

Quantenchemische Rechnungen an Stickstoffbasen.

Teil 4*: Zur Berechnung der Polarisierbarkeiten aliphatischer Amine mit der MINDO/3-FP-Methode

Herbert Niephaus, Gerhard Raabe und Jörg Fleischhauer

Lehr- und Forschungsgebiet Theoretische Chemie der RWTH Aachen

Z. Naturforsch. **41a**, 671–677 (1986); eingegangen am 1. Februar 1986

Quantumchemical Calculations on Nitrogen Bases. Part 4. On the Calculation of the Polarizabilities of Aliphatic Amines with the MINDO/3-FP-Method*

The polarizabilities of some primary, secondary, and tertiary amines have been calculated with the MINDO/3-FP-method. The calculated values are found to correlate with the experimental polarizabilities and with those determined by the method of Miller and Savchik in a satisfying manner. In addition atomic polarizabilities have been calculated according to the method of Metzger. Averaging over the calculated mean atomic polarizabilities of hydrogen, carbon, and nitrogen yields increments which, when used to recalculate molecular polarizabilities, lead to values which correlate in an excellent manner with those determined from densities and refraction indices by means of the Lorenz-Lorentz-equation.

Because different nitrogen increments have been determined for primary, secondary and tertiary amines, the parameters presented here make it possible to distinguish between constitutional isomers as long as they belong to different groups (i.e. primary, secondary, and tertiary amines), something which cannot be done using the method of Miller and Savchik. The increments derived do not only allow to predict the polarizabilities of primary, secondary and tertiary amines but can be used to calculate the corresponding values for hydrazines and polyfunctional amines with equal success.

1. Einleitung

Die Bedeutung der Polarisierbarkeit für die Reaktivität ist hinreichend bekannt.

Ingold beschrieb bereits 1933 den Einfluß der Substituentenpolarisierbarkeit auf das Reaktionsvermögen von Molekülen durch den sogenannten „inductomeren“ bzw. „elektromeren“ Effekt [2, 3]. Von Brauman et al. wurde vor einiger Zeit auf die Bedeutung der Polarisierbarkeit der Alkylreste sowohl auf die Gasphasenbasizität [4] als auch auf die Gasphasenacidität von Aminen [5] und Alkoholen [6] hingewiesen. Im Rahmen unserer Arbeiten auf dem Gebiet der Syntheseplanung [7, 8] suchten wir daher nach einem Verfahren, welches es ermöglicht, die mittlere Polarisierbarkeit von Molekülen ohne größeren Aufwand zu berechnen und so ein zu-

sätzliches Bewertungskriterium für die molekulare Reaktivität zu erhalten. Ein Inkrementenverfahren schien uns die Methode der Wahl zu sein.

Gasteiger und Hutchings [9] berichteten kürzlich über eine Methode zur Berechnung von Polarisierbarkeiten, in dem ausgehend von den Inkrementen von Miller und Savchik [10] der Beitrag eines Atoms zur Substituentenpolarisierbarkeit als Funktion seines Abstandes vom reaktiven Zentrum des Moleküls angesetzt wird.

Obwohl die Methode von Miller und Savchik Resultate liefert, die in hervorragender Übereinstimmung mit experimentellen Werten stehen, besitzt diese Methode den Nachteil, daß sie Inkremente verwendet, deren Wert nur vom Hybridisierungszustand der Atome abhängt. So wird zum Beispiel für die Polarisierbarkeit des Stickstoffatoms in aliphatischen Aminen unabhängig davon, ob es sich um eine primäre, sekundäre oder tertiäre Base handelt ein einziger Wert verwendet. Eine Unterscheidung zwischen Konstitutionsisomeren aliphatischer Amine ist im Rahmen dieses Verfahrens nicht möglich. So liefert z.B. die Methode von Miller und Savchik für die C4-Amine *n*-Butyl-,

* Teil 3 siehe [1].

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

Reprint requests to Prof. Dr. J. Fleischhauer, Lehr- und Forschungsgebiet Theoretische Chemie der RWTH Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1, 5100 Aachen.

0340-4811 / 86 / 0400-0671 \$ 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.

t-Butyl-, Diethyl-, Methylpropyl- und Dimethylethylamin die gleiche mittlere Molekulpolarisierbarkeit. Ziel unserer Untersuchung war es nun, Polarisierbarkeitsinkremente so zu bestimmen, daß zumindest die Unterschiede in den Polarisierbarkeiten von Konstitutionsisomeren, die zu verschiedenen Gruppen (d.h. primäre, sekundäre und tertiäre Amine) gehören, erfaßt werden. Zur Ermittlung solcher Inkremente berechneten wir mit der MINDO/3-FP-Methode [11] (MINDO/3-Finite-Perturbation-Methode) die Gesamt- und Atom-polarisierbarkeiten von Ammoniak und 13 Aminen (1–14). Durch Mittelwertbildung bestimmten wir aus den Atom-polarisierbarkeiten einen Satz von Inkrementen, mit denen wir dann die molekularen Polarisierbarkeiten weiterer Stickstoffbasen bestimmten (15–49), wobei wir auch polyfunktionelle aliphatische Amine (40–43) und Hydrazine (44–49) in die Untersuchungen einbezogen.

2. Praktischer Teil

2.1. Rechnungen mit der MINDO/3-FP-Methode

2.1.1. Berechnung des statischen Molekulpolarisierbarkeitstensors

Zunächst führten wir vollständige Geometrieoptimierungen für die Amine mit der MINDO/3-Methode [12] durch. Die Startgeometrien wählten wir wie in [1] beschrieben.

Zur Berechnung des Polarisierbarkeitstensors wurden im MINDO/3-Programm [13] die diagonalen und nicht-diagonalen Einzentrenintegrale des \hat{H}^{core} -Operators wie folgt modifiziert:

$$H_{\mu\nu}(E_{\xi}) = H_{\mu\nu}^0 + E_{\xi} \cdot \langle \mu | \xi | \nu \rangle \quad (\text{in a.u.}) \quad (1)$$

Dabei sind $\xi = x, y$ und z die kartesischen Koordinaten, E_{ξ} die Komponente des elektrischen Feldes in der Richtung ξ und $H_{\mu\nu}^0$ das \mathbf{H}^{core} -Matrixelement bei der Feldstärke Null. Im Rahmen der MINDO/3-Näherung ergeben sich die folgenden Matrixelemente:

$$H_{\mu\mu} = H_{\mu\mu}^0 + \xi_A \cdot E_{\xi}, \quad \mu = 2s, \quad 2p_{\xi}, \quad (2) \\ \xi = x, y, z \quad (\text{in a.u.}),$$

$$H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + E_{\xi} \cdot \frac{(\xi_{\mu}^5 \cdot \xi_{\nu}^5)^{1/2}}{(\xi_{\mu} + \xi_{\nu})^6} \cdot \frac{120}{\sqrt{3}}, \quad \mu \neq \nu \quad (\text{in a.u.}).$$

ξ_A ist die x -, y - oder z -Koordinate des Atoms A , an dem das Atomorbital μ lokalisiert ist, und ξ der entsprechende Slater-Exponent. Für die Feldstärke benutzten wir bei den Rechnungen einen Wert von $1000 \text{ esu/cm}^2 = 5.83 \times 10^{-5} \text{ a.u.}$ ¹. Wie Metzger [11] verzichteten auch wir im Rahmen der MINDO/3-Methode auf die Verwendung von Polarisationsfunktionen (zur Rechtfertigung dieser Vorgehensweise siehe weiter unten).

Aus dem bei Vorhandensein eines Feldes E berechneten Dipolmoment erhielten wir den Polarisierbarkeitstensor über die Beziehung²

$$\mu(E) = \mu_0 + \alpha E. \quad (3)$$

In Tab. 1 sind die von uns berechneten mittleren Polarisierbarkeiten

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}), \quad (4)$$

die nach den Inkrementenverfahren von Miller und Savchik [10] bestimmten, sowie die experimentellen Werte³ zusammengestellt.

Die mit der MINDO/3-FP-Methode [11] berechneten mittleren Molekulpolarisierbarkeiten sind zwar deutlich kleiner als die experimentellen Werte, dennoch ist die Korrelation zwischen den gemessenen und berechneten Werten zufriedenstellend (Abb. 1):

$$\bar{\alpha}_{\text{ex}} = 1.459 \bar{\alpha}_{\text{MINDO}} + 0.696, \quad |r| = 0.997.$$

Führt man den Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Werten nur innerhalb der Gruppen der primären, sekundären und tertiären Amine durch, so wird die Korrelation im Falle der primären (inclusive Ammoniak)

$$\bar{\alpha}_{\text{ex}} = 1.512 \bar{\alpha}_{\text{MINDO}} + 0.642, \quad |r| = 0.998$$

¹ Wir verwendeten diesen Wert, da er einerseits in dem Bereich liegt, in dem Hyperpolarisierbarkeiten noch keine Rolle spielen, andererseits aber bereits eine deutliche Dipolmomentänderung ergibt.

² Zur Ermittlung des Polarisierbarkeitstensors sind vier Rechnungen pro Molekül erforderlich: Eine ohne Feld und 3 weitere, in denen entweder E_x , E_y oder E_z ungleich Null ist.

³ Die Werte für die mittleren Polarisierbarkeiten der Moleküle 3–49 berechneten wir unter Verwendung der Beziehung von Lorenz-Lorentz.

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N_A \cdot \bar{\alpha} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{Q}, \quad (5)$$

aus dem Brechungsindex n , der Molekülmasse M und der pyknometrischen Dichte Q . Die Werte für Ammoniak und Methylamin entnahmen wir [16].

Tab. 1. Mit MINDO/3 berechnete mittlere Polarisierbarkeiten ($\bar{\alpha}_{\text{MINDO}}$) sowie die Hauptachsenkomponenten des Polarisierbarkeitstensors der untersuchten Amine (α_i) im Vergleich mit den experimentellen Werten und den Ergebnissen von Miller und Savchik (in Å³).

| Molekül | $\bar{\alpha}_{\text{MINDO}}$ | α_1 | α_2 | α_3 | $\bar{\alpha}_{\text{MS}}$ | $\bar{\alpha}_{\text{ex}}$ |
|--------------------------------|-------------------------------|------------|------------|------------|----------------------------|----------------------------|
| 1. NH ₃ | 0.959 | 1.229 | 1.229 | 0.419 | 2.260 | 2.22 |
| 2. MeNH ₂ | 2.318 | 2.800 | 1.743 | 2.412 | 4.107 | 4.01 |
| 3. EtNH ₂ | 3.512 | 3.986 | 2.886 | 3.666 | 5.954 | 5.87 |
| 4. <i>n</i> -PrNH ₂ | 4.754 | 5.321 | 4.102 | 4.840 | 7.801 | 7.69 |
| 5. <i>n</i> -BuNH ₂ | 5.994 | 6.545 | 5.446 | 5.992 | 9.648 | 9.54 |
| 6. <i>i</i> -PrNH ₂ | 4.620 | 4.920 | 4.178 | 4.761 | 7.801 | 7.75 |
| 7. <i>t</i> -BuNH ₂ | 5.752 | 6.140 | 5.217 | 5.901 | 9.648 | 9.61 |
| 8. Me ₂ NH | 3.705 | 4.743 | 2.868 | 3.503 | 5.954 | 5.65 |
| 9. MeEtNH | 4.925 | 6.082 | 4.092 | 4.602 | 7.801 | 7.81 |
| 10. Et ₂ NH | 6.276 | 7.352 | 6.120 | 5.355 | 9.648 | 9.66 |
| 11. Me ₃ N | 5.019 | 5.687 | 3.887 | 5.482 | 7.801 | 7.77 |
| 12. Me ₂ EtN | 6.270 | 6.679 | 5.187 | 6.945 | 9.648 | 9.78 |
| 13. MeEt ₂ N | 7.488 | 7.938 | 6.386 | 8.139 | 11.495 | 11.59 |
| 14. Et ₃ N | 8.727 | 9.357 | 7.408 | 9.416 | 13.576 | 13.39 |

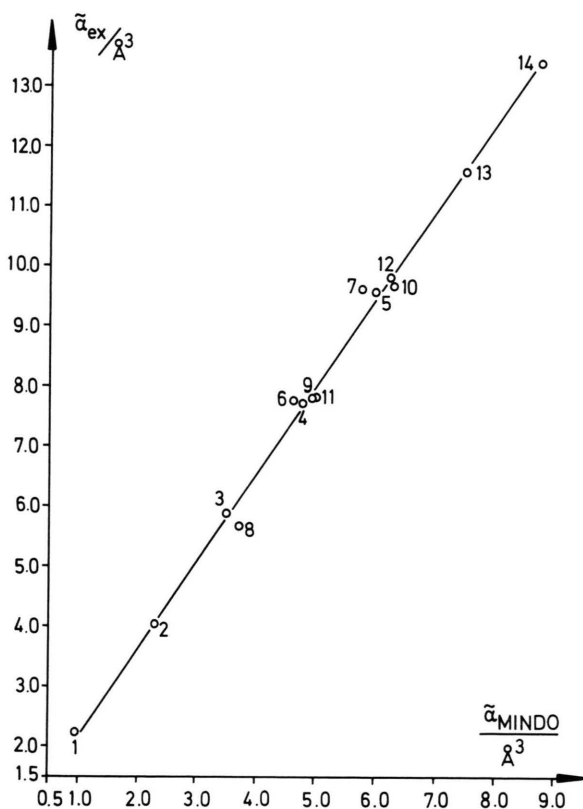


Abb. 1. Mit MINDO/3-FP berechnete mittlere Molekülpolarisierbarkeiten ($\bar{\alpha}_{\text{MINDO}}$) im Vergleich mit den experimentellen Werten ($\bar{\alpha}_{\text{ex}}$) (in Å³, zur Bezifferung siehe Tabelle 4).

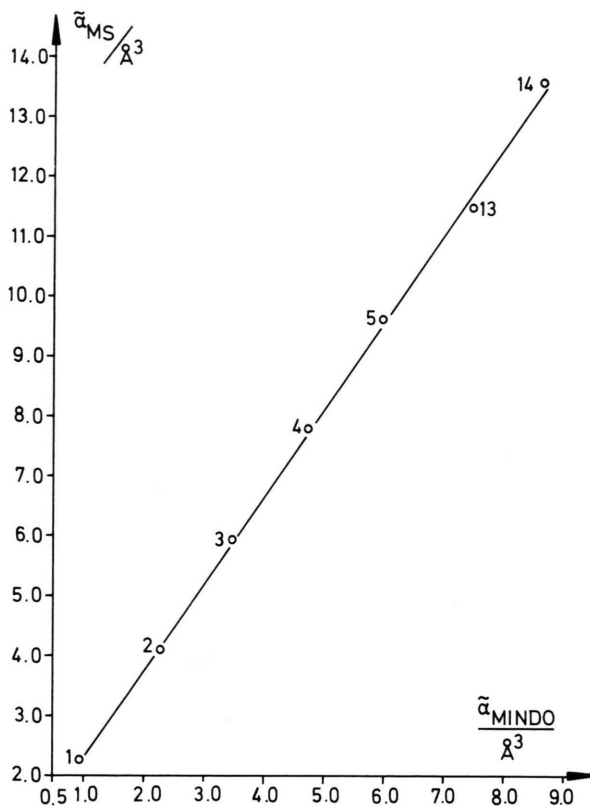


Abb. 2. Mit MINDO/3-FP berechnete mittlere Molekülpolarisierbarkeiten ($\bar{\alpha}_{\text{MINDO}}$) im Vergleich mit den Werten von Miller und Savchik ($\bar{\alpha}_{\text{MS}}$) (in Å³, zur Bezifferung siehe Tabelle 4).

und tertiären Amine

$$\bar{\alpha}_{\text{ex}} = 1.513 \bar{\alpha}_{\text{MINDO}} + 0.230, \quad |r| = 1.000$$

etwas besser und bleibt im Falle der sekundären gleich:

$$\bar{\alpha}_{\text{ex}} = 1.556 \bar{\alpha}_{\text{MINDO}} - 0.026, \quad |r| = 0.997.$$

Den Vergleich der von uns berechneten Polarisierbarkeiten mit denen von Miller und Savchik [10] beschränkten wir auf die Verbindungen 1–5 sowie 13 und 14, da die Amine der Gruppen 1–5 und 6–12 zueinander im Verhältnis von Konstitutionsisomeren stehen, für die das Verfahren von Miller und Savchik die gleichen Polarisierbarkeiten liefert. Trägt man die Werte von Miller und Savchik gegen die von uns berechneten Polarisierbarkeiten auf, wie das in Abb. 2 geschehen ist, so erhält man die

perfekte Korrelationsgerade

$$\tilde{\alpha}_{\text{MS}} = 1.450 \tilde{\alpha}_{\text{MINDO}} + 0.842; \quad |r| = 1.000.$$

Die gute Korrelation zwischen den berechneten Werten und den experimentellen Polarisierbarkeiten zeigt, daß zur Wiedergabe des generellen Trends auf die Verwendung von Polarisationsfunktionen verzichtet werden kann (s. o.).

2.1.2. Berechnung von Atompolarisierbarkeiten

In Analogie zu der von Metzger [11] beschriebenen Methode bestimmten wir die Polarisierbarkeiten aller Atome in den Aminen (1–14). Die für die Atome berechneten Polarisierbarkeitstensoren waren nicht symmetrisch. Nach Abspaltung des relativ kleinen antisymmetrischen Anteils und Diagonalisierung des verbleibenden symmetrischen Tensors erhält man die Komponenten des atomaren Polarisierbarkeitstensors längs seiner Hauptachsen. Die Summation der symmetrisierten atomaren Polarisierbarkeitstensoren über alle Atome des Moleküls liefert in guter Näherung den Molekülpolarisierbarkeitstensor, wie er direkt aus den beschriebenen MINDO/3-FP-Rechnungen erhalten wurde.

Die mittlere berechnete Polarisierbarkeit des Stickstoffatoms steigt innerhalb der Gruppen der primären, sekundären und tertiären Amine mit der Molekülmasse der Base an (Tabelle 2). Eine Aus-

Tab. 2. Mit MINDO/3 berechnete mittlere Polarisierbarkeiten (α_{N}) sowie die Hauptachsenkomponenten ($\alpha_{1,\text{N}}$) des Polarisierbarkeitstensors der Stickstoffatome in den untersuchten Aminen (Polarisierbarkeiten in Å³).

| Molekül | α_{N} | $\alpha_{1,\text{N}}$ | $\alpha_{2,\text{N}}$ | $\alpha_{3,\text{N}}$ |
|--------------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1. NH ₃ | 0.489 | 0.635 | 0.197 | 0.635 |
| 2. MeNH ₂ | 0.610 | 1.031 | 0.217 | 0.581 |
| 3. EtNH ₂ | 0.613 | 1.076 | 0.184 | 0.578 |
| 4. <i>n</i> -PrNH ₂ | 0.617 | 1.101 | 0.182 | 0.567 |
| 5. <i>n</i> -BuNH ₂ | 0.623 | 1.125 | 0.180 | 0.564 |
| 6. <i>i</i> -PrNH ₂ | 0.629 | 1.117 | 0.216 | 0.555 |
| 7. <i>t</i> -BuNH ₂ | 0.633 | 1.171 | 0.179 | 0.550 |
| 8. Me ₂ NH | 0.744 | 1.405 | 0.221 | 0.608 |
| 9. MeEtNH | 0.731 | 1.442 | 0.209 | 0.542 |
| 10. Et ₂ NH | 0.833 | 0.666 | 0.587 | 0.246 |
| 11. Me ₃ N | 0.888 | 1.274 | 0.158 | 1.233 |
| 12. Me ₂ EtN | 0.927 | 1.223 | 0.179 | 1.378 |
| 13. MeEt ₂ N | 0.942 | 1.252 | 0.176 | 1.399 |
| 14. Et ₃ N | 0.998 | 1.412 | 0.191 | 1.391 |

Tab. 3. Polarisierbarkeiten der Stickstoffatome in den untersuchten Aminen (α_{N}) sowie die Mittelwerte der atomaren Polarisierbarkeiten der Kohlenstoff- (α_{C}) und Wasserstoffatome (α_{H}), die bei der Bestimmung der Inkremente verwendet wurden.

| Molekül | α_{N} | α_{C} | α_{H} |
|--------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 1. NH ₃ | 0.48900 | | 0.15700 |
| 2. MeNH ₂ | 0.60988 | 0.76521 | 0.18867 |
| 3. EtNH ₂ | 0.61265 | 0.79154 | 0.18814 |
| 4. <i>n</i> -PrNH ₂ | 0.61650 | 0.81569 | 0.18788 |
| 5. <i>n</i> -BuNH ₂ | 0.62292 | 0.82890 | 0.18692 |
| 6. <i>i</i> -PrNH ₂ | 0.62915 | 0.78501 | 0.18180 |
| 7. <i>t</i> -BuNH ₂ | 0.63340 | 0.80529 | 0.17257 |
| 8. Me ₂ NH | 0.74441 | 0.79216 | 0.19662 |
| 9. MeEtNH | 0.73072 | 0.81147 | 0.19558 |
| 10. Et ₂ NH | 0.83291 | 0.82989 | 0.19425 |
| 11. Me ₃ N | 0.88832 | 0.78994 | 0.19565 |
| 12. Me ₂ EtN | 0.92669 | 0.80392 | 0.19348 |
| 13. MeEt ₂ N | 0.94240 | 0.81121 | 0.19151 |
| 13. Et ₃ N | 0.99782 | 0.81257 | 0.19026 |

nahme bildet jedoch das Methylethylamin. Die Werte für die primären Verbindungen sind dabei kleiner als die der sekundären Amine, und diese sind wiederum kleiner als die der tertiären Amine. Im Falle von Konstitutionsisomeren besitzt das Stickstoffatom des Amins mit der größeren Anzahl von C–N-Bindungen die höhere Polarisierbarkeit. Ist die Anzahl der C–N-Bindungen in zwei Isomeren gleich, so ist die Polarisierbarkeit des Stickstoffatoms in dem Molekül mit dem stärker verzweigten Alkylrest größer. So steigt die mittlere Polarisierbarkeit des Stickstoffatoms der C3-Verbindungen in der Reihenfolge *n*-PrNH₂ < *i*-PrNH₂ < MeEtNH < Me₃N, während sich für die C4-Amine die Abfolge *n*-BuNH₂ < *t*-BuNH₂ < Et₂NH < Me₂EtN ergibt.

2.2. Bestimmung der Inkremente

Aus den berechneten mittleren Atompolarisierbarkeiten der Moleküle 1–14 bildeten wir zunächst für jedes Molekül die Mittelwerte der Wasserstoff- und Kohlenstoffpolarisierbarkeiten (Tabelle 3). Im Falle des Wasserstoffs und des Kohlenstoffs mittelten wir dann noch über die Moleküle 2–14, während im Falle des Stickstoffs separate Mittelwerte für die primären, sekundären und tertiären Amine gebildet wurden. Auf diese Art und Weise erhielten

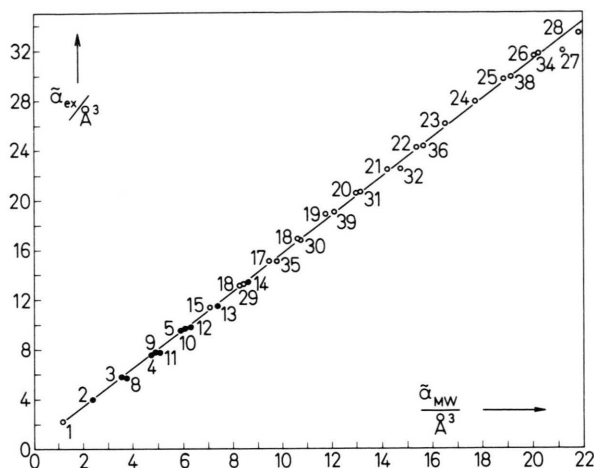


Abb. 3. Unter Verwendung der neu bestimmten Inkremente berechnete Molekulpolarisierbarkeiten ($\bar{\alpha}_{MW}$) im Vergleich mit den experimentellen Werten ($\bar{\alpha}_{ex}$) (Polarisierbarkeit in \AA^3 , zur Bezifferung siehe Tabelle 4), (●, Verbindungen, die zur Bestimmung der Inkremente verwendet wurden).

wir die folgenden Polarisierbarkeitsinkremente:

$$\alpha(\text{H}) = 0.19, \quad \alpha(\text{C}) = 0.80, \quad \alpha(\text{N}_p) = 0.62, \\ \alpha(\text{N}_s) = 0.77, \quad \alpha(\text{N}_t) = 0.94.$$

Mit der Beziehung

$$\bar{\alpha}_{MW} = n(\text{H}) \alpha(\text{H}) + n(\text{C}) \alpha(\text{C}) + \left\{ \begin{array}{l} n(\text{N}_p) \alpha(\text{N}_p) \\ n(\text{N}_s) \alpha(\text{N}_s) \\ n(\text{N}_t) \alpha(\text{N}_t) \end{array} \right\}$$

berechneten wir dann die mittleren molekularen Polarisierbarkeiten ($\bar{\alpha}_{MW}$) 25 weiterer Amine (15–39). Dabei ist $n(\text{H})$ die Anzahl der Wasserstoff-, $n(\text{C})$ die Anzahl der Kohlenstoff- sowie $n(\text{N}_p)$, $n(\text{N}_s)$ und $n(\text{N}_t)$ die Anzahl der primären, sekundären und tertiären Stickstoffatome.

Berechnete und experimentelle Werte sind neben denen von Miller und Savchik in Tab. 4, aufgeführt. Die Werte für die Dichten und die Brechungsindizes, die zur Bestimmung der experimentellen Polarisierbarkeiten verwendet wurden, sind in Tab. 5 des Anhangs zusammengefasst.

Trägt man die experimentellen Polarisierbarkeiten von 35 der 39 betrachteten Amine⁹ gegen die berechneten Werte auf, so erhält man Abbildung 3.

⁹ In Fällen, in denen wir die Polarisierbarkeiten von mehreren, zu einer Gruppe gehörenden Konstitutionsisomeren betrachteten, verwendeten wir zur Berechnung der Korrelationsgeraden das am wenigsten verzweigte Isomere. So wurden die Amine 6, 7, 33 und 37 nicht bei der Berechnung der Korrelationsgeraden berücksichtigt.

Tab. 4. Aus den Inkrementen berechnete Polarisierbarkeiten, $\bar{\alpha}_{MW}$, aus $\bar{\alpha}_{MW}$ über die Korrelationsgerade berechnete Werte $\bar{\alpha}$ sowie experimentelle $\bar{\alpha}_{ex}$ und nach Miller und Savchik bestimmte Polarisierbarkeiten $\bar{\alpha}_{MS}$ in \AA^3 .

| Nr. | Base | $\bar{\alpha}_{MW}$ | $\bar{\alpha}$ | $\bar{\alpha}_{MS}$ | $\bar{\alpha}_{ex}$ |
|-----|---|---------------------|----------------|---------------------|---------------------|
| 1. | NH_3 | 1.19 | 2.22 | 2.26 | 2.22 |
| 2. | CH_3NH_2 | 2.37 | 4.03 | 4.11 | 4.01 |
| 3. | $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ | 3.55 | 5.84 | 5.95 | 5.87 |
| 4. | $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ | 4.73 | 7.64 | 7.80 | 7.69 |
| 5. | $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ | 5.91 | 9.45 | 9.65 | 9.54 |
| 6. | $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ | 4.73 | 7.64 | 7.80 | 7.75 |
| 7. | $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ | 5.91 | 9.45 | 9.65 | 9.61 |
| 8. | $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ | 3.70 | 6.07 | 5.95 | 5.65 |
| 9. | $\text{CH}_3\text{NHC}_2\text{H}_5$ | 4.88 | 7.87 | 7.80 | 7.81 |
| 10. | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ | 6.06 | 9.68 | 9.65 | 9.66 |
| 11. | $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ | 5.05 | 8.13 | 7.80 | 7.77 |
| 12. | $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_5$ | 6.23 | 9.94 | 9.65 | 9.78 |
| 13. | $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | 7.41 | 11.75 | 11.50 | 11.59 |
| 14. | $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ | 8.59 | 13.56 | 13.34 | 13.39 |
| 15. | $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$ | 7.09 | 11.26 | 11.50 | 11.39 |
| 16. | $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$ | 8.27 | 13.07 | 13.34 | 13.20 |
| 17. | $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_2$ | 9.45 | 14.87 | 15.19 | 15.06 |
| 18. | $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ | 10.63 | 16.68 | 17.04 | 16.88 |
| 19. | $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NH}_2$ | 11.81 | 18.49 | 18.88 | 18.74 |
| 20. | $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_2$ | 12.99 | 20.30 | 20.73 | 20.58 |
| 21. | $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NH}_2$ | 14.17 | 22.11 | 22.58 | 22.42 |
| 22. | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ | 15.35 | 23.91 | 24.42 | 24.26 |
| 23. | $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NH}_2$ | 16.53 | 25.72 | 26.27 | 26.10 |
| 24. | $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_2$ | 17.71 | 27.53 | 28.12 | 27.94 |
| 25. | $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{NH}_2$ | 18.89 | 29.34 | 29.97 | 29.78 |
| 26. | $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$ | 20.07 | 31.14 | 31.81 | 31.62 |
| 27. | $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{NH}_2$ | 21.25 | 32.95 | 33.66 | 32.04 |
| 28. | $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$ | 22.43 | 34.76 | 35.51 | 33.45 |
| 29. | $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ | 8.42 | 13.30 | 13.34 | 13.28 |
| 30. | $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$ | 10.78 | 16.91 | 17.04 | 16.82 |
| 31. | $(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_2\text{NH}$ | 13.14 | 20.53 | 20.73 | 20.61 |
| 32. | $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{NH}$ | 14.74 | 22.98 | 22.94 | 22.55 |
| 33. | $\text{CH}_3\text{NH}(n\text{-C}_3\text{H}_7)$ | 6.06 | 9.68 | 9.65 | 9.45 |
| 34. | $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{NH}$ | 20.22 | 31.37 | 31.81 | 31.75 |
| 35. | $(\text{CH}_3)_2\text{N}(n\text{-C}_5\text{H}_{11})$ | 9.77 | 15.36 | 15.19 | 15.17 |
| 36. | $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$ | 15.67 | 24.40 | 24.42 | 24.41 |
| 37. | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 19.21 | 29.83 | 29.97 | 29.42 |
| 38. | $(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_3\text{N}$ | 19.21 | 29.83 | 29.97 | 29.85 |
| 39. | $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$ | 12.13 | 18.98 | 18.88 | 18.94 |
| 40. | $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ | 5.54 | 8.88 | 9.32 | 9.10 |
| 41. | $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ | 6.72 | 10.69 | 11.17 | 10.85 |
| 42. | $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ | 7.90 | 12.50 | 13.01 | 12.70 |
| 43. | $(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ | 7.68 | 12.16 | 12.69 | 12.14 |
| 44. | $\text{CH}_3(\text{NH})_2\text{CH}_3$ | 4.66 | 7.54 | 7.47 | 7.30 |
| 45. | $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ | 4.68 | 7.57 | 7.47 | 7.42 |
| 46. | $\text{C}_2\text{H}_5(\text{NH})_2\text{C}_2\text{H}_5$ | 7.02 | 11.15 | 11.17 | 11.10 |
| 47. | $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NNH}_2$ | 7.04 | 11.18 | 11.17 | 11.10 |
| 48. | $i\text{-C}_4\text{H}_9(\text{NH})_2i\text{-C}_4\text{H}_9$ | 11.74 | 18.38 | 18.55 | 18.37 |
| 49. | $i\text{-C}_3\text{H}_7(\text{NH})_2i\text{-C}_3\text{H}_7$ | 9.38 | 14.77 | 14.86 | 14.68 |

Wie man sieht, ist die Korrelation zwischen berechneten und experimentellen Werten sehr gut:

$$\bar{\alpha}_{ex} = 1.532 \bar{\alpha}_{MW} + 0.397; \quad |r| = 0.999.$$

In den Spalten 4 und 5 von Tab. 4 sind die unter Verwendung der obigen Korrelationsgeraden aus

$\tilde{\alpha}_{MW}$ berechneten Molekölpolarisierbarkeiten ($\tilde{\alpha}$), sowie die Werte von Miller und Savchik ($\tilde{\alpha}_{MS}$) aufgeführt.

In Abb. 4 sind die experimentellen Polarisierbarkeiten gegen die unter Verwendung der Inkremente von Miller und Savchik berechneten Werte aufgetragen. Im Falle von Konstitutionsisomeren verwendeten wir die experimentellen Werte der primären unverzweigten Spezies.

Die entsprechende Korrelationsgerade mit 20 Wertepaaren (1–5, 15–28, 32) lautet

$$\tilde{\alpha}_{ex} = 0.969 \tilde{\alpha}_{MS} + 0.264; \quad |r| = 0.999.$$

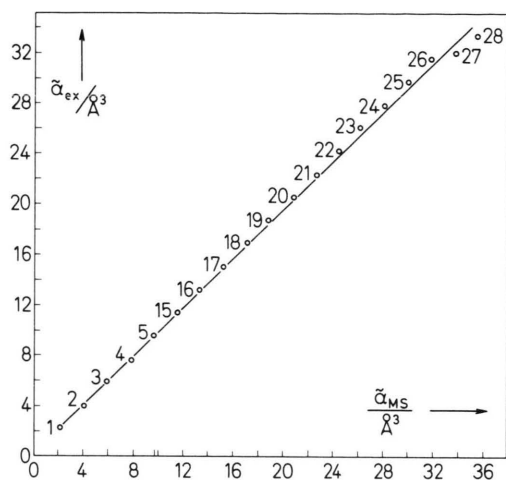


Abb. 4. Mit der Methode von Miller und Savchik berechnete mittlere Polarisierbarkeiten ($\tilde{\alpha}_{MS}$) im Vergleich mit den experimentellen Werten (Polarisierbarkeiten in \AA^3 , zur Bezifferung siehe Tabelle 4).

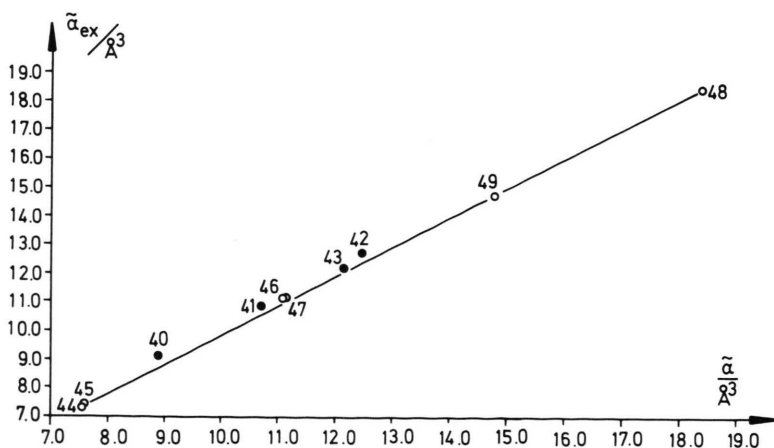


Abb. 5. Unter Verwendung der neu bestimmten Inkremente und der Korrelationsgeraden berechnete Molekölpolarisierbarkeiten ($\tilde{\alpha}$) einiger polyfunktioneller Amine (●) und Hydrazine (○) im Vergleich mit den experimentellen Werten (Polarisierbarkeiten in \AA^3 , zur Bezifferung siehe Tabelle 4).

In Tab. 4 sind weiterhin die mit unseren Inkrementen berechneten Polarisierbarkeiten einiger polyfunktioneller Amine (40–43) und Hydrazine (44–49) zusammen mit den experimentellen Werten aufgeführt. Es ergibt sich die folgende zufriedenstellende Korrelationsgerade (Abb. 5):

$$\tilde{\alpha}_{ex} = 1.007 \tilde{\alpha} - 0.088; \quad |r| = 0.999.$$

Die zur Berechnung der experimentellen Polarisierbarkeiten verwendeten Dichten und Brechungsindizes sind in Tab. 5 des Anhanges aufgeführt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Minister für Wissenschaft des Landes Nordrhein-Westfalen für die gewährte Unterstützung. Dem Rechenzentrum der RWTH Aachen danken wir für die Bereitstellung von Rechenzeit.

3. Anhang

Tab. 5. Molekülmassen, Brechungsindizes und Dichten der untersuchten Stickstoffbasen⁶.

| Nr. Base | Molekülmasse | Dichte ⁷ | Brechungsindex ⁸ | Bemerkungen |
|---|--------------|---------------------|-----------------------------|----------------------|
| 3. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ | 45.09 | 0.6829 | 1.3663 | |
| 4. $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ | 59.11 | 0.7173 | 1.3870 | |
| 5. $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ | 73.14 | 0.7414 | 1.4031 | |
| 6. $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ | 59.11 | 0.691 | 1.3742 | ⁵ |
| 7. $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ | 73.14 | 0.6958 | 1.3784 | |
| 8. $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ | 45.09 | 0.6804 | 1.350 | Q_4^0, n_D^{17} |
| 9. $\text{CH}_3\text{NHC}_2\text{H}_5$ | 59.11 | 0.688 | 1.376 | [14] |
| 10. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ | 73.14 | 0.7056 | 1.3864 | |
| 11. $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ | 59.11 | 0.6709 | 1.3631 | Q_4^0, n_D^0 |
| 12. $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_5$ | 73.14 | 0.6751 | 1.3728 | [15] |
| 13. $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | 87.17 | 0.703 | 1.3879 | Q_4^{23}, n_D^{25} |
| 14. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ | 101.19 | 0.7275 | 1.4010 | |

Tab. 5 (Fortsetzung)

| Nr. Base | Mole- kül- masse | Dichte ⁷ | Brech- ungs- index ⁸ | Bemer- kungen |
|---|------------------------|---------------------|---------------------------------------|--|
| 15. C ₅ H ₁₁ NH ₂ | 87.17 | 0.7547 | 1.4118 | |
| 16. C ₆ H ₁₃ NH ₂ | 101.19 | 0.7660 | 1.4180 | Q ²⁰ |
| 17. C ₇ H ₁₅ NH ₂ | 115.22 | 0.7754 | 1.4251 | |
| 18. C ₈ H ₁₇ NH ₂ | 129.25 | 0.7826 | 1.4292 | ⁴ |
| 19. C ₉ H ₁₉ NH ₂ | 143.28 | 0.7886 | 1.4336 | |
| 20. C ₁₀ H ₂₁ NH ₂ | 157.30 | 0.7936 | 1.4369 | |
| 21. C ₁₁ H ₂₃ NH ₂ | 171.33 | 0.7979 | 1.4398 | |
| 22. C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ | 185.36 | 0.8015 | 1.4421 | |
| 23. C ₁₃ H ₂₇ NH ₂ | 199.38 | 0.8049 | 1.4443 | |
| 24. C ₁₄ H ₂₉ NH ₂ | 213.41 | 0.8079 | 1.4463 | |
| 25. C ₁₅ H ₃₁ NH ₂ | 227.44 | 0.8104 | 1.4480 | |
| 26. C ₁₆ H ₃₃ NH ₂ | 241.47 | 0.8129 | 1.4496 | |
| 27. C ₁₇ H ₃₅ NH ₂ | 255.49 | 0.8510 | 1.4510 | |
| 28. C ₁₈ H ₃₇ NH ₂ | 269.52 | 0.8618 | 1.4522 | |
| 29. (n-C ₃ H ₇) ₂ NH | 101.19 | 0.7400 | 1.4050 | |
| 30. (n-C ₄ H ₉) ₂ NH | 129.25 | 0.7670 | 1.4177 | |
| 31. (n-C ₅ H ₁₁) ₂ NH | 157.30 | 0.7771 | 1.4272 | |
| 32. (n-C ₆ H ₁₃) ₂ NH | 181.33 | 0.9123 | 1.4842 | |
| 33. CH ₃ NH(n-C ₃ H ₇) | 73.14 | 0.7204 | 1.3858 | Q ¹⁷ , n _D ²⁵ |
| 34. (n-C ₈ H ₁₇) ₂ NH | 241.47 | 0.7968 | 1.4415 | Q ₄ ²⁶ , n _D ²⁶ |
| 35. (CH ₃) ₂ N(n-C ₅ H ₁₁) | 115.22 | 0.743 | 1.4083 | |
| 36. (n-C ₄ H ₉) ₃ N | 185.36 | 0.7771 | 1.4297 | Q ₀ ²⁰ |
| 37. (C ₂ H ₅ CH(CH ₃)CH ₂) ₃ N | 227.44 | 0.7964 | 1.43305 | Q ¹³ |
| 38. (n-C ₅ H ₁₁) ₃ N | 227.44 | 0.7907 | 1.43665 | |
| 39. (n-C ₃ H ₇) ₃ N | 143.28 | 0.7558 | 1.4181 | |
| 40. H ₂ N(CH ₂) ₃ NH ₂ | 74.13 | 0.884 | 1.4600 | Q ₄ ²⁵ |
| 41. H ₂ N(CH ₂) ₄ NH ₂ | 88.15 | 0.877 | 1.4569 | Q ₄ ²⁵ |
| 42. H ₂ N(CH ₂) ₅ NH ₂ | 102.18 | 0.867 | 1.4561 | Q ₄ ²⁵ , n _D ²⁵ |
| 43. (H ₃ NC ₂ H ₄) ₂ NH | 103.17 | 0.9586 | 1.4810 | Q ₂₀ ²⁵ , n _D ²⁵ |
| 44. CH ₃ (NH) ₂ CH ₃ | 60.11 | 0.8274 | 1.4209 | |
| 45. (CH ₃) ₂ NNH ₂ | 60.11 | 0.7914 | 1.4075 | Q ²² , n _D ²² |
| 46. C ₂ H ₅ (NH) ₂ C ₂ H ₅ | 88.15 | 0.797 | 1.4204 | Q ₆ ²⁶ , n _D ²⁶ |
| 47. (C ₂ H ₅) ₂ NNH ₂ | 88.15 | 0.7988 | 1.4214 | ¹⁰ |
| 48. i-C ₄ H ₉ (NH) ₂ i-C ₄ H ₉ | 144.26 | 0.8002 | 1.4276 | |
| 49. i-C ₃ H ₇ (NH) ₂ i-C ₃ H ₇ | 116.21 | 0.7894 | 1.4173 | |

⁴ Eine sehr große Abweichung zwischen berechneten und experimentellen Wert erhielten wir im Falle des *n*-Octylamins, als wir den bei [17] angegebenen Wert für den Brechungsindex (1.4924) verwendeten. Aus der an gleicher Stelle aufgeführten Dichte ermittelten wir unter Verwendung der von uns berechneten Polarisierbarkeit (16.68 Å³) einen Wert für den Brechungsindex von 1.4233, der in guter Übereinstimmung mit dem bei [18] angegebenen Wert von 1.4292 steht.

⁵ Eindeutig zu hoch ist auch der bei [17] angegebene Wert für die Dichte des *i*-Propylamins (0.8889). Unter Verwendung der von uns berechneten Polarisierbarkeit (7.64 Å³) und des bei [17] angegebenen Brechungsindex (1.3742) berechneten wir $Q = 0.7007$. Dieser Wert stimmt gut mit dem bei [19] aufgeführten Wert von $Q_4^{18} = 0.691$ überein.

⁶ Sofern nicht gesondert vermerkt stammen alle Daten aus [17].

⁷ Sofern nicht gesondert in Spalte 6 vermerkt: n_D^{20} .

⁸ Sofern nicht gesondert in Spalte 6 vermerkt: Q_4^{20} .

¹⁰ Auch im Falle des 1,1-Diethylhydrazins scheint der bei [17] angegebene Wert für die Dichte (0.8804) zu hoch zu sein. Aus unserem Wert für die Polarisierbarkeit (11.18 Å³) berechneten wir unter Verwendung des bei [17] angegebenen Wertes für den Brechungsindex eine Dichte von 0.7932, die in guter Übereinstimmung mit dem bei [20] angegebenen Wert von 0.7988 steht.

- [1] E. Heyne, H. Niephaus, G. Raabe, W. Schleker u. J. Fleischhauer, *Z. Naturforsch.* **40a**, 1143 (1985).
 [2] G. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1933**, 1120.
 [3] *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York.
 [4] J. I. Brauman, J. M. Riveros u. L. K. Blair, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**(16), 3914 (1971).
 [5] J. I. Brauman u. L. K. Blair, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**(16), 3911 (1971).
 [6] J. I. Brauman u. L. K. Blair, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**(20), 5986 (1970).
 [7] B. Schmidt u. J. Fleischhauer, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **18**(4), 204 (1978).
 [8] W. Schleker, B. Schmidt, W. Mertens u. J. Fleischhauer, *Z. Naturforsch.* **39a**, 1082 (1984).
 [9] J. Gasteiger u. M. G. Hutchings, *Tetrahedron Lett.* **24**(25), 2537 (1983).
 [10] K. J. Miller u. J. A. Savchik, *J. Amer. Chem. Soc.* **101**, 7206 (1979).
 [11] R. M. Metzger, *J. Chem. Phys.* **74**, 3444 (1981).
 [12] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**(6), 1285 (1975).
 [13] QCPE-Programm 279.
 [14] Fluka-Katalog 1984/85; Nr. 04323.
 [15] Beilstein IV (Erg.-W. 4), 312.
 [16] N. J. Bridge u. A. D. Buckingham, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A*, **295**, 334 (1966).
 [17] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 52. Aufl., 1971–72.
 [18] Beilstein IV (Erg.-W. 3), 379.
 [19] Beilstein IV (Erg.-W. 1), 368.
 [20] Beilstein IV (Erg.-W. 4), 3335.