

NEUE METHODE ZUR BESTIMMUNG DES δ° PARAMETERS DER QUANTENCHEMISCHEN Del Re RECHNUNGEN

Von

M. T. VÁNDORFFY

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 29. Juli 1971)

Vorgelegt von Dr. J. NAGY

Die parametrische quantenchemische Del Re Rechnungsmethode [1] wird mit gutem Erfolg für die σ -System-Rechnungen größerer Moleküle verwendet. Bei gutgewählten Parametern werden mit den experimentellen Daten übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Die Berechnungen sind nicht nur bei den Ladungsverteilungs- und Dipolrechnungen größerer Moleküle erfolgreich, sondern es wurde auch in neuerer Zeit eine gute Korrelation zwischen den berechneten Elektronenenergien und der atomaren Bildungswärme gefunden [2].

Die Rechnungen werden, wie bekannt, mit vier Parametern durchgeführt [1]. Diese sind der δ° -Coulomb-Parameter, die Induktiv-Parameter $\gamma_{A(B)}$ und $\gamma_{B(A)}$ und ϵ_{AB} , der Resonanz-Parameter der Bindung.

Für die Bestimmung des δ° Coulomb-Parameters wurde von DEL RE [1] die folgende Gleichung empfohlen:

$$\delta_x^\circ = K \frac{X_X - X_H}{X_H} \quad (1)$$

wobei X_X die Elektronegativität des Elements,

X_H die des Wasserstoffs und

K eine Konstante ist.

Der Wert der Konstante wurde von DEL RE durch die Wahl des Wertes des Parameters ϵ_{CH} zur Einheit und mit Hilfe von experimentellen Dipolmomentenwerten bestimmt. Nachfolgend wurden die mit der ermittelten Konstante berechneten δ° Werte nötigenfalls so geändert, daß die berechneten Ergebnisse mit den experimentellen übereinstimmen. Der Wert δ_H° wurde gleich 0 gewählt. Die Berechnungen von δ° wurden mit den Grundzustands-Elektronegativitätswerten der Elemente durchgeführt, doch weder der Wert der Konstante, noch die angewandten Elektronegativitätswerte wurden mit-

geteilt. Mit der Gleichung (1) wurde auch der Wert δ_{Si}° von NAGY und Mitarbeitern [3] bestimmt.

Bei den Berechnungen von Verbindungen, die auch π -Systeme enthalten, wurde der Anspruch gestellt, den Wert δ_C° für den $C(sp^2)$ Hybridisationszustand zu bestimmen. Mit dem Wert $\delta_C^{\circ} = 0,07$ werden nämlich Verbindungen im $C(sp^3)$ Hybridisationszustand berechnet. BERTHOD und PULLMANN [4, 5] empfehlen eine graphische Methode für die Bestimmung der δ° -Werte für Elemente in verschiedenem Hybridisationszustand. Es wurde gezeigt, daß zwischen der Hybrid-Orbitalelektronegativität und dem δ° -Parameter eine lineare Korrelation besteht, und mit Hilfe der graphischen Methode mit bekannten Orbitalelektronegativitäten die δ° -Werte bestimmt werden können. Die Werte der δ° -Parameter in Zusammenhang mit den Orbitalelektronegativitäten streuen sich um eine Gerade. Eine Ausnahme bilden nur die Halogene [5], deren Elektronegativitäts- δ° -Parameter-Wertpunkte eine andere Gerade definieren.

Eine bessere Korrelation zwischen den δ° und den Orbitalelektronegativitäten wird jedoch unter der Voraussetzung erzielt, daß der δ° -Coulomb-Parameter dem Elektronegativitätsanteil proportional sei, d. h.

$$\delta_x^{\circ} = K \frac{X_X - X_H}{X_X + X_H} \quad (2)$$

Das Bezugsэлемент ist, wie vorher, der Wasserstoff, $\delta_H^{\circ} = 0$. Der Wert der Konstante K beträgt 1,216, u. zw. auf der Grundlage, daß der Parameter $\delta_C^{\circ}(sp^3)$ (wie auch bei anderen Verfassern) zu 0,07 gewählt wird.

Die Bestimmung der δ° -Parameter mit Hilfe der Elektronegativitätsanteils ergibt, daß die δ° -Berechnungen für alle Elemente, so auch für die Halogene, mit derselben Konstante durchgeführt werden können. In der Tabelle wurden die Werte der mit der neuen Methode berechneten δ° -Parameter und die Werte von anderen Verfassern zusammengefaßt. Die verwendeten Orbitalelektronegativitätswerte wurden aus der Mitteilung von HINZE und JAFFE [6] genommen. Auch BERTHOD und PULLMANN [4, 5] rechneten mit diesen Werten.

Die Bestimmung der δ° Halogenwerte wurde ähnlich wie bei den anderen Elementen, mit den Hybridisationszustands-Orbitalelektronegativitäten durchgeführt. In der Tabelle von HINZE und JAFFÉ [6] liegen keine Orbitalelektro-negativitätswerte für F und Cl (sp^3)-Hybridisationszustand vor, so wurden auch von BERTHOD und Mitarbeitern die Grundzustandswerte bei den Berechnungen verwendet. Neulich berechnete PONGOR [7] mit Hilfe der Methode von HINZE und JAFFÉ die Orbitalelektro-negativitätswerte für den sp^3 Hybridisationszustand des F und Cl Atoms. Mit diesen wurden die $\delta_F^{\circ}(sp^3)$ und $\delta_{Cl}^{\circ}(sp^3)$ Parameterwerte nach Gleichung (2) berechnet. Die, nach der neuen

Methode berechneten Werte stimmen mit den Werten anderer Verfasser gut überein.

Tabelle 1

	X [6], *[*]	δ°		
		nach (2)	andere Methoden	
H	2,21	0	0	[1] [5]
C	2,48 (tetetete)	0,07	0,07	[1] [5]
C	2,75 (trtrtr τ)	0,13	0,12	[5]
N	3,68 (te ² tetete)	0,30	0,24	[1] [5]
	3,94 (trtrtr τ^2)	0,34	0,30	[5]
	4,13 (tr ² trtr τ)	0,37	0,38	[5]
Si	1,82 (sppp)	-0,12	-0,1	[3]
O	5,43 (tr ² trtr τ^2)	0,51	0,6	[5]
	4,93 (te ² te ² tete)	0,46	0,4	[1]
F	5,94* (te ² te ² te ² te)	0,56	0,57	[1] [5]
Cl	4,01* (te ² te ² te ² te)	0,35	0,35	[1] [5]

Danksagung

Der Verfasser dankt dem Herrn Dozenten Dr. J. NAGY für seine Hilfe, mit der er diese Arbeit ermöglichte und unterstützte, und Herrn G. PONGOR für die Berechnung der Orbitalelektronegativitätswerte der Halogenatome.

Zusammenfassung

Es wird eine neue Methode zur Bestimmung der δ° -Parameters der Del-Re-schen quantenchemischen Rechnungen empfohlen. Die δ° -Parameter-Werte können bei allen Elementen mit derselben Konstante, mit Hilfe des Elektronegativitätsanteils berechnet werden.

Literatur

1. G. DEL RE: J. Chem. Soc. 1958, 4031—4040
2. R. GUPTA, B. MAJEE: J. Organomet. Chem. **29**, 419—425 (1971)
3. J. NAGY, P. HENCSEI, J. RÉFFY: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **65**, 51—57 (1970)
4. H. BERTHOD, A. PULLMANN: J. Chim. Physique **62**, 942 (1965)
5. H. BERTHOD, CL. GIESSNER-PRETTRE, A. PULLMANN: Theor. Chim. Acta **3**, 212—222 (1967)
6. J. HINZE, H. H. JAFFÉ: J. Am. Chem. Soc. **84**, 540—546 (1962)
7. G. PONGOR: Nicht veröffentlicht

Mária T. VÁNDORFFY Budapest XI., Gellért tér 4, Ungarn