

DIE PARAMETER DER QUANTENCHEMISCHEN RECHNUNGSMETHODE VON DEL RE, VI

DIE PARAMETER DER C—F-BINDUNG

Von

M. T. VÁNDORFFY und J. NAGY

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest

Eingegangen am 14. November 1979

In den vorhergehenden Mitteilungen [1–5] wurden die C—H, C—C und C—Cl Bindungsparameter der quantenchemischen Del Re Methode aufgrund der Ladungsverteilung des Methans ermittelt. Das Ziel der gegenwärtigen Mitteilung ist die Ergänzung der Parametersysteme mit den Parametern der C—F-Bindung. Die bestimmende Parameter sind der δ_F^0 -Coulomb-Parameter, die $\gamma_{C[F]}$, $\gamma_{F[C]}$ -Induktivparameter und der ε_{CF} -Resonanzparameter.

1. Der δ_F^0 -Coulomb-Parameter

Der δ_F^0 -Coulomb-Parameter wurde ähnlicherweise wie der δ_C^0 -Parameter mit Hilfe der Orbitalelektronegativitätswerte berechnet [4].

$$\delta_F^0 = K \frac{X_F - X_H}{X_F + X_H} \quad (1)$$

wobei X_F = die Orbitalelektronegativität des Fluoratoms

X_H = die Elektronegativität des Wasserstoffatoms (2,1)

K = Korrelationskonstante, deren Wert bei $\delta_C^0 = 0,07$ $K = 1,216$

und bei $\delta_C^0 = 0,08$ $K = 1,389$ ist. Vorausgesetzt, daß das monofunktionelle Fluoratom in einer kovalenten chemischen Bindung im Hybridisationszustand sp^3 ist, wird die Orbitalelektronegativität $X_F(te^2te^2te^2te) = 5,94$ [6].

Nach Gleichung (1) wird

$$\delta_F^0 = 0,56 \text{ wenn } \delta_C^0 = 0,07 \text{ und}$$

$$\delta_F^0 = 0,64 \text{ wenn } \delta_C^0 = 0,08 \text{ ist.}$$

2. Die Bestimmung der $\gamma[C—F]$ -Induktivparameter

Zur Bestimmung der Induktivparameter einer Bindung wurde bei unseren bisherigen Arbeiten die Ladungsverteilung der Grundverbindungen (CH_4 , CCl_4) nach SANDERSON [7] festgesetzt, und mit Hilfe der Del Re-schen Beziehungen für die Ladungsverteilung der Moleküle eine $\gamma_{C[X]}$ -Variation in einem $\gamma_{C[X]}$ -Wertbereich $+1-1$ durchgeführt. Die Variation gibt bei

Methan gut definierte $\gamma[\text{C}-\text{H}]$ -Paare, — der ε_{CH} -Wert ist ein festgesetzter Grundparameter, — bei dem CCl_4 -Molekül aber, nachdem der ε_{CCl} -Wert auch mit Variation ermittelt werden muß, ist nur ein Wertebereich der $\gamma[\text{C}-\text{Cl}]$ -Paare [4] bestimmbar. Ähnlicherweise wurde für die Ladungsverteilung des CF_4 -Moleküls eine Variation mit einem $q_{\text{F}}(\text{CF}_4) = -0,09$ Wert, der nach Sanderson festgesetzt wurde und mit einem gewählten Wert für $\varepsilon_{\text{CF}} = 1,00$ durchgeführt. Die berechneten $\gamma[\text{C}-\text{F}]$ -Wertpaare sind für $\delta_{\text{F}}^{\circ} = 0,56$ und $\delta_{\text{F}}^{\circ} = 0,64$ Coulomb-Parameter in der Tab. I zusammengefaßt. Nachdem andere Berechnungen [8,9] für den q_{F} -Ladungswert einen negativeren Wert angeben ($q_{\text{F}}(\text{CF}_4) \approx -0,2$), wurden die $\gamma[\text{C}-\text{F}]$ -Variationsrechnungen auch bei dem Ladungswert $q_{\text{F}}(\text{CF}_4) = -0,2$ durchgeführt. Die berechneten $\gamma[\text{C}-\text{F}]$ -Paare enthält die Tab. I. Die Werte der Tab. I wurden in der Abb. 1 (Kurve »a«)

Tabelle I

Aufgrund der Ladungsverteilung des CF_4 -Moleküls berechnete $\gamma_{\text{C[F]}}$, $\gamma_{\text{F[C]}}$ Werte ($\varepsilon_{\text{CF}} = 1,00$)

| $q_{\text{F}}(\text{CF}_4)$ | $\delta_{\text{C}}^{\circ} = 0,07 \quad \delta_{\text{F}}^{\circ} = 0,56$ | | $\delta_{\text{C}}^{\circ} = 0,08 \quad \delta_{\text{F}}^{\circ} = 0,64$ | |
|-----------------------------|---|------------------------|---|------------------------|
| | $\gamma_{\text{C[F]}}$ | $\gamma_{\text{F[C]}}$ | $\gamma_{\text{C[F]}}$ | $\gamma_{\text{F[C]}}$ |
| -0,6 | 4,57 | | 5,44 | |
| -0,4 | 5,53 | | 6,75 | |
| -0,2 | 10,24 | | 13,94 | |
| -0,1 | 267,00 | | -79,50 | |
| -0,05 | -12,41 | | -11,55 | |
| 0,05 | -1,87 | | -2,17 | |
| 0,1 | -0,61 | 0,58 | -0,82 | 0,40 |
| 0,11 | -0,44 | 0,64 | -0,62 | 0,48 |
| 0,12 | -0,26 | 0,68 | -0,44 | 0,54 |
| 0,13 | -0,12 | 0,72 | -0,27 | 0,60 |
| 0,14 | 0,02 | 0,76 | -0,12 | 0,65 |
| 0,15 | 0,15 | 0,79 | 0,02 | 0,70 |
| 0,16 | 0,26 | 0,82 | 0,15 | 0,74 |
| 0,17 | 0,34 | 0,85 | 0,27 | 0,78 |
| 0,18 | 0,47 | 0,87 | 0,39 | 0,82 |
| 0,19 | 0,56 | 0,90 | 0,49 | 0,85 |
| 0,20 | 0,64 | 0,92 | 0,59 | 0,88 |
| 0,25 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| 0,40 | 1,64 | | 1,75 | |
| 0,50 | 1,88 | | 2,05 | |
| 0,60 | 2,06 | | 2,26 | |

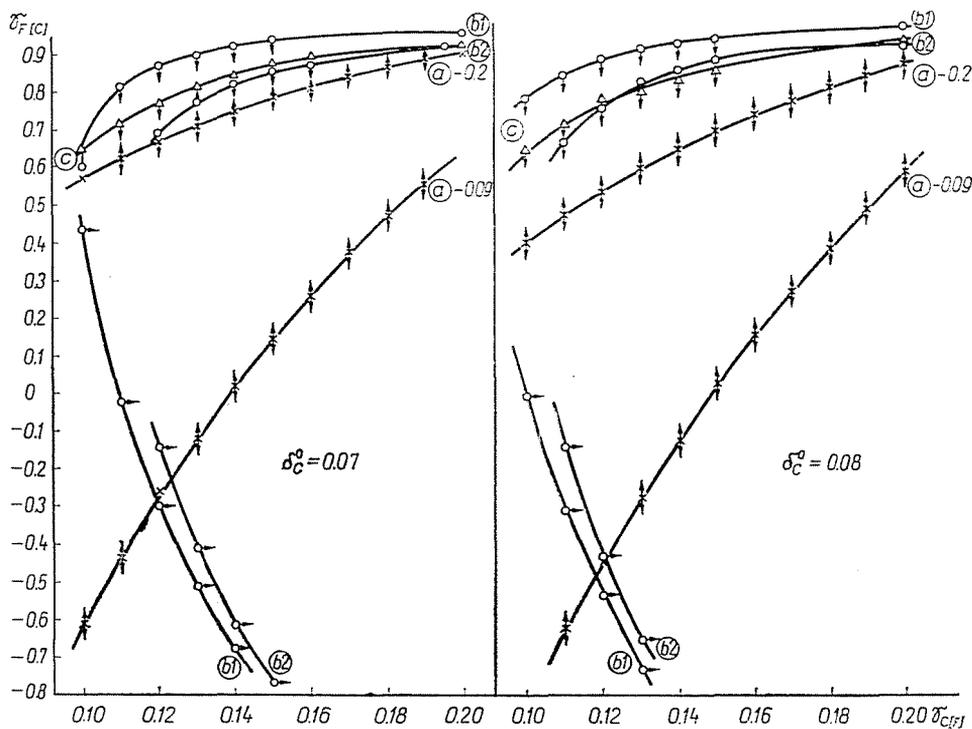


Abb. 1. γ -Variationsrechnungen. Korrelation zwischen den $\gamma_{C[F]}$ - und $\gamma_{F[C]}$ -Werten

dargestellt. Es wurden die $\gamma_{F[C]}$ -Werte in Abhängigkeit von den $\gamma_{C[F]}$ -Werten aufgenommen. Wegen des eigenmächtig festgesetzten Zahlenwerts des ϵ_{CF} -Parameters ist die Kurve eigentlich eine Bereichszone, das die zu den Punkten gezeichneten Pfeile demonstrieren.

Die Verengung des $\gamma[C-F]$ -Wertpaarbereichs wurde mit Hilfe der bei den Chlorverbindungen angewandten Rechnungsmethode [4] durchführt, das heißt es wurde der Ladungsquotient

$$q'_1 = \frac{q_F[(CH_3)_3 CF]}{q_F[CH_3F]} \quad (2)$$

ermittelt und aus den Grundbeziehungen ausgehend die Abhängigkeit des Quotienten von den Parametern der Del Re-schen Rechnungsmethode angegeben. Nach geeigneten Umsetzungen erhält man für den $\gamma_{F[C]}$ -Wert eine mit den Werten der anderen Parameter ausgedrückte Gleichung zweiten Grades [4], welche geeignet ist für die Bestimmung der $\gamma[C-F]$ -Wertpaare. Wenn berücksichtigt wird, daß nach der chemischen induktiven Tendenz die partielle Ladung q_F im $(CH_3)_3F$ -Molekül ein größerer negativer Wert als im CH_3F -Molekül ist, das heißt, das der Wert q'_1 größer als 1 ist.

$$\begin{aligned}
& \delta_C^\circ \gamma_{C[F]} [3\gamma_{C[H]} \gamma_{H[C]} (1 - q'_i) - 3\gamma_{C[C]} - 1 + q'_i] \gamma_{F[C]}^2 + \{ \delta_C^\circ [\gamma_{C[F]} (3\gamma_{C[C]} + \\
& + 3\gamma_{C[H]} \gamma_{H[C]} (-1 + q'_i) + 1 - q'_i] + 3\gamma_{C[H]} \gamma_{H[C]} (3\gamma_{C[H]} \gamma_{H[C]} - 3\gamma_{C[C]} + q'_i - \\
& - 2) + 3\gamma_{C[C]} (1 + q'_i \gamma_{C[C]}) + 1 - q'_i] + \delta_F^\circ \gamma_{C[F]} [(3\gamma_{C[H]} \gamma_{H[C]} - 1) (\gamma_{C[F]} \{ q'_i - \\
& - 1 \}) + 3q'_i \gamma_{C[H]} \gamma_{H[C]} + 1 - q'_i] + 3\gamma_{C[C]}^2 \} \gamma_{F[C]} + \delta_C^\circ [3\gamma_{C[H]} \gamma_{H[C]} (2 - \\
& - q'_i + 3\gamma_{C[C]} - 3\gamma_{C[H]} \gamma_{H[C]} - 3\gamma_{C[C]} (1 + q'_i \gamma_{C[C]} + q'_i - 1) + \delta_F^\circ \{ (1 - \\
& - 3\gamma_{C[H]} \gamma_{H[C]}) [(\gamma_{C[F]} - 1) (q'_i + 3\gamma_{C[H]} \gamma_{H[C]} - 1) + 3q'_i \gamma_{C[H]} \gamma_{H[C]} - \\
& - 3\gamma_{C[C]}^2 + 3q'_i \gamma_{C[C]}] - 3q'_i \gamma_{C[C]}^2 \gamma_{C[F]} \} = 0. \quad (3)
\end{aligned}$$

Substituiert man die optimalen C—H-Parametersysteme und variiert den Wert $\gamma_{C[F]}$, dann können $\gamma_{F[C]}$ -Werte berechnet werden. Die so ermittelten $\gamma[C-F]$ -Parameterpaare, obwohl sie von den ϵ_{CF} -Wert nicht abhängig sind, definieren wieder nur eine neue Bereichszone, der q'_i -Wert ist nämlich nicht genau bekannt.

Die Variationsrechnungen wurden für 8 C—H-Parametersysteme durchgeführt, welche auch bei den C—Cl-Bindungsparameter-Bestimmungen optimal waren. Die Parameterwerte sind in Tab. II zusammengestellt. Die Werte der

Tabelle II
Die Parametersysteme der C—H-Bindung

| δ_C° | $\gamma_{H[C]}$ | $\gamma_{C[H]}$ | $\gamma_{C[C]}$ | ϵ_{CC} |
|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 0,07 | 0,83 | 0,15 | 0,166 | 1 |
| 0,07 | 0,84 | 0,16 | 0,173 | 1 |
| 0,08 | 0,85 | 0,15 | 0,165 | 1 |
| 0,08 | 0,87 | 0,16 | 0,171 | 1 |
| 0,07 | 0,83 | 0,15 | 0,156 | 0,75 *1 |
| 0,07 | 0,84 | 0,16 | 0,164 | 0,75 |
| 0,08 | 0,85 | 0,15 | 0,155 | 0,75 *2 |
| 0,08 | 0,87 | 0,16 | 0,163 | 0,75 |

aufgrund der Ladungsquotienten $q_F(\text{CH}_3)_3\text{CF}/q_F\text{CH}_3\text{F}$ ermittelten Variationsparameterpaare $\gamma[C-F]$ wurden im breiten Intervall zwischen $\gamma_{C[F]} = -0,6$ und $0,6$ bestimmt. Zum Beispiel sind die Ergebnisse für den Parametersystem $\delta_C^\circ = 0,07 * 1$ und $\delta_C^\circ = 0,08 * 2$ in Tab. III zusammengestellt. In der Tabelle sind für den $\delta_C^\circ = 0,08$ Parametersystem die $\gamma[C-F]$ -Paare bei drei q'_i -Ladungsquotienten angegeben, bei $q'_i = 1,005, 1,01$ und $1,05$. Für den $\delta_C^\circ = 0,07$ Parametersystem wurden in engerem Intervall zweierlei Ergebnisse angegeben. Die verschiedenen q'_i -Werte bedeuten eine Variation der q_F -Differenzen der $(\text{CH}_3)_3\text{CF}$ und CH_3F Moleküle.

Aus den Werten der Tab. III ist ersichtlich, daß mit wachsender q_F -Ladungsdifferenz zu demselben $\gamma_{C[F]}$ -Wert ein kleinerer positiver $\gamma_{F[C]}$ -Wert gehört. Es kann auch festgestellt werden, daß reale $\gamma[C-F]$ -Paare im Bereich $\gamma_{C[F]} = 0,1-0,5$ zu erwarten sind.

Die Werte der Tab. III, die Korrelation $\gamma_{C[F]}-\gamma_{F[C]}$ wurden auch in der Abb. 1 dargestellt, mit der Bezeichnung b1 und b2. Aus der Abbildung

Tabelle III
Aufgrund der Gleichung (3) berechnete $\gamma[C-F]$ -Wertpaare

| Parametersystem Tab II *1 | | | | | | |
|---------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| q_f | 1,005 | | 1,010 | | 1,05 | |
| | $\gamma_{F[C]}(1)$ | $\gamma_{F[C]}(2)$ | $\gamma_{F[C]}(1)$ | $\gamma_{F[C]}(2)$ | $\gamma_{F[C]}(1)$ | $\gamma_{F[C]}(2)$ |
| 0,1 | +0,44 | 0,604 | Keine realen Werte | | | |
| 0,11 | -0,02 | 0,81 | Keine realen Werte | | | |
| 0,12 | -0,29 | 0,87 | -0,14 | 0,69 | | |
| 0,13 | -0,50 | 0,90 | -0,40 | 0,78 | | |
| 0,14 | -0,67 | 0,92 | -0,60 | 0,83 | | |
| 0,15 | -0,82 | 0,93 | -0,77 | 0,86 | | |
| 0,16 | -0,95 | 0,94 | -0,90 | 0,88 | | |
| 0,2 | -1,32 | 0,97 | -1,30 | 0,93 | | |
| Parametersystem Tab II *2 | | | | | | |
| -0,6 | 1,04 | -3,25 | | | | |
| -0,5 | 1,04 | -3,34 | | | | |
| -0,4 | 1,04 | -3,48 | | | | |
| -0,3 | 1,04 | -3,70 | | | | |
| -0,2 | 1,05 | -4,15 | | | | |
| -0,1 | 1,06 | -5,47 | | | | |
| 0,05 | Keine realen Werte | | | | | |
| 0,1 | 0,01 | 0,78 | Keine realen Werte | | Keine realen Werte | |
| 0,11 | -0,30 | 0,85 | -0,14 | 0,66 | Keine realen Werte | |
| 0,12 | -0,54 | 0,89 | -0,44 | 0,76 | Keine realen Werte | |
| 0,13 | -0,73 | 0,91 | -0,65 | 0,82 | Keine realen Werte | |
| 0,14 | -0,89 | 0,93 | -0,83 | 0,85 | Keine realen Werte | |
| 0,15 | -1,02 | 0,94 | -0,98 | 0,88 | -0,23 | -0,05 |
| 0,2 | -1,49 | 0,97 | -1,47 | 0,94 | -1,34 | -0,65 |
| 0,3 | -1,95 | 0,99 | | | | |
| 0,4 | -2,18 | 1,00 | | | | |
| 0,5 | -2,31 | 1,00 | | | | |
| 0,6 | -2,41 | 1,00 | | | | |

ist ersichtlich, daß mit der einen Wurzel der Gleichung zweiten Grades ermittelte Kurve im Bereich der $-0,09q_{CF_4}$ -Zone fällt und die Kurve mit der anderen Wurzel mit der $q_F(CF_4) = -0,20$ -Zone einen Überlappungsbereich ergibt. Weiterhin kann festgesetzt werden, daß keine Überdeckung im positiven Bereich zwischen den mit $-0,09q_F(CF_4)$ -Werten erhaltenen $\gamma[C-F]$ -Paaren und mit den $q'_I(CH_3)_3CF/CH_3F$ ermittelten $\gamma[C-F]$ -Paaren zu finden ist.

Im negativen Wertebereich ist eine Überlappung und zwar zu dem Wert $\gamma_{C[F]} = 0,12$ gehörend aufgrund des $(CH_3)_3CF/CH_3F$ -Ladungsverhältnisses $\gamma_{F[C]} = -0,435$ und aufgrund des $q_F(CF_4)$ -Moleküls $\gamma_{F[C]} = -0,44$. Wenn die $\gamma[C-F]$ -Paare der $q_F(CF_4) = -0,2$ verglichen werden, findet man im positiven Bereich zwischen $\gamma_{C[F]} = 0,1$ und $0,15$ einen breiten Überlappungsbereich.

Zur Entscheidung ob zu den Ladungsverteilungs-Rechnungen der Fluoralkane die positiven oder negativen $\gamma_{F[C]}$ -Parameter geeignet sind, wurde die Ladungsverhältnis-Gleichung anderer Moleküle zu Hilfe genommen. Wenn der Ladungsquotient der CH_3F - und CHF_3 -Moleküle mit den Parametern der Del Re-schen Rechnungsmethode ausgedrückt wird $q'_{II} = q_F(CH_3F)/q_F(CHF_3)$, erhält man nach geeigneten Umsetzungen für den $\gamma_{F[C]}$ -Wert eine ähnliche Gleichung zweiten Grades wie es bei der $(CH_3)_3CF/CH_3F$ -Ladungsverhältnis ermittelt worden war. Der wesentliche Unterschied zwischen den Gleichungen ist, daß in diesem neuen Verhältnis die Parameter der C—C-Bindung schon nicht vorkommen. Nachdem $-q_F(CH_3F) > -q_F(CHF_3)$ ist, wird

$$q'_{II} = \frac{q_F(CH_3F)}{q_F(CHF_3)} > 1 > q'_I.$$

$$\begin{aligned} & \delta_C^\circ \gamma_{C[F]}(3 - q'_{II}) \gamma_{F[C]}^2 + \{ \delta_C^\circ [q'_{II}(1 - 3\gamma_{C[H]}\gamma_{H[C]} + \gamma_{C[F]}) - 3\gamma_{C[F]} - \\ & - 1 + \gamma_{C[H]}\gamma_{H[C]}] + \delta_F^\circ [q'_{II}\gamma_{C[F]}(3\gamma_{C[F]} + \gamma_{C[H]}\gamma_{H[C]} - 1) - \\ & - 3\gamma_{C[F]}(\gamma_{C[F]} - 1 + 3\gamma_{C[H]}\gamma_{H[C]})] \} \gamma_{F[C]} + \delta_C^\circ [1 - \gamma_{C[H]}\gamma_{H[C]} - \\ & - q'_{II}(1 - 3\gamma_{C[H]}\gamma_{H[C]})] + \delta_F^\circ [(\gamma_{C[F]} - 1 + 3\gamma_{C[H]}\gamma_{H[C]})(1 - \gamma_{C[H]}\gamma_{H[C]}) - \\ & - q'_{II}(1 - 3\gamma_{C[H]}\gamma_{H[C]})(3\gamma_{C[F]} + \gamma_{C[H]}\gamma_{H[C]} - 1)] = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Mit den CH_3F und CHF_3 -Molekülen kann also eine neue Variation ausgeführt werden, mit welcher neue $\gamma[C-F]$ -Wertpaare ermittelt werden können. In der Tab. IV sind die so ermittelten Wertpaare zusammengefaßt für die C—H-Parametersysteme *1 und *2 der Tab. III. Die Werte der Tab. IV sind auch in der Abb. 1 dargestellt (Kurve »c«). Aus der Tabelle und der Abbildung ist ersichtlich, daß die gesuchten $\gamma_{F[C]}$ -Parameter nicht in dem negativen Bereich sein können, der Wert der zweiten Wurzel liegt immer über ± 1 . Im positiven Bereich ist die Überlappung zwischen den Werten $\gamma_{C[F]} = 0,1$ und

Tabelle IV

Aufgrund der Gleichung (4) berechnete $\gamma[C-F]$ -Wertpaare

| Parametersystem Tab II *1 | | | *2 | |
|---------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| q_{II} | 1,1 | | 1,1 | |
| $\gamma_{C[F]}$ | $\gamma_{F[C]}(1)$ | $\gamma_{F[C]}(2)$ | $\gamma_{F[C]}(1)$ | $\gamma_{F[C]}(2)$ |
| -0,6 | | | -3,66 | 1,49 |
| -0,5 | | | -3,79 | 1,46 |
| -0,4 | | | -3,96 | 1,45 |
| -0,3 | | | -4,17 | 1,44 |
| -0,2 | | | -4,48 | 1,46 |
| -0,1 | | | -5,30 | 1,56 |
| 0,07 | | | 0,14 | -1,53 |
| 0,1 | 0,65 | -2,66 | 0,65 | -2,51 |
| 0,11 | 0,72 | -2,82 | 0,71 | -2,69 |
| 0,12 | 0,77 | -2,96 | 0,77 | -2,83 |
| 0,13 | 0,81 | -3,08 | 0,81 | -2,95 |
| 0,14 | 0,84 | -3,18 | 0,84 | -3,05 |
| 0,15 | 0,87 | -3,26 | 0,87 | -3,14 |
| 0,16 | 0,89 | -3,34 | 0,89 | -3,21 |
| 0,20 | | | 0,94 | -3,42 |
| 0,30 | | | 1,00 | -3,80 |
| 0,40 | | | 1,01 | -4,00 |
| 0,5 | | | 1,01 | -4,19 |
| 0,6 | | | 1,00 | -4,35 |

Tabelle V

Experimentelle Dipolmomentenwerte der Modellverbindungen

| Bezeichnung | Formel | Dipolmomentenwert | | |
|-------------|--|-------------------|-------------------------|-------|
| | | (D) | (Cm.10 ⁻²⁹) | |
| I. | CH ₃ F | 1,855 [10] | 0,618 | |
| II. | CH ₂ F ₂ | 1,96 [11] | 0,65 | |
| III. | CHF ₃ | 1,646 [12] | 0,549 | |
| IV. | (² CH ₃) ₂ ¹ CF | 1,959 [13] | 0,653 | |
| V. | ² CH ₃ ¹ CF ₃ | 2,321 [14] | 0,774 | |
| VI. | ² CH ₃ ¹ CH ₂ F | 1,96 [15] | 0,65 | |
| VII. | ² CH ₃ ¹ CHF ₂ | 2,30 [16] | 0,77 | |
| VIII. | ² CH ₃ ² CH ₂ ¹ CH ₂ F | trans | 2,050 [17] | 0,683 |
| | | gauche | 1,92 [17] | 0,64 |

Tabelle VI

Berechnete Parametersysteme der C—H-, C—C-, C—F-Bindungen

| Bindung | δ_A^0 | δ_B^0 | $\gamma_{A(B)}$ | $\gamma_{B(A)}$ | ϵ_{AB} |
|--------------------|--------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Parametersystem: 1 | | | | | |
| C—H | 0,07 | 0 | 0,15 | 0,83 | 1,00 |
| C—C | 0,07 | 0,07 | 0,166 | 0,166 | 1,00 |
| C—F | 0,07 | 0,56 | 0,13 | 0,65 | 0,92 |
| Parametersystem: 2 | | | | | |
| C—H | 0,07 | 0 | 0,15 | 0,83 | 1,00 |
| C—C | 0,07 | 0,07 | 0,156 | 0,156 | 0,75 |
| C—F | 0,07 | 0,56 | 0,10 | 0,65 | 0,94 |
| Parametersystem: 3 | | | | | |
| C—H | 0,07 | 0 | 0,16 | 0,84 | 1,00 |
| C—C | 0,07 | 0,07 | 0,173 | 0,173 | 1,00 |
| C—F | 0,07 | 0,56 | 0,13 | 0,68 | 0,93 |
| Parametersystem: 4 | | | | | |
| C—H | 0,07 | 0 | 0,16 | 0,84 | 1,00 |
| C—C | 0,07 | 0,07 | 0,164 | 0,164 | 0,75 |
| C—F | 0,07 | 0,56 | 0,10 | 0,64 | 0,92 |
| Parametersystem: 5 | | | | | |
| C—H | 0,08 | 0 | 0,15 | 0,85 | 1,00 |
| C—C | 0,08 | 0,08 | 0,165 | 0,165 | 1,00 |
| C—F | 0,08 | 0,64 | 0,12 | 0,67 | 1,07 |
| Parametersystem: 6 | | | | | |
| C—H | 0,08 | 0 | 0,15 | 0,85 | 1,00 |
| C—C | 0,08 | 0,08 | 0,155 | 0,155 | 0,75 |
| C—F | 0,08 | 0,64 | 0,10 | 0,51 | 1,01 |
| Parametersystem: 7 | | | | | |
| C—H | 0,08 | 0 | 0,16 | 0,87 | 1,00 |
| C—C | 0,08 | 0,08 | 0,171 | 0,171 | 1,00 |
| C—F | 0,08 | 0,64 | 0,12 | 0,68 | 1,06 |
| Parametersystem: 8 | | | | | |
| C—H | 0,08 | 0 | 0,16 | 0,87 | 1,00 |
| C—C | 0,08 | 0,08 | 0,163 | 0,163 | 0,75 |
| C—F | 0,08 | 0,64 | 0,10 | 0,64 | 1,05 |

Tabelle VII

Berechnete Ladungsverteilungen und Dipolmomentenwerte
(1 D = $1/3 \cdot 10^{-29}$ Cm)

| Parametersystem: 1 | | | | | | | |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|---------|-----------------------|-----------------------|
| | $q_H(1)$ | $q_H(2)$ | $q_C(1)$ | $q_C(2)$ | q_F | Dip. mom.-wert (D) | $\Delta(D)$ ber.-exp. |
| I | 0,0224 | | 0,1870 | | -0,2542 | 1,807 | -0,048 |
| II | 0,0315 | | 0,4048 | | -0,2339 | 1,972 | +0,012 |
| III | 0,0394 | | 0,6090 | | -0,2162 | 1,636 | -0,010 |
| IV | | 0,0152 | 0,1445 | -0,0084 | -0,2562 | 2,020 | +0,061 |
| V | | 0,0193 | 0,5590 | 0,0467 | -0,2212 | 2,321 | 0 |
| VI | 0,0220 | 0,0153 | 0,1716 | -0,0066 | -0,2550 | 1,899 | -0,061 |
| VII | 0,0300 | 0,0175 | 0,3702 | 0,0217 | -0,2371 | 2,265 | -0,035 |
| CF ₄ | | | 0,8022 | | -0,2006 | | |
| Parametersystem: 2 | | | | | | | |
| I | 0,0191 | | 0,1989 | | -0,2561 | 1,803 | -0,052 |
| II | 0,0249 | | 0,4368 | | -0,2433 | 2,005 | +0,045 |
| III | 0,0297 | | 0,6686 | | -0,2328 | 1,695 | +0,049 |
| IV | | 0,0141 | 0,1536 | -0,0077 | -0,2573 | 2,004 | +0,045 |
| V | | 0,0166 | 0,6150 | 0,0428 | -0,2358 | 2,312 | -0,009 |
| VI | 0,0188 | 0,0142 | 0,1825 | -0,0061 | -0,2566 | 1,889 | -0,071 |
| VII | 0,0240 | 0,0155 | 0,3999 | 0,0204 | -0,2453 | 2,267 | -0,033 |
| CF ₄ | | | 0,8956 | | -0,2239 | | |
| Parametersystem: 3 | | | | | | | |
| I | 0,0225 | | 0,1853 | | -0,2528 | 1,798 | -0,057 |
| II | 0,0311 | | 0,4061 | | -0,2342 | 1,972 | +0,012 |
| III | 0,0384 | | 0,6169 | | -0,2184 | 1,645 | -0,001 |
| IV | | 0,0156 | 0,1459 | -0,0104 | -0,2550 | 2,009 | +0,050 |
| VI | 0,0220 | 0,0158 | 0,1706 | -0,0082 | -0,2537 | 1,891 | -0,069 |
| VII | 0,0295 | 0,0179 | 0,3730 | 0,0187 | -0,2375 | 2,261 | -0,039 |
| V | | 0,0198 | 0,5691 | 0,0419 | -0,2235 | 2,315 | -0,006 |
| CF ₄ | | | 0,8198 | | -0,2049 | | |

| | $g_H(1)$ | $g_H(2)$ | $g_C(1)$ | $g_C(2)$ | g_F | Dip.mom.-wert (D) | $\Delta(D)$ ber.-exp. |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|---------|----------------------|-----------------------|
| Parametersystem: 4 | | | | | | | |
| I | 0,0189 | | 0,2013 | | -0,2581 | 1,815 | -0,040 |
| II | 0,0241 | | 0,4424 | | -0,2453 | 2,016 | +0,056 |
| III | 0,0283 | | 0,6774 | | -0,2352 | 1,703 | +0,057 |
| IV | | 0,0144 | 0,1613 | -0,0106 | -0,2595 | 2,007 | +0,048 |
| V | | 0,0168 | 0,6303 | 0,0344 | -0,2384 | 2,273 | -0,048 |
| VI | 0,0187 | 0,0145 | 0,1867 | -0,0089 | -0,2587 | 1,898 | -0,062 |
| VII | 0,0232 | 0,0158 | 0,4095 | 0,0150 | -0,2475 | 2,260 | -0,040 |
| CF ₄ | | | 0,9081 | | -0,2270 | | |

| | | | | | | | |
|--------------------|--------|--------|--------|---------|---------|-------|--------|
| Parametersystem: 5 | | | | | | | |
| I | 0,0219 | | 0,1884 | | -0,2540 | 1,803 | -0,052 |
| II | 0,0300 | | 0,4148 | | -0,2374 | 1,990 | +0,030 |
| III | 0,0369 | | 0,6329 | | -0,2232 | 1,669 | +0,023 |
| IV | | 0,0153 | 0,1417 | -0,0080 | -0,2558 | 2,024 | +0,065 |
| V | | 0,0190 | 0,5771 | 0,0482 | -0,2275 | 2,365 | +0,044 |
| VI | 0,0215 | 0,0155 | 0,1713 | -0,0060 | -0,2548 | 1,900 | -0,060 |
| VII | 0,0286 | 0,0174 | 0,3765 | 0,0230 | -0,2402 | 2,291 | -0,009 |
| CF ₄ | | | 0,8442 | | -0,2111 | | |

| | | | | | | | |
|--------------------|--------|--------|--------|---------|---------|-------|--------|
| Parametersystem: 6 | | | | | | | |
| I | 0,0191 | | 0,1980 | | -0,2552 | 1,797 | -0,058 |
| II | 0,0243 | | 0,4282 | | -0,2384 | 1,964 | +0,004 |
| III | 0,0284 | | 0,6470 | | -0,2251 | 1,637 | -0,009 |
| IV | | 0,0143 | 0,1488 | -0,0068 | -0,2573 | 2,016 | +0,057 |
| V | | 0,0165 | 0,5934 | 0,0445 | -0,2292 | 2,281 | -0,040 |
| CF ₄ | | | 0,8578 | | -0,2144 | | |

| | | | | | | | |
|--------------------|--------|--------|--------|---------|---------|-------|--------|
| Parametersystem: 7 | | | | | | | |
| I | 0,0204 | | 0,1936 | | -0,2546 | 1,799 | -0,056 |
| II | 0,0272 | | 0,4231 | | -0,2387 | 1,983 | +0,023 |
| III | 0,0328 | | 0,6447 | | -0,2258 | 1,665 | +0,019 |
| IV | | 0,0146 | 0,1496 | -0,0079 | -0,2572 | 2,015 | +0,056 |
| V | | 0,0180 | 0,5926 | 0,0447 | -0,2304 | 2,330 | +0,009 |
| VI | 0,0199 | 0,0148 | 0,1743 | -0,0050 | -0,2534 | 1,882 | -0,078 |
| VII | 0,0258 | 0,0165 | 0,3820 | 0,0221 | -0,2397 | 2,259 | -0,041 |
| CF ₄ | | | 0,8605 | | -0,2151 | | |

Parametersystem: 8

| | | | | | | | |
|-----------------|--------|--------|--------|---------|---------|-------|--------|
| I | 0,0181 | | 0,2030 | | -0,2571 | 1,804 | -0,051 |
| II | 0,0228 | | 0,4438 | | -0,2447 | 2,003 | +0,043 |
| III | 0,0264 | | 0,6787 | | -0,2350 | 1,692 | +0,046 |
| IV | | 0,0137 | 0,1536 | -0,0059 | -0,2595 | 2,021 | +0,062 |
| V | | 0,0160 | 0,6219 | 0,0459 | -0,2386 | 2,337 | +0,016 |
| VI | 0,0177 | 0,0139 | 0,1839 | -0,0027 | -0,2582 | 1,904 | -0,056 |
| VII | 0,0218 | 0,0150 | 0,4034 | 0,0243 | -0,2473 | 2,289 | -0,011 |
| CF ₄ | | | 0,9094 | | -0,2273 | | |

0,13 in der Nähe der Zone $q_F(\text{CF}_4) = -0,2$. Aus der Abbildung ist weiterhin ersichtlich, daß die Ergebnisse mit dem Parametersystem $\delta_C^\circ = 0,07$ wegen der besseren Überlappung bessere Resultate liefern.

Für die Bestimmung der optimalen Werte der im vorhergehenden beschriebenen angenäherten $\gamma[\text{C}-\text{F}]$ -Induktivparameter wurden im folgenden die Dipolmomentenwerte von 5 Modellverbindungen angewandt, ähnlicherweise wie bei den Chlor-Parametern [5]. Die Formeln, Bezeichnungen und experimentelle Werte der Modellverbindungen mit einigen Daten anderer Verbindungen enthält Tab. V.

Mit Hilfe der 5 Modellverbindungen wurden die zusammengestellten $\gamma[\text{C}-\text{F}]$ -Induktivparameter und mit Hilfe der experimentellen Dipolmomentenwerte die ϵ_{CF} -Parameter ermittelt. In der Tab. VI sind die bestimmten Parametersysteme und in Tab. VII die berechneten Ladungsverteilungen und Dipolmomentenwerte zusammengestellt. Die für die Dipolmomentenrechnungen erforderlichen Strukturwerte sind aus Tab. [19] bzw. des $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ -Moleküls aus der Mitteilung [20] entnommen.

Diskussion der Ergebnisse

Aus den bestimmten 8 Parametersystemen wurde das optimale mit der folgenden Methode ausgewählt: Es wurde untersucht, wie die Differenzen der berechneten und experimentellen Dipolmomentenwerte der Modellverbindungen sich streuen. Die kleinste Abweichung gibt das Parametersystem

$$\begin{aligned} \delta_C^\circ &= 0,07 & \gamma_{\text{C}[\text{H}]} &= 0,15 & \gamma_{\text{H}[\text{C}]} &= 0,83 & \gamma_{\text{C}[\text{C}]} &= 0,156 \\ \delta_F^\circ &= 0,56 & \gamma_{\text{C}[\text{F}]} &= 0,1 & \gamma_{\text{F}[\text{C}]} &= 0,65 & \epsilon_{\text{CH}} &= 1,00 \\ \epsilon_{\text{CC}} &= 0,75 & \epsilon_{\text{CF}} &= 0,94 & & & & \end{aligned}$$

Mit diesem Parametersystem wurden Ladungsverteilungen und Dipolmomentenwerte anderer Fluoralkan-Moleküle berechnet. Die Ergebnisse enthält die Tab. VIII und IX. Aus den Ergebnissen der Tabellen ist folgendes ersichtlich:

Tabelle VIII

Berechnete Ladungsverteilung und Dipolmomentenwert der Propylfluorid-Verbindung.

Parametersystem: $2(1D = 1/3 \cdot 10^{-29} \text{ Cm})$

| $q_{\text{H}(1)}$ | $q_{\text{H}(2)}$ | $q_{\text{H}(3)}$ | $q_{\text{C}(1)}$ | $q_{\text{C}(2)}$ | $q_{\text{C}(3)}$ | q_{F} |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------|
| 0,0189 | 0,0146 | 0,0131 | 0,1845 | -0,0065 | -0,0280 | -0,2564 |

| Dipolmomentenwert (D) | | | | $D_{\text{trans}} - D_{\text{gauche}}$ | |
|-----------------------|----------------------------|-------|----------------------------|--|---------------|
| gauche | $\Delta(\text{ber.-exp.})$ | trans | $\Delta(\text{ber.-exp.})$ | berechnet | experimentell |
| 1,835 | -0,085 | 1,964 | -0,086 | 0,129 | 0,13 |

Tabelle IX

Berechnete Ladungsverteilungen und Dipolmomentenwerte einiger Fluor-chloralkanverbindungen.

Parametersystem: $2(1D = 1/3 \cdot 10^{-29} \text{ Cm})$

| Verbindung | q_{H} | q_{C} | q_{Cl} | q_{F} | Dipolmomentenwert | | |
|---------------------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-------------------|-------|----------------------------|
| | | | | | exp[18] | ber. | $\Delta(\text{ber.-exp.})$ |
| HCClF ₂ | 0,0300 | 0,5442 | -0,1101 | -0,2321 | 1,48 | 1,464 | -0,016 |
| H ₂ CClF | 0,0253 | 0,3453 | -0,1536 | -0,2424 | 1,82 | 1,812 | -0,008 |
| HCCL ₂ F | 0,0303 | 0,4158 | -0,1073 | -0,2314 | 1,41 | 1,366 | -0,044 |
| CClF ₃ | — | 0,7438 | -0,0735 | -0,2234 | 0,51 | 0,88 | +0,37 |
| CCl ₂ F ₂ | — | 0,5890 | -0,0715 | -0,2230 | 0,50 | 0,90 | +0,40 |
| CCl ₃ F | — | 0,4315 | -0,0696 | -0,2225 | 0,46 | 0,95 | +0,49 |

1) Die berechneten Dipolmomentenwerte sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Abweichung ist innerhalb $\pm 0,1$ Debye. Größere Abweichung findet sich nur bei den Fluor-Chlormethanverbindungen, daß aber auch erwartet wurde, denn die einfache parametrische Del Re Rechnungsmethode kann die sekundäre Bindungen die zwischen den Chlor- und Fluoratomen in den Halomethanen auftreten nicht berücksichtigen.

2) In der Abb. 2 wurde die Korrelation zwischen den berechneten q_{F} -Ladungen der Moleküle und der NMR chemischen Verschiebungen 19-F dargestellt (Tab. X). Die Tendenz der Änderungen ist im allgemeinen entsprechend, nämlich das mit abnehmendem Ionencharakter die chemische Verschiebung sich nach dem tieferen Feld verschiebt, die Abweichungen sind mit dem Anisotropeneffekt und Doppelbindung-Charakter erklärbar [21, 22, 23].

Tabelle X

Berechnete q_F -Werte und 19-F NMR chemische Verschiebungen einiger Fluoralkanverbindungen.
Parametersystem: 2

| Verbindung | q_F | NMR δ_F | Verbindung | q_F | NMR δ_F |
|-----------------------------------|--------|----------------|---|-----------|----------------|
| CF ₄ | -0,224 | 0 | (CH ₃) ₃ CF | -0,257 | 63,0 |
| CHF ₃ | -0,233 | 18,4 | CH ₃ CF ₃ | -0,236 | -12,0 |
| CH ₂ F ₂ | -0,243 | 81,1 | CF ₃ CF ₂ H | 1) -0,239 | 65,4 |
| CH ₃ F | -0,256 | 210,2 | 2) -0,231 | 13,7 | |
| CF ₃ Cl | -0,223 | -36,8 | CF ₃ CFH ₂ | 1) -0,249 | 166,9 |
| CF ₂ Cl ₂ | -0,223 | -60,4 | 2) -0,233 | 4,9 | |
| CFCl ₃ | -0,222 | -76,7 | CH ₃ CH ₂ CF ₃ | -0,236 | -4,7 |
| CH ₃ CH ₂ F | -0,257 | 138,4 | CH ₃ ClCF ₂ | -0,235 | -22,0 |
| CH ₃ CHF ₂ | -0,245 | 35,6 | CF ₃ CH ₂ Cl | -0,229 | 5,0 |
| CHF ₂ CHF ₂ | -0,240 | 63,7 | CF ₃ CCl ₃ | -0,229 | 13,0 |

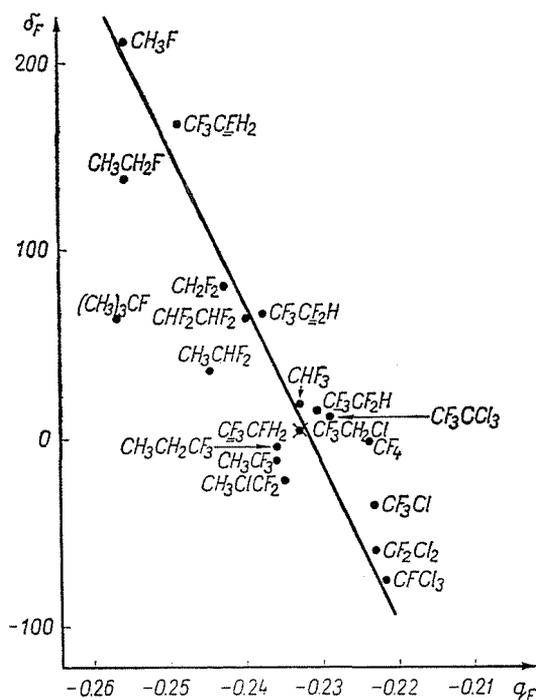


Abb. 2. Korrelation zwischen den berechneten q_F - und 19-F NMR-Werten

3) Bei dem Propylfluorid-Molekül wurde der Dipolmomentenwert auch bei der trans- und gauche-Konformation berechnet. Der berechnete Unterschied zwischen den zwei Strukturen stimmt mit dem Unterschied der experimentellen Werten überein.

Zusammenfassung

Es wurden die C—F-Bindungsparameter der quantenchemischen Methode von Del Re für 8 C—H-Parametersysteme bestimmt. Aus den ermittelten Parametersystemen wurde das optimale, der chemischen induktiven Tendenz am besten entsprechende ausgewählt, wo die Abweichung der berechneten Dipolmomentenwerte von den experimentellen Werten die geringste war. Mit dem optimalen Parametersystem $\delta\dot{c} = 0,07$ $\gamma_{C[H]} = 0,15$ $\gamma_{H[C]} = 0,83$ $\gamma_{C[C]} = 0,156$ $\delta\dot{F} = 0,56$ $\gamma_{C[F]} = 0,1$ $\gamma_{F[C]} = 0,65$ $\epsilon_{CH} = 1,00$ $\epsilon_{CC} = 0,75$ $\epsilon_{CF} = 0,94$ wurden Ladungsverteilungen und Dipolmomentenwerte einiger Fluor- und Fluorchloralkan-Moleküle berechnet. Es wurde auch die Korrelation zwischen den berechneten q_F -Ladungen und den NMR 19-F chemischen Verschiebungen dargestellt.

Literatur

1. VÁNDORFFY, M. T.—NAGY, J.: Periodica Polytechn. Chem. Eng. **18**, 263 (1974)
2. VÁNDORFFY, M. T.: Periodica Polytechn. Chem. Eng. **21**, 151 (1977)
3. NAGY, J.—VÁNDORFFY, M. T.: Periodica Polytechn. Chem. Eng. **21**, 173 (1977)
4. VÁNDORFFY, M. T.—NAGY, J.: Periodica Polytechn. Chem. Eng. **23**, 3 (1979)
5. VÁNDORFFY, M. T.—NAGY, J.: Periodica Polytechn. Chem. Eng. **23**, 15 (1979)
6. VÁNDORFFY, M. T.: Periodica Polytechn. Chem. Eng. **16**, 139 (1972)
7. SANDERSON, R. T.: Inorganic Chemistry. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1967.
8. DEL RE, G.: J. Chem. Soc. 1958, 4031
9. HERNANDO, J. M.—OLALDE, A.: Anales de Quimica **45**, 311 (1969)
10. BREWER, R. G.: Phys. Rev. Lett. **25**, 1639 (1970)
11. LIDE, D. R.: J. Am. Chem. Soc. **74**, 3548 (1952)
12. MUENTER, J. S.—LAURIE, V. W.: J. Chem. Phys. **45**, 855 (1966)
13. LIDE, D. R.—MANN, D. E.: J. Chem. Phys. **29**, 914 (1958)
14. SHULMAN, C. G.—TOWNES, C. H.: Phys. Rev. **75**, 4724, **78**, 347, 145 (1950)
15. KRAITCHMAN, J.—DAILEY, B. P.: J. Chem. Phys. **23**, 184 (1955)
16. KWEL, G. H.—HERSHBACH, D. R.: J. Chem. Phys. **32**, 1270 (1960)
17. HIROTA, E.: J. Chem. Phys. **37**, 283 (1962)
18. OSIPOW, A.—MINKIN, V. I.—GARNOWSKI, A. D.: Spravotschnik po dipolnym momentam. 1971. Moskau.
19. Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions. London. The Chemical Society, 1958.
20. BAK, B.—DETONI, S.—HANSEN-NYGAARD, L.—TORNOÐ-NIELSEN, J.—RASTRUP-ANDERSEN, J.: Spectrochim. Acta **16**, 376 (1960)
21. SUHR, H.: Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie. Berlin, Springer Verlag, 1965.
22. MEYER, L. H.—GUTOVSKY, H. S.: J. Phys. Chem. **57**, 481 (1953)
23. TAE-KYU HA: J. Mol. Struct. **11**, 179 (1972)

Dr. Mária TÉSY VÁNDORFFY }
 Doz. Dr. József NAGY } H-1521 Budapest