

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 $\text{CH}_2 = \text{C}^* < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$;
- 2) Zentralatom: N*, Nachbarn: H, C und O, Fragment: $\text{H}-\text{N}^* < \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$;
- 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. 1a bis 1f zusammengestellt.

Methode I:

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

Beispiel: Brenztraubensäure (Tab. 1a), 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.



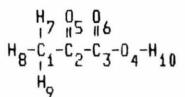
Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht:
Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

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 digitized 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.

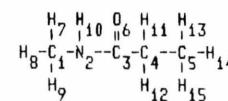
Brenztraubensäure



Atom- nummer	Fragment- molekül	Ladung des Zentralatoms	Ladungen nach Methode				Ladung im Gesamt molekül
			I	II	III	IV	
1	$\text{C}_3^*\text{H}_3\text{CH}_3$	0.0167	0.0475	0.0411	0.0498		-0.0004
1	$\text{C}_3^*\text{C}=\text{O}\text{CH}_3$	-0.0045			0.0161		
2	$\text{CH}_3\text{C}^*\text{O}\text{CH}_3$	0.1944	0.2252	0.2188	0.2275	0.2150	0.2499
3	$\text{CH}_3\text{C}^*\text{O}\text{OH}$	0.3266	0.3574	0.3510	0.3597	0.3472	0.3092
4	$\text{CH}_3\text{O}^*\text{H}$	-0.3292	-0.2831	-0.2925	-0.2795		-0.2909
4	$\text{CH}_3\text{C}=\text{O}\text{O}^*\text{H}$	-0.3049			-0.2740		
5	CH_2O^*	-0.2899	-0.2438	-0.2532			
5	$\text{CH}_3\text{C}=\text{O}\text{CH}_3$	-0.2868		-0.2371	-0.2559	-0.2389	
6	CH_2O^*	-0.2899	-0.2438	-0.2532			
6	$\text{CH}_3\text{C}=\text{O}\text{OH}$	-0.3669		-0.3172	-0.3360	-0.3406	
7-9	CH_4^*	-0.0176	-0.0099				
7-9	CH_3^*CH_3	-0.0056		0.0005	0.0027	0.0300	
7-9	$\text{CH}_3^*\text{C}=\text{O}\text{CH}_3$	0.0169			0.0221		
10	OH_2^*	0.1626	0.1703				
10	CH_3OH^*	0.1804		0.1865	0.1887	0.2218	
10	$\text{CH}_3\text{C}=\text{O}\text{OH}^*$	0.2138			0.2214		
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.

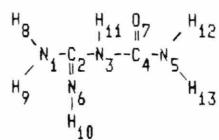
N-Methylpropionamid



Atom- nummer	Fragment- molekül	Ladung des Zentralatoms	Ladungen nach Methode				Ladung im Gesamt molekül
			I	II	III	IV	
1	C_3^*NH_2	0.1200	0.1547	0.1354	0.1439		0.1969
1	$\text{C}_3^*\text{NHCH}_3$	0.1533			0.1728		
2	$\text{CH}_3\text{N}^*\text{HCH}_3$	-0.3568	-0.3134	-0.3338	-0.3270	-0.3324	-0.4095
3	$\text{NH}_2\text{C}^*\text{O}\text{CH}_3$	0.2964	0.3311	0.3148	0.3203	0.3159	0.3345
4	$\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}_2\text{CH}_3$	-0.0346	0.0001	-0.0162	-0.0107	-0.0151	-0.0155
5	$\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}_3$	0.0167	0.0514	0.0351	0.0406		0.0324
5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}_3$	0.0310			0.0505		
6	CH_2O^*	-0.2899	-0.2378	-0.2623			-0.3515
6	$\text{NH}_2\text{C}=\text{O}\text{CH}_3$	-0.3392			-0.3034	-0.3100	
7-9	CH_4^*	-0.0176	-0.0089				
7-9	CH_3^*NH_2	-0.0089		-0.0043	-0.0029		-0.0066
7-9	$\text{CH}_3^*\text{NHCH}_3$	-0.0111			-0.0062		
10	NH_3^*	0.0763	-0.0850				
10	$\text{CH}_3\text{NH}^*\text{CH}_3$	0.1169		0.1215	0.1229	0.1218	0.1694
11,12	CH_4^*	-0.0176	-0.0089				
11,12	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}_3$	0.0046		0.0092	0.0106	0.0095	0.0256
13-15	CH_4^*	-0.0176	-0.0089				
13-15	$\text{CH}_3\text{CH}^*\text{H}_3$	-0.0056		-0.0010	0.0004		0.0040
13-15	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}_3$	-0.0061			-0.0012		
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

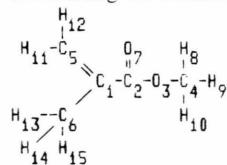
Guanylharnstoff



Atomnummer	Fragmentmolekül	Zentralatomm	I	Ladungen nach Methode II	III	IV	Ladung im Gesamtmoekül
1	$\text{N}^* \text{H}_2 \text{CH}_3$	-0.2851	-0.2324	-0.2496	-0.2399		
1	$\text{N}^* \text{H}_2 \text{C}=\text{NH}$	-0.2641				-0.2359	-0.2695
2	$\text{NH}_2 \text{C}^* \text{NH}$	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	$\text{NH}_2 \text{C}^* \text{O}$	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	$\text{O}=\text{CN}^* \text{H}_2$	-0.3106				-0.2824	
6	$\text{CH}_2=\text{N}^* \text{H}$	-0.2408	-0.1881	-0.2053	-0.1956		-0.2996
6	$\text{NH}_2 \text{C}^* \text{NH}_2$	-0.2982				-0.2700	
7	$\text{CH}_2 \text{O}^*$	-0.2899	-0.2267	-0.2473			-0.3726
7	$\text{NH}_2 \text{C}^* \text{O}$	-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	$\text{NH}_2^* \text{C}=\text{NH}_2$	0.1295				0.1351	
10	NH_3^*	0.0763	0.0868				
10	$\text{NH}_2^* = \text{CH}_2$	0.0955		0.1026	0.1045		0.1247
10	$\text{NH}_2^* = \text{C}=\text{NH}_2$	0.1166				0.1222	
11	NH_3^*	0.0763	0.0868				0.1831
11	$\text{CH}_3 \text{NH}_2^* \text{CH}_3$	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	$\text{O}=\text{C}=\text{NH}_2^*$	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		

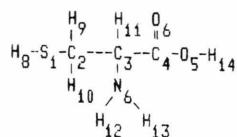
Tabelle 1d

Methacrylsäuremethylester



Atom- nummer	Fragment- molekül	Ladung des Zentralatoms	Ladungen nach Methode				Ladung im Gesamtmoleköl
			I	II	III	IV	
1	$\text{C}^*\text{H}_2=\text{CH}_2$	-0.1723	-0.1225	-0.1385	-0.1308	-0.1443	-0.1475
2	$\text{CH}_3\text{C}^*\text{O}$	0.3266	0.3764	0.3604	0.3682	0.3546	0.4060
3	$\text{CH}_3\text{O}^*\text{CH}_3$	-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	$\text{CH}_3\text{OC}^*\text{H}_3$	0.2131				0.2411	
5	$\text{C}^*\text{H}_2=\text{CH}_2$	-0.0798	-0.0300	-0.0460	-0.0383		-0.0810
5	$\text{C}^*\text{H}_2=\text{C}^*\text{CH}_3$	-0.0313				-0.0033	
6	$\text{C}^*\text{H}_3\text{CH}_3$	0.0167	0.0665	0.0505	0.0582		0.0152
6	$\text{C}^*\text{H}_3\text{C}^*\text{CH}_2$	0.0799				0.1079	
7	CH_2O^*	-0.2899	-0.2152	-0.2391			-0.3537
7	$\text{CH}_3\text{C}^*\text{O}$	-0.3669		-0.3046	-0.3249		
8-10	CH_4^*	-0.0176	-0.0051				
8-10	OHCH_3^*	-0.0147		-0.0062	-0.0043		-0.0016
8-10	$\text{CH}_3\text{OCH}_3^*$	-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	$\text{CH}_2^*\text{C}^*\text{CH}_3$	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	$\text{CH}_3^*\text{C}^*\text{CH}_2$	-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		

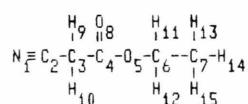
Tabelle 1e



Atom- nummer	Fragment- molekül	Ladung des Zentralatoms	Ladungen nach Methode			
			I	II	III	IV
1	SHCH_3^*	-0.1131	-0.0593	-0.0824	-0.0714	-0.1115
1	$\text{S}^*\text{HCH}_2\text{CH}_3$	-0.1082				0.0073 -0.0034
2	$\text{SHC}^*\text{H}_2\text{CH}_3$	-0.0131	0.0227	0.0073	0.0147	0.0420 0.0843
3	$(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{NH}_2$	0.0216	0.0574	0.0420	0.0494	0.3470 0.3451
4	$\text{CH}_3\text{C}^*\text{OH}$	0.3266	0.3624	0.3470	0.3544	
5	$\text{CH}_3\text{O}^*\text{H}$	-0.3292	-0.2754	-0.2985	-0.2875	-0.2742 -0.3074
5	$\text{CH}_3\text{C}^*\text{O}^*\text{H}$	-0.3049				
6	$\text{CH}_3\text{N}^*\text{H}_2$	-0.2851	-0.2403	-0.2596	-0.2504	-0.2411 -0.2696
6	$(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{NH}_2$	-0.2677				
7	CH_2O^*	-0.2899	-0.2361	-0.2592		-0.3512
7	$\text{CH}_3\text{C}^*\text{OH}$	-0.3669			-0.3252	-0.3362
8	SH_2^*	0.0453	0.0525			
8	SH^*CH_3	0.0460		0.0511	0.0529	0.0515 0.0587
8	$\text{SH}^*\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.0464				
9,10	CH_4^*	-0.0176	-0.0086			0.0182 0.0482
9,10	$\text{SHCH}_2^*\text{CH}_3$	0.0131		0.0182	0.0200	
11	CH_4^*	-0.0176	-0.0086			0.0285 0.0283
11	$(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{NH}_2$	0.0234		0.0285	0.0303	
12,13	NH_3^*	0.0763	0.0853			0.1110
12,13	CH_3NH_2^*	0.0958		0.1009	0.1027	
12,13	$(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{NH}_2$	0.0929				0.0980
14	OH_2^*	0.1626	0.1716			
14	CH_3OH^*	0.1804		0.1855	0.1873	0.2190
14	$\text{CH}_3\text{C}^*\text{OH}$	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 I f

Cyanessigester



Atomnummer	Fragmentmolekül	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	$\text{N}=\text{C}^* \text{CH}_3$	-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	$\text{CH}_3 \text{C}^* \text{O} \text{OH}$	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	$\text{CH}_2 \text{O}^*$	-0.2899	-0.2186	-0.2288			-0.3342
8	$\text{CH}_3 \text{C}^* \text{O} \text{OH}$	-0.3669			-0.2980	-0.3031	
9,10	CH_4^*	-0.0176	-0.0057				0.0571
9,10	$\text{CH}_3 \text{CH}_2^* \text{CH}_3$	0.0046		0.0148	0.0161	0.0152	
11,12	CH_4^*	-0.0176	-0.0057				
11,12	$\text{OHCH}_2^* \text{CH}_3$	-0.0207		-0.0105	-0.0092	-0.0101	0.0107
13-15	CH_4^*	-0.0176	-0.0057				
13-15	$\text{CH}_3 \text{CH}_3^*$	-0.0056		0.0046	0.0059		0.0072
13-15	$\text{OHCH}_2 \text{CH}_3^*$	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 Grötzinger für seine Mithilfe bei der Aufstellung der Fragmentdatei.

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