

Zur quantenchemischen Behandlung von Kation—Amid-Solvatkomplexen

Methodischer Vergleich von *ab initio* — Berechnungen mit
minimalem Basissatz und semiempirischen Verfahren

Von

Bernd M. Rode

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 4. November 1974)

Quantum Chemical Treatment of Cation—Amide Solvate Complexes. A Methodical Comparison of ab initio Calculations with a Minimal Basis Set and Semiempirical Results

A comparison of *ab initio* calculations employing different basis sets with corresponding CNDO/2 results for the $\text{Li}^+/\text{HCONH}_2$ complex shows that these methods lead to completely different energy surfaces for this system. Reduction of the basis set, even to the minimal size, does not bring about serious changes in the results of the *ab initio* calculations, whereas in the semiempirical treatment some methodical errors seem to occur. When using however, the *ab initio* minimum geometry the CNDO/2 calculations also give a qualitatively correct picture for the influence of the cation on the amide molecule.

Einleitung

Im Rahmen quantentheoretischer Untersuchungen, die gleichzeitig mit experimentellen Arbeiten über die Solvation von Kationen in Amiden der Ameisensäure durchgeführt werden, erwies es sich als notwendig, auch größere Solvatkomplexe zu behandeln. Für derartige Berechnungen kommen *ab initio*-Ansätze mit größerem Basissatz nicht mehr in Betracht, da durch Rechenzeit und Computergröße zur Zeit praktisch unüberwindliche Schranken gesetzt sind.

Somit bieten sich zwei Lösungen für die Durchführung derartiger Berechnungen an: die Verwendung sehr kleiner Basissätze in *ab initio*-Verfahren oder der Einsatz von standardisierten semiempirischen Verfahren wie CNDO und INDO.

Die vorliegende Arbeit hatte das Ziel, einen methodischen Vergleich dieser beiden Möglichkeiten durchzuführen und ihre Verlässlichkeit an einem einfachen Beispiel, dem $\text{Li}^+/\text{HCONH}_2$ -Komplex, zu überprüfen, für den auch ausführliche *ab initio*-Berechnungen mit einem größeren Basissatz¹ vorliegen.

Methodik

1. *Ab initio*-Berechnungen

Die Idee der Verwendung kleinster, an Testmolekülen optimierter Basissätze zur Behandlung größerer Systeme² hat zunehmend Eingang in die nichtempirischen Ansätze zur Molekülberechnung gefunden (z. B. ^{3, 4}). Der im folgenden zur Kontrolle benützte 4s/2p-GLO-Basissatz geht im Prinzip auch aus einem derartigem Ansatz hervor³, doch erschien selbst diese relativ anspruchslose Basis für die Behandlung größerer Solvatkomplexe noch zu aufwendig. Es wurde daher versucht, im Rahmen eines minimalen 2s/1p-GLO-Ansatzes eine Moleküloptimierung durchzuführen. Als Ausgangswerte wurden die bei *Whitman* und *Hornback*⁵ angegebenen Exponenten verwendet, die jedoch bei der Berechnung des Formamids zu völlig unrealistischen Ladungsverteilungen führten. Durch eine nachfolgende Optimierung der p-Exponenten nach dem Kriterium der geringsten Gesamtenergie konnte neben der Verbesserung der Energie auch eine Korrektur dieses Fehlers erreicht werden.

Tabelle 1. *Optimierte Werte für die Exponenten des 2s/1p-GLO-Basissatzes*

	H	C	N	O	Li^+
s ₁	0,395	9,407	13,080	17,360	2,511
s ₂	—	0,304	0,440	0,606	0,432
p ₁	—	0,253	0,367	0,505	—

Die nach der Optimierung an HCONH_2 bzw. Li^+ resultierenden Exponenten sind in Tab. 1 angegeben. Zur Kontrolle der Berechnungen mit diesem 2s/1p-Basissatz dienten die bereits veröffentlichten¹ analogen Berechnungen mit einer unkontrahierten 4s/2p-Basis, die ebenfalls am Formamid optimiert worden war³.

2. *Semiempirisches Verfahren*

Für die semiempirischen Berechnungen wurde das CNDO/2-Verfahren in seiner ursprünglichen Parametrisierung⁶ verwendet, da es unter allen Verfahren dieses Typs derzeit wohl die meiste Verbreitung

gefunden hat. Ein weiterer Grund für die Wahl dieser Methode ergab sich durch Erfahrungen, die bei der Berechnung anderer Komplexe, wie $\text{Li}^+/\text{H}_2\text{O}$, Li^+/HCHO ^{7, 8} und Li^+/HCOOH ⁹ gemacht wurden, für die das CNDO-Verfahren inkorrekte Voraussagen betreffend die geometrische Anordnung der Kationenkomplexe lieferte. Da im Falle von Li^+/HCOOH auch INDO-Berechnungen¹⁰ dieselbe Abweichung vom *ab initio*-Ergebnis⁹ erbrachten, ist zu erwarten, daß den am Beispiel des CNDO erhaltenen Ergebnissen allgemeinere Gültigkeit für Verfahren dieses Typs zukommt.

Zusätzlich wurden die resultierenden Eigenfunktionen nach dem Kriterium von *Boys*¹¹ lokalisiert, da die lokalisierten MO's einerseits eine der chemischen Vorstellung entgegenkommende Interpretation ermöglichen und andererseits Vergleichsmöglichkeit mit den nach demselben Kriterium lokalisierten MO's der *ab initio*-Berechnungen mit der $4s/2p$ -Basis¹ besteht.

Die experimentelle Geometrie von HCONH_2 ¹² wurde bei den *ab initio*-Berechnungen beibehalten, bei der semiempirischen Behandlung wurde eine Optimierung aller Bindungslängen und -winkel des HCONH_2 -Moleküls bezüglich der Gesamtenergie durchgeführt. Die dabei resultierenden Werte wurden dann für die Berechnungen am $\text{Li}^+/\text{HCONH}_2$ -Komplex beibehalten. Sämtliche Berechnungen wurden an der CDC 3300-Anlage des Rechenzentrums der Universität Innsbruck durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

1. Dipolmomente

Da die Ion—Dipol-Wechselwirkung eine beträchtliche Rolle beim Solvationsvorgang spielt, erscheinen die aus den Berechnungen resultierenden Dipolmomente für die Beurteilung der Gesamtergebnisse von einiger Bedeutung.

Das Dipolmoment für HCONH_2 ergibt sich mit der $4s/2p$ -Basis zu 6,1 D, mit der $2s/1p$ -Basis zu 2,6 D, die CNDO-Rechnung liefert 4,0 D. Experimentelle Werte werden im Bereich von 3,0 bis 3,4 D¹³ angegeben. Die für die Beschreibung der Ion/Neutramolekül-Wechselwirkung wesentliche Richtung des Dipolmoments zeigt in keiner der drei Rechnungen deutlichere Abweichungen: der Winkel des Dipolmomentvektors mit der x -Achse ergibt sich je nach Methode zu $51,8^\circ$ ($4s/2p$), $58,8^\circ$ ($2s/1p$) und $44,4^\circ$ (CNDO). Dem semiempirischen Wert dürfte dabei die geringste Verlässlichkeit zukommen, da die in dieser Berechnung auftretende negative Ladung am Formylproton kaum realistisch ist, jedoch auf die Richtung des Dipolmoments einen ge-

wissen Einfluß haben dürfte. Trotzdem ist auf Grund des Dipolmoments noch keine unmittelbare Unterschiedlichkeit der qualitativen Beschreibung der Ion—Amid-Wechselwirkung zu erwarten.

2. Energieflächen

Abb. 1 zeigt die aus den *ab initio*-Berechnungen (2s/1p) am $\text{Li}^+/\text{HCONH}_2$ -System konstruierte Energiefläche, Abb. 2 die sich aus den CNDO-Berechnungen ergebende Energiefläche. Während sich das erste Bild von dem mit der 4s/2p-Basis erhaltenen¹ kaum unterscheidet (wie auch eine statistische Behandlung der Ergebnisse beider Berechnungen zeigte), treten im Falle der CNDO-Ergebnisse krasse Unterschiede auf. An Stelle eines Minimums in der Verlängerung der C=O-Achse ergeben sich zwei Minima, eines etwa in der Mitte der HCO-Gruppierung und eines in der Mitte der NCO-Gruppierung, wobei das erste geringfügig tiefer liegt. Analog dazu war auch im Fall der Ameisensäure das Minimum der CNDO-Energiefläche in der Mitte der HCO-Gruppierung gefunden worden^{9, 10}.

Als Ursache für dieses abweichende Ergebnis der semiempirischen Methode kommen zwei Gründe besonders in Betracht: ein durch Einbeziehung empirischer Parameter berücksichtigter Einfluß von Korrelationseffekten, oder das Auftreten methodischer Artefakte, etwa durch die bei semiempirischen Verfahren häufig anzutreffende, bevorzugte Stabilisierung „nichtklassischer“, ringbildender Strukturen. Da Berechnungen am Li^+/N_2 -Komplex unter Einschluß von Konfigurationswechselwirkung gezeigt haben, daß der Einfluß der Elektronenkorrelation in derartigen Systemen relativ gering ist¹⁴, ist eher auf das Vorliegen methodischer Fehler zu schließen, die die Voraussage von Kationen—Solvat-Strukturen in diesem und ähnlichen Fällen mit Hilfe des CNDO-Verfahrens sehr erschweren. *Ab initio*-Verfahren scheinen jedoch auch bei Verwendung minimaler Basissätze für diese Zwecke anwendbar zu sein, da auch die geringfügige Abweichung des $\text{Li}^+\dots\text{O}$ -Abstandes für das Minimum um 0,05 Å bei der 2s/1p-Basis gegenüber der 4s/2p-Basis praktisch keine Rolle spielt, speziell für semiquantitative Untersuchungen über die Gestalt der Energiefläche. Wie später noch gezeigt werden soll, sind jedoch auch andere Ergebnisse, die mit der kleinen Basis erzielt wurden, durchaus zufriedenstellend.

Die Ergebnisse der Lokalisierung der einzelnen MO's geben einige Hinweise auf die Gründe des Auftretens der beiden ungewöhnlichen Minima auf der CNDO-Energiefläche. Für alle Punkte der Energiefläche ließ sich mit der verwendeten Methode¹¹ eine eindeutige Lokalisierung der MO's auf klassische Bindungsbereiche durchführen,

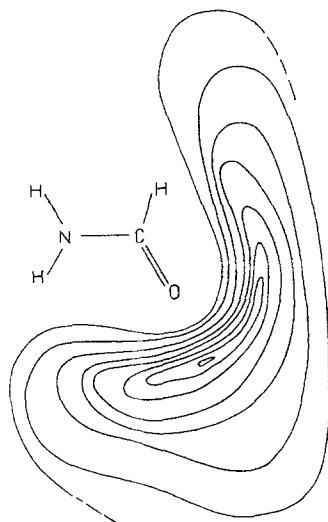


Abb. 1. Energiefläche für das Li^+ -Ion im Bereich eines Formamid-Moleküls nach $2s/1p$ -*ab initio*-Berechnung

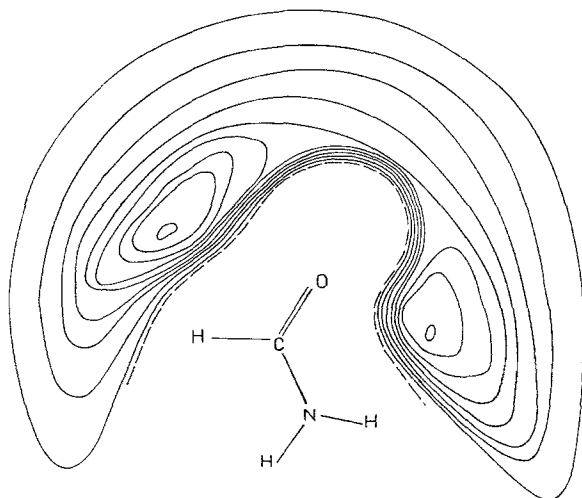


Abb. 2. Energiefläche für das Li^+ -Ion im Bereich eines Formamid-Moleküls nach CNDO/2-Berechnung

wobei für die C—N-Bindung interessanterweise zwei äquivalente MO's resultierten, was den partiellen Doppelbindungscharakter dieser Bindung und die damit verbundene Aufhebung der freien Drehbarkeit anschaulich zu demonstrieren vermag. Ein freies Elektronenpaar am

Stickstoff tritt hingegen nicht mehr auf, doch sind die Ladungsschwerpunkte der C—N-MO's deutlich zu diesem Atom verschoben.

In Tab. 2 sind die proz. Beteiligungen der Funktionen des Lithiums an den lokalisierten MO's für die einzelnen Bindungen bzw. freien Elektronenpaare für die beiden Minima und den energetisch günstigsten Punkt in der Verlängerung der C=O-Achse angegeben. Aus diesen Zahlenwerten ist zu ersehen, daß offensichtlich eine zum C—H- bzw.

Tabelle 2. *Prozentuelle Beteiligung von Lithium-Funktionen an lokalisierten CNDO-MO's: I = Minimum in HCO-Region; II = Minimum in NCO-Region; III = Position in Verlängerung der C=O-Achse*

	H—C	C=O	N—C	N—H	O (lone pairs)
I	9,5	3,2	≈ 0	≈ 0	2,8
II	≈ 0	2,4	1,5	6,3	5,1
III	≈ 0	0,5	≈ 0	≈ 0	4,6

Tabelle 3. *Energiewerte der ab initio-Berechnungen (wenn nicht anders angegeben, in atomaren Einheiten)*

	2s/1p	4s/2p*
HCONH ₂	— 143,35349	— 164,74044
Li ⁺	— 6,40968	— 7,22138
(HCONH ₂ Li) ⁺	— 149,82529	— 172,05089
Δ E _{stab} (kcal/Mol)	39,0	55,9

* Vgl. auch ¹.

N—H-Wasserstoff resultierende Bindung in Form einer unsymmetrischen „Dreizentrenbindung“ als Ursache für die Stabilisierung dieser Anordnungen im Rahmen der CNDO-Methode verantwortlich sind.

Die in der Position III (C=O-Achse) sich ergebenden Werte entsprechen hingegen zumindest qualitativ dem aus der *ab initio*-Berechnung¹ erhaltenen Bild, daß eine Beteiligung der Lithiumfunktionen an den lone pairs des Sauerstoffs und an der C=O-Bindung erfolgt.

In Tab. 3 sind die Energiewerte der *ab initio*-Berechnungen miteinander verglichen. Naturgemäß liegen die mit der 2s/1p-Basis erhaltenen Energien sehr hoch, doch ist der Wert für die Stabilisierungsenergie dem des größeren Ansatzes durchaus vergleichbar. Demgegenüber liegen die entsprechenden Werte für die Minima der CNDO-Energiefläche mit jeweils über 100 kcal/Mol wesentlich zu hoch, was

vermutlich neben der prinzipiellen Überbetonung der Stabilität positiv geladener Systeme im CNDO auch in den erwähnten zusätzlichen Bindungsbeiträgen durch CH- bzw. NH-Wasserstoff eine Ursache hat.

3. Polarisierung des Solvensmoleküls durch das Kation

Die nach Mulliken-Populationsanalyse aus den *ab initio*-Berechnungen resultierender Bruttoladungen der Atome wurden für die Wiedergabe von Ladungsverschiebungen im Solvensmolekül unter Einfluß des Lithiumions herangezogen. Im Fall der semiempirischen Rechnung diente analog dazu die aus der ZDO-Dichtematrix berechneten Ladungsdichten für die einzelnen Atome. In Tab. 4 sind die bei der Bindung des Kations an HCONH_2 sich ergebenden Differenzen der Ladungen angegeben, wobei im semiempirischen Verfahren wieder der energetisch günstigste Punkt in der Verlängerung der C=O-Achse gewählt wurde. Der Vergleich zeigt, daß bei dieser Wahl der Geometrie zum Ergebnis der *ab initio*-Berechnungen nahezu äquivalente Aussagen über die Polarisierung erzielt werden, ebenso wie eine solche Übereinstimmung zwischen den *ab initio*-Ergebnissen beider Basisätze besteht. Das Ausmaß der Ladungsübertragung erscheint uns im Fall der 4s/2p-Basis eher zu hoch und dürfte auf die Verwendung nichtoptimierter Polarisationsfunktionen am Li^+ in dieser Berechnung zurückzuführen sein. Diese Ladungsübertragung dürfte neben dem höheren Dipolmoment von HCONH_2 in der 4s/2p-Basis auch zum Zustandekommen des höheren Betrags der Stabilisierungsenergie gegenüber dem der 2s/1p-Basis beitragen. In der semiempirischen Methode treten auf jeden Fall zu große Ladungsübertragungen auf, da durch Vernachlässigung der inneren Elektronen deren Polarisierung durch künstlichen charge transfer kompensiert wird⁸.

Schlußfolgerung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen die Verwendung semiempirischer Verfahren vom CNDO-Typ für die Bestimmung von Solvatstrukturen bei Amiden wenig geeignet erscheinen, hingegen dürfte es durchaus möglich sein, für diesen Zweck *ab initio*-Berechnungen mit minimalen, moleküloptimierten Basisätzen heranzuziehen. Bei der Fixierung der Geometrie jedoch kann auch das CNDO/2-Verfahren zu brauchbaren Daten über den Einfluß des Kations auf das Solvensmolekül führen, so daß diese Berechnungsart auch für halbquantitative Aussagen betreffend die Wechselwirkung von Kationen mit größeren, ähnlichen Amiden herangezogen werden kann. Eine Kontrolle durch *ab initio*-Verfahren dürfte sich in jedem Fall als zweck-

mäßig erweisen, sie kann jedoch nach den Ergebnissen dieser Arbeit auch mit drastisch verkleinerten Basissätzen erfolgen, sofern keine detaillierten Aussagen über das elektronische Geschehen gefordert werden. Dies wiederum ist von großem Vorteil für die Behandlung komplizierterer chemischer Solvatsysteme, die für die Interpretation experimenteller Daten und deren theoretische Fundierung oftmals unumgänglich ist.

Diese Arbeit ist Bestandteil des vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützten Projekts Nr. 2432 („Ionen-solvatation in nichtwäßrigen Lösungsmitteln“). Für diese Förderung wird von seiten des Autors bestens gedankt.

Literatur

- ¹ B. M. Rode und H. Preuss, *Theoret. Chim. Acta* **35**, 369 (1974).
- ² H. Preuss und R. Janoschek, *J. Mol. Struct.* **3**, 423 (1969).
- ³ B. Mely und A. Pullman, *Theoret. Chim. Acta* **13**, 278 (1969).
- ⁴ B. V. Cheney und R. E. Christoffersen, *J. Chem. Phys.* **56**, 3503 (1972).
- ⁵ D. R. Whitman und C. J. Hornback, *J. Chem. Phys.* **51**, 398 (1969).
- ⁶ J. A. Pople, D. C. Beveridge und P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.* **47**, 2026 (1967).
- ⁷ P. Russegger, H. Lischka und P. Schuster, *Theoret. Chim. Acta* **24**, 191 (1972).
- ⁸ P. Russegger und P. Schuster, *Chem. Phys. Letters* **19**, 254 (1973).
- ⁹ B. M. Rode, M. Breuss und P. Schuster, *Chem. Phys. Letters*, im Druck.
- ¹⁰ B. M. Rode, *Chem. Phys. Letters* **25**, 369 (1974).
- ¹¹ S. E. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 296 (1960).
- ¹² J. Ladell und B. Pust, *Acta Cryst.* **7**, 559 (1954).
- ¹³ J. J. Lagowski, *The Chemistry of Nonaqueous Solvents II*. New York-London: Academic Press. 1967.
- ¹⁴ V. Staemmler, im Druck.

Korrespondenz und Sonderdrucke :

Dr. B. M. Rode
Institut für Anorganische
und Analytische Chemie
Universität Innsbruck
Innrain 52a
A-6020 Innsbruck
Österreich