

Der Messbereich der vorliegenden Methode in Bezug auf die erfassbaren Deuteriumkonzentrationen wird dadurch charakterisiert, dass im Austauschgleichgewicht die D-Konzentration des Wasserstoffs drei- bis viermal geringer ist als diejenige des Wassers. Bei dem uns zur Verfügung stehenden Massenspektrometer CONSOLIDATED-NIER, Modell 21–201, für welches der günstigste Messbereich zwischen 0,1 und 5 At.-% D liegt, entspricht dies für die Wasserproben einem Konzentrationsbereich von 0,5 bis 20 At.-% D.

Die Streuung der analytischen Ergebnisse wurde über einige Messreihen ermittelt. Es wurden folgende für den ganzen Messbereich gültige Werte erhalten:

Standardabweichung der Einzelmessung: Makromethode: 0,25%; Mikromethode: 0,56%, wobei der zur massenspektrometrischen Messung gehörende Fehlerbeitrag mit berücksichtigt ist. Diese Werte beziehen sich auf die Bestimmung der als Standard dienenden Wassermischungen. Bei der Ausführung der eigentlichen Analysen kommt noch die durch die Verbrennung der organischen Präparate verursachte Streuung hinzu, womit sich für die Gesamtstreuung ein Standardfehler von etwa 1% ergibt. Abgesehen davon, dass die Genauigkeit der vorliegenden Methode 2- bis 3-mal grösser ist als diejenige der erwähnten Mg-Reduktionsmethode, kommt noch hinzu, dass auch die Genauigkeit der Vergleichsstandarde noch wesentlich höher liegt, wogegen sie bei den anderen Methoden für Standarde und Analysenproben wenig verschieden ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Für die massenspektrometrische Deuteriumbestimmung im Wasser wird eine Mikromethode beschrieben, die ohne Einführung von Wasser ins Massenspektrometer arbeitet: Die Analysenprobe wird einem katalytischen Deuteriumtausch mit molekularem Wasserstoff unterworfen, dessen endlicher Deuteriumgehalt massenspektrometrisch bestimmt wird.

Organ.-chem. Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule,
Zürich

84. Application de la théorie des orbitales moléculaires à l'étude des molécules paraffiniques

par G. Klopman

(21 XII 61)

Quoique la méthode des orbitales moléculaires n'ait pas été, dans son approximation initiale de HÜCKEL, destinée à l'étude de molécules saturées, il semble qu'elle puisse rendre dans ce domaine certains services. C'est ainsi qu'un certain nombre de travaux ont été réalisés, permettant l'obtention de très bons accords entre les données expérimentales et certaines valeurs calculées.

Différentes hypothèses ont été formulées dans le but d'expliquer les différences de second ordre qui existent, pour les paraffines, entre les valeurs observées des

chaleurs de formation et celles trouvées par une règle d'additivité des énergies des liaisons isolées.

Parmi elles, l'hypothèse émise par PLATT¹⁾ et consistant à admettre l'existence d'interactions entre liaisons voisines semble être la plus fructueuse. Cette hypothèse a été, en effet, largement utilisée dans les tentatives de calcul des molécules paraffiniques, et elle a fourni des résultats intéressants quelle que soit l'origine de ces interactions²⁾.

Différentes théories, basées sur ce phénomène, ont été avancées, permettant de calculer diverses propriétés moléculaires; ainsi les potentiels d'ionisation peuvent être évalués d'une manière très exacte par l'utilisation des « orbitales équivalentes » de HALL & LENNARD-JONES³⁾ ou des « united atoms » de FRANKLIN⁴⁾, les chaleurs de formation peuvent être déterminées par la méthode des « LCBO » de BROWN⁵⁾ ou la méthode de perturbation de DEWAR & PETTIT⁶⁾.

Nous nous intéressons plus particulièrement, dans cet article, à une approximation proposée par SANDORFY⁷⁾ sous le nom d'approximation « C » et étudiée sous différents aspects par YOSHIMUZI⁸⁾ et FUKUI⁹⁾. Cette méthode semble, en effet, ouvrir un champ plus vaste que les précédentes, puisqu'elle fournit des orbitales moléculaires à partir desquelles il est aisé d'évaluer différentes propriétés moléculaires, telles que les potentiels d'ionisation, les moments dipolaires et la réactivité⁸⁾). Nous allons ici montrer les possibilités d'utilisation, ainsi d'ailleurs que les limitations de la méthode, principalement par comparaison avec les énergies de formation.

Négligeant les liaisons C-H, la méthode de SANDORFY consiste à former des orbitales moléculaires par combinaison d'orbitales atomiques hybrides tétraédrales sp^3 du carbone soit

$$\psi_i = \sum_r c_{ri} \phi_r,$$

où c_{rj} est le coefficient de la r -ième orbitale atomique hybride sp^3 de carbone, ϕ_r , dans la j -ième orbitale moléculaire ψ_j .

Une molécule telle que la molécule de pentane par exemple peut alors être représentée de la façon suivante (fig. 1):

Négligeant le recouvrement, nous définirons les grandeurs suivantes:

$$\int \phi_i H \phi_{i+1} d\tau = \beta, \quad \text{intégrale d'échange entre orbitales d'atomes voisins}$$

$i = \text{impair}$

$$\int \phi_i H \phi_{i+1} d\tau = m\beta, \quad \text{intégrale d'échange entre orbitales voisines d'un même atome}$$

$i = \text{pair}$

¹⁾ J. R. PLATT, *J. chem. Physics* **15**, 419 (1947).

²⁾ ITO, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 2430 (1953); K. S. PITZER, *J. chem. Physics* **23**, 1735 (1955); L. S. BARTELL, *ibid.* **32**, 827 (1960); J. B. PEDLEY, *Trans. Farad. Soc.* **57**, 1492 (1961).

³⁾ J. LENNARD-JONES & G. G. HALL, *Discuss. Farad. Soc.* **10**, 18 (1951); G. G. HALL, *Proc. Roy. Soc. A* **213**, 102 (1952); *idem.*, *Trans. Farad. Soc.* **49**, 113 (1953).

⁴⁾ J. L. FRANKLIN, *J. chem. Physics* **22**, 1304 (1954).

⁵⁾ R. D. BROWN, *J. chem. Soc.* **1953**, 2615.

⁶⁾ M. J. S. DEWAR & R. PETTIT, *J. chem. Soc.* **1954**, 1625.

⁷⁾ C. SANDORFY, *Canad. J. Chemistry* **33**, 1337 (1955).

⁸⁾ H. YOSHIMUZI, *Trans. Farad. Soc.* **53**, 125 (1957).

⁹⁾ K. FUKUI, H. KATO & T. YONEZAWA, *Bull. chem. Soc. Japan* **33**, 1197, 1201 (1960).

$$\int \phi_i H \phi_i d\tau = \alpha, \quad \text{intégrale coulombienne d'un carbone primaire}$$

$$\int \phi_i H \phi_i d\tau = \alpha + n\beta, \quad \text{intégrale coulombienne d'un autre carbone.}$$

Dans le but d'ajuster les paramètres n et m , nous allons comparer les résultats issus du traitement théorique, aux valeurs thermochimiques expérimentales et en particulier à l'énergie de formation des paraffines à 0°K (Tableau 1)¹⁰.

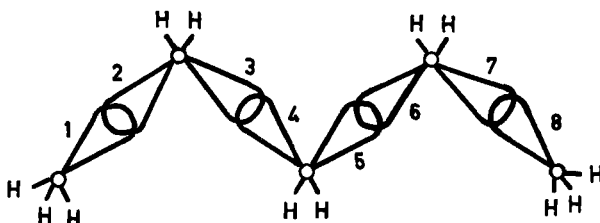


Fig. 1. Représentation de la molécule de pentane selon la méthode de SANDORFY

Faisons l'hypothèse suivant laquelle toutes les liaisons C-H sont équivalentes, et leur énergie, égale au quart de la chaleur de formation du méthane, soit donc

$$E_{CH} = -\frac{392,857}{4} = -98,2142 \text{ Kcal/M.}$$

Sur la base des hypothèses précédentes, l'équation séculaire qui correspond à l'éthane, est

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0.$$

Cette équation conduit à 2 orbitales moléculaires dont l'énergie est: $E_{\pm} = \alpha \pm \beta$. La chaleur de formation de la liaison C-C de l'éthane, dans l'état non excité sera donc 2β et la chaleur de formation totale: $2\beta + 6C-H = -667,017 \text{ Kcal/M.}$ (valeur expérimentale).

On en déduit immédiatement $\beta = -38,866 \text{ Kcal/M.}$

A partir de ces valeurs, il est alors possible de calculer l'énergie des autres molécules; en effet, l'équation séculaire du propane, par exemple, est:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha + n & \beta - E & m\beta \\ 0 & m\beta & \alpha + n & \beta - E \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

qui se simplifie facilement en

$$\begin{vmatrix} \alpha + n & \beta + m & \beta - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{vmatrix} \alpha + n & \beta - m & \beta - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

d'où:

$$E_{\pm} = \alpha + \frac{n+m \pm \sqrt{(n+m)^2 + 4}}{2} \beta \quad E'_{\pm} = \alpha + \frac{n-m \pm \sqrt{(n-m)^2 + 4}}{2} \beta.$$

¹⁰) F. D. ROSSINI, K. S. PITZER, R. L. ARNETT, R. M. BRAUN & G. C. PIMENTEL, Selected Values of Physical and Thermo-dynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Carnegie Press, Pittsburgh 1953.

Tableau I. Valeurs expérimentales des chaleurs de formation des paraffines à partir de Carbone et d'Hydrogène atomiques gazeux à 0°K

Hydrocarbure	Energie de formation Kcal/M	Energie des liaisons CH Kcal/M	Energie du système carboné en unités β
méthane	- 392,857	- 392,857	0
éthane	- 667,017	- 589,285	2
propane	- 943,612	- 785,714	4,0626
isobutane	- 1223,06	- 982,142	6,1987
néopentane	- 1502,69	- 1178,570	8,3395
cyclohexane	- 1661,79	- 1178,570	12,4330

Le système carboné comprend 4 électrons et son énergie est donc égale à

$$2E_+ + 2E'_+,$$

d'où:

$$E_{\text{propane}} = 2n + \sqrt{(n+m)^2 + 4} + \sqrt{(n-m)^2 + 4} = 4,0626.$$

De même, on trouve:

$$E_{\text{isobutane}} = 3n + \sqrt{(n+2m)^2 + 4} + 2\sqrt{(n-m)^2 + 4} = 6,1987$$

$$E_{\text{néopentane}} = 4n + \sqrt{(n+3m)^2 + 4} + 3\sqrt{(n-m)^2 + 4} = 8,3395$$

$$E_{\text{cyclohexane}} = 12n + 4 + 4\sqrt{m^2 + m + 1} + 4\sqrt{m^2 - m + 1} = 12,4330$$

Nous pouvons porter ces résultats sur un graphique (fig. 2) qui représente, pour chacune des équations précédentes, la relation qui doit exister entre les paramètres n et m pour obtenir un accord avec les chaleurs de formation expérimentales. L'examen de ce graphique conduit à plusieurs conclusions, suivant que l'on choisisse l'une ou l'autre valeur des paramètres:

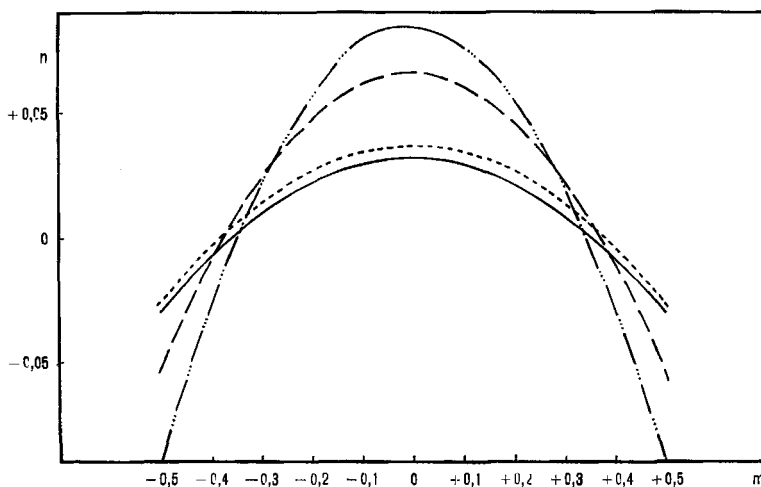


Fig. 2. Relations entre les paramètres n et m pour les équations donnant en unités β , les énergies du système carboné des molécules de propane, isobutane, néopentane et cyclohexane

— propane — isobutane néopentane - - - - cyclohexane

1) $m = 0$. Cela revient à supprimer l'interaction entre orbitales voisines d'un carbone et conduit donc à un schéma d'additivité. On constate qu'il faut, en vue d'obtenir un accord avec l'expérience, utiliser des valeurs du paramètre n différentes suivant que les atomes de carbone considérés sont primaires ($n = 0$), secondaires ($n = 0,036$), tertiaires ($n = 0,065$) ou quaternaires ($n = 0,083$), ce qui, en fait, est une manière empirique d'introduire l'influence du voisinage sur une liaison. L'énergie de chacune de ces liaisons peut alors être calculée, à partir des paramètres, de la façon suivante:

$$\text{liaison } C_{\text{prim}}-C_{\text{prim}} \quad \begin{vmatrix} \alpha-E & \beta \\ \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0 \quad E = 2\beta = -77,732 \text{ Kcal/M}$$

$$C_{\text{prim}}-C_{\text{sec}} \quad \begin{vmatrix} \alpha-E & \beta \\ \beta & \alpha+0,036\beta-E \end{vmatrix} = 0 \quad E = 2,0363\beta = -79,143 \text{ Kcal/M}$$

et de la même façon:

$$\begin{aligned} C_{\text{prim}}-C_{\text{tert}} &= 2,0661 = -80,301 \text{ Kcal/M} \\ C_{\text{prim}}-C_{\text{quat}} &= 2,0847 = -81,024 \text{ Kcal/M} \\ C_{\text{sec}}-C_{\text{sec}} &= 2,0720 = -80,530 \text{ Kcal/M} \\ C_{\text{sec}}-C_{\text{tert}} &= 2,1012 = -81,665 \text{ Kcal/M} \\ C_{\text{sec}}-C_{\text{quat}} &= 2,1195 = -82,376 \text{ Kcal/M} \\ C_{\text{tert}}-C_{\text{tert}} &= 2,1300 = -82,785 \text{ Kcal/M} \\ C_{\text{quat}}-C_{\text{quat}} &= 2,1660 = -84,184 \text{ Kcal/M} \end{aligned}$$

Les chaleurs de formation obtenues par une règle d'additivité de ces énergies de liaison sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales (tableau 2). Par contre, ce traitement ne conduit à aucun résultat valable dans l'évaluation des potentiels d'ionisation.

2) $n = 0$. Toutes les courbes se coupent approximativement sur la ligne des abscisses, en deux points pour lesquels le paramètre m aurait la valeur $\pm 0,36$, en très bon accord avec la valeur de $m^2 = 0,12$ déterminée par YOSHIMUZI⁸⁾ par l'étude des moments dipolaires de paraffines linaires substituées par un halogène.

Tableau 2. Evaluation des chaleurs de formation des paraffines à 0° en phase gazeuse

Hydrocarbure	$m = 0$ chal. de form. en Kcal/Mole	$n = 0$ $m = \pm 0,355$ chal. de form. en Kcal/Mole	Valeurs expérimentales Kcal/Mole
méthane	(392,857)	(392,857)	392,857
éthane	(667,017)	(667,017)	667,017
propane	944,000	943,61	943,612
butane	1220,96	—	1221,430
isobutane	(1223,05)	1222,52	1223,06
pentane	1497,92	—	1498,62
isopentane	1499,98	—	1500,20
néopentane	(1502,67)	1503,48	1502,69
hexane	1774,88	—	1775,93
2-méthylpentane . . .	1776,94	—	1777,1
3-méthylpentane . . .	1776,92	—	1776,99
2,2-diméthylbutane . .	1779,59	—	1779,67
2,3-diméthylbutane . .	1778,98	—	1777,75
cyclohexane	1661,75	1659,74	1661,79

FUKUI⁹⁾, utilisant cette valeur du paramètre m , a obtenu un excellent accord entre l'énergie de la dernière orbitale occupée du système et les potentiels d'ionisation des paraffines linéaires (tableau 3), sauf dans le cas de l'éthane. Par contre, dans le cas d'hydrocarbures branchés, FUKUI n'a pu obtenir un accord qu'en introduisant une valeur du paramètre $n = -0,3$ pour les carbones tertiaires et quaternaires. L'examen de la figure 2 montre que cette valeur conduirait à un total désaccord avec l'énergie de formation de ces hydrocarbures branchés. Reprenant cette étude, nous avons trouvé que cette divergence provient de l'utilisation par FUKUI de la valeur de $m = +0,34$. Or, si le signe de ce paramètre n'intervient pratiquement pas dans l'évaluation des moments dipolaires et des chaleurs de formation, il n'en est plus de même dans le cas des potentiels d'ionisation. En effet, l'adoption d'une valeur de m égale à $-0,34 \pm 0,01$ conduit à un meilleur accord avec l'expérience (tableaux 2 et 3).

Tableau 3. Evaluation des potentiels d'ionisation des paraffines*)

Hydrocarbure	$m = +0,34$	$n = 0^b)$	$m = -0,34$	$n = 0$	valeurs exper. eV
	énergie de la dernière orbit. occupée (en unit. β)	Pot. d'ionisat. trouvé en posant $\alpha = -5,850$ et $\beta = -6,364$	énergie de la dernière orbitale occupée (en unit. β)	Pot. d'ionis. trouvé en posant $\alpha = -5,850$ et $\beta = -6,364$	
méthane	—	—	—	—	13,17
éthane	1,000	12,21	1,000	12,21	11,76
propane	0,8444	11,22	0,8444	11,22	11,21
butane	0,7752	10,77	0,7752	10,77	10,80
isobutane	0,8443(0,6995)**)	11,11 (10,3)**)	0,7162	10,41	10,40
pentane	0,7388	10,55	0,7388	10,55	10,55
isopentane	(0,6469)**)	(9,96)**)	—	—	10,19
néopentane	0,8443(0,6995)**)	11,22 (10,3)**)	0,6125	9,75	10,30
hexane	0,7170	10,41	0,7170	10,41	10,43
cyclohexane	0,6600	10,05	0,6600	10,05	10,40
heptane	0,7034	10,33	0,7034	10,33	10,35
octane	0,6921	10,25	0,6921	10,25	10,24
décane	0,6820	10,19	0,6820	10,19	10,19

*) Dans chacun des cas, le potentiel d'ionisation est posé égal à l'énergie de la dernière orbitale occupée du système ($\alpha + \mu\beta$). Les valeurs de α et β sont déterminées de telle sorte qu'elles conduisent à la meilleure droite entre les valeurs expérimentales des potentiels d'ionisation et les coefficients μ .

***) Résultat obtenu en posant $n = -0,3$ pour les orbitales sp^3 des carbones tertiaires et quaternaires.

3) Il pourrait s'avérer toutefois qu'un meilleur accord, simultanément avec les chaleurs de formation et les potentiels d'ionisation, provienne d'un compromis entre les valeurs des paramètres discutées précédemment. Cette dernière approximation s'accorderait avec un schéma où une interaction interne entre liaisons C-C voisines est un des facteurs perturbateurs importants, mais où d'autres interactions, dues par exemple aux liaisons C-H, interviennent également, mais d'une manière empirique.

La méthode conduit donc à un accord valable avec l'expérience, tant en ce qui concerne les chaleurs de formation que les potentiels d'ionisation. Dans ce sens, elle

s'avère extrêmement utile pour l'évaluation des propriétés moléculaires, et probablement la plus apte à permettre une étude approfondie des molécules paraffiniques. Elle a de plus l'avantage de permettre le choix entre différentes variantes, dont les plus simples, tel le cas 2, où un seul paramètre est introduit, conduisent déjà à une bonne approximation des valeurs expérimentales.

SUMMARY

The semi-empirical method proposed by SANDORFY for the determination of the energy levels of saturated molecules has been applied to the calculation of the heats of formation of paraffin molecules.

In the course of evaluating the most suitable parameters, the applications and limitations of the treatment are discussed.

CYANAMID EUROPEAN RESEARCH INSTITUTE,
Cologne, Genève

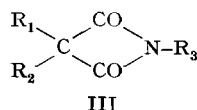
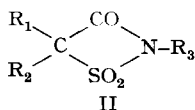
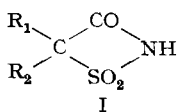
85. Auf das Zentralnervensystem wirkende Substanzen XXIX¹⁾ Über neuartige schwefelhaltige Heterocyklen: 4,4-Dialkyl-1,2-thioazetidin-3-on-1,1-dioxide und 2,4,4-Trialkyl-1,2-thioazetidin-3-on-1,1-dioxide

von Bruno J. R. Nicolaus, Elvio Bellasio und Emilio Testa

(30. XII. 61)

Einleitung

Im Rahmen einer Untersuchung über Substanzen, die potentiell auf das Zentralnervensystem wirksam sind, und zugleich einiger Betrachtungen über chemische Struktur und pharmakologische Wirkung haben wir verschiedene 4,4-Dialkyl-1,2-thioazetidin-3-on-1,1-dioxide (I) und 2,4,4-Trialkyl-1,2-thioazetidin-3-on-1,1-dioxide (II) hergestellt. Diese Verbindungen, die nachfolgend kurz Sulfonylacetimide genannt werden, sind sehr nahe mit den Azetidin-2,4-dionen III verwandt, welche sowohl EBNÖTHER und Mitarbeiter als auch wir vor kurzem beschrieben haben²⁾. Unter den letzteren (III) wurden zahlreiche pharmakologisch wirksame Verbindungen gefunden und ihre Erforschung wird zur Zeit weitergeführt³⁾.



¹⁾ XXVIII. Mitt.: G. CIGNARELLA, G. F. CRISTIANI & E. TESTA, Liebigs Ann. Chem., in Vorbereitung.

²⁾ A. EBNÖTHER, E. JUCKER, E. RISSI, J. RUTSCHMANN, E. SCHREIER, R. STEINER, R. SÜESS & A. VOGEL, Helv. 42, 918 (1959); E. TESTA, L. FONTANELLA, G. F. CRISTIANI & L. MARIANI, Helv. 42, 2370 (1959).

³⁾ E. TESTA & L. FONTANELLA, Liebigs Ann. Chem., in Vorbereitung.