

# DIE PARAMETER DER QUANTENCHEMISCHEN RECHNUNGSMETHODE VON DEL RE, V

DIE OPTIMALEN PARAMETERSYSTEME DER  
C—Cl-BINDUNG

Von

M. T. VÁNDORFFY und J. NAGY

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest

Eingegangen am 20. Juni 1978

In der vorhergehenden Mitteilung [1] wurde der Bereich der Werte der C—Cl-Bindungsparameter untersucht, die der chemischen Erfahrung entsprechende Ergebnisse für die Ladungsverteilung der Alkanmoleküle geben. Für die Ladungsverteilungsrechnungen der C—Cl-Bindung sind vier Del Re-Parameter, der  $\delta_{\text{Cl}}^{\circ}$ -Coulomb-, die  $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$ ,  $\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$ -Induktiv- und der  $\epsilon_{\text{CCl}}$ -Resonanz-Parameter nötig. In der vorherigen Mitteilung wurde von diesen der Wert des  $\delta_{\text{Cl}}^{\circ}$ -Parameters bestimmt, und aufgrund der bekannten chemischen induktiven Tendenz der Methyl- bzw. Tertiärbuthyl-Gruppen wurde der Bereich der  $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$ ,  $\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$ -Induktivparameter angegeben. Das Ziel unserer gegenwärtigen Mitteilung ist, die optimalen C—Cl-Bindungsparametersysteme für die Ladungsverteilungs- und Dipolmomentenwert-Rechnungen der Chloralkane auszuwählen.

## 1. Das Verfahren der Parametersystembestimmung

Wie es in der vorherigen Mitteilung auseinandergesetzt wurde, können die  $\gamma[\text{C}—\text{Cl}]$ -Wertpaare aufgrund der Ladungsverteilung des  $\text{CCl}_4$ -Moleküls nur näherungsweise angegeben werden, weil der Wert des  $\epsilon_{\text{CCl}}$ -Parameters auch durch Variation bestimmt werden muß. Für die Bestimmung der Präzisionswerte der  $\gamma[\text{C}—\text{Cl}]$ -Paare mußte eine Variationsrechnung gesucht werden, bei welcher der Wert des  $\epsilon_{\text{CCl}}$ -Parameters keine Rolle spielt, ausfällt, und so die näherungsweise ermittelten  $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$ ,  $\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$ -Induktivparameter genau eingestellt werden können.

Der  $\epsilon_{\text{CCl}}$ -Wert ist bei den  $Q_{\text{CCl}}$ -Bindungspolaritäts-Rechnungen nötig:

$$Q_{\text{CCl}} = \frac{\delta_{\text{Cl}} - \delta_{\text{C}}}{2\epsilon_{\text{CCl}}}$$

Wenn das  $Q_{\text{CCl}}$ -Bindungspolaritäts-Verhältnis zweier verschiedener Moleküle berechnet wird, fällt der  $\epsilon_{\text{CCl}}$ -Wert aus.

$$Q_{\text{CCl}}^1 = \frac{\delta_{\text{Cl}}^1 - \delta_{\text{C}}^1}{2\epsilon_{\text{CCl}}}$$

$$Q_{\text{CCl}}^2 = \frac{\delta_{\text{Cl}}^2 - \delta_{\text{C}}^2}{2\epsilon_{\text{CCl}}}$$

$$\frac{Q_{\text{CCl}}^1}{Q_{\text{CCl}}^2} = \frac{\delta_{\text{Cl}}^1 - \delta_{\text{C}}^1}{\delta_{\text{Cl}}^2 - \delta_{\text{C}}^2}$$

Der ungleichnamige  $Q_{\text{CCl}}$ -Wert stimmt mit dem  $q_{\text{Cl}}$ -partiellen Ladungswert überein, darum könnte die Variationsrechnung für die Bestimmung der  $\gamma[\text{C}-\text{Cl}]$ -Induktivparameter vollzogen werden, wenn die genauen  $q_{\text{Cl}}$ -Ladungswerte mehrerer Moleküle bekannt wären. Ein genauer Wert für die Ladung ist aber auf prinzipiellen Wegen schwer zu berechnen, nur die Tendenz des  $q_{\text{Cl}}$ -Ladungswertes der Moleküle ist bekannt, darum kann aufgrund des Vorangehenden der Bereich der  $\gamma[\text{C}-\text{Cl}]$ -Werte nur verengert werden [1]. Für die genaue Bestimmung der Parameter wurden die experimentellen Dipolmomentenwerte zu Hilfe genommen, und zu ihrer Angleichung wurden 6 Modellverbindungen gewählt, die Molekülenreihen  $\text{CH}_x\text{Cl}_{(4-x)}$  und  $(\text{CH}_3)_x\text{CCl}_{(4-x)}$ , wobei  $x = 1, 2, 3$  ist. Die experimentellen Dipolmomentenwerte der Modellverbindungen sind mit den Formeln und Bezeichnungen in Tab. I zusammengefaßt. Die für die Dipolmomentenrechnungen erforderlichen Strukturwerte sind aus der Tabelle [7] entnommen.

Tabelle I

## Experimentelle Dipolmomentenwerte der Modellverbindungen

Bezeichnung	Formel	Dipolmomentenwert	
		(D)	(Cm · 10 <sup>22</sup> )
I.	$\text{CH}_3\text{Cl}$	1,87 [2]	0,62
II.	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1,62 [3]	0,54
III.	$\text{CHCl}_3$	1,04 [4]	0,35
IV.	$(\overset{2}{\text{C}}\text{H}_3)_3\overset{1}{\text{C}}\text{Cl}$	2,15 [3]	0,72
V.	$(\overset{2}{\text{C}}\text{H}_3)_2\overset{1}{\text{C}}\text{Cl}_2$	2,27 [5]	0,76
VI.	$\overset{2}{\text{C}}\text{H}_3\overset{1}{\text{C}}\text{Cl}_3$	1,755 [6]	0,585
VII.	$\overset{2}{\text{C}}\text{H}_3\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$	2,00 [3]	0,67
VIII.	$\overset{2}{\text{C}}\text{H}_3\overset{1}{\text{C}}\text{HCl}_2$	2,06 [5]	0,69

Die Dipolmomentenwerte der Modellverbindungen ergeben sich aus den Del Re-Parametern und experimentellen Strukturdaten mit den folgenden Beziehungen:

$$\mu_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 4,9812 Q_{\text{HC}} + 8,5541 Q_{\text{CCl}} \quad (1)$$

$$\mu_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 6,0597 Q_{\text{HC}} + 9,4861 Q_{\text{CCl}} \quad (2)$$

$$\mu_{\text{CHCl}_3} = 5,1536 Q_{\text{HC}} + 8,0897 Q_{\text{CCl}} \quad (3)$$

$$\mu_{(\text{CH}_3)_2\text{CCl}} = 4,6978 Q_{\text{HC}(1)} + 6,6205 Q_{\text{C}(1)\text{C}(2)} + 8,6454 Q_{\text{C}(2)\text{Cl}} \quad (4)$$

$$\mu_{(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2} = 5,6953 Q_{\text{HC}(1)} + 8,0244 Q_{\text{C}(1)\text{C}(2)} + 9,8463 Q_{\text{C}(2)\text{Cl}} \quad (5)$$

$$\mu_{\text{CH}_3\text{CCl}_3} = 5,2497 Q_{\text{HC}(1)} + 7,4447 Q_{\text{C}(1)\text{C}(2)} + 8,0897 Q_{\text{C}(2)\text{Cl}} \quad (6)$$

wobei die  $Q_{\text{AB}}$ -Werte die berechneten partiellen Bindungspolaritäten sind.

Wenn aus den Beziehungen (1–6) das Glied  $Q_{\text{CCl}}$  ausgedrückt, und der Quotient je zweier Verbindungen gebildet wird, so enthält die neue Beziehung den  $\epsilon_{\text{CCl}}$ -Wert nicht mehr. Zum Beispiel bei den  $\text{CH}_3\text{Cl}$ - und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Molekülen:

$$8,5541 \frac{\delta_{\text{Cl}}^1 - \delta_{\text{C}}^1}{2\epsilon_{\text{CCl}}} = 1,87 - 4,9812 Q_{\text{HC}}^1 \quad (7)$$

$$9,4861 \frac{\delta_{\text{Cl}}^2 - \delta_{\text{C}}^2}{2\epsilon_{\text{CCl}}} = 1,62 - 6,0597 Q_{\text{HC}}^2 \quad (8)$$

wobei die oberen Indexe 1 bzw. 2 die  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Moleküle bezeichnen.

Der Quotient lautet:

$$\frac{8,5541 (\delta_{\text{Cl}}^1 - \delta_{\text{C}}^1)}{9,4861 (\delta_{\text{Cl}}^2 - \delta_{\text{C}}^2)} = \frac{1,87 - 4,9812 Q_{\text{HC}}^1}{1,62 - 6,0597 Q_{\text{HC}}^2} \quad (9)$$

Die Induktivparameter sind richtig, wenn Gleichung (9) befriedigt ist, d. h. wenn die Differenz der zwei Seiten der Gleichung  $\Delta = 0$  ist. Wegen des Meßfehlers der experimentellen Werte ist es zweckmäßig, für mehrere Verbindungen den Quotienten (9) zu bilden und für die Induktivparameter-Bestimmung anzuwenden. Im weiteren wurden die folgenden Quotienten angewandt:

$\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	(Bezeichnung: I/II)
$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$	(Bezeichnung: II/III)
$\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{Cl}$	(Bezeichnung: III/I)
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}/(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$	(Bezeichnung: IV/V)
$(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2/\text{CH}_3\text{CCl}_3$	(Bezeichnung: V/VI)

$\text{CH}_3\text{CCl}_3/(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	(Bezeichnung: VI/IV)
$\text{CH}_3\text{Cl}/(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	(Bezeichnung: I/IV)
$\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$	(Bezeichnung: II/V)
$\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CCl}_3$	(Bezeichnung: III/VI)

Die Durchführung der Variationsrechnungen wird mit der Auswahl der C—Cl-Bindungsparameter für das C—H-Parametersystem  $\delta_{\text{C}}^{\circ} = 0,08$ ,  $\gamma_{\text{H}[\text{C}]} = 0,85$ ,  $\gamma_{\text{C}[\text{H}]} = 0,15$ ,  $\gamma_{\text{C}[\text{C}]} = 0,165$  demonstriert.

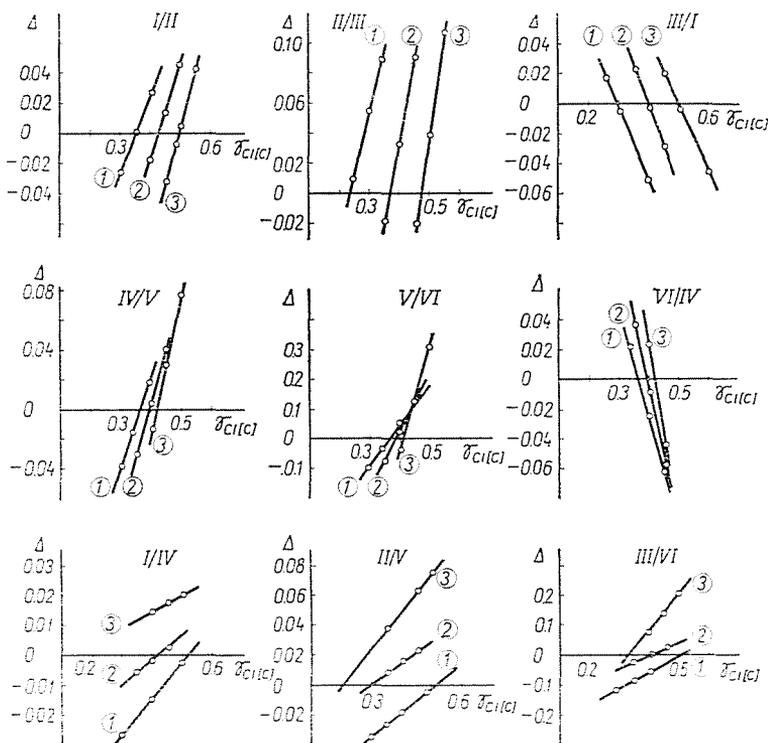


Abb. 1. Korrelationen zwischen den  $\Delta$ - und  $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$ -Werten: 1,  $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]} = 0,18$ , 2,  $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]} = 0,19$ , 3,  $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]} = 0,20$

Erstens wurden die Ladungsverteilungswerte mit den Parameterwerten  $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]} = 0,18-0,20$  bzw.  $\gamma_{\text{C}[\text{C}]} = 0,2-0,5$  berechnet, die voraussichtlich in den geeigneten Bereich fallen [1], dann wurden die Quotienten (9) und die  $\Delta$ -Abweichungen gebildet. In Abb. 1 sind die  $\Delta$ -Abweichungen als Funktion der  $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$ -Werte für alle 9 Variationsfälle angegeben. Zu jedem  $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$ -Wert gehört eine Variationsgerade, welche bei verschiedenen Punkten die  $\gamma_{\text{C}[\text{C}]}$ -

Achse schneidet. Die besten Ergebnisse sind von jenen  $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$ ,  $\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$ -Paaren zu erwarten, welche zu  $\Delta=0$ , d.h. zu den Schnittpunkten der Geraden auf der Abszissenachse gehören. Diese optimalen Paare sind für unser Variationsbeispiel in Tab. II zusammengefaßt. Aus Abb. 1 und Tab. II ist ersichtlich, daß in den verschiedenen Variationsfällen die optimalen Werte verschieden sind.

In der letzten Zeile der Tab. II sind die Mittelwerte der optimalen  $\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$ -Werte angegeben. Von den  $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$ -Werten wurde schließlich jener Wert ausgewählt, bei welchem die Abweichung der optimalen  $\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$ -Werte vom Mittelwert die kleinste war. In unserem Beispiel ist dieser Wert:  $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]} = 0,19$ . Für jedes Verbindungspaar wurden von den zu den  $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]} = 0,19$  Wert gehörigen  $\Delta$ - $\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$ -Geraden die  $\Delta$ -Abweichungen in der Nähe des Mittelwertes abgelesen. Dieses Verfahren ist darum nötig, weil die Größe der  $\Delta$ -Abweichung in zunehmender Entfernung von dem Schnittpunkt mit der Achse auch von der Steilheit der Geraden abhängt. In Tab. III sind die Ergebnisse zusammengestellt. In den ersten drei Spalten befinden sich die von den Diagrammen abgelesenen, in der vierten Spalte die berechneten  $\Delta$ -Werte.

Zuletzt können mit den ermittelten  $\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$ - $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$ -Induktivparametern für die Modellverbindungen Ladungsverteilungswerte berechnet werden, welche miteinander abgestimmten Bindungspolaritätsverhältnissen entsprechen, und vermutlich auch bei anderen Chloralkanmolekül-Rechnungen der chemischen Tendenz entsprechende Ladungsverteilungen ergeben.

Nach der Bestimmung der  $\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$ ,  $\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$ -Induktivparameter wurde der Wert des  $\epsilon_{\text{Cl}}$  eingestellt. Mit den bestimmten Induktivparametern, doch mit

Tabelle II

$\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$ -Variation der Modellverbindungen.  $\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$ -Werte bei  $\Delta = 0$

Bezeichnung	$\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]} = 0,18$	$\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]} = 0,19$	$\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]} = 0,20$
	$\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$	$\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$	$\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$
I/II	0,35	0,425	0,49
II/III	0,235	0,37	0,47
III/I	0,29	0,39	0,49
IV/V	0,365	0,39	0,42
V/VI	0,37	0,39	0,41
VI/IV	0,365	0,39	0,415
I/IV	0,52	0,42	0,15
II/V	0,51	0,30	0,20
III/VI	0,50	0,39	0,33
~	0,39	0,385	0,375

**Tabelle III**  
*Δ-Werte bei der Variation der  $\gamma[\text{C}-\text{Cl}]$ -Bindungsparameter*

<i>Δ-Werte</i>					
$\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$	0,38	0,39	0,40	0,41	0,39
$\gamma_{\text{Cl}[\text{Cl}]}$	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19 berechnet
I/II	− 0,030	− 0,024	− 0,017	− 0,011	− 0,0233
II/III	+ 0,030	+ 0,034	+ 0,037	+ 0,046	+ 0,0239
III/I	+ 0,008	+ 0,002	− 0,004	− 0,008	+ 0,0024
IV/V	− 0,008	0,000	+ 0,040	+ 0,012	− 0,0013
V/VI	− 0,040	0,000	+ 0,040	+ 0,090	− 0,0018
VI/IV	+ 0,009	0,000	− 0,008	− 0,018	+ 0,0011
I/IV	− 0,004	− 0,003	− 0,002	− 0,001	− 0,0028
II/V	+ 0,012	+ 0,014	+ 0,016	+ 0,018	+ 0,0130
III/VI	− 0,005	+ 0,001	+ 0,005	+ 0,015	− 0,0001

**Tabelle IV**  
 *$\epsilon_{\text{CC}}$ -Variation bei den Modellverbindungen ( $1 \text{ D} = 1/3 \cdot 10^{-29} \text{ Cm}$ )*

$\epsilon_{\text{CC}}$		*0,55		0,54		0,53	
Exp. (D)		Ber. (D)	$\Delta(\text{D})$	Ber. (D)	$\Delta(\text{D})$	Ber. (D)	$\Delta(\text{D})$
I	1,87	1,856	− 0,014	1,888	+ 0,018	1,922	+ 0,052
II	1,62	1,582	− 0,038	1,607	− 0,013	1,634	+ 0,014
III	1,04	0,999	− 0,041	1,015	− 0,025	1,031	− 0,009
IV	2,15	2,130	− 0,020	2,164	+ 0,014	2,198	+ 0,048
V	2,27	2,251	− 0,019	2,280	+ 0,010	2,312	+ 0,042
VI	1,755	1,768	+ 0,013	1,785	+ 0,030	1,803	+ 0,048

verschiedenen  $\epsilon_{\text{CCl}}$ -Werten wurde eine neue Variation durchgeführt, es wurden die Dipolmomentenwerte der 6 Modellverbindungen berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen. Aus den  $\epsilon_{\text{CCl}}$ -Werten wurde jener ausgewählt, mit welchem der Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Dipolmomentenwerten der kleinste war. Die  $\epsilon_{\text{CCl}}$ -Variation ist für unser Beispiel in Tab. IV dargestellt.

## 2. Die berechneten Parametersysteme der C—Cl-Bindung

In Tab. V sind die ermittelten Parametersysteme und in Tab. VI die mit den bestimmten Parametersystemen berechneten Ladungsverteilungen und Dipolmomentenwerte der Modellverbindungen zusammengefaßt.

Tabelle V

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

	$\delta_{\text{H}}^{\text{H}}$ Methan	$\delta_{\text{C}}^{\text{C}}$	$\gamma_{\text{C}[\text{H}]}$	$\gamma_{\text{H}[\text{C}]}$	$\gamma_{\text{C}[\text{C}]}$	$\delta_{\text{Cl}}^{\text{Cl}}$	$\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$	$\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$	$\epsilon_{\text{CCl}}$	$\epsilon_{\text{CC}}$
1.	0,012	0,07	0,15	0,83	0,166	0,35	0,2	0,46	0,50	1
2.	0,012	0,07	0,16	0,84	0,173	0,35	0,2	0,48	0,49	1
3.	0,012	0,08	0,15	0,85	0,165	0,4	0,19	0,39	0,54	1
4.	0,012	0,08	0,16	0,87	0,171	0,4	0,19	0,42	0,53	1
5.	0,015	0,07	0,15	0,77	0,172	0,35	0,2	0,45	0,52	1
6.	0,015	0,07	0,16	0,79	0,178	0,35	0,2	0,46	0,50	1
7.	0,015	0,07	0,2	0,87	0,206	0,35	0,21	0,58	0,44	1
8.	0,015	0,08	0,15	0,81	0,168	0,4	0,19	0,37	0,55	1
9.	0,015	0,08	0,16	0,82	0,175	0,4	0,2	0,42	0,54	1
10.	0,012	0,07	0,15	0,83	0,156	0,35	0,18	0,29	0,45	0,75
11.	0,012	0,07	0,16	0,84	0,164	0,35	0,18	0,30	0,43	0,75
12.	0,012	0,08	0,15	0,85	0,155	0,4	0,17	0,22	0,49	0,75
13.	0,012	0,08	0,16	0,87	0,163	0,4	0,18	0,28	0,47	0,75
14.	0,015	0,07	0,15	0,77	0,158	0,35	0,19	0,30	0,46	0,75
15.	0,015	0,07	0,16	0,79	0,165	0,35	0,19	0,32	0,45	0,75
16.	0,015	0,08	0,15	0,81	0,157	0,4	0,18	0,24	0,50	0,75
17.	0,015	0,08	0,16	0,82	0,165	0,4	0,18	0,25	0,48	0,75
18.	0,015	0,08	0,2	0,89	0,198	0,4	0,2	0,45	0,41	0,75

Bei der Auswahl der C—H-Parametersysteme wurden die Schlußfolgerungen der vorigen Mitteilung beachtet, und die ausgewählten C—H-Parametersysteme wurden mit den C—Cl-Bindungsparametern ergänzt. In zwei Fällen, bei den Parametersystemen  $\delta_{\text{C}}^{\text{C}} = 0,07$ ,  $\gamma_{\text{H}[\text{C}]} = 0,77$ ,  $\gamma_{\text{C}[\text{H}]} = 0,15$  und  $\delta_{\text{C}}^{\text{C}} = 0,07$ ,  $\gamma_{\text{H}[\text{C}]} = 0,79$ ,  $\gamma_{\text{C}[\text{H}]} = 0,16$ , wurde eine Ausnahme gemacht. Da die geeignete induktive Tendenz der Chloralkane, zum Beispiel, mit dem ersten Parametersystem nur bei dem Wert  $\gamma_{\text{C}[\text{C}]} = \max 0,17$  erhalten werden kann, der optimale Wert aber 0,172 ist, wurde der Einfluß der Abweichung von 0,002 untersucht. Aus den Ergebniswerten in Tab. VI ist ersichtlich, daß die chemische Tendenz bei den Ladungsverteilungen der  $\text{CH}_3\text{Cl}$ - und  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ -Moleküle in beiden Fällen unrichtig ist, obgleich in beiden Fällen die Abweichung zwischen den berechneten und experimentellen Dipolmomentenwerten relativ klein ist. Es kann daher festgestellt werden, daß die experimentellen Dipolmomentenwerte allein für die Bestimmung von einer die chemische induktive Tendenz sichernden Del Re-Parametersystems nicht geeignet sind.

**Tabelle VI**  
*Berechnete Ladungsverteilungen und Dipolmomentenwerte*  
 ( $1 D = 1/3 \cdot 10^{-29} \text{ cm}$ )

Parametersystem (1)							
	$q_H(1)$	$q_H(2)$	$q_C(1)$	$q_C(2)$	$q_{Cl}$	Dip. mom.- wert (D)	$\Delta(D)$ ber.-exp.
I	0,0223		0,1418		- 0,2086	1,896	+ 0,026
II	0,0315		0,2370		- 0,1500	1,641	- 0,006
III	0,0397		0,2537		- 0,0978	0,996	- 0,044
IV		0,0151	0,1045	- 0,0087	- 0,2144	2,167	+ 0,017
V		0,0171	0,1966	0,0176	- 0,1672	2,296	+ 0,026
VI		0,0193	0,2339	0,0477	- 0,1132	1,803	+ 0,048
VII	0,0219	0,0153	0,1281	- 0,0070	- 0,2108	2,021	+ 0,021
VIII	0,0300	0,0174	0,2149	0,0215	- 0,1594	2,089	+ 0,029
Parametersystem (10)							
I	0,0197		0,1471		- 0,2062	1,862	- 0,008
II	0,0258		0,2480		- 0,1498	1,577	- 0,043
III	0,0306		0,2834		- 0,1047	1,005	- 0,035
IV		0,0142	0,1017	- 0,0055	- 0,2130	2,154	+ 0,004
V		0,0155	0,1988	0,0204	- 0,1662	2,261	- 0,009
VI		0,0168	0,2560	0,0472	- 0,1178	1,767	+ 0,012
VII	0,0194	0,0143	0,1307	- 0,0033	- 0,2091	2,000	0
VIII	0,0248	0,0157	0,2217	0,0244	- 0,1590	2,054	- 0,006
Parametersystem (2)							
I	0,0224		0,1417		- 0,2088	1,898	+ 0,028
II	0,0312		0,2387		- 0,1505	1,617	- 0,003
III	0,0388		0,2610		- 0,0999	1,008	- 0,032
IV		0,0156	0,1077	- 0,0107	- 0,2157	2,176	+ 0,026
V		0,0176	0,2044	0,0143	- 0,1693	2,306	+ 0,036
VI		0,0199	0,2467	0,0427	- 0,1164	1,809	+ 0,054
VII	0,0219	0,0157	0,1293	- 0,0086	- 0,2118	2,029	+ 0,029
VIII	0,0296	0,0179	0,2202	0,0187	- 0,1611	2,098	+ 0,038
Parametersystem (11)							
I	0,0196		0,1487		- 0,2075	1,873	+ 0,003
II	0,0252		0,2516		- 0,1510	1,585	- 0,035
III	0,0294		0,2926		- 0,1074	1,020	- 0,020
IV		0,0146	0,1090	- 0,0081	- 0,2155	2,167	+ 0,017
V		0,0158	0,2116	0,0157	- 0,1690	2,261	- 0,009
VI		0,0171	0,2726	0,0402	- 0,1214	1,753	- 0,002
VII	0,0193	0,0147	0,1342	- 0,0058	- 0,2110	2,012	+ 0,012
VIII	0,0242	0,0160	0,2302	0,0198	- 0,1611	2,054	- 0,006

(Fortsetzung der Tab. VI—(1))

Parametersystem (3)							
	$q_H(1)$	$q_H(2)$	$q_C(1)$	$q_C(2)$	$q_{Cl}$	Dip. mom.- wert (D)	$\Delta$ (D) ber.- exp.
I	0,0215		0,1436		— 0,2082	1,888	+ 0,018
II	0,0292		0,2433		— 0,1508	1,607	— 0,013
III	0,0355		0,2729		— 0,1028	1,015	— 0,025
IV		0,0153	0,1032	— 0,0090	— 0,2137	2,164	+ 0,014
V		0,0169	0,2002	0,0163	— 0,1671	2,280	+ 0,010
VI		0,0187	0,2506	0,0436	— 0,1168	1,785	+ 0,030
VII	0,0212	0,0154	0,1292	— 0,0073	— 0,2105	2,017	+ 0,017
VIII	0,0279	0,0172	0,2203	0,0202	— 0,1600	2,077	+ 0,017

Parametersystem (12)							
	$q_H(1)$	$q_H(2)$	$q_C(1)$	$q_C(2)$	$q_{Cl}$	Dip. mom.- wert (D)	$\Delta$ (D) ber.- exp.
I	0,0191		0,1477		— 0,2051	1,850	— 0,020
II	0,0242		0,2549		— 0,1516	1,585	— 0,035
III	0,0280		0,3046		— 0,1109	1,041	+ 0,001
IV		0,0144	0,1026	— 0,0065	— 0,2122	2,145	— 0,005
V		0,0154	0,2060	0,0184	— 0,1676	2,256	— 0,014
VI		0,0165	0,2767	0,0431	— 0,1231	1,771	+ 0,016
VII	0,0189	0,0144	0,1313	— 0,0042	— 0,2081	1,989	— 0,011
VIII	0,0233	0,0156	0,2287	0,0223	— 0,1605	2,052	— 0,008

Parametersystem (4)							
	$q_H(1)$	$q_H(2)$	$q_C(1)$	$q_C(2)$	$q_{Cl}$	Dip. mom.- wert (D)	$\Delta$ (D) ber.- exp.
I	0,0202		0,1470		— 0,2075	1,876	+ 0,006
II	0,0268		0,2493		— 0,1515	1,600	— 0,020
III	0,0322		0,2862		— 0,1062	1,025	— 0,015
IV		0,0145	0,1106	— 0,0084	— 0,2163	2,172	+ 0,022
V		0,0161	0,2132	0,0161	— 0,1711	2,294	+ 0,024
VI		0,0178	0,2700	0,0426	— 0,1220	1,796	+ 0,041
VII	0,0197	0,0147	0,1334	— 0,0057	— 0,2113	2,017	+ 0,017
VIII	0,0255	0,0164	0,2298	0,0207	— 0,1626	2,085	+ 0,025

Parametersystem (13)							
	$q_H(1)$	$q_H(2)$	$q_C(1)$	$q_C(2)$	$q_{Cl}$	Dip. mom.- wert (D)	$\Delta$ (D) ber.- exp.
I	0,0186		0,1510		— 0,2067	1,861	— 0,009
II	0,0235		0,2514		— 0,1492	1,558	— 0,062
III	0,0271		0,2910		— 0,1060	0,997	— 0,043
IV		0,0138	0,1053	— 0,0036	— 0,2190	2,209	+ 0,059
V		0,0150	0,2052	0,0023	— 0,1707	2,313	+ 0,043
VI		0,0161	0,2670	0,0503	— 0,1219	1,805	+ 0,050
VII	0,0180	0,0140	0,1343	— 0,0004	— 0,2118	2,026	+ 0,026
VIII	0,0222	0,0151	0,2257	0,0269	— 0,1601	2,064	+ 0,004

(Fortsetzung der Tab. VI-(2))

Parametersystem (5)							
	$q_H(1)$	$q_H(2)$	$q_C(1)$	$q_C(2)$	$q_C$	Dip. mom.- wert (D)	$\Delta(D)$ ber.- exp.
I	0,0286		0,1194		- 0,2051	1,897	+ 0,027
II	0,0410		0,2140		- 0,1480	1,652	+ 0,032
III	0,0524		0,2343		- 0,0956	1,043	+ 0,003
IV		0,0200	0,0851	- 0,0205	- 0,2031	2,111	- 0,039
V		0,0226	0,1729	0,0034	- 0,1576	2,251	- 0,019
VI		0,0255	0,2112	0,0305	- 0,1061	1,789	+ 0,034
VII	0,0287	0,0199	0,1083	- 0,0211	- 0,2043	1,992	- 0,008
VIII	0,0398	0,0228	0,1926	0,0057	- 0,1533	2,070	+ 0,010
Parametersystem (14)							
I	0,0263		0,1274		- 0,2063	1,896	+ 0,026
II	0,0356		0,2180		- 0,1446	1,587	- 0,033
III	0,0434		0,2357		- 0,0930	0,976	- 0,064
IV		0,0186	0,0798	- 0,0129	- 0,2084	2,173	+ 0,023
V		0,0205	0,1627	0,0151	- 0,1578	2,284	+ 0,014
VI		0,0224	0,2029	0,0445	- 0,1049	1,798	+ 0,043
VII	0,0262	0,0186	0,1111	- 0,0123	- 0,2072	2,025	+ 0,025
VIII	0,0345	0,0207	0,1889	0,0184	- 0,1519	2,075	+ 0,015
Parametersystem (6)							
I	0,0278		0,1236		- 0,2070	1,909	+ 0,039
II	0,0392		0,2190		- 0,1487	1,648	+ 0,028
III	0,0492		0,2418		- 0,0970	1,038	- 0,002
IV		0,0198	0,0922	- 0,0213	- 0,2068	2,134	- 0,016
V		0,0224	0,1844	0,0014	- 0,1608	2,261	- 0,009
VI		0,0253	0,2250	0,0269	- 0,1092	1,780	+ 0,025
VII	0,0278	0,0198	0,1132	- 0,0213	- 0,2069	2,010	+ 0,010
VIII	0,0378	0,0227	0,2009	0,0041	- 0,1554	2,075	+ 0,015
Parametersystem (15)							
I	0,0256		0,1279		- 0,2047	1,879	+ 0,009
II	0,0341		0,2193		- 0,1437	1,570	- 0,050
III	0,0409		0,2420		- 0,0943	0,974	- 0,066
IV		0,0185	0,0848	- 0,0141	- 0,2090	2,168	+ 0,018
V		0,0203	0,1716	0,0126	- 0,1594	2,275	+ 0,005
VI		0,0222	0,2156	0,0404	- 0,1076	1,784	+ 0,029
VII	0,0254	0,0186	0,1128	- 0,0127	- 0,2065	2,015	+ 0,015
VIII	0,0329	0,0206	0,1940	0,0163	- 0,1524	2,063	+ 0,003

(Fortsetzung der Tab. VI—(3))

Parametersystem (7)							
	q <sub>H(1)</sub>	q <sub>H(2)</sub>	q <sub>C(1)</sub>	q <sub>C(2)</sub>	q <sub>Cl</sub>	Dip. mom.-wert (D)	Δ(D) ber.- exp.
I	0,0262		0,1269		− 0,2055	1,888	+ 0,018
II	0,0345		0,2192		− 0,1441	1,576	− 0,044
III	0,0410		0,2491		− 0,0967	0,994	− 0,046
IV		0,0202	0,1084	− 0,0251	− 0,2152	2,191	+ 0,041
V		0,0229	0,2119	− 0,0057	− 0,1691	2,302	+ 0,032
VI		0,0260	0,2581	0,0160	− 0,1173	1,785	+ 0,030
VII	0,0256	0,0205	0,1201	− 0,0229	− 0,2100	2,035	+ 0,035
VIII	0,0325	0,0235	0,2157	− 0,0014	− 0,1587	2,084	+ 0,024

Parametersystem (8)							
	q <sub>H(1)</sub>	q <sub>H(2)</sub>	q <sub>C(1)</sub>	q <sub>C(2)</sub>	q <sub>Cl</sub>	Dip. mom.-wert (D)	Δ(D) ber.- exp.
I	0,0262		0,1269		− 0,2056	1,889	+ 0,018
II	0,0358		0,2246		− 0,1481	1,622	+ 0,002
III	0,0438		0,2544		− 0,0994	1,030	− 0,010
IV		0,0189	0,0906	− 0,0182	− 0,2058	2,122	− 0,028
V		0,0209	0,1836	0,0053	− 0,1598	2,238	− 0,032
VI		0,0231	0,2318	0,0305	− 0,1105	1,757	+ 0,002
VII	0,0262	0,0189	0,1148	− 0,0182	− 0,2057	1,995	− 0,005
VIII	0,0347	0,0211	0,2031	0,0079	− 0,1546	2,051	− 0,009

Parametersystem (16)							
	q <sub>H(1)</sub>	q <sub>H(2)</sub>	q <sub>C(1)</sub>	q <sub>C(2)</sub>	q <sub>Cl</sub>	Dip. mom.-wert (D)	Δ(D) ber.- exp.
I	0,0244		0,1318		− 0,2050	1,875	+ 0,005
II	0,0317		0,2288		− 0,1461	1,578	− 0,042
III	0,0375		0,2613		− 0,0996	0,999	− 0,041
IV		0,0179	0,0821	− 0,0113	− 0,2089	2,170	+ 0,020
V		0,0194	0,1723	0,0162	− 0,1604	2,286	+ 0,016
VI		0,0209	0,2276	0,0441	− 0,1114	1,805	+ 0,050
VII	0,0242	0,0179	0,1145	− 0,0100	− 0,2066	2,014	+ 0,014
VIII	0,0307	0,0196	0,1989	0,0198	− 0,1541	2,074	+ 0,014

Parametersystem (9)							
	q <sub>H(1)</sub>	q <sub>H(2)</sub>	q <sub>C(1)</sub>	q <sub>C(2)</sub>	q <sub>Cl</sub>	Dip. mom.-wert (D)	Δ(D) ber.- exp.
I	0,0276		0,1232		− 0,2059	1,899	+ 0,029
II	0,0379		0,2123		− 0,1441	1,597	− 0,023
III	0,0467		0,2286		− 0,0918	0,983	− 0,057
IV		0,0197	0,0872	− 0,0183	− 0,2093	2,172	+ 0,022
V		0,0220	0,1737	0,0072	− 0,1601	2,290	+ 0,020
VI		0,0246	0,2096	0,0351	− 0,1062	1,800	+ 0,045
VII	0,0273	0,0198	0,1107	− 0,0173	− 0,2073	2,026	+ 0,020
VIII	0,0364	0,0224	0,1919	0,0108	− 0,1531	2,082	+ 0,022

(Fortsetzung der Tab. VI—(4))

Parametersystem (17)							
	$q_{H(1)}$	$q_{H(2)}$	$q_{C(1)}$	$q_{C(2)}$	$q_{Cl}$	Dip. mom.-wert (D)	$\Delta(D)$ ber.- exp.
I	0,0244		0,1320		- 0,2051	1,876	+ 0,006
II	0,0311		0,2306		- 0,1464	1,577	- 0,043
III	0,0363		0,2683		- 0,1015	1,008	- 0,032
IV		0,0184	0,0879	- 0,0145	- 0,2097	2,168	+ 0,018
V		0,0199	0,1830	0,0108	- 0,1618	2,271	+ 0,001
VI		0,0214	0,2418	0,0360	- 0,1140	1,780	+ 0,025
VII	0,0241	0,0184	0,1165	- 0,0131	- 0,2071	2,014	+ 0,014
VIII	0,0301	0,0201	0,2054	0,0143	- 0,1550	2,061	+ 0,001

Parametersystem (18)							
	$q_{H(1)}$	$q_{H(2)}$	$q_{C(1)}$	$q_{C(2)}$	$q_{Cl}$	Dip. mom.-wert (D)	$\Delta(D)$ ber.- exp.
I	0,0234		0,1322		- 0,2024	1,848	- 0,022
II	0,0284		0,2249		- 0,1409	1,509	- 0,111
III	0,0319		0,2650		- 0,0990	0,965	- 0,075
IV		0,0188	0,1057	- 0,0180	- 0,2206	2,249	+ 0,099
V		0,0205	0,2082	0,0053	- 0,1708	2,334	+ 0,064
VI		0,0223	0,2649	0,0289	- 0,1202	1,802	+ 0,047
VII	0,0227	0,0191	0,1216	- 0,0134	- 0,2109	2,050	+ 0,050
VIII	0,0270	0,0209	0,2159	0,0111	- 0,1584	2,088	+ 0,028

### 3. Auswahl der optimalen Parametersysteme

Mit Hilfe der aufgrund der Modellverbindungen ermittelten Parametersysteme wurden die Ladungsverteilungen der  $CCl_4$ -,  $CH_3CH_2Cl$ - und  $CH_3CHCl_2$ -Moleküle und bei der letzten zwei Verbindungen auch die Dipolmomenten-

**Tabelle VII**  
Berechnete Ladungsverteilungen der Verbindung  $CCl_4$

Parameter-system	$q_C$	$q_{Cl}$	Parameter-system	$q_C$	$q_{Cl}$
1.	0,2038	- 0,0509	10.	0,2713	- 0,0678
2.	0,2226	- 0,0557	11.	0,2907	- 0,0727
3.	0,2485	- 0,0621	12.	0,3149	- 0,0787
4.	0,2749	- 0,0687	13.	0,2899	- 0,0725
5.	0,1893	- 0,0473	14.	0,1971	- 0,0493
6.	0,2038	- 0,0509	15.	0,2138	- 0,0534
7.	0,2358	- 0,0589	16.	0,2476	- 0,0619
8.	0,2307	- 0,0577	17.	0,2642	- 0,0661
9.	0,1874	- 0,0469	18.	0,2744	- 0,0686

werte berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. VI und Tab. VII zusammengefaßt.

Aus den Ergebnissen der Tabelle folgt:

a) Jedes Parametersystem ergibt für die Ladungsverteilung des  $\text{CCl}_4$ -Moleküls einen  $q_{\text{Cl}}$ -Wert um  $-0,06$ .

b) Die  $q_{\text{Cl}}$ -Ladungen entsprechen der chemischen Tendenz.

c) Der  $q_{\text{Cl}}$ -Wert des  $\text{CH}_3\text{Cl}$ -Moleküls liegt in der Nähe des von Sanderson berechneten Wertes  $-0,2$ .

d) Die berechneten Dipolmomentenwerte stimmen mit den experimentellen Werten gut überein.

Bei der Auswahl der optimalen Parametersysteme wurden die folgenden Bedingungen berücksichtigt:

1. Zwischen den  $q_{\text{Cl}}$ -Ladungswerten der  $\text{CH}_3\text{Cl}$ - und  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ -Moleküle soll die Differenz womöglich groß sein.

2. Die Abweichung der berechneten Dipolmomentenwerte von den experimentellen Werten soll womöglich klein sein.

Die erste Bedingung erfüllt sich, wenn die Differenz zwischen dem optimalen  $\gamma_{\text{C}[\text{C}]}$ -Wert des C—H-Parametersystems und dem bei den Chlorverbindungen zulässigen max.  $\gamma_{\text{C}[\text{C}]}$ -Wert groß ist. Die Differenz wächst mit der Zunahme der  $\gamma_{\text{C}[\text{H}]}$ - und  $\delta_{\text{C}}^\circ$ -Werte und mit der Abnahme des  $\gamma_{\text{C}[\text{C}]}$ -Wertes. Die Streuung der Differenz zwischen den berechneten und experimentellen Dipolmomentenwerten nimmt dagegen mit der Abnahme des  $\gamma_{\text{C}[\text{H}]}$ -Wertes ab.

Aufgrund alldessen geben zwei Parametersysteme die besten Ergebnisse und zwar jene, welche auch bei den Alkanen optimal waren. Die zwei optimalen C—H-Parametersysteme sind also durch die C—Cl-Bindungsparameter ergänzt wie folgt:

$\delta_{\text{C}}^\circ$	$\gamma_{\text{H}[\text{C}]}$	$\gamma_{\text{C}[\text{H}]}$	$\gamma_{\text{C}[\text{C}]}$	$\delta_{\text{Cl}}^\circ$	$\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$	$\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$	$\epsilon_{\text{CCl}}$	$\epsilon_{\text{CC}}$
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

### Zusammenfassung

Es wurden die C—Cl-Bindungsparameter der quantenchemischen Methode von Del Re für 19 C—H-Parametersysteme bestimmt. Von den ermittelten Parametersystemen wurden die optimalen ausgewählt, die der chemischen induktiven Tendenz am besten entsprechende Ergebnisse lieferten und wo auch die Abweichung der berechneten Dipolmomentenwerte von den experimentellen Werten die kleinste war. Die Parametersysteme sind die folgenden:

$\delta_{\text{C}}^\circ$	$\gamma_{\text{H}[\text{C}]}$	$\gamma_{\text{C}[\text{H}]}$	$\gamma_{\text{C}[\text{C}]}$	$\delta_{\text{Cl}}^\circ$	$\gamma_{\text{Cl}[\text{C}]}$	$\gamma_{\text{C}[\text{Cl}]}$	$\epsilon_{\text{CCl}}$	$\epsilon_{\text{CC}}$
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

**Literatur**

1. VÁNDORFFY, M. T.—NAGY, J.: *Periodica Polytechn. Chem. Eng.* **23**, 3. (1979)
2. KARPLUS, R.—SHARBANGH, A. H.: *Phys Rev.* **75**, 889, 1449 (1949)
3. OSIPOW, A.—MINKIN, V. I.—GARNOWSKI, A. D.: *Spravotschnik pa dipolnym momentam.* 1971. Moskau.
4. REINHART, P. B.—WILLIAMS, Q.—WEATHERLY, T. L.: *J. Chem. Phys.* **53**, 1418 (1970)
5. MARYOTT, A. A.—HOBBS, M. E.—GROSS, P. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 659 (1941)
6. HOLM, R. H.—MITZLAFT, M. Z.: *Naturforsch.* **23a**, 307 (1968)
7. *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions.* London. The Chemical Society, 1958.

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