

DIE PARAMETER DER QUANTENCHEMISCHEN RECHNUNGSMETHODE VON DEL RE, IV

DIE PARAMETER DER C—Cl-BINDUNG

Von

M. T. VÁNDORFFY und J. NAGY

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest

Eingegangen am 25. Mai 1978

In den vorhergehenden Mitteilungen [1, 2, 3] wurden die C—H- und C—C-Bindungsparameter der quantenchemischen Del Re-Methode aufgrund der Ladungsverteilung des Methans ermittelt. Das Ziel der gegenwärtigen Mitteilung ist die Ergänzung des Parametersystems mit den Parametern der C—Cl-Bindung. Die bestimmenden Parameter sind der $\delta_{\text{Cl}}^{\circ}$ -Coulomb-Parameter, die $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$, $\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$ -Induktivparameter und der ϵ_{CCl} -Resonanzparameter.

Als Ausgangspunkt wurde Tetrachlorkohlenstoff gewählt, welcher nur C—Cl-Bindungen enthält. Wie es in der vorhergehenden Mitteilung [1] ausgeführt ist, wurden die Parameter der quantenchemischen Del Re-Methode aufgrund der Ladungsverteilung des Methanmoleküls festgesetzt. Diese Methode wurde auch auf das CCl_4 -Molekül erstreckt. Die ϵ_{CH} - und $\delta_{\text{H}}^{\circ}$ -Parameter des Methanmoleküls sind willkürlich gewählte Grundparameter, deren Wert 1 bzw. 0 ist, so konnten mit der Festsetzung des q_{H} (Methan)-Wertes eindeutige C—H-Induktivparameter berechnet werden. Bei der C—Cl-Bindung müssen dagegen auch die $\delta_{\text{Cl}}^{\circ}$ - und ϵ_{CCl} -Parameter durch Variation ermittelt werden.

1. Der $\delta_{\text{Cl}}^{\circ}$ -Coulomb-Parameter

Für die Bestimmung des δ° -Coulomb-Parameters wurden von Del Re die Grundzustands-Elektronegativitätswerte der Elemente angewandt [4]. In der gegenwärtigen Arbeit hingegen wurde der Wert des $\delta_{\text{Cl}}^{\circ}$ -Coulomb-Parameters aufgrund der vorhergehenden Mitteilung [5] mit den Orbitalelektronegativitätswerten berechnet, d.h.:

$$\delta_i^{\circ} = K \frac{X_i - X_{\text{H}}}{X_i + X_{\text{H}}} \quad (1)$$

wobei X_i = die Orbitalelektronegativität des i-ten Atoms

X_{H} = die Elektronegativität des Wasserstoffatoms

K = Korrelationskonstante, deren Wert bei $\delta_{\text{C}}^{\circ} = 0,07$ $K = 1,216$ und bei $\delta_{\text{C}}^{\circ} = 0,08$ $K = 1,389$ ist.

Mit Hilfe der Gleichung (1) können Werte des $\delta_{\text{Cl}}^{\circ}$ -Parameters bei verschiedenen $\delta_{\text{C}}^{\circ}$ -Werten berechnet werden. Vorausgesetzt, daß das kovalente monofunktionelle Chloratom in einer chemischen Bindung im Hybridisationszustand sp^3 ist, und die Orbitalelektro negativität $X_{\text{Cl}}(\text{te}^2\text{te}^2\text{te}^2\text{te}) = 4,01$ [5] ist, wird nach Gleichung (1)

$$\delta_{\text{Cl}}^{\circ} = 0,35 \quad \text{wenn} \quad \delta_{\text{C}}^{\circ} = 0,07$$

$$\text{und} \quad \delta_{\text{Cl}}^{\circ} = 0,40 \quad \text{wenn} \quad \delta_{\text{C}}^{\circ} = 0,08$$

2. Die Variationsrechnung der $\gamma_{\text{Cl}[\text{Cl}]^-}$, $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$ -Induktivparameter aufgrund des CCl_4 -Moleküls

Zur Bestimmung der zusammengehörigen $\gamma_{\text{Cl}[\text{Cl}]^-}$, $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$ -Werte wurden Variationsrechnungen der Ladungsverteilung des CCl_4 -Moleküls durchgeführt, das heißt, es wurden q_{Cl} -Ladungswerte bei verschiedenen $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$, $\gamma_{\text{Cl}[\text{Cl}]}$ -Werten berechnet. Der $\delta_{\text{Cl}}^{\circ}$ -Wert wurde nach Gleichung (1) festgesetzt und für den ϵ_{CCl} -Wert wurde nach Del Re der Wert 0,65 gewählt. In Abb. 1.2 sind die Ergebnisse der Variationsrechnungen in Form einer Kurvenschar zusammengefaßt, die $q_{\text{Cl}} - \gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$ Korrelation ist mit freigewählten $\gamma_{\text{Cl}[\text{Cl}]}$ -Werten dargestellt. Die angewandten weiteren Parameter: $\delta_{\text{C}}^{\circ} = 0,07$ und $\delta_{\text{Cl}}^{\circ} = 0,35$ bzw. $\delta_{\text{C}}^{\circ} = 0,08$ und $\delta_{\text{Cl}}^{\circ} = 0,40$ sowie $\epsilon_{\text{CCl}} = 0,65$ wurden konstant gehalten.

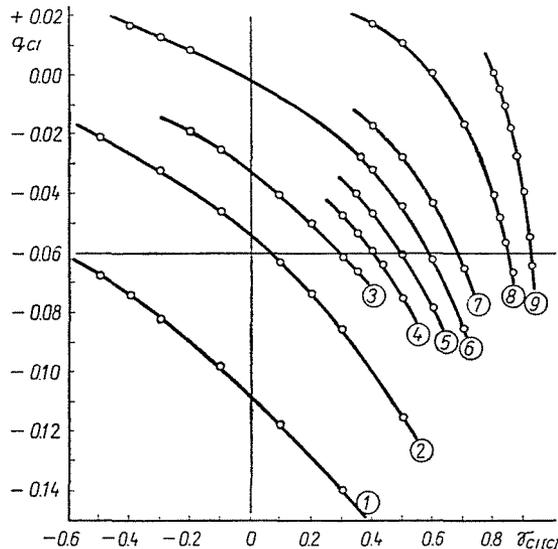


Abb. 1. Korrelationen zwischen den q_{Cl} - und $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$ -Werten des CCl_4 -Moleküls. $\delta_{\text{C}}^{\circ} = 0,07$ $\delta_{\text{Cl}}^{\circ} = 0,35$ $\epsilon_{\text{CCl}} = 0,65$. Die $\gamma_{\text{Cl}[\text{Cl}]}$ -Werte sind bei (1) = 0,1 (2) = 0,15 (3) = 0,17 (4) = 0,18 (5) = 0,19 (6) = 0,2 (7) = 0,21 (8) = 0,23 (9) = 0,24

Die Gleichungen der Kurvenschar ergeben sich aus den Del Reschen Beziehungen für das CCl_4 -Molekül.

$$\delta_{\text{Cl}} = \delta_{\text{Cl}}^{\circ} + \gamma_{\text{Cl}[\text{Cl}]} \delta_{\text{C}} \quad (2)$$

$$\delta_{\text{C}} = \delta_{\text{C}}^{\circ} + 4\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]} \delta_{\text{Cl}} \quad (3)$$

$$Q_{\text{ClC}} = q_{\text{Cl}} = \frac{\delta_{\text{C}} - \delta_{\text{Cl}}}{2\varepsilon_{\text{CCl}}} \quad (4)$$

Nach geeigneten Substitutionen und Umsetzungen erhält man aus diesen Gleichungen, wie der Wert der $q_{\text{Cl}}(\text{CCl}_4)$ -Ladung von den Parametern der Rechnungsmethode abhängt.

$$q_{\text{Cl}}(\text{CCl}_4) = \frac{\delta_{\text{C}}^{\circ}}{2\varepsilon_{\text{CCl}}} - \frac{(1 - 4\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}) (\delta_{\text{Cl}}^{\circ} + \gamma_{\text{Cl}[\text{Cl}]} \delta_{\text{C}}^{\circ})}{2\varepsilon_{\text{CCl}}(1 - 4\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]} \gamma_{\text{Cl}[\text{Cl}]})} \quad (5)$$

Die erhaltene Gleichung (5) ergibt eine Kurvenschar (s. Abb. 1), welche die folgenden Eigenschaften besitzt:

- a) Bei negativen $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$ -Werten ist der q_{Cl} -Wert um $-0,3$.
- b) Bei positiven $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$ -Werten erhält man positive $\gamma_{\text{Cl}[\text{Cl}]}$ -Werte im Bereich von $\gamma_{\text{Cl}[\text{Cl}]} = 0,15 - 0,24$.
- c) Bei $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]} = 0,25$ ist für jeden $\gamma_{\text{Cl}[\text{Cl}]}$ -Wert $q_{\text{Cl}} = +0,0538$, d.h. $\delta_{\text{C}}^{\circ}/2\varepsilon_{\text{CCl}}$, wenn $\delta_{\text{C}}^{\circ} = 0,07$ ist.
- d) Wenn $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]} > 0,25$, ist der q_{Cl} -Wert positiv.

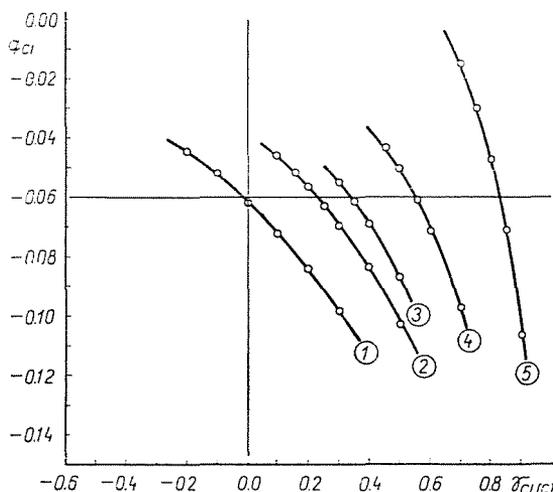


Abb. 2. Korrelationen zwischen den q_{Cl} - und $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$ -Werten des CCl_4 -Moleküls. $\delta_{\text{C}}^{\circ} = 0,08$ $\delta_{\text{Cl}}^{\circ} = 0,40$ $\varepsilon_{\text{CCl}} = 0,65$. Die $\gamma_{\text{Cl}[\text{Cl}]}$ -Werte sind bei (1) = 0,15 (2) = 0,17 (3) = 0,18 (4) = 0,2 (5) = 0,23

Angenommen, daß im CCl_4 -Molekül nach Berechnungen von Sanderson [6] $q_{\text{Cl}} \cong -0,06$ ist, liegen die realen $\gamma_{\text{Cl}[\text{Cl}]}$ -Parameter der C—Cl-Bindung zwischen 0,15 und 0,24.

e) Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, kann bei $\delta_{\text{C}}^{\circ} = 0,08$ ($\delta_{\text{Cl}}^{\circ} = 0,40$) eine ähnliche Kurvenschar ermittelt werden, für dieselben q_{Cl} -Werte sind aber bei denselben $\gamma_{\text{Cl}[\text{Cl}]}$ -Werten kleinere $\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$ -Werte nötig.

Sowohl aus Abb. 1, 2 wie aus der Gleichung (5) können für beliebige $\delta_{\text{C}}^{\circ}$ - und ϵ_{CCl} -Werte optimale $\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$ -, $\gamma_{\text{Cl}[\text{Cl}]}$ -Induktivparameterwerte bestimmt werden, wenn der q_{Cl} -Wert festgesetzt wird. Tabelle I enthält zum Beispiel einige $\gamma[\text{C}—\text{Cl}]$ — Wertpaare bei Parametern $\delta_{\text{C}}^{\circ} = 0,07$ und 0,08. Für die

Tabelle I

*Aufgrund der Ladungsverteilung des CCl_4 -Moleküls
berechnete $\gamma_{\text{Cl}[\text{Cl}]}$ -, $\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$ - Werte*

$\epsilon_{\text{CCl}} = 0,65$		$q_{\text{Cl}} = -0,06$	
$\delta_{\text{C}}^{\circ} = 0,07$	$\delta_{\text{Cl}}^{\circ} = 0,35$	$\delta_{\text{C}}^{\circ} = 0,08$	$\delta_{\text{Cl}}^{\circ} = 0,4$
$\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$	$\gamma_{\text{Cl}[\text{Cl}]}$	$\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$	$\gamma_{\text{Cl}[\text{Cl}]}$
— 0,6	8,89	0,15	— 0,02
— 0,5	10,49	0,16	0,11
— 0,4	13,91	0,17	0,23
— 0,3	26,36	0,18	0,34
— 0,25	69,00	0,19	0,45
— 0,2	— 63,42	0,20	0,55
— 0,15	— 17,76	0,21	0,65
— 0,1	— 8,81	0,22	0,74
0,0	— 2,89	0,23	0,83
0,1	— 0,61	0,24	0,92
0,15	— 0,07	0,25	1,00
0,16	0,18		
0,17	0,29		
0,18	0,40		
0,19	0,50		
0,20	0,59		
0,21	0,68		
0,22	0,77		
0,23	0,85		
0,24	0,93		
0,25	1,00		
0,30	1,33		

weiteren Rechnungen haben diese Werte nur einen Näherungs- bzw. Informationscharakter, weil der ϵ_{CCl} -Wert auch durch Variation bestimmt werden muß.

3. Auswahl der für die Chloralkan-Rechnungen geeigneten C—H-, C—C-Parametersysteme

Nach der Bestimmung des Informationsbereichs der $\gamma[\text{C—Cl}]$ -Induktivparameter müssen die C—H-Parametersysteme ausgewählt werden, welche für die Chloralkan-Rechnungen geeignet sind. Zur Auswahl der C—H-Parametersysteme wurde die bekannte chemische induktive Tendenz angewandt, daß die Elektronenabstoßung der Methylgruppe kleiner als jene der Tertiärbuthylgruppe ist, und demzufolge die partielle Ladung des Chloratoms im Methylchloridmolekül einen kleineren negativen Wert hat als im Tertiärbuthylechloridmolekül. Diese chemische induktive Tendenz wurde auch von Del Re für die Bestimmung der C—Cl-Bindungsparameter angewandt.

Der Wert des $\gamma_{\text{C[Cl]}}$ -Parameters beeinflusst die Größe des Ladungsverhältnisses der Chloratome, nur das $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ -Molekül hat nämlich C—C-Bindungen, im CH_3Cl -Molekül sind aber keine. Darum wurde mit Hilfe der bei dem Methanmolekül bestimmten optimalen $\gamma[\text{C—H}]$ -Induktivparameter und mit den bei dem CCl_4 -Molekül ermittelten $\gamma[\text{C—Cl}]$ -Induktivparametern eine $\gamma_{\text{C[Cl]}}$ -Variation durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt. Die Abbildung zeigt die Korrelation zwischen den q_{Cl} - und $\gamma_{\text{C[Cl]}}$ -Werten. Die Werte der $\gamma_{\text{C[Cl]}}$ -Parameter sind, wie es aus Tab. I ersichtlich ist, festgesetzt. Im Diagramm zeigt die kontinuierliche Linie die Änderung des q_{Cl} -Wertes des CH_3Cl -Moleküls und die gestrichelte Linie die Änderung des q_{Cl} -Wertes des $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ -Moleküls bei verschiedenen $\gamma_{\text{C[Cl]}}$ -Werten. Die der chemischen Tendenz entsprechenden $\text{CH}_3\text{Cl} - q_{\text{Cl}}$ -Kurven müssen sich in den Diagrammen über den $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} - q_{\text{Cl}}$ -Kurven befinden. Aus den Diagrammen ist ersichtlich, daß jene C—H-Parametersysteme der chemischen Tendenz entsprechende Ergebnisse sichern, die im Bereich zwischen $\gamma_{\text{C[H]}} = 0,15$ und $\gamma_{\text{C[H]}} = 0,2$ sind, wobei $\gamma_{\text{C[Cl]}} = 0,2$ ist.

Für die Bestimmung exakter Bereichsgrenzen wurden mit Hilfe der Del Reschen Beziehungen Gleichungen abgeleitet, welche die Beziehungen zwischen den q_{Cl} -partiellen Ladungen der CH_3Cl bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ -Moleküle und den Parametern der Rechnungsmethode angeben.

$$\delta_{\text{H}} = \gamma_{\text{H[Cl]}} \delta_{\text{C}} \quad (6)$$

$$\delta_{\text{C}} = \delta_{\text{C}}^{\circ} + 3\gamma_{\text{C[H]}} \delta_{\text{H}} + \gamma_{\text{C[Cl]}} \delta_{\text{Cl}} \quad (7)$$

$$\delta_{\text{Cl}} = \delta_{\text{Cl}}^{\circ} + \gamma_{\text{Cl[Cl]}} \delta_{\text{C}} \quad (8)$$

$$q_{\text{Cl}} = Q_{\text{Cl—C}} = \frac{\delta_{\text{C}} - \delta_{\text{Cl}}}{2\epsilon_{\text{CCl}}} \quad (9)$$

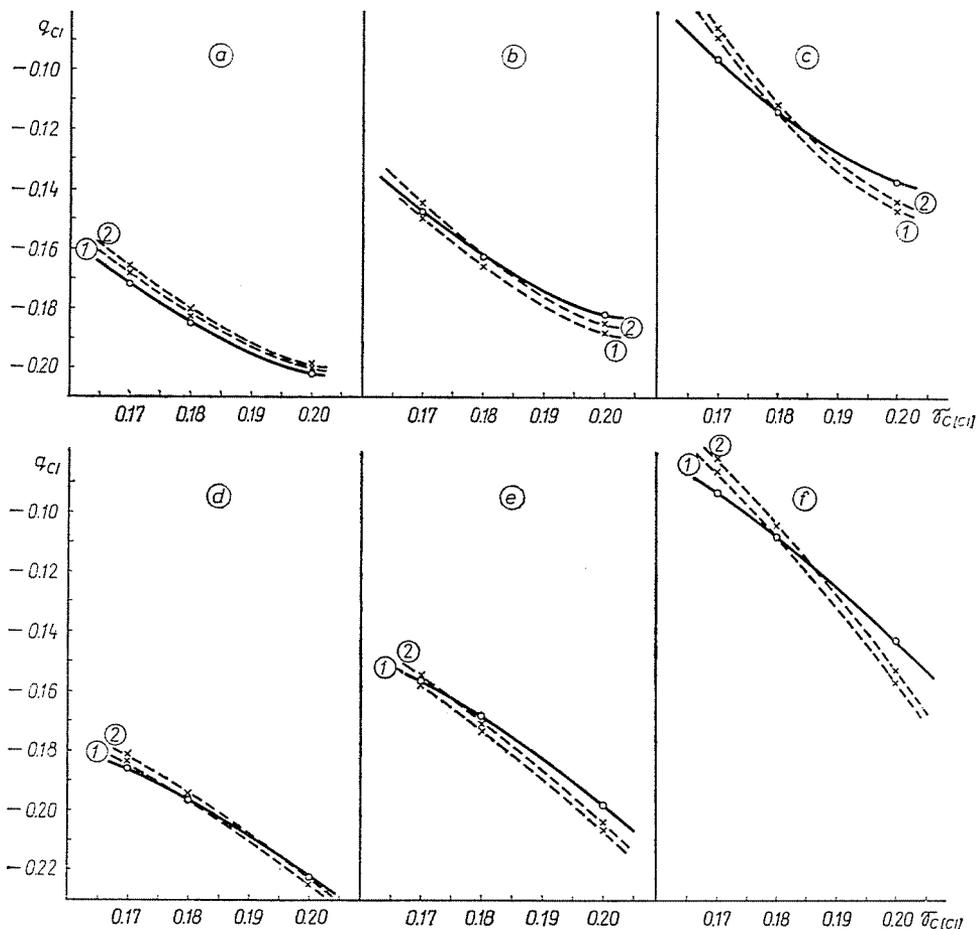


Abb. 3. Korrelationen zwischen den q_{Cl} - und $\gamma_{C[Cl]}$ -Werten der CH_3Cl - und $(CH_3)_3CCl$ -Moleküle. a) $\delta_C^{\ominus} = 0,07$ $\gamma_{C[H]} = 0,1$ $\gamma_{C[Cl]}(1) = 0,13$ $\gamma_{C[Cl]}(2) = 0,135$; b) $\delta_C^{\ominus} = 0,07$ $\gamma_{C[H]} = 0,15$ $\gamma_{C[Cl]}(1) = 0,162$ $\gamma_{C[Cl]}(2) = 0,17$; c) $\delta_C^{\ominus} = 0,07$ $\gamma_{C[H]} = 0,2$ $\gamma_{C[Cl]}(1) = 0,205$ $\gamma_{C[Cl]}(2) = 0,207$; d) $\delta_C^{\ominus} = 0,08$ $\gamma_{C[H]} = 0,1$ $\gamma_{C[Cl]}(1) = 0,125$ $\gamma_{C[Cl]}(2) = 0,13$; e) $\delta_C^{\ominus} = 0,08$ $\gamma_{C[H]} = 0,15$ $\gamma_{C[Cl]}(1) = 0,162$ $\gamma_{C[Cl]}(2) = 0,165$; f) $\delta_C^{\ominus} = 0,08$ $\gamma_{C[H]} = 0,2$ $\gamma_{C[Cl]}(1) = 0,202$ $\gamma_{C[Cl]}(2) = 0,205$

Mit Hilfe der Gleichungen (6–9) nach geeigneten Substitutionen und Umsetzungen erhält man:

$$q_{Cl} = \frac{1}{2\varepsilon_{CCl}} \left[\frac{\delta_C^{\ominus} (1 - \gamma_{C[Cl]}) + \delta_{Cl}^{\ominus} (\gamma_{C[Cl]} - 1) + 3\delta_{Cl}^{\ominus} \gamma_{C[H]} \gamma_{H[Cl]}}{1 - 3\gamma_{C[H]} \gamma_{H[Cl]} - \gamma_{C[Cl]} \gamma_{Cl[Cl]}} \right] \quad (10)$$

Ähnlicherweise erhält man aus den Grundbeziehungen des $(CH_3)_3CCl$ -Moleküls folgende Formeln, wobei die Bezeichnung der Kohlenstoffatome: $(\overset{2}{C}H_3)_3\overset{1}{C}Cl$ ist,

$$\delta_H = \gamma_{H[C]} \delta_{C(2)} \quad (11)$$

$$\delta_{C(2)} = \delta_C^\circ + 3\gamma_{C[H]} \delta_H + \gamma_{C[C]} \delta_{C(1)} \quad (12)$$

$$\delta_{C(1)} = \delta_C^\circ + 3\gamma_{C[C]} \delta_{C(2)} + \gamma_{C[Cl]} \delta_{Cl} \quad (13)$$

$$\delta_{Cl} = \delta_{Cl}^\circ + \gamma_{Cl[C]} \delta_{C(1)} \quad (14)$$

$$q_{Cl} = Q_{Cl-C} = \frac{\delta_{C(1)} - \delta_{Cl}}{2\epsilon_{CCl}} \quad (15)$$

Aus den Gleichungen (11–15) erhält man zuletzt:

$$q_{Cl} = \frac{1}{2\epsilon_{CCl}} \left[\frac{\delta_C^\circ (1 - \gamma_{Cl[Cl]}) (1 + 3\gamma_{C[Cl]}) + \delta_{Cl}^\circ (\gamma_{C[Cl]} + 3\gamma_{C[C]} - 1)}{(1 - 3\gamma_{C[H]} \gamma_{H[Cl]}) (1 - \gamma_{C[Cl]} \gamma_{Cl[Cl]}) - 3\gamma_{C[C]}^2} + \frac{3\delta_{Cl}^\circ \gamma_{C[H]} \gamma_{H[Cl]} - 3\gamma_{C[H]} \gamma_{H[Cl]} [\delta_C^\circ (1 - \gamma_{C[Cl]}) + \delta_{Cl}^\circ \gamma_{C[Cl]}]}{(1 - 3\gamma_{C[H]} \gamma_{H[Cl]}) (1 - \gamma_{C[Cl]} \gamma_{Cl[Cl]}) - 3\gamma_{C[C]}^2} \right] \quad (16)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (10) und (16) können die zu dem $\gamma_{C[Cl]} = 0,2$ Wert gehörigen maximalen $\gamma_{C[Cl]}$ -Werte bestimmt werden, bei welchen der $q_{Cl}(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ -Wert noch negativer als der $q_{Cl}\text{CH}_3\text{Cl}$ -Wert ist, also der induktiven Tendenz entspricht.

Die berechneten Maximalwerte der $\gamma_{C[Cl]}$ -Parameter sind in Tab. II zusammengefaßt. Tab. II enthält auch die Werte der Ausgangs-C—H-Parametersysteme (die Werte $q_H(\text{Methan})$, δ_C° , $\gamma_{C[H]}$, $\gamma_{H[Cl]}$) weiterhin zum Vergleich die in der vorigen Mitteilung [2] berechneten optimalen $\gamma_{C[Cl]}$ -Werte. Die $\gamma_{C[Cl]}$ -Werte, bei welchen $\gamma_{C[Cl]}(\text{opt}) < \gamma_{C[Cl]}(\text{max})$, wurden in der Tabelle bezeichnet.

Tabelle II

Maximale $\gamma_{C[Cl]}$ -Werte zu verschiedenen C-H-Parametersystemen, für die Chloralkan-Rechnungen

$q_H(\text{Methan})$	δ_C°	$\gamma_{H[C]}$	$\gamma_{C[H]}$	$\gamma_{C[Cl]}^{\text{opt}}$	$\gamma_{C[Cl]}^{\text{max}}$
0,015	0,07	0,7	0,1	0,14	0,12
0,015	0,07	0,77	0,15	0,172	0,17
0,015	0,07	0,87	0,2	0,206	0,21
0,015	0,08	0,74	0,1	0,139	0,12
0,015	0,08	0,81	0,15	0,168	0,17
0,015	0,08	0,89	0,2	0,205	0,21
0,012	0,07	0,76	0,1	0,135	0,12
0,012	0,07	0,83	0,15	0,166	0,17
0,012	0,07	0,91	0,2	0,204	0,21
0,012	0,08	0,8	0,1	0,13	0,13
0,012	0,08	0,85	0,15	0,165	0,18
0,012	0,08	0,92	0,2	0,204	0,21

Diese Parametersysteme geben bei $\gamma_{\text{C[Cl]}} = 0,2$ der chemischen Tendenz entsprechende Ergebnisse. Aus Tab. II ist ersichtlich, daß der für die Ladungsverteilungsrechnungen der Chloralkane anwendbare Bereich der C—H-Parametersysteme $\gamma_{\text{C[H]}} = 0,15-0,2$ ist.

4. Bestimmung des für die Chloralkan-Rechnungen geeigneten Bereichs der $\gamma[\text{C—Cl}]$ Bindungsparameter

Der Bereich der $\gamma[\text{C—Cl}]$ -Induktivparameter, der mit Hilfe der Ladungsverteilung des CCl_4 -Moleküls berechnet wurde, ist von dem Wert des ϵ_{CCl} -Parameters abhängig. Der Bereich der $\gamma[\text{C—Cl}]$ -Induktivparameter kann jedoch mit Hilfe der q_{Cl} -Werte die für die CH_3Cl (10) und $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ (16) Moleküle abgeleitet wurden, auch von dem ϵ_{CCl} -Wert unabhängig bestimmt werden. Der Quotient der Gleichungen (16) und (10) enthält den ϵ_{CCl} -Parameter nicht. Berücksichtigt man, daß $-q_{\text{Cl}}(\text{CH}_3)_3\text{CCl} > -q_{\text{Cl}}\text{CH}_3\text{Cl}$, ist der Quotient der Gleichungen (16) und (10) größer als 1. Für den Quotienten (q') irgendeine Zahl über 1 substituiert, nach geeigneten Umsetzungen erhält man für den $\gamma_{\text{C[Cl]}}$ -Wert eine mit den Werten der anderen Parameter ausgedrückte Gleichung zweiten Grades (17).

$$\begin{aligned} \delta_{\text{C}}^{\circ} \gamma_{\text{C[Cl]}} [3\gamma_{\text{C[H]}} \gamma_{\text{H[C]}} (1 - q') - 3\gamma_{\text{C[C]}} - 1 + q'] \gamma_{\text{C[Cl]}}^2 + \{ \delta_{\text{C}}^{\circ} [\gamma_{\text{C[Cl]}} (3\gamma_{\text{C[C]}} + \\ + 3\gamma_{\text{C[H]}} \gamma_{\text{H[C]}} (-1 + q') + 1 - q') + 3\gamma_{\text{C[H]}} \gamma_{\text{H[C]}} (3\gamma_{\text{C[H]}} \gamma_{\text{H[C]}} - 3\gamma_{\text{C[C]}} + q' - \\ - 2) + 3\gamma_{\text{C[C]}} (1 + q' \gamma_{\text{C[C]}}) + 1 - q'] + \delta_{\text{C}}^{\circ} \gamma_{\text{C[Cl]}} [(3\gamma_{\text{C[H]}} \gamma_{\text{H[C]}} - 1) (\gamma_{\text{C[Cl]}} \{q' - \\ - 1\} + 3q' \gamma_{\text{C[H]}} \gamma_{\text{H[C]}} + 1 - q') + 3\gamma_{\text{C[C]}}^2] \} \gamma_{\text{C[Cl]}} + \delta_{\text{C}}^{\circ} [3\gamma_{\text{C[H]}} \gamma_{\text{H[C]}} (2 - \\ - q' + 3\gamma_{\text{C[C]}} - 3\gamma_{\text{C[H]}} \gamma_{\text{H[C]}} - 3\gamma_{\text{C[C]}} (1 + q' \gamma_{\text{C[C]}}) + q' - 1] + \delta_{\text{C}}^{\circ} \{ (1 - \\ - 3\gamma_{\text{C[H]}} \gamma_{\text{H[C]}}) [(\gamma_{\text{C[Cl]}} - 1) (q' + 3\gamma_{\text{C[H]}} \gamma_{\text{H[C]}} - 1) + 3q' \gamma_{\text{C[H]}} \gamma_{\text{H[C]}} - \\ - 3\gamma_{\text{C[C]}}^2 + 3q' \gamma_{\text{C[C]}}^2] - 3q' \gamma_{\text{C[C]}} \gamma_{\text{C[Cl]}} \} = 0 \end{aligned} \quad (17)$$

Nach Einsetzung der optimalen C—H-Parametersysteme und Variieren des $\gamma_{\text{C[Cl]}}$ -Wertes kann der Wert der $\gamma[\text{C—Cl}]$ -Induktivparameterpaare berechnet werden, welche bei den Chloralkan-Rechnungen anwendbar sind, unabhängig vom Wert des ϵ_{CCl} -Parameters.

Vergleicht man die für die Chloralkan-Rechnungen ermittelten Wertpaare mit den bei der CCl_4 -Molekül-Variation ermittelten Werten, kann der optimale Bereich der $\gamma[\text{C—Cl}]$ -Werte bestimmt werden. Die Variation und die Auswertung der Ergebnisse werden in Tab. III und IV am Beispiel der Werte des Parametersystems $\delta_{\text{C}}^{\circ} = 0,08$ $\gamma_{\text{C[H]}} = 0,15$ $\gamma_{\text{H[C]}} = 0,85$ $\gamma_{\text{C[C]}} = 0,165$ gezeigt. Für den Ladungsquotienten $q' = q_{\text{Cl}}(\text{CH}_3)_3\text{CCl}/q_{\text{Cl}}\text{CH}_3\text{Cl}$ wurden die Werte 1,005 1,01 und 1,05 gewählt, das entspricht Ladungsdifferenzen von

0,001, 0,005 und 0,01. Aus Tab. IV ist ersichtlich, daß mit wachsender Ladungsdifferenz bei demselben $\gamma_{\text{Cl[Cl]}}$ -Wert der eine Wert (a) des $\gamma_{\text{Cl[C]}}$ -Parameters wächst, der andere (b) abnimmt. In Tab. IV enthält die letzte Spalte die auf-

Tabelle III

*Aufgrund der Gleichung (17) berechnete $\gamma_{\text{[C-Cl]}}$ -Wertpaare
($q' = 1,005$ $\delta\xi = 0,08$ $\gamma_{\text{C[H]}} = 0,15$ $\gamma_{\text{H[C]}} = 0,85$ $\gamma_{\text{C[C]}} = 0,165$)*

$\gamma_{\text{Cl[Cl]}}$	$\gamma_{\text{Cl[Cl]}}$ (a)	$\gamma_{\text{Cl[Cl]}}$ (b)
- 0,6	1,030	- 2,066
- 0,5	1,030	- 2,169
- 0,4	1,030	- 2,324
- 0,3	1,031	- 2,579
- 0,2	1,034	- 3,087
- 0,1	1,039	- 4,605
- 0,05	1,045	- 7,630
0,05	1,086	4,398
0,1 - 0,14	Keine realen Werte	
0,15	0,667	0,789
0,2	- 0,005	0,956
0,3	- 0,542	0,988
0,4	- 0,805	0,996
0,5	- 0,962	0,999
0,6	- 1,067	1,000

Tabelle IV

Aufgrund der Gleichung (17) berechnete $\gamma_{\text{[C-Cl]}}$ -Wertpaare

$\gamma_{\text{Cl[Cl]}}$	$q' = 1,005$		$q' = 1,01$		$q' = 1,05$		$\gamma_{\text{Cl[Cl]}}$ (CCL ₄)
	$\gamma_{\text{Cl[C]}}$		$\gamma_{\text{Cl[C]}}$		$\gamma_{\text{Cl[C]}}$		
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	
0,15	0,667	0,789	Keine realen Werte				- 0,02
0,16	0,444	0,886	Keine realen Werte				0,11
0,17	0,301	0,918	0,393	0,809	Keine realen Werte		0,23
0,18	0,184	0,936	0,244	0,860	Keine realen Werte		0,34
0,19	0,084	0,948	0,126	0,890	Keine realen Werte		0,45
0,20	- 0,005	0,956	0,028	0,909	Keine realen Werte		0,55
0,21	- 0,084	0,963	- 0,058	0,924	Keine realen Werte		0,65
0,22	- 0,154	0,968	- 0,135	0,935	0,136	0,549	0,74
0,23	- 0,219	0,972	- 0,203	0,944	- 0,021	0,650	0,83
0,24	- 0,277	0,976	- 0,265	0,951	- 0,133	0,710	0,92
0,25	- 0,330	0,979	- 0,321	0,957	- 0,224	0,753	1,00

grund des CCl_4 -Moleküls ermittelten $\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$ -Werte. Die Vergrößerung und Verminderung des $\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$ -Wertes in Betracht genommen, müssen sich die für die CCl_4 -Molekül- und Chloralkan-Rechnungen gleichzeitig geeigneten Parameter

Tabelle V

$\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$ -Bereiche in verschiedenen C—H-Parametersystemen

$\delta_{\text{C}}^{\text{H}}$	$\delta_{\text{Cl}}^{\text{H}}$	$\gamma_{\text{Cl}[\text{H}]}$	$\gamma_{\text{H}[\text{C}]}$	$\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$	$\gamma_{\text{Cl}[\text{Cl}]}$
0,07	0,35	— 0,2	0,43	0,05	—
0,07	0,35	0,1	0,76	0,135	—
0,07	0,35	0,1	0,7	0,14	—
0,08	0,4	0,1	0,8	0,13	0,21—0,22
0,08	0,4	0,1	0,74	0,139	—
0,07	0,35	0,1	0,76	0,121	0,20—0,21
0,07	0,35	0,1	0,7	0,126	0,24
0,08	0,4	0,1	0,8	0,117	0,18—0,19
0,08	0,4	0,1	0,74	0,122	0,21—0,22
0,07	0,35	0,15	0,83	0,166	0,18—0,2
0,08	0,4	0,15	0,85	0,165	0,18—0,2
0,07	0,35	0,15	0,77	0,172	0,21—0,22
0,08	0,4	0,15	0,81	0,168	0,19—0,2
0,07	0,35	0,15	0,83	0,156	0,17—0,18
0,08	0,4	0,15	0,85	0,155	0,17—0,19
0,07	0,35	0,15	0,77	0,158	0,18—0,2
0,08	0,4	0,15	0,81	0,157	0,17—0,19
0,07	0,35	0,16	0,84	0,173	0,18—0,2
0,08	0,4	0,16	0,87	0,171	0,17—0,19
0,07	0,35	0,16	0,79	0,178	0,20—0,21
0,08	0,4	0,16	0,82	0,175	0,19—0,2
0,07	0,35	0,16	0,84	0,164	0,17—0,19
0,08	0,4	0,16	0,87	0,163	0,17—0,19
0,07	0,35	0,16	0,79	0,165	0,18—0,2
0,08	0,4	0,16	0,82	0,165	0,17—0,19
0,07	0,35	0,2	0,91	0,204	0,19—0,2
0,08	0,4	0,2	0,92	0,204	0,19—0,2
0,07	0,35	0,2	0,87	0,206	0,20—0,21
0,08	0,4	0,2	0,89	0,205	0,19—0,2
0,07	0,35	0,2	0,91	0,199	0,18—0,2
0,08	0,4	0,2	0,92	0,199	0,18—0,2
0,07	0,35	0,2	0,87	0,198	0,18—0,2
0,08	0,4	0,2	0,89	0,198	0,18—0,2

Tabelle VI

Ladungsverteilungen und Dipolmomentenwerte der Modellverbindungen mit den für optimal gefundenen Parametersystemen ($1 \text{ D} = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{ Cm}$)

	φ_{H}	$\varphi_{\text{C}(1)}$	$\varphi_{\text{C}(2)}$	φ_{Cl}	Dipolmoment (D)		
					exp.	berechn.	Δ
I.							
CH_3Cl	0,0197	0,1471		- 0,2062	1,87	1,862	- 0,008
CH_2Cl_2	0,0258	0,2480		- 0,1498	1,62	1,577	- 0,043
CHCl_3	0,0306	0,2834		- 0,1047	1,04	1,005	- 0,035
$(\overset{2}{\text{C}}\text{H}_3)_3\overset{1}{\text{C}}\text{Cl}$	0,0142	0,1017	- 0,0055	- 0,2130	2,15	2,154	+ 0,004
$(\overset{2}{\text{C}}\text{H}_3)_2\overset{1}{\text{C}}\text{Cl}_2$	0,0155	0,1988	0,0204	- 0,1662	2,27	2,261	- 0,009
$\overset{2}{\text{C}}\text{H}_3\overset{1}{\text{C}}\text{Cl}_3$	0,0168	0,2560	0,0472	- 0,1178	1,755	1,767	+ 0,012
II.							
CH_3Cl	0,0191	0,1477		- 0,2051	1,87	1,850	- 0,020
CH_2Cl_2	0,0242	0,2549		- 0,1516	1,62	1,585	- 0,035
CHCl_3	0,0280	0,3046		- 0,1109	1,04	1,041	+ 0,001
$(\overset{2}{\text{C}}\text{H}_3)_3\overset{1}{\text{C}}\text{Cl}$	0,0144	0,1026	- 0,0065	- 0,2122	2,15	2,145	- 0,005
$(\overset{2}{\text{C}}\text{H}_3)_2\overset{1}{\text{C}}\text{Cl}_2$	0,0154	0,2060	0,0184	- 0,1676	2,27	2,256	- 0,014
$\overset{2}{\text{C}}\text{H}_3\overset{1}{\text{C}}\text{Cl}_3$	0,0165	0,2767	0,0431	- 0,1231	1,755	1,771	+ 0,016

I.

$\delta\tilde{\epsilon}$	$\gamma_{\text{H}[\text{C}]}$	$\gamma_{\text{C}[\text{H}]}$	$\gamma_{\text{C}[\text{C}]}$	$\delta\tilde{\epsilon}_{\text{Cl}}$	$\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$	$\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$	$\epsilon_{\text{C}\text{Cl}}$	$\epsilon_{\text{C}\text{C}}$
0,07	0,83	0,15	0,156	0,35	0,29	0,18	0,45	0,75

II.

0,08	0,85	0,15	0,155	0,40	0,22	0,17	0,49	0,75
------	------	------	-------	------	------	------	------	------

in der Nähe des $\gamma_{\text{C}[\text{C}]\text{CCl}_4}$ -Werte befinden und im Falle des (a) Wertes etwas kleiner, im Falle des (b) Wertes etwas größer sein.

Aus Tab. IV ist weiterhin ersichtlich, daß bei unserem Beispiel der für die Rechnungen geeignete $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$ -Wert voraussichtlich 0,18 oder 0,19 sein wird. Nach dieser Methode kann der mit der CCl_4 -Molekül-Untersuchung ermittelte breite $\gamma[\text{C}-\text{Cl}]$ -Bereich auf einige $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$ -Werte verengert werden.

In Tab. V wurden einige, zu bestimmten C-H-Parametersystemen gehörige $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$ -Werte zusammengefaßt, die ähnlich wie im Beispiel der Tab. IV ausgewählt wurden.

Die Methode und die Bestimmung, mit der die optimalen Parametersysteme aus den angenäherten Parameterwerten ausgewählt wurden, werden in der nächsten Arbeit mitgeteilt.

Die Werte der zwei Parametersysteme, die schließlich für optimal gefunden wurden, sind die folgenden:

δ_C°	$\gamma_{H[C]}$	$\gamma_{C[H]}$	$\gamma_{C[C]}$	δ_{Cl}°	$\gamma_{Cl[C]}$	$\gamma_{C[Cl]}$	ε_{cCl}	ε_{cc}
0,07	0,83	0,15	0,156	0,35	0,29	0,18	0,45	0,75
0,08	0,85	0,15	0,155	0,40	0,22	0,17	0,49	0,75

Die Ergebnisse, die Ladungsverteilung und der Dipolmomentenwert der 6 ausgewählten Modellverbindungen, sind mit den experimentellen Werten in Tab. VI zusammengestellt.

Zusammenfassung

Es wurden die C—Cl-Bindungsparameter der parametrischen quantenchemischen Rechenmethode von Del Re aufgrund der Ladungsverteilung des CCl_4 -Moleküls untersucht und es wurde aufgrund des Vergleichs der Grundbeziehungen der Rechnungen für das CH_3Cl und $(CH_3)_3CCl$ Molekül der Bereich angegeben, in welchem die C—Cl-Bindungsparameter für die Ladungsverteilungs-Rechnungen der chemischen Tendenz entsprechende Ergebnisse liefern. Es werden die, mit den optimal gefundenen Parametersystemen berechneten Ladungsverteilungen und Dipolmomentenwerte der Verbindungen $CH_xCl_{(4-x)}$ und $(CH_3)_xCCl_{(4-x)}$ angegeben, wobei $x = 1, 2, 3$.

Literatur

1. VÁNDORFFY, M. T.—NAGY, J.: Periodica Politechn. 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. DEL RE, G.: J. Chem. Soc. 1958, 4031
5. VÁNDORFFY, M. T.: Periodica Polytechn. Chem. Eng. **16**, 139 (1972)
6. SANDERSON, R. T.: Inorganic Chemistry, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1967.

DR. MÁRIA TÉSY VÁNDORFFY }
 DOZ. DR. JÓZSEF NAGY } H-1521 Budapest