

Freie Elektronenpaare in lokalisierten CNDO/2-Wellenfunktionen der Stickstoffverbindungen

R. POLÁK und P. ROSMUS*

Institut für Physikalische Chemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften
Praha, Tschechoslowakei

Eingegangen am 24. Februar 1971

Free Electron Pairs in Localized CNDO/2 Wave Functions of Nitrogen Compounds

The method for constructing hybrid orbitals described earlier is now used for the analysis of CNDO/2 wave functions of molecules containing nitrogen atoms in order to get information on the type of hybridization of nitrogen "lone pair" orbitals in various compounds.

1. Einleitung

Eine kürzlich beschriebene Methode der „lokalisierten natürlichen Orbitale“ [1, 2] gestattet eine einfache Konstruktion der optimalen streng lokalisierten Orbitale in der Basis der Hybridorbitale.

Dieses Verfahren wird in der vorliegenden Arbeit zur Lokalisierung der leicht zugänglichen CNDO/2-Wellenfunktionen angewandt, um die Eigenschaften dieser Funktionen bei der Lokalisierung zu testen (vgl. [3, 4]), und Aussagen über die Hybridisierung am Stickstoffatom in verschiedenen Stickstoffverbindungen zu gewinnen.

2. Rechenverfahren

Die Bedingung für die Konstruktion der optimalen streng lokalisierten Orbitale [1, 2] ist durch die maximale Projektion in den durch die besetzten kanonischen CNDO/2-Molekülorbitale definierten Raum gegeben

$$n = \max [\mu^+ \rho \mu],$$

wobei μ die lokalisierten Funktionen, ρ die spinlosen Dichtematrizen 1. Ordnung und n die Besetzungszahlen der entsprechenden lokalisierten Funktionen sind. Die Methode gehört zu den sog. allgemeinen externen Methoden [5], denn die Bestimmung der optimalen Hybridorbitale hängt von der Wahl der am streng lokalisierten Orbital beteiligten Atomorbitale ab. Die Konstruktion der lokalisierten Orbitale ist im Gegensatz zu der in [3, 4] verwendeten semiempirisch modifizierten Edmiston-Ruedenberg-Methode [6] nicht an die Verwendung der CNDO-Zweiteilchenintegrale gebunden.

Die für die Konstruktion der spinlosen Dichtematrix verwendeten kanonischen Molekülorbitale wurden mit der CNDO/2-Methode [7] in ihrer ursprünglichen Parametrisierung gewonnen. Für die in den Tabellen aufgeführten

* Jetztige Adresse: Institut und Zentrum für Theoretische Chemie der Universität Frankfurt am Main, Robert-Mayer-Str. 11, D-6000 Frankfurt am Main, Deutschland.

Moleküle mit der Bezeichnung *E* wurden die genauen experimentellen Geometrien [8], für die Moleküle mit der Bezeichnung *I* die idealisierten Geometrien verwendet. Im letzteren Fall wurden $r_{\text{NH}} = 1 \text{ \AA}$, $r_{\text{N=N}} = 1,25 \text{ \AA}$, $r_{\text{C=N}} = 1,29 \text{ \AA}$, $r_{\text{C-H}} = 1,09 \text{ \AA}$, $r_{\text{C=O}} = 1,25 \text{ \AA}$, $r_{\text{C-N}} = 1,30 \text{ \AA}$, $r_{\text{OH}} = 0,96 \text{ \AA}$ und alle Winkel bei der klassischen sp^2 -Hybridisierung zu 120° gewählt. In Pyridin betrug $r_{\text{C-N}} = r_{\text{C-C}} = 1,39 \text{ \AA}$, in HNC $r_{\text{NC}} = 1,18 \text{ \AA}$, in CN^- $r_{\text{CN}} = 1,15 \text{ \AA}$, in H_2NNO_2 $r_{\text{NN}} = 1,4 \text{ \AA}$ und $r_{\text{NO}} = 1,18 \text{ \AA}$, wobei die NH_2 -Gruppe aus N_2H_4 übernommen wurde. In HOCN betrug der HOC-Winkel 110° .

3. Ergebnisse und Diskussion

Zur Charakterisierung der streng lokalisierten freien Elektronenpaare liefert das angewandte Verfahren zwei Kenngrößen: Den mit der höchsten Besetzungszahl verknüpften Spaltenvektor (Hybridorbital) der Matrix μ , und die entsprechende Besetzungszahl des streng lokalisierten Orbitals. Diese Besetzungszahl stellt gleichzeitig einen Maßstab dafür dar, inwieweit eine strenge Lokalisierung im vorgeschriebenen Sinne möglich ist. Die streng lokalisierten Funktionen der freien Elektronenpaare unterscheiden sich von den früher definierten optimalen Hybridorbitalen [2] dadurch, daß die Orthogonalitätsbedingung für die an einem Atom lokalisierten Hybridorbitale nicht in Betracht gezogen wurde. Bei der Konstruktion aller an einem Atom lokalisierten Hybridorbitale wäre allgemein eine zusätzliche Annahme [9] notwendig, um Schwierigkeiten mit der möglichen Entartung der höchsten Besetzungszahl zu umgehen (vgl. [2]).

Ausgehend von der klassischen Hybridvorstellung sind die Ergebnisse in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengestellt. Auch bei den streng lokalisierten Funktionen kann in den meisten Fällen zwischen den einzelnen Hybridtypen unterschieden werden. Der *s*-Charakter, mit Ausnahme der fluorsubstituierten Verbindungen, liegt allerdings um 10–20% höher, als es der klassischen Hybridisierung entsprechen würde.

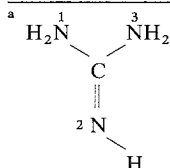
Wie aus den Besetzungszahlen hervorgeht, lassen sich die freien Elektronenpaare in einigen Verbindungen nicht genau lokalisieren, wie z.B. in HNCO, wo nach diesen Berechnungen am Stickstoffatom kaum ein freies Elektronenpaar formuliert werden kann. In *trans*-Verbindungen sind die freien Elektronenpaare besser definierbar als in *cis*-Verbindungen, wobei dieser Effekt mit einer Erniedrigung des *s*-Charakters in *trans*-Verbindungen begleitet wird.

Tabelle 1. Charakter der freien Elektronenpaare in Stickstoffverbindungen des sp^3 -Typs

Verbindung	% <i>s</i> -Charakter	Besetzungszahl	Ladungsdichte am N-Atom (in 10^{-3} AE)
<i>E</i> NH_3 (C_{3v})	38,14	2,0000	–234
<i>E</i> NF_3 (C_{3v})	72,08	2,0000	373
<i>E</i> H_2NNH_2 ($90^\circ, C_2$)	29,71	1,9894	–155
<i>I</i> H_2NNO_2 (C_s)	37,47	1,9959	–211
<i>E</i> H_2NOH (C_s) <i>cis</i>	41,74	1,9958	–102
<i>E</i> H_2NOH (C_s) <i>trans</i>	40,65	1,9992	–115

Tabelle 2. Charakter der freien Elektronenpaare in Stickstoffverbindungen des sp^2 -Typs

Verbindung		%s-Charakter	Besetzungszahl	Ladungsdichte am N-Atom (in 10^{-3} AE)
E NO_2^-	(C_{2v})	57,37	2,0000	84
E HNCO	(C_s)	45,79	1,8278	- 370
I H_2CNH	(C_s)	44,54	1,9690	- 171
I HNNH	(C_{2v}) <i>cis</i>	54,85	1,9815	- 55
I HNNH	(C_{2h}) <i>trans</i>	51,58	1,9936	- 71
E FNNF	(C_{2v}) <i>cis</i>	64,42	1,9758	131
E FNNF	(C_{2h}) <i>trans</i>	60,45	1,9898	122
I Pyridin	(C_{2v})	45,95	1,9751	- 150
I HCONH_2	(C_s)	0	1,7821	- 265
I NH_2CONH_2	(C_{2v})	0	1,8195	- 312
I^a $\text{NH}_2\text{CNHNH}_2$	(C_s) N_1	0	1,8433	- 304
	N_2	48,21	1,9658	- 451
	N_3	0	1,8397	- 308

Tabelle 3. Charakter der freien Elektronenpaare in Stickstoffverbindungen des sp -Typs

Verbindung		%s-Charakter	Besetzungszahl	Ladungsdichte am N- bzw. C-Atom (in 10^{-3} AE)
E N_2	$(D_{\infty h})$	68,56	2,0000	
I CN^-	$(C_{\infty v})$ N	60,22	2,0000	- 588
	C	68,08	2,0000	- 412
E HCN	$(C_{\infty v})$	65,16	1,9916	- 101
I HNC	$(C_{\infty v})$ N	0	1,3385	- 62
	C	73,65	1,9887	- 87
E NCCN	$(D_{\infty h})$	64,83	1,9952	- 98
E CH_3CN	(C_{3v})	66,24	1,9911	- 262
E H_2NCN	(C_{2v}) N_1	0	1,8845	- 229
	N_2	67,91	1,9923	- 227
	C	73,65	1,9887	- 87
I HOCN	(C_s)	67,73	1,9887	- 186
E FCN	$(C_{\infty v})$	68,74	1,9859	- 165
E H_2CN_2	C	0	1,4830	- 248
	N_1	84,29	1,3302	298
	N_2	74,34	1,9967	- 131
E N_3^-	$(D_{\infty h})$	75,64	1,9968	- 723
E N_2O	$(C_{\infty v})$	75,60	1,9960	- 55

Ein Vergleich des Substituenteneinflusses zeigt in den meisten Fällen, daß die s -Charaktere der lokalisierten freien Elektronenpaare qualitativ der von Bent aufgestellten Regel [11] entsprechen (vgl. [3, 4, 10]). Der Hybridcharakter wird überwiegend durch die Topologie des Moleküls und durch die Eigen-

schaften der unmittelbar benachbarten Atome bestimmt. Am stärksten macht sich in den lokalisierten CNDO-Wellenfunktionen der Einfluß der elektro-negativen Fluor- und Sauerstoffatome bemerkbar.

Bei Verbindungen des XCN-Typs sinkt zwar die negative Ladungsdichte am Stickstoffatom in der Reihenfolge $\text{CH}_3 > \text{NH}_2 > \text{OH} > \text{F}$, der *s*-Charakter der freien Elektronenpaare aber bleibt ziemlich konstant. Die Unvollständigkeit der Lokalisierung gestattet hier allerdings keine genauere Abstufung der *s*-Charaktere.

Literatur

1. Polák, R.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **14**, 163 (1969).
2. — Int. J. quantum Chem. **4**, 271 (1970).
3. Trindle, C., Sinanoğlu, O.: J. Amer. chem. Soc. **91**, 853 (1969).
4. England, W., Gordon, M.S.: J. Amer. chem. Soc. **91**, 6864 (1969).
5. Ruedenberg, K.: Modern quantum chemistry, Vol. 1, S. 85. Ed. Sinanoğlu, O.; New York: Academic Press Inc. 1965.
6. Edmiston, C., Ruedenberg, K.: Rev. mod. Physics **35**, 457 (1963).
7. Pople, J.A., Segal, G.A.: J. chem. Physics **44**, 3289 (1966).
8. Tables of interatomic Distances. London: The Chemical Society 1958.
9. Polák, R.: In Vorbereitung.
10. Magnasco, V., Perico, A.: J. chem. Physics **47**, 971 (1967).
11. Bent, H.A.: Chem. Rev. **61**, 275 (1961).
12. Trindle, C., Sinanoğlu, O.: Sigma molecular orbital theory, S. 209. Ed. Sinanoğlu, O., Wiberg, K.B.; New Haven and London: Yale University Press 1970.

Dr. Rudolf Polák
Institut für Physikalische Chemie
Tschechoslowakische Akademie
der Wissenschaften
Praha 2, Máchova 7, Tschechoslowakei