

# Ab Initio-Rechnungen zur Protonenaffinität unverzweigter primärer aliphatischer Amine

Eberhard Heyne, Gerhard Raabe und Jörg Fleischhauer \*

Lehr- und Forschungsgebiet Theoretische Chemie der RWTH Aachen; Prof.-Pirlet-Straße 1,  
D-5100 Aachen

Z. Naturforsch. **39a**, 593–595 (1984); eingegangen am 2. April 1984

*Ab Initio-Calculations on the Protonaffinity of Unbranched Primary Aliphatic Amines*

Recently we reported the results of semiempirical calculations (MNDO, MINDO/3) which led us to the conclusion, that the proton-affinity of molecules R-NH<sub>2</sub> (R=H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> and n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) is determined by the ability of the groups R to carry positive charge in the corresponding cations R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>.

We did extend our investigations concerning the protonaffinities of primary aliphatic amines including NH<sub>3</sub> and performed ab initio calculations with an STO-3G basis. The results qualitatively parallel those obtained by the semiempirical methods mentioned above.

In contrast to the semiempirical results we found that there is a satisfactory correlation between the Mulliken-charges of the nitrogen-atoms and of the NH<sub>2</sub>-groups and the experimental proton-affinities if NH<sub>3</sub> is excluded.

Kürzlich berichteten wir über die Ergebnisse semiempirischer Rechnungen [1] mit der MINDO/3- und der MNDO-Methode [2], [3], denen zufolge die Protonenaffinität unverzweigter aliphatischer primärer Amine und des Ammoniaks nicht durch die Mullikensche Elektronendichte am Stickstoffatom oder der NH<sub>2</sub>-Gruppe bestimmt wird, sondern durch die Fähigkeit des Restes R (R=H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> und n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) in dem entsprechenden Ammonium-Kation R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> positive Ladung zu übernehmen.

Zur weiteren Vertiefung dieser Untersuchungen führten wir nun ab initio-Rechnungen (STO-3G) durch, deren Ergebnisse im folgenden diskutiert werden.

Gesamtenergien und Ladungsverteilungen der Moleküle NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub> und n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>2</sub>, sowie der entsprechenden Ammonium-Kationen berechneten wir mit der STO-3G-Methode unter Verwendung des HONDO/5-Programmes [4]. Für die Bindungsabstände in den Molekülen benutzten wir Standardbindungslängen, sowie H–N–H- und C–N–H-Winkel von 109.47° sowohl in den Aminen als auch in den Ammonium-Kationen [5]. Darüber hinaus wurden noch für die Moleküle NH<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> sowie die Moleküle

Kationen NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> Geometrieoptimierungen durchgeführt. Die sich ergebenden Gesamtenergien sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Gesamtenergien von NH<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> stimmen genau mit den von Hehre et al. [6] gefundenen Werten überein. Die Ladungen der Stickstoffatome und der NH<sub>2</sub>-Gruppen sind zusammen mit den experimentellen und berechneten Protonenaffinitäten in Tab. 2 zusammengefaßt.

Beim Übergang von NH<sub>3</sub> zu CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> nimmt sowohl die Elektronendichte am N-Atom als auch die Gesamtdichte in der Aminogruppe ab. Ein entsprechendes Ergebnis erhielten wir auch mit der MINDO/3-Methode, während MNDO eine höhere

Tab. 1. Gesamtenergien der untersuchten Amine und der Ammonium-Kationen (in a. u.).

	Standardbindungsparameter	optimierte Geometrie
NH <sub>3</sub>	– 55,45254	– 55,45542
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	– 94,03005	– 94,03286
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	– 132,61177	–
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	– 171,19119	–
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>	– 209,77060	–
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	– 55,86422	– 55,86885
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	– 94,45392	– 94,46062
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	– 133,04101	–
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	– 171,62293	–
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	– 210,20348	–

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

0340-4811 / 84 / 0600-0593 \$ 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 Namensnennung-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. 2. Ladungen am Stickstoffatom und Ladungen der Aminogruppe in den untersuchten Aminen (in  $e_0$ ), sowie die experimentellen und berechneten Protonenaffinitäten (in eV) (STO-3G; Standardbindungsparameter).

Amin	$q(\text{N})$	$q(\text{NH}_2)$	$\text{PA}_{\text{ex}}$	$\text{PA}_{\text{ber.}}$
$\text{NH}_3$	-0,48066	-0,16022	8,98	11,20
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	-0,40515	-0,09127	9,47	11,53
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	-0,40834	-0,09816	9,60	11,68
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	-0,40901	-0,09963	9,66	11,75
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	-0,40913	-0,10029	9,68	11,78

Tab. 3. Ladungen am Stickstoffatom und Ladungen der  $\text{NH}_3$ -Gruppe in den untersuchten Ammonium-Kationen (in  $e_0$ ), sowie die experimentellen und berechneten Protonenaffinitäten (in eV) (STO-3G; Standardbindungsparameter).

Ammonium-Kation	$q(\text{N})$	$q(\text{NH}_3)$	$\text{PA}_{\text{ex}}$	$\text{PA}_{\text{ber.}}$
$\text{NH}_4^+$	-0,45073	0,63731	8,98	11,20
$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	-0,37314	0,65193	9,47	11,53
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	-0,37436	0,63442	9,60	11,68
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$	-0,37446	0,63039	9,66	11,75
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+$	-0,37437	0,62877	9,68	11,78

Tab. 4. Ladungen am Stickstoffatom und der  $\text{NH}_2$ -Gruppe( $\text{NH}_3$ -Gruppe) in den geometrieoptimierten Aminen (Ammonium-Kationen) (in  $e_0$ ), sowie die experimentellen und berechneten Protonenaffinitäten (in eV).

Amin	$q(\text{N})$	$q(\text{NH}_2)$	$\text{PA}_{\text{ex}}$	$\text{PA}_{\text{ber.}}$
$\text{NH}_3$	-0,44128	-0,14708	8,98	11,25
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	-0,37579	-0,08373	9,47	11,64

  

Ammonium-Kation	$q(\text{N})$	$q(\text{NH}_3)$	$\text{PA}_{\text{ex}}$	$\text{PA}_{\text{ber.}}$
$\text{NH}_4^+$	-0,40774	0,64807	8,98	11,25
$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	-0,34196	0,63523	9,47	11,64

Elektronendichte am Stickstoffatom und der Aminogruppe des Methylamins ergab [1]. Die mit STO-3G berechneten Protonenaffinitäten (PA) sind zwar im Vergleich zu den experimentellen Werten um ca. 2 eV zu hoch, korrelieren aber gut mit diesen:

$$\text{PA}_{\text{ex}} = 1,2115 \text{ PA}_{\text{ber}} - 4,5614; \quad |r| = 0,9912.$$

Im Gegensatz zu den semiempirischen Rechnungen ergab das ab initio-Verfahren innerhalb der Alkylamine mit wachsender Länge des Alkylrestes einen kontinuierlichen Anstieg der Mullikenschen Elek-

tronendichte am Stickstoffatom und in der Aminogruppe. Die semiempirischen Verfahren ließen hier keinen eindeutigen Trend erkennen.

Bei Verwendung von Standardbindungsparametern nimmt die positive Ladung der  $\text{NH}_3$ -Gruppe beim Übergang vom Ammonium-Kation zum Methylammonium-Kation zunächst zu, um dann mit größer werdendem Alkylrest wieder kontinuierlich abzusinken (Tabelle 3).

Die semiempirischen Rechnungen lieferten dagegen ein kontinuierliches Absinken der positiven Ladung der  $\text{NH}_3$ -Gruppe vom Ammonium- zum *n*-Butylammonium-Kation.

Um zu untersuchen, ob der mit STO-3G gefundene Anstieg der positiven Ladung der  $\text{NH}_3$ -Gruppe beim Übergang von  $\text{NH}_4^+$  nach  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  auf die Verwendung von Standardbindungsparametern zurückzuführen ist, führten wir für die Moleküle  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  vollständige Geometrieeoptimierungen durch. Zusätzlich optimierten wir noch die korrespondierenden neutralen Basen. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Wie man den Zahlenwerten in Tab. 4 entnehmen kann, sinkt in den geometrieeoptimierten Molekülkationen die positive Ladung der  $\text{NH}_3$ -Gruppe beim Übergang von  $\text{NH}_4^+$  zu  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  ab, wie wir dieses bereits bei unseren semiempirischen Rechnungen gefunden hatten [1].

Gleichzeitig liefern die STO-3G-Rechnungen unter Geometrieeoptimierung das bereits unter Verwendung von Standardgeometrien, sowie der MINDO/3-Methode gefundene Absinken der Mullikenschen Dichte am Stickstoffatom und der  $\text{NH}_2$ -Gruppe beim Übergang vom Ammoniak zum Methylamin.

Die hier vorgelegten Ergebnisse von ab initio-Rechnungen bestätigen also die bereits auf Grund der semiempirischen Resultate aufgestellte Vermutung, daß für die Protonenaffinität linearer primärer Alkylamine inclusive des Ammoniaks nicht die Elektronendichte am Stickstoffatom oder der Aminogruppe des Moleküls  $\text{R}-\text{NH}_2$  verantwortlich ist, sondern die Fähigkeit der Reste  $\text{R}$  in den Ammonium-Kationen  $\text{R}-\text{NH}_3^+$  positive Ladung zu übernehmen.

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

- [1] G. Raabe u. J. Fleischhauer, Z. Naturforsch. Serie a, im Druck.
- [2] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, J. Amer. Chem. Soc. **97(6)**, 1285 (1975).
- [3] M. J. S. Dewar u. W. Thiel, J. Amer. Chem. Soc. **99(15)**, 4899 (1977).
- [4] QCPE-Programm 403.
- [5] J. A. Pople u. M. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 4253 (1967).
- [6] W. J. Hehre u. J. A. Pople, Tetrahedron Letters **34**, 2959 (1970).