

Untersuchung der Autoprotolyse von Carbonsäuren mittels *MO-SCF*-Berechnungen

Von

B. M. Rode und A. Engelbrecht

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 27. Juli 1972)

Investigation of the Autoprotolysis-reactions of Carboxylic Acids by Means of MO-SCF-Calculations

The applicability of semiempirical *MO-SCF*-methods (*CNDO/2*) to describe autoprotolysis reactions of carboxylic acids is investigated by calculations on dimeric formic acid. The calculated energy values are compared with those obtained by simple electrostatic model calculations, proving such a model to be unsatisfactory. The method used here leads to reasonable results and enables a discussion of the phenomena accompanying dissociation within not too big distances. The calculated charge distributions give some informations about the mechanism of autoprotolysis within this range.

Am Beispiel der dimeren Ameisensäure wird untersucht, inwieweit semiempirische *MO-SCF*-Methoden (*CNDO/2*) ein Bild des Autoprotolysevorganges von Carbonsäuren wiedergeben können. Die aus den Berechnungen abzuleitende Reaktionsenthalpie liegt beträchtlich über den mit Hilfe elektrostatischer Modelle berechneten Werten. Für nicht zu große Abstände liefert die verwendete Methode plausible Ergebnisse für die Beschreibung des beginnenden Dissoziationsschrittes. An Hand der Ladungsverteilung zeigt sich, daß innerhalb dieses Teilbereiches bereits gewisse Erkenntnisse über den Reaktionsablauf der Autoprotolyse gewonnen werden können.

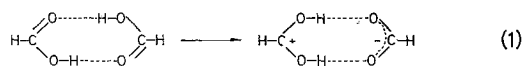
Einleitung

Einige theoretische Behandlungen der Autoprotolyse von Carbonsäuren basieren auf der Berechnung der Arbeit für die Ladungsübertragung unter Berücksichtigung der Polarität des dimeren Säuremoleküls^{1, 2}. Obwohl diese Methoden nur den ersten Schritt der Autoprotolyse, die Selbstionisation, beschreiben, implizieren sie bereits eine

große Anzahl von Vereinfachungen. Dementsprechend ist auch nur eine entsprechend grobe Wiedergabe des physikalischen Sachverhaltes zu erwarten.

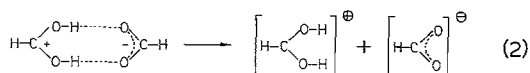
MO-SCF-Methoden haben sich bereits vielfach zur Untersuchung wasserstoffverbrückter Systeme, speziell von Carbonsäuredimeren, bewährt³⁻⁶. Infolge der Größe der berechneten Systeme erwies es sich als zweckmäßig, semiempirische Methoden anzuwenden, die bei Vergleichsmöglichkeit durchwegs in guter Übereinstimmung mit *ab-initio*-Ansätzen waren^{3, 5, 6}.

Die Autoprotolyse einer Carbonsäure kann, ausgehend vom — hauptsächlich vorliegenden — cyclischen Dimeren, formal in zwei Schritte zerlegt werden. Der erste besteht in der Selbstionisation und entspricht einem einfachen Protonenübergang nach (1):



Wie am Beispiel des synchronen Überganges beider Protonen (Protonenaustausch) in $(\text{HCOOH})_2$ gezeigt werden konnte^{5, 6}, besteht der erste, einleitende Reaktionsschritt eines solchen Proton-Transfers in einer Umlagerung des Kerngerüsts, ohne daß dabei der O—H-Abstand signifikant verändert wird. Es kann daher auch für die Selbstionisation ein derartiger Mechanismus angenommen werden. Für die Berechnung des Überganges eines einzelnen Protons sind keine methodischen Schwierigkeiten zu erwarten.

Problematischer gestaltet sich die Erfassung des zweiten Schrittes, die Dissoziation in Ionen nach (2):



Ein völlig korrektes Bild des gesamten Dissoziationsvorganges wäre nur unter Berücksichtigung der Korrelationsenergie zu erwarten⁷. Da jedoch bei der Dissoziation in closed-shell-Fragmente für kleine Moleküle qualitativ gleiche Potentialkurven für *SCF*- und *CCI*-Ansätze gewonnen wurden⁷ und *CI*-Berechnungen von Systemen in der hier diskutierten Größe äußerst aufwendig sind, ist eine Beschränkung auf reine *SCF*-Berechnungen sinnvoll und notwendig. Allerdings versagt das hier verwendete Verfahren bei größeren Atomabständen auf Grund numerischer Unzulänglichkeiten der Methode zur Diagonalisierung der *Hartree-Fock*-Energie-Matrix. Der Dissoziationsvorgang kann daher nur bis zu einer bestimmten Grenze wiedergegeben werden.

Aus diesem Grund war es von Interesse festzustellen, inwieweit innerhalb dieses Bereiches bereits Hinweise auf die nachfolgende, vollständige Dissoziation gewonnen werden können. Insbesondere die Änderung der Ladungsverteilung innerhalb des Dimeren sollte ein gutes Kriterium für derartige Zusammenhänge darstellen.

Die bei der Dissoziation schließlich entstehenden freien Ionen können wiederum zufriedenstellend durch *SCF*-Verfahren beschrieben werden und somit zum Vergleich mit den Ergebnissen der einleitenden Dissoziationsphase herangezogen werden.

Tabelle 1. *CNDO*-Minimumsgeometrien

Verbindung	r_{C-O}	r_{C-O}	r_{O-H}
Dimeres I	1,330	1,270	1,054
aktiviertes Dimeres II	1,300	1,300	1,059
Formacidiumion	1,307	1,307	1,060
Formiation	1,295	1,295	—

Als Modell für unsere Berechnungen wurde Ameisensäure verwendet, da an diesem Molekül bereits eine Reihe von *SCF*-Berechnungen zu guten Ergebnissen geführt hatten^{3-6, 8}.

Berechnungsmethode

Alle Berechnungen wurden nach der *CNDO/2*-Methode in der ursprünglichen Parametrisierung vorgenommen^{9, 10}. Eine modifizierte Version des Programms QCPE 141* wurde für die CDC 3300-Rechenanlage der Universität Innsbruck adaptiert. Diese Version gestattet, geometrische Minimumswerte automatisch nach dem Kriterium der geringsten Gesamtenergie aufzusuchen.

Als markanteste Punkte des Reaktionsweges wurden folgende Anordnungen untersucht:

1. Dimere Ameisensäure in der Minimumsgeometrie als Ausgangspunkt (I).
2. „Aktiviertes“ Dimeres mit symmetrischem Kerngerüst, entsprechend dem 1. Schritt des synchronen Protonenübergangs (II).
3. Selbstionisiertes Dimeres nach dem Übergang eines Protons zum Carbonylsauerstoff des zweiten Säuremoleküls (III).
4. Gedehtes, selbstionisiertes Dimeres; durch Vergrößerung des O . . . O-Abstandes in III um 1 Å bzw. 2 Å (IV).
5. Formacidium- und Formiation (V).

* Quantum Chemical Program Exchange, Bloomington (Ind.), USA.

HCO-, OCO- und COH-Winkel in Dimeren und Ionen wurden in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten^{3, 4, 6, 8} mit 120° angenommen. Für den H—C-Abstand in allen Molekülen sowie den O . . . O-Abstand in den Dimeren I, II und III wurden die experimentellen Werte von 1,08 bzw. 2,73 Å eingesetzt. Für die anderen geometrischen Parameter wurden *CNDO*-Minimumswerte ermittelt, die in Tab. 1 zusammengestellt sind.

Ergebnisse

Der erste Schritt des Protonenüberganges, d. h. die Veränderung des Kerngerüsts, wurde bereits an anderer Stelle ausführlicher diskutiert⁶. Für den weiteren Ablauf der Autoprotolysereaktion wurde keine vollständige Energiehyperfläche ermittelt, doch ist die Beschränkung auf die berechneten Punkte in Anbetracht der Geometrien der entstehenden Ionen (nahezu identische C—O- und O—H-Abstände wie im aktivierten Dimeren) sicherlich berechtigt. Es ist nicht zu erwarten, daß die gewünschten Aussagen dadurch an Gültigkeit wesentlich beeinträchtigt werden.

Die angegebenen Daten beziehen sich, wie oben angeführt, auf folgende Teilschritte der Autoprotolysereaktion:

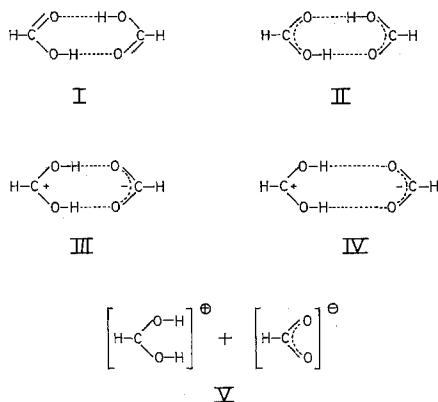


Tabelle 2. Energiewerte für die einzelnen Abschnitte der Autoprotolyse

Abschnitt	Gesamtenergie (a. e.)	Differenz zur Ausgangssituation (kcal/Mol)
I	— 90,67241	—
II	— 90,65990	7,8
III	— 90,56337	67,7
IV	— 90,41707	158,5
V	— 90,26894	250,5

Die Gesamtenergie ändert sich innerhalb dieser Teilschritte relativ stark. Die einzelnen Werte dafür sind in Tab. 2 angegeben.

Die relative Änderung der Ladungsdichte an den jeweiligen Zentren ist in Abb. 1 wiedergegeben. Als Bezugswerte wurden die Elektronendichten im Dimeren I herangezogen, wobei für die dort unterschiedlich geladenen Sauerstoffatome ein Mittelwert gebildet wurde, auf den die Ladungsänderungen bezogen sind.

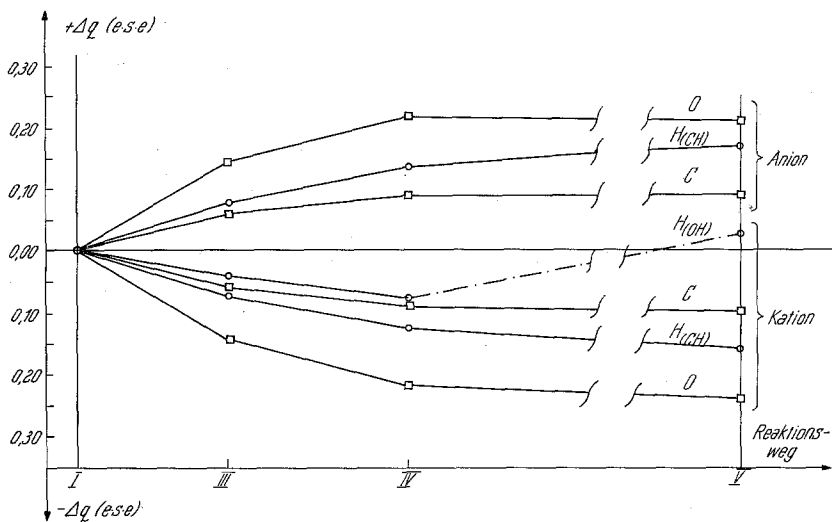


Abb. 1. Änderung der Ladungsdichten an den verschiedenen Zentren von dimerer $(\text{HCOOH})_2$ in den einzelnen Teilen der Autoprotolyse

Diskussion

Die erhaltenen Energiewerte sind — absolut gesehen — sicherlich zu hoch. Dies ist eine allgemeine Erscheinung im Rahmen von $CNDO/2$ -Berechnungen, speziell bei Übergängen in ionische Strukturen¹¹. Selbst bei Annahme einer — maximal zu erwartenden — Überbewertung um 100% des tatsächlichen Wertes ergeben sich aber immer noch Energien, die um den Faktor 10—20 größer sind als die nach elektrostatischen Vorstellungen ermittelten. Da diese Berechnungen ebenso wie die hier verwendeten $MO-SCF$ -Methoden den Verhältnissen der Gasphase Rechnung tragen, ist fraglich, ob derartige elektrostatische Modelle zur Beschreibung von Reaktionen dieses Typs geeignet sind.

Die Veränderungen der berechneten Ladungsdichten erscheinen uns von besonderem Interesse. So zeigt bereits das selbstionisierte Dimere

III — mit Ausnahme des Hydroxylprotons — qualitativ richtig das Bild der endgültigen Ladungsverteilung in den freien Ionen. Eine Dehnung um nur 1 Å (Übergang III → IV) erzeugt bereits nahezu quantitativ gleiche Elektronendichten an den einzelnen Zentren, wie sie sich dann für die Ionen errechnen. Lediglich die Ladung der an Sauerstoff gebundenen Protonen weicht in IV noch stark von der im isolierten Formacidium-Ion ab. Die Ursache für dieses Verhalten dürfte zu einem großen Teil ein Wasserstoff-Brückenbindungs-Effekt sein. Da jedoch gerade die Elektronenpaare in der Umgebung des Protons direkt von der Dissoziation betroffen sind, ist nicht auszuschließen, daß die Ursache in der Vernachlässigung der Korrelationsenergie liegt. Eine Dehnung des O . . . O-Abstandes um ein weiteres Ångström auf 4,73 führt bereits zu numerischem Versagen der Methode (Diagonalisierungsverfahren).

Von Interesse scheint jedenfalls, daß an Hand der überaus empfindlichen Größe der Ladungsdichte eine qualitative Beschreibung der Selbstionisation und Dissoziation im Rahmen der Autoprotolyse mit einfachen *SCF*-Ansätzen möglich erscheint. Die erhaltenen Ergebnisse sehen durchaus zufriedenstellend aus, speziell dann, wenn nicht gerade das Verhalten des Brückenwasserstoffs selbst untersucht werden soll.

Literatur

- ¹ *F. E. Harris* und *B. J. Alder*, *J. Chem. Phys.* **21**, 1306 (1953).
- ² *F. E. Harris* und *B. J. Alder*, *Trans. Farad. Soc.* **50**, 13 (1954).
- ³ *P. Schuster*, *Internat. J. quant. Chem.* **3**, 851 (1969).
- ⁴ *P. Schuster* und *Th. Funck*, *Chem. Phys. Letters* **8**, 587 (1968).
- ⁵ *E. Ady* und *J. Brickmann*, *Chem. Phys. Letters* **11**, 302 (1971).
- ⁶ *B. M. Rode* und *P. Schuster*, in Vorbereitung.
- ⁷ *W. Jakubetz*, *H. Lischka*, *P. Rosmus* und *P. Schuster*, *Chem. Phys. Letters* **11**, 38 (1971).
- ⁸ *P. Ros*, *J. Chem. Phys.* **49**, 4902 (1968).
- ⁹ *J. A. Pople*, *D. P. Santry* und *G. A. Segal*, *J. Chem. Phys.* **43**, 129 (1965).
- ¹⁰ *J. A. Pople* und *G. A. Segal*, *J. Chem. Phys.* **43**, 136 (1965); **44**, 3289 (1966).
- ¹¹ *P. Schuster*, *Theoret. Chim. Acta* **19**, 212 (1970).