

Semiempirische Rechnungen zur Protonenaffinität unverzweigter aliphatischer Amine

Gerhard Raabe und Jörg Fleischhauer *

Lehr- und Forschungsgebiet Theoretische Chemie,
Rheinisch-Westf. Technische Hochschule, Aachen

Z. Naturforsch. 39a, 486–489 (1984); received February 4, 1984

Semiempirical Calculations on the Proton Affinity of Unbranched Primary Aliphatic Amines

The experimental gasphase proton affinities of some alkylamines are found to correlate with the Mulliken charges on the NH_3 -groups of the corresponding ammonium-cations as calculated by the semiempirical MINDO/3- and MNDO-method rather than with the electron density at the nitrogen-atom or the NH_2 -group of the corresponding Amines.

As can be seen from the charges of the NH_2 -groups of the amines, the alkyl-chains do not exhibit a general positive inductive effect. It is found that the amount of electron density transferred to an attacking proton increases with the length of the alkyl-chains. This effect is similar to the so-called inductomeric effect introduced by Ingold.

Bekanntlich korreliert die Mullikensche Elektronendichte [1–4] an den Stickstoffatomen aliphatischer Amine nicht mit den experimentell bestimmten Protonenaffinitäten. Dieses wurde bereits von Hehre und Pople [5] bei ab-initio-Untersuchungen gefunden. Eigene Rechnungen mit der semiempirischen MINDO/3- bzw. MNDO-Methode [6, 7] führten zu dem gleichen Resultat (Tabelle 1).

Wie die Zahlenwerte in Tab. 1 außerdem zeigen, besteht auch keine Korrelation zwischen den Gesamtladungen der Aminogruppen und den experimentellen Protonenaffinitäten [8]. Man kann jedoch den Zahlenwerten in den Tabellen 2a und 2b entnehmen, daß die experimentellen Protonenaffinitäten gut mit den MINDO/3- bzw. MNDO-Werten für die Gesamtladung der NH_3 -Gruppen in den korrespondierenden Ammonium-Kationen korrelieren (Abbildung 1).

Man erhält die folgenden Korrelationsgeraden:

$$\text{PA(ex)} = -4,49 q(\text{NH}_3) + 12,63; \\ |r| = 0,994 \text{ (MINDO/3)},$$

$$\text{PA(ex)} = -6,12 q(\text{NH}_3) + 13,65; \\ |r| = 0,984 \text{ (MNDO)}.$$

Die Steigungen der Korrelationsgeraden sind negativ, d.h. je größer die positive Ladung der NH_3 -

Tab. 1a. Ladungen am Stickstoffatom und Ladung der Aminogruppe in den untersuchten Aminen nach MINDO/3 (in e_0), sowie die experimentellen Protonenaffinitäten (in eV).

Amin	$q(\text{N})$	$q(\text{NH}_2)$	PA(ex)
NH_3	-0,1678	-0,0560	8,98
CH_3NH_2	-0,1596	-0,0412	9,47
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	-0,1762	-0,0626	9,60
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	-0,1718	-0,0578	9,66
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	-0,1716	-0,0572	9,68

Tab. 1b. Ladungen am Stickstoffatom und Ladung der Aminogruppe in den untersuchten Aminen nach MNDO (in e_0), sowie die experimentellen Protonenaffinitäten (in eV).

Amin	$q(\text{N})$	$q(\text{NH}_2)$	PA(ex)
NH_3	-0,2281	-0,0761	8,98
CH_3NH_2	-0,2850	-0,0936	9,47
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	-0,2753	-0,0871	9,60
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	-0,2754	-0,0870	9,66
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	-0,2771	-0,0877	9,68

Gruppe des Ammonium-Kations ist, desto geringer ist die Protonenaffinität des korrespondierenden Amins. Verantwortlich für die Protonenaffinität eines Amins ist also nicht die Ladung an den basischen Zentren, sondern die Fähigkeit des Alkylrestes in den Ammonium-Kationen, positive Ladung zu übernehmen.

Gleichzeitig korrelieren die experimentellen Protonenaffinitäten auch mit den Ladungen an den

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Fleischhauer, Lehr- und Forschungsgebiet Theoretische Chemie der RWTH Aachen, D-5100 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1.

0340-4811 / 84 / 0500-0486 \$ 01.3 0/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Nämennennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 2a. Ladungen an den Wasserstoffatomen der NH_3 -Gruppen und Gesamtladungen der NH_3 -Gruppen der Ammonium-Kationen nach MINDO/3 (in e_0) sowie die experimentellen Protonenaffinitäten (in eV) der entsprechenden Amine.

Ammonium-Kation	$q(\text{NH}_3)$	$q(\text{H})$	PA(ex)
NH_4^+	0,8090	0,1909	8,98
CH_3NH_3^+	0,7118	0,1494	9,47
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	0,6635	0,1432	9,60
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$	0,6618	0,1407	9,66
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+$	0,6591	0,1397	9,68

Tab. 2b. Ladungen an den Wasserstoffatomen der NH_3 -Gruppen und Gesamtladungen der NH_3 -Gruppen der Ammonium-Kationen nach MNDO (in e_0) sowie die experimentellen Protonenaffinitäten (in eV) der entsprechenden Amine.

Ammonium-Kation	$q(\text{NH}_3)$	$q(\text{H})$	PA(ex)
NH_4^+	0,7656	0,2342	8,98
CH_3NH_3^+	0,6695	0,2214	9,47
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	0,6626	0,2175	9,60
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$	0,6582	0,2166	9,66
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+$	0,6570	0,2163	9,68

Wasserstoffatomen der NH_3 -Gruppen der Kationen (Tabelle 2).

Man erhält die folgenden Korrelationsgeraden (Abb. 2):

$$\begin{aligned} \text{PA(ex)} &= -13,33 q(\text{H}) + 11,51; \\ |r| &= 0,994 \text{ (MINDO/3),} \\ \text{PA(ex)} &= -38,41 q(\text{H}) + 17,97; \\ |r| &= 0,999 \text{ (MNDO).} \end{aligned}$$

Je größer die positive Ladung an den Wasserstoffatomen der NH_3 -Gruppe eines Ammonium-Kations ist, desto geringer ist die Protonenaffinität des entsprechenden Amins. Zur weiteren Untersuchung des Einflusses der Länge des Alkylrestes eines Amins auf seine Protonenaffinität betrachteten wir die unterschiedlichen Fähigkeiten der Amine, Elektronendichte auf ein angreifendes Proton zu übertragen. Dazu wurde ausgehend von den Gleichgewichtsgeometrien der optimierten Ammonium-Kationen eine N–H-Bindung (r in Abb. 3) in Schritten von je 0,2 Å gedehnt und unter Optimierung aller anderen Bindungsparameter untersucht, wie groß die Gesamtdichte an dem Wasserstoffatom bei verschiedenen Abständen ist.

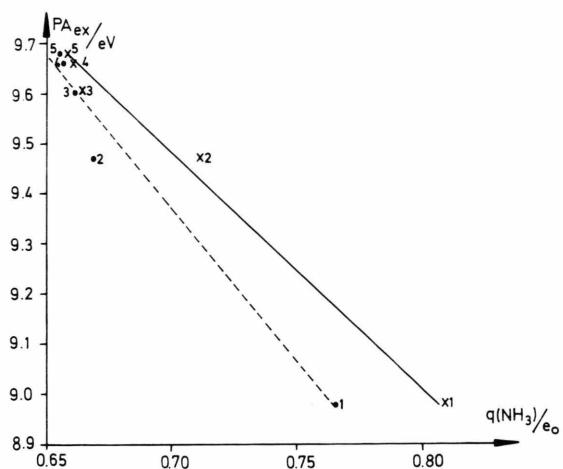


Abb. 1. Korrelation der berechneten Ladungen der NH_3 -Gruppen in den untersuchten aliphatischen Ammonium-Kationen mit den experimentellen Protonenaffinitäten (—x: MINDO/3; - - -: MNDO) (1 = NH_3 , 2 = CH_3NH_2 , 3 = $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, 4 = $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, 5 = $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$).

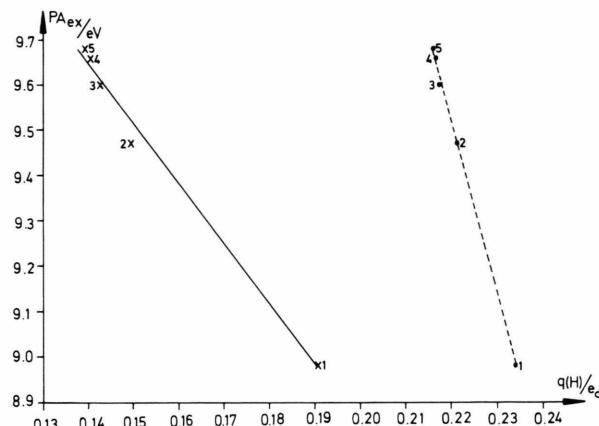


Abb. 2. Korrelation der berechneten Ladungen an den Wasserstoffatomen der aliphatischen Ammonium-Kationen mit den experimentellen Protonenaffinitäten (—x: MINDO/3; - - -: MNDO) (1 = NH_3 , 2 = CH_3NH_2 , 3 = $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, 4 = $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, 5 = $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$).

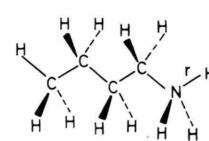


Abb. 3. Gedehnte N–H-Bindung (r) in den Ammonium-Kationen.

Tab. 3a. Elektronendichte an einem Proton bei Annäherung an das Stickstoffatom einiger aliphatischer Amine nach MINDO/3 (in e_0) in Abhängigkeit vom Abstand (in Å).

Amin	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
NH_3	0,7896	0,7544	0,7086	0,6526	0,5924
CH_3NH_2	0,8460	0,8328	0,8067	0,7733	0,7385
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	0,8527	0,8405	0,8186	0,7890	0,7544
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	0,8567	0,8475	0,8285	0,8014	0,7699
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	0,8587	0,8508	0,8317	0,8120	0,7758

Tab. 3b. Elektronendichte an einem Proton bei Annäherung an das Stickstoffatom einiger aliphatischer Amine nach MNDO (in e_0) in Abhängigkeit vom Abstand (in Å).

Amin	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
NH_3	0,7021	0,6188	0,5295	0,4408	0,3587
CH_3NH_2	0,7112	0,6465	0,5668	0,4857	0,4134
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	0,7266	0,6530	0,5746	0,4956	0,4229
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	0,7282	0,6555	0,5774	0,4989	0,4267
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	0,7271	0,6553	0,5770	0,4999	0,4280

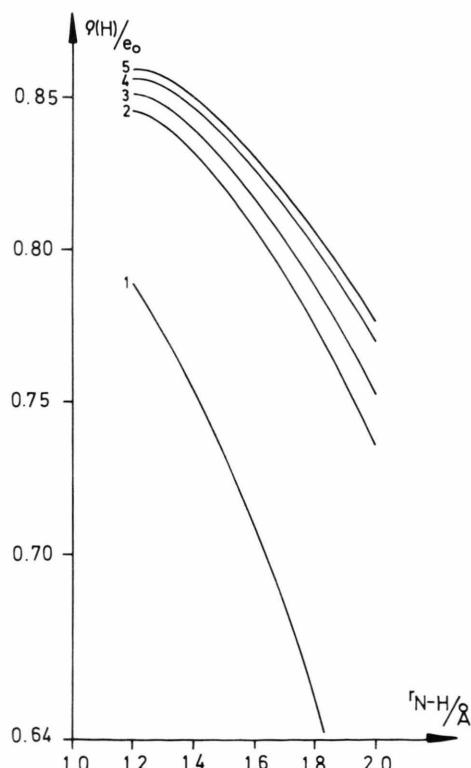


Abb. 4a. Elektronendichte an einem sich dem Stickstoffatom eines Amins näherrnden Proton in Abhängigkeit von dem N–H-Abstand nach MINDO/3 (1 = NH_3 , 2 = CH_3NH_2 , 3 = $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, 4 = $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, 5 = $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$).

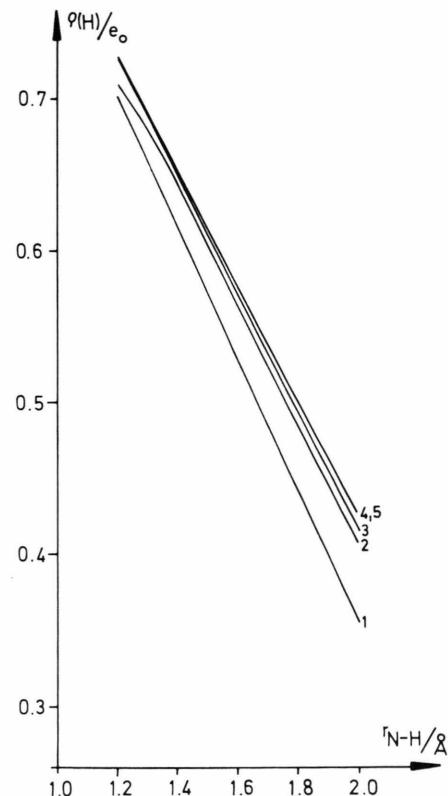


Abb. 4b. Elektronendichte an einem sich dem Stickstoffatom eines Amins näherrnden Proton in Abhängigkeit von dem N–H-Abstand nach MNDO (1 = NH_3 , 2 = CH_3NH_2 , 3 = $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, 4 = $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, 5 = $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$). Die Unterschiede zwischen $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ und $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ werden in der obigen Zeichnung nicht aufgelöst.

Tab. 4a. Elektronendichte am Stickstoffatom aliphatischer Amine (in e_0) bei Annäherung eines Protons in Abhängigkeit vom Abstand (in Å) nach MINDO/3.

Amin	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
NH_3	4,7941	4,8830	4,8745	4,9169	4,9568
CH_3NH_2	4,7518	4,7743	4,8015	4,8301	4,8581
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	4,7795	4,7995	4,8240	4,8506	4,8773
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	4,7719	4,7914	4,8147	4,8405	4,8680
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	4,7717	4,7905	4,8140	4,8339	4,8668

Tab. 4b. Elektronendichte am Stickstoffatom aliphatischer Amine (in e_0) bei Annäherung eines Protons in Abhängigkeit vom Abstand (in Å) nach MNDO.

Amin	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
NH_3	4,9866	5,0446	5,1012	5,1510	5,1915
CH_3NH_2	5,0364	5,0856	5,1339	5,1779	5,2144
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	5,0310	5,0788	5,1266	5,1688	5,2046
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	5,0327	5,0795	5,1262	5,1684	5,2040
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	5,0722	5,0783	5,1259	5,1681	5,2034

Die entsprechenden Zahlenwerte sind in Abhängigkeit vom Bindungsabstand in Tab. 3a und 3b zusammengefaßt und in Abb. 4a und 4b graphisch dargestellt.

Wie man den Zahlenwerten in Tab. 3a und 3b entnehmen kann, wird für gleiche Abstände des Protons von den Stickstoffatomen der Amine um so mehr Elektronendichte auf das Proton übertragen, je höher die Protonenaffinität des entsprechenden Amins ist (geringe Abweichungen von dieser Regel treten nach MNDO bei $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ und $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ auf). Hohe Elektronendichten an den sich nähernden Protonen korrespondieren aber nicht mit hohen Elektronendichten an den Stickstoffatomen der Amine, wie man den Zahlenwerten in Tab. 4a und 4b entnehmen kann. Allerdings korreliert

für alle betrachteten N–H-Abstände die Elektronendichte am angreifenden Proton mit der experimentellen Protonenaffinität der entsprechenden Amine.

Offenbar ist also für die steigende Protonenaffinität der hier untersuchten Alkylamine mit größer werdendem Alkylrest nicht ein wachsender positiver induktiver Effekt verantwortlich, sondern die mit länger werdendem Alkylrest steigende Fähigkeit der Amine Elektronendichte auf das angreifende Proton zu übertragen.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte Unterstützung und dem Rechenzentrum der RWTH Aachen für die Bereitstellung von Rechenzeit.

- [1] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955).
- [2] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1841 (1955).
- [3] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 2338 (1955).
- [4] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 2343 (1955).
- [5] W. J. Hehre u. J. A. Pople, Tetrahedron Letters **34**, 2959 (1970).
- [6] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, J. Amer. Chem. Soc. **97** (6), 1285 (1975).
- [7] M. J. S. Dewar u. W. Thiel, J. Amer. Chem. Soc. **99** (15), 4899 (1977).
- [8] D. H. Aue, H. M. Webb u. M. T. Bowers, J. Amer. Chem. Soc. **98** (2), 318 (1976).