

## Quantenchemische Berechnungen und Acidität von Protonensäuren

Von

**B. M. Rode und A. Engelbrecht**

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Januar 1973)

### *Quantum Mechanical Calculations and Acidity of Protonic Acids*

Comparing experimental results with data calculated by means of quantum chemical treatment (proton affinities and H-charge-densities) the possibility is discussed, to obtain informations about the acidic properties of proton acids from their chemical constitution. The linear correlations of calculated proton affinities and  $pK$ -values, as found for water and acetic acid as solvents, lead to some general considerations about protolysis reactions. They also allow to obtain indications to exceptional chemical behaviour of an acid in these solutions. Hydrogen charge densities are found to be less useful for investigations of this kind.

Durch Vergleiche experimenteller Daten und quantenchemisch berechenbarer Größen (Protonenaffinitäten und H-Ladungsdichten) wird die Möglichkeit diskutiert, aus der chemischen Konstitution von Protonensäuren direkte Beziehungen zu ihrem aciden Verhalten in verschiedenen Medien abzuleiten. Die für Wasser und Eisessig als Solventien dabei erhaltenen linearen Korrelationen zwischen  $pK$ -Werten und berechneten Protonenaffinitäten erweisen sich als sinnvolle Ergänzung bisher bekannter Untersuchungen von Protolysereaktionen. Sie ermöglichen außerdem, Hinweise auf ungewöhnliches chemisches Verhalten von Säuren in diesen Lösungsmitteln zu erhalten. Die berechneten Ladungsdichten erweisen sich als nur bedingt brauchbare Größe für derartige Untersuchungen.

### Einleitung

Quantenchemische Berechnungsverfahren simulieren zumeist die Gasphase. Trotzdem konnten die Ergebnisse von MO—SCF-Berechnungen in einigen Fällen zu experimentellen Daten in Beziehung gebracht

werden, die aus Versuchen in Lösungen resultierten<sup>1, 2</sup>. Dies ist wohl zu einem Teil darin begründet, daß verdünnte Lösungen in mancher Beziehung dem Gaszustand ähnliche Bedingungen aufweisen, zum andern darin, daß die von der Berechnung nicht erfaßten Effekte bei Untersuchungen von verwandten Verbindungen oftmals annähernd konstant bleiben. Insbesondere sind an dieser Stelle Entropiebeiträge zu erwähnen<sup>3</sup>.

Im Rahmen von Untersuchungen der Acidität mehrerer Protonensäuren in Eisessig als Solvens mittels Leitfähigkeits- und <sup>1</sup>H-NMR-Methoden<sup>4-6</sup> erhob sich für uns die Frage, inwieweit solche Experimente sinnvoll durch theoretische, quantenchemische Behandlung ergänzt werden können. Die Berechnung der primär gebildeten Addukte einer Säure mit einem Solvensmolekül hatte erste zufriedenstellende Ergebnisse<sup>1</sup> erbracht.

In der vorliegenden Arbeit wird das eigentliche Dissoziationsgleichgewicht zunächst an Hand der quantenchemisch berechenbaren Protonenaffinitäten der Anionen diskutiert.

Der Gesamtdissoziationsvorgang



wird — ohne Berücksichtigung von Entropie und Solvatationseffekten — durch die Berechnung von Proton-Transfer-Energien nach

$$\Delta E_{PT} = E_{\text{HX}} + E_{\text{CH}_3\text{COOH}} - (E_{\text{CH}_3\text{COOH}_2^+} + E_{\text{X}^-}) \quad (2)$$

beschrieben. Die berechneten Werte für  $\Delta E_{PT}$  liegen, je nach verwendeter Methodik, erfahrungsgemäß um 10—60% zu hoch<sup>7</sup>. Noch stärker tritt dieser Effekt bei den Protonenaffinitäten von Anionen  $PA_{\text{X}^-}$

$$PA_{\text{X}^-} = E_{\text{HX}} - (E_{\text{H}^+} + E_{\text{X}^-}) \quad (3)$$

zutage. Da der Energiebeitrag durch den Protonentransfer auf das Solvensmolekül aber jeweils konstant ist, können Protonenaffinitäten für relative Reihungen und Vergleiche direkt herangezogen werden.

Da diese Größe spezifisch durch die Zusammensetzung und Struktur einer Säure und ihrer Anionen bestimmt wird, ermöglicht sie eine Aussage über Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und acidem Verhalten der untersuchten Verbindung. Solche Zusammenhänge wurden bereits seit längerer Zeit rein qualitativ mit Hilfe einfacher Vorstellungen, wie z. B. Resonanzstrukturen, diskutiert, die jedoch einer exakten Behandlung schwer zugänglich sind.

Eine direkte Korrelation berechneter  $PA_{\text{X}^-}$ -Werte zu experimentell bestimmten Säurestärken ist aus den bereits erwähnten Gründen (Solvatations- und Entropieeffekte) nicht unmittelbar zu erwarten. Da jedoch speziell die Entropiebeiträge zur Gleichgewichtskonstante solcher

Protolysereaktionen auch bei unterschiedlichen Säuren im selben Medium sehr ähnlich sein können<sup>3</sup> und einige experimentelle Befunde auf vergleichbare Solvatation nicht zu unterschiedlicher Anionen hindeuten<sup>4-6</sup>, schien die Möglichkeit einer sinnvollen Anwendung quantenchemischer Berechnungen auf diese Reaktionen gegeben.

Um die Aussage der Berechnungen allgemeiner gestalten zu können, wurden zusätzlich zu Eisessig auch experimentelle Gegebenheiten in einem zweiten, weitgehend verschiedenen Lösungsmittel, nämlich Wasser, mit einbezogen.

Die ebenfalls quantenchemisch berechenbaren Ladungsdichten am Säureproton waren ein weiterer Ansatzpunkt für Vergleiche mit experimentellen Befunden. Im Hinblick auf <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen ist diese Größe von speziellem Interesse und hatte bei der Untersuchung von Säure-Solvens-Addukten<sup>1</sup> bereits zu einer Ergänzung experimenteller Ergebnisse geführt. Es ist auch zu erwarten, daß die elektronische Umgebung des Protons für dessen Entfernung vom Säurerest von Bedeutung ist.

### Experimentelle Grundlagen

Die *pK*-Werte der Säuren in Eisessig wurden aus Leitfähigkeits- und NMR-Messungen erhalten<sup>3-5</sup>, die Werte für Wasser der Literatur<sup>8</sup> entnommen.

### Berechnungsmethodik

Die quantenmechanische Behandlung relativ großer Moleküle ist bei sinnvollem Aufwand nur im Rahmen semiempirischer Verfahren möglich, die für solche Problemstellungen trotz einiger Näherungen gegenüber ab-initio-Verfahren mit kleinen Basissätzen oft bessere Resultate liefern<sup>7, 9-12, 17, 18</sup>.

Sehr gut hat sich dabei das CNDO/2-Verfahren<sup>13-15</sup> bewährt<sup>1, 2, 7, 11, 16</sup>, das von uns in der Originalparametrisierung verwendet wurde. Das Programm QCPE 141\*, adaptiert für die CDC 3300-Rechenanlage der Universität Innsbruck, wurde in einer Modifikation verwendet, die es gestattet, Minimumsgeometrien automatisch nach dem Kriterium der niedrigsten Gesamtenergie zu ermitteln.

### Ergebnisse

#### 1. Geometrien

Für die von uns errechneten Säuren wurden die in Tab. 1 angegebenen Minimumsgeometrien erhalten. Dabei wurden nur die Bindungslängen variiert. Kleine Abweichungen der Winkel von ihren jeweiligen Minimumswerten haben nur geringen Einfluß auf die Gesamtenergie. Es wurden daher die in Tab. 1 verzeichneten Standardwerte verwendet.

#### 2. Protonenaffinitäten (*PA*)

Die relative Reihung der *PA*-Werte zueinander steht im Einklang mit der experimentellen *pK*-Skala der entsprechenden Säuren in Eisessig, soweit

\* Quantum Chemistry Program Exchange, Bloomington, Indiana, USA.

die Dissoziationskonstanten für dieses Medium bekannt sind (Tab. 2). Eine Regressionsrechnung erbringt eine lineare Korrelation nach (4)

$$pK_{HX}^{AcOH} = 0,054 PA_{X-} - 15,7 \quad B = 0,9512, P > 99,9\%. \quad (4)$$

Die nach dieser Beziehung ermittelten  $pK$ -Werte zeigen gegenüber den

Tabelle 1

Verbindung	Geometrie bzw. Symmetrie	CNDO/2-Minimumswerte (Å)
HClO <sub>4</sub>	Tetraederwinkel, ∠ ClOH = 120°	Cl—OH : 1,64 Cl=O : 1,48, O—H : 1,035
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	T <sub>d</sub>	Cl—O : 1,49
HNO <sub>3</sub>	planar alle Winkel 120°	N—OH : 1,27, N=O : 1,22 O—H : 1,035
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	planar, D <sub>3h</sub>	N—O : 1,24
HCl		H—Cl : 1,38
CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>3</sub> C—C tetraedrisch ∠ OCO = ∠ COH = 120°	H—C = 1,09, C—C = 1,54 C=O = 1,35 C—O = 1,265, O—H = 1,029
CF <sub>3</sub> COOH	F <sub>3</sub> C—C tetraedrisch ∠ OCO = ∠ COH = 120°	F—C = 1,36, C—C = 1,50 restl. Parameter wie CH <sub>3</sub> COOH
CCl <sub>3</sub> COOH	Cl <sub>3</sub> C—C tetraedrisch ∠ OCO = ∠ COH = 120°	Cl—C = 1,76, C—C = 1,53 restl. Parameter wie CH <sub>3</sub> COOH
HCN	linear	H—C = 1,09, C=N = 1,18
CN <sup>-</sup>		C=N = 1,20
HCOOH	H—C exp. (1,08 Å) ∠ OCO = 120° ∠ COH = 120°	C=O = 1,26, C—O = 1,35 O—H = 1,035
HCOO <sup>-</sup>	wie HCOOH	C—O = 1,30
HF		H—F = 1,00
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	∠ OSO = Tetraederwinkel ∠ SOH = 120°	S—OH = 1,60, S=O = 1,57 O—H = 1,023
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	wie H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	S—OH = 1,63, S=O = 1,57 O—H = 1,022

experimentellen eine Standardabweichung von 0,64. Bezogen auf die Dissoziationskonstante entspricht das etwa einer halben Größenordnung.

Auch für Wasser als Solvens fand sich eine ähnliche Korrelation. Experimentelle  $pK$ -Werte sind in Tab. 2 wieder berechneten Protonenaffinitäten gegenübergestellt. Die Regressionsgerade lautet:

$$pK_{HX}^{H_2O} = 0,083 PA_{X-} - 40,4 \quad B = 0,9724, P > 99,9\%. \quad (5)$$

Die Standardabweichung daraus errechneter von experimentellen  $pK$ -Werten beträgt 0,87 und ist somit nicht wesentlich größer als für das Solvens Eisessig. Neben methodischen Fehlern der Berechnungsmethode könnte hier auch die Unsicherheit der experimentellen  $pK$ -Werte sehr starker Säuren in Wasser eine Fehlerquelle darstellen.

Die gefundenen Korrelationen sind in Abb. 1 graphisch dargestellt.

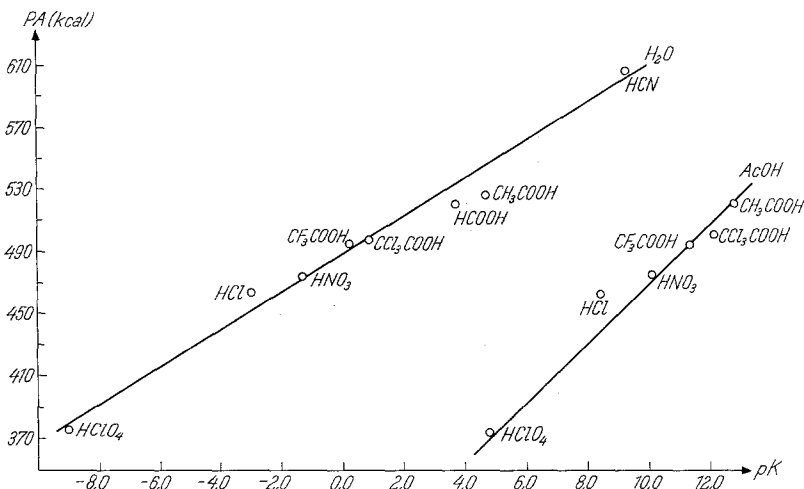


Abb. 1. Korrelation: Protonenaffinität/ $pK$ -Wert für  $H_2O$  und  $AcOH$  als Solvens

Tabelle 2. Berechnete Protonenaffinitäten  $PA$  und experimentelle  $pK$ -Werte

Säure $HX$	$PA_X$ (kcal · Mol <sup>-1</sup> )	$pK_{H_2O}$	$pK_{AcOH}$
$HClO_4$	372	— 9	4,9
$HCl$	464	— 3	8,4
$HNO_3$	474	— 1,3	10,1
$CF_3COOH$	495	0,3	11,4
$CCl_3COOH$	498	0,9	12,2
$HCOOH$	519	3,7	—
$CH_3COOH$	523	4,7	12,8
$HCN$	605	9,4	—
$HF$	590	3,1	—
$H_2F_2$	494	—	—

### 3. $H$ -Ladungsdichten

Ein annähernd lineares Verhalten der Elektronendichten  $q_H$  am aciden Proton mit dem  $pK$ -Wert der jeweiligen Säure ist nur für die Sauerstoffsäuren

festzustellen. Die für diese ermittelten Regressionsgeraden lauten:

$$pK^{AcOH} = 113,1 q_H - 80,1 \quad B = 0,8518, P > 99,0\% \quad (6)$$

und

$$pK^{H_2O} = 218,3 q_H - 175,1 \quad B = 0,9178 P > 99,9\%. \quad (7)$$

Die berechneten  $q_H$ -Werte der übrigen Säuren liegen vollkommen außerhalb dieser Beziehungen, wie aus der graphischen Darstellung des untersuchten Zusammenhangs (Abb. 2) ersichtlich ist.

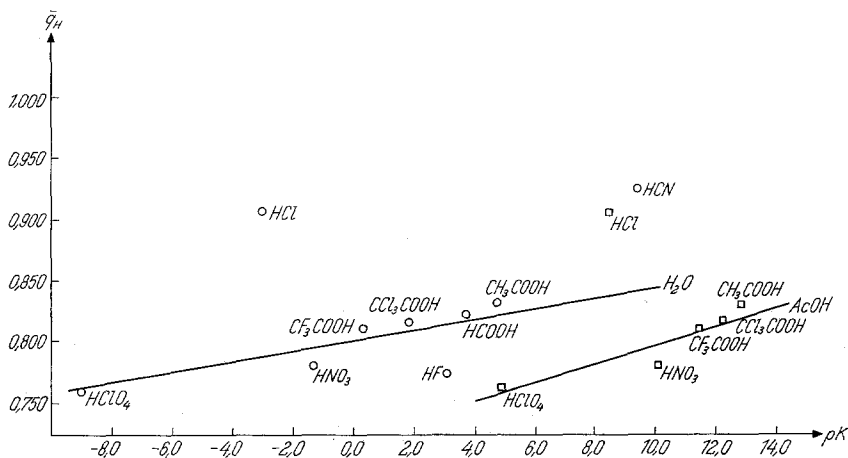


Abb. 2. Korrelation: Protonen-Ladungsdichte/ $pK$ -Wert für  $H_2O$  und  $AcOH$  als Solvens.  $\circ$  = Punkte für  $H_2O$ ,  $\square$  = Punkte für  $AcOH$

## Diskussion der Ergebnisse

### 1. Protonenaffinitäten

Trotz der eingangs erwähnten Einschränkungen, die jede quantenmechanische Behandlung chemischer Probleme in sich trägt, scheint es durchaus möglich zu sein, innerhalb eines bestimmten Bereiches sinnvolle Beziehungen zu experimentellen Ergebnissen zu finden. Speziell für die hier diskutierten Dissoziationsgleichgewichte von Protonensäuren erlaubt dies einige Rückschlüsse auf die untersuchten Reaktionen.

Die Tatsache, daß eine annehmbare quantitative Beziehung quantenchemisch berechneter Protonenaffinitäten zu experimentell bestimmten  $pK$ -Werten existiert, deutet darauf hin, daß die Entropiebeiträge zum Dissoziationsgleichgewicht im selben Medium für verschiedene Säuren sehr ähnlich sind. Außerdem sollten die Solvatationseffekte für verschiedene Anionen nicht sehr differieren. Beide Annahmen sind mit Überlegungen auf Grund experimenteller Befunde<sup>3, 6</sup> im Einklang.

Die prinzipiellen Aussagen der gefundenen Korrelationen ergeben sich von selbst aus den Regressionsgeraden: je größer der Koeffizient ist, desto größer ist der differenzierende Effekt des entsprechenden Mediums; der konstante Parameter dagegen ist ein direktes Maß für die basischen Eigenschaften des Solvens.

Darüber hinaus gestattet gerade das Auftreten ungewöhnlich großer Abweichungen von den gefundenen Beziehungen (4) und (5) Rückschlüsse auf spezielle, im Solvens auftretende Effekte. Eine Ursache solcher Abweichungen kann in stark unterschiedlichem Solvatationsverhalten liegen. Sofern dies nicht zu erwarten ist, können besondere Reaktionen dafür verantwortlich sein. Dies wird an den Beispielen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und HF diskutiert.

Die experimentell bestimmte Dissoziationskonstante für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1. Stufe) beträgt<sup>8</sup> für Wasser als Solvens  $\sim 10^3$ . Die aus der Protonenaffinität nach (5) berechnete Konstante wäre  $10^{2,7}$ , also in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Ganz anders ist dieses Verhältnis jedoch für Eisessig als Solvens: der experimentelle Wert ist  $10^{-7}$ , nach (4) wird  $10^{-9}$  berechnet. Diese Diskrepanz dürfte auf das am  $\text{HSO}_4^-$ -Ion verbleibende Proton zurückzuführen sein. Während die Solvatation durch Wassermoleküle keinen bedeutenden Einfluß haben dürfte, ist für Eisessig zu erwarten, daß dieses Proton durch Ausbildung einer zusätzlichen Brückenbindung zum Carbonyl-Sauerstoff der Essigsäure eine besondere Stabilisierung mit sich bringt.

Der für HF nach (5) berechnete  $\text{p}K$ -Wert für Wasser von 8,5 liegt weit über dem experimentellen Wert (3,1). Dies war jedoch zu erwarten, da experimentelle Befunde auf teilweise Assoziation von HF in wäßriger Lösung deuten. Der analog berechnete Wert für  $\text{H}_2\text{F}_2$  beträgt 0,5, so daß der experimentelle Wert, 3,1, innerhalb dieser beiden Grenzwerte zu liegen kommt.

## 2. Ladungsdichten

Die Elektronendichten am aciden Proton zeigen, daß diese Größen nur begrenzt mit dem chemischen Verhalten in Lösung zusammenhängen. Auch im Bereich der Sauerstoffsäuren, für die eine signifikante Korrelation gefunden wurde, sind die Abweichungen relativ groß. Zum Vergleich quantenchemischer und experimenteller Ergebnisse werden daher bei der Diskussion acider Eigenschaften in jedem Fall die berechneten Protonenaffinitäten vorzuziehen sein.

Die Verschiebung des aciden Protons, wie sie in NMR-Spektren reiner Säuren gemessen werden kann, gibt einen qualitativen Hinweis auf die Acidität der untersuchten Verbindung. Es ist jedoch auch bei susceptibilitätskorrigierten Werten nicht möglich, eine direkte Beziehung zwischen

chemischer Verschiebung und Säurestärke zu finden. Dies gilt auch für Lösungen der Säuren in inerten Lösungsmitteln<sup>19</sup>. Die quantenchemisch berechneten Ladungsdichten ergänzen diesen experimentellen Befund in sinnvoller Weise.

### Literatur

- <sup>1</sup> B. M. Rode, W. Jakubetz und A. Engelbrecht, Chem. Phys. Letters **18**, 285 (1973).
- <sup>2</sup> P. Schuster, Chem. Phys. Letters **3**, 433 (1969).
- <sup>3</sup> G. Briegleb, Z. Naturforsch. **4 a**, 1971 (1949).
- <sup>4</sup> W. Porcham und A. Engelbrecht, Z. physik. Chem. [Leipzig] **248**, 3/4, 177 (1971).
- <sup>5</sup> A. Engelbrecht und B. M. Rode, Mh. Chem. **103**, 1315 (1972).
- <sup>6</sup> B. M. Rode, A. Engelbrecht und J. Schanfl, Z. phys. Chem. [Leipzig], im Druck.
- <sup>7</sup> P. Schuster, Theoret. Chim. Acta **19**, 212 (1970).
- <sup>8</sup> F. Seel, Grundlagen der analytischen Chemie, S. 331f. Weinheim: Verlag Chemie, 1965.
- <sup>9</sup> A. Pullman und H. Berthod, Theoret. Chim. Acta **10**, 461 (1968).
- <sup>10</sup> A. S. N. Murthy und E. N. R. Rao, Chem. Phys. Letters **2**, 123 (1968).
- <sup>11</sup> P. Schuster und Th. Funck, Chem. Phys. Letters **2**, 587 (1968).
- <sup>12</sup> K. Morokuma und L. Pedersen, J. Chem. Physics **48**, 3275 (1968).
- <sup>13</sup> J. A. Pople, D. P. Santry und G. A. Segal, J. Chem. Phys. **43**, 129 (1965).
- <sup>14</sup> J. A. Pople und G. A. Segal, J. Chem. Phys. **43**, 136 (1965).
- <sup>15</sup> J. A. Pople und G. A. Segal, J. Chem. Phys. **44**, 3289 (1966).
- <sup>16</sup> P. Schuster, Internat. J. Quantum Chem. **3**, 851 (1969).
- <sup>17</sup> E. Clementi, J. Mehl und W. Niessen, J. Chem. Phys. **54**, 508 (1971).
- <sup>18</sup> H. J. Köhler, Z. Chem. **12**, 65 (1972).
- <sup>19</sup> S. Brownstein und H. F. Stillman, J. Phys. Chem. **63**, 2061 (1959).