

Zur Berechnung des Behinderungspotentials der inneren Rotation von Äthan

H.-J. SPANGENBERG und L. ZÜLICHE

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

(Z. Naturforsch. 21 a, 482–483 [1966]; eingegangen am 23. Februar 1966)

Das Molekül C_2H_6 war das erste, bei dem vor drei Jahrzehnten auf Grund thermodynamischer Messungen auf die Existenz einer behinderten inneren Drehbarkeit geschlossen wurde¹. Die Ermittlung des Potentials für die Drehbehinderung war seither immer wieder Gegenstand molekülphysikalischer Untersuchungen, wobei die experimentellen Arbeiten unabhängig von den angewandten Methoden für die Höhe der Barriere Werte von 2,7–2,9 kcal·Mol⁻¹ und eine Bevorzugung der versetzten (*staggered*) Konformation (Symmetrie D_{3d}) der beiden Methylgruppen ergaben^{2, 3}. Die theoretische Bestimmung der Barrierenhöhe erbrachte dagegen stark voneinander abweichende Resultate: EYRING^{4a} (1932), 0,36; LASSETTRE u. a.^{4b} (1949), 2,75; R. M. PITZER u. a.^{4c} (1963), 3,3; HARRIS u. a.^{4d} (1959), 7,5; KARPLUS^{4e} (1960), 0,02; EYRING u. a.^{4f} (1962), 13,53; HOFFMANN^{4g} (1963), 4,0; POPE u. a.^{4h} (1965), 1,79 kcal·Mol⁻¹. Strenge wellenmechanische ab-initio-Berechnungen, wie sie von R. M. PITZER und LIPSCOMB^{4c} durchgeführt wurden, erfordern einen außerordentlich hohen Aufwand und ihrer Anwendbarkeit sind enge Grenzen gesetzt. Halbempirische Methoden, wie die des elektrostatischen Modells von LASSETTRE und DEAN^{4b}, sind insofern unbefriedigend, als Größen (z. B. Bindungs-Quadrupolmomente) benötigt werden, die experimentell nicht zugänglich sind.

Im folgenden wird versucht, unter Zugrundelegung des HELLMANN-FEYNMAN-Theorems bei bekannter Elektronenverteilung durch eine relativ einfache Rechnung das Behinderungspotential $\Delta U(\tau)$ als Funktion des Drehwinkels τ der inneren Rotation zu bestimmen.

Werden in einem halbstarren H_3C-CH_3 -Modell die C-H-Bindungen und die zugehörigen Protonen der festgehaltenen CH_3 -Gruppe mit 1, 2, 3; die der dagegen drehbaren CH_3 -Gruppe mit 4, 5, 6 indiziert, so gilt nach RUEDENBERG⁵ für das Behinderungspotential die aus dem HELLMANN-FEYNMAN-Theorem folgende Beziehung

$$\frac{\partial \Delta U}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \tau} \left[\sum_{i=1}^3 \sum_{k=4}^6 R_{ik}^{-1} \right] - \int dv \varrho(\tau, \tau) \frac{\partial}{\partial \tau} \sum_{k=4}^6 r_k^{-1}. \quad (1)$$

R_{ik} ist der Abstand zwischen den Wasserstoffkernen i und k , r_k der vom k -ten Kern aus gemessene Abstand

zum Aufpunkt und ϱ die Dichte erster Ordnung für die Elektronenhülle. Nimmt man an, daß das Molekül in einer Eindeterminanten-Näherung durch einen Satz lokalisierter orthogonaler und im Grundzustand doppelt besetzter Einelektronenfunktionen ψ_k beschrieben werden kann, so setzt sich die Dichte additiv gemäß $\varrho(\tau, \tau) = 2 \sum_k (\psi_k)^2$ zusammen, d. h. aus dem Anteil der

beiden Elektronen der C-C-Bindung, der Elektronen der inneren Schalen und den Anteilen der C-H-Bindungen. Es folgt nach Integration von Gl. (1) über den Bereich $\Delta\tau \equiv \tau - \tau_0$

$$\Delta U = 3 \Delta \sum_{k=4}^6 \{ R_{1k}^{-1} - 2 \int dv \psi_1^2 r_k^{-1} \}. \quad (2)$$

Die die C-H-Bindungen beschreibenden Funktionen ψ_k werden approximiert durch zweizentrierte Bindungsorbitale

$$\psi_1 \approx \Phi_1 = c(\varphi_{C,1} + \lambda \cdot \varphi_{H,1}), \quad (3)$$

aufgebaut aus einem Satz atomarer Einelektronfunktionen

$$\begin{aligned} s &= \alpha^{3/2} (3\pi)^{-1/2} r e^{-\alpha r}, \\ p &= \alpha^{3/2} \pi^{-1/2} r e^{-\alpha r} \cos \vartheta, \\ \varphi_H &= \beta^{3/2} \pi^{-1/2} \exp \{ -\beta r_H \}, \end{aligned}$$

mit der C-H-Verbindungsline als ϑ -Bezugsrichtung; φ_C ist eine tetraedrische Kohlenstoff-Hybrid-Funktion $\varphi_C = \frac{1}{2} s + \frac{1}{2} \sqrt{3} p$.

Für die Festlegung von λ und c in Gl. (3) wird die Annahme gemacht, daß die Elektronenverteilung in den beiden Methylgruppen des Äthans der im Methan-Molekül entspricht. Für dieses gibt OLEARI⁶ zur Beschreibung der Elektronendichte in einer C-H-Bindung eine Bindungsfunktion (3) an, die für das Energieminimum bei einem Kernabstand von 1,1 Å die Form hat $\Phi = 0,8512(\varphi_C + 0,2876 \varphi_H)$, mit $\alpha = 1,45$ und $\beta = 0,41$. Diese Funktion wurde für die vorliegende Berechnung der Potentialfunktion $\Delta U(\tau)$ unverändert übernommen; die zugrunde gelegten Kernabstände C-C und C-H im Äthan hatten die Werte^{4c}

$$D = 1,543 \text{ Å} \quad \text{bzw.} \quad d = 1,102 \text{ Å}.$$

Führt man Gl. (3) in ΔU ein, so ergibt sich mit $\tau_0 = \frac{1}{2} \pi$

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta U_{KK} - \Delta U_{KE} \\ &= 3 \Delta \sum_{k=4}^6 R_{1k}^{-1} - 6 \Delta \sum_{k=4}^6 c^2 \left[\int \frac{\varphi_{C,1}^2}{r_k} dv \right. \\ &\quad \left. + 2 \lambda \int \frac{\varphi_{C,1} \varphi_{H,1}}{r_k} dv + \lambda^2 \int \frac{\varphi_{H,1}^2}{r_k} dv \right]. \end{aligned} \quad (4)$$

¹ K. D. KEMP u. K. S. PITZER, J. Chem. Phys. 4, 749 [1936].

² K. S. PITZER, Disc. Faraday Soc. 10, 66 [1951].

³ D. R. LIDE, J. Chem. Phys. 29, 1426 [1958].

^{4a} H. EYRING, J. Am. Chem. Soc. 54, 3191 [1932].

^{4b} E. N. LASSETTRE u. L. B. DEAN, J. Chem. Phys. 17, 317 [1949].

^{4c} R. M. PITZER u. W. N. LIPSCOMB, J. Chem. Phys. 39, 1995 [1963].

^{4d} G. M. HARRIS u. F. E. HARRIS, J. Chem. Phys. 31, 1450 [1959].

^{4e} M. KARPLUS, J. Chem. Phys. 30, 11 [1959]; 33, 316 [1960].

^{4f} H. EYRING, D. M. GRANT u. H. HECHT, J. Chem. Educ. 39, 466 [1962].

^{4g} R. HOFFMANN, J. Chem. Phys. 39, 1397 [1963].

^{4h} J. A. POPE u. G. A. SEGAL, J. Chem. Phys. 43, S 136 [1965].

⁵ K. RUEDENBERG, J. Chem. Phys. 41, 588 [1964].

⁶ L. OLEARI, Tetrahedron 17, 171 [1962].



Aus den benutzten Bindungsabständen folgt zunächst für den Kern-Kern-Wechselwirkungsterm

$$U_{KK}(0) - U_{KK}(\frac{1}{3}\pi) = 4,77 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}.$$

Ein reiner Einzentrunsansatz mit sp^3 -Hybriden am Kohlenstoff erbringt keine Drehwinkelabhängigkeit der Kern-Elektronen-Wechselwirkung ΔU_{KE} (s. auch PAULING⁷). Damit ergibt das erste Integral auf der rechten Seite von Gl. (4) keinen Beitrag. Von den verbleibenden Termen erhält man $\int (\varphi_{H1}^2/r_k) dv$ mit Hilfe der von Roothaan⁸ angegebenen Formeln, während zur Ermittlung der Dreizentrenintegrale $\int (\varphi_C \cdot \varphi_H/r_k) dv$ eine Entwicklung der 1s-Wasserstoff-Funktion nach Coolidge⁹, sowie die bekannten Entwicklungen reziproker Abstände $1/r_k$ ($k=4, 5, 6$) nach Legendreschen Polynomen benutzt wurden. Für die Dreizentrenterme ergeben sich so Reihendarstellungen folgender Form:

$$\int \frac{\varphi_C \cdot 1 \cdot \varphi_{H1}}{r_4} dv = N \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{2l+1} J_l P_l(\cos \omega). \quad (5)$$

J_l sind Integrale über die Radialkoordinate im System (x, y, z) und abhängig von den Bindungsabständen und -winkeln des Moleküls; das Argument $\cos \omega$ der Legendreschen Polynome enthält die τ -Abhängigkeit nach

$$\cos \omega = -\frac{1}{3} \frac{3D+d}{\sqrt{(3D+d)^2 + 8d^2}} + \frac{8}{3} \frac{d \cos \tau}{\sqrt{(3D+d)^2 + 8d^2}}. \quad (6)$$

Für $k=5$ und 6 steht

$$\cos\left(\frac{2\pi}{3} + \tau\right) \quad \text{bzw.} \quad \cos\left(\frac{4\pi}{3} + \tau\right)$$

an Stelle von $\cos \tau$ in Gl. (6). Bei Berücksichtigung von Gliedern bis zur Ordnung $l=10$ in (5) ergab sich eine Genauigkeit von etwa 10^{-6} a. E.

Für die Höhe der Potentialbarriere

$$\Delta U = U(0) - U(\frac{1}{3}\pi)$$

wurde ein Wert von $3,88 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ erhalten, der gegenüber den experimentellen Resultaten zu groß ist; die Abweichung wird bedingt durch eine zu kleine Drehwinkelabhängigkeit der Kern-Elektronen-Wechselwirkung. Angesichts der in der OLEARISCHEN Rechnung

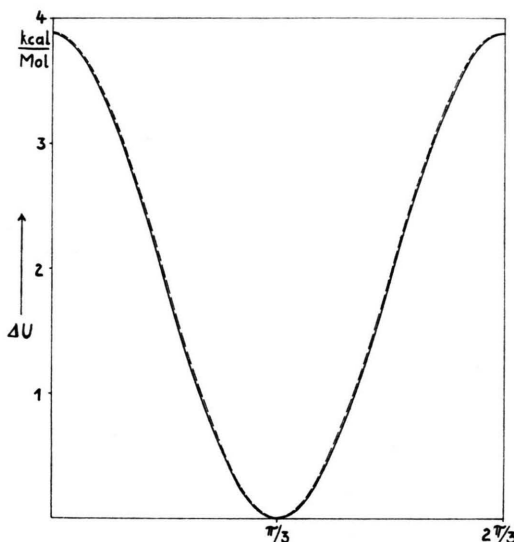


Abb. 1. ΔU im Intervall $0-120^\circ$. Ausgezogene Kurve punktweise berechnet nach Gl. (4); gestrichelte Kurve

$$\Delta U = \frac{1}{2} \Delta U_0 (1 + \cos 3\tau) \quad \text{mit} \quad \Delta U_0 = 3,88 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}.$$

enthaltenen Approximationen ist zu vermuten, daß die Bindungsfunktionen Φ_i die Elektronendichteverteilung in den C-H-Bindungen besonders in der Nähe der Protonen nur ungenügend beschreiben; der optimale Wert für den Parameter β der 1s-H-Funktion sollte eher in der Nähe von 1 liegen. Eine Berechnung von $\Delta U(\tau)$ in 10° -Schritten über den Bereich von 0° bis 60° ergab die Potentialkurve, die in Abb. 1 zusammen mit dem gewöhnlich als erster Näherung verwendeten Ausdruck

$$\Delta U = \frac{\Delta U_0}{2} (1 + \cos 3\tau)$$

dargestellt ist. Die Gestalt der Potentialfunktion hängt von der Barrierenhöhe nur sehr wenig ab; es zeigt sich somit, daß das gewöhnliche $\cos 3\tau$ -Potential eine sehr gute Approximation darstellt.

Die Berechnung der Dreizentrenterme wurde mit Hilfe eines vorliegenden Programms am Rechenautomaten ZRA 1 ausgeführt.

⁷ L. PAULING, Proc. Nat. Acad. Sci. US **44**, 211 [1958].

⁸ C. C. J. Roothaan, J. Chem. Phys. **19**, 1445 [1951].

⁹ A. S. COOLIDGE, Phys. Rev. **42**, 189 [1932].