

# Über die Berechnung von Sauerstoffverbindungen mit dem MINDO/2'-Verfahren

Frank Strohbusch und Silke Bratan

Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **30 a**, 623–626 [1975]; eingegangen am 20. Februar 1975)

*The Computation of Oxygen Containing Compounds by the MINDO/2'-method*

A new function for the O–H Core-Core-repulsion improves the results of MINDO/2' calculations on oxygen containing compounds.

## Einleitung

Das MINDO/2-Verfahren von Dewar und Mitarbeitern hat dem Chemiker die Möglichkeit eröffnet, mit einer bis dahin nicht erreichbaren numerischen Genauigkeit Geometrien und Bildungswärmen organischer Moleküle zu berechnen<sup>1</sup>. Nach mehreren Korrekturen der ursprünglichen Parametrisierung blieben drei Punkte übrig, in denen das MINDO-Verfahren versagt<sup>1d</sup>: 1) Spannungsenergien kleiner Ringe werden unterschätzt. 2) Die Behandlung von Heteroatomen ist unbefriedigend. 3) Die Bindungslängen von Wasserstoff an Heteroatomen werden um 0,15 Å, die Kraftkonstanten dieser Bindungen um 30–40% zu groß angegeben.

Wegen der letztgenannten Mängel konnte das Verfahren bisher nicht auf Wasserstoffbrückensysteme angewandt werden. Wir haben die Funktion für die O–H-Gerüstabstoßung so abgeändert, daß die Berechnung von O–H-Bindungslängen und -Kraftkonstanten mit der Version MINDO/2'<sup>1d</sup> des Dewarschen Programms mit guter Genauigkeit ermöglicht wird.

## Rechenverfahren

Im MINDO-Verfahren werden eine Anzahl von Integralen, die in der *F*-Matrix der SCF-Rechnung auftreten, insbesondere die Einzentren-Integrale und das Resonanzintegral, als Parameter behandelt.

Das Zweizentren-Abstoßungsintegral (1)

Wir wollen den Fehler, der durch die Vernachlässigung des Durchdringungsintegrals  $D_{\mu B}$  entsteht, genauer betrachten. Für Slater-Funktionen kann  $D_{\mu B}$  explizit angegeben und berechnet werden<sup>2</sup>:

$$D_{\mu B} = -I_{\mu B} - \gamma_{\mu \nu} = (e^2/R_{AB}) - \gamma_{\mu \nu} - (e^2/2 n_{\mu}) \exp\left\{-\frac{2 \zeta_{\mu} R_{AB}}{a_0}\right\} \sum_{l=1}^{2n_{\mu}} \frac{l(2 \zeta_{\mu})^{2n_{\mu}-l} R_{AB}^{2n_{\mu}-l-1}}{(2 n_{\mu} - l)!},$$

Sonderdruckanforderungen an Dr. F. Strohbusch, Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg, D-7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21.

$n_\mu$  = Hauptquantenzahl des Valenzelektrons  $\mu$ ,  $\zeta_\mu$  = Slater-Exponent des Atomorbitals von  $\mu$ ,  $a_0$  = Bohrscher Radius.

Mit der Abkürzung

$$P_A(n_A, \zeta_A, R) = \frac{e^2}{2 n_\mu} \sum_{l=1}^{2n_\mu} \frac{l(2\zeta_\mu)^{2n_\mu-l} R_{AB}^{2n_\mu-l-1}}{(2n_\mu-l)!}$$

erhalten wir als Summe der Durchdringungsintegrale zwischen zwei Atomen

$$D_{AB} = Z_A Z_B \cdot \left[ 2 \left( \frac{e^2}{R_{AB}} - E R_{AB} \right) - \exp \left\{ - \frac{2\zeta_A R_{AB}}{a_0} \right\} P_A(n_A, \zeta_A, R) - \exp \left\{ - \frac{2\zeta_B R_{AB}}{a_0} \right\} P_B(n_B, \zeta_B, R) \right]. \quad (5)$$

Für ein Elektron am Wasserstoffatom ist  $P_H = (e^2/R_{AB}) + e^2$ .

Allgemein lässt sich  $P$  schreiben als

$$P = e^2/R_{AB} + P'(n, \zeta, R).$$

Wenn man in der Vernachlässigung der Durchdringungsintegrale den wesentlichen Fehler sieht, der durch die Parametrisierung von  $C R_{AB}$  ausgeglichen werden soll<sup>1a</sup>, so lautet der Ausdruck für  $C R_{AB}$ :

$$C R_{AB} = (Z_A Z_B e^2)/(R_{AB}) - a D_{AB} \quad (7)$$

mit einem Faktor  $a$ , welcher der Tatsache Rechnung trägt, daß ein Fehler in den Elementen der  $F$ -Matrix nicht voll im Ergebnis erscheint. Ein Vergleich von Gl. (7) mit Gl. (4) ist unter vereinfachenden Annahmen möglich. Beim Einsetzen des Ausdrucks (5) für das Durchdringungsintegral wird  $\zeta_A = \zeta_B$ ,  $P_A = P_B$  und  $a = 1$  gesetzt und man erhält unter Berücksichtigung von Gl. (6) :

$$C R_{AB} = Z_A Z_B \left[ E R_{AB} + \left( \frac{e^2}{R_{AB}} + P'(n, \zeta, R) \right) \cdot \exp \left\{ - \frac{2\zeta R_{AB}}{a_0} \right\} \right]. \quad (8)$$

Offensichtlich nimmt die Gerüstabstoßung  $C R_{AB}$  nach Gl. (4) unabhängig davon, welchen Wert man dem Parameter  $a$  gibt, eine andere Abstandsabhängigkeit an als bei expliziter Berücksichtigung der Durchdringungsintegrale.

Das MINDO/2'-Verfahren liefert für Sauerstoffverbindungen schlechte Ergebnisse (Tab. 1), während die Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen gut wiedergegeben werden. Unter Verwendung von Gl. (7) mit einem Faktor  $a_1 = 0,4634$  berechneten wir die Bildungswärmen von Molekülen, in denen O und H nicht direkt aneinander gebunden sind, mit guter Genauigkeit (Moleküle Nr. 8 – 11 in Tab. 1), ohne sonstige Veränderungen an der Parametrisierung. Für den O – H-Bindungsabstand erhält man

mit dem Faktor  $a_2 = 0,3550$  die besten Ergebnisse. Die dem MINDO-Verfahren zugrunde liegende Fehlerkompensation der verschiedenen Parameter macht es unmöglich, mit einem Faktor für alle Abstände auszukommen, ohne weitere Parameter im Programm zu ändern. Wir haben statt dessen für die O – H-Abstoßung eine empirische Funktion (9) gewählt, deren numerische Werte von den mit Gl. (7) mit dem Faktor  $a_2$  bei kleinen O – H-Abständen stetig in die mit dem Faktor  $a_1$  für  $R_{OH} > 1,5 \text{ \AA}$  berechneten übergehen:

$$C R_{OH} = Z_O Z_H [e^2/R_{OH} - 0,4634 \{ 2(e^2/R_{OH} - E R_{OH}) - (e^2/R_{OH} + e^2) (\exp \{ -3,78 R_{OH} \} + 0,0905 \exp \{ -0,067 R_{OH}^9 - 0,4682 R_{OH} \}) \}]. \quad (9)$$

Die Abstoßungsfunktion (9) kann ohne Schwierigkeit in das MINDO-Programm eingefügt werden.

## Ergebnisse

Die unter Verwendung der Funktion (9) berechneten Bildungsenthalpien, O – H-Bindungslängen und Kraftkonstanten sind in Tab. 1 angegeben. Den Berechnungen wurden die experimentell ermittelten Geometrien zugrunde gelegt und abgesehen vom O – H-Abstand in den Fällen, wo die Kraftkonstanten der Valenzschwingung ermittelt wurden, nicht variiert. Der mittlere Fehler der berechneten Bildungswärmen beträgt 4,6 kcal/Mol. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen O – H-Bindungslängen und -Kraftkonstanten ist sehr gut.

Als weiterer Test des Verfahrens wurden die Wasserstoffbrücken in den Dimeren der Ameisensäure und des Wassers untersucht. Ausgehend von der durch Almenningen, Bastiansen und Motzfeld bestimmten Struktur der dimeren Ameisensäure<sup>3</sup>

Tab. 1. Bildungswärmen, O—H-Bindungslängen und Kraftkonstanten von Sauerstoffverbindungen

Verbindung (Strukturdaten)	Standardbildungswärme im Gaszustand $\Delta H^0_B$ (kcal/Mol)			O—H-Bindungs- länge Exptl. Ber.	Kraftkonstanten (mdyn/Å)	
	Exptl. a	Berechnet	MINDO/2' b		Exptl. Ber.	Exptl. Ber.
H <sub>2</sub> O c	—57,80	—56,45	—67,82	0,957	0,968	7,76 <sup>1</sup> 7,93
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> d	—32,53	—35,19	—30,03			
CH <sub>3</sub> OH c	—48,08	—52,35	—39,31	0,960	0,964	7,60 <sup>m</sup> 7,00
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH e	—56,24	—57,47	—50,04			
HCOOH f	—90,49	—86,48	—90,23	0,984	0,970	6,90 <sup>n</sup> 7,15
CH <sub>3</sub> COOH g	—103,80	—106,56	—114,67			
HOOCOOH h	—174,4 i	—184,71	—194,51			
H <sub>2</sub> CO c	—27,70	—17,96	—3,29			
CH <sub>3</sub> CHO c	—39,67	—37,55	—31,59			
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> c	—44,30	—52,70	—14,32			
HCOOCH <sub>3</sub> c	—81,00	—81,25	—49,09			

a Aus Lit.<sup>1b</sup>.

b Mit 0,15 Å offset für O—H-Bindungen, ohne offset für C—H-Bindungen.

c Weißberger, „Techniques of Organic Chemistry“, vol. IX, Part II, Interscience Publ., New York 1970, Appendix VIII.

d W. C. Oelfke u. W. Gordy, J. Chem. Phys. **51**, 5336 [1969].e K. Kimura u. M. Kubo, J. Chem. Phys. **30**, 151 [1959].f Aus Lit.<sup>3</sup>.g J. L. Derissen, J. Mol. Struct. **7**, 67 [1971].h Z. Nahlovská, B. Nahlovská u. T. G. Strand, Acta Chem. Scand. **24**, 2617 [1970].i  $\Delta H^0_B$  aus Lit.<sup>4</sup> umgerechnet auf die Gasphase mit Hilfe der Daten von k.  $\Delta_v H$  wurde nicht auf 25 °C extrapoliert; deshalb ist ein Fehler von ca. 1 kcal/Mol in  $\Delta H^0_B$  möglich.k R. S. Bradley u. S. Cotton, J. Chem. Soc. **1953**, 1684.

l G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra, D. Van Norstrand and Co., New York 1945.

m J. W. Linnett, Quart. Rev. **1**, 73 [1947].n N. Nakamoto u. S. Kishida, J. Chem. Phys. **41**, 1554 [1964].

bestimmen wir das Energieminimum in Abhängigkeit von Änderungen der O—O- und O—H-Abstände. Die Wasserstoffbrückenenergie ist dann die Differenz zwischen der Bildungswärme des Dimeren im Energieminimum und der zweifachen Bildungswärme des Monomeren, ebenfalls im Energieminimum bezüglich der O—H-Bindungslänge. Die so berechnete Wasserstoffbrückenenergie  $E = 16,95$  (kcal/Mol Dimeres) steht in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert von 15,12 (kcal/Mol)<sup>4</sup>.

Im Energieminimum beträgt der berechnete O—O-Abstand 2,60 Å und die O—H-Bindungslänge 1,07 Å. Die experimentellen Werte sind  $R_{OO} = 2,703$  Å und  $R_{OH} = 1,036$  Å. Mit dem CNDO/2-Verfahren fand Schuster<sup>5</sup> den gleichen O—H-Abstand, aber einen wesentlich zu kurzen O—O-Abstand,  $R_{OO} = 2,4$  Å sowie 34 kcal/Mol Bindungsenergie. Andere Autoren, die über gute Übereinstimmung von mit CNDO/2<sup>6</sup> bzw. ab initio Verfahren<sup>7</sup> berechneten mit gemessenen Wasserstoffbrückenenergien be-

Tab. 2. Ergebnisse von MO-Rechnungen an den Dimeren von Ameisensäure und Wasser.

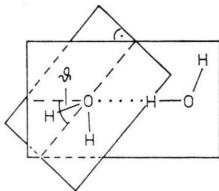
Molekül	MINDO			CNDO/2			ab initio			Exptl. $R_{OO}$	$R_{OH}$
	$\Delta H$ a	$R_{OO}$	$R_{OH}$	$\Delta H$ a	$R_{OO}$	$R_{OH}$	$\Delta H$ a	$R_{OO}$	$R_{OH}$		
(HCOOH) <sub>2</sub>	16,95	2,60	1,070	34	2,40	1,07 <sup>b</sup>				15,12 <sup>h</sup>	2,703 <sup>i</sup> 1,036 <sup>i</sup>
				22,96	2,42 <sup>c</sup>						
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	—0,7	2,58	1,01	8,7	2,54	1,03 <sup>d</sup>	12,6	2,66	0,972 <sup>e</sup>	4,7 <sup>k</sup>	2,98 <sup>l</sup>
							4,84	3,0	0,948 <sup>f</sup>		
							5,27	3,0	0,967 <sup>g</sup>		

a Stabilisierungsenergie in kcal/Mol.

b Aus Lit.<sup>5a</sup>.c J. R. Hoyland u. L. B. Kier, Theoret. Chim. Acta **15**, 1 [1969].  $R_{OH}$  wurde nicht variiert.d Aus Lit.<sup>5b</sup>.  $R_{OH}$  wurde nicht variiert.e K. Morokuma u. L. Pedersen, J. Chem. Phys. **48**, 3275 [1968].f G. H. F. Diercksen, Theor. Chim. Acta **21**, 335 [1971].g P. A. Kollman u. L. C. Allen, J. Chem. Phys. **51**, 3286 [1969].  $R_{OH}$  im Dimeren wurde nicht variiert.h L. H. S. Green, Quart. Rev. **15**, 125 [1961].i Aus Lit.<sup>3</sup>.k A. S. N. Murthy u. C. N. R. Rao, Chem. Phys. Lett. **2**, 123 [1968].l Aus Lit.<sup>8</sup>. Bei der Interpretation des Mikrowellenspektrums wurde vorausgesetzt, daß  $R_{OH}$  des Monomeren erhalten bleibt.

richteten, verwendeten die Gleichgewichtsgeometrie, ohne das Energieminimum bezüglich ihrer Rechenverfahren zu suchen.

Für das Dimere des Wassers verwenden wir eine Struktur mit einer linearen Wasserstoffbrücke. Das Protonendonator-Molekül liegt in der Spiegelebene des Systems. Die Ebene des Akzeptormoleküls steht senkrecht auf der Spiegelebene und bildet mit der OH – O-Achse einen Winkel  $\vartheta$  (siehe Skizze). Diese Struktur ergibt sich aus dem Mikrowellenspektrum<sup>8</sup>. Die Bindungswinkel am Sauerstoff wurden wie im Monomeren zu  $104^{\circ}52'$  angesetzt. Bei der Variation von O – O- und O – H-Abständen sowie von  $\vartheta$  erhielten wir das Energieminimum bei  $\vartheta = 5^{\circ}$  und den Abständen:  $R_{OO} = 2,58 \text{ \AA}$  und  $R_{OH} = 1,01 \text{ \AA}$  für das Donatoratom. Der zweite O – H-Abstand im Donatormolekül ist auf  $R_{OH} = 0,950 \text{ \AA}$  verkürzt; das Akzeptormolekül behält die Geometrie des Mono-



<sup>1</sup> a) M. J. S. Dewar u. E. Haselbach, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 590 [1970]. b) N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Haraget u. E. Haselbach, ibid. **92**, 3854 [1970]. c) M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, ibid. **94**, 5296 [1972]. d) N. Bodor, M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, ibid. **94**, 5303 [1972].

<sup>2</sup> D. L. Beveridge u. J. A. Pople, Approximate MO-Theory, McGraw Hill, New York 1970, Appendix B. 5.

<sup>3</sup> A. Almenningen, O. Bastiansen u. T. Motzfeldt, Acta Chem. Scand. **23**, 2848 [1969].

meren. Die Bildungswärme des Dimeren ergibt sich zu  $112,2 \text{ kcal/Mol}$ , also um  $0,7 \text{ kcal}$  instabil gegenüber zwei Monomeren. Sowohl das Fehlen einer Stabilisierungsenergie wie auch der berechnete O – O-Abstand und Winkel  $\vartheta$  stimmen nicht mit den experimentellen Befunden überein ( $R_{OO} = 2,98 \text{ \AA}$ ,  $\vartheta = 58 \pm 10^{\circ}$ <sup>8</sup>). Der berechnete O – O-Abstand liegt zwischen dem mit CNDO/2 erhaltenen und dem Experiment. Der kleine Wert für  $\vartheta$  ergibt sich aus einem Mangel, der allen bisherigen MINDO-Verfahren anhaftet: Bindungswinkel am Sauerstoff werden zu groß berechnet. In Tab. 2 sind unsere Ergebnisse an den zwei Modellsystemen den CNDO/2 und einigen repräsentativen ab initio Rechnungen gegenübergestellt.

Das MINDO-Verfahren gibt O – O-Abstände und O – H-Bindungslängen, die besser mit dem Experiment übereinstimmen als CNDO/2-Ergebnisse. Bei den Stabilisierungsenergien ist mit einer Schwankungsbreite von  $8 \text{ kcal/Mol}$  zu rechnen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg für die Gewährung von Rechenzeit.

<sup>4</sup> L. H. S. Green, J. Chem. Soc. **1961**, 2241.

<sup>5</sup> a) P. Schuster, Int. J. Quantum Chem. **3**, 851 [1969]; b) P. Schuster, Theor. Chim. Acta **19**, 212 [1970].

<sup>6</sup> A. S. N. Murthy, R. E. Davis u. C. N. R. Rao, Theor. Chim. Acta **13**, 81 [1969].

<sup>7</sup> E. Ady u. J. Brickmann, Chem. Phys. Lett. **11**, 302 [1971].

<sup>8</sup> Th. R. Dyke u. J. S. Muenter, J. Chem. Phys. **60**, 2929 [1974].