,41609 | -0,134 | | -0,094 | -0,228 | 0,368 |

^a Die Funktionen $(H_2 + H_3)_a$ und $(H_2 - H_3)_a$ haben den Exponentialfaktor 0,202. Entsprechend:

Tabelle 3. Molekülfunktionen

| Molekül- funktion | Orbital- energie (a.E.) | Linearkombinationskoeffizienten der Atomfunktionen in den Molekülfunk- | | | | | | | |
|----------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|-----------------|
| | | $C_1 1s$ | $C_1 2s$ | $C_2 1s$ | $C_2 2s$ | $C_3 1s$ | $C_3 2s$ | H_1 | $(H_2 + H_3)_b$ |
| 1a' | -10,9689 | -0,041 | -0,024 | 0,979 | 0,110 | -0,061 | -0,034 | 0,003 | -0,003 |
| 2a' | -10,9450 | 0,001 | 0,0 | 0,063 | -0,021 | 0,980 | 0,105 | -0,001 | -0,001 |
| 3a' | -10,8989 | 0,980 | 0,115 | 0,044 | -0,018 | -0,003 | 0,0 | -0,026 | -0,031 |
| 4a' | -1,0907 | -0,125 | 0,369 | -0,168 | 0,428 | -0,127 | 0,326 | 0,067 | 0,036 |
| 5a' | -0,95571 | -0,170 | 0,519 | 0,034 | -0,090 | 0,143 | -0,380 | 0,129 | 0,075 |
| 6a' | -0,77120 | 0,060 | -0,225 | -0,131 | 0,404 | 0,102 | -0,319 | -0,059 | -0,073 |
| 7a' | -0,66477 | 0,018 | -0,056 | -0,033 | 0,074 | 0,026 | -0,117 | -0,199 | -0,003 |
| 8a' | -0,61766 | -0,016 | 0,121 | 0,008 | -0,053 | 0,007 | -0,075 | -0,031 | 0,128 |
| 9a' | -0,55053 | -0,005 | 0,029 | -0,008 | 0,056 | 0,019 | -0,033 | -0,414 | 0,124 |
| 10a' | -0,51114 | -0,017 | 0,024 | -0,006 | 0,0 | -0,010 | 0,037 | 0,090 | -0,159 |

| A'' | | $(H_2 - H_3)_a$ | | $(H_2 - H_3)_b$ | $C_1 p_z$ | $(C_2 p_z)_a$ |
|-------|----------|-----------------|--|-----------------|-----------|---------------|
| 1a'' | -0,61020 | 0,177 | | 0,214 | 0,667 | 0,083 |
| 2a'' | -0,41510 | -0,130 | | -0,097 | -0,249 | 0,364 |

^a Die Funktionen $(H_2 + H_3)_a$ und $(H_2 - H_3)_a$ haben den Exponentialfaktor 0,202. Entsprechend:

für Propylen, Konformation I^a

| tionen. A' | | | | | | | | | |
|-------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| (H ₂ + H ₃) _b | H ₄ | H ₅ | H ₆ | C ₁ p _x | C ₂ p _x | C ₃ p _x | C ₁ p _y | C ₂ p _y | C ₃ p _y |
| 0,004 | -0,024 | 0,002 | 0,002 | -0,012 | 0,005 | 0,021 | 0,014 | 0,002 | -0,001 |
| 0,0 | -0,001 | -0,024 | -0,024 | 0,0 | -0,020 | -0,005 | 0,001 | 0,0 | 0,0 |
| 0,011 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | -0,001 | -0,010 | 0,0 | 0,001 | 0,015 | -0,002 |
| 0,056 | 0,094 | 0,068 | 0,069 | 0,030 | 0,051 | -0,111 | -0,057 | 0,039 | 0,007 |
| 0,105 | -0,020 | -0,109 | -0,101 | -0,050 | -0,225 | 0,051 | 0,012 | 0,106 | 0,018 |
| 0,053 | -0,241 | 0,142 | 0,193 | -0,066 | 0,148 | 0,219 | 0,181 | 0,162 | 0,070 |
| -0,088 | -0,158 | -0,269 | 0,043 | 0,312 | 0,185 | -0,260 | -0,008 | 0,312 | 0,334 |
| -0,026 | 0,079 | -0,008 | 0,290 | 0,054 | -0,437 | 0,395 | -0,342 | 0,141 | 0,285 |
| -0,131 | 0,071 | 0,236 | -0,099 | 0,559 | -0,279 | 0,258 | 0,137 | 0,058 | -0,281 |
| 0,006 | -0,361 | 0,237 | -0,274 | 0,018 | 0,058 | -0,078 | -0,417 | 0,482 | -0,357 |

| (C ₂ p _z) _c | (C ₂ p _z) _c | (C ₃ p _z) _a | (C ₃ p _z) _b | (C ₃ p _z) _c |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 0,115 | 0,025 | 0,071 | 0,059 | 0,013 |
| 0,261 | 0,062 | 0,393 | 0,292 | 0,069 |

(H₂ + H₃)_b und (H₂ - H₃)_b: 1,332; (C p_z)_a: 0,203; (C p_z)_b: 0,874; (C p_z)_c: 4,316.für Propylen, Konformation II^a

| tionen. A' | | | | | | | | | |
|-------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| (H ₂ + H ₃) _b | H ₄ | H ₅ | H ₆ | C ₁ p _x | C ₂ p _x | C ₃ p _x | C ₁ p _y | C ₂ p _y | C ₃ p _y |
| 0,004 | -0,024 | 0,002 | 0,002 | -0,010 | 0,005 | 0,021 | 0,015 | 0,002 | 0,0 |
| 0,0 | -0,001 | -0,024 | -0,024 | 0,0 | -0,020 | -0,005 | 0,001 | 0,0 | 0,0 |
| -0,011 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,010 | 0,0 | -0,002 | -0,015 | 0,002 |
| 0,057 | 0,092 | 0,068 | 0,071 | 0,045 | 0,055 | -0,112 | -0,045 | 0,043 | 0,009 |
| 0,096 | -0,021 | -0,109 | -0,100 | -0,014 | -0,219 | 0,050 | 0,034 | 0,108 | 0,017 |
| -0,079 | 0,238 | -0,140 | -0,195 | 0,040 | -0,151 | -0,215 | -0,207 | -0,162 | -0,071 |
| 0,016 | -0,155 | -0,271 | 0,033 | 0,288 | 0,202 | -0,280 | 0,011 | 0,305 | 0,325 |
| -0,099 | -0,050 | 0,034 | -0,291 | -0,006 | 0,396 | -0,357 | 0,383 | -0,161 | -0,311 |
| 0,075 | 0,092 | 0,220 | -0,057 | 0,540 | -0,323 | 0,294 | 0,127 | 0,057 | -0,232 |
| -0,087 | -0,362 | 0,247 | -0,289 | 0,023 | 0,063 | -0,080 | -0,424 | 0,484 | -0,374 |

| (C ₂ p _z) _b | (C ₂ p _z) _c | (C ₃ p _z) _a | (C ₃ p _z) _b | (C ₃ p _z) _c |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 0,118 | 0,026 | 0,079 | 0,062 | 0,014 |
| 0,258 | 0,061 | 0,396 | 0,293 | 0,069 |

(H₂ + H₃)_b und (H₂ - H₃)_b: 1,332; (C p_z)_a: 0,203; (C p_z)_b: 0,874; (C p_z)_c: 4,316.

Tabelle 4

| Konformation | Gesamtenergie | Einelektronen-energie | Zweielektronen-energie | Kernabstoßungsenergie |
|--------------|----------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| I | -113,6651 a.E. | -290,7400 a.E. | 106,3751 a.E. | 70,6997 a.E. |
| II | -113,6594 a.E. | -290,6838 a.E. | 106,3419 a.E. | 70,6824 a.E. |

und Lipscomb [11] im Zusammenhang mit *ab-initio*-Rechnungen über ein ganz ähnliches Problem, die Rotationsbarrieren im Äthanmolekül (Energiedifferenz: 3 kcal/Mol), ausführlich analysierten. Insbesondere kompensiert sich weitgehend der Fehler, der durch die Nichtberücksichtigung der Elektronenkorrelation in beiden Rechnungen enthalten ist, da die Elektronenkorrelationsenergie vor allem von der Zahl der vorhandenen Elektronenpaare und kaum von der Kernkonfiguration abhängt [11, 12].

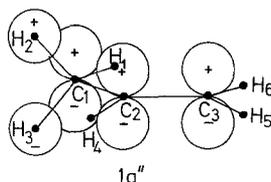
Mason und Kreevoy benutzten für ihr Modell die zugänglichen Daten über interatomare Wechselwirkungen und konnten auf dieser Grundlage für viele Moleküle auch quantitativ recht gute Berechnungen von Rotationsbarrierenhöhen durchführen. Fig. 1 zeigt, daß in Konformation I ein H-Atom der CH₃-Gruppe der relativ umfangreichsten CH₂-Gruppe (R in Fig. 1) gegenübersteht, während in II die Gruppe CH₂ in der Lücke zwischen 2 H-Atomen der CH₃-Gruppe steht und das dritte H-Atom der Methylgruppe nur dem Atom H₄ gegenübersteht. (Alle anderen denkbaren Konformationen stehen nach dem experimentellen Befund energetisch zwischen Konformation I und II.) Da die Atome der CH₂-Gruppe alle in der durch H₄ und R gehenden, zur Zeichenebene (Fig. 1) senkrechten Ebene liegen, sollte man nach einem Modell, das die Wechselwirkungen zwischen kugelsymmetrischen Atomen zugrunde legt, schon auf Grund der Fig. 1 erwarten (und die Durchführung der Rechnung nach dem genannten Modell bestätigt dieses [1], wie eingangs erwähnt), daß II stabiler sein sollte als I, im Gegensatz zum experimentellen Befund.

Allen eingangs erwähnten Molekülen, bei denen diese Diskrepanz auftritt, ist nun gemeinsam, daß die Methylgruppe an einem C-Atom sitzt, von dem eine Doppelbindung ausgeht. Diese Doppelbindung erzeugt oberhalb und unterhalb der erwähnten, durch H₄ und R (Fig. 1) gehenden Ebene eine höhere Elektronendichte als eine Einfachbindung, ein Effekt, der von dem Modell von Mason und Kreevoy nicht berücksichtigt werden kann, von dem man aber einen Einfluß auf die hier diskutierten Stabilitätsverhältnisse erwarten darf.

Der Vergleich der Orbitalenergien der Tab. 2 und 3 bestätigt, daß die π -Orbitale (*A''*) zu den wenigen gehören, die einen Beitrag zur Stabilisierung der nach

Tabelle 5. Molekülfunktionen der Symmetrie *A''* unter Beteiligung

| Konformation | Molekülfunktion | Orbitalenergie | (H ₂ - H ₃) _a | (H ₂ - H ₃) _b | C ₁ p _z | (C ₂ p _z) _a |
|--------------|-----------------|----------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------|
| I | 1 <i>a''</i> | -0,6166 | 0,113 | 0,214 | 0,704 | 0,109 |
| | 2 <i>a''</i> | -0,4168 | -0,104 | -0,094 | -0,234 | 0,349 |
| II | 1 <i>a''</i> | -0,6105 | 0,170 | 0,213 | 0,681 | 0,090 |
| | 2 <i>a''</i> | -0,4134 | -0,130 | -0,096 | -0,246 | 0,358 |

Fig. 3. Schematische Darstellung der Molekülfunktion $1a''$ der Konformation I

dem experimentellen Befund günstigeren Konformation I leisten. Die meisten zu A' gehörenden Orbitale (σ -Bindung) liegen dagegen für Molekül II energetisch tiefer als für Molekül I im Sinne einer Stabilisierung der nach dem van der Waalschen Modell begünstigten Konformation II.

Fig. 3 gibt eine schematische Darstellung eines der π -Orbitale. Aus Symmetriegründen gehen neben den Kohlenstoff- p_z -Funktionen nur die Funktionen der oberhalb und unterhalb der Molekülsymmetrieebene liegenden Atome H_2 und H_3 der Methylgruppe in die Linearkombination ein. Die Wechselwirkung der Methylgruppe mit dem π -Elektronensystem der Vinylgruppe manifestiert sich also in Orbitalen ($1a''$ und $2a''$), die wegen der Beteiligung von nur zwei der drei H-Atome der Methylgruppe auch nach einem van der Waalsschen Modell für die Konformation I eine niedrigere Energie haben sollten als für Konformation II, wie man sich an Hand der Fig. 3 leicht veranschaulicht. Da ohne Berücksichtigung einer derartigen Wechselwirkung mit dem π -Elektronensystem das Modell von Mason und Kreevoy seine Fehldiagnose auf Grund einer nur sehr geringen, von ihm vorausgesagten Energiedifferenz zwischen I und II von nur 0,5 kcal/Mol stellte, scheint das Modell durchaus in der Lage, durch Einfügen eines Korrekturgliedes von *sinnvoller* Größenordnung, vielleicht geeicht auf der Basis der hier vorgelegten Resultate, die richtigen Voraussagen auch für die hier diskutierten Moleküle zu machen.

Weitere Rechnungen wurden durchgeführt, um den Einfluß einer verbesserten Darstellung der Kohlenstoff- π -Bindung durch die Mitberücksichtigung von Kohlenstoff- d -Funktionen zu untersuchen. Tab. 5 gibt die Energien und Linearkombinationskoeffizienten für die a'' -Funktionen zu dieser erweiterten Basis an. Es ergibt sich eine Verstärkung des stabilisierenden Beitrags dieser Orbitale zugunsten der Konformation I.

Hoyland führte ebenfalls *ab initio*-Rechnungen mit Gaußfunktionen für Propylen durch und versuchte, eine Erklärung für die Begünstigung der Konformation I zu finden [14]. Er kommt zu dem Schluß, daß die für Konformation I

von Kohlenstoff- $3d_{xz}$ -Funktionen mit dem Exponentialfaktor 0,18

| $(\text{C}_2 p_z)_b$ | $(\text{C}_2 p_z)_c$ | $(\text{C}_3 p_z)_a$ | $(\text{C}_3 p_z)_b$ | $(\text{C}_3 p_z)_c$ | $\text{C}_1 d_{xz}$ | $\text{C}_2 d_{xz}$ | $\text{C}_3 d_{xz}$ |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 0,112 | 0,025 | 0,060 | 0,058 | 0,013 | -0,077 | 0,015 | -0,002 |
| 0,261 | 0,061 | 0,374 | 0,293 | 0,069 | 0,022 | 0,023 | -0,013 |
| 0,117 | 0,026 | 0,048 | 0,065 | 0,014 | 0,025 | 0,036 | 0,007 |
| 0,258 | 0,061 | 0,387 | 0,293 | 0,069 | -0,001 | 0,018 | -0,015 |

größere Elektron-Kern-Anziehung (in Tab. 4 im Einelektronenenergieterm enthalten) für die Stabilisierung verantwortlich sei. Da jedoch stets die größere Kern-Kern- und Elektron-Elektron-Wechselwirkung einer gedeckten (eclipsed) Konformation (Konformation I) einhergeht mit einer ebenfalls vergrößerten Elektron-Kern-Anziehung im Vergleich zur gestaffelten (staggered) Konformation (II), z. B. auch beim Äthan [11], gibt ein Hinweis auf diese Tatsache keine Erklärung dafür, daß beim Propylen die gedeckte Konformation stabiler, beim Äthan instabiler ist als die gestaffelte.

Abschließend sei bemerkt, daß die in Tab. 2 und 3 angegebenen Molekülfunktionen nach einer Transformation in äquivalente lokalisierte Orbitale als Basis für eine Untersuchung der Hyperkonjugation in Propylen dienen können. Von Interesse wäre weiterhin, zu welchen Aussagen über die Rotationsbehinderung man unter Verwendung der angegebenen Funktionen mit dem Ansatz von Wyatt und Parr [13] kommt, der auf dem integralen Hellmann-Feynman-Theorem beruht und auf das Vorliegen guter Näherungen für die Molekülfunktionen angewiesen ist.

Ich danke Herrn Prof. Dr. G. Gliemann für die Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung der Mittel für die Durchführung der Rechnungen. Ebenfalls zu Dank verpflichtet bin ich dem Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt, an dem die Rechnungen durchgeführt wurden.

Literatur

1. Mason, E. A., Kreevoy, M. M.: *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 485 (1957).
2. Wilson, E. B., jr.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **43**, 816 (1957).
3. Herschbach, D. R., Krisher, L. C.: *J. chem. Physics* **28**, 728 (1958).
4. Clementi, E., Davis, D. R.: *J. comput. Physics* **2**, 223 (1967).
5. Lide, D. R., Mann, D. E.: *J. chem. Physics* **27**, 868 (1957). — *Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions*. London: The Chemical Society 1958.
6. Hart, R. R., Robin, M. B.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **3**, 375 (1965).
7. Moskowitz, J. W., Harrison, M. C.: *J. chem. Physics* **42**, 1726 (1965).
8. Clementi, E., Clementi, H., Davis, D. R.: *J. chem. Physics* **46**, 4725 (1967).
— *J. chem. Physics* **46**, 4731, 4737 (1967).
9. — Raimondi, D. L.: *J. chem. Physics* **38**, 2686 (1963).
10. Huzinaga, S.: *J. chem. Physics* **42**, 1293 (1965).
11. Pitzer, R. M., Lipscomb, W. N.: *J. chem. Physics* **39**, 1995 (1963).
12. Clementi, E.: *J. chem. Physics* **38**, 2780 (1963).
13. Wyatt, R. W., Parr, R. G.: *J. chem. Physics* **41**, 3262 (1964).
14. Hoyland, J. R.: *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 2227 (1968).

Dr. E. Zeeck
Lehrstuhl für spezielle physikalische Chemie
Technische Universität Berlin
1 Berlin 12, Hardenbergstr. 34