

Zur chemischen Relevanz von Differenzelektronendichten*

Hermann Meyer und Armin Schweig

Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. **32a**, 1190–1192 [1977];
eingegangen am 25. Juli 1977)

On Chemical Relevancy of Electron Difference Densities

The dependence of electron difference densities of carbon-carbon bonds on bond length and chemical environment are investigated by AHF calculations.

Die Differenzelektronendichte eines Moleküls wird definiert als Differenz zwischen der molekularen Gesamtelektronendichte und den überlagerten Gesamtelektronendichten der Atome, die das Molekül aufbauen. Über den Wert von Differenzelektronendichten zur Klärung chemischer Fragestellungen ist wenig bekannt. Wir haben uns die Frage gestellt, in welchem Ausmaß die Differenzelektronendichte in einer chemischen Bindung beeinflusst wird, wenn man 1. die Bindungslänge und 2. die chemische Umgebung ändert.

Zur Klärung des ersten Problems haben wir AHF (Approximate Hartree-Fock)-Rechnungen an Ethan, Ethylen und Acetylen bei experimenteller Geometrie¹ sowie mit bis zu 0,1 Å verlängerten oder verkürzten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen durchgeführt. Als Basis wurde ein 4-31 G²+BP³-Funktionensatz gewählt, der sich bereits bei anderen Differenzelektronendichte-Berechnungen bewährt hat^{4,5}.

Abbildung 1 zeigt die berechneten Differenzdichten in Schnittebenen, die die CC-Bindungsachse enthalten (im Fall des Ethans steht die Schnittebene senkrecht auf einer diedrischen Ebene, im Fall des Ethylens senkrecht auf der Molekülebene). In Abb. 2 sind die Maxima der Differenzdichten in den CC-Bindungen gegen die Bindungslänge aufgetragen. Man erkennt, daß in allen CC-Bindungen die Diffe-

renzdichte mit wachsendem Kernabstand monoton abnimmt; für Acetylen und Ethylen ist diese Abstandsabhängigkeit (bezogen auf die experimentellen CC-Bindungsabstände) sehr ähnlich.

Zum Studium des zweiten Problems haben wir je ein Wasserstoffatom an Acetylen und Ethylen durch einen Substituenten ersetzt. Die so erhaltenen Moleküle Methylacetylen, Fluoracetylen, Aminoethylen und Fluorethylen wurden bei experimenteller Geometrie⁶ in 4-31 G+BP-Qualität berechnet. Abbildung 3 zeigt die erhaltenen Differenzdichteschnitte entlang den C≡C- bzw. C=C-Bindungen (bei den Ethylenen senkrecht zur Molekülebene) der substituierten Verbindungen im Vergleich zu den Grundkörpern. Die Differenzelektronendichteänderungen durch Substitution sind in allen Fällen so gering, daß sie experimentell kaum nachweisbar sein dürften.

¹ Ethan: G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York (N. Y.) 1966; Ethylen: H. C. Allen, Jr., u. E. K. Plyler, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 2673 [1958]; Acetylen: G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York (N. Y.) 1966.

² R. Ditchfield, W. J. Hehre u. J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54**, 724 [1971].

³ Es wurden eine s- und zwei p-Funktionen (beide senkrecht zur Kernverbindungsline) in den Bindungsmitten zwischen allen schweren Kernen der berechneten Moleküle verwendet außer für Fluor- und Aminoethylen, wo jeweils eine s- und drei p-Funktionen an den entsprechenden Stellen gewählt wurden. Die verwendeten Bindungsfunktionsexponenten α_s/α_p sind: 1,4/0,5 für alle CC-Bindungen (an Ethylen optimiert: R. J. Buenker u. S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* **9**, 75 [1975]), 1,55/0,65 für CN (Mittel aus CC und NN⁵) und 1,2/0,75 für CF (Mittel aus CC und FF mit 1,0/1,0 für FF optimiert an Fluor). Alle SCF-Berechnungen wurden mit dem Polyatom-Programmsystem (QCPE, Nr. 199) durchgeführt.

⁴ H. L. Hase u. A. Schweig, *Angew. Chem.* **89**, 264 [1977]; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 258 [1977].

⁵ H. L. Hase u. A. Schweig, eingereicht zur Publikation.

⁶ Methylacetylen: C. C. Costain, *J. Chem. Phys.* **29**, 864 [1958]; Fluoracetylen: J. K. Tylor u. J. Sheriden, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 2661 [1963]; Fluorethylen: J. L. Carlos, Jr., R. R. Karl, Jr., u. S. H. Bauer, *J. C. S. Faraday Trans II*, 177 [1974]; Aminoethylen: MNDO-Geometrieoptimierung: M. J. S. Dewar u. W. Thiel, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 4899 [1977]. Es ergeben sich geringfügige Abweichungen von der planaren Struktur.

* 6. Mitteilung der Reihe „Vergleich gemessener und berechneter Elektronendichten“, Sonderforschungsbereich 127 („Kristallstruktur und Chemische Bindung“) der Deutschen Forschungsgemeinschaft. — 5. Mitteilung: Zit. 5.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Schweig, Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg, Auf den Lahnbergen, D-3550 Marburg.

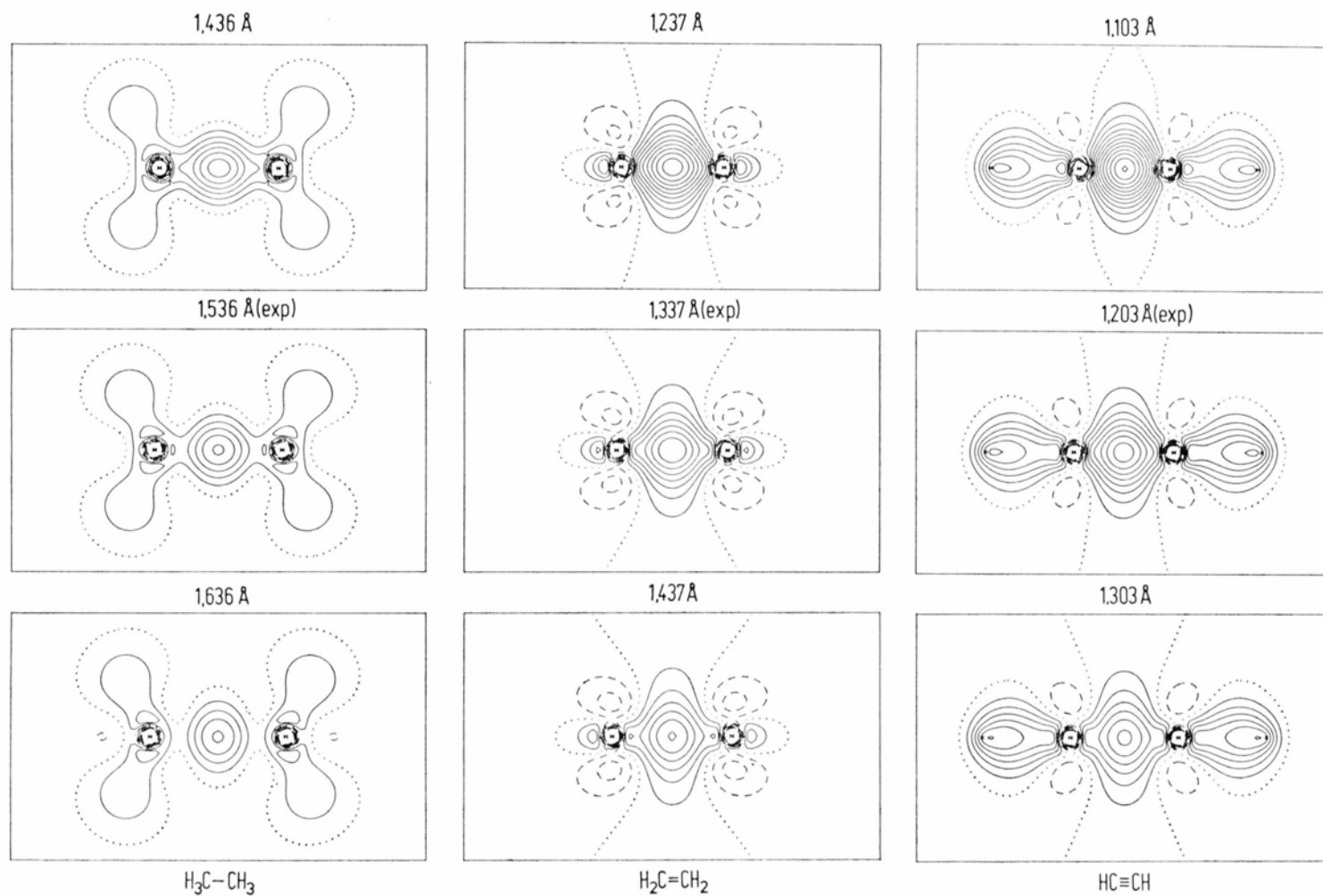


Abb. 1. Statische Differenzelektronendichten des Ethans, Ethylens bzw. Acetylens in Ebenen (für Ethan senkrecht zu einer diedrischen Ebene, für Ethylen senkrecht zur Molekülebene) durch die C—C-, C=C- bzw. C≡C-Bindungen für je drei herausgegriffene Längen der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung. Höhenlinien im Abstand von $0,1 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Positive Linien (—), negative Linien (---), Nulllinie (····).

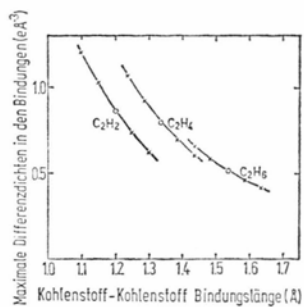


Abb. 2. Maximale Differenzdichten in den C—C-, C=C- bzw. C≡C-Bindungen des Ethans, Ethylens bzw. Acetylens in Abhängigkeit von den Längen dieser Bindungen. Kreise (o) kennzeichnen die experimentellen Abstände.

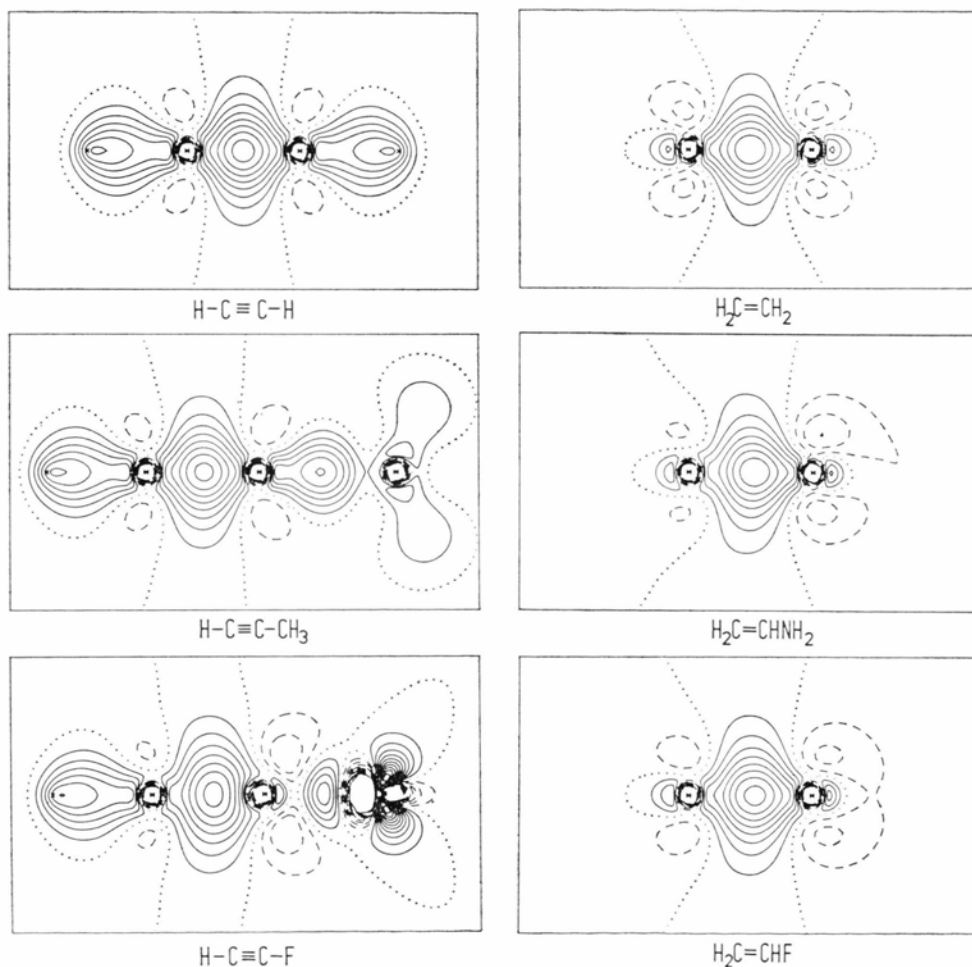


Abb. 3. Statische Differenzdichten des Acetylens, Methylacetylens und Fluoracetylens bzw. des Ethylens, Aminoethylens und Fluorethylens in Ebenen (bei den Ethylenen senkrecht zur Molekülebene) durch die C≡C- bzw. C=C-Bindungen. Wahl der Höhenlinien wie bei Abbildung 1.