

Quantenchemische Rechnungen an Stickstoffbasen.

Teil 5*: Semiempirische Rechnungen zum Zusammenhang zwischen der elektrostatischen Energie, der Polarisationsenergie und der Protonenaffinität aliphatischer Amine

Gerhard Raabe, Herbert Niephaus und Jörg Fleischhauer

Lehr- und Forschungsgebiet Theoretische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Z. Naturforsch. **41a**, 796–800 (1986); eingegangen am 22. März 1986

Quantumchemical Calculations on Nitrogen Bases. Part 5: Semiempirical Calculations on the Connection Between the Electrostatic Energy, the Polarization Energy, and the Protonaffinity of Aliphatic Amines

The finding of Morokuma et al., that polarization rather than electrostatics determines the order of the protonaffinities of ammonia and its mono-, di-, and trimethyl-substituted derivatives, is compared with the results of semiempirical methods. We used atomic polarizabilities, charges and geometries calculated by the MINDO/3-method to determine the polarization and the electrostatic part of the energy of interaction between an approaching proton and fourteen bases. Further we used the polarizability increments found by us recently, and those of Miller and Savchik in the calculation of the polarization part. Use of the MINDO/3-FP polarizabilities or the polarizability increments leads to polarization energies which correlate with the ab initio results of Morokuma in an excellent or satisfying manner, respectively. Moreover the polarization energies calculated with the MINDO/3-FP data are found to correlate with the protonaffinities of the amines under consideration. In accordance with the ab initio results cited above, the electrostatic part of the interaction energy becomes more and more positive if one replaces the hydrogen atoms in ammonia by methyl or ethyl groups successively. The reason for this counterintuitive effect is analyzed in the case of ammonia and the methylamines.

Einleitung

Im Gegensatz zu älteren Vorstellungen wird heute der Einfluß, den der Ersatz eines Wasserstoffatoms in einer Aminogruppe durch einen Alkylrest auf die Protonenaffinität der Base besitzt, weitgehend auf Polarisationseffekte zurückgeführt [1–4]. So fanden auch wir in unseren Untersuchungen [5–7] unter Verwendung von Eindeterminanten-ab initio- und semiempirischen Verfahren keine gruppenübergreifende Korrelation zwischen den experimentellen Protonenaffinitäten [8] auf der einen und Mullikenschen Atom- und Gruppenladungen [9–12] auf der anderen Seite. Es ergab sich jedoch, daß innerhalb der Gruppen der primären, sekundären und tertiären Amine die Protonenaffinität der Base um so höher ist, je mehr positive Ladung der Alkylrest in den korrespondierenden Ammonium-Kationen überneh-

men kann. Morokuma et al. [13–15] zerlegten im Rahmen ihres Energieaufteilungs-Schemas die Protonenaffinitäten des Ammoniaks und einiger aliphatischer Amine u.a. in einen elektrostatischen, einen Polarisierbarkeits- und einen Ladungsübertragungsanteil. Dieser Analyse zufolge liegen Ladungsübertragungs- und elektrostatische Energie in der gleichen Größenordnung und machen zusammen mehr als 75% der Protonenaffinität aus. Der auf Polarisierbarkeitseffekte zurückführbare Anteil ist mit durchschnittlich 20% an der Protonierungsenergie zwar deutlich kleiner als die anderen beiden Komponenten, ist aber dennoch in der Reihe Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin trendbestimmend. Bei Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe werden sowohl die Ladungsübertragungs- als auch die Polarisationsenergie negativer. Während aber die erstere nur um ca. 3 kcal/mol abnimmt, wird die Polarisationsenergie um ca. 13 kcal/mol negativer. Im Gegensatz zu dem, was man rein intuitiv erwarten würde, wird der elektrostatische Term, d.h. die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwi-

* Teil 4 siehe [17].

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

0340-4811 / 86 / 0600-0796 \$ 01.30/0. – 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.

schen Amin und Proton, mit zunehmender Protonenaffinität ungünstiger.

Um den Zusammenhang zwischen der Polarisierbarkeit und der Protonenaffinität im Rahmen einer semiempirischen Methode weiter zu untersuchen, benutzten wir die in [17] mit der MINDO/3-FP-Methode (MINDO/3-finite-perturbation-method) [16, 19] ermittelten Atompolarisierbarkeiten einiger Vertreter dieser Stoffklasse und berechneten mit

$$E_{PL} = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\alpha_i}{|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_i|^4}$$

die klassische Polarisationsenergie für die Wechselwirkung eines Protons mit 14 aliphatischen Aminen [18]. Dabei ist α_i die mittlere Polarisierbarkeit des i -ten Atoms und $|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_i|$ der Abstand dieses Atoms vom Proton. Der Abstand wurde ermittelt, indem unter Zugrundelegung der Minimumsgeometrien der neutralen Basen die Position des Protons bezüglich der Energie mit der MINDO/3-Methode [20] optimiert wurde, ohne dabei die Geometrie der Amine zu verändern. Zum Start wählten wir für das Proton einen Punkt 103 pm oberhalb der Spitze der durch das Stickstoffatom und seine drei nächsten innermolekularen Nachbarn definierten Pyramide. Für die Atompolarisierbarkeiten verwendeten wir neben den MINDO/3-FP-Werten auch die Werte von Miller und Savchik [21] sowie die kürzlich von uns ermittelten Polarisierbarkeitsinkremente [17].

Weiterhin berechneten wir mit

$$E_{EST} = \sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_i|}$$

den elektrostatischen Anteil der Protonierungsenergie, wobei q_i die Ladung des i -ten Atoms in der unprotonierten Base ist.

Ergebnisse

In Abb. 1 sind die experimentellen Protonenaffinitäten [8] gegen die unter Verwendung von MINDO/3-FP-Werten berechneten Polarisationsenergien (Tabelle 1) aufgetragen:

$$PA_{ex} = -1,570 \cdot E_{POL}^{\text{MINDO}} + 8,469; \quad |r| = 0,912.$$

Wie man sieht, erreicht man auch hier keine zufriedenstellende gruppenübergreifende Korrelation. Insbesondere kommt es bei den Basenpaaren

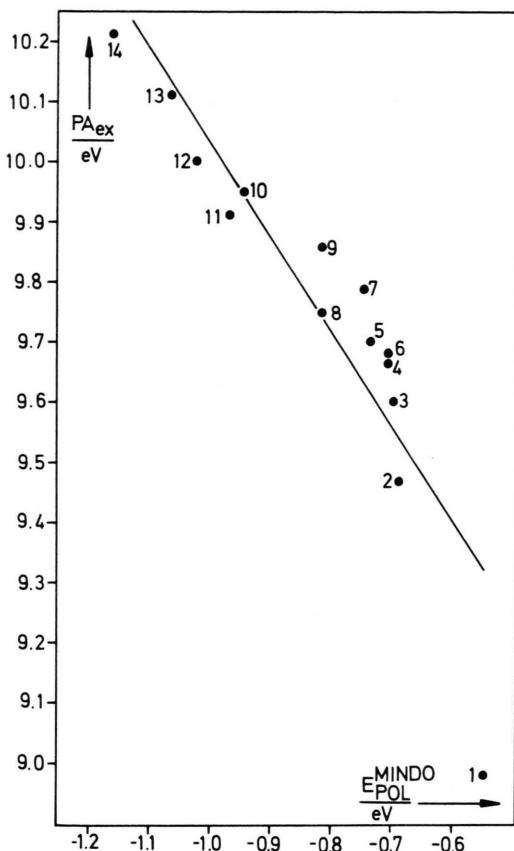


Abb. 1. Beziehung zwischen den mit MINDO/3-FP berechneten Polarisationsenergien (E_{POL}^{MINDO}) und den experimentellen Protonenaffinitäten (PA_{ex}) in eV (zur Bezeichnung siehe Tabelle 1).

t-Butylamin (7) und Dimethylamin (8), sowie Diethylamin (10) und Trimethylamin (11) zu Verteilungen: Obwohl die Protonenaffinität von 7 höher ist als die von 8, besitzt letztere Base die negativeren Polarisationsenergien. Entsprechend besitzt 10 eine höhere Protonenaffinität als 11, obwohl die Polarisationsenergie von 11 negativer ist als die von 10. Der Anteil der Polarisationsenergien an den berechneten Protonenaffinitäten [7] liegt zwischen 7 und 14%. In der Reihe Ammoniak (1), Methylamin (2), Dimethylamin (7) und Trimethylamin (11) nimmt die Polarisationsenergie bei Substitution eines Wasserstoffatoms durch einen Alkylrest um durchschnittlich 0,14 eV ab. Mit 0,21 eV ist dieser Wert in der Reihe Ammoniak (1), Ethylamin (3), Diethylamin (10) und Triethylamin (14) etwas größer. Die Änderungen von E_{POL}^{MINDO} sind zusammen mit den korrespondierenden Änderungen der

Tab. 1. Experimentelle Protonenaffinitäten (PA_{ex}), Polarisationsenergien nach MINDO/3-FP (E_{POL}^{MINDO}), unter Verwendung der Inkremeante (E_{POL}^{MW}), bzw. der Daten von Miller und Savchik (E_{POL}^{MS}) berechnete Werte, Ergebnisse von Morokuma (E_{POL}^{MO}), sowie mit MINDO/3 (E_{EST}^{MINDO}) und von Morokuma (E_{EST}^{MO}) bestimmte elektrostatische Anteile der Protonenaffinität (alle Werte in eV).

Molekül	PA_{ex}	E_{POL}^{MINDO}	E_{POL}^{MW}	E_{POL}^{MS}	E_{EST}^{MINDO}	E_{POL}^{MO}	E_{EST}^{MO}
1. NH ₃	8.98	-0.54	-0.68	-1.31	-0.97	-1.2	-4.3
2. CH ₃ NH ₂	9.47	-0.68	-0.69	-1.31	-0.63	-1.7	-4.2
3. C ₂ H ₅ NH ₂	9.60	-0.69	-0.70	-1.32	-0.78		
4. n-C ₃ H ₇ NH ₂	9.66	-0.70	-0.70	-1.32	-0.76		
5. i-C ₃ H ₇ NH ₂	9.70	-0.73	-0.72	-1.34	-0.73		
6. n-C ₄ H ₉ NH ₂	9.68	-0.70	-0.70	-1.32	-0.75		
7. t-C ₄ H ₉ NH ₂	9.79	-0.74	-0.73	-1.36	-0.88		
8. (CH ₃) ₂ NH	9.75	-0.81	-0.83	-1.29	-0.23	-2.3	-4.0
9. CH ₃ NHC ₂ H ₅	9.86	-0.81	-0.83	-1.30	-0.33		
10. (C ₂ H ₅) ₂ NH	9.95	-0.94	-0.88	-1.36	-0.30		
11. (CH ₃) ₃ N	9.91	-0.96	-1.00	-1.34	0.10	-2.8	-3.7
12. (CH ₃) ₂ NC ₂ H ₅	10.01	-1.02	-1.03	-1.38	0.06		
13. CH ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	10.12	-1.06	-1.04	-1.39	-0.04		
14. (C ₂ H ₅) ₃ N	10.21	-1.16	-1.10	-1.47	-0.03		

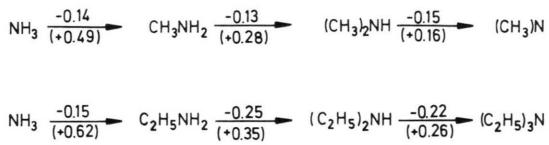


Abb. 2. Änderung der Polarisationsenergie bei zunehmender Alkylsubstitution in den Reihen Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin, sowie Ammoniak, Ethylamin, Diethylamin und Triethylamin. Bei den Zahlenwerten in Klammern handelt es sich um die entsprechenden Änderungen der experimentellen Protonenaffinitäten (alle Werte in eV).

experimentellen Protonenaffinitäten in Abb. 2 wiedergegeben.

Schlechter wird die Korrelation zwischen Protonenaffinitäten und Polarisationsenergien, wenn man anstelle der MINDO/3-FP-Polarisierbarkeiten die von uns ermittelten Inkremente [17] verwendet ($|r| = 0,807$). Eine weitere Verschlechterung ergibt sich unter Verwendung der Werte von Miller und Savchik ($|r| = 0,679$) [21]. Ausgezeichnet ist die Korrelation zwischen den MINDO/3-FP-Polarisationsenergien und den Werten von Morokuma im Falle der Moleküle **1**, **2**, **8** und **11**:

$$E_{POL}^{MO} = 3,879 \cdot E_{POL}^{MINDO} + 0,900, \quad |r| = 0,998.$$

Die Verwendung der Polarisierbarkeitsinkremente zur Berechnung der Polarisationsenergie (E_{POL}^{MW})

liefert eine etwas schlechtere Korrelation:

$$E_{POL}^{MO} = 4,421 \cdot E_{POL}^{MW} + 1,537, \quad |r| = 0,950.$$

Dagegen wird unter Verwendung der nach Miller und Savchik berechneten Werte nicht einmal der qualitative Trend richtig wiedergegeben (E_{POL}^{MS} in Tabelle 1).

Der von Morokuma et al. gefundene Gang bei den elektrostatischen Energien wird durch die MINDO/3-Resultate richtig wiedergegeben:

$$E_{EST}^{MO} = 0,553 \cdot E_{EST}^{MINDO} - 3,811, \quad |r| = 0,974.$$

In der Reihe **1**, **2**, **8** und **11** wird die elektrostatische Energie um durchschnittlich 0,36 eV positiver, wenn man in der Aminogruppe ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe ersetzt. Einen ähnlichen Wert erhält man in der Reihe **1**, **3**, **10** und **14** (0,31 eV). Die Werte sind zusammen mit den entsprechenden Änderungen der Protonenaffinität in Abb. 3 wiedergegeben. Wie man den Zahlen in Abb. 3 entnehmen kann, ist der Anstieg in beiden Reihen beim Austausch des zweiten Wasserstoffatoms durch eine Alkylgruppe am größten.

Weiterhin untersuchten wir anhand der Verbindungen **1**, **2**, **8** und **11**, wie sich der Anstieg des elektrostatischen Anteils der Protonenaffinität mit zunehmender Alkylsubstitution erklären lässt. Die an den negativ geladenen Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatome tragen eine positive Ladung von

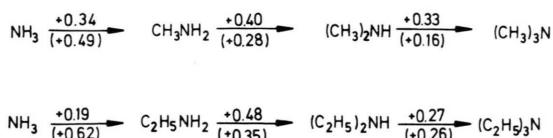


Abb. 3. Änderung des elektrostatischen Anteils der Protonenaffinität bei zunehmender Alkylsubstitution in den Reihen Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin, sowie Ammoniak, Ethylamin, Diethylamin und Triethylamin. Bei den Zahlenwerten in Klammern handelt es sich um die entsprechenden Änderungen der experimentellen Protonenaffinitäten (alle Werte in eV).

0,20–0,21 e_0 . Die Wasserstoffatome der Aminogruppen tragen ebenfalls eine positive Ladung von 0,06–0,07 e_0 . Dagegen ist die Ladung der Methyl-Wasserstoffatome stets negativ und beträgt für die Moleküle **2**, **8** und **11** im Schnitt –0,05 e_0 . Die stabilisierenden Beiträge zum elektrostatischen Anteil der Protonenaffinität stammen somit aus der Wechselwirkung des Protons mit der Ladung des Stickstoffatoms (NH_3 : –2,38 eV; CH_3NH_2 : –2,26 eV; $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$: –2,22 eV; $(\text{CH}_3)_3\text{N}$: –1,92 eV) und außerdem bei den Molekülen **2**, **8** und **11** aus der Wechselwirkung des Protons mit den Wasserstoffatomen der Methylgruppen (CH_3NH_2 : –0,85 eV; $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$: –1,87 eV; $(\text{CH}_3)_3\text{N}$: –2,77 eV). Die destabilisierende Wechselwirkung des Protons mit den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen (CH_3NH_2 : 1,43 eV; $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$: 3,25 eV; $(\text{CH}_3)_3\text{N}$: 4,79 eV) ist deutlich stärker als die mit den Wasserstoffatomen der Aminogruppen (NH_3 : 1,41 eV; CH_3NH_2 : 1,06 eV; $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$: 0,61 eV). Die mit zunehmender Methylsubstitution ungünstiger werdende Wechselwirkung zwischen dem Proton und dem N-Atom ist auf eine Vergrößerung des Gleichgewichtsabstandes zwischen angreifendem Proton und dem Stickstoffatom zurückzuführen (NH_3 : 102 pm; CH_3NH_2 : 104 pm; $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$: 107 pm; $(\text{CH}_3)_3\text{N}$: 110 pm). Der Anstieg der elektrostatischen Energie zwischen Proton und Amino-Wasserstoff bei Substitution der H-Atome hat wie im Falle der Wechselwirkung zwischen Proton und Kohlenstoffatom die Ursache, daß sich mit steigender Methylsubstitution die durch das Stickstoffatom und seine drei nächsten Nachbarn definierte Pyramide abflacht, und dadurch der Abstand des Protons von den Wasserstoffatomen der Amino- bzw. den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen abnimmt.

Anhand der oben angegebenen Zahlen erkennt man, daß die Zunahme der elektrostatischen Energie bei Austausch eines Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe nicht durch die stabilisierende Wechselwirkung zwischen dem Proton und den negativen Ladungen der zusätzlichen Methyl-Wasserstoffatome ausgeglichen wird. Dadurch kommt es im Endeffekt zu einem Anstieg der elektrostatischen Energie (siehe Tab. 1 und Abbildung 3).

Zeigt der Verlauf der von uns berechneten Polarisationsenergie und der elektrostatischen Energie im Falle der Verbindungen **1**, **2**, **8** und **11** noch eine gute trendmäßige Übereinstimmung mit den Werten von Morokuma, so ergibt sich für die Summe der beiden Terme ein Verlauf, der den ab initio-Resultaten genau entgegengesetzt ist: Mit steigender experimenteller Protonenaffinität wird die Summe aus Polarisationsenergie und elektrostatischer Energie in den Reihen **1**, **2**, **8** und **11**, sowie **1**, **3**, **10** und **14** positiver. Der Grund hierfür liegt offenbar darin, daß mit den von uns gewählten Verfahren das Verhältnis dieser beiden Terme falsch wiedergegeben wird. Beim Austausch eines Wasserstoffatoms der Aminogruppe durch einen Methylrest übertrifft der Anstieg der elektrostatischen Energie den Energiegewinn durch die Absenkung der Polarisationsenergie. Dadurch wird die elektrostatische Energie trendbestimmend. Innerhalb der Gruppen der sekundären und tertiären Amine korreliert die Summe der beiden Terme dagegen ausgezeichnet mit den experimentellen Protonenaffinitäten.

Ob das im Vergleich mit den ab initio-Resultaten umgekehrte Verhalten der Summe aus elektrostatischer und Polarisationsenergie auf die von uns gewählte mehr klassische Art der Berechnung dieser beiden Terme zurückzuführen ist, oder aber ob das MINDO/3-Verfahren in seiner jetzigen Parametrisierung für die durchgeföhrten Betrachtungen ungeeignet ist, soll Gegenstand einer weiteren Untersuchung sein, in welcher die Komponenten der Protonierungsenergie in stärkerer Anlehnung an die Methode von Morokuma berechnet werden sollen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Minister für Wissenschaft des Landes Nordrhein-Westfalen für die gewährte Unterstützung. Dem Rechenzentrum der RWTH Aachen danken wir für die Bereitstellung von Rechenzeit.

- [1] J. I. Brauman, J. M. Riveros u. L. K. Blair, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**(16), 3914 (1971).
- [2] J. I. Brauman u. L. K. Blair, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**(17), 4315 (1971).
- [2] D. H. Aue, H. M. Webb u. M. T. Bowers, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**(2), 311 (1976).
- [4] F. Strohbusch, *Chemie in unserer Zeit* **16**(4), 103 (1982).
- [5] E. Heyne, G. Raabe u. J. Fleischhauer, *Z. Naturforsch.* **39a**, 593 (1984).
- [6] G. Raabe u. J. Fleischhauer, *Z. Naturforsch.* **39a**, 486 (1984).
- [7] E. Heyne, H. Niephaus, G. Raabe, W. Schleker u. J. Fleischhauer, *Z. Naturforsch.* **40a**, 1143 (1985).
- [8] D. H. Aue, H. M. Webb u. M. T. Bowers, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**(2), 318 (1976).
- [9] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- [10] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1841 (1955).
- [11] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 2338 (1955).
- [12] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 2343 (1955).
- [13] H. Umeyama u. K. Morokuma, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**(15), 4400 (1976).
- [14] K. Kitaura u. K. Morokuma, *Int. J. Quant. Chem.* **10**, 325 (1976).
- [15] K. Morokuma u. K. Kitaura, in: P. Politzer und D. G. Truhlar (Hrsg.), *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*, p. 215. Plenum Press, New York 1984.
- [16] R. M. Metzger, *J. Chem. Phys.* **74**(6), 3444 (1981).
- [17] H. Niephaus, G. Raabe u. J. Fleischhauer, *Z. Naturforsch.* **41a**, 671 (1986).
- [18] J. Tomasi, siehe [15] p. 257.
- [19] M. J. S. Dewar, R. C. Haddon u. S. H. Suck, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1974**, 611.
- [20] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**(6), 1285 (1975).
- [21] K. J. Miller u. J. A. Savchik, *J. Amer. Chem. Soc.* **101**(24), 7206 (1979).