

Anwendung von Kraftfeldrechnungen, IV¹⁾

Ein Kraftfeld für die Berechnung von Struktur und Bildungsenthalpie von Alkylbenzolen und sein Verlässlichkeitstest an hochgespannten Diphenylethanen

Hans-Dieter Beckhaus

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 5. April 1982

Zur Berechnung von Struktur und Bildungsenthalpie von Alkylbenzolen wurde das Kraftfeld MM2 von *Allinger*⁶⁾ mit Parametern ergänzt. Testrechnungen wurden durchgeführt an hochverzweigten Diphenylethanen, die sich auszeichnen durch stark gedehnte C–C-Bindungen, aufgeweitete Bindungswinkel und hohe Spannungsenthalpien (bis zu 45 kcal · mol⁻¹). Die ausgezeichnete Übereinstimmung der Rechenergebnisse mit experimentellen Daten belegt die hohe Verlässlichkeit des erweiterten Kraftfeldes. – Außerdem wurden spannungsfreie Inkremente für Phenylgruppen angegeben, um die Spannungsenthalpie einheitlich für Alkyl- und Phenylgruppen angeben zu können.

Application of Force Field Calculations, IV¹⁾

A Force Field for the Calculation of the Structures and Heats of Formation of Alkylbenzenes and its Test of Reliability on Highly Strained Diphenylethanes

Allinger's force field MM2⁶⁾ was expanded to the calculation of the molecular structures and heats of formation of alkylated benzenes by additional parameters. Calculations on highly congested diphenylethanes were performed. These compounds are distinguished by long C–C-bonds, by large bond angle deformations and by high strain enthalpies (up to 45 kcal · mol⁻¹). The excellent agreement between calculational results and experimentally determined data proves high reliability of the extended force field. – Furthermore strain-free increments for phenyl groups are given to put the strain enthalpies of phenyl and alkyl groups on the same scale.

Berechnungen nach dem empirischen Kraftfeldverfahren (EFF)²⁾ bewährten sich als wertvolle Hilfe bei reaktionsmechanistischen Studien zur quantitativen Erfassung sterischer Effekte, s. z. B. Lit. ^{3, 1c)}. Denn mit vergleichsweise geringem Rechenaufwand liefern sie molekulare Strukturdaten und Bildungsenthalpien (ΔH_f^0 (gas)) für alle Vertreter einer Verbindungsklasse, für die zuvor ein Kraftfeld parametrisiert wurde. Wegen seiner empirischen Natur entscheidet der Test des Kraftfeldes an experimentellen Daten über die Verlässlichkeit des Rechenverfahrens. Werden in den Vergleich auch hochgespannte Moleküle einbezogen⁴⁾, so gewinnt er entscheidend an Aussagekraft. Je höher die Spannungsenthalpie (H_s)⁵⁾ einer Verbindung, definiert als Überschüssenergie bezogen auf einen idealisierten Normwert (ΔH_f^N), desto höhere Anforderungen werden an

die korrekte Parametrisierung des Kraftfeldes gestellt, weil dann auch die Strukturdaten von den Normwerten stark abweichen^{3,1b)}.

Neuere Kraftfelder für *Alkane*, insbesondere das MM2-Kraftfeld von *Allinger*⁶⁾ bewährten sich bereits bei der Berechnung an hochverzweigten Alkanen mit starker struktureller Deformation und hoher Spannungsenthalpie (s. Lit.⁴⁾). Ein für *Alkylbenzole* eingerichtetes^{7a)} älteres Kraftfeld, das mehrfach in der Konformationsanalyse^{2c,8)} benutzt wurde, erwies sich als ungenügend bei der Strukturberechnung hochgespannter Diphenylethane^{8,3a)}. Zudem wurde dieses und andere Kraftfelder für *Alkylbenzole*¹⁰⁾ nicht zur Berechnung von ΔH_f° -Werten parametrisiert¹¹⁾. Die für reaktionsmechanistische Studien so wichtigen Spannungsenthalpien konnten deshalb bisher nur abgeschätzt¹¹⁾ werden.

In diesem Beitrag soll deshalb das Kraftfeld MM2⁶⁾ erweitert werden zur Berechnung von Struktur und $\Delta H_f^\circ(\text{gas})$ von *Alkylbenzolen*. Die Verlässlichkeit soll belegt werden durch Vergleich mit experimentell bestimmten Struktur- und Enthalpiedaten hochverzweigter Diphenylethane^{3,8,9,12,13)}. Zudem sollen für *Alkylbenzole* Gruppeninkremente zur Berechnung von ΔH_f° definiert werden zur Erweiterung des von *Schleyer*^{5a)} angegebenen Inkrementen-Satzes für *Alkane*, um eine gemeinsame Basis für die Definition der Spannungsenthalpie für beide Reihen von Kohlenwasserstoffen zu gewinnen.

Kraftfeld für *Alkylbenzole*

Das EFF-Verfahren lässt sich auf Moleküle mit konjugierten Doppelbindungen nur beschränkt anwenden, weil Änderungen der Konjugation mit struktureller Variation nur unvollkommen erfasst werden. Eine Behebung dieser Restriktion schien die Koppfung des EFF-Verfahrens mit einer VESCF-Rechnung zu bieten¹⁰⁾. Diese Kombination

Tab. 1. Parameter zur Berechnung der Struktur von *Alkylbenzolen*^{a)}

Bindung	Bindungsdehnung l_o	Bindungsdehnung k_l	Bindungs- moment μ [Debye]			
$C_B - C_B$	1.390	8.0667	0.0			
$C_B - C_{sp^3}$ ^{b)}	1.497	4.4	0.3			
$C_B - H$	1.101	4.6	0.0			
Winkel	Winkeldeformation Θ_o	„Stretch-bend“ Term k_{sb}	„Out of plane“- Deformation k_s			
$C_B - C_B - C_B$	120.0	0.43	0.12			
$C_B - C_B - C_{sp^3}$	120.0	0.45	0.12			
$C_B - C_B - H$ ^{b)}	120.0	0.36	0.09			
Torsionswinkel	Torsion V_1	Torsion V_2	Atom V_3	Van-der-Waals- Wechselwirkung r^*	ϵ	
$X - C_B - C_B - Y$	0.0	9.2	0.0	C_B ^{b)}	1.94	0.044
$X, Y = C_B, C_{sp^3}, H$						

^{a)} Die Gleichungen des Kraftfeldes und die Maßeinheiten der Konstanten (Å, mdyn) sind die gleichen wie in MM2⁶⁾. $C_B = C$ -Atom im Phenylring. – ^{b)} Parameter von nichtkonjugierten Alkenen^{6b)} direkt übernommen.

ermöglichte tatsächlich genaue Strukturberechnungen, auch für anellierte Aromaten, doch die versuchsweise¹¹⁾ errechneten Bildungsenthalpien wichen bisher zu stark von den experimentellen Daten ab¹⁵⁾.

Beschränkt man sich jedoch auf die Berechnung von Alkylbenzolen ohne starke Deformation des Ringes aus der Ebene, also ohne starke Störung der aromatischen Konjugation, so darf man von dem EFF-Verfahren eine ähnliche Verlässlichkeit erwarten¹⁶⁾, wie sie für Alkane erzielt wird.

Ausgehend von den Konstanten für Alkane⁶⁾ und nichtkonjugierte Alkene^{6b)} wurden die in Tab. 1 angegebenen Parameter für die Potentiale des Kraftfeldes MM2 entwickelt. Dabei wurden die Parameter der Winkeldeformation und der Van-der-Waals-Wechselwirkung direkt von den Alkenen übernommen^{6b)}.

Test der Strukturberechnung an gespannten Alkylbenzolen

Für ungespannte Verbindungen, wie z. B. Toluol und *n*-Alkylbenzole, errechnete das Kraftfeld der Tab. 1 erwartungsgemäß richtige Strukturdaten mit normalen Strukturparametern: im Phenylring C – C-Bindungslängen von 139 – 140 pm und C – C – C-Bindungswinkel von 119.5 – 120.5°. Erst gespannte Verbindungen verleihen einem Test die ausreichende Aussagekraft. Deshalb sind in der Tab. 2 die wichtigsten Kristallstrukturdaten der Diphenylethane **1** – **3** den Rechenwerten gegenübergestellt.

Bei einem Strukturvergleich zwischen isolierten Molekülen (Gasphase) und denen im Kristall muß der Einfluß von Packungskräften bedacht werden. Einen Eindruck über das mögliche Ausmaß von Kristallkräften auf die Strukturdaten von Alkylbenzolen vermittelt der Vergleich der beiden unterschiedlichen Moleküle von *meso*-2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenylhexan (*meso*-**1**), die im Kristall nebeneinander vorliegen. Sie unterscheiden sich in C – C-Bindungslängen um bis zu 1.7 pm und in Bindungswinkeln um bis zu 2.6°.

Auch die Kristallstruktur von **DL-1** zeugt von Deformationen durch Packungseffekte; korrespondierende Strukturdaten in beiden Molekühlhälften unterscheiden sich durch ähnlich große Differenzen, wie sie zwischen den beiden Molekülen von *meso*-**1** aufraten (s. Tab. 2).

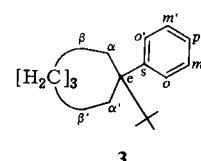
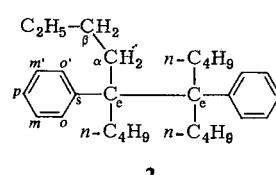
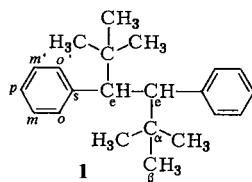
Mit der gebotenen Einschränkung beim Vergleich von Strukturdaten aus unterschiedlichen Aggregatzuständen, darf man insgesamt eine gute Übereinstimmung von Rechnung und Experiment feststellen. Die wichtigsten Strukturmerkmale der Dialkyl-diphenylethane **1** und Tetraalkyldiphenylethane **2** und **3** werden richtig durch die Rechnung beschrieben (jeweils Rechenwert in Klammern)¹⁸⁾:

- Bindungslängen an den Ethan-C-Atomen sind gedehnt, vorwiegend die zentrale Bindung (C_e – C_e), bei **2** auf 163.8 pm (161.2 pm) und bei **3** auf 162.2 pm (161.8 pm).
- Bindungswinkel an den vierbindigen α-C-Atomen der Alkylseitenkette sind stark aufgeweitet, bei **2** C_e – C_α – C_β = 119.1° (120.9°), bei **3** C_e – C_α' – C_β' = 119.0° (118.5°).
- Bindungswinkel an den Ethan-C-Atomen des vierfach substituierten Ethans **1** sind ebenfalls aufgeweitet, in *meso*-**1** C_e – C_e – C_α = 116.0/116.8° (118.7°) und in **DL-1** C_e – C_e – C_s = 116.2/115.7° (115.2°) und C_e – C_e – C_α = 114.0/115.2° (117.1°).
- Bindungswinkel im Phenylring an der Verknüpfungsstelle sind verkleinert, in **DL-1** C_o – C_s – C_o' = 115.9/117.1° (117.2°), in **2** C_o – C_s – C_o' = 116.8° (116.0°) und in **3** C_o – C_s – C_o' = 116.7° (116.3°).

Nicht erfaßt in der EFF-Rechnung werden die zum Teil verkürzten C – C-Bindungen im Phenylring, wie in *meso*-**1** C_m – C_p = 135.3/136.5 pm (139.3 pm), in **DL-1** C_m – C_p =

136.9/137.4 pm (139.2 pm) und $3 C_m - C_p = 136.5$ pm (139.2 pm). Dabei ist allerdings eine leichte Stauchung durch Packungseffekte im Kristall nicht auszuschließen.

Tab. 2. Strukturdaten der Diphenylethane **1**–**3** nach Kristallstrukturanalyse (exp.)^{a)} und Kraftfeldrechnung (EFF)^{b)} für die Gasphase



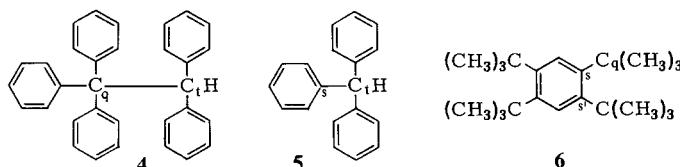
Punktgruppe	<i>meso</i> - 1		DL- 1		2		3	
	exp. c, d)	EFF	exp. c)	EFF	exp. e)	EFF	exp. f)	EFF
<i>C</i> _i	<i>C</i> _i	<i>C</i> _i	<i>C</i> ₁	<i>C</i> ₂	<i>C</i> _i	<i>C</i> _i	<i>C</i> _i	<i>C</i> _i
C – C-Bindungs- längen [pm]								
C _e – C _e	157.5/157.3	156.1	158.9	155.8	163.8	161.2	162.2	161.8
C _e – C _s	154.0/153.6	152.6	152.6/152.4	152.5	155.4	154.6	155.2	154.1
C _s – C _o ^{g)}	138.1/138.3	140.0	139.4/139.6	140.0	138.8	140.1	140.3	140.2
C _o – C _m ^{g)}	139.9/139.9	139.4	136.3/140.0	139.3	139.9	139.4	138.9	139.3
C _m – C _p ^{g)}	135.3/136.5	139.3	136.9/137.4	139.2	138.0	139.1	136.5	139.2
C _e – C _α	159.9/158.2	157.4	156.9/152.4	156.8	158.2	157.3	156.8	156.8
C _e – C' _α	–	–	–	–	155.8	156.5	155.4	156.8
C – C – C-Bindungs- winkel [grad]								
C _e – C _e – C _s	111.1/111.4	112.6	116.2/115.7	115.2	108.7	108.2	109.0	108.1
C _e – C _e – C _α	116.0/116.8	118.7	114.0/115.2	117.1	111.9	112.9	110.4	111.2
C _e – C _e – C' _α	–	–	–	–	111.6	113.1	110.7	111.2
C _e – C _s – C _o	118.6/119.9	120.2	119.8/119.0	120.5	121.0	121.6	121.4	121.8
C _e – C _s – C' _o	122.8/122.6	122.1	124.2/123.8	122.3	122.2	122.3	121.9	121.9
C _o – C _s – C' _o	118.5/117.6	117.7	115.9/117.1	117.2	116.8	116.0	116.7	116.3
C _s – C _o – C _m ^{g)}	120.4/121.2	121.4	122.0/121.6	121.7	121.6	122.3	121.6	122.2
C _o – C _m – C _p ^{g)}	120.1/120.1	120.1	120.7/119.3	120.1	120.0	120.2	120.2	120.2
C _m – C _p – C' _m	120.8/120.0	119.4	119.0/121.0	119.2	120.0	118.9	119.7	118.9
C _e – C _α – C _β	109.8/112.4 ^{g)}	112.3 ^{g)}	111.1/110.4 ^{g)}	111.8 ^{g)}	119.1	120.9	118.5	118.5
C _e – C _α – C' _β	–	–	–	–	116.0	117.1	119.0	118.5

^{a)} Standardabweichung: Bindungslängen $\sigma \leq 0.8$ pm, Bindungswinkel $\sigma \leq 0.5$ grad. – ^{b)} Kraftfeld s. Tab. 1. – ^{c)} Siehe Lit.⁸⁾. – ^{d)} *meso*-**1** nimmt im Kristall zwei unterschiedliche Strukturen an. Für beide sind die Strukturdaten angegeben. – ^{e)} Nach Lit.¹⁷⁾. – ^{f)} Nach Lit.^{13,14)}. – ^{g)} Mittelwert.

Den größten Unterschied zwischen Kristallstruktur und Rechnung zeigen die gedehnten C_e – C_e-Bindungen in DL-**1** und **2**, die nach Rechnung 3.1 pm (DL-**1**) bzw. 2.6 pm (**2**) kürzer sind¹⁹⁾. Einen Hinweis auf Verbesserungsmöglichkeiten des Kraftfeldes kann man darin nur bedingt erkennen¹⁹⁾, weil für die C_e – C_e-Bindung des hochgespannten **3** mit ähnlichen Strukturmerkmalen wie **2** eine sehr gute Übereinstimmung der Rechnung mit der Kristallstruktur erzielt wurde.

Die Potentiale für die Phenyl-C-Atome der Tab. 1 prägen nur anteilmäßig die berechneten Strukturen von **1** – **3**, weil die Anzahl der gesättigten C-Atome vergleichsweise hoch ist. Dagegen entscheidet beim Pentaphenylethan **4** und beim Triphenylmethan **5** die richtige Wahl der Potentiale für Phenyl-C-Atome fast allein über den Erfolg der Berechnung (s. Tab. 3).

Tab. 3. Strukturdaten von Pentaphenylethan (**4**), Triphenylmethan (**5**) und 1,2,4,5-Tetra-*tert*-butylbenzol (**6**) nach Kristallstrukturanalyse (exp.)^{a)} und Kraftfeldrechnung (EFF)^{b)} für die Gasphase



	4	5	6		
exp. ^{c)}	EFF	exp. ^{d)}	EFF	exp. ^{e)}	EFF
Bindungslängen [pm]					
C _q – C _t	160.6	157.1	–	–	–
C _q – C _s	156.3	154.8	–	–	156.8
	155.0	153.9	–	–	156.6
	154.4	153.7	–	–	–
C _t – C _s	153.7	152.9	155.6	151.6	–
	153.1	152.2	151.4	151.5	–
	–	–	150.3	151.5	–
C _s – C _s	–	–	–	–	141.6
Bindungswinkel [grad]					
C _q – C _t – C _s	118.6 ^{f)}	119.6	–	–	–
C _t – C _q – C _s	114.0 ^{f)}	114.0	–	–	–
C _q – C _s – C _o	125.8 ^{f)}	123.7	–	–	115.4
C _q – C _s – C _s '	–	–	–	–	131.0
C _t – C _s – C _o	125.3 ^{f)}	124.1	122.6 ^{f)}	122.9	–
C _s – C _t – C _s '	109.2	108.6	110.8 ^{g)}	109.9	–
C _o – C _s – C _o '	116.9	115.9	118.2	118.5	–
	117.0	117.7	117.8	118.4	–
	116.7	116.5	117.1	118.3	–
	116.3	116.3	–	–	–
	117.1	116.8	–	–	–

^{a)} Bindungslängen: $\sigma \leq 0.5$ pm, Bindungswinkel $\sigma \leq 0.3^\circ$. – ^{b)} Kraftfeld siehe Tab. 1. – ^{c)} Nach Lit.²⁰⁾. – ^{d)} Nach Lit.²¹⁾. – ^{e)} Nach Lit.²²⁾. – ^{f)} Jeweils größter Wert. – ^{g)} Für **5** ist kleinster Winkel angegeben.

Deshalb ist es sehr befriedigend, daß auch bei den Polyphenylverbindungen **4** und **5** die strukturellen Besonderheiten im wesentlichen richtig durch die Rechnung wiedergegeben werden (Rechenwerte wieder jeweils in Klammern)¹⁸⁾.

- Bindungsdehnung der exocyclischen C – C-Bindung, in **4** $C_q - C_s = 156.3$ pm (154.8 pm).
- Bindungsdehnung der Ethan-Bindung, in **4** $C_q - C_t = 160.6$ pm (157.1 pm).
- Winkelauflaufweitung an den Ethan-C-Atomen, in **4** $C_q - C_t - C_s = 118.6^\circ$ (119.6°).
- Winkelverkleinerung im Phenylring an der Verknüpfungsstelle C_s , in **4** z.B. $C_o - C_s - C'_o = 116.3^\circ$ (116.3°) und in **5** $C_o - C_s - C'_o = 117.1^\circ$ (118.3°).
- Winkelauflaufweitung am Phenylring (exocyclisch), in **4** $C_q - C_s - C_o = 125.8^\circ$ (123.7°) und $C_t - C_s - C_o = 125.3^\circ$ (124.1°).

Die jeweils längste Bindung in **4** bzw. **5** ist zwar nach der Kristallstrukturanalyse deutlich länger als nach der EFF-Rechnung¹⁹⁾, bei **4** um 3.5 pm und bei **5** um 4.0 pm, doch überschreitet dies noch nicht stark das Toleranzmaß, das wegen möglicher Packungseffekte (s. oben) und experimenteller Meßfehler zugestanden werden muß.

Die Testverbindungen **1**–**5** zeigen an den Phenylringen selbst nur moderate Strukturdeformationen. Im Tetra-*tert*-butylbenzol **6** dagegen weicht ein exocyclischer Bindungswinkel am Phenyl-C-Atom nach Experiment um mehr als 10° vom Normwert (120°) ab (s. Tab. 3): $C_q - C_s - C'_s = 131.0^\circ$. In ausgezeichneter Übereinstimmung errechnet sich dieser Winkel zu 130.6° .

Verbindungen mit starker Deformation des Phenylringes aus der Ebene wie das 2,2-Paracyclophan, wurden nicht in den Test einbezogen (vgl. Lit.^{7a)}), weil das verwendete Kraftfeld die mit dieser Deformation verbundene Änderung der aromatischen Resonanz prinzipiell nicht erfassen kann. Umso erstaunlicher ist die trotzdem befriedigende Übereinstimmung der errechneten Deformation der Phenylringe des 2,2-Paracyclopans (13°) mit dem experimentellen Wert (16° ²³⁾.

Insgesamt belegen die Testrechnungen eine hohe Verlässlichkeit des Kraftfeldes nach Tab. 1 bei der Strukturberechnung von Alkylbenzolen. Dieses erweiterte MM2-Kraftfeld ist damit dem früher verwendeten Kraftfeld von *Andose* und *Mislow*^{7a)} deutlich überlegen.

Berechnung der Bildungsenthalpie von Alkylbenzolen

Aus der Kraftfeldrechnung erhält man direkt nur die sterische Energie (SE) als Summe aller sterischer Wechselwirkungsterme. Diese relativen Energierößen dienen nur zum Stabilitätsvergleich von Isomeren untereinander. Um daraus die Bildungsenthalpie ΔH_f° (gas) für 298 K zu erhalten, müssen Terme addiert werden, die der Bindungsenergie und der Wärmekapazität entsprechen. Der erste Term hängt für gesättigte Systeme und die hier behandelten Alkylbenzole (ohne starke Störung der Benzolresonanz) von Art, Zahl und Verknüpfung der Atome ab.

Er wird entweder in Form von Gruppeninkrementen angegeben oder völlig analog als Bindungssinkamente mit zusätzlichen Parametern für Verzweigungen⁶⁾ (vgl. Tab. 4, Fußnote ^{d)}). Die Wärmekapazität, d.h. das Temperaturintegral der Molwärme über den Bereich von 0 bis 298 K hängt zudem von der inneren Beweglichkeit ab (vgl. Lit.¹²⁾). Für Moleküle mit normaler innerer Beweglichkeit wie wenig verzweigte Kohlenwasserstoffe lässt sich jedoch auch die Molwärme als Summe von Gruppeninkrementen²⁴⁾ darstellen. Deshalb werden beim MM2-Kraftfeld⁶⁾ empirisch gewonnene inkrementierte Basiswerte (BW) benutzt, die Bindungsenergie und Wärmekapazität zusammenfassen.

Zusätzliche kleine Korrekturterme sollen die Abweichung von „normalen“ Molwärmen berücksichtigen. Diese Terme erfassen Translation und Rotation der Moleküle (T/R), die Rotation um Bindungen (ROT^6).

$$\Delta H_f^0(\text{gas}) = SE + BW + T/R + n ROT$$

Die für das Kraftfeld MM2⁶⁾ vorhandenen Basiswerte für Alkylreste wurden durch die Basiswerte für Phenylgruppen ergänzt (Tab. 4). Sie wurden hergeleitet aus den experimentell vermessenen Bildungsenthalpien von Benzol (7) und den Alkylbenzolen 8–21 (s. Tab. 5) und den Diphenylethanen 22 und 23 (s. Tab. 6).

Tab. 4. Basiswerte für die Berechnung der Bildungsenthalpie von Alkylbenzolen^{a)} [kcal · mol⁻¹]

Gruppen- inkremente		Bindungs- und Verzweigungs- inkremente ^{b)}		Gruppen- inkremente		Bindungs- und Verzweigungs- inkremente ^{b)}	
CH ₃	-11.127 ^{c)}	C–C	-0.004 ^{d)}	C _B H	2.42	C _B –C _B	6.10
CH ₂	-6.414 ^{c)}	C–H	-3.205 ^{d)}	C _B (CH ₃)	5.54	C _B –C	0.00
CH	-3.133 ^{c)}	Methyl	-1.510 ^{d)}	C _B (CH ₂)	6.10	C _B –H	-3.68
C	-0.715 ^{c)}	Iso	.078 ^{d)}	C _B (CH)	6.78	C _B (Methyl)	-2.07
		Neo	-.707 ^{d)}	C _B (C)	6.03	C _B (Iso)	-0.76
						C _B (Neo)	-0.78

Translation/Rotation des Moleküls $T/R = 2.40^d)$.

Rotation um nicht terminale C–C-Bindungen $ROT = 0.36^d)$.

^{a)} C_B = C-Atom im Phenylring, in Klammern benachbartes C-Atom. – ^{b)} Nach dem von Allinger verwendeten Verfahren⁶⁾. Man erhält danach stets einen Parameter mehr als nach dem Gruppeninkrementen-Verfahren. Dadurch kann man, wie hier geschehen, den Beitrag einer C_B–C-Bindung willkürlich auf 0.00 kcal/mol festsetzen. – ^{c)} Errechnet aus den Bindungskrementen nach Lit. 6). – ^{d)} Nach Lit. 6).

Tab. 5. Vergleich der errechneten Bildungsenthalpie (ΔH_f^0) mit experimentell bestimmten Daten^{a)} und die daraus abgeleitete Spannungsenthalpie (H_s) für Alkylbenzole [kcal · mol⁻¹]

		$\Delta H_f^0(\text{gas})$				$H_s^e)$	
		exp. ^{a)}	EFF ^{b)}	$n^c)$	$\Delta^d)$	exp.	EFF
7	Benzol	19.81 ± 0.13	19.91	–	0.10	0.13	0.23
8	Toluol	11.99 ± 0.10	12.00	–	0.01	0.02	0.03
9	<i>o</i> -Xylol	4.56 ± 0.26	4.22	–	-0.34	0.30	-0.04
10	<i>m</i> -Xylol	4.14 ± 0.18	4.12	–	-0.02	-0.12	-0.14
11	<i>p</i> -Xylol	4.31 ± 0.24	4.09	–	-0.22	0.05	-0.17
12	Ethylbenzol	7.15 ± 0.19	7.22	1	-0.07	0.31	0.24
13	2-Ethyltoluol	0.39 ± 0.27	0.71	–	0.32	1.26	1.58
14	3-Ethyltoluol	-0.43 ± 0.29	-0.71	1	-0.28	0.44	0.16
15	4-Ethyltoluol	-0.76 ± 0.34	-0.70	1	0.06	0.11	0.17
16	<i>n</i> -Propylbenzol	1.89 ± 0.13	1.76	2	-0.13	0.18	0.05
17	<i>n</i> -Butylbenzol	-3.28 ± 0.30	-3.67	3	-0.39	0.14	-0.25
18	2-Phenylpropan	0.96 ± 0.26	1.07	1	0.11	1.20	1.31
19	2-Phenylbutan	-4.15 ± 0.31	-4.20	2	-0.05	1.22	1.17
20	<i>t</i> -Butylbenzol	-5.40 ± 0.31	-5.41	1	-0.01	3.03	3.02
21	Indan	14.42 ± 0.53	14.32	–	-0.10	5.45	5.35

^{a)} Nach Lit. 25). – ^{b)} Errechnet mit Kraftfeld nach Tab. 1 und Tab. 4. – ^{c)} n = Anzahl der ROT-Terme (s. Tab. 4 und Text). – ^{d)} Differenz $\Delta H_f^0(\text{EFF}) - \Delta H_f^0(\text{exp.})$, Standardabweichung der Differenzen ± 0.18 kcal · mol⁻¹ für alle Werte. – ^{e)} Berechnet aus ΔH_f^0 mit ΔH_f^N nach Tab. 7.

Tab. 6. Vergleich der errechneten Bildungsenthalpie (ΔH_f°) mit experimentell bestimmten Daten^{a)} und daraus abgeleiteten Spannungsenthalpie (H_s) für Diphenylethane [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$]

	R ¹	R ²	R ³	exp. ^{a)}	$\Delta H_f^\circ(\text{gas})$	EFF ^{b)}	n ^{c)}	$\Delta^d)$	exp. ^{e)}	H_s^e	EFF
22	H	H	H	32.4 ± 0.3	33.9	3	1.5	-1.4	0.1		
23	CH ₃	CH ₃	H	14.3 ± 0.8	15.2	1	0.9	11.1	11.9		
24	-[CH ₂] ₅ -		H	$9.4 (\pm 0.7)^\eta$	9.1	1	-0.3	17.3	17.0		
25	CH ₃	CH ₃	<i>t</i> -C ₄ H ₉	$-33.3 (\pm 0.7)^\eta$	-35.9	3	-2.6	19.7	17.1		
<i>meso</i> -1	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	H	$-2.7 (\pm 3.2)^\eta$	-6.0	5	-3.3	18.5	15.2		
<i>meso</i> -26	<i>i</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	<i>t</i> -C ₄ H ₉	$-60.6 (\pm 1.3)^\eta$	-62.1	2	-1.5	27.1	25.6		
<i>meso</i> -27	<i>n</i> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	<i>t</i> -C ₄ H ₉	$-53.6 (\pm 1.1)^\eta$	-52.5	2	1.1	30.2	31.3		
28	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉	$-83.8 (\pm 0.8)^\eta$	-86.2	10	-2.4	30.7	28.3		
29	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	<i>t</i> -C ₄ H ₉	$-40.6 (\pm 0.6)^\eta$	-41.2	2	-0.6	32.9	32.3		
3	-[CH ₂] ₇ -	H	H	$16.6 (\pm 0.6)^\eta$	13.7	1	-2.9	45.0	42.1		

^{a)} 22 nach Lit.²⁵⁾, 23, 25, 26 - 29 nach Lit.¹²⁾, 3, 24 nach Lit.¹³⁾ und *meso*-1 nach Lit.⁹⁾. - ^{b)} Berechnet mit Kraftfeld nach Tab. 1 und Tab. 4. - ^{c)} *n* = Anzahl der ROT-Terme (s. Tab. 4 und Text). - ^{d)} Differenz $\Delta H_f^\circ(\text{EFF}) - \Delta H_f^\circ(\text{exp.})$, Standardabweichung der Differenzen $\pm 2.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ für alle Werte. - ^{e)} Berechnet aus ΔH_f° mit ΔH_f° nach Tab. 7. - ^η Die Standardabweichung in Klammern entspricht dem Meßfehler der Verbrennungskalorimetrie zur Bestimmung von ΔH_f° (c). Die Verdampfungsenthalpie wurde abgeschätzt mit Gruppeninkrementen nach Lit.²⁶⁾ und die Schmelzenthalpie experimentell bestimmt ($\pm 0.02 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Den Beitrag eines Phenylringes zum Basiswert kann man aufteilen und jedem der fünf Typen (vgl. Lit.²⁴⁾) von Phenyl-C-Atomen einen Anteil zuschreiben. Die fünf Typen unterscheiden sich durch das Atom, an das sie gebunden sind: Wasserstoff oder quartäres, tertiäres, sekundäres bzw. primäres C-Atom.

Mit den durch Anpassung (s. exp. Teil) gewonnenen Basiswerten (Tab. 4) und den sterischen Energien des Kraftfeldes nach Tab. 1 wurden die in Tab. 5 und 6 angegebenen Bildungsenthalpien errechnet. Die Differenzen zu den experimentell bestimmten Daten sind insgesamt kleiner (s. Fußnote ^{d)}, Tab. 5 und 6) als der mittlere experimentelle Meßfehler. Diese ausgezeichnete Übereinstimmung belegt die Verlässlichkeit der Berechnungen mit dem hier vorgestellten Kraftfeld.

Für die weniger gespannten Verbindungen **8 – 22** konnte man von vornherein eine gute Übereinstimmung erwarten, weil ihre Bildungsenthalpien bereits mit dem einfachen additiven Gruppeninkrementen-Verfahren²⁴⁾ abgeschätzt werden können. Auch mit dem eingangs erwähnten älteren Kraftfeld⁷⁾ ließ sich deshalb ΔH_f^0 für diese Verbindungen gut reproduzieren¹¹⁾. Doch bereits beim Dicumyl (23), $H_s = 11.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, ergaben sich mit dem *Allinger-Mislow*-Kraftfeld große Differenzen zum experimentell bestimmten Wert¹²⁾: $\Delta \Delta H_f^0 = 3.8$ (SET C)²⁷⁾ bzw. 7.3 (SET B)²⁷⁾ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Mit dem neuen Kraftfeld berechnet sich die Bildungsenthalpie für diese Diphenylethane und auch für die weit gespannteren Homologen (Tab. 6) mit beachtlicher Präzision. Damit wird nun die verlässliche Berechnung des Energieinhaltes der gesamten Verbindungsklasse ermöglicht.

Berechnung der Spannungsenthalpie von Alkylbenzolen

Zur Berechnung der Spannungsenthalpie einer Verbindung muß zuvor der ungespannte Referenzwert (ΔH_f^N) definiert werden^{5,28)}.

$$H_s = \Delta H_f^0 - \Delta H_f^N$$

Zahlenmäßig wird er festgelegt in additiven Inkrementen für kleine Struktureinheiten, d. h. Gruppen⁵⁾ oder Bindungen mit Verzweigungsparametern⁶⁾. Hier wird auf die Gruppeninkremeante für Alkylgruppen von *Schleyer*^{5a)} zurückgegriffen ("single conformation increments"), weil diese bei Alkanen sehr nützlich waren, s. z. B. Lit.³⁾. Für die Phenylgruppen sollten fünf zusätzliche Inkremeante notwendig sein²⁴⁾, um zwischen Phenyl-C-Atomen mit fünf unterschiedlichen Nachbaratomen unterscheiden zu können (s. Tab. 4). Tatsächlich verwendet werden aber nur zwei (Tab. 7), d. h. der Verzweigungsgrad des benachbarten Alkyl-C-Atoms wird nicht berücksichtigt.

Diese sehr praxisgerechte Vereinfachung ist natürlich willkürlich, wie jede Definition des spannungsfreien Referenzwertes. Sie führt aber zu recht anschaulichen Werten der Spannungsenthalpie von Alkylbenzolen, die gut mit der Skala für Alkane^{5a)} überein-

Tab. 7. Spannungsfreie Normwerte (ΔH_f^N) zur Berechnung der Spannungsenthalpie (H_s)^{a)} von Alkylbenzolen, aufgeteilt in Gruppeninkrementen^{b)} [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$]

CH_3	CH_2	CH	C	C_BH	C_B
$-10.05^c)$	$-5.13^c)$	$-2.16^c)$	$-0.30^c)$	3.28	5.62

^{a)} $H_s = \Delta H_f^0(\text{gas}) - \Delta H_f^N$. – ^{b)} $\text{C}_B = \text{C-Atom im Phenylring}$. – ^{c)} Nach Lit.^{5a)}.

stimmen. Bei zunehmender Verzweigung des Alkylrestes steigt die Spannung an, wie in Tab. 8 für die monoalkylsubstituierten Benzole dargestellt. Diese Spannung kann man erklären mit der Repulsion zwischen Alkylrest und Phenylring. Es bildet sich also eine Vorderseitenspannung des Alkylrestes am Phenylrest aus, wobei der Phenylring als sterisches Widerlager^{1c)} dient. Kein Alkylrest stimmt in Form und Größe mit dem Phenylring überein⁸⁾, um seine Wirkung als sterisches Widerlager simulieren zu können. Versuchsweise wurde die in der Form ähnliche, aber sicher größere^{1c, 8)} Isopropylgruppe zum Vergleich mit dem Phenylring herangezogen (Tab. 8).

Tab. 8. Anstieg der Spannungsenthalpie (H_s) von $R - X$ mit zunehmender Verzweigung von R in Alkylbenzolen ($X = C_6H_5$) und Alkanen ($X = CH(CH_3)_2$) [kcal · mol⁻¹]^{a)}

$X \backslash R$	CH ₃	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃
C ₆ H ₅	0.0	0.3	1.2	3.0
CH(CH ₃) ₂	-0.1	0.6	1.9	4.0

^{a)} ΔH_f^0 (gas) nach Lit.²⁵⁾, ΔH_f^N nach Tab. 7.

Der ähnliche, aber stärkere Anstieg der Spannungsenthalpie in dieser Alkanreihe (*i*-C₃H₇ – R) bei zunehmender Verzweigung von R, im Vergleich zu den Alkylbenzolen (C₆H₅ – R), darf deshalb als Hinweis dafür gewertet werden, daß die spannungsfreien Inkremente für den Phenylring richtig gewählt wurden.

Der Satz von sechs additiven Inkrementen (Tab. 7) ermöglicht nun die Berechnung der Spannungsenthalpie für Alkane und Alkylbenzole nach einem einheitlichen Verfahren.

Durchführung der Rechnungen

Die Berechnungen wurden durchgeführt mit dem Programm MM2^{6b)} und dem Programm STRAIN 65²⁹⁾, einer Modifikation des Programms von *Andose*^{7a)}. Für jede Verbindung wurde sorgfältig die Struktur minimaler Energie gesucht durch Proberechnungen verschiedener in Frage kommender Konformationen. Das Minimierungsverfahren wurde dadurch überprüft, daß leicht unterschiedliche Geometrien zur gleichen Struktur minimaler Energie führten.

Die Gruppeninkremente für die Basiswerte wurden ermittelt, indem für die Verbindungen 7 – 23 lineare Gleichungen der Form:

$$BW = n_1[C_B - H] + n_2[C_B(CH_3)] + n_3[C_B(CH_2)] + n_4[C_B(CH)] + n_5[C_B(C)]$$

aufgestellt wurden [mit $BW = \Delta H_f^0$ (exp.) – $n ROT - BW$ (Alkyl) – T/R und n_i = Anzahl der Phenyl-C-Atome des Typs *i*] und nach dem *Cholesky*-Verfahren gelöst wurden. Um die unterschiedlichen Meßfehler zu berücksichtigen, wurden die Meßwerte entsprechend statistisch gewichtet.

Der Autor dankt Herrn Prof. *C. Rüchardt*, Freiburg, für die Unterstützung dieser Arbeit und beständige Förderung, Herrn Prof. *N. L. Allinger*, Athens (Georgia), für hilfreiche Diskussionen und Herrn *U. Burkert*, Konstanz, für einige Berechnungen¹⁶⁾ mit dem Programm MMPI. Frau *J. Geiselmann* sei gedankt für die Ausführung einiger Berechnungen, sowie dem *Rechenzentrum der Universität Freiburg* für die bereitgestellte Rechenzeit.

- 1) 1a) III. Mitteil.: *H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt und J. E. Anderson*, Tetrahedron **38** (1982), im Druck. – 1b) II. Mitteil.: *H.-D. Beckhaus*, Fresenius Z. Anal. Chem. **304**, 281 (1980). – 1c) I. Mitteil.: *H.-D. Beckhaus*, Angew. Chem. **90**, 633 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 593 (1978).
- 2) Übersichten: 2a) *N. L. Allinger*, Adv. Phys. Org. Chem. **13**, 1 (1976). – 2b) *C. Altona* und *D. H. Faber*, Fortschr. Chem. Forsch. **45**, 1 (1974). – 2c) *K. Mislow, D. A. Dougherty* und *W. D. Hounshell*, Bull. Soc. Chim. Belg. **87**, 555 (1978). – 2d) *O. Ermer*, Aspekte von Kraftfeldrechnungen, W. Bauer Verlag, München 1981.
- 3) 3a) *C. Rüchardt* und *H.-D. Beckhaus*, Angew. Chem. **92**, 417 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 429 (1980). – 3b) *G. Hellmann, S. Hellmann, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **115**, 3364 (1982).
- 4) *H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselmann, C. Rüchardt, B. Kitschke* und *H. J. Lindner*, Chem. Ber. **113**, 3441 (1980).
- 5) 5a) *P. v. R. Schleyer, J. E. Williams* und *K. R. Blanchard*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2377 (1970). – 5b) *D. F. DeTar* und *C. J. Tenpas*, J. Org. Chem. **41**, 2009 (1976).
- 6) 6a) *N. L. Allinger*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977). – 6b) *N. L. Allinger* und *Y. H. Yuh*, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Programm Nr. 395.
- 7) 7a) *J. D. Andose* und *K. Mislow*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2168 (1974). – 7b) *N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller* und *D. W. Wertz*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1637 (1971).
- 8) *H.-D. Beckhaus, K. J. McCullough, H. Fritz, C. Rüchardt, B. Kitschke, H. J. Lindner, D. A. Dougherty* und *K. Mislow*, Chem. Ber. **113**, 1867 (1980).
- 9) *G. Hellmann, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **112**, 1808 (1979).
- 10) 10a) *N. L. Allinger* und *J. T. Sprague*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3893 (1973). – 10b) *G. Favini, M. Simonetta* und *R. Todeschini*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 3079 (1981). – 10c) *G. Bernardinelli* und *R. Gerdil*, Helv. Chim. Acta **64**, 1372 (1981).
- 11) Für Anhaltswerte zur Berechnung von ΔH_f^0 für Alkylbenzole mit dem Kraftfeld nach Lit. 7a) und zur Berechnung der Spannungsenthalpie siehe Lit. 8, 9.
- 12) *G. Kratt*, Dissertation, Univ. Freiburg 1981.
- 13) *W. Bernlöhr*, Dissertation, Univ. Freiburg, in Vorbereitung.
- 14) *H. J. Lindner*, persönliche Mitteilung.
- 15) *N. L. Allinger*, persönliche Mitteilung.
- 16) Testrechnungen nach dem kombinierten EFF/VESCF-Verfahren (Lit. 10a) an Toluol und *tert*-Butylbenzol liefern die gleiche Struktur wie die Rechnung mit dem Kraftfeld nach Tab. 1. *U. Burkert*, persönliche Mitteilung.
- 17) *W. Littke* und *U. Drück*, Angew. Chem. **91**, 434 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 406 (1979).
- 18) Zur Kennzeichnung der C-Atome siehe Formeln zu Tab. 2 und 3.
- 19) Für eine Verlängerung der $C_e - C_e$ -Bindung in Diphenylethanen kommen möglicherweise auch die beim EFF-Verfahren nicht erfassten "through-bond"-Konjugationseffekte in Frage, siehe *K. Harano, T. Ban, M. Yasuda, E. Ōsawa* und *K. Kanematsu*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2310 (1981).
- 20) *R. Destro, T. Pilati* und *M. Simonetta*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6507 (1978).
- 21) *C. Riche* und *C. Pascard-Billy*, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 1874 (1974).
- 22) *A. van Bruijnsvoort, L. Eilermann, H. van der Meer* und *C. H. Stam*, Tetrahedron Lett. **1968**, 2527.
- 23) *C. J. Brown*, J. Chem. Soc. **1953**, 3265.
- 24) *S. W. Benson* und *J. H. Buss*, J. Chem. Phys. **29**, 546 (1958).
- 25) *J. D. Cox* und *G. Pilcher*, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, London und New York 1970.
- 26) *M. Ducros, J. F. Gruson* und *H. Sannier*, Thermochim. Acta **36**, 39 (1980).
- 27) Beim Allinger-Mislow-Kraftfeld 7a) wurden zwei unterschiedliche Potentiale für die Van-der-Waals-Repulsion der Phenyl-C-Atome angegeben (SET B und SET C) 7a), die beide ähnliche Strukturdaten, doch unterschiedliche Bildungsenthalpien errechneten 8, 9.
- 28) Manchmal ändern Autoren bei der Änderung eines Kraftfeldes oder seiner Parameter auch gleichzeitig die spannungsfreien Gruppeninkremente zur Berechnung von ΔH_f^N (vgl. Lit. 6b) und 28a)). Dadurch entsteht der falsche Eindruck, daß der Referenzwert ΔH_f^N abhängig vom verwendeten Kraftfeld sei.
- 28a) *N. A. Allinger*, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana, Programm No. 318.
- 29) *H.-D. Beckhaus, G. Hellmann* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **111**, 72 (1978).

[100/82]