

DIE PARAMETER DER QUANTENCHEMISCHEN BERECHNUNGSMETHODE VON DEL RE I.

DIE PARAMETER DER C—H BINDUNG

Von

M. T. VÁNDORFFY und J. NAGY

Technische Universität Budapest, Lehrstuhl für Anorganische Chemie

(Eingegangen am 8. November 1973)

Die parametrische quantenchemische Berechnungsmethode von DEL RE [1] ist besonders für die Berechnung der Ladungsverteilung von σ -Systemen größerer Moleküle geeignet, bei Strukturforschungen solcher größeren Moleküle, wo semiempirische bzw. nichtempirische Berechnungsmethoden wegen der beschränkten Kapazität der Rechenanlagen nicht mehr angewandt werden können und auch Näherungsrechnungen befriedigende Ergebnisse geben. Laut den Erfahrungen besteht eine lineare oder nichtlineare Korrelation zwischen den mit der Del Re-Methode berechneten partiellen Ladungen und den Werten der kernmagnetischen Resonanz verschiedener Atome bzw. den quadrupol-kernmagnetischen Werten [1, 5, 12]. Die originale Methode von Del Re ist aber vor allem für die Berechnung des theoretischen Dipolmomentenwertes geeignet [1, 2, 5]. Es ist auch bekannt, daß fiktive Elektronenenergiewerte ebenfalls in einem gegebenen Parameter-System nach Del Re berechnet werden können, darum wurde in der letzten Zeit auch zwischen diesen Werten und der atomaren Bildungswärmen eine lineare Beziehung gefunden [4].

Die zu den Berechnungen erforderlichen Coulomb- und Resonanz-Integrale sind empirische Parameter, welche mit Hilfe experimenteller Daten (NMR chemische Verschiebungen, Dipolmomentenwerte) ausgewählter einfacher Moleküle bestimmt werden.

Del Re veröffentlichte einige Parameter [1], die bei Berechnungen organischer Moleküle angewandt werden können, und zwar die Parameter der C—H, C—C, C—N, C—O, C—F, N—H, O—H und C—Cl Bindungen. Die Methode wurde mit den Parametern der C—Br und C—I Bindungen von BERTHOD und Mitarbeitern [3], mit den zur Berechnung siliziumorganischer Verbindungen erforderlichen Parametern der C—Si, H—Si, N—Si Bindungen von NAGY und Mitarbeitern [2], mit den zu den zinnorganischen Verbindungen erforderlichen Parametern von GUPTA und MAJEE [4] ergänzt. Die Methode von Del Re wurde auch auf die Ladungsverteilungsberechnungen des σ -Systems solcher Moleküle erstreckt, die π -Elektronensysteme enthalten, und darum wurde es notwendig, die Coulomb-Parameter für Atome in verschiedenen Hybridisationszuständen zu bestimmen [6, 7].

Einige Parameter der als Grundlage geltenden C—H Bindung, wie δ_{H}^0 -Coulomb-, δ_{C}^0 -Coulomb-, ϵ_{CH} -Resonanz-Parameter, wurden bei Del Re als Ausgangsdaten festgelegt, andere Parameter wurden aufgrund der Elektronegativitätswerte bzw. der Bindungsenergiewerte der Atome so ausgewählt, daß die berechneten Ladungsverteilungen die chemische induktive Tendenz der organischen Halogenverbindungen wiedergeben, bzw. daß die berechneten Dipolmomentenwerte mit den experimentellen Werten annähernd übereinstimmen. In der originalen Arbeit von Del Re wurden keine Berechnungen für aliphatische Kohlenwasserstoffe mitgeteilt.

Von NAGY und Mitarbeitern [2], ferner HERNANDO und OLALDE [5] wurde festgestellt, daß sich bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen die mit den von Del Re bestimmten Parametern berechneten Ladungsverteilungswerte nicht der chemischen Tendenz, der induktiven Wirkung der Alkyl-Gruppen entsprechend ändern. Darum wurden die C—H Bindungsparameter modifiziert, und zwar bei NAGY und Mitarbeitern durch die Änderung der induktiven Parameter ($\gamma_{\text{H}[\text{C}]}$, $\gamma_{\text{C}[\text{H}]}$), bei HERNANDO und Mitarbeitern durch die Änderung der δ_{C}^0 -Coulomb-Parameter des Kohlenstoffatoms. Die Ergebnisse der Berechnungen mit den modifizierten Parametern und die partiellen Ladungen des Wasserstoffatoms ergaben mit den experimentellen NMR Proton-Verschiebungssignalen die Korrelation von entsprechender Tendenz.

Die Änderung der Parameter einzelner Bindungen zieht aber auch die Änderung der Parameter der anderen Bindungen nach sich und es stellt sich die Frage, ob für jede Bindung und jedes Molekülsystem ein identisches, allgemeines Bindungsparametersystem gefunden werden kann oder wegen des stark näherungsweise Charakters der Methode für jede einzelne Art der Molekülsysteme andere Parameter-systeme die chemische Tendenz richtig darstellen.

Ein grundlegendes Problem ist ferner, daß die partielle Ladung nur im Falle der π -Bindung das Bindungsdipolmoment angibt, bei den σ -Bindungen setzen sie sich aus mehreren Gliedern zusammen. So zum Beispiel wird das Dipolmoment nach den Näherungsmethoden CNDO und INDO mit der vektoriellen Summierung zweier Teilglieder definiert.

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_{\text{Ladung}} + \bar{\mu}_{\text{Hybr.}} \quad (1)$$

wobei $\bar{\mu}_{\text{Ladung}}$ der Wert des Ladungsverschiebungsteils und $\bar{\mu}_{\text{Hybr.}}$ der Wert des Hybridisationsteils sind. Aus dieser Tatsache folgt, daß die mit der Del Re-Methode berechnete partielle Ladung allein das resultierende Dipolmoment des aus den Bindungen zusammengesetzten Moleküls nicht angeben kann. Wird es dennoch erhalten, dann sind die berechneten partiellen Ladungen nur «fiktive» Werte.

Es ist auch bekannt, daß die prinzipiellen quantenchemischen Berechnungen, SCF—HF (ab initio), die von den partiellen Ladungen von Del Re abweichenden, begründetere partielle Ladungen bzw. Ladungsverteilungen

liefern. Prinzipiell echte partielle Ladungen können nur unter Anwendung guter, auch die Korrelationsenergie berücksichtigender SCF—HF-Näherungsmethoden erwartet werden.

Ganz unabhängig von den quantenchemischen Berechnungen, kann die partielle Ladung aufgrund der Elektronegativitätswerte berechnet werden, z. B. nach der Methode von SANDERSON [8]. Die partiellen Ladungen aufgrund der Elektronegativität und die nach der SCF—HF-Methode berechneten Werte stehen einander nahe, demgegenüber weichen die nach der Del Re-Methode berechneten Werte von den vorigen ab. Daraus folgt, daß zwischen den partiellen Ladungen von Del Re und den echten Ladungen nur höchstens eine lineare oder in schlechterem Fall eine nicht lineare Korrelation besteht. Falls zwischen den echten und den Del Re-schen partiellen Ladungen eine lineare Beziehung mit positivem tg besteht, sind auch die partiellen Ladungen von Del Re nach dem Vergleichsprinzip von KARAPETJANS für verschiedene Korrelationen physikalischer und chemischer Eigenschaften (NMR, QMR) geeignet.

Es scheint aber, unserer Meinung nach, richtiger, das nach prinzipiellen Methoden berechnete partielle Polaritätswertsystem als Grundlage zu wählen und mit Hilfe dieser Werte ein geeignetes Del Re-sches Parametersystem anzugeben. Es ist natürlich nicht zu erwarten, daß die mit den so berechneten partiellen Ladungen erhaltenen Dipolmomentenwerte mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Das Parametersystem kann aber auch auf die experimentellen Dipolmomentenwerte eingestellt werden, in diesem Fall werden fiktive partielle Ladungen erhalten. Falls zwischen den verschiedenen Parametersystemen eine positive lineare Korrelation besteht, hat auch die fiktive partielle Polarität ein gutgewähltes Del Re-sches Parametersystem.

Das Ziel unserer gegenwärtigen und nächsten Arbeiten ist, aufgrund der echten Ladungsverteilung des Methan-Moleküls an aliphatischen organischen Molekülen Berechnungen durchzuführen und den Bereich der Del Re-schen Parametersysteme zu bestimmen, die für die Ladungsverteilung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe die der chemischen Tendenz entsprechenden Ergebnisse liefern. Mit den auf diese Weise ermittelten C—H, C—C Bindungsparametern beabsichtigen wir im weiteren die Parameter der anderen Bindungen zu bestimmen und nach geeigneter Methode von den möglichen Bindungen die optimale auszuwählen.

Die Methode von Del Re und ihre Grundparameter

Für die quantenchemischen Berechnungen mit der bekannten Del Re-Methode [1] sind vier Parameter (je Bindung) und zwar der δ^0 -Coulomb-Parameter, die $\gamma_{A[B]}$ - $\gamma_{B[A]}$ -Induktivparameter und der ε_{AB} -Resonanzparameter zu bestimmen. Mit Hilfe dieser Parameter wird die σ -partielle Ladung eines A-Atoms mit den folgenden Gleichungen berechnet:

$$q_A = \sum Q_{AB}, \quad (2)$$

wobei

$$Q_{AB} = \frac{\delta_B - \delta_A}{2\varepsilon_{AB}} \quad (3)$$

und

$$\delta_A = \delta_A^0 + \sum_B \gamma_{A[B]} \cdot \delta_B. \quad (4)$$

Da die Del Re-Methode — ähnlich der HMO-Methode — eine parametrische Näherungsmethode ist, wurde von ihm als Ausgang die C—H Bindung gewählt. So ist der δ^0 -Coulomb-Parameter des Wasserstoffatoms $\delta_H^0 = 0$, und für den Wert des δ_C^0 -Parameters wurde von Del Re 0,07, von Hernando und Olalde hingegen durch δ_C^0 -Variation 0,099 gewählt. Da nach der oben erwähnten Definition der β_{CH} -Parameter eine Grundgröße ist, gilt $\varepsilon_{CH} = 1,00$. Bei der C—H Bindung können nur die Parameter δ_C^0 und $\gamma_{C[H]}$ bzw. $\gamma_{H[C]}$ variiert werden; die optimale Auswahl derselben ist das Ziel unserer Arbeit.

Untersuchungen der Parameter der C—H Bindung

Für die Untersuchung der Parameter der C—H Bindung ist von den Alkanen das Methanmolekül am besten geeignet, nachdem es nur C—H Bindungen enthält. Bei allen anderen Kohlenwasserstoffen muß auch mit den Parametern der C—C Bindung gerechnet werden ($\gamma_{C[C]}$, ε_{CC}). Es wurden für das Methanmolekül Variationsrechnungen durchgeführt und zwar wurden die q_H Ladungen bei verschiedenen Werten von $\gamma_{C[H]}$ bzw. $\gamma_{H[C]}$ berechnet. In Abb. 1 sind die Ergebnisse der Variationsrechnungen in Form einer Kurvenschar zusammengefaßt, wo bei freigewählten $\gamma_{C[H]}$ Werten die q_H - $\gamma_{H[C]}$ Korrelation dargestellt ist. Die bei den Berechnungen benutzten weiteren Parameter: $\delta_H^0 = 0$, $\delta_C^0 = 0,07$, $\varepsilon_{CH} = 1,00$ wurden konstant gehalten.

Die Gleichungen der Kurvenschar ergeben sich aus den Del Re-schen Beziehungen für das Methanmolekül

$$\delta_H = \gamma_{H[C]} \delta_C \quad (5)$$

$$\delta_C = \delta_C^0 + 4\gamma_{C[H]} \delta_H \quad (6)$$

$$Q_{HC} = q_H = \frac{\delta_C - \delta_H}{2\varepsilon_{CH}}. \quad (7)$$

Nach geeigneten Substitutionen und Umsetzungen erhält man aus diesen Gleichungen, wie der Wert der q_H (Methan)-Ladung von den Parametern der Berechnungsmethode abhängt.

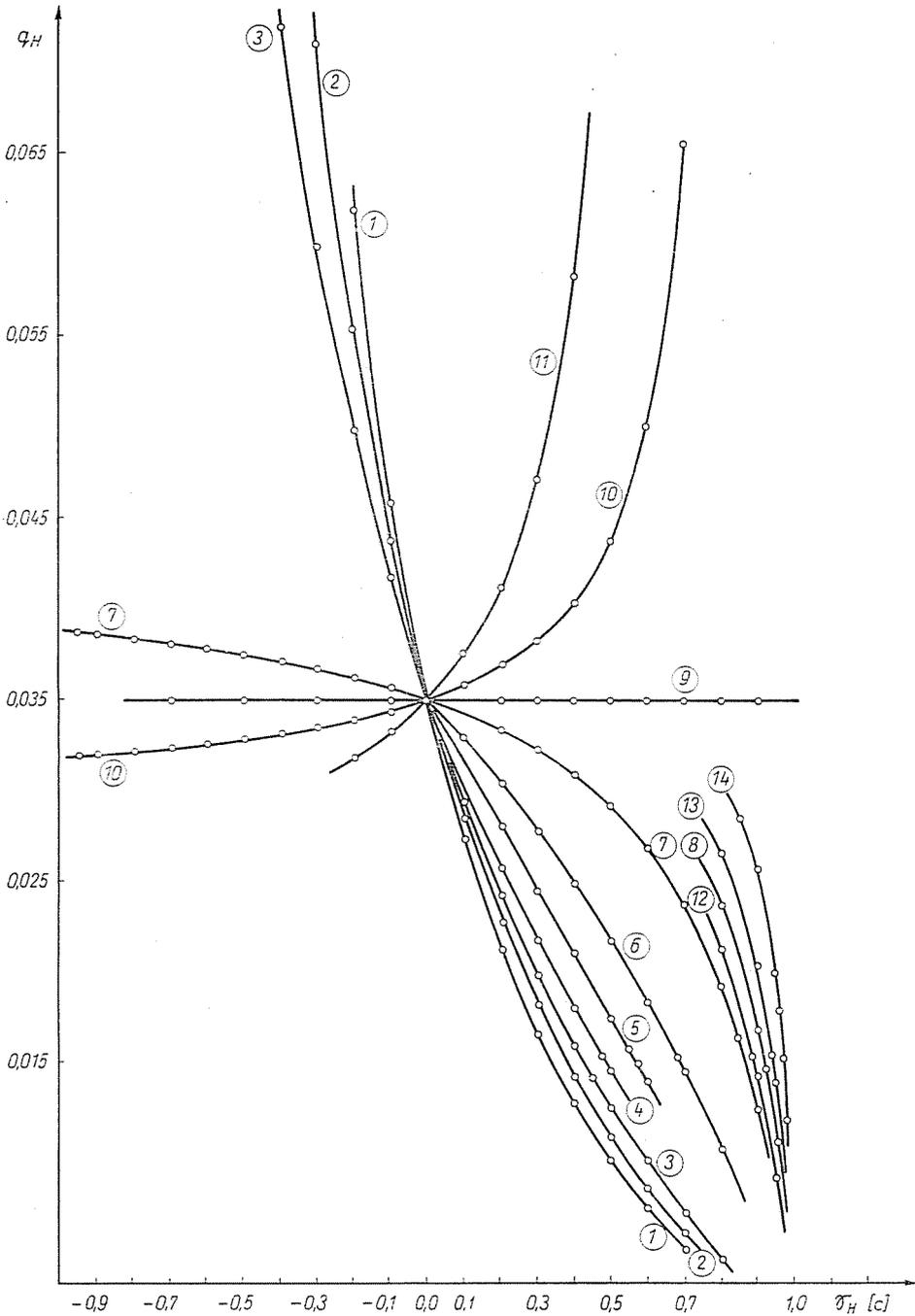


Abb. 1. Korrelation zwischen den berechneten q_H (Methan)-Werten und den $\gamma_{C[H]}$ -Parametern bei verschiedenen $\gamma_{C[H]}$ Werten. 1. $\gamma_{C[H]} = -0,4$; 2. $\gamma_{C[H]} = -0,3$; 3. $\gamma_{C[H]} = -0,2$; 4. $\gamma_{C[H]} = -0,1$; 5. $\gamma_{C[H]} = 0,0$; 6. $\gamma_{C[H]} = 0,1$; 7. $\gamma_{C[H]} = 0,2$; 8. $\gamma_{C[H]} = 0,22$; 9. $\gamma_{C[H]} = 0,25$; 10. $\gamma_{C[H]} = 0,3$; 11. $\gamma_{C[H]} = 0,4$; 12. $\gamma_{C[H]} = 0,21$; 13. $\gamma_{C[H]} = 0,23$; 14. $\gamma_{C[H]} = 0,24$

$$q_H(\text{Methan}) = \frac{\delta_C^0}{2\varepsilon_{CH}} - \frac{(1 - 4\gamma_{C(H)})\gamma_{H(C)}\delta_C^0}{2\varepsilon_{CH}(1 - 4\gamma_{C(H)}\gamma_{H(C)})}. \quad (8)$$

Die erhaltene Gleichung ergibt ein zusammengesetztes Funktionssystem (s. Abb. 1). Dieses Funktionssystem besitzt die folgenden Eigenschaften:

a) Jede Funktion geht, unabhängig von dem Wert von $\gamma_{C(H)}$, durch den mit $\gamma_{H(C)} = 0$ und $q_H = \frac{1}{2} \delta_C^0$ definierten Punkt durch.

b) Bei der Änderung von δ_C^0 verschiebt sich der Knotenpunkt den größeren oder kleineren q_H -Werten zu.

c) Bei $\gamma_{C(H)} = 0,25$ ist für jeden $\gamma_{H(C)}$ -Wert $q_H = 0,035$, d. h. $\frac{1}{2} \delta_C^0$.

d) Bei $\gamma_{C(C)}$ -Werten über $\gamma_{C(H)} = 0,25$, liegen die Kurven im Bereich über dem Wert $q_H = +0,035$ (wenn $\gamma_{H(C)}$ positiv ist), bei kleineren $\gamma_{C(H)}$ -Werten im Bereich unterhalb des erwähnten Wertes.

e) Aus der Beziehung kann weiterhin festgestellt werden, daß $\gamma_{H(C)} = 1$ in jedem Falle $q_H = 0$ ergibt, die Funktionen haben an dieser Stelle eine Unterbrechung, im positiven $\gamma_{H(C)}$ -Bereich streben sie gegen diesen Grenzwert.

So wohl aus Abb. 1, wie aus Gleichung (8) können zu beliebigen Methan- q_H -Werten optimale $\gamma_{H(C)}$ und $\gamma_{C(C)}$ -Paare bestimmt werden bzw. umgekehrt, in Kenntnis letzterer können beliebige q_H -Werte berechnet werden.

Wie es schon im vorangehenden dargelegt wurde, ist es zweckmäßig, bei Kohlenwasserstoffen die echte partielle Ladungsbasis zu wählen. Die Berechnungen von SANDERSON [8] aufgrund der Elektronegativitäten führten zum Wert $q_H(\text{Methan}) = +0,012$, WHITEHEAD und Mitarbeiter erhielten mit der Methode von GLOBE [9] $q_H(\text{Methan}) = 0,015$. Von KAPUY [10] wurde mit Hilfe einer Populationsanalyse nach Mulliken auch der niedrige Wert $q_H(\text{Methan}) = 0,019$ erhalten.

Aufgrund der vorigen Ausführungen wurden zur Basis der weiteren Berechnungen als Variationsgrundmöglichkeiten die wahrscheinlichsten Werte 0,012 und 0,015 für die $q_H(\text{Methan})$ -Ladung gewählt, jedoch wurden in einigen Fällen die Untersuchungen auch auf $q_H(\text{Methan}) = 0,02$ erstreckt.

In Tab. I sind die bei verschiedenen δ_C^0 bzw. $q_H(\text{Methan})$ -Werten ermittelten optimalen $\gamma_{C(H)}$ -Werte zusammengestellt. Bei der Wahl der $\gamma_{C(H)}$, $\gamma_{H(C)}$ -Werte wurde neben dem bisher Gesagten auch für wichtig gehalten, daß die γ -Werte zwischen 0 und 1 fallen [1, 11]. Bei den Variationen liegen die Werte von $\gamma_{C(C)}$ bzw. $\gamma_{H(C)}$ also zwischen -1 und $+1$.

Bei den Variationen der δ_C^0 -Werte wurde zur Bestimmung des Einflusses bzw. der Tendenz der Änderung für ausreichend gehalten, von dem von Del Re empfohlenen Wert $\delta_C^0 = 0,07$ nur wenig abzuweichen.

Aus der Kurvenschar ist es ersichtlich, daß zu dem von Del Re ursprünglich gewählten $\gamma_{C(H)} = 0,3$ im Bereich 0 bis $+1$ kein $\gamma_{H(C)}$ -Wert zu finden ist,

Tabelle I

Berechnete $\gamma_{\text{H[C]}}$ -Werte bei festgesetzten $\gamma_{\text{C[H]}}/q_{\text{H}}$ (Metan) und $\delta_{\text{C}}^{\text{e}}$ -Werten

$\gamma_{\text{H[C]}}$	$\gamma_{\text{C[H]}}$	-0,2	-0,1	0,1	0,15	0,2	0,23	q_{H}	$\delta_{\text{C}}^{\text{e}}$
	0,45	0,52	0,71	0,79	0,88	0,95	+ 0,012	0,06	
	0,52	0,58	0,76	0,83	0,91	0,96		0,07	
	0,57	0,63	0,80	0,85	0,92	0,97		0,08	
	0,27	0,32	0,53	0,63	0,77	0,895	+ 0,015	0,05	
	0,36	0,42	0,62	0,71	0,83	0,93		0,06	
	0,43	0,49	0,70	0,77	0,87	0,94		0,07	
	0,48	0,54	0,74	0,81	0,89	0,95		0,08	
	0,53	0,59	0,77	0,83	0,91	0,96		0,09	
	0,29	0,34	0,53	0,65	0,76	0,90	+ 0,020	0,07	

Tabelle II

Berechnete Ladungsverteilungswerte mit dem originalen Parametersystem von Del Re
($\gamma_{\text{C[H]}} = 0,3$; $\gamma_{\text{H[C]}} = 0,4$; $\gamma_{\text{CC}} = 0,1$; $\delta^{\text{e}} = 0,07$; $\epsilon_{\text{CH}} = 1,00$; $\epsilon_{\text{CC}} = 1,00$)

	Bezeichnung	q_{H}^1	q_{H}^2	q_{C}^1	q_{C}^2	$Q_{\text{C}}^1 \text{C}^2$
CH_4	I	0,0404		-0,1615		
CH_3CH_3	II	0,0389		-0,1167		
$\overset{1}{\text{CH}_3}\overset{2}{\text{CH}_2}\text{CH}_3$	III	0,0387	0,0378	-0,1177	-0,0726	-0,0015
$\overset{1}{\text{CH}_3}\overset{2}{\text{CH}_2}\overset{3}{\text{CH}_2}\overset{4}{\text{CH}_3}$	IV	0,0387	0,0377	-0,1178	-0,0737	-0,0017
$\overset{1}{\text{CH}_3}\overset{2}{\text{CH}_2}\overset{3}{\text{CH}_2}\overset{4}{\text{CH}_2}\overset{5}{\text{CH}_3}$	V	0,0387	0,0377	-0,1178	-0,0738	-0,0017
$(\overset{1}{\text{CH}_3})_3\overset{2}{\text{CH}}$	VI	0,0386	0,0370	-0,1184	-0,0291	-0,0026
$(\overset{1}{\text{CH}_3})_2\overset{2}{\text{CH}}\overset{3}{\text{CH}}(\overset{4}{\text{CH}_3})_2$	VII	0,0386	0,0386	-0,1186	-0,0310	-0,0029
C_6H_{12}	VIII		0,0375		-0,0750	
$(\overset{1}{\text{CH}_3})_4\overset{2}{\text{C}}$	IX	0,0385		-0,1190	+ 0,0140	-0,0035

Berechneter Dipolmomentenwert

Propan 0,0137

i-Butan 0,0067

der ein niedriges Ergebnis um 0,01 q_{H} (Methan) gewährleisten könnte. Ein solcher Wert kann nur zwischen $\gamma_{\text{H}[\text{C}]} = 1,1$ und 1,2 erreicht werden, nachdem jedoch Del Re die Ladungen notwendigerweise zu 0,03—0,04 wählte, paßt sich diesen der Wert $\gamma_{\text{H}[\text{C}]} = 0,4$ schon gut an.

Es kann auch festgestellt werden, daß das von NAGY und Mitarbeitern vorgeschlagene Wertpaar $\gamma_{\text{H}[\text{C}]} = 0,4$ und $\gamma_{\text{C}[\text{H}]} = -0,2$ ein gutes Ergebnis gewährleistendes Parameterpaar ist.

Rechenergebnisse für Alkane

Aus den Werten in Abb. 1 und Tab. I folgt, daß auch, wenn die Ladung des Wasserstoffatoms im Methan zu 0,012; 0,015 oder 0,02 festgesetzt wird, zwischen gewissen Grenzen beliebige $\gamma_{\text{H}[\text{C}]}$ - $\gamma_{\text{C}[\text{H}]}$ -Wertpaare gewählt werden können, von den zahlreichen Möglichkeiten ist es zweckmäßig jenes $\gamma_{\text{H}[\text{C}]}$ - $\gamma_{\text{C}[\text{H}]}$ -Wertpaar zu wählen, das für Verbindungen, die neben C—H Bindung auch andere Bindungen enthalten, geeignete Ergebnisse der partiellen Ladungen liefert. Von den Alkanen, Alkyl-Halogenen und substituierten Silanen, welche

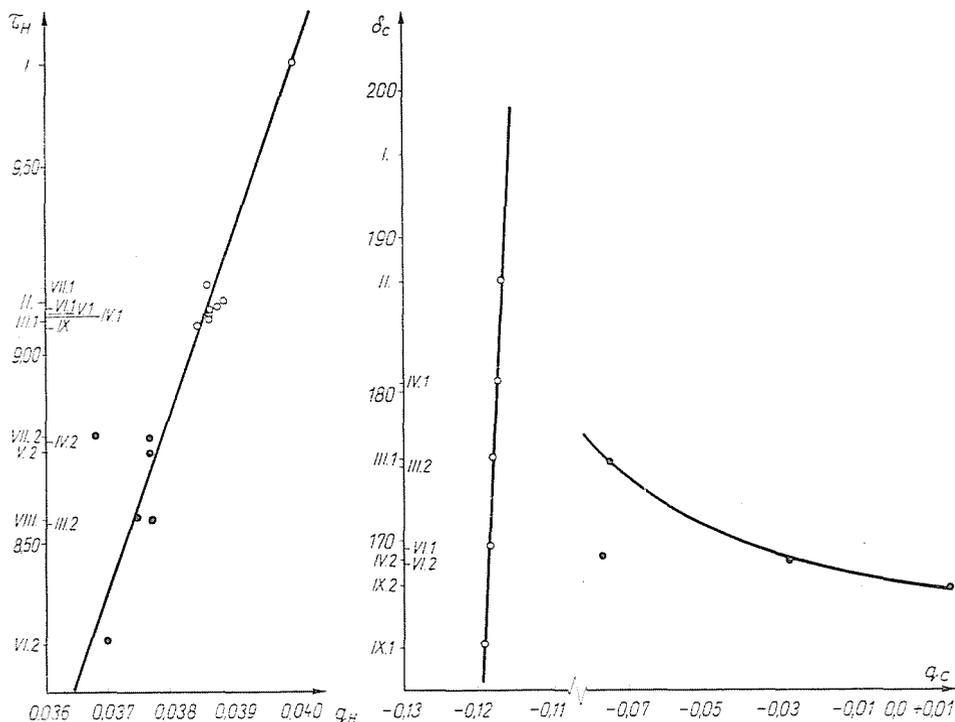


Abb. 2. Korrelation zwischen den mit den originalen Parametern von Del Re berechneten q_{H} -bzw. q_{C} -Werten und den experimentellen chemischen Verschiebungen NMR τ_{H} bzw. δ_{C}^{13} ($\gamma_{\text{C}[\text{H}]} = 0,3$; $\gamma_{\text{H}[\text{C}]} = 0,4$; $\gamma_{\text{CC}} = 0,1$ $\delta_{\text{C}}^{\text{C}} = 0,07$; $\epsilon_{\text{CH}} = 1,00$; $\epsilon_{\text{CC}} = 1,00$)
Bezeichnungen: $\circ = q(\text{CH}_3)$; $\bullet = q(\text{CH}_2, \text{CH}, \text{C})$

auch C—H Bindungen enthalten, liefern von den in Tab. I zusammengefaßten $\gamma_{\text{C[H]}}$, $\gamma_{\text{H[C]}}$, Wertpaaren bei festgesetztem optimalem q_{H} (Methan) = 0,012 Wert die Parameter $\gamma_{\text{C[H]}} = 0,15$; $\gamma_{\text{H[C]}} = 0,83$ und $\delta_{\text{C}}^0 = 0,07$ bzw. 0,08 die besten Ergebnisse. Ihre Bestimmung soll in der nächsten Mitteilung ausführlich veröffentlicht werden.

In Abb. 2 ist die Korrelation zwischen den mit den originalen Del Rechen Parametern berechneten partiellen Ladungen q_{H} bzw. q_{C} und den chemischen Verschiebungen ${}^1\text{H-NMR}\tau_{\text{H}}$ bzw. $\delta_{\text{C}^{13}}$ dargestellt. Die in den Abbildungen angewandten Bezeichnung der einzelnen Atome der Verbindungen mit den Werten der berechneten partiellen Ladungen und Bindungspolaritäten und die Dipolmomente sind in Tab. II enthalten. Die zu den Korrelationen verwendeten experimentellen ${}^1\text{H-NMR}\tau_{\text{H}}$ und $\delta_{\text{C}^{13}}$ chemischen Verschiebungen sind der Literatur [13] entnommen. Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, sind die Richtungstangenten der Geraden von entgegengesetzter Richtung als nach der chemischen Tendenz, aufgrund der in der Reihe der Alkanen bekannten induktiven Effekte zu erwarten wäre. Obwohl Del Re seine Parameter aufgrund des Dipolmoments bestimmte, weichen in der Alkan-Reihe die berechneten Werte von den experimentellen Werten ab (Propan 0,083 D, i-Butan 0,132 D [14, 15]).

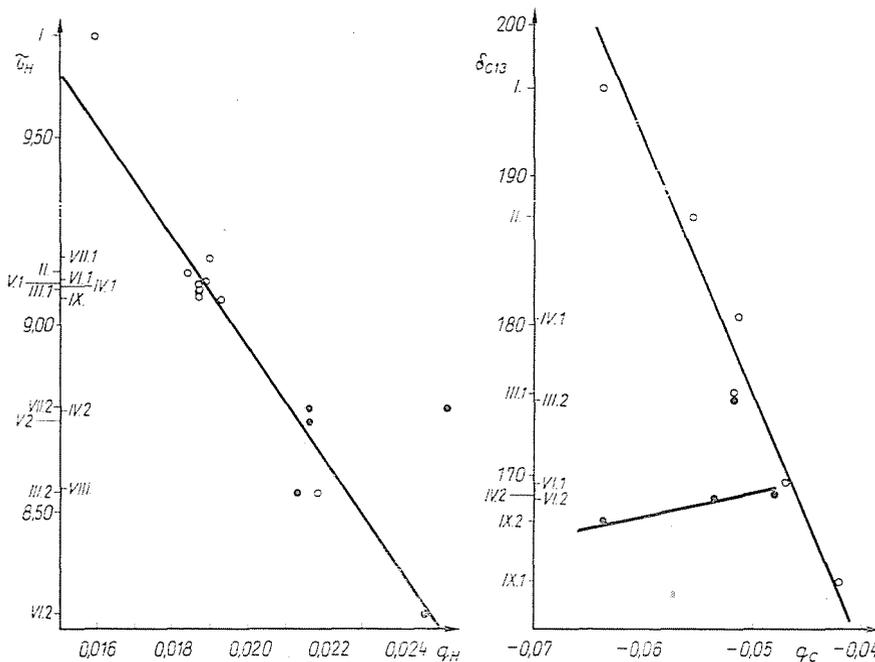


Abb. 3. Korrelation zwischen den mit dem Parametersystem von J. Nagy berechneten q_{H} - bzw. q_{C} -Werten und den experimentellen chemischen Verschiebungen ${}^1\text{H-NMR}\tau_{\text{H}}$ bzw. $\delta_{\text{C}^{13}}$ ($\gamma_{\text{C[H]}} = -0.2$; $\gamma_{\text{H[C]}} = 0.4$; $\gamma_{\text{CC}} = 0.1$ $\delta_{\text{C}} = 0.07$ $\epsilon_{\text{CH}} = 1.00$ $\epsilon_{\text{CC}} = 1.00$)
Bezeichnungen: o = q (CH_3); • = q (CH_2 , CH, C)

In Abb. 3 ist die Korrelation zwischen den mit den Parametern von NAGY berechneten q_H -bzw. q_C -Werten der Alkane und den experimentellen NMR τ_H bzw. $\delta_{C^{13}}$ chemischen Verschiebungen dargestellt.

Tab. III enthält die berechneten partiellen Ladungen, Bindungspolaritäten und Dipolmomentenwerte. Aus der Abbildung ist es ersichtlich, daß die Tendenz der q_H - τ_H -Korrelation der Ladungen der Kohlenstoffatome der

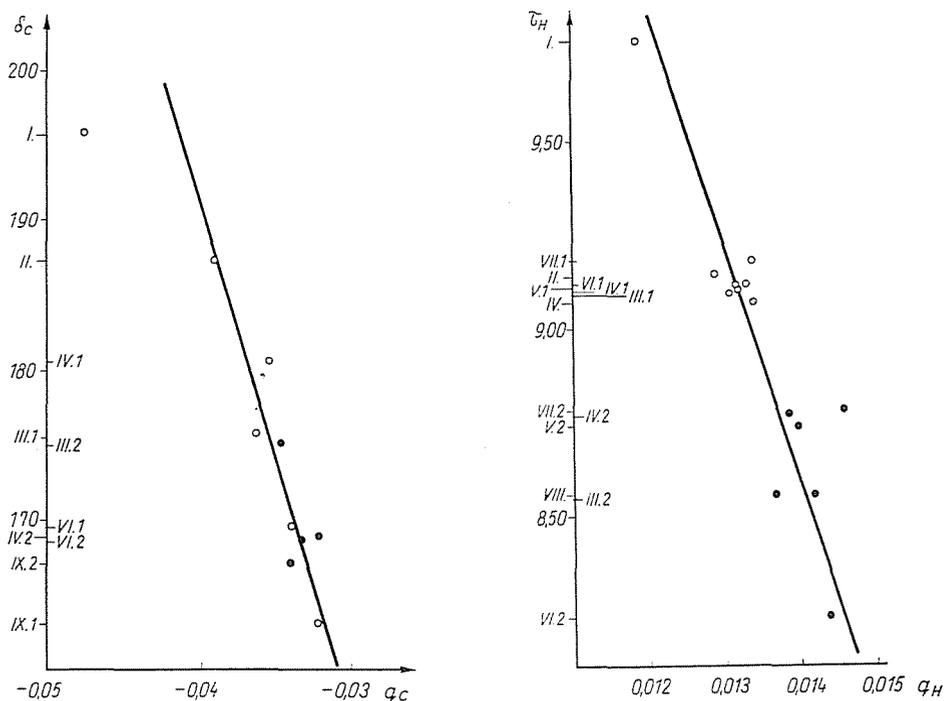


Abb. 4. Korrelation zwischen den mit dem für optimal befundenen Parametersystem berechneten q_H -bzw. q_C -Werten und den experimentellen chemischen Verschiebungen NMR τ_H bzw. $\delta_{C^{13}}$

($\gamma_{C[H]} = 0,15$; $\gamma_{H[C]} = 0,83$; $\gamma_{CC} = 0,166$; $\delta_C^0 = 0,07$ $\epsilon_{CH} = 1,00$ $\epsilon_{CC} = 1,00$)

Bezeichnungen: $\circ \equiv p$ (CH_3); $\bullet \equiv p$ (CH_2 , CH , C)

Methylgruppen, der Korrelation $q_C(CH_3)$ - $\delta_{C^{13}}$, der aufgrund induktiver Effekte erwarteten chemischen Tendenz entspricht, die Korrelation der Ladungen der inneren Kohlenstoffatome der Moleküle, die Korrelation $q_C(CH, CH, C)$ - $\delta_{C^{13}}$, ist der erwarteten Tendenz entgegengesetzt.

Schließlich ist in Abb. 4 die Korrelation zwischen den mit den von uns als die beste erachteten Parametern [$\gamma_{C[H]} = 0,15$; $\gamma_{H[C]} = 0,83$; $\gamma_{CC} = 0,166$; $\delta_C^0 = 0,07$. $\epsilon_{CH} = 1,00$; $\epsilon_{CC} = 1,00$] berechneten Ladungen und der 1H -NMR τ_H bzw. $\delta_{C^{13}}$ chemischen Verschiebungen dargestellt. Die berechneten partiellen Ladungen, Bindungspolaritäten und Dipolmomentenwerte sind in Tab. IV zu-

Tabelle III

Berechnete Ladungsverteilungswerte mit dem Parametersystem von J. Nagy
 ($\gamma_{\text{C[H]}} = -0,2$; $\gamma_{\text{H[C]}} = 0,4$; $\gamma_{\text{CC}} = 0,1$; $\delta_{\text{C}}^{\text{C}} = 0,07$; $\epsilon_{\text{CH}} = 1,00$; $\epsilon_{\text{CC}} = 1,00$)

	Bezeichnung	q_{H^1}	q_{H^2}	q_{C^1}	q_{C^2}	$Q_{\text{C}^1\text{C}^2}$
CH_4	I	0,0159		-0,0636		
CH_3CH_3	II	0,0184		-0,0553		
$\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3\overset{2}{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$	III	0,0187	0,0213	-0,0515	-0,0515	0,0044
$\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3\overset{2}{\text{C}}\text{H}_2\overset{3}{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$	IV	0,0187	0,0216	-0,0512	-0,0480	0,0048
$\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3\overset{2}{\text{C}}\text{H}_2\overset{3}{\text{C}}\text{H}_2\overset{4}{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$	V	0,0187	0,0216	-0,0512	-0,0477	0,0049
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	VI	0,0189	0,0247	-0,0472	-0,0536	0,0096
$(\text{CH}_3)_2\overset{1}{\text{C}}\text{H}\overset{2}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$	VII	0,0190	0,0253	-0,0464	-0,0464	0,0105
C_6H_{12}	VIII		0,0219		-0,0438	
$(\text{CH}_3)_4\overset{1}{\text{C}}$	IX	0,0193		-0,0420	-0,0630	0,0158
Berechneter Dipolmomentenwert:				Propan	0,0173 D	
				i-Butan	0,0360 D	

Tabelle IV

Berechnete Ladungsverteilungswerte mit dem für optimal gefundenen Parameter-system
 ($\gamma_{\text{C[H]}} = 0,15$; $\gamma_{\text{H[C]}} = 0,83$; $\gamma_{\text{CC}} = 0,166$; $\delta_{\text{C}}^{\text{C}} = 0,07$; $\epsilon_{\text{CH}} = 1,00$; $\epsilon_{\text{CC}} = 1,00$)

	Bezeichnung	q_{H^1}	q_{H^2}	q_{C^1}	q_{C^2}	$Q_{\text{C}^1\text{C}^2}$
CH_4	I	0,0119		-0,0474		
CH_3CH_3	II	0,0129		-0,0388		
$\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3\overset{2}{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$	III	0,0131	0,0137	-0,0359	-0,0345	0,0035
$\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3\overset{2}{\text{C}}\text{H}_2\overset{3}{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$	IV	0,0132	0,0139	-0,0353	-0,0321	0,0043
$\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3\overset{2}{\text{C}}\text{H}_2\overset{3}{\text{C}}\text{H}_2\overset{4}{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$	V	0,0132	0,0140	-0,0351	-0,0316	0,0045
$(\text{CH}_3)_3\overset{1}{\text{C}}\text{H}$	VI	0,0133	0,0144	-0,0337	-0,0331	0,0062
$(\text{CH}_3)_2\overset{1}{\text{C}}\text{H}\overset{2}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$	VII	0,0134	0,0146	-0,0327	-0,0296	0,0075
C_6H_{12}	VIII		0,0142		-0,0284	
$(\text{CH}_3)_4\overset{1}{\text{C}}$	IX	0,0134		-0,0319	-0,0338	0,0084
Berechneter Dipolmomentenwert				Propan	0,0281	
				i-Butan	0,0376	

sammengefaßt. Aus Abb. 4 ist es ersichtlich, daß sowohl die Korrelation $q_H - \tau_H$ wie auch die Korrelation $q_C(\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}, \text{C}) - \delta_{C^{13}}$ der chemischen Tendenz entsprechen.

Die Dipolmomentenwerte weichen auch hier von den experimentellen Werten ab, jedoch wurde — wie es im vorhergehenden auseinandergesetzt wurde — das Parametersystem aufgrund der echten Ladungen des Methan-Moleküls bestimmt, so können die berechneten Dipolmomentenwerte mit den experimentellen Werten nicht übereinstimmen.

Zusammenfassung

Es wurden die C-H Bindungsparameter der parametrischen quantenchemischen Berechnungsmethode von Del Re auf Grund der prinzipiell bestimmaren Ladungsverteilung des Methans untersucht.

Es wurde der Bereich der Parametersysteme angegeben, welche für die q_H Ladung des Methan-Moleküls die wahrscheinlichsten Werte 0,012, 0,015 bzw. 0,02 liefern. Mit den unter den möglichen Parametersystemen für optimal gefundenen $\gamma_{C|H} = 0,15$ Werten wurden die Ladungsverteilungswerte der Alkane berechnet.

Literatur

1. G. DEL RE: J. Chem. Soc. 1958, 4031—4040
2. J. NAGY, P. HENCSEI, J. RÉFFY: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 65, 51—57 (1970)
3. H. BERTHOD, CL. GIESSNER-PRETTRE, A. PULLMANN: Theor. Chim. Acta 8, 212—222 (1967)
4. R. GUPTA, B. MAJEE: J. Organomet. Chem. 29, 419—425 (1971)
5. J. M. HERNANDO, A. OLALDE: Anales de Quimica 45, 311—318 (1969)
6. H. BERTHOD, A. PULLMANN: J. Chim. Physique 62, 942 (1965)
7. M. T. VÁNDORFFY: Periodica Polytechnica 16, 139 (1972)
8. R. T. SANDERSON: Inorganic Chemistry, New York, Reinhold Publ. Co. 1967.
9. M. A. WHITEHEAD, N. C. BAIRD, M. KAPLANSKY: Theoret. Chim. Acta 3, 135 (1965)
10. KAPUY M.: Molekulák elektronszerkezetének kvantummechanikai vizsgálata. Bp. MKE, 1969.
11. WHELAND, PAULING: J. Amer. Chem. Soc. 1935, 57, 2086
12. P. LAZARETTI, F. TADDEI: Org. Magn. Res. 3, 113—125 (1971)
13. H. SUHR: Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie. Berlin, Springer Verlag, 1965.
14. R. D. LIDE: J. Chem. Phys. 33, 1514 (1960)
15. R. D. LIDE, D. E. MANN: J. Chem. Phys. 29, 914 (1958)

Dr. József NAGY

Dr. Mária T. VÁNDORFFY

} H-1521 Budapest