

Semiempirische Rechnungen zum Einfluß des Lösungsmittels auf die Protonierungsenergie des Anilins, des Ammoniaks und einiger aliphatischer Amine

Jörg Fleischhauer* und Gerhard Raabe

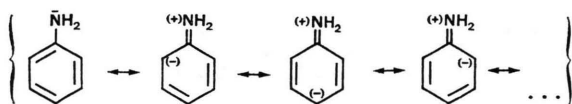
Lehrgebiet Theoretische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Z. Naturforsch. **37a**, 46–50 (1982); eingegangen am 11. November 1981

Semiempirical Calculations on the Influence of the Solvent on the Energy of Protonation of Aniline, Ammonia and Some Aliphatic Amines

The MINDO/3- and the MNDO-method have been used to determine the site of protonation of Aniline in the gas phase. We used the results of our semiempirical calculations together with the electrostatic "Solvaton-Model" to study the influence of the solvent on the energetics of the protonation of some amines and the site of protonation in Aniline. Our results indicate that the "Solvaton-Model", although neglecting specific interactions between solvent and solute such as the formation of hydrogen bonds, describes the change of the energy of solvation during the protonation in a rather successful agreement with experimental results.

In zahlreichen Lehrbüchern der organischen Chemie wird die Basenstärke von Aminen ausschließlich anhand der intrinsischen Eigenschaften des betrachteten Moleküls erklärt. Ein hervorstechendes Beispiel hierfür ist das Anilin. Die gegenüber Ammoniak in wäßriger Lösung herabgesetzte Basizität des Anilins wird durch eine Abnahme der Elektronendichte am Stickstoffatom als eine Folge des +M-Effektes der Aminogruppe erklärt.



Die Aufhebung dieser Mesomerie bei der Protonierung ist dann ein weiterer die Basizität herabsetzender Faktor¹. Wenn eine solche Betrachtungsweise statthaft wäre, müßten — abgesehen von Entropieeffekten — die in der Gasphase gemessenen Protonenaffinitäten [7, 8] zu den Basizitäten in wäßriger Lösung [7, 8] parallel laufen.

Wie jedoch mit Hilfe der Ionencyclotronresonanzspektroskopie (ICR) [9, 10] gezeigt werden konnte, ist dieses für die uns interessierenden Moleküle nicht der Fall. So wurde für das Anilin in der

Gasphase eine Protonenaffinität ermittelt, die in der Größenordnung der entsprechenden Werte für die niedrigeren Alkylamine liegt und den Wert für das Ammoniakmolekül deutlich übertrifft [7].

Aus dem Dargelegten wird der enorme Einfluß des Lösungsmittels auf die Stärke einer Base ersichtlich [11, 12].

Unser Ziel war es nun zu untersuchen, inwieweit das Klopman'sche Solvaton-Modell [13] in der Lage ist, Solvationseffekte qualitativ richtig zu beschreiben.

Die zur Anwendung dieses Modells erforderlichen Atomladungen und Geometrien bestimmten wir mit der MINDO/3- [14] sowie der MNDO-Methode [15]. Mit diesen beiden Verfahren berechneten wir auch die Protonenaffinitäten der untersuchten Moleküle. Zur Ermittlung der Startgeometrien verwendeten wir die Standardwerte von Pople et al. [16].

Die Tab. 1 enthält die mit MINDO/3 und MNDO berechneten Protonenaffinitäten (PA_{ber}), sowie die experimentellen Werte (PA_{exp}) [7]

$$PA = E(B) - E(BH^+)$$

für die Moleküle Ammoniak, Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, n-Butylamin, Cyclohexylamin und Anilin.

Nach den Untersuchungen von Lau et al. [17] kann eine alleinige Protonierung des Anilinmoleküls in der Gasphase am Stickstoffatom nicht als gesichert angesehen werden, wenngleich die Dis-

¹ Der Einfluß der Mesomerie wird vermutlich überschätzt, da die Aminogruppe des Anilins deutlich pyramidal ist [1, 2, 3, 4, 5, 6].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Fleischhauer, Lehrgebiet Theoretische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen.

0340-4811 / 82 / 0100-0046 \$ 01.00/0. — 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 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.

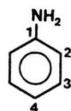
Tab. 1. Berechnete und experimentelle Protonenaffinitäten der Moleküle NH_3 , CH_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (in eV).

Molekül	$\text{PA}_{\text{ber}}/\text{eV}$ MINDO/3	$\text{PA}_{\text{ber}}/\text{eV}$ MNDO	$\text{PA}_{\text{exp}}/\text{eV}$ [7]
NH_3	7.68	6.75	8.98
CH_3NH_2	7.94	6.82	9.47
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	8.14	6.91	9.60
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	8.19	6.94	9.66
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	8.23	6.95	9.68
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	8.37	7.04	9.78
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	8.36*	6.99*	9.37

* Werte für die Protonierung der Aminogruppe.

kussion über den Ort der Protonierung des Anilinsmoleküls in der Gasphase offenbar noch nicht abgeschlossen ist. Schlägt Lau [17] aufgrund der Ergebnisse seiner Untersuchungen und Rechnungen von McKelvey et al. [18] die Möglichkeit der Protonierung am para-Kohlenstoffatom des Ringes vor, so sprechen die Resultate der Arbeiten von Martinsen et al. [19], Cavell et al. [20], Pollack et al. [21], Summerhays et al. [22] und Brown et al. [23] für eine Protonierung der Aminogruppe.

Wir haben daher auch die Protonenaffinitäten der verschiedenen Kohlenstoffatome des Ringes berechnet.



Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Für die Protonierung des Kohlenstoffatoms 1 bestehen die folgenden Möglichkeiten



Beide Methoden weisen darauf hin, daß in der Gasphase neben der Protonierung am N-Atom auch

Tab. 2. Protonenaffinitäten der verschiedenen Zentren des Anilinsmoleküls in der Gasphase mit MINDO/3 und MNDO (in eV).

Verfahren	N	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
MINDO/3	8.36	6.65 (a) 6.71 (s)	8.35	7.26	8.52
MNDO	6.99	5.41 (a) 5.62 (s)	6.87	6.00	6.99

mit einer Protonierung des Ringes zu rechnen ist. In Übereinstimmung mit der klassischen Vorstellung ergeben beide Verfahren die ungünstigeren Reaktionsenergien für den elektrophilen Angriff des Protons an den Kohlenstoffatomen C₁ und C₃.

Mittelt man die erhaltenen Protonenaffinitäten der verschiedenen Positionen

$$\text{PA} = 1/7 (\text{PA}(\text{N}) + 0.5 (\text{PA}(\text{C}_1\text{s}) + \text{PA}(\text{C}_1\text{a})) + 2\text{PA}(\text{C}_2) + 2\text{PA}(\text{C}_3) + \text{PA}(\text{C}_4)),$$

so erhält man unter Verwendung der MINDO/3-Ergebnisse mit

$$\text{PA}_{\text{ber}} = 7.83 \text{ eV}$$

einen Wert, der wie der experimentelle Wert für die Protonenaffinität des Anilins zwischen den entsprechenden Werten für das Ammoniak- und das Methylaminmolekül liegt. Dagegen liefert MNDO nach dem gleichen Wichtungsverfahren mit

$$\text{PA}_{\text{ber}} = 6.46 \text{ eV}$$

einen Wert, der im Gegensatz zum experimentellen Befund unterhalb der Protonenaffinität des Ammoniaks liegt.

Vergleicht man nun die berechneten Werte für die Protonenaffinität (unter Einbeziehung der gemittelten Werte für das Anilin) mit den experimentellen Werten, so erhält man die folgenden, in Abb. 1 dargestellten Beziehungen:

MINDO/3

1. mit NH_3 : $\text{PA}_{\text{exp}} = 1.05 \cdot \text{PA}_{\text{ber}} + 1.05$ $r = 0.9550$
2. ohne NH_3 : $\text{PA}_{\text{exp}} = 0.75 \cdot \text{PA}_{\text{ber}} + 3.48$ $r = 0.9981$

MNDO

1. mit NH_3 : $\text{PA}_{\text{exp}} = 0.89 \cdot \text{PA}_{\text{ber}} + 3.42$ $r = 0.6331$ (!)
2. ohne NH_3 : $\text{PA}_{\text{exp}} = 0.67 \cdot \text{PA}_{\text{ber}} + 5.00$ $r = 0.9202$

Zur Berücksichtigung des Lösungsmiteleinflusses verwendeten wir, wie bereits erwähnt, das Solvaton-Modell [13], mit dem sich der elektrostatische Anteil der Solvationsenergie wie folgt berechnen läßt:

$$E_s^{\text{est}} = -\frac{1}{2} \left[\sum_i \frac{Q_i(1-\frac{1}{\epsilon}) Q_i}{RV(i)} + \sum_{i \neq j} \frac{Q_i(1-\frac{1}{\epsilon}) Q_j}{R_{ij}} \right].$$

In diesem Ausdruck sind Q_i und Q_j die Überschußladungen an den Atomen i und j , ϵ ist die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, R_{ij} der Abstand zwischen den Atomen i und j und $RV(i)$ ist der Van der Waals-Radius des Atoms i .

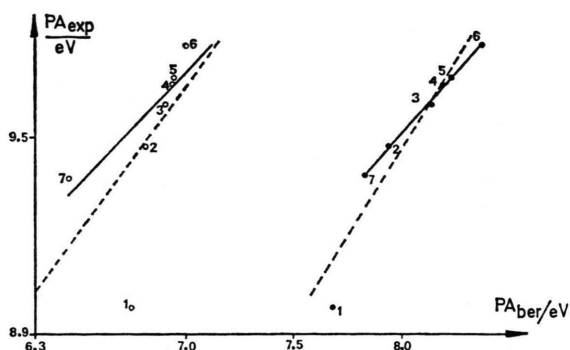


Abb. 1. Korrelation der experimentellen (PA_{exp}) mit den berechneten (PA_{ber}) Protonenaffinitäten der untersuchten Moleküle. (○ MNDO, ● MINDO/3, — Korrelation ohne NH_3 , --- mit NH_3 .)

1 = NH_3 , 2 = CH_3NH_2 , 3 = $C_2H_5NH_2$, 4 = $n-C_3H_7NH_2$, 5 = $n-C_4H_9NH_2$, 6 = $C_6H_{11}NH_2$, 7 = $C_6H_5NH_2$.

In unseren Rechnungen verwendeten wir die von Germer [24] angegebenen Werte für die Van der Waals-Radien und für die Dielektrizitätskonstante des Wassers $\epsilon = 81.00$ [25]. Für die Ladungen und die Molekülgeometrien benutzten wir die Ergebnisse der beiden semiempirischen Methoden.

Wie man Tab. 3a entnehmen kann, liefert das Solvaton-Modell für den elektrostatischen Anteil der Solvationsenergie positive Werte, während die experimentell bestimmten Solvationsenergien [7] negativ sind. Auch zeigen die berechneten Werte einen anderen Gang als die experimentellen Solvationsenergien, die mit länger werdendem Alkylrest negativer werden.

Der berechnete elektrostatische Anteil für die Kationen verläuft dagegen weitgehend parallel zu den experimentell bestimmten Solvationsenergien.

Die Werte für die Kationen sind in Tab. 3b aufgeführt.

Wie man den Tab. 3a und 3b entnehmen kann, ist der berechnete elektrostatische Anteil, wie zu erwarten, betragsmäßig für die neutralen Basen sehr klein im Vergleich zu dem der Kationen.

Die berechneten elektrostatischen Anteile der Solvationsenergie für die möglichen Aniliniumkationen sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

In Tab. 5 sind die Änderungen des mit dem Solvaton-Modell berechneten elektrostatischen Anteils

$$\Delta = E_s(BH^+) - (E_s(B) + E_s(H^+))$$

während der Protonierungsreaktion mit den experi-

Tab. 3. a) Berechnete elektrostatische Anteile, E_s^{est} , der Solvationsenergie der Amine in Vergleich mit den experimentellen Werten für die Solvationsenergie (in eV).

Molekül	MINDO/3	MNDO	exp [7]
NH_3	0.12	0.23	− 0.37
CH_3NH_2	0.27	0.32	− 0.47
$C_2H_5NH_2$	0.23	0.26	− 0.57
$n-C_3H_7NH_2$	0.23	0.28	− 0.58
$n-C_4H_9NH_2$	0.25	0.27	− 0.61
$C_6H_{11}NH_2$	0.23	0.24	− 0.76*
$C_6H_5NH_2$	0.42	0.24	− 0.65*

b) Berechnete elektrostatische Anteile, E_s^{est} , der Solvationsenergie der Kationen im Vergleich mit den experimentellen Werten für die Solvationsenergie (in eV).

Molekül	MINDO/3	MNDO	exp [7]
NH_4^+	− 5.48	− 4.94	− 3.64
$CH_3NH_3^+$	− 4.61	− 4.05	− 3.27
$C_2H_5NH_3^+$	− 4.29	− 3.76	− 3.26
$n-C_3H_7NH_3^+$	− 4.17	− 3.65	− 3.22
$n-C_4H_9NH_3^+$	− 4.08	− 3.61	− 3.23
$C_6H_{11}NH_3^+$	− 3.81	− 3.32	− 3.30 [26]
$C_6H_5NH_3^+$	− 3.59	− 3.42	− 3.30 [26]

* Diese Werte wurden unter Verwendung der unter [7] und [26] aufgeführten experimentellen Daten berechnet.

Tab. 4. Mit Hilfe des Solvatonmodells berechnete elektrostatische Anteile, E_s^{est} , an den Solvationsenergien der möglichen Aniliniumkationen (in eV).

Molekül	MINDO/3	MNDO	exp [26]
	− 3.59	− 3.42	− 3.30
	− 2.67 (a) − 2.67 (s)	− 2.19 (a) − 2.15 (s)	
	− 2.72	− 1.70	
	− 2.60	− 2.19	
	− 2.59	− 1.54	

mentell bestimmten Änderungen der Solvationsenergie aufgeführt. Für $E_s^{\text{est}}(H^+)$ wurde der experimentelle Wert für die Solvationsenergie des Protons in Wasser (11.70 eV [7]) verwendet.

Tab. 5. Mit MINDO/3 und MNDO in Verbindung mit dem Solvatonmodell berechneten Werte für Δ im Vergleich mit den entsprechenden experimentellen Werten für die Solvationsenergien (in eV).

Molekül	MINDO/3	MNDO	exp [7]
NH ₃	6.10	6.53	8.43
CH ₃ NH ₂	6.82	7.33	8.90
C ₂ H ₅ NH ₂	7.18	7.68	9.01
n-C ₃ H ₇ NH ₂	7.30	7.77	9.06
n-C ₄ H ₉ NH ₂	7.37	7.82	9.08
C ₆ H ₁₁ NH ₂	7.66	8.14	9.16
Anilin			
C ₁	8.61 (a)	9.27 (a)	
C ₂	8.61 (s)	9.31 (s)	
C ₃	8.56	9.76	
C ₄	8.68	9.27	
C ₅	8.69	9.92	
N	7.69	8.04	9.05

Ein Vergleich der berechneten und experimentellen Werte für Δ ergibt die folgenden Korrelationsgeraden:

MINDO/3

$$\Delta_{\text{exp}} = 0.42 \cdot \Delta_{\text{ber}} + 5.95 \quad r = 0.9485$$

MNDO

$$\Delta_{\text{exp}} = 0.44 \cdot \Delta_{\text{ber}} + 5.63 \quad r = 0.9723$$

(für Δ_{ber} wurde im Fall des Anilins der Wert für die Protonierung am Stickstoff verwendet).

Die Geraden sind in den Abb. 2a und 2b dargestellt.

In Übereinstimmung mit den experimentellen Werten wird Δ_{ber} vom Ammoniak bis zum Cyclohexylamin immer positiver und damit der Anteil der Solvationsenergie an der gesamten Energieänderung während der Protonierungsreaktion ungünstiger.

Im Falle des Anilins ist der Wert für die Protonierung des Stickstoffatoms deutlich weniger ungünstig als für die Protonierung des Ringes.

Während also die Werte der semiempirisch berechneten Protonenaffinitäten eine Protonierung des Ringes nicht ausschließen, sollte hiernach die Protonierung in wäßriger Lösung am Stickstoff-

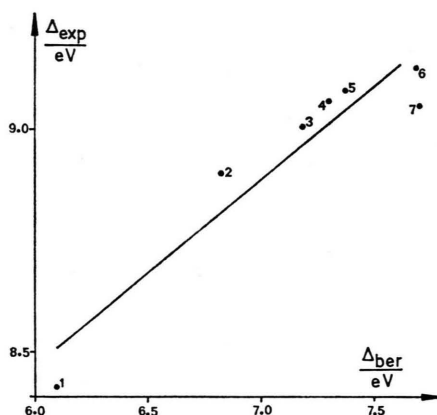


Abb. 2a. Korrelation der mit MINDO/3 berechneten (Δ_{ber}) mit den experimentellen (Δ_{exp}) Werten für Δ . 1 = NH₃, 2 = CH₃NH₂, 3 = C₂H₅NH₂, 4 = n-C₃H₇NH₂, 5 = n-C₄H₉NH₂, 6 = C₆H₁₁NH₂, 7 = C₆H₅NH₂.

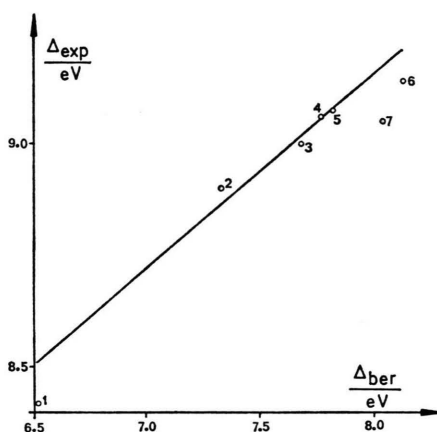


Abb. 2b. Korrelation der mit MNDO berechneten (Δ_{ber}) mit den experimentellen (Δ_{exp}) Werten für Δ . 1 = NH₃, 2 = CH₃NH₂, 3 = C₂H₅NH₂, 4 = C₃H₇NH₂, 5 = n-C₄H₉NH₂, 6 = C₆H₁₁NH₂, 7 = C₆H₅NH₂.

atom erfolgen [27, 28, 29]. In Anbetracht der Tatsache, daß das Solvaton-Modell keine spezifischen Wechselwirkungen, wie zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen berücksichtigt, ist die Korrelation zwischen dem rechnerischen und dem experimentellen Befund recht befriedigend.

[1] D. G. Lister u. J. K. Tyler, Chem. Comm. **6**, 152 (1966).

[2] M. Quack u. M. Stockburger, J. Mol. Spectrosc. **43**, 87 (1972).

[3] N. W. Larsen, E. L. Hansen u. F. M. Nicolaisen, Chem. Phys. Lett. **43** (3), 584 (1976).

[4] J. C. D. Brand, D. R. Williams u. T. J. Cook, J. Mol. Spectrosc. **20**, 359 (1966).

[5] A. Wolf, U. Voets u. H.-H. Schmidtke, Theor. Chim. Acta Berlin **54**, 229 (1980).

[6] R. A. Kydd u. P. J. Krueger, Chem. Phys. Lett. **49**, 539 (1977).

[7] D. H. Aue, H. M. Webb u. M. T. Bowers, J. Amer. Chem. Soc. **98** (2), 318 (1976).

[8] D. H. Aue, H. M. Webb u. M. T. Bowers, J. Amer. Chem. Soc. **98** (2), 311 (1976).

- [9] J. D. Baldeschwieler u. S. S. Woodgate, *Acc. Chem. Res.* **4** (3), 114 (1971).
- [10] J. L. Beauchamp, L. R. Anders u. J. D. Baldeschwieler, *J. Amer. Chem. Soc.* **89** (18), 4569 (1967).
- [11] J. P. Briggs, R. Yamdagni u. P. Kebarle, *J. Amer. Chem. Soc.* **94** (14), 5128 (1972).
- [12] D. H. Everett u. W. F. K. Wynne-Jones, *Proc. Roy. Soc. London A* **177**, 499 (1941).
- [13] G. Klopman, *Chem. Phys. Lett.* **1**, 200 (1967).
- [14] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.* **97** (6), 1285 (1975).
- [15] M. J. S. Dewar u. W. Thiel, *J. Amer. Chem. Soc.* **99** (15), 4899 (1977).
- [16] J. A. Pople u. D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*. McGraw-Hill, London **1970**, p. 111.
- [17] Y. K. Lau u. P. Kebarle, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 7452 (1976).
- [18] J. M. McKelvey, S. Alexandratos, A. Streitwieser jr., J.-L. M. Abboud u. W. J. Hehre, *J. Amer. Chem. Soc.* **98** (1), 244 (1976).
- [19] D. P. Martinsen u. S. E. Buttrill, jr., *Organic Mass Spectrometry* **11**, 762 (1976).
- [20] R. G. Cavell u. D. A. Allison, *J. Amer. Chem. Soc.* **99** (12), 4203 (1977).
- [21] S. K. Pollack, J. L. Devlin, K. D. Summerhays, R. W. Taft u. W. J. Hehre, *J. Amer. Chem. Soc.* **99** (14), 4583 (1977).
- [22] K. D. Summerhays, S. K. Pollack, R. W. Taft u. W. J. Hehre, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 4585 (1977).
- [23] R. S. Brown u. A. Tse, *J. Amer. Chem. Soc.* **102**, 5222 (1980).
- [24] H. A. Germer, jr., *Theor. Chim. Acta Berlin* **34**, 145 (1974).
- [25] M. Born, *Z. Physik* **1**, 45 (1920).
- [26] R. W. Taft, M. Taagepera, K. D. Summerhays u. J. Mitsky, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** (11), 3811 (1973).
- [27] M. Liler, *Adv. Phys. Org. Chem.* **11**, 290, 356 (1975).
- [28] H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **285**, 221 (1956).
- [29] G. Kortüm, *Z. Phys. Chem. ABT* **B42**, 39 (1939).