

Untersuchung der Basizität von α,ω -Diphenylpolyenketonen

Von

E. Paspaleev und A. Kojucharova

Katheder für physikalische Chemie an der Hochschule für Lebensmittelchemie
(VIHVP), Plovdiv, Bulgarien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Januar 1969)

Es wird die Basizität einer Reihe von aromatischen Ketonen: $C_6H_5(CH=CH)_m \cdot CO \cdot (CH=CH)_n \cdot C_6H_5$, bei $m = 0, 1, 2$ und $n = 0, 1, 2$ sowie von Fluorenon und α -Naphthylphenylketon untersucht.

pK_{BH^+} wurde innerhalb einer korrigierten Skala mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ pK spektrophotometrisch bestimmt.

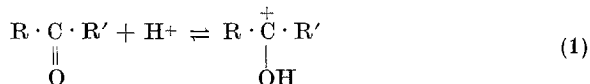
Die erhaltenen Werte sind in guter Übereinstimmung mit der an Hand der *LCAO—MO*-Methode von *Hückel* berechneten Protonierungsenergie ΔE_π und der Restladung q_0 des Sauerstoffatoms der CO-Gruppe. Der Zusammenhang mit der Wellenzahl der charakteristischen Schwingung der Carbonylgruppe kommt viel schwächer zum Ausdruck.

Die vorliegende Untersuchung ermöglicht es, die Basizität von ähnlichen Ketonen mit Hilfe der *LCAO—MO*-Methode vorauszusagen.

A Study of the Basicities of α,ω -Diphenyl Polyene Ketones

Basicities of a series of aromatic ketones of the general formula $C_6H_5(CH=CH)_mCO(CH=CH)_nC_6H_5$, of fluorenone and of α -naphthyl phenyl ketone have been studied. pK_{BH^+} values were determined spectrophotometrically to $\pm 0,1$ pK. Values obtained showed good agreement with results of the calculation according to *Hückel's LCAO—MO* method of protonation energies ΔE_π and residual charges q_0 at the carbonyl oxygen. A less marked relationship with the wave number of the characteristic frequency was observed. By means of the present study basicities of related ketones will be predictable by the *LCAO—MO* method.

Die Basizität der Carbonylgruppe organischer Aldehyde und Ketone äußert sich in der Fähigkeit dieser Gruppe, in saurem Medium protoniert zu werden:



Wenn man das Ausgangsmolekül mit B und dessen protonierte Form mit BH^+ bezeichnet, so läßt sich obiges Gleichgewicht folgenderweise ausdrücken:



Handelt es sich um schwache Basen, wie hier, muß das Gleichgewicht in konzentrierten Säurelösungen untersucht werden, wofür man die Aktivitätskoeffizienten kennen muß. Wie es aus den schon klassisch gewordenen Arbeiten von *Hammett*¹ bekannt ist, läßt sich diese Schwierigkeit durch Einführung der Aciditätsfunktion H_0 vermeiden, die durch folgende Gleichung definiert werden kann:

$$H_0 \equiv -\log \frac{a_{H^+} \cdot \gamma_B}{\gamma_{BH^+}} = pK + \log \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (2)$$

hierin bedeuten: a_{H^+} die Aktivität der H^+ -Ionen; $[B]$ und $[BH^+]$ die Konzentrationen der Base und der entsprechenden protonierten Form; γ_B , γ_{BH^+} die korrespondierenden Aktivitätskoeffizienten.

Die durch direkte Messungen an einer Reihe von Indikatoren (aromatischen Aminen, Carbonylbasen u. a.) bestimmte Aciditätsfunktion hat die bemerkenswerte Eigenschaft, bei einer bestimmten Konzentration der entsprechenden starken Säure konstant zu bleiben. *Paul* und *Long*² haben ausführliche Untersuchungen darüber durchgeführt und „die besten H_0 -Werte“ für eine Reihe von Säuren gegeben. Die zahlreichen Untersuchungen der Basizität der Carbonylgruppe^{3, 4} u. a. m., die unmittelbar den Arbeiten von *Paul* und *Long* folgten, führten zur Erweiterung und genaueren Bestimmung der H_0 -Skala^{5, 6}.

¹ *L. P. Hammett* und *A. J. Deyrup*, *J. Amer. Chem. Soc.* **54**, 2721 (1932); *L. P. Hammett*, *Chem. Revs.* **16**, 67 (1935); *Physical Org. Chem.*, Chap. IX, McGraw-Hill Book Comp. N. Y. (1940).

² *M. A. Paul* und *F. A. Long*, *Chem. Revs.* **57**, 1, 935 (1957).

³ *R. Steward* und *K. Yates*, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 6355 (1958); *Canad. J. Chem.* **37**, 664 (1959); *R. Steward*, *M. R. Granger*, *R. B. Moodie* und *L. J. Muenster*, *Canad. J. Chem.* **41**, 1065 (1963); *K. Yates* und *B. F. Scott*, *ibid.* **41**, 2320 (1963).

⁴ *G. Culbertson* und *R. Pettit*, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 741 (1963).

⁵ *K. Bascombe* und *R. J. Bell*, *J. Chem. Soc.* **1959**, 1096.

⁶ *M. J. Jorgenson* und *D. R. Hartter*, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 878 (1963).

So wird pK_{BH^+} , ein thermodynamisches Maß für die Basizität der untersuchten Verbindungen, in der H_0 -Skala wie folgt bestimmt:

$$pK_{BH^+} = H_0 - \log \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (3)$$

wobei es genügt, das Verhältnis der Konzentrationen $[B]/[BH^+]$ spektrophotometrisch, potentiometrisch usw. zu bestimmen.

Der Zusammenhang zwischen Basizität und Molekülstruktur ist qualitativ seit langem bekannt. So konnte man z. B. stabile Oxoniumsalze nur bei stark konjugierten Systemen isolieren^{7, 8}. Eine quantenmechanische Betrachtung der Basizität von aromatischen Aldehyden und Ketonen wird zum erstenmal von *Culbertson* und *Pettit*⁴ gegeben. Diese Autoren sind der Meinung, daß die Änderung der freien Protonierungsenergie strukturähnlicher Verbindungen die Änderungen der O—H-Bindungs- bzw. Solvatationsenergie, die gering sind, nicht einschließt. Der von ihnen eingeführte Begriff „Protonierungsenergie“ ΔE_π entspricht also der Differenz zwischen den π -Elektronenenergien der protonierten und neutralen Moleküle*. Indem sie eine von *Dewar*⁹ vorgeschlagene Perturbationsmethode für die Berechnung von ΔE_π benutzen, finden sie eine gute Korrelation mit den pK_{BH^+} -Werten. *Kende*¹⁰ verwendet die Methode des „Self Consistent Field“ (SCF), indem er Parameter von *Pariser* und *Parr*¹¹ benutzt, um eine analoge Korrelation auch bei nicht alternierenden Carbonylverbindungen nachzuweisen. Auf Grund der von *Párkányi*, *Horak*, *Pečka* und *Zahradník*¹² veröffentlichten Daten ist aber diese Korrelation unbefriedigend. Diese Autoren finden einen besser ausgeprägten Zusammenhang zwischen pK_{BH^+} und der Wellenzahl der charakteristischen Vibration der Carbonylgruppe ($\bar{\nu}_{C=O}$). Wie die Autoren selbst bemerken, liegen die von ihnen erhaltenen Daten für pK_{BH^+} innerhalb einer pK -Einheit, was unter Berücksichtigung der Genauigkeit, mit der diese bestimmt worden sind, zu gering ist.

Das Ziel der gegenwärtigen Arbeit ist die Gegenüberstellung der experimentell gefundenen pK_{BH^+} -Werte und einiger nach der konvention-

* Für ausführlichere Information siehe: *O. Chalvet*, *R. Daudel* und *F. Peradejordi*, *J. Chim. Physique* **59**, 709 (1962).

⁷ *K. A. Hofmann*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **42**, 1857 (1909).

⁸ *P. Pfeiffer*, *Ann. Chem.* **412**, 253 (1916).

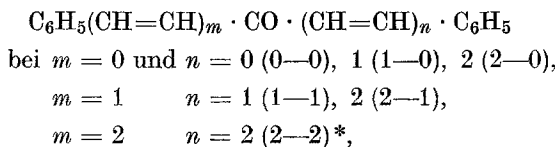
⁹ *M. J. S. Dewar*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 3344 (1952).

¹⁰ *A. Kende*, *The applic. of Wave Mechanic Methods in Chem. Physics VII*, 133, J. Wiley, N. Y. 1964.

¹¹ *R. Pariser* und *R. G. Parr*, *J. Chem. Physics* **21**, 767 (1953).

¹² *C. Párkányi*, *V. Horak*, *J. Pečka* und *R. Zahradník*, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* **31**, 835 (1966).

nellen Methode von *Hückel* (*LCAO—MO*) berechneten Parameter von α, ω -Diphenylpolyenketonen nachstehender Reihe:



sowie von α -Naphthylphenylketon (*Nph*) und Fluorenon (*Fl*).

Tabelle 1

Ver- bindung	E_{π}^B *	$E_{\pi}^{BH^+}$ **	$\Delta E_{\pi} = E_{\pi}^{BH^+} - E_{\pi}^B$	q_0	pK_{BH^+}	$\bar{\nu}_{(C=O)}$ [cm^{-1}]
0—0	— 21,1908	— 21,4988 — 21,7740	0,3080 0,5832	— 0,9191 — 0,8579	— 6,40	1668
1—0	— 23,6872	— 24,0846 — 24,3618	0,3974 0,6746	— 0,9313 — 0,8797	— 5,15	1672
1—1	— 26,1940	— 26,6502 — 26,9284	0,4562 0,7344	— 0,9394 — 0,8939	— 3,95	1660
2—0	— 26,2170	— 26,6530 — 26,9326	0,4360 0,7156	— 0,9371 — 0,8905	— 5,20	1667
2—1	— 28,7232	— 29,2098 — 29,4896	0,4866 0,7664	— 0,9434 — 0,9013	— 3,80	1658
2—2	— 31,2522	— 31,7656 — 32,0460	0,5131 0,7938	— 0,9465 — 0,9068	— 3,50	1653
<i>Fl</i>	— 21,5062	— 21,7524 — 22,0322	0,2462 0,5260	— 0,9094 — 0,8417	— 7,20	1723
<i>Nph</i>	— 26,8956	— 27,2338 — 27,5150	0,3382 0,6194	— 0,9249 — 0,8684	— 7,00	1668

* Die Berechnung von E_{π}^B wurde mit folgenden Parametern ausgeführt

$$\alpha_O = \alpha_C + 1,3 \beta_{CC} \quad \text{und} \quad \beta_{CO} = \sqrt{2} \beta_{CC}$$

$$\alpha_{\bar{C}} = \alpha_C + 0,2 \beta_{CC}$$

** Bei der Berechnung von $E_{\pi}^{BH^+}$ wurden folgende Parameter benutzt:

$$\alpha_O = \alpha_C + 2 \beta_{CC} \quad \text{und dann} \quad \beta_{CO} = 0,6 \beta_{CC} \quad \text{bzw.} \quad \beta_{CO} = 0,8 \beta_{CC},$$

$$\alpha_{\bar{C}} = \alpha_C + 0,2 \beta_{CC}$$

denen die Werte für $E_{\pi}^{BH^+}$, ΔE_{π} und q_0 entsprechen.

Der Index \bar{C} bezeichnet das C-Atom der CO-Gruppe.

Die Matrixberechnungen wurden auf einer elektronischen Rechenmaschine (Minsk-2) mit einem von der quantenchemischen Gruppe des Instituts für organische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften aufgestellten Programm ausgeführt.

Wir haben schon die obigen Verbindungen mit der *LCAO—MO*-Methode untersucht und eine gute Korrelation zwischen den Energien der $N—V_1$ -Übergänge und denen der längstwelligen $\pi—\pi^*$ -Maxima für

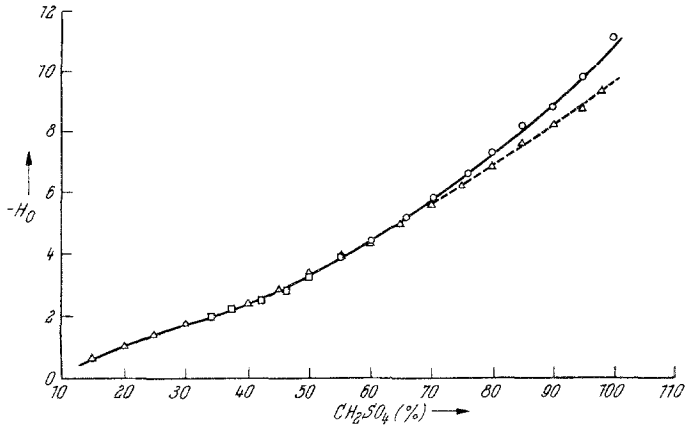


Abb. 1. Die Aciditätsfunktion H_0 für H_2SO_4 nach Daten von:

- Δ — Paul und Long²
- \square — Bascombe und Bell⁵
- \circ — Jorgenson und Hartter⁶

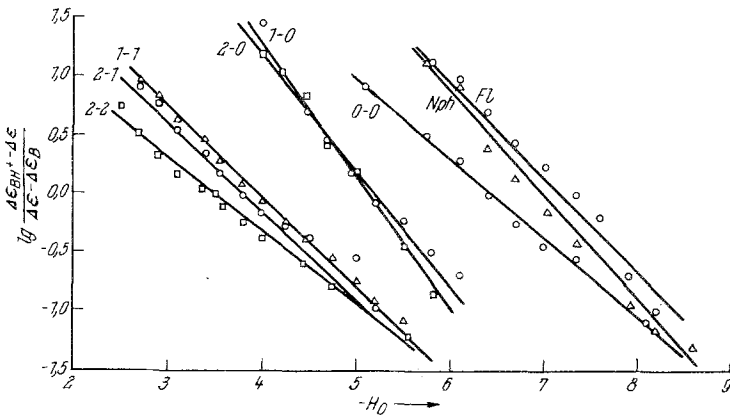


Abb. 2. Die Abhängigkeit: $\log \frac{\Delta \epsilon_{BH^+} - \Delta \epsilon}{\Delta \epsilon - \Delta \epsilon_B} = f(-H_0)$

* In Klammern sind die im Text benutzten Abkürzungen angegeben.

neutrale¹³ sowie protonierte¹⁴ Moleküle gefunden. Obige Arbeiten enthalten außerdem die Moleküldiagramme, die Werte der zwei höchsten bindenden und der zwei niedrigsten antibindenden MOs sowie die gesamte π -Elektronenenergie $E_\pi = 2 \sum \epsilon_x$ (ϵ_x sind die bindenden Orbitals).

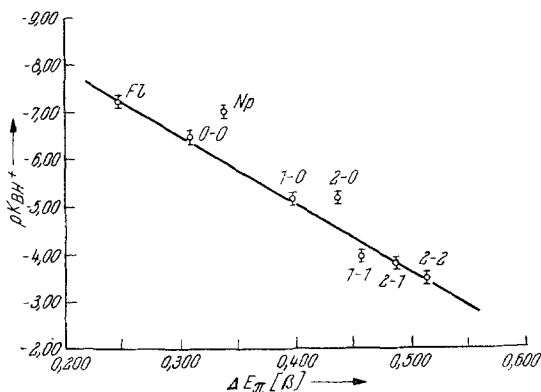


Abb. 3 a

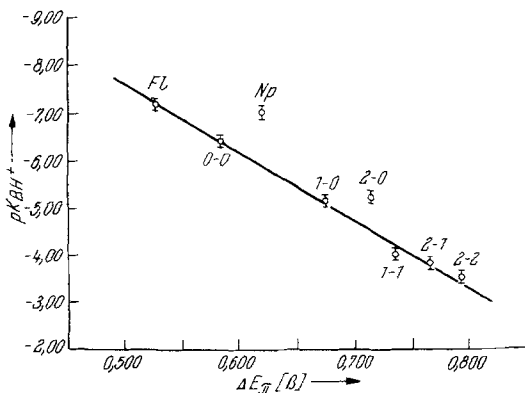


Abb. 3 b

Abb. 3. Die Abhängigkeit: $pK_{BH^+} = f(\Delta E_\pi)$

a) $\beta_{CO} = 0,6 \beta_{CC}$ b) $\beta_{CO} = 0,8 \beta_{CC}$

Tab. 1 zeigt die E_π -Werte für die neutralen und protonierten Moleküle sowie die Differenz ΔE_π in β -Einheiten. Wie aus dem Text zu der Tabelle

¹³ Н. Тютюлков, Е. Паспалев и А. Кожухарова, Научни труд. ВИХВП, 14, Nr. 2, 169 (1966).

¹⁴ N. Tjutjukov, E. Paspaleev und A. Kojucharova, Compt. rend. Acad. Bulg. Sci. 22, Nr. 4, 415 (1969).

hervorgeht, wurden die protonierten Moleküle mit zwei Werten des Resonanzintegrals β_{CO} berechnet, was zu den Doppelwerten von $E_{\pi}^{BH^+}$, ΔE_{π} und q_0 (die Restladung, des Sauerstoffatoms) führt. Die Wellenzahlen

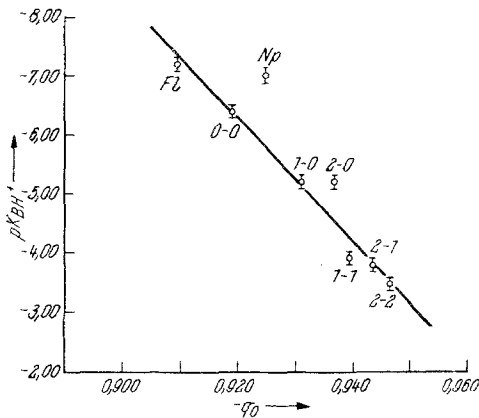


Abb. 4a

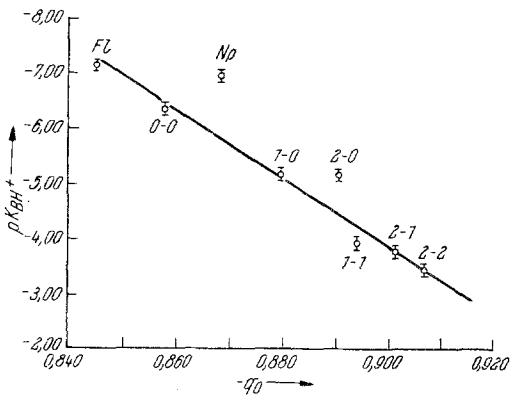


Abb. 4b

Abb. 4. Die Abhängigkeit: $pK_{BH^+} = f(-q_0)$

a) $\beta_{CO} = 0,6 \beta_{CC}$ b) $\beta_{CO} = 0,8 \beta_{CC}$

$\bar{\nu}_{(C=O)}$ der charakteristischen Vibration der Carbonylgruppe wurden den mit Spektrophotometer UR-10, C. Zeiss, Jena, aufgenommenen IR-Spektren der Chloroformlösungen der Ketone entnommen.

Die pK_{BH^+} -Werte wurden nach Gl. (3) in H_2SO_4 (p. a., E. Merck) spektrophotometrisch bestimmt. Aus Mangel an übereinstimmenden Literaturangaben bezüglich der Aciditätsfunktion (H_0) der Säure besonders für höhere Konzentrationen, führen wir die von uns benutzte Skala in gra-

phischer Form an (Abb. 1). Wie daraus zu ersehen ist, stimmen „die besten Werte“ von *Paul* und *Long* innerhalb 35 bis 55% mit den von *Bascombe* und *Bell* gefundenen überein, doch sind sie im Gebiet über 65% positiver als die von *Jorgenson* und *Harterter* korrigierten. Dieser Unterschied erreicht etwa 1 H_0 -Einheit in 96proz. H_2SO_4 . Wir benutzten die korrigierten Werte

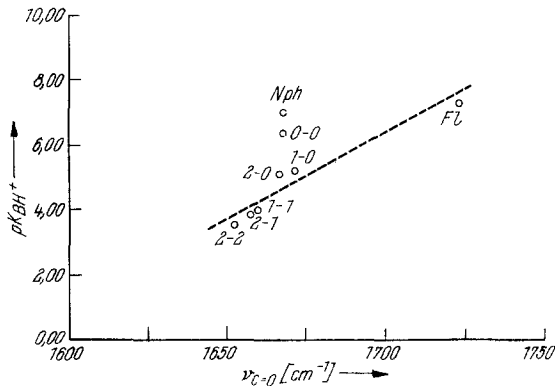


Abb. 5. Die Abhängigkeit: $pK_{BH^+} = f(\bar{\nu}_{C=O})$

(die ausgezogene Linie in Abb. 1). Jedes Keton wurde in $4 \cdot 10^{-5} m$ -Lösungen in 10 vorher festgelegten H_2SO_4 -Konzentrationsbereichen bei $20^\circ C$ mit dem „SP-800 Unicam“ spektrophotometriert, so daß die der neutralen und protonierten Form entsprechende Maxima gleichzeitig registriert wurden.

Das Verhältnis der Konzentrationen wurde durch die korrespondierenden Extinktionskoeffizienten wiedergegeben:

$$\frac{[B]}{[BH^+]} = \frac{\Delta\varepsilon - \Delta\varepsilon_B}{\Delta\varepsilon_{BH^+} - \Delta\varepsilon},$$

wo $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\lambda_n} - \varepsilon_{\lambda_i}$ in einer c -proz. H_2SO_4 gemessen wurde*. Hier bezeichnen:

λ_n die Wellenlänge des Absorptionsmaximums der neutralen Form,

λ_i die Wellenlänge des Maximums der protonierten Form.

$\Delta\varepsilon_{BH^+} = (\varepsilon_{\lambda_n} - \varepsilon_{\lambda_i})_{H_2SO_4}$ wurde in konzentrierter Säure gemessen,

$\Delta\varepsilon_B = (\varepsilon_{\lambda_n} - \varepsilon_{\lambda_i})_{H_2O}$ hingegen in der verdünntesten Säure, so daß ε_{λ_i} gegen Null geht.

* Den von *Campbell* und *Edward* [Canad. J. Chem. **38**, 2109 (1960)] beschriebenen Effekt, der sich in einer Rotverschiebung von λ_{max} bei hohen Konzentrationen von H_2SO_4 ausdrückt, beobachteten wir bei manchen unserer Substanzen (1-0, *Fl* und *Nph*). In diesen Fällen wurde $\Delta\varepsilon$ bei λ_{max} gemessen.

Nach Formel (3) ergibt die graphische Darstellung von $\log \frac{\Delta \varepsilon_{BH^+} - \Delta \varepsilon}{\Delta \varepsilon - \Delta \varepsilon_B}$ gegen $-\text{H}_0$ eine Gerade, bei der: $-\text{p}K_{BH^+} = (H_0)_0$. Abb. 2 enthält die auf diese Weise erhaltenen Geraden, aus welchen die $\text{p}K_{BH^+}$ -Werte bestimmt wurden (in den Fehlergrenzen von $\pm 0,1 \text{ p}K$).

In Abb. 3 (a, b) ist die Korrelation zwischen $\text{p}K_{BH^+}$ und ΔE_π wiedergegeben. Die entsprechenden Lineargleichungen sind:

$$\begin{aligned} \text{a) } & -\text{p}K_{BH^+} = 17,2 - 14,3 \Delta E_\pi \\ \text{b) } & -\text{p}K_{BH^+} = 14,6 - 14,2 \Delta E_\pi. \end{aligned} \quad (4)$$

Die Werte für 2—0 und Nph sind um eine $\text{p}K$ -Einheit positiver als erwartet.

Die Korrelation zwischen $\text{p}K$ und q_0 ist in Abb. 4 (a, b) wiedergegeben. Die diesen Geraden entsprechenden Lineargleichungen sind:

$$\begin{aligned} \text{a) } & -\text{p}K_{BH^+} = 102,6 - 105,0 q_0 \\ \text{b) } & -\text{p}K_{BH^+} = 61,0 - 63,4 q_0. \end{aligned} \quad (5)$$

Auch in diesem Falle erhielten wir für 2—0 und Nph positivere Werte.

In Abb. 5 sind die $\text{p}K_{BH^+}$ -Werte gegen korrespondierende $\bar{\nu}_{(C=O)}$ -Werte aufgetragen. Wenn man die Werte für Nph (die auch obige Korrelation nicht befriedigen) sowie den Wert für 0—0 nicht berücksichtigt, könnte angenommen werden, daß eine Korrelation vorhanden ist, bei der die Zunahme der Basizität zur Abnahme von $\bar{\nu}_{(C=O)}$ führt.

Zum Schluß könnte man hervorheben, daß auf Grund der erhaltenen Korrelationen zwischen $\text{p}K_{BH^+}$ und den anhand der *LCAO—MO*-Methode berechneten ΔE_π und q_0 die Basizität ähnlicher Verbindungen befriedigend vorausgesagt werden kann. Die Abhängigkeit von $\text{p}K_{BH^+}$ von der aus dem IR-Spektrum erhaltenen Wellenzahl der charakteristischen Schwingung der Carbonylgruppe ermöglicht es, die Basizität nur in qualitativer Form vorauszusagen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht an dieser Stelle, Herrn Prof. *Tjutjukov* für die Unterstützung in Zusammenhang mit der gegenwärtigen Arbeit unsren verbindlichen Dank auszusprechen.