

# Quantenchemische Rechnungen an Stickstoffbasen

## Teil 3\*. Ab initio- und semiempirische Rechnungen zur Protonenaffinität einiger sekundärer, tertiärer sowie verzweigter primärer aliphatischer Amine

Eberhard Heyne, Herbert Niephaus, Gerhard Raabe, Wolfgang Schleker und Jörg Fleischhauer

Lehr- und Forschungsgebiet Theoretische Chemie der RWTH Aachen

Z. Naturforsch. **40a**, 1143–1150 (1985); received September 3, 1985

*Quantumchemical Calculations on Nitrogen Bases. Part 3: Ab initio- and Semiempirical Calculations on the Protonaffinity of some Secondary, Tertiary and Branched Primary Aliphatic Amines*

Our investigations concerning the protonaffinity of aliphatic amines have been confined so far to primary unbranched species. In order to gain further information about the applicability and the limitations of the statements derived from the results of the previous calculations, we extended our investigations to some tertiary, secondary and branched primary amines. Correlations between the experimental protonaffinities and the Mulliken charges of the nitrogen atom and the  $\text{NH}_x$ -group ( $x = 0, 1, 2$ ) of the amines, as well as those of the  $\text{NH}_{x+1}$ -group of the corresponding ammonium cations have been found. However, these correlations only hold within the different groups of amines (primary, secondary and tertiary) and not between them. A somewhat better correlation throughout all groups is found if one compares the charges of the protons in the  $\text{NH}_{x+1}$ -groups of the ammonium cations with the experimental protonaffinities of the parent amines but deviations from the expected order are found in this case, too. This shows the limited value of charges as calculated by the methods used here, in predicting the relative order of protonaffinities of amines if they belong to different groups.

In zwei Arbeiten [1, 2] berichteten wir bisher über unsere Untersuchungen bezüglich des Zusammenhangs zwischen der experimentellen Protonenaffinität von stickstoffhaltigen Basen [3, 4] und rechnerisch zugänglichen Größen, wie zum Beispiel den Mullikenschen Atomladungen. Bisher hatten wir unsere Untersuchungen auf unverzweigte primäre aliphatische Amine beschränkt. Die semiempirischen [1], ebenso wie die ab initio-Rechnungen [2] führten zu dem Resultat, daß die Protonenaffinität der untersuchten Amine offenbar durch die Fähigkeit der Substituenten bestimmt wird, positive Ladung zu übernehmen. Die ab initio-Rechnungen zeigten weiterhin, daß, sofern Ammoniak ausgeschlossen wird, eine Korrelation sowohl zwischen der Mullikenschen Ladung des Stickstoffatoms als auch der Aminogruppe auf der einen und der experimentellen Protonenaffinität auf der anderen Seite besteht.

\* Teil 1 und 2 siehe Ref. (1) und (2).

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

0340-4811 / 85 / 1100-1143 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.

Da die Untersuchungen bislang auf eine eng eingegrenzte Klasse von Verbindungen beschränkt geblieben waren, konnte auch über den Gültigkeitsbereich der gezogenen Schlußfolgerungen keine klare Aussage gemacht werden. Insbesondere war die Frage unbeantwortet geblieben, ob die Korrelationen nur innerhalb der einzelnen Gruppen (primäre, sekundäre und tertiäre Amine) Gültigkeit besitzen, oder ob sie auch gruppenüberschreitend bestehen.

Wir erweiterten daher unsere Untersuchungen auf sekundäre, tertiäre und verzweigte aliphatische Amine. Wie in den vorausgehenden Arbeiten [1, 2] führten wir neben MINDO/3 [5] auch Eindeterminanten-ab initio-Rechnungen [6] unter Verwendung einer STO-3G-Basis durch.

Während im Falle der ab initio-Rechnungen Standardbindungsparameter [7] zur Definition der Molekülgeometrie verwendet wurden (zu den verwendeten Konformationen siehe Anhang), führten wir im Rahmen der MINDO/3-Methode [8] vollständige Geometrieeoptimierungen durch.

Die STO-3G-Gesamtenergien für die untersuchten Amine sind zusammen mit den Werten für die kor-



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 digitalized 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. 1. STO-3G-Gesamtenergien der untersuchten Amine und Ammonium-Kationen unter Verwendung von Standardbindungsparametern (Energien in a. u.).

Molekül	Gesamtenergie
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	– 171.18869
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>	– 209.76087
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	– 132.60923
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> )NH	– 171.19120
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	– 209.77313
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	– 171.18144
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	– 209.76338
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )N	– 248.33842
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	– 286.91436
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	– 171.62096
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	– 210.19642
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	– 133.04146
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> )NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	– 171.62775
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	– 210.21378
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	– 171.62000
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sup>+</sup>	– 210.20565
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )NH <sup>+</sup>	– 248.78381
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	– 287.36352

respondierenden Kationen in Tab. 1 wiedergegeben. Berechnete und experimentelle Protonenaffinitäten, sowie die von uns betrachteten Ladungen der NH<sub>x</sub>-Gruppen der Amine, der NH<sub>x+1</sub>-Gruppen der Ammonium-Kationen und die der Stickstoffatome der protonierten und unprotonierten Basen sind in den Tab. 2 a und 2 b zusammengefaßt. Die mittleren Ladungen der Wasserstoffatome der NH<sub>x+1</sub>-Gruppen der Ammonium-Kationen sind in Tab. 4 aufgeführt.

### Resultate der ab initio-Rechnungen

Die ab initio-Protonenaffinitäten (PA<sub>ex</sub> = E(B) – E(BH<sup>+</sup>)) sind um ca. 2 eV höher als die experimentellen Werte (Tab. 2 a). Dennoch ist die Korrelation zwischen berechneten und experimentellen Werten recht befriedigend (Abbildung 1). So ergibt sich unter Einschluß der Werte aus [2] die folgende Beziehung PA<sub>ex</sub> = 1.189 · PA<sub>ber</sub> – 4.294; |r| = 0.995.

Tab. 2a. Ladungen am Stickstoffatom und der Amino- bzw. der Ammoniumgruppe der Amine bzw. der Ammonium-Kationen (in  $e_0$ ), sowie die experimentellen und berechneten Protonenaffinitäten (in eV) (STO-3G; Standardbindungsparameter).

R	PA <sub>ex</sub>	PA <sub>ber</sub>	Amin		Ammonium-Kation	
			q(N)	q(NH <sub>x</sub> )	q(N)	q(NH <sub>x+1</sub> )
i-Pr	9.70	11.76	– 0.4111	– 0.1063	– 0.3742	0.6207
t-Bu	9.79	11.85	– 0.4116	– 0.1100	– 0.3738	0.6095
Me <sub>2</sub>	9.75	11.76	– 0.3324	– 0.1766	– 0.2994	0.3497
MeEt	9.86	11.88	– 0.3365	– 0.1827	– 0.3009	0.3381
Et <sub>2</sub>	9.95	11.99	– 0.3405	– 0.1887	– 0.3026	0.3268
Me <sub>3</sub>	9.91	11.93	– 0.2663	– 0.2663	– 0.2314	0.0795
Me <sub>2</sub> Et	10.01	12.03	– 0.2704	– 0.2704	– 0.2339	0.0722
MeEt <sub>2</sub>	10.12	12.12	– 0.2730	– 0.2730	– 0.2346	0.0667
Et <sub>3</sub>	10.21	12.22	– 0.2791	– 0.2791	– 0.2390	0.0588

Tab. 2b. Ladungen am Stickstoffatom und der Amino- bzw. der Ammoniumgruppe der Amine bzw. der Ammonium-Kationen (in  $e_0$ ), sowie die experimentellen und berechneten Protonenaffinitäten (in eV) (MINDO/3).

R	PA <sub>ex</sub>	PA <sub>ber</sub>	Amin		Ammonium-Kation	
			q(N)	q(NH <sub>x</sub> )	q(N)	q(NH <sub>x+1</sub> )
i-Pr	9.70	8.29	– 0.1917	– 0.0717	0.2107	0.6222
t-Bu	9.79	8.22	– 0.2004	– 0.0890	0.1978	0.5919
Me <sub>2</sub>	9.75	7.98	– 0.1650	– 0.0998	0.2643	0.5031
MeEt	9.86	8.11	– 0.1753	– 0.1146	0.2373	0.4637
Et <sub>2</sub>	9.95	8.23	– 0.1906	– 0.1316	0.2116	0.4265
Me <sub>3</sub>	9.91	7.86	– 0.1460	– 0.1460	0.2469	0.3460
Me <sub>2</sub> Et	10.01	8.00	– 0.1644	– 0.1644	0.2206	0.3135
MeEt <sub>2</sub>	10.12	8.08	– 0.1854	– 0.1854	0.1953	0.2835
Et <sub>3</sub>	10.21	8.17	– 0.1980	– 0.1980	0.1720	0.2560

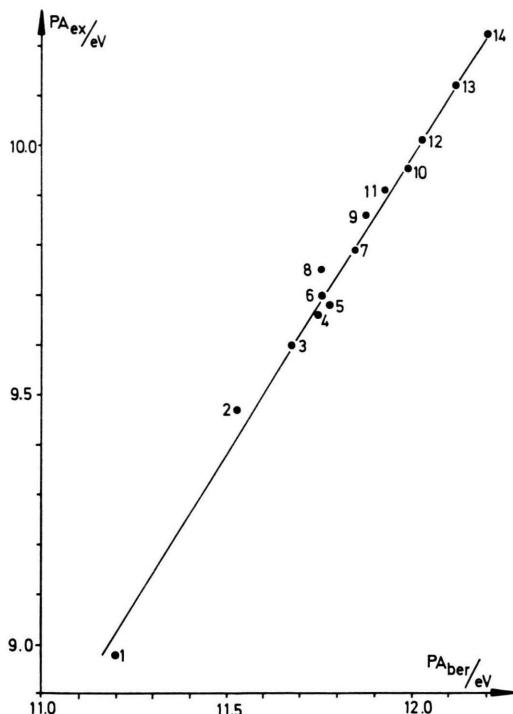


Abb. 1. Korrelation zwischen experimentellen Protonenaffinitäten (PA<sub>ex</sub>) und den unter Verwendung eines STO-3G-Basisatzes berechneten Protonierungsenergien (PA<sub>ber</sub>). 1 = Ammoniak, 2 = Methylamin, 3 = Ethylamin, 4 = n-Propylamin, 5 = n-Butylamin, 6 = i-Propylamin, 7 = t-Butylamin, 8 = Dimethylamin, 9 = Methylethylamin, 10 = Diethylamin, 11 = Trimethylamin, 12 = Dimethylethylamin, 13 = Methyl-diethylamin, 14 = Triethylamin. Die Daten für die Verbindungen 1–5 wurden aus [2] entnommen.

Während innerhalb der Gruppen der primären, sekundären und tertiären Amine offenbar eine Korrelation zwischen der Elektronendichte am Stickstoffatom und der experimentellen Protonenaffinität existiert, besteht eine solche Beziehung nicht gruppenübergreifend (Abb. 2): Die Elektronendichten an den basischen Zentren der primären Amine sind höher als die an den Stickstoffatomen der sekundären, und diese wiederum übersteigen die Werte für die tertiären Basen. Trägt man die Ladungen der NH<sub>x</sub>-Gruppen (x = 2, 1, 0 für primäre, sekundäre und tertiäre Amine) gegen die experimentellen Protonenaffinitäten auf, so ergibt sich Abbildung 3.

Zwar fallen die negativen Ladungen der NH<sub>x</sub>-Gruppen in der Reihenfolge tert. > sek. > prim. (Tab. 2a, Abb. 3), aber auch in diesem Falle besteht eine Korrelation zwischen dieser Ladung und

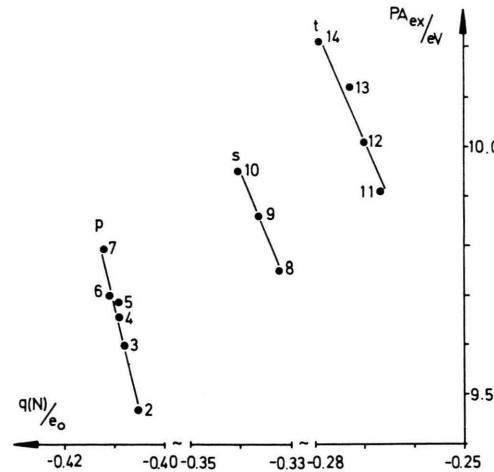


Abb. 2. Beziehung zwischen den unter Verwendung eines STO-3G-Basisatzes berechneten Mullikenschen Ladungen an den Stickstoffatomen der untersuchten primären (p), sekundären (s) und tertiären (t) Amine und den experimentellen Protonenaffinitäten (PA<sub>ex</sub>). Die Daten der Verbindungen 2–5 wurden [2] entnommen. Zur Bezifferung siehe Abbildung 1.

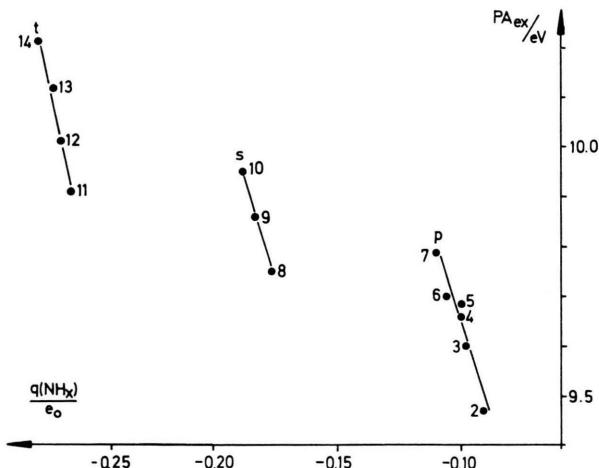


Abb. 3. Beziehung zwischen den unter Verwendung eines STO-3G-Basisatzes berechneten Mullikenschen Ladungen der NH<sub>x</sub>-Gruppen (primäre Amine (p): x = 2, sekundäre Amine (s): x = 1, tertiäre Amine (t): x = 0) und den experimentellen Protonenaffinitäten (PA<sub>ex</sub>). Die Daten der Verbindungen 2–5 wurden [2] entnommen. Zur Bezifferung siehe Abbildung 1.

der Protonenaffinität nur innerhalb der einzelnen Gruppen: So besitzt z. B. t-Butylamin (7) eine höhere Protonenaffinität als Dimethylamin (8), obgleich sich für Dimethylamin die negativere NH<sub>x</sub>-Ladung ergibt. Entsprechendes gilt für das Basenpaar Diethylamin (10) und Trimethylamin (11).

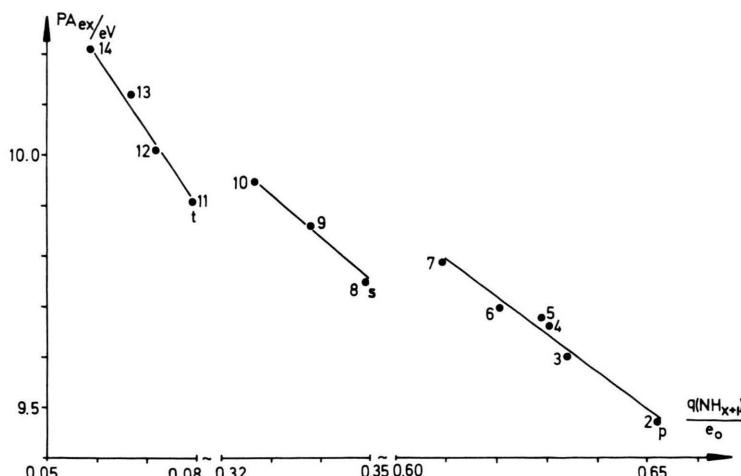


Abb. 4. Beziehung zwischen den unter Verwendung eines STO-3G-Basisatzes berechneten Mullikenschen Ladungen der  $NH_{x+1}$ -Gruppen primärer ( $p$ ,  $x = 2$ ), sekundärer ( $s$ ,  $x = 1$ ) und tertiärer ( $t$ ,  $x = 0$ ) Ammonium-Kationen und den experimentellen Protonenaffinitäten ( $PA_{ex}$ ) der entsprechenden Amine. Die Daten der Verbindungen 2–5 wurden [2] entnommen. Zur Bezifferung siehe Abbildung 1.

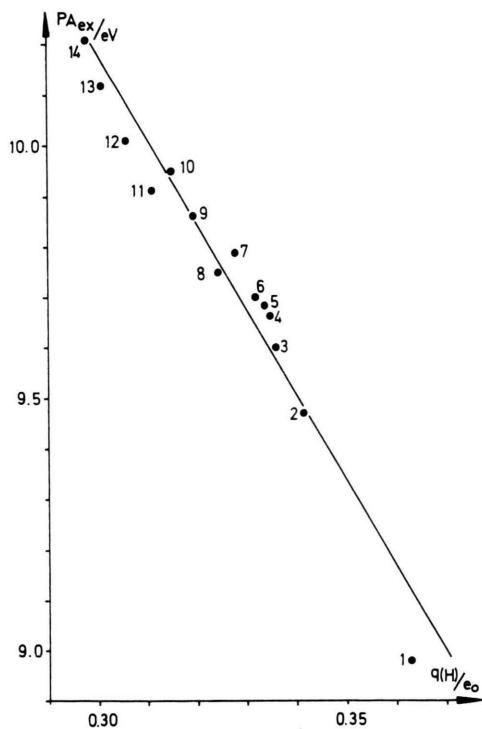


Abb. 5. Beziehung zwischen den unter Verwendung eines STO-3G-Basisatzes berechneten Ladungen der Ammonium-Protonen und den experimentellen Protonenaffinitäten ( $PA_{ex}$ ). Die Daten für die Verbindungen 1–5 wurden [2] entnommen. Zur Bezifferung siehe Abbildung 1.

Man sollte erwarten, daß die Protonenaffinität eines Amines um so höher ist, je mehr positive Ladung von den Alkylsubstituenten in den entsprechenden Ammonium-Kationen übernommen werden kann. In Abb. 4 sind daher die Ladungen der

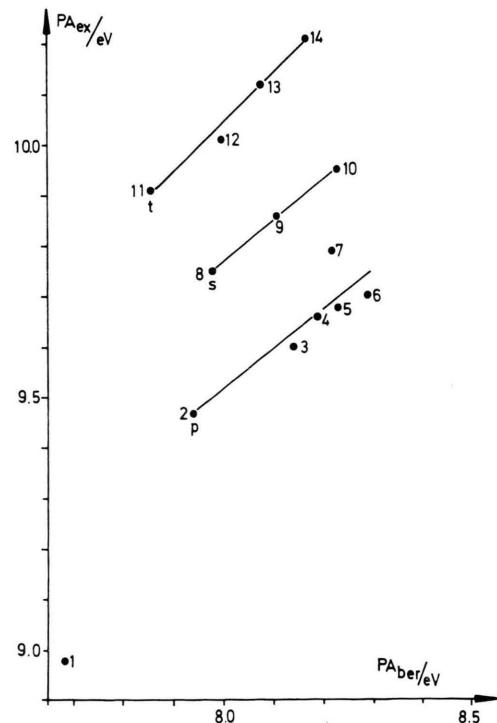


Abb. 6. Korrelation zwischen den experimentellen Protonenaffinitäten ( $PA_{ex}$ ) und den mit MINDO/3 berechneten Protonierungsenergien ( $PA_{ber}$ ). Zur Bezifferung siehe Abbildung 1.

$NH_{x+1}$ -Gruppen gegen die experimentellen Protonenaffinitäten aufgetragen. Auch die Ladungen der  $NH_{x+1}$ -Gruppen der Ammonium-Kationen korrelieren offenbar nur mit den Protonenaffinitäten der korrespondierenden Stickstoffbasen, wenn

man innerhalb einer Gruppe bleibt. Auch hier ergibt sich eine Umkehr der erwarteten Ladungsabfolge bei den Basenpaaren t-Butyl- und Dimethyl- sowie Diethyl- und Trimethylamin (Abbildung 4).

Eine befriedigendere Korrelation quer durch alle Gruppen erhält man zwischen der mittleren Ladung eines Wasserstoffatoms der  $\text{NH}_{x+1}$ -Gruppen der Ammonium-Kationen und den experimentellen Protonenaffinitäten der entsprechenden Amine, wie das bereits von Hehre et al. [9] vorgeschlagen wurde (Abbildung 5).

$$\text{PA}_{\text{ex}} = -16.802 \cdot q(H) + 15.218; |r| = 0.977.$$

Bei der überwiegenden Anzahl der hier untersuchten Verbindungen steigt die Protonenaffinität mit sinkender Ladung der Wasserstoffatome in den  $\text{NH}_{x+1}$ -Gruppen.

### Resultate der semiempirischen Rechnungen

Deutlich schlechter als im Falle der ab initio-Rechnungen ist die Korrelation zwischen experimentellen und berechneten Protonenaffinitäten im Falle der MINDO/3-Ergebnisse (Abbildung 6).

Unter Einbeziehung der MINDO/3-Protonenaffinitäten für Methylamin und Ethylamin (siehe Tab. 3) erkennt man, daß die berechneten Protonenaffini-

täten zwar beim Übergang von den primären zu den sekundären Spezies ansteigen, dann aber wieder abfallen, wenn man ein weiteres Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe ersetzt. Das MINDO/3-Verfahren liefert also in diesem Falle nicht die richtige Abfolge der Gasphasenprotonenaffinitäten, sondern vielmehr ein Resultat, wie man es für die Basizitäten in wässriger Lösung findet [10]. (Entsprechend falsch werden die Protonenaffinitäten übrigens auch unter Verwendung des MNDO-Verfahrens [11, 12] wiedergegeben, wie wir in eigenen Rechnungen [13] fanden, und wie es kürzlich von Ford et al. [14] mitgeteilt wurde. Dagegen konnten wir nicht die Resultate von Olivella et al. [15] bestätigen, denen zufolge MNDO bereits das Verhältnis der Protonenaffinitäten von Methylamin und Dimethylamin falsch wiedergibt.)

Tab. 3. Experimentelle und mit MINDO/3 berechnete Protonenaffinitäten einiger primärer aliphatischer Amine und des Ammoniaks (in eV).

Amin	$\text{PA}_{\text{ex}}$	$\text{PA}_{\text{ber}}$
$\text{NH}_3$	8.98	7.68
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	9.47	7.94
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	9.60	8.14
$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	9.66	8.19
$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	9.68	8.23

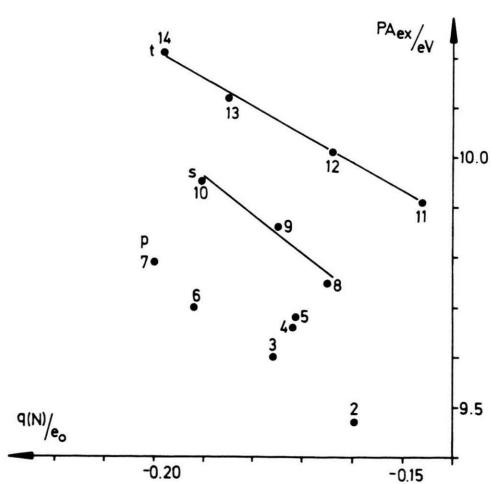


Abb. 7. Beziehung zwischen den mit MINDO/3 berechneten Mullikenschen Stickstoffladungen und den experimentellen Protonenaffinitäten. Die Daten der Verbindungen 2–5 wurden [1] entnommen. Zur Bezeichnung siehe Abbildung 1.

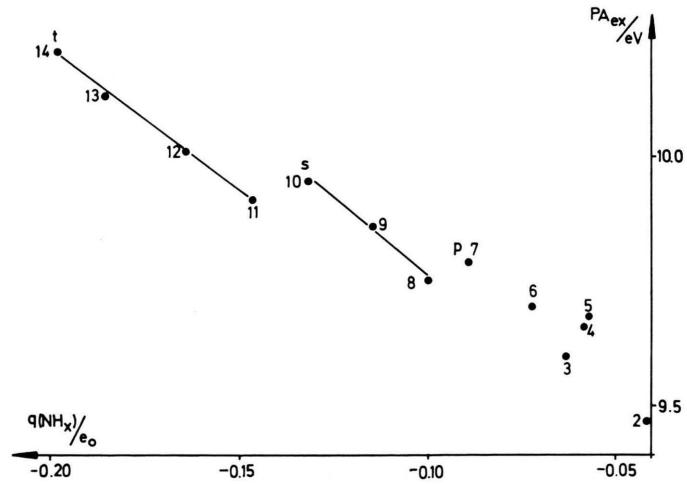


Abb. 8. Beziehung zwischen den mit MINDO/3 berechneten Mullikenschen Ladungen der  $\text{NH}_x$ -Gruppen primärer (p,  $x = 0$ ), sekundärer (s,  $x = 1$ ) und tertiärer ( $t, x = 2$ ) Amine und den experimentellen Protonenaffinitäten ( $\text{PA}_{\text{ex}}$ ). Die Daten der Verbindungen 2–5 wurden [1] entnommen. Zur Bezeichnung siehe Abbildung 1.

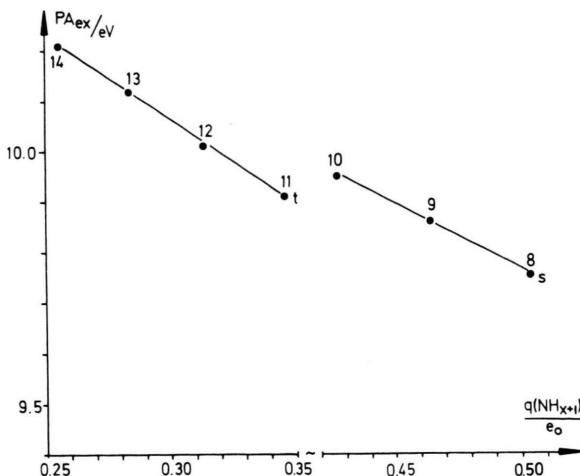


Abb. 9a. Beziehung zwischen den mit MINDO/3 berechneten Ladungen der  $NH_{x+1}$ -Gruppen der sekundären (s,  $x = 1$ ) und der tertiären (t,  $x = 0$ ) Ammonium-Kationen und den experimentellen Protonenaffinitäten ( $PA_{ex}$ ) der entsprechenden Amine. Zur Bezifferung siehe Abbildung 1.

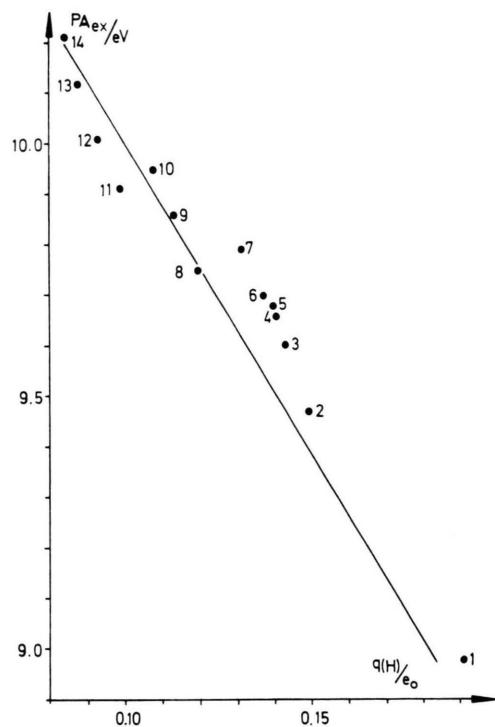


Abb. 10. Beziehung zwischen den mit MINDO/3 berechneten Ladungen der Ammonium-Protonen und den experimentellen Protonenaffinitäten ( $PA_{ex}$ ). Die Daten für die Verbindungen 1–5 wurden [1] entnommen. Zur Bezifferung siehe Abbildung 1.

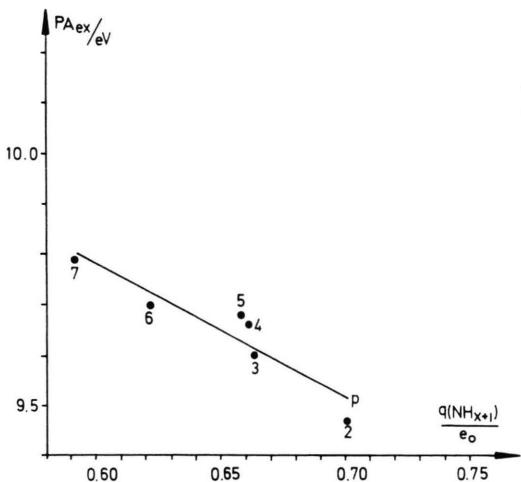


Abb. 9b. Beziehung zwischen den mit MINDO/3 berechneten Ladungen der  $NH_{x+1}$ -Gruppen der primären Ammonium-Kationen ( $p$ ,  $x = 2$ ) und den experimentellen Protonenaffinitäten ( $PA_{ex}$ ) der entsprechenden Amine. Die Daten für die Verbindungen 2–5 stammen aus [1]. Zur Bezifferung siehe Abbildung 1.

Ein Vergleich der experimentellen und der mit MINDO/3 berechneten Protonenaffinitäten ist also nur innerhalb der primären, sekundären und tertiären Amine möglich. Außerdem ist die berechnete Abfolge der Protonenaffinitäten im Falle von *i*-Propylamin (6) und *t*-Butylamin (7) im Vergleich mit den experimentellen Werten vertauscht.

Wie wir bereits berichteten, besteht im Falle der primären unverzweigten aliphatischen Amine weder eine Korrelation zwischen den MINDO/3- bzw. MNDO-Ladungen am Stickstoffatom noch der der Aminogruppe und den experimentellen Protonenaffinitäten. Den MINDO/3-Werten in Tab. 2 b folge besteht allerdings eine solche Beziehung innerhalb der Gruppen der sekundären und tertiären Amine: Die experimentelle Protonenaffinität steigt mit negativer werdender Ladung am Stickstoffatom (Abb. 7) und der  $NH_x$ -Gruppe (Abbildung 8). Die einzige Größe, die sich innerhalb aller Gruppen mit den experimentellen Protonenaffinitäten korrelieren lässt, ist die Ladung der  $NH_{x+1}$ -Gruppe in den Ammonium-Kationen: Steigende Übernahme positiver Ladung durch die Alkylreste geht einher mit einem Anstieg der Protonenaffinität (Abbildung 9 a, b). Ebenso wie das ab initio-Verfahren, liefert die MINDO/3-Methode eine, wenn auch nicht sehr befriedigende, gruppenübergreifende Korrelation zwischen der mittleren Ladung eines Wasserstoffatoms

Tab. 4. Ladungen der Wasserstoffatome der  $\text{NH}_{x+1}$ -Gruppen der untersuchten Kationen  $q(H)$  und experimentelle Protonenaffinitäten (in eV).

Amin	$\text{PA}_{\text{ex}}$	$q(H)$ (STO-3G)	$q(H)$ (MINDO/3)
$\text{NH}_3$	8.98	0.3627	0.1909
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	9.47	0.3417	0.1494
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	9.60	0.3363	0.1432
$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	9.66	0.3350	0.1407
$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	9.68	0.3344	0.1397
$\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	9.70	0.3316	0.1372
$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	9.79	0.3278	0.1313
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	9.75	0.3246	0.1194
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}$	9.86	0.3195	0.1132
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	9.95	0.3147	0.1075
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	9.91	0.3109	0.0991
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}$	10.01	0.3062	0.0929
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	10.12	0.3013	0.0882
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	10.21	0.2977	0.0840

der  $\text{NH}_{x+1}$ -Gruppen der Kationen und den experimentellen Protonenaffinitäten der korrespondierenden Amine:

$$\text{PA}_{\text{ex}} = -10.133 \cdot q(H) + 11.021; |r| = 0.975.$$

Allerdings kommt es auch hier im Falle der Basenpaare *t*-Butylamin/Dimethylamin (7, 8) und Trimethylamin/Diethylamin (11, 10) zu der bereits erwähnten Abweichung von der bei genereller Gültigkeit der Beziehung zu erwartenden Reihenfolge der Ladungen (Abbildung 10).

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

### Anhang: Zur Wahl der Konformationen für die ab initio-Rechnungen

Im Falle der Mono- und der Dialkylamine verwendeten wir planare gestaffelte Konformationen. Die gleiche Anordnung verwendeten wir für die Ethylreste der tertiären Amine. Unseren Rechnungen an diesen Aminen legten wir solche Konformationen zugrunde, die anschaulichen Vorstellungen zufolge Minima der Energie entsprechen sollten. Ausgehend von der Voraussetzung, daß die Elektronendichte am Stickstoffatom nur wenig von der Konformation des betrachteten Moleküls abhängt, beschränkten wir uns bei unseren ab initio-Rechnungen auf eine einzige Anordnung der Seitenketten. Um die Richtigkeit dieser Annahme punk-

tuell zu überprüfen, untersuchten wir im Falle des Triethylamins, welchen Einfluß eine Variation der Konformation auf die Ladung des Stickstoffatoms besitzt. Dazu drehten wir eine der beiden Ethylgruppen, deren Kohlenstoffatome zusammen mit dem Stickstoffatom eine Ebene definieren, um die C–N-Bindung. Eine Drehung um 15 Grad erhöht die Gesamtenergie um 8.42 kcal/mol, während die Elektronendichte am Stickstoffatom um  $0.00095 e_0$  ansteigt. Um 21.30 kcal/mol stieg die Gesamtenergie bei einer Drehung um 30 Grad. Die negative Ladung am Stickstoffatom nahm hierbei um  $0.00286 e_0$  zu. Offenbar besitzen also selbst solche Änderungen der Konformation, die zu einem deutlichen Anstieg der Gesamtenergie führen, nur einen geringen Einfluß auf die Ladung des basischen Zentrums im Amin.

Im folgenden werden die im Einzelfall gewählten Konformationen beschrieben:

1. *i*-*Propylamin*: Die beiden Methylgruppen sind so zueinander angeordnet, daß ihre Wasserstoffatome auf Lücke stehen (antiperiplanar). Die C–H-Bindung am sekundären Kohlenstoffatom halbiert in der Projektion den kleinen H–N–H-Winkel, die CH-Gruppe steht synperiplanar zu der einen und antiperiplanar zu der anderen  $\text{CH}_3$ -Gruppe.

2. *t*-*Butylamin*: Die Kohlenstoffatome zweier Methylgruppen definieren zusammen mit dem tertiären Kohlenstoffatom eine Ebene, die zu der  $\text{NH}_2$ -Ebene parallel ist. Die beiden Methylgruppen der C–C–C-Ebene sind ekliptisch angeordnet (synperiplanar). Die Bindung zur dritten Methylgruppe, die

zu den beiden anderen antiperiplanar angeordnet ist, halbiert in der Projektion den kleinen H–N–H–Winkel. Eine C–H–Bindung dieser dritten Methylgruppe halbiert in der Projektion den von den beiden anderen CH<sub>3</sub>–Gruppen und dem tertiären Kohlenstoffatom eingeschlossenen Winkel.

3. *Trimethylamin*: Zwei Methylkohlenstoffatome und das Stickstoffatom definieren eine Ebene, in der je eine der C–H–Bindungen der beiden Methylgruppen liegt. Diese beiden CH<sub>3</sub>–Gruppen sind synperiplanar zueinander angeordnet. Die dritte Methylgruppe liegt zu den beiden anderen antiperiplanar.

4. *Dimethylethylamin*: Zwei Methylkohlenstoffatome und der Stickstoff definieren eine Ebene, in der je eine der C–H–Bindungen der beiden Methylgruppen liegt. Diese beiden Methylgruppen sind zueinander synperiplanar angeordnet. Die Methylengruppe des Ethylrestes steht zu diesen Methyl-

gruppen antiperiplanar. Die C–C–Bindung der Ethylgruppe halbiert in der Projektion den großen H<sub>3</sub>C–N–CH<sub>3</sub>–Winkel.

5. *Methyldiethylamin*: Die vier Kohlenstoffatome von zwei Ethylgruppen und das Stickstoffatom definieren eine Ebene. Die beiden CH<sub>2</sub>–Gruppen der Ethylreste sind zueinander synperiplanar angeordnet. Das entsprechende gilt für die beiden Methylgruppen der C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>–Reste. Die C–N–Bindung zur Methylgruppe, die zu den CH<sub>2</sub>–Gruppen der beiden Ethylreste synperiplanar angeordnet ist, halbiert in der Projektion den großen C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>–N–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>–Winkel.

6. *Triethylamin*: Die Anordnung von zwei der drei Ethylgruppen entspricht der im Methyldiethylamin. Die CH<sub>2</sub>–Gruppe des dritten Ethylrestes ist zu den entsprechenden Gruppen der beiden anderen C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>–Gruppen antiperiplanar angeordnet.

- [1] G. Raabe and J. Fleischhauer, *Z. Naturforsch.* **39a**, 486 (1984).
- [2] E. Heyne, G. Raabe, and J. Fleischhauer, *Z. Naturforsch.* **39a**, 593 (1984).
- [3] D. H. Aue, H. M. Webb, and M. T. Bowers, *J. Amer. Chem. Soc.* **98** (2), 311 (1976).
- [4] D. H. Aue, H. M. Webb, and M. T. Bowers, *J. Amer. Chem. Soc.* **98** (2), 318 (1976).
- [5] QCPE-Programm Nr. 279.
- [6] Die ab initio-Rechnungen wurden unter Verwendung des HONDO/5-Programms (QCPE Nr. 403) durchgeführt.
- [7] J. A. Pople and M. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 4253 (1967).
- [8] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, and D. H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.* **97** (6), 1285 (1975).
- [9] W. J. Hehre, M. Taagepera, R. W. Taft, and R. D. Topsom, *J. Amer. Chem. Soc.* **103**, 1344 (1981).
- [10] D. H. Everett and W. F. K. Wynne-Jones, *Proc. Roy. Soc. London A* **177**, 499 (1941).
- [11] M. J. S. Dewar and W. Thiel, *J. Amer. Chem. Soc.* **99** (15), 4899 (1977).
- [12] QCPE-Programm Nr. 353.
- [13] G. Raabe and J. Fleischhauer; unveröffentlicht.
- [14] G. P. Ford and J. D. Scribner, *J. Comput. Chem.* **4** (4), 594 (1983).
- [15] S. Olivella, F. Urpi, and J. Vilarrasa, *J. Comput. Chem.* **5** (3), 230 (1984).