

Quantenchemische Untersuchung von Protonierungs- und Deprotonierungsgleichgewichten

Von

W. Gründler, R. Friedemann und H.-D. Schädler

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
Halle (Saale), DDR

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 17. April 1972)

Quantum Chemical Treatment of Protonation and Deprotonation Equilibria

The charge distribution of organic acids, alcohols, chinuclidines and phosphonic acids has been calculated by the Omega-HMO($\Pi + \Sigma$) method. A linear correlation was found between the net charge of the acidic hydrogen atoms of organic acids, alcohols and phosphonic acids and the acidity of these compounds. The calculated net charge of the nitrogen atom of chinuclidines is related to their basicity.

Unter Anwendung der Omega-HMO($\Pi + \Sigma$)-Methode wird die Ladungsverteilung in Carbonsäuren, Alkoholen, Chinuclidinen und Phosphonsäuren berechnet. Die Nettoladung der aciden Wasserstoffatome von Carbonsäuren, Alkoholen und Phosphonsäuren zeigt eine lineare Beziehung zu den pK_a -Werten dieser Verbindungen. Die berechnete Nettoladung am Stickstoff-Atom der Chinuclidine kann zu deren Basizität in Beziehung gesetzt werden.

Einführung

Die in einer vorangegangenen Mitteilung¹ dargestellte Omega-HMO($\Pi + \Sigma$)-Methode ist für die quantenchemische Berechnung der Ladungsverteilung in größeren Molekülen unter Einbeziehung aller Valenzelektronen geeignet. Sie spiegelt induktive Substituenteneffekte wider und gestattet die Korrelation von Atomladungen und Moleküleigenschaften. In der vorliegenden Mitteilung wird untersucht, welcher Zusammenhang zwischen der quantenchemisch berechneten Nettoladung des aciden Wasserstoffatoms von Carbonsäuren, Alkoholen und Phosphonsäuren und dem pK_a -Wert dieser Verbindungen besteht. Ferner wird die Beziehung zwischen der Nettoladung des Stickstoffatoms und dem pK_a -Wert von Chinuclidinen betrachtet.

Deprotonierung von Carbonsäuren

Für die Wiedergabe der Elektronenstruktur der Carboxylgruppe wurde ein Ansatz benutzt, der einer weitgehenden Lokalisierung der Elektronen entspricht. Ausgehend von sp^2 -Hybriden am Kohlenstoff- und am doppelt gebundenen Sauerstoffatom sowie von sp^3 -Hybriden am Sauerstoffatom der OH-Gruppe wurde ohne Berücksichtigung der zweifellos vorhandenen Kopplung der Elektronen, der CO-Doppelbindung mit einem Elektronenpaar des zweiten Sauerstoffatoms gerechnet.

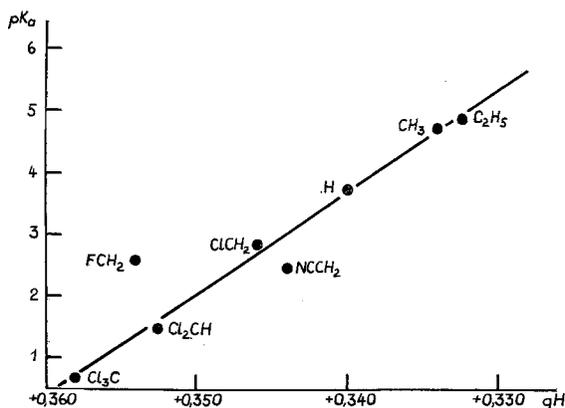
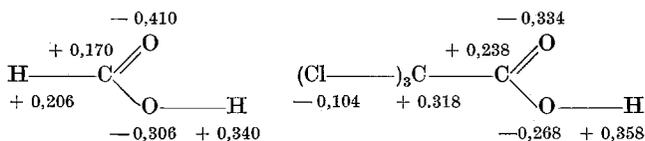


Abb. 1. Korrelation der Nettoladung des aciden Wasserstoffatoms von Carbonsäuren mit deren pK_a -Werten

Die folgenden mit der Carboxylgruppe verbundenen Reste wurden betrachtet: H, CH₃, CH₃CH₂, ClCH₂, Cl₂CH, Cl₃C, FCH₂, NCCH₂. Den Variationsbereich der berechneten Nettoladungen zeigen die Beispiele der Ameisensäure und der Trichloressigsäure.



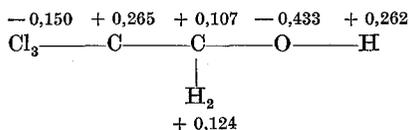
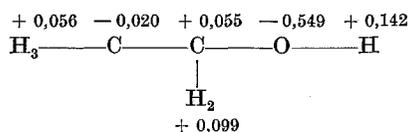
Die hohe Acidität des Wasserstoffatoms der Carboxylgruppe kommt in dessen hoher positiver Ladung zum Ausdruck. Trägt man die Ladung des aciden Wasserstoffatoms gegen die in Wasser bei 25 °C gemessenen pK_a -Werte^{2, 3} auf, so erhält man, von zwei Verbindungen abgesehen, eine Gerade (Abb. 1). Der Anstieg der Geraden liegt in einem sinnvollen Bereich. Aus $\Delta pK_a = \Delta(\Delta G)/2,3 RT$ folgt unter der Annahme $\Delta(\Delta S) = 0$ für $\Delta(\Delta H)/\Delta pK_a = 2,3 RT = 1,4 \text{ kcal/Mol}$. Da bei

konstanten sonstigen Energiebeträgen im Rahmen der Omega-HMO-(Pi + Sigma)-Methode $\Delta(\Delta H) = -2 \omega \beta \Delta q$, erhält man mit $\beta = -4,25 \text{ eV}^{-1}$ und $\omega = 1,51$ für die berechneten Werte von Δq für $\Delta(\Delta H)/\Delta pK_a = 1,8 \text{ kcal/Mol}$.

Die für die Moleküle Fluoressigsäure und Cyanessigsäure gefundenen Abweichungen von der linearen Korrelationsbeziehung finden durch eine bei diesen Molekülen wesentliche, im theoretischen Modell nicht berücksichtigte direkte Wechselwirkung zwischen dem Substituenten und dem aciden Wasserstoffatom ihre Erklärung.

Deprotonierung von Alkoholen

Für Alkohole in wäßriger Lösung sind entsprechend der Reaktion $\text{ROH} \rightarrow \text{RO}^- + \text{H}^+$ pK_a -Werte angegeben worden⁴. Die berechneten Nettoladungen für Äthanol und Trichloräthanol zeigen, daß sich in den Alkoholen der Einfluß der Substituenten auf die Nettoladung des aciden Wasserstoffatoms wesentlich stärker auswirkt als in Carbonsäuren.



Trotzdem ist der Variationsbereich der pK_a -Werte nicht größer als in Carbonsäuren. Aus der von uns gefundenen etwa linearen Beziehung zwischen den Nettoladungen des aciden Wasserstoffatoms und den pK_a -Werten der Alkohole (Abb. 2) ist zu folgern, daß die weiteren bei der Reaktion auftretenden energetischen Effekte (z. B. die Solvatationsenergie) nicht konstant sind, aber in einer etwa linearen Beziehung zu den Nettoladungen stehen. Für die Abweichung bei Äthylenglykol liegt eine Erklärung durch den Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen nahe.

Protonierung von Chinuclidinen (4-Aza-bicyclo[2,2,2]octan-Derivaten)

Diese Verbindungen sind zur Untersuchung des Substituenteneinflusses auf die Basizität dreibindiger Stickstoff-Atome gut geeignet, da sie eine relativ starre Struktur besitzen, welche die direkte Wechsel-

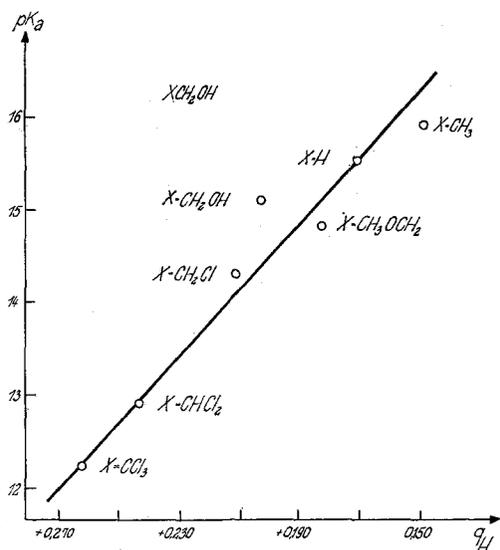


Abb. 2. Korrelation der Nettoladung des aciden Wasserstoffatoms von Alkoholen mit deren pK_a -Werten

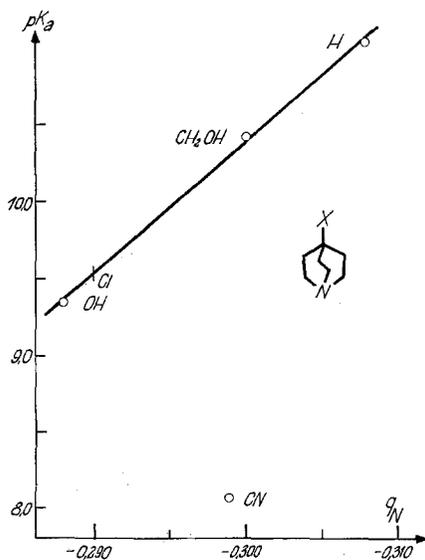


Abb. 3. Korrelation der Nettoladung des Stickstoffatoms von Chinuclidinen mit deren pK_a -Werten

wirkung zwischen dem Substituenten und dem Reaktionszentrum ausschließt.

Für drei Verbindungen dieser Reihe, deren pK_a -Werte bekannt sind⁵, ist eine lineare Korrelation der pK_a -Werte mit der Nettoladung des Stickstoff-Atoms möglich, lediglich die CN-substituierte Verbindung ordnet sich ohne naheliegende Gründe in diese Abhängigkeit nicht ein (Abb. 3). Für das noch nicht bekannte 4-Chlor-chinuclidin^{5, 6} ist ein pK_a -Wert von etwa 9,5 zu erwarten.

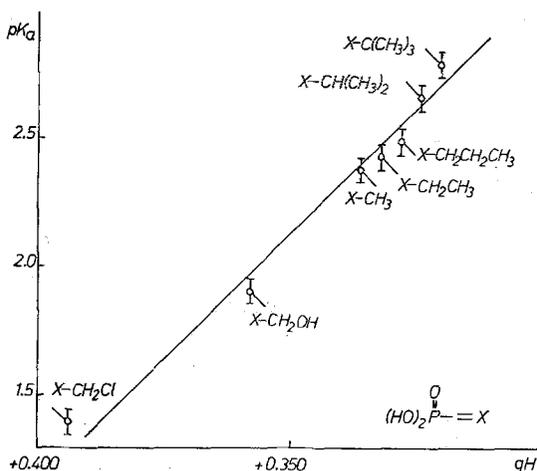
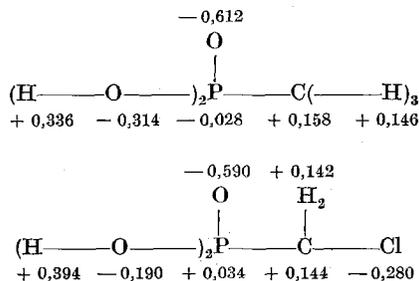


Abb. 4. Korrelation der Nettoladung des aciden Wasserstoffatoms von Phosphonsäuren mit deren pK_a -Werten

Deprotonierung von Phosphonsäuren

Für das Phosphoratom und die Sauerstoffatome wurden sp^3 -Hybridorbitale verwendet. Dies schließt die Annahme einer dativen P—O-Bindung ein. Die Ladungsverteilung in den als Beispiel gewählten Molekülen Methylphosphonsäure und Chlormethylphosphonsäure zeigt die hohe positive Nettoladung der aciden Wasserstoffatome.



In Abb. 4 sind diese Nettoladungen den in Wasser bei 25 °C gemessenen pK_a -Werten der untersuchten Phosphonsäuren gegenübergestellt⁷. Die Abweichungen von einer linearen Beziehung liegen in den meisten Fällen noch innerhalb der experimentellen Fehlergrenze.

Schlußfolgerungen

Die Omega-HMO(Pi + Sigma)-Methode ist geeignet, innerhalb von Verbindungsklassen pK_a -Werte von Verbindungen mit aciden Wasserstoffatomen mit den berechneten Nettoladungen dieser Wasserstoffatome linear zu korrelieren. Die Abstufung der Nettoladung für verschiedene Verbindungsklassen entspricht annähernd deren pK_a -Bereichen. Abweichungen von einer linearen Beziehung weisen auf zusätzliche, vom verwendeten Modell nicht erfaßte Wechselwirkungen zwischen dem Reaktionsort und anderen Molekülteilen hin.

Literatur

- ¹ W. Gründler, Mh. Chem. **101**, 1362 (1970).
- ² R. P. Bell, The Proton in Chemistry, S. 64. London: 1959.
- ³ Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland 1962, S. 1756.
- ⁴ P. Ballinger und F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 795 (1960).
- ⁵ J. Paleček und J. Hlavaty, Z. Chem. **9**, 430 (1969).
- ⁶ L. N. Yakhontov, Adv. Heterocyclic Chem. **11**, 473 (1970).
- ⁷ P. C. Crofts und G. M. Kosolapoff, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3379, 5738 (1953).