

DIE BERECHNUNG DES σ -BINDUNGSSYSTEMS DER METHYL-METHOXYMETHANE NACH DER DEL RE-METHODE

Von

J. NAGY, J. RÉFFY und I. KÁDAS

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 2. Dezember, 1968)

Auf dem Gebiete der quantenchemischen Rechnungen wurden für die annähernde Berechnung der σ -Systeme mehrere Methoden entwickelt, darunter die am meisten verbreitete von DEL RE. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war zu ermitteln, wie sich die partielle Ladung der einzelnen Atome in der $(\text{Me})_n\text{C}(\text{OMe})_{4-n}$ Verbindungsreihe (wo $n = 0, 1, 2, 3$ bzw. 4 sein kann) ändert, und ob es einen Zusammenhang zwischen den — nach der DEL RE-Methode ermittelten — partiellen Ladungen und den NMR Spektren obiger Verbindungen gibt.

Die DEL RE-Methode [1] wählt gleich der HÜCKEL-Methode eine Vergleichsbasis für den Wert der Coulombintegrale der einzelnen Atome und für den der Austauschintegrale der Nachbaratome. Entsprechend der Konvention ist das Coulombintegral des H-Atoms Null und das Austauschintegral der C—H Bindung 1,00. Die Überlappungsintegrale werden auch von der DEL-RE-Methode vernachlässigt. Die Austauschintegrale können als unabhängig von der Umgebung angesehen werden und beziehen sich nur auf die an der Bindung beteiligten Atome. Die Coulombintegrale sind jedoch von den in der Umgebung des Atoms befindlichen anderen Atomen abhängig. Dieser Zusammenhang wird von DEL RE mit folgender Gleichung berücksichtigt:

$$\delta_{\mu} = \delta_{\mu}^0 + \sum_{\nu} \gamma_{\mu(\nu)} \delta_{\nu}, \quad (1)$$

wo δ_{μ}^0 eine für das betreffende Atom charakteristische, durch die Gruppenelektronegativität definierte Konstante, und $\gamma_{\mu(\nu)}$ der sogenannte induktive Parameter ist, der zeigt, in welchem Maße der Coulombparameter des mit dem μ -Atom im Bindungszustand befindlichen ν -ten Atoms (δ_{ν}) den des μ Atoms (δ_{μ}) beeinflusst. Gleichung [1] ist für alle Atomarten des Moleküls aufzuschreiben. Wenn im Molekül ein Atom mehrmals vorkommt (z. B. Kohlenstoff), aber immer mit anderen Atomen verknüpft ist (sich also in anderer Umgebung befindet), muß (1) gesondert aufgeschrieben werden, da die Nachbaratome den Coulombparameter des betreffenden Atoms in verschiedenem Maße beeinflussen.

Dementsprechend ergibt sich ein aus μ Gleichungen bestehendes, linear-inhomogenes Gleichungssystem, dessen Lösung die Coulombparameter sämtlicher Atome ergibt. In Kenntnis der Coulombparameter (δ_μ und δ_ν) und des Austauschintegrals ($\varepsilon_{\mu\nu}$) kann die Polarität der Bindung zwischen den Atomen $\mu - \nu$ mit Hilfe der Gleichung (2) ermittelt werden:

$$Q_{\mu-\nu} = \frac{\delta_\mu - \delta_\nu}{2\varepsilon_{\mu\nu}}. \quad (2)$$

Für die partielle Ladung eines μ Atoms gilt die Gleichung:

$$q_\mu = \sum_\nu Q_{\nu-\mu} \equiv - \sum_\nu Q_{\mu-\nu}, \quad (3)$$

wo ν ein, mit dem μ Atom in Bindung stehendes Atom bedeutet. Die Addition muß algebraisch durchgeführt werden.

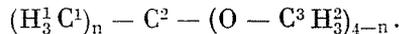
Zur Berechnung werden vor allem die aktuellen Werte δ_μ^0 , $\gamma_{\mu(\nu)}$ und $\varepsilon_{\mu\nu}$ benötigt (Tabelle I).

Tabelle I

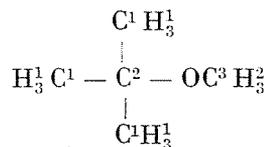
Die benutzten DEL RE-Konstanten [1]

Bindung	C-H	C-C	C-O
$\varepsilon_{\mu\nu}$	1,00	1,00	0,95
$\gamma_{\mu\nu}$	0,3	0,1	0,1
$\gamma_{\nu\mu}$	0,4	0,1	0,1
δ_μ^0	0,07	0,07	0,07
δ_ν^0	0,00	0,07	0,40

Im weiteren wird der Berechnungsgang gezeigt, nach dem wir die Polaritätsgrade der Bindungen und die partiellen Ladungen der Atome berechneten, die in der untersuchten Verbindungsreihe vorkamen. Die Numerierung der Atome von unterschiedlicher Stellung wird im allgemeinen Falle in der zusammenfassenden Formel der Verbindungsreihe mit einem Hochzeichen veranschaulicht:



Im Falle des Methyl-trimethoxy-methans ist die Numerierung der Atome die folgende:



Für das Molekül kann das nachfolgende Gleichungssystem aufgeschrieben werden:

$$\begin{aligned}\delta_{H^1} &= \delta_H^0 + \gamma_{H(C)} \delta_{C^1} \\ \delta_{H^2} &= \delta_H^0 + \gamma_{H(C)} \delta_{C^3} \\ \delta_{C^1} &= \delta_C^0 + 3\gamma_{C(H)} \delta_{H^1} + \gamma_{C(C)} \delta_{C^2} \\ \delta_{C^2} &= \delta_C^0 + 3\gamma_{C(C)} \delta_{C^1} + \gamma_{C(O)} \delta_O \\ \delta_{C^3} &= \delta_C^0 + 3\gamma_{C(H)} \delta_{H^2} + \gamma_{C(O)} \delta_O \\ \delta_O &= \delta_O^0 + \gamma_{O(C)} \delta_{C^2} + \gamma_{O(C)} \delta_{C^3}\end{aligned}$$

Werden die entsprechenden δ^0 und γ Werte aus Tabelle I eingesetzt, und die aus der ersten und zweiten Gleichung für δ_{H^1} und δ_{H^2} gewonnenen Werte in die dritte und fünfte Gleichung eingetragen, so wird das Gleichungssystem auf vier Unbekannte reduziert:

$$\begin{aligned}-0,64 \delta_{C^1} + 0,1 \delta_{C^2} &= -0,07 \\ 0,3 \delta_{C^1} - \delta_{C^2} + 0,1 \delta_O &= -0,07 \\ -0,64 \delta_{C^3} + 0,1 \delta_O &= -0,07 \\ 0,1 \delta_{C^2} + 0,1 \delta_{C^3} - \delta_O &= -0,40\end{aligned}$$

Die Lösung dieses Gleichungssystems führt zu den Coulombparametern:

$$\begin{aligned}\delta_{H^1} &= 0,0533 & \delta_{C^2} &= 0,1533 \\ \delta_{H^2} &= 0,0708 & \delta_{C^3} &= 0,1770 \\ \delta_{C^1} &= 0,1333 & \delta_O &= 0,4330\end{aligned}$$

Der Polaritätsgrad der Bindung zwischen C^1 und H^1 wird folgenderweise errechnet:

$$Q_{C^1-H^1} = \frac{\delta_{C^1} - \delta_{H^1}}{2\epsilon_{CH}} = 0,0400.$$

Gleicherweise werden auch die Polaritätsgrade der übrigen Bindungen errechnet.

Die partiellen Ladungen ergeben sich aus Gleichung [3], z. B. für das C^1 Kohlenstoffatom:

$$q_{C^1} = Q_{C^2-C^1} - 3Q_{C^1-H^1} = -0,1100.$$

Die Berechnungen wurden sinngemäß auf alle übrigen Moleküle durchgeführt, und Tabelle II faßt die errechneten Coulombparameter, Tabelle III die Polaritätsgrade der Bindungen und Tabelle IV die partiellen Ladungen zusammen (in letzterer bedeuten die Δ Differenzen die Änderung der partiellen

Tabelle II

Die Coulombparameter-Werte in der $(\text{CH}_3)_n - \text{C} - (\text{OCH}_3)_{4-n}$ Reihe

	δ_{H^1}	δ_{H^2}	δ_{C^1}	δ_{C^2}	δ_{C^3}	δ_{O}
$(\text{Me})_4\text{C}$	0.0513	—	0,1283	0,1213	—	—
$(\text{Me})_3\text{COMe}$	0.0533	0,0708	0,1333	0,1533	0,1770	0,4330
$(\text{Me})_2\text{C}(\text{OMe})_2$	0.0552	0,0710	0,1381	0,1849	0,1775	0,4362
$(\text{Me})\text{C}(\text{OMe})_3$	0.0573	0,0712	0,1431	0,2161	0,1780	0,4394
$\text{C}(\text{OMe})_4$	—	0.0714	—	0,2470	0,1785	0,4426

Tabelle III

Die Bindungspolaritätsgrade in der $(\text{CH}_3)_n - \text{C} - (\text{OCH}_3)_{4-n}$ Reihe

	$Q_{\text{C}^1-\text{H}^1}$	$Q_{\text{C}^2-\text{H}^2}$	$Q_{\text{C}^2-\text{C}^1}$	$Q_{\text{O}-\text{C}^2}$	$Q_{\text{O}-\text{C}^3}$
$(\text{Me})_4\text{C}$	0.0385	—	0,0035	—	—
$(\text{Me})_3\text{COMe}$	0.0400	0,0531	0,0100	0,1472	0,1347
$(\text{Me})_2\text{C}(\text{OMe})_2$	0.0414	0,0533	0,0234	0,1323	0,1362
$(\text{Me})\text{C}(\text{OMe})_3$	0.0429	0,0534	0,0365	0,1175	0,1376
$\text{C}(\text{OMe})_4$	—	0,0536	—	0,1029	0,1390

Tabelle IV

Die partiellen Ladungen in der $(\text{CH}_3)_n - \text{C} - (\text{OCH}_3)_{4-n}$ Reihe

	q_{C^2}	Δ_{C^2}	q_{O}	Δ_{O}	q_{C^1}	Δ_{C^1}
Me_4C	+0.0140	—	—	—	-0,1190	—
Me_3COMe	+0,1173	+0,1033	-0,2816	—	-0,1100	+0,0090
$\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})_2$	+0,2178	+0,1005	-0,2684	+0,0132	-0,1009	+0,0091
$\text{MeC}(\text{OMe})_3$	+0,3161	+0,0983	-0,2551	+0,0133	-0,0923	+0,0086
$\text{C}(\text{OMe})_4$	+0,4116	+0,0955	-0,2419	+0,0132	—	—
	q_{C^3}	Δ_{C^3}	q_{H^1}	Δ_{H^1}	q_{H^2}	Δ_{H^2}
Me_4C	—	—	+0,0385	—	—	—
Me_3COMe	-0,0246	—	+0,0400	+0,0015	+0,0531	—
$\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})_2$	-0,0236	+0,0010	+0,0414	+0,0014	+0,0533	+0,0002
$\text{MeC}(\text{OMe})_3$	-0,0227	+0,0009	+0,0429	+0,0015	+0,0534	+0,0001
$\text{C}(\text{OMe})_4$	-0,0217	+0,0010	—	—	+0,0536	+0,0002

Ladungen in den einzelnen, nacheinander folgenden Gliedern der Verbindungsreihe).

Die Ergebnisse sind mit der Theorie der statischen induktiven Effekte im Einklange. Mit zunehmender Zahl der zu dem zentralen Kohlenstoffatom (C^2) gehörenden Sauerstoffatome erhöht sich auch dessen partielle positive Ladung, infolge des mehrfachen $-I_s$ Effekts. Dieser elektronensaugende Effekt erstreckt sich aber auch auf die Methyl-Gruppen des zentralen Kohlenstoffatoms, so daß dieses (C^1) immer weniger partiell negativ wird, wobei die Methyl-Wasserstoffatome immer positiver werden. Durch die zunehmende Zahl der Sauerstoffatome können diese aber immer weniger die Elektronen des zentralen Kohlenstoffatoms und die der — durch die Methoxy Substitution in immer geringerer Zahl vorhandenen — Methyl-Kohlenstoffatome anziehen, da alle Sauerstoffatome dieselben Elektronen anzuziehen trachten. Die partielle negative Ladung der Sauerstoffatome nimmt demzufolge mit zunehmender Methoxy Substitution ab. Gleichzeitig zieht aber jedes Sauerstoffatom die Elektronen der eigenen Methyl-Gruppe in wachsendem Maße an, wodurch die partielle negative Ladung der Methoxy-Kohlenstoffatome abnimmt und die partielle positive Ladung der H^2 Wasserstoffatome zunimmt.

Es ist dabei ersichtlich, daß sich der elektronensaugende Effekt hauptsächlich auf das Nachbaratom erstreckt und auf die weiterentfernten Atome nur einen stark verminderten Einfluß ausübt. All dies ist aus der partiellen Ladungsdifferenz der einzelnen Moleküle in der untersuchten Verbindungsreihe ersichtlich (Tabelle II).

Aus Tabelle III geht hervor, daß die Polarität der C^2-C^1 sowie der C^1-H^1 und in geringem Maße auch der C^3-O und C^3-H^2 Bindungen eine zunehmende Tendenz zeigt, wodurch diese einen stärkeren Ion-Charakter bekommt, gleichzeitig aber die Polarität der C^2-O Bindung mit zunehmender Sauerstoff-Zahl abnimmt.

Die Kenntnis der partiellen Ladungen ermöglicht die theoretische Berechnung der Dipolmomente. Unter den untersuchten Verbindungen hat das Neopentan (Tetramethyl-methan) wegen der vollen Symmetrie kein permanentes Dipolmoment, die anderen Moleküle verfügen aber über Dipolmomente. Auf den ersten Blick scheint zwar das Tetramethyl-orthocarbonat (Tetramethoxy-methan) auch kein Dipolmoment zu haben, doch zeigten die Messungen [2] ein solches im Werte von $\mu = 0,84$ Debye. Dieses permanente Dipolmoment wird durch die gehinderte Rotation der Methyl-Gruppen hervorgerufen, welche zur Folge hat, daß die Sauerstoff-Kohlenstoff Bindungen im Zeitdurchschnitt mit der Hauptfläche des Tetraeders (eine Fläche, gekennzeichnet durch zwei Sauerstoffatome das zentrale Kohlenstoffatom) einen Winkel bilden, was einen Dipolvektor als Resultierende zur Folge hat.

Diese gehinderte Rotation tritt aber überall auf, wo das zentrale Kohlenstoffatom mit mehr als einer Methoxy-Gruppe verknüpft ist. Das Dipolmo-

ment kann also in einem solchen Falle mit Hilfe eines tetraedrischen Modells nicht berechnet werden. Nur beim Trimethyl-methoxy-methan kann das Dipolmoment theoretisch berechnet werden. Diese Berechnung wurde für das erwähnte Molekül folgenderweise durchgeführt.

Das Modell des Dipolmomentvektors kann in diesem Falle vereinfacht werden (Abb. 1).

Die m_i Werte bedeuten hier die sogenannten Bindungsdipolmomente, deren vektorielle Addition das Dipolmoment des Moleküls ergibt. Der Bindungswinkel α beträgt ungefähr 116° (3).

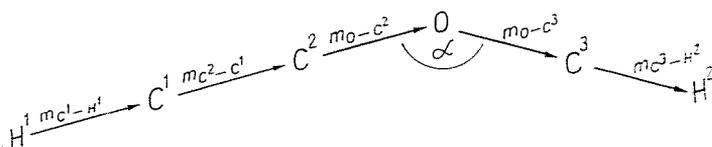


Abb. 1. Das Vektormodell des Trimethyl-methoxy-methans

Für die Bindungsdipolmomente gilt jedoch folgendes:

$$m_{\mu-\nu} = eQ_{\mu-\nu}R_{\mu-\nu}, \quad (4)$$

wo $e = 1,601 \cdot 10^{-19}$ Coulomb ist, d. h. die Ladung des Elektrons, $Q_{\mu-\nu}$ die Bindungspolarität und $R_{\mu-\nu}$ die Bindungslänge bedeuten. Letztere beträgt:

$$R_{C-H} = 1,09 \text{ \AA}$$

$$R_{C-O} = 1,43 \text{ \AA}$$

$$R_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}$$

Das Bindungsdipolmoment zeigt immer in die Richtung des Atoms mit größerer Elektronegativität (mit größerem Coulombintegral), das im Index als erstes bezeichnet ist:

$$m_{C_1-H_1} = 6,99 \cdot 10^{-31} \text{ Coulombmeter}$$

$$m_{C_2-C_1} = 2,462 \cdot 10^{-31} \text{ Coulombmeter}$$

$$m_{O-C_2} = 33,62 \cdot 10^{-31} \text{ Coulombmeter}$$

$$m_{O-C_3} = 30,78 \cdot 10^{-31} \text{ Coulombmeter}$$

$$m_{C_3-H_2} = 9,26 \cdot 10^{-31} \text{ Coulombmeter}$$

Das Dipolmoment kann an Hand folgender Gleichung errechnet werden:

$$\mu^2 = M_1^2 + M_2^2 + 2M_1M_2 \cos 116^\circ \quad (5)$$

$$\text{wo} \quad M_1 = m_{C_1-H_1} + m_{C_2-C_1} + m_{O-C_2}$$

$$\text{und} \quad M_2 = m_{O-C_3} + m_{C_3-H_2} \quad \text{ist.}$$

Die Berechnung ergibt $\mu = 1,32$ D. In der Literatur [4] wird ein Meßwert $\mu = 1,22$ D \pm 0,02 angegeben.

Diese gute Übereinstimmung beweist, daß die DEL RE-Methode auch bei den von uns untersuchten Molekülen gut anwendbar ist.

Im weiteren wurde geprüft, wie die für die partiellen Ladungen errechneten Werte mit den NMR spektroskopischen Ergebnissen in Übereinstimmung gebracht werden können.

Die in der Literatur [5, 6, 7] beschriebenen Werte der chemischen Verschiebung und der Kupplungskonstante sind in Tabelle V zusammengefaßt.

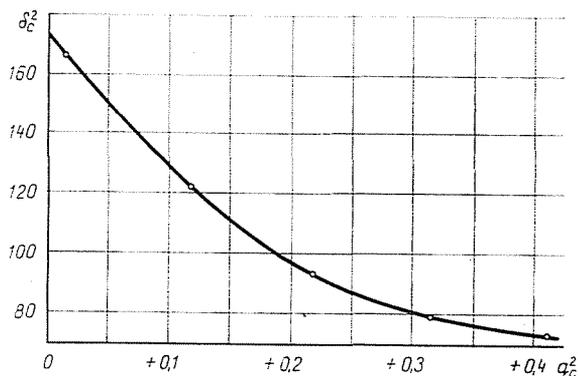


Abb. 2. C^{13} chemische Verschiebung (ppm). Beziehung zwischen der partiellen Ladung und der NMR chemischen Verschiebung des zentralen Kohlenstoffatoms (C^2)

Tabelle V

NMR Zeichen der $(CH_3)_n - C - (OCH_3)_{4-n}$ Verbindungsreihe

	C-CH ₃		C-OCH ₃		δ_C^{13} (ppm) [7]
	τ (ppm) [5]	$J(^{13}CH)$ [6]	τ (ppm) [5]	$J(^{13}CH)$	
$(CH_3)_4C$	9,07	124	—	—	167
$(CH_3)_3COCH_3$	8,86	125,0	6,90	139,2	122
$CH_3)_2C(OCH_3)_2$	8,76	126,2	6,86	140,8	93
$CH_3C(OCH_3)_3$	8,67	127	6,80	142,7	79
$C(OCH_3)_4$	—	—	6,76	143,6	73

In der untersuchten Verbindungsreihe verglichen wir die partielle Ladung des zentralen Kohlenstoffatoms mit dem C^{13} NMR-Zeichen desselben. Die zueinander gehörenden Werte sind in Abb. 2 dargestellt, aus der ersichtlich ist, daß das C^{13} NMR-Zeichen des zentralen Kohlenstoffatoms mit zunehmender partieller Ladung monoton abnimmt. Das ist ein weiterer Beweis dafür, daß das zentrale Kohlenstoffatom positiver wird, und somit unsere Rechenwerte richtig sind.

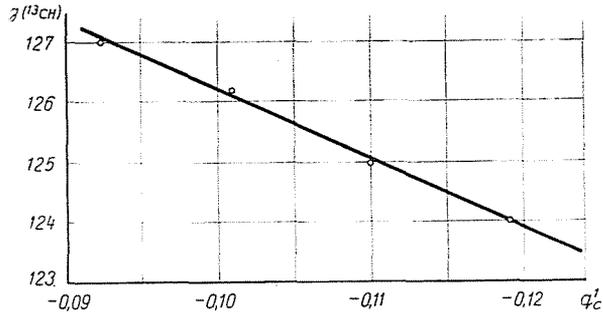


Abb. 3. Beziehung zwischen den ^{13}C -H NMR Kupplungskonstanten der Methyl-Gruppen und der partiellen Ladung der Methyl-Kohlenstoffatome

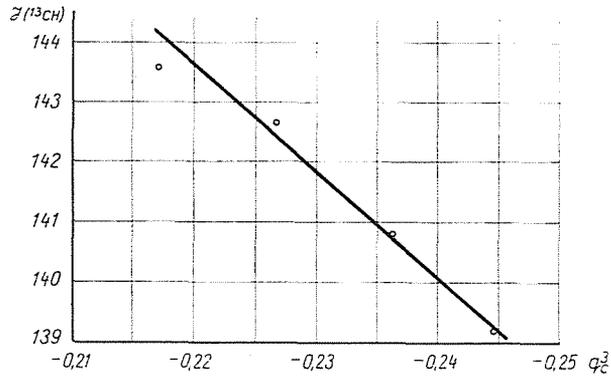


Abb. 4. Beziehung zwischen den ^{13}C -H NMR Kupplungskonstanten der Methoxy-Gruppe und der partiellen Ladung der Methoxy-Kohlenstoffatome

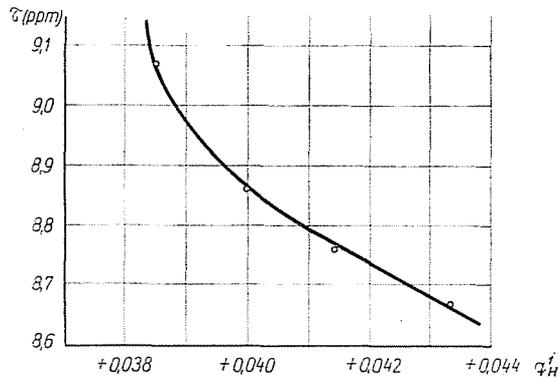


Abb. 5. Beziehung zwischen der NMR chemischen Verschiebung und der partiellen Ladung der Methyl-Wasserstoffatome

Die Kupplungskonstanten der Methyl- und der Methoxy-Kohlenstoffatome sind in Abb. 3 und 4 in Abhängigkeit von der partiellen Ladung derselben dargestellt. Die so erhaltenen Zusammenhänge sind linear, was darauf hinweist, daß zwischen den Kupplungskonstanten und den partiellen Ladungen eine Korrelation besteht und die Kupplungskonstante mit positiverer partieller Ladung zunimmt.

In den Protonzeichen und partiellen Ladungen der Wasserstoffatome lassen sich kleinere Änderungen beobachten.

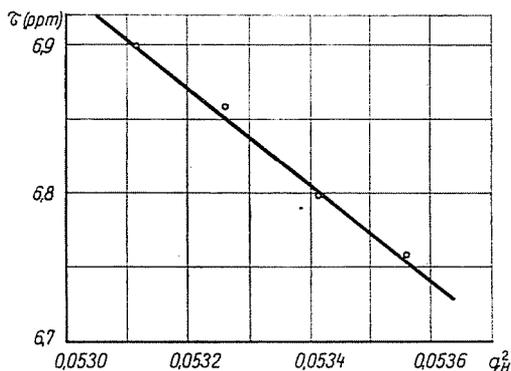


Abb. 6. Beziehung zwischen der NMR chemischen Verschiebung und der partiellen Ladung der Methoxy-Wasserstoffatome

Die τ -Werte der Methyl-Wasserstoffe ergeben mit zunehmender partieller Ladung auch eine Gerade, außerhalb der nur der Wert des Tetramethylmethans liegt (Abb. 5). Der Grund dafür ist wahrscheinlich, daß diese Verbindung überhaupt keinen Sauerstoff enthält und auch im Charakter stark von den übrigen, Sauerstoff enthaltenden Verbindungen abweicht.

Die τ -Werte der Methoxy-Wasserstoffe ergeben in Abhängigkeit von der partiellen Ladung eine Gerade mit negativer Richtungstangente (Abb. 6). Wie die Wasserstoffatome positiver werden, nimmt deren Elektronendichte und damit auch der diamagnetische Einfluß, der den δ -Wert vermindern würde, ab. Darum nimmt δ zu, und dementsprechend vermindert sich τ .

Zusammenfassung

Es wurde das Bindungssystem von zur $(\text{CH}_3)_n\text{-C-(OCH}_3)_{4-n}$ Reihe gehörenden Verbindungen berechnet. Nach der DEL RE-Methode wurden der Polaritätsgrad der Bindungen und die partielle Ladung der einzelnen Atome berechnet. Im Falle des Trimethyl-methoxy-methans was das mittels der Bindungsdipolmomente errechnete Dipolmoment in guter Übereinstimmung mit dem in der Literatur angegebenen Meßwert. Es wurde, zwischen der partiellen Ladung der Atome und der entsprechenden NMR chemischen Verschiebung bzw. den Kupplungskonstanten eine Korrelation gesucht und in den meisten Fällen eine lineare Beziehung gefunden.

Literatur

1. DEL RE, G.: Chem. Soc. **1958**, 4034
2. ARBUZOV, SAVSA: Dokl. Akad. Nauk, SSSR **68**, 859 (1949)
3. HERZBERG, G.: Molekula-színképek és molekulaszerkezet. (Molecular spectra and molecular structure.) Akad. Kiadó, Budapest, 1959, II. 399.
4. LUMBROSO, MARSCHALK: J. Chim. Phys. **48**, 123 (1951)
5. MOLLER, P. E., PRITCHARD: J. Chem. Phys. **31**, 1471 (1959)
6. LAUTERBUR, P. C.: Determination of Org. Structures Phys. Methods **2**, Chapt. 7. Fc. Nachod W. D. Philipps Acad. Pr. New York, 1962
7. ENGELHARDT, G.: J. Organometal. Chem. **8**, 27 (1967)

Prof. Dr. József NAGY }
József RÉFFY } Budapest, XI. Gellért tér 4, Ungarn
István KÁDAS }