

Ein einfaches Inkrementenverfahren zur Bestimmung der Ladungen in nichtaromatischen Molekülen

Wolfgang Schleker, Burghard Schmidt, Wilhelm Mertens und Jörg Fleischhauer
Lehr- und Forschungsgebiet Theoretische Chemie der Rheinisch-Westfälischen
Technischen Hochschule Aachen

Z. Naturforsch. **39a**, 1082–1088 (1984); eingegangen am 20. August 1984

A Simple Incremental Scheme for the Determination of Charges in Nonaromatic Molecules

A quick and very simple scheme for the determination of atomic charges in molecules from those of a set of precalculated (MNDO) molecules is presented. These charges are compared with those obtained by complete MNDO calculations of some molecules.

Da die Berechnung von Ladungsverteilungen in größeren Molekülen auch bei der Verwendung von semiempirischen Rechenprogrammen relativ zeitintensiv ist, wurde ein Inkrementenverfahren entwickelt. Dieses soll im folgenden vorgestellt und seine Anwendbarkeit an einigen Beispielen demonstriert werden.

Unter der Annahme, daß die Ladung eines Atoms in einem Molekül im wesentlichen nur von seiner näheren Umgebung abhängt, sollte sie sich aus den Atomladungen kleinerer Molekülfragmente annähernd bestimmen lassen.

Ein solches Fragment besteht hier aus einem Zentralatom mit einem Satz möglicher nächster Nachbarn in bestimmten Bindungsverhältnissen. Die freien Valenzen der Nachbaratome werden mit Wasserstoff abgesättigt.

Fragmentbeispiele sind:

- 1) Zentralatom: C*, Nachbarn: C, C und N, Fragmente: $(\text{CH}_3)_2\text{C}^* = \text{NH}$ und $\text{CH}_2 = \text{C}^* \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$;
- 2) Zentralatom: N*, Nachbarn: H, C und O, Fragment: $\text{H}-\text{N}^* \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$;
- 3) Zentralatom: H*, Nachbar: C, Fragment: H^*-CH_3 ; usw.

Zur Berechnung solcher Fragmentmoleküle wurde hier die MNDO-Methode [1] gewählt. Für die aufgestellten Fragmente wurde die Molekülgeometrie

bezüglich der Energie optimiert und die Atomladungen ermittelt. Die Ladungen äquivalenter Atome, beispielsweise der H-Atome einer Methylgruppe, wurden nach der Mittelwertbildung gleichgesetzt.

Die Bestimmung von Ladungen in einem Molekül aus den Atomladungen dieser Fragmentmoleküle wurde nach vier verschiedenen Methoden vorgenommen. Die erhaltenen Ergebnisse sind für sechs Beispiele in Tab. 1 a bis 1 f zusammengestellt.

Methode I:

Jedem Atom wird abhängig von seinen direkten Nachbarn die Ladung des Zentralatoms in dem entsprechenden Fragmentmoleküle zugeordnet. Anschließend wird – wie bei den folgenden Methoden auch – die auftretende Überschußladung des Gesamtmoleküls auf alle Atome verteilt, gewichtet mit dem Quotienten aus der Valenzelektronenzahl des betreffenden Atoms und der Gesamtelektronenzahl des Moleküls (s. Tab. 1, Spalte 4).

Beispiel: Brenztraubensäure (Tab. 1 a), Elektronenanzahl: 34, auftretende Überschußladung: $-0,2615$, Überschußladung pro Elektron: $-0,0076912$, d.h. bei H wird $0,0077$, bei C $0,0308$ und bei O $0,0461$ addiert.

Bei den betrachteten Beispielen führt diese Methode zu relativ schlechten Ergebnissen. Der größte Mangel ist, daß endständige Atome nicht differenziert genug behandelt werden. Allen an C gebundenen H-Atomen wird die Ladung von Wasserstoff in Methan, allen Carbonylsauerstoffatomen die Ladung von O im Formaldehyd, usw. zugeordnet.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Fleischhauer, Lehr- und Forschungsgebiet Theoretische Chemie der RWTH Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen.

0340-4811 / 84 / 1100-1082 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.

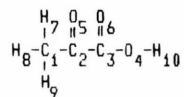


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

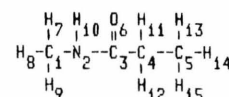
This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



Atom- nummer	Fragment- molekül	Ladung des Zentralatoms	Ladungen nach Methode				Ladung im Gesamt-molekül
			I	II	III	IV	
1	C [*] H ₃ CH ₃	0.0167	0.0475	0.0411	0.0498		-0.0004
1	C [*] H ₃ C ⁰ \CH ₃	-0.0045				0.0161	
2	CH ₃ C [*] /CH ₃	0.1944	0.2252	0.2188	0.2275	0.2150	0.2499
3	CH ₃ C [*] \OH	0.3266	0.3574	0.3510	0.3597	0.3472	0.3092
4	CH ₃ O [*] H	-0.3292	-0.2831	-0.2925	-0.2795		-0.2909
4	CH ₃ C ⁰ /CH ₃	-0.3049				-0.2740	
5	CH ₂ O [*]	-0.2899	-0.2438	-0.2532			-0.2389
5	CH ₃ C ⁰ \CH ₃	-0.2868			-0.2371	-0.2559	
6	CH ₂ O [*]	-0.2899	-0.2438	-0.2532			-0.3406
6	CH ₃ C ⁰ /CH ₃	-0.3669			-0.3172	-0.3360	
7-9	CH [*] ₄	-0.0176	-0.0099				0.0300
7-9	CH [*] ₃ CH ₃	-0.0056		0.0005	0.0027		
7-9	CH [*] ₃ C ⁰ \CH ₃	0.0169				0.0221	0.2218
10	OH [*] ₂	0.1626	0.1703				
10	CH ₃ OH [*]	0.1804		0.1865	0.1887		0.2214
10	CH ₃ C ⁰ /CH ₃	0.2138					
Anzahl benutzter Fragmente			7	5	4	2	
Gesamtladung vor Korrektur			-0.2615	-0.2077	-0.2816	-0.1752	
Korrelationskoeffizient			0.9813	0.9855	0.9917	0.9962	

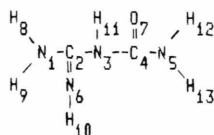
Tab. 1. Durch vollständige MNDO-Rechnung (Spalte 8) und mit den vier vorgestellten Inkrementenverfahren (Spalte 4 bis 7) ermittelte Atomladungen. Die Zentralatome der Fragmentmoleküle sind mit (*) gekennzeichnet; ihre Ladung ist in Spalte 3 angegeben.



Atom- nummer	Fragment- molekül	Ladung des Zentralatoms	Ladungen nach Methode				Ladung im Gesamt-molekül
			I	II	III	IV	
1	C [*] H ₃ NH ₂	0.1200	0.1547	0.1354	0.1439		0.1969
1	C [*] H ₃ NHCH ₃	0.1533				0.1728	
2	CH ₃ N [*] HCH ₃	-0.3568	-0.3134	-0.3338	-0.3270	-0.3324	-0.4095
3	NH ₂ C [*] \CH ₃	0.2964	0.3311	0.3148	0.3203	0.3159	0.3345
4	CH ₃ C [*] H ₂ CH ₃	-0.0346	0.0001	-0.0162	-0.0107	-0.0151	-0.0155
5	CH ₃ C [*] H ₃	0.0167	0.0514	0.0351	0.0406		0.0324
5	CH ₃ CH ₂ C [*] H ₃	0.0310				0.0505	
6	CH ₂ O [*]	-0.2899	-0.2378	-0.2623			-0.3515
6	NH ₂ C ⁰ \CH ₃	-0.3392			-0.3034	-0.3100	
7-9	CH [*] ₄	-0.0176	-0.0089				-0.0066
7-9	CH [*] ₃ NH ₂	-0.0089		-0.0043	-0.0029		
7-9	CH [*] ₃ NHCH ₃	-0.0111				-0.0062	0.1694
10	NH [*] ₃	0.0763	-0.0850				
10	CH ₃ NH [*] CH ₃	0.1169		0.1215	0.1229	0.1218	0.0256
11,12	CH [*] ₄	-0.0176	-0.0089				
11,12	CH ₃ CH ₂ CH [*] ₃	0.0046		0.0092	0.0106	0.0095	0.0040
13-15	CH [*] ₄	-0.0176	-0.0089				
13-15	CH ₃ CH [*] ₃	-0.0056		-0.0010	0.0004		-0.0012
13-15	CH ₃ CH ₂ CH [*] ₃	-0.0061					
Anzahl benutzter Fragmente			8	6	5	3	
Gesamtladung vor Korrektur			-0.3127	-0.1656	-0.2149	-0.1754	
Korrelationskoeffizient			0.9831	0.9947	0.9955	0.9965	

Tabelle 1c

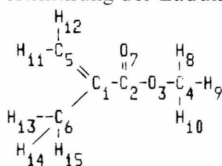
Guanylharnstoff



Atom- nummer	Fragment- molekül	Ladung des Zentralatoms	I	Ladungen nach Methode			Ladung im Gesamt-molekül
				II	III	IV	
1	$\text{N}^* \text{H}_2 \text{CH}_3$	-0.2851	-0.2324	-0.2496	-0.2399		-0.2695
1	$\text{N}^* \text{H}_2 \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$	-0.2641				-0.2359	
2	$\text{NH}_2 \text{C}^* \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$	0.1919	0.2341	0.2203	0.2280	0.2144	0.2594
3	$\text{CH}_3 \text{N}^* \text{HCH}_3$	-0.3568	-0.3041	-0.3213	-0.3116	-0.3286	-0.3331
4	$\text{NH}_2 \text{C}^* \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$	0.3864	0.4286	0.4148	0.4225	0.4089	0.4230
5	$\text{CH}_3 \text{N}^* \text{H}_2$	-0.2851	-0.2324	-0.2496	-0.2399		-0.3074
5	$\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \text{CN}^* \text{H}_2$	-0.3106				-0.2824	
6	$\text{CH}_2=\text{N}^* \text{H}$	-0.2408	-0.1881	-0.2053	-0.1956		-0.2996
6	$\begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \text{C}=\text{N}^* \text{H}$	-0.2982				-0.2700	
7	$\text{CH}_2 \text{O}^*$	-0.2899	-0.2267	-0.2473			-0.3726
7	$\text{NH}_2 \text{C}^* \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$	-0.3676			-0.3134	-0.3338	
8,9	NH^*_3	0.0763	0.0868				
8,9	$\text{NH}_2 \text{CH}_3^*$	0.0958		0.1029	0.1048		0.1433
8,9	$\text{NH}^*_2 \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$	0.1295				0.1351	
10	NH^*_3	0.0763	0.0868				
10	$\text{NH}^*=\text{CH}_2$	0.0955		0.1026	0.1045		0.1247
10	$\text{NH}^*=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$	0.1166				0.1222	
11	NH^*_3	0.0763	0.0868				0.1831
11	$\text{CH}_3 \text{NH}^* \text{CH}_3$	0.1169		0.1240	0.1259	0.1225	
12,13	NH^*_3	0.0763	0.0868				
12,13	$\text{CH}_3 \text{NH}^*_2$	0.0958		0.1029	0.1048		0.1527
12,13	$\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \text{C}-\text{NH}^*_2$	0.1506				0.1562	
Anzahl benutzter Fragmente			7	6	5	3	
Gesamtladung vor Korrektur			-0.4216	-0.2838	-0.3615	-0.2253	
Korrelationskoeffizient			0.9782	0.9882	0.9915	0.9971	

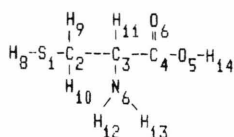
Tabelle 1d

Methacrylsäuremethylester



Atom- nummer	Fragment- molekül	Ladung des Zentralatoms	I	Ladungen nach Methode			Ladung im Gesamtmolekül
				II	III	IV	
1	C [*] H ₃ C<CH ₂ CH ₃	-0.1723	-0.1225	-0.1385	-0.1308	-0.1443	-0.1475
2	CH ₃ C< [*] O OH	0.3266	0.3764	0.3604	0.3682	0.3546	0.4060
3	CH ₃ O< [*] CH ₃	-0.3514	-0.2767	-0.3006	-0.2891	-0.3094	-0.3409
4	OHC< [*] H ₃	0.1928	0.2426	0.2266	0.2343		0.2225
4	CH ₃ OC< [*] H ₃	0.2131				0.2411	
5	C [*] H ₂ =CH ₂	-0.0798	-0.0300	-0.0460	-0.0383		-0.0810
5	C [*] H ₂ =C<CH ₃ CH ₃	-0.0313				-0.0033	
6	C [*] H ₃ CH ₃	0.0167	0.0665	0.0505	0.0582		0.0152
6	C [*] H ₃ C<CH ₂ CH ₃	0.0799				0.1079	
7	CH ₂ O< [*]	-0.2899	-0.2152	-0.2391			-0.3537
7	CH ₃ C< [*] O OH	-0.3669			-0.3046	-0.3249	
8-10	CH< [*] ₄	-0.0176	-0.0051				
8-10	OHC< [*] ₃	-0.0147		-0.0062	-0.0043		-0.0016
8-10	CH ₃ OC< [*] ₃	-0.0125				-0.0055	
11,12	CH< [*] ₄	-0.0176	-0.0051				
11,12	CH< [*] ₂ =CH ₂	0.0399		0.0484	0.0503		0.0490
11,12	CH< [*] ₂ =C<CH ₃ CH ₃	0.0380				0.0450	
13-15	CH< [*] ₄	-0.0176	-0.0051				
13-15	CH< [*] ₃ CH ₃	-0.0056		0.0029	0.0048		0.0048
13-15	CH< [*] ₃ C<CH ₂ CH ₃	-0.0054				0.0016	
Anzahl benutzter Fragmente			8	7	6	3	
Gesamtladung vor Korrektur			-0.4981	-0.3384	-0.4154	-0.2800	
Korrelationskoeffizient			0.9631	0.9711	0.9795	0.9800	

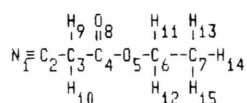
Tabelle 1e



Atom- nummer	Fragment- molekül	Ladung des Zentralatoms	I	Ladungen nach Methode			IV	Ladung im Gesamt-molekül
				II	III			
1	S [*] HCH ₃	-0.1131	-0.0593	-0.0824	-0.0714			-0.1115
1	S [*] HCH ₂ CH ₃	-0.1082				-0.0775		
2	SHC [*] H ₂ CH ₃	-0.0131	0.0227	0.0073	0.0147	0.0073		-0.0034
3	(CH ₃) ₂ C [*] H-NH ₂	0.0216	0.0574	0.0420	0.0494	0.0420		0.0843
4	CH ₃ C [*] (=O)OH	0.3266	0.3624	0.3470	0.3544	0.3470		0.3451
5	CH ₃ O [*] H	-0.3292	-0.2754	-0.2985	-0.2875			-0.3074
5	CH ₃ C [*] (=O)H	-0.3049				-0.2742		
6	CH ₃ N [*] H ₂	-0.2851	-0.2403	-0.2596	-0.2504			-0.2696
6	(CH ₃) ₂ C [*] H-N [*] H ₂	-0.2677				-0.2411		
7	CH ₂ O [*]	-0.2899	-0.2361	-0.2592				-0.3512
7	CH ₃ C [*] (=O)OH	-0.3669			-0.3252	-0.3362		
8	SH [*] ₂	0.0453	0.0525					
8	SH [*] CH ₃	0.0460		0.0511	0.0529			0.0587
8	SH [*] CH ₂ CH ₃	0.0464				0.0515		
9,10	CH [*] ₄	-0.0176	-0.0086					0.0482
9,10	SHCH [*] ₂ CH ₃	0.0131		0.0182	0.0200	0.0182		
11	CH [*] ₄	-0.0176	-0.0086					
11	(CH ₃) ₂ C [*] H-N [*] H ₂	0.0234		0.0285	0.0303	0.0285		0.0283
12,13	NH [*] ₃	0.0763	0.0853					0.1110
12,13	CH ₃ NH [*] ₂	0.0958		0.1009	0.1027			
12,13	(CH ₃) ₂ C [*] H-N [*] H ₂	0.0929				0.0980		
14	OH [*] ₂	0.1626	0.1716					
14	CH ₃ OH [*]	0.1804		0.1855	0.1873			0.2190
14	CH ₃ C [*] (=O)OH	0.2162				0.2213		
Anzahl benutzter Fragmente			11	7	6	3		
Gesamtladung vor Korrektur			-0.3763	-0.2146	-0.2916	-0.2146		
Korrelationskoeffizient			0.9804	0.9907	0.9954	0.9956		

Tabelle 1f

Cyanessigester



Atom- nummer	Fragment- molekül	Ladung des Zentralatoms	I	II	III	IV	Ladung im Gesamt-molekül
1	$\text{N}^* \equiv \text{CH}$	-0.1009	-0.0415	-0.0499			-0.0472
1	$\text{N}^* \equiv \text{CCH}_3$	-0.0805			-0.0231	-0.0273	
2	$\text{N} \equiv \text{C}^* \text{CH}_3$	-0.1138	-0.0663	-0.0730	-0.0679	-0.0711	-0.1141
3	$\text{CH}_3\text{C}^* \text{H}_2\text{CH}_3$	-0.0346	0.0129	0.0062	0.0113	0.0080	0.1291
4	$\text{CH}_3\text{C}^* \text{OH}$	0.3266	0.3741	0.3674	0.3725	0.3692	0.3531
5	$\text{CH}_3\text{O}^* \text{CH}_3$	-0.3514	-0.2801	-0.2903	-0.2825	-0.2876	-0.3390
6	$\text{OHC}^* \text{H}_2\text{CH}_3$	0.1479	0.1954	0.1887	0.1938	0.1905	0.1761
7	$\text{CH}_3\text{C}^* \text{H}_3$	0.0167	0.0642	0.0575	0.0626		0.0190
7	$\text{OHCH}_2\text{C}^* \text{H}_3$	0.0290				0.0716	
8	CH_2O^*	-0.2899	-0.2186	-0.2288			-0.3342
8	$\text{CH}_3\text{C}^* \text{OH}$	-0.3669			-0.2980	-0.3031	
9,10	CH_4^*	-0.0176	-0.0057				0.0571
9,10	$\text{CH}_3\text{CH}^* \text{CH}_3$	0.0046		0.0148	0.0161	0.0152	
11,12	CH_4^*	-0.0176	-0.0057				
11,12	$\text{OHCH}^* \text{CH}_3$	-0.0207		-0.0105	-0.0092	-0.0101	0.0107
13-15	CH_4^*	-0.0176	-0.0057				
13-15	$\text{CH}_3\text{CH}^* \text{CH}_3$	-0.0056		0.0046	0.0059		0.0072
13-15	$\text{OHCH}_2\text{CH}^* \text{CH}_3$	0.0026				0.0132	
Anzahl benutzter Fragmente			9	8	6	4	
Gesamtladung vor Korrektur			-0.5226	-0.4484	-0.5050	-0.4681	
Korrelationskoeffizient			0.9563	0.9626	0.9703	0.9696	

Methode II:

Für Wasserstoffatome werden auch die übernächsten Nachbarn mitberücksichtigt. Wie an den Korrelationskoeffizienten abzulesen ist, verbessern sich die Ergebnisse deutlich (s. Tab. 1, Spalte 5).

Methode III:

Dasselbe Verfahren, das für die Wasserstoffatome bei der Methode II angewendet wird, wird für alle endständigen Atome benutzt, z.B. für Carbonylsauerstoffatome, Nitrilstickstoffatome, usw.

Die Ergebnisse, die so bei den gewählten Beispielen erreicht wurden, sind zufriedenstellend (s. Tab. 1, Spalte 6).

Methode IV:

Zur Ermittlung der Atomladung wird immer das vorhandene Fragmentmolekül herangezogen, bei dem die Umgebung des betrachteten Atoms mit der im Molekül am besten übereinstimmt. Die Ergebnisse sind nur noch wenig besser als bei der Methode III (s. Tab. 1, Spalte 7).

Wie in dieser Arbeit gezeigt, lassen sich durch Ladungsermittlung an kleinen Molekülen Atomladungen größerer Moleküle mit einer Genauigkeit angeben, die für viele qualitative Abschätzungen ausreichend ist. Wir verwenden diese Ladungen zur Aufstellung von Reaktionsmechanismen im Rahmen der Syntheseplanung in der organischen Chemie.

Anstelle der hier benutzten MNDO-Methode können natürlich auch andere Verfahren gewählt werden, wie z.B. Eindeterminanten-ab-initio Rechnungen mit einem STO-3G-Basisatz.

Wie oben erwähnt, wurde bei den Rechnungen der Fragmentmoleküle deren Geometrie optimiert. Es ist vorgesehen, diese zu benutzen, um die Geometrien größerer Moleküle aufzubauen. Dann können z.B. deren Dipolmomente abgeschätzt werden.

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Unterstützung unseres Forschungsvorhabens „Syntheseplanung in der Organischen Chemie“ und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

Dem Rechenzentrum der RWTH Aachen danken wir für die Bereitstellung von Rechenzeit und Herrn cand. chem. Joachim Grötzingen für seine Mithilfe bei der Aufstellung der Fragmentdatei.

[1] M. J. S. Dewar und W. Thiel, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 4899, 4907 (1977).